

УДК 541.49 : 543.241.5

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АСПЕКТЫ ЛЬЮИСОВСКОЙ КИСЛОТНОСТИ *

Д. П. Н. Сэтчелл и Р. С. Сэтчелл

Обобщены данные по сравнительной количественной оценке силы кислот Льюиса. Показано, что относительная кислотность и основность по Льюису мало зависят от объектов сравнения.

Обзор дополнен важнейшими работами, касающимися рассматриваемой области.

Библиография — 134 наименования.

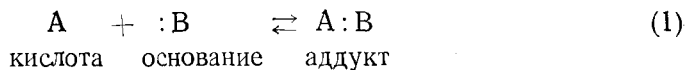
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Терминология, история и значение кислот Льюиса	1009
II. Количественное измерение льюисовской кислотности	1012
III. Экспериментальные методы	1013
IV. Предсказание силы кислот	1014
V. Сравнение предсказания и эксперимента	1020
VI. Катализ и термодинамическая кислотность	1029
VII. Косвенные измерения силы кислот Льюиса	1032
VIII. Общие выводы	1032

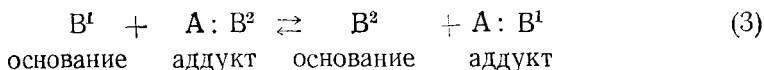
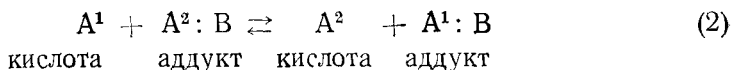
I. ТЕРМИНОЛОГИЯ, ИСТОРИЯ И ЗНАЧЕНИЕ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

Как известно, электронные представления в понятия кислота и основание ввел Льюис^{1,2}. Он писал: «С достаточной общностью мы можем сказать, что основанием является вещество, обладающее неподеленной парой электронов, которая может быть использована для образования стабильной электронной конфигурации другого атома, тогда как кислота — это вещество, комплекующее стабильную группировку на одном из собственных атомов за счет неподеленной пары другой молекулы. Другими словами, основное вещество предоставляет пару электронов для химической связи, а кислотное акцептирует такую пару».

Льюисовской фундаментальной кислотно-основной реакцией является прямая стадия равновесия (1) с образованием координационной ковалентной связи; ее обращение соответствует гетеролизу связи:



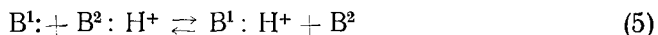
Родственными являются и гетеролитические процессы (2) — (4).



* Quart, Rev, 25. 171—199 (1971). Перевод с англ. В. В. Кузнецова и Н. Н. Богдасева под ред. А. Д. Гарновского и Ю. В. Колодяжного.

Точка зрения Льюиса охватывает все явление в целом, включая рассмотренные ниже общеизвестные альтернативные определения³⁻⁸, систематику систем в растворителях³ и формулировки, обычно приписываемые Бренстеду⁴⁻⁶ и Лаури⁷⁻⁸.

Чтобы увидеть, что концепция протонного переноса Бренстеда — Лаури вытекает из льюисовской, достаточно сравнить типичное кислотно-основное равновесие Бренстеда — Лаури (5) с уравнением (3)



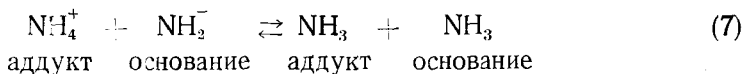
Протон в уравнении (5) является кислотой Льюиса А в (3). В схеме Льюиса протонодоноры, то есть единственный тип кислоты по Бренстеду и Лаури, часто (хотя и не всегда) представлены как аддукты протона и основания.

Таким образом, несмотря на утверждение обратного, формулировка Бренстеда — Лаури может логично быть включена в льюисовскую концепцию.

Взаимодействия типа системы — растворитель⁹ также охватываются концепцией Льюиса. Например, реакция (6), протекающая в жидком аммиаке между NH_4Cl (кислота) и $NaNH_2$ (основание), является просто другим выражением уравнения (3), так как ионы натрия и хлора не играют существенной роли:



Эта же реакция записана более точно в терминах Льюиса в уравнении (7):



На основе воззрений Льюиса, в настоящее время^{10, 11} кислоты подразделяются на вакантно-орбитальные (H^+ , M^{n+} , MX_n), π -кислоты (тринитробензол, тетрацианэтилен) и σ -кислоты (I_2 , HCl , $PhOH$); при этом наименования различных классов соответствуют предназначению электронной пары, переданной основанием. Однако из-за неизбежной неопределенности относительно деталей связывания в каком-либо конкретном случае, эти названия не следует рассматривать слишком строго. Во времена Льюиса идея о том, что электроны, отданные основанием, скорее должны размещаться на орбитали, охватывающей всю или большую часть молекулы кислоты, а не быть заметно локализованными между акцепторным и донорным атомами, была неизвестна. Во многих случаях льюисовская схема все еще приемлема, но уже не следует говорить о неподеленной паре, всегда завершающей устойчивую группировку одного из кислотных атомов.

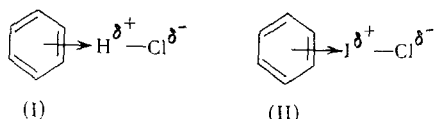
Такое утверждение может еще иметь место, но естественно, является слишком упрощенным. Тем не менее основная идея Льюиса о передаче и акцептировании электронов остается неизменной в свете современных представлений, и все типы дативного взаимодействия охватываются льюисовскими определениями.

Хотя эти определения охватывают самые важные понятия относительно кислот и оснований, одновременно широко используются и более ограниченные представления, в частности, выдвинутые Бренстедом и Лаури. Наиболее влиятельными современными авторами, поддерживающими взгляды последних, являются Белл¹²⁻¹⁴ и Шатенштейн¹⁵. Их работы содержат, главным образом, сводки примеров, в которых предполагается существенно различное поведение льюисовских и бренстедовских кислот.

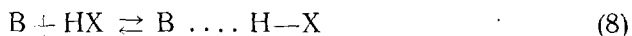
Мы считаем, что эти различия не могут быть приняты сегодня. Выводы Белла устарели и глава 8 исправленного издания ¹² содержит ошибочные факты.

Шатенштейн ¹⁵ отклоняется от прямой ортодоксальности Бренстеда — Лаури, признавая образование водородной связи как кислотно-основное взаимодействие.

Соответствие водородной связи уравнению (5) с его сопряженными кислотно-основными парами всегда вызывала затруднения у сторонников Бренстеда — Лаури. Они должны были либо дискредитировать саму водородную связь ^{12, 13}, что совершенно нереально ^{9, 10, 15, 16}, либо принять ее; тогда открывается путь к аналогиям, подобным (I) и (II), которые Шатенштейн вынужден рассматривать как существенно различные:



В некоторых средах водородная связь является единственной формой кислотно-основного взаимодействия, имеющего место в водородсодержащих соединениях ^{11, 16–25}. Это не вызывает никаких трудностей для определений Льюиса. В водородной связи (ур. 8) протонодоноры ведут себя как кислоты Льюиса. Когда те же самые соединения вступают в полный протонный перенос, как в уравнении (9), они ведут себя как аддукты:



Два наиболее важных возражения относительно значения определений Льюиса, относятся в основном к их практическому применению. Во-первых, Белл и Шатенштейн считают, что: 1) определение констант равновесия для процессов, подобных (5), дает удобный метод сравнения силы кислот (или оснований); 2) такие сравнения обнаруживают широкую регулярность, которая исчезает, когда рассматриваются апротонные кислоты.

Во-вторых, утверждается, что определения Льюиса слишком общие, чтобы быть применимыми (они включают в себя всю химию). В действительности, они включают только гетеролитические процессы. Два других общих класса реакций — гомолитические (т. е. свободно-радикальные) и окислительно-восстановительные, которые не требуют участия электронных пар, исключаются из концепции Льюиса.

Малонизвестные определения Усановича ^{26, 27} кислота — основание являются даже более общими, чем льюисовские, так как охватывают также окислительно-восстановительные явления. Это неудачное смешивание различных по электронному механизму процессов, включающих отдачу и распределение электронных пар (кислота — основание) и отдачу одного или более электронов без разделения (окисление-восстановление) является удивительно общим. Эти представления глубоко укоренились в литературе по окислению-восстановлению, что приводит к большей путанице*.

* Мы не можем согласиться с этой критикой достаточно известной ^{28–32} и в общем оправданной ²⁹ концепции М. И. Усановича. (Прим. ред. перевода).

Громадное большинство кислотно-основных равновесий соответствует реакциям, подобным (2), (3) и (4) чаще, чем (1). Поскольку уравнение (3) идентично уравнению (5), не представляется трудным использовать константы равновесия кислотно-основных процессов по Льюису как меры кислотно-основной силы и тогда понятие «кислота» распространяется не только на водородные кислоты. Единственное остающееся возражение, следовательно, касается общности количественных оценок, обнаруживаемых в таком широком ряду объектов. Сам Льюис считал, что количественные сопоставления должны быть очень ограниченными, так как относительная кислотность и основность должны зависеть от выбора объектов сравнения. Эта точка зрения бесконечно повторялась сторонниками более ограниченных определений и в результате стала почти аксиоматичной даже до того, как появилось достаточно информации, чтобы проверить ее. Однако указанное положение о зависимости относительной кислотности и основности от объектов сравнения ошибочно, что и будет показано в настоящем обзоре.

II. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ЛЬЮИСОВСКОЙ КИСЛОТНОСТИ

Независимо от положения Малликена³³⁻³⁵ о квантовомеханической природе донорно-акцепторной связи, большинство недавних исследований, касающихся кислот Льюиса, включало количественное определение их кислотности. Еще совсем недавно количественные измерения кислотно-основных равновесий были в основном ограничены водородными кислотами или металлическими ионами в водных растворах. Основная причина этого заключалась в применимости хорошо известных, сравнительно простых методик для таких измерений. Однако растущий интерес к неводным растворителям, всесторонняя важность катализаторов Фриделя — Крафтса, описание спектров переноса заряда и стимулирование интереса, вызванного теоретической работой Малликена, привели теперь к появлению количественной информации для большинства возможных классов льюисовских кислот.

Для количественного выражения льюисовской кислотности, как мы показали ранее³⁶, имеется лишь один достаточно удовлетворительный подход: измерение констант равновесия (например ΔG^0). В случае смеси двух кислот, более сильной обычно считается та, которая связывает большее количество оснований. Эту информацию надежно дают только значения ΔG^0 , а не, например, значения ΔH . Использование констант равновесия как общей меры кислотности согласуется также с многочисленными предшествующими определениями для водородных кислот и металлических ионов в водных растворах. Поэтому в обзоре будут рассматриваться только константы равновесия. Все приведенные результаты относятся к гомогенным системам.

Простое Льюисовское кислотно-основное равновесие, подобное (1), обнаружено только в газовой фазе или, возможно,³⁷ в чрезвычайно слабых кислотных или основных растворителях, таких, как гексан или четыреххлористый углерод. Тем не менее изучены многие подобные равновесия.

Соответствующая константа равновесия — $K = a_{AB}/a_A \cdot a_B \simeq C_{AB}/C_A \cdot C_B$. Для газов концентрации (C) она обычно выражается через давление. В растворе, где разница между концентрацией и активностью более значительна, имеющиеся немногочисленные результаты включают поправочные коэффициенты активности, за исключением данных, полученных в разбавленных водных растворах. Следовательно, кроме результатов, приводимых для водных систем, обсуждаемые константы основаны преимущественно только на концентрациях.

Как отмечено выше, равновесий, подобных (1), мало. Поскольку экспериментальные данные включают чаще основные, а не кислотные растворители, наиболее изученный тип кислотно-основного процесса соответствует уравнению (3), или, записывая $B^2 = S = \text{растворитель}$, — уравнению (10)



В последнем AS обозначает кислоту, координированную с растворителем. Константа равновесия теперь равна $K = C_{AB} \cdot C_S / C_{AS} \cdot C_B$.

Для водных систем при определении K условно опускают растворитель. Распространяя этот подход на уравнение (10), имеет $K = C_{AB} / C_A \cdot C_B$, что идентично по форме выражению для K из уравнения (1).

Все вышеупомянутые уравнения относятся к монокислотным или моносновным молекулам. Некоторые кислоты Льюиса, особенно ионы металлов и ковалентные галогениды металлов, являются полиосновными (например, ур. 11).



За исключением хелатирующих оснований, частицы B взяты в отношении 1 : 1, 1 : 2 и т. д. в последовательных равновесиях. Мы будем в основном иметь дело только с образованием аддуктов 1 : 1.

Кроме исследований, использующих низкие концентрации безводных серной, фтористоводородной или подобных кислот, количественное изучение систем с ковалентными галоидами металлов $M(Hal)_n$ представляет в целом громадные экспериментальные трудности. Именно поэтому работа ограничивается или газовой фазой, или тщательно высушенными неводными растворителями³⁶. Следы воды не только частично нейтрализуют такие кислоты, но часто разлагают их. В разделе III мы описываем имеющиеся экспериментальные методы и кратко обсуждаем условия, ограничивающие надежность результатов.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

1. Измерения в газовой фазе

В газовой фазе количественно изучено^{11, 31, 36, 38, 39} сравнительно немного кислотно-основных равновесий. Это справедливо даже для протонных кислот, способных к образованию водородных связей²⁰. Методики измерений в газовой фазе включают определение равновесных давлений. Некоторые типы систем, таким образом, полностью исключаются, а в других, когда один из компонентов относительно нелетуч и его давление весьма низко, измерение K неточно. Эти обстоятельства и экспериментальные трудности, присущие работе в газовой фазе, ограничивают исследование только органическими системами или кислотами MX_n , где M — элемент III группы периодической таблицы³⁸. В благоприятных условиях могут быть получены точные значения K .

2. Измерения в жидкой фазе

Для определения концентрации растворенного вещества в жидкой фазе используются самые разнообразные методики. Наиболее обычными методами для водных растворов являются потенциометрия, УФ- и видимая спектроскопия^{40–42}. Для неводных сред методы включают криоско-

пию, ЯМР-, ИК- и УФ-спектрофотометрию*. Иногда используются растворимость или другие методы^{21, 23, 43-45}.

Точность, получаемая с применением потенциометрии и УФ-спектрофотометрии, обычно очень высока. ЯМР- и ИК-спектроскопия более ограничены областью концентраций растворенного вещества, которую обычно можно использовать. Наконец, криоскопия и растворимость — сравнительно неточные методы с несколько ограниченными температурными пределами. Наиболее широко используемый теперь метод — УФ-спектрофотометрия^{36, 37}. Он имеет то преимущество, что дает возможность оперировать с очень низкими концентрациями реагентов. Однако следует учесть, что при работе с системами, чувствительными к влиянию случайной влаги, это преимущество становится опасным, так как ни один растворитель не может быть обезвожен полностью. Поэтому измерения с кислотами, подобными H_2SO_4 или $M(Hal)_n$, выполняемые в негидроксильных растворителях при концентрациях 10^{-4} моль/л, могут включать существенную ошибку. Частое и обычно правомерное использование в УФ-методике больших избытков одного компонента может также приводить к ошибкам, если образуются полимерные комплексы³⁷.

Хотя обычно могут применяться один или несколько различных типов спектрофотометрии, недавно получил развитие относительно точный термический метод^{43, 46}. Он позволяет определить ΔH и ΔG° , и его использование в некоторых случаях предпочтительно^{42, 46}.

IV. ПРЕДСКАЗАНИЕ СИЛЫ КИСЛОТ

В этом, как и в последующих разделах, основное место отводится ковалентным кислотам MX_n , где M — обычно атом металла, n — его типичная валентность, X — атом галогена или органический радикал. Внимание будет уделено равновесиям, подобным (11), аналогичным уравнению (1), в котором MX_n не разлагается. Следующее качественное обсуждение, данное в деталях в работе³⁶, основано исключительно на модели валентной связи.

1. Влияние электронной конфигурации M

Предполагая существование ординарной связи между основанием и MX_n , и, таким образом, исключая временно как хелатные эффекты, так и двойные связи между M и каким-либо атомом основания, мы можем сформулировать три основных принципа.

а. Кислотность MX_n (при $n < 4$) может проявляться вследствие стремления M заполнить внешний электронный октет одной (или более) парой электронов основания. Когда требуются две электронные пары, проявляемая кислотность при одинаковых прочих факторах меньше, чем в случае одной пары. Последнее связано с меньшим выигрышем энергии в случае присоединения первой пары (не завершающей октет) и возникновением отрицательного заряда на металле (когда присоединяется вторая пара).

Кислотное поведение будет также наблюдаться, когда атом металла в MX_n уже имеет достаточно устойчивую электронную конфигурацию, но M является элементом, который за счет d -орбиталей может расширять свой внешний электронный уровень до альтернативной устойчивой конфигурации, включающей 10, 12 или, возможно, 14 электронов. Возникающая при этом кислотность должна быть менее заметной, так как за-

* Автор недооценивает роли потенциометрического метода при работе в неводных средах^{21, 23, 43-45} (Прим. ред. перевода).

вершение таких больших уровней обычно энергетически менее выгодно, чем заполнение октета. Как и в случае октета, образование больших конфигураций, вероятно, должно быть наиболее энергетически выгодным, когда для завершения требуется лишь одна электронная пара.

б. При равенстве других факторов ожидается, что кислотность M будет снижаться в пределах какой-либо группы периодической таблицы с увеличением атомного объема (то есть, с возрастанием атомного номера) вследствие ослабления взаимодействия между зарядом ядра и вновь входящими электронными парами (ср. Правила Фаянса).

в. Использование d -орбиталей, особенно внешних, будет тем более легким и эффективным, чем тяжелее M . Это положение объясняется сближением энергий различных атомных орбиталей и уменьшением сжатия орбиталей с возрастанием атомного номера M . В тех группах MX_n , которые используют d -орбитали, будет менее заметен эффект принципа (б). Помимо этого, возрастание размера M иногда выгодно и по стерическим соображениям (см. ниже).

Эти принципы позволяют много понять и предсказать. Например (принцип а), доступны определению лишь немногие константы равновесия соединений элементов I группы, так как в этих соединениях для завершения октета необходимы три электронные пары. В ковалентных соединениях группы II (например, $ZnBr_2$, CdI_2) для M обычно требуются две дополнительные электронные пары и в согласии с принципом (а) должны наблюдаться лишь умеренные кислотные свойства. Принцип (б) предполагает, что по отношению к стандартному основанию последовательность кислотности в соединениях будет следующей: $Zn > Cd > Hg$.

Для элементов III группы, согласно принципу (а), ожидается образование наиболее кислотных соединений MX_n , поскольку M требует лишь одной пары электронов. Обычные ковалентные соединения этой группы (например, BF_3 , $AlCl_3$, $GaBr_3$ и т. д.) входят в состав большинства хорошо известных катализаторов Фриделя — Крафта. Принцип (б) предполагает порядок кислотности $B > Al > Ga > In > Tl$ для сравнимых соединений. В другой подгруппе трехвалентные соединения должны обнаруживать кислотности $Sc > Y > La$.

Элементы IV группы в их обычных ковалентных соединениях MX_4 уже имеют комплектованный октет. Следовательно, «насыщенный» атом углерода не будет обладать кислотными свойствами при любых обстоятельствах (потому что элементы первого периода не имеют доступных d -орбиталей). Аналогично ожидается, что кислотность SiX_4 очень слаба и эта группа соединений является хорошим подтверждением принципа (в). В подгруппе Б действие противоположных принципов (б) и (в), как можно предположить, приведет к максимуму кислотности у производных олова. В подгруппе А предсказание затруднено, поскольку расширение октета теперь затрагивает внутренние d -орбитали, а такие орбитали в общем ближе по энергии к s и p -валентным, чем внешние d -орбитали. Однако можно представить, что $Ti < Zr \approx Hf$, поскольку Zr и Hf имеют близкие размеры. Использование внутренних d -орбиталей для подгруппы А означает, что можно ожидать порядок $Ti > Ge$ и $Zr > Sn$.

Рассуждения, подобные предыдущим, могут быть применены к остальным группам периодической таблицы³⁶, но и вышеприведенное обсуждение достаточно наглядно.

VII группа, содержащая галогены, между тем, особенно интересна с точки зрения кислотности по Льюису. Эти элементы, обычно одноковалентные, будут похожими на представителей IV и VI групп: их нижерасположенные члены являются весьма слабыми кислотами по отношению к вышерасположенным членам (особенно I) и способны к октетному до-

полнению в подходящих условиях. Например, в случае присоединения к электрооакцепторному заместителю, поскольку такие заместители имеют тенденцию стабилизировать большие внешнееэлектронные оболочки. В частности, хорошо известны аддукты, подобные I_3^- и $C_6H_6 \rightarrow ICl$. Несомненно, вследствие аналогичных причин возникают слабокислые свойства четыреххлористого углерода ($Cl-CCl_3$)⁴⁷. Порядок кислотности, ожидаемый для галогенов, в сравнимых соединениях, следующий: $F < Cl < Br < I$. Однако общий уровень их кислотности не высок.

Высказанные соображения, очевидно, имеют приблизительный характер. Теория молекулярных орбиталей (МО) может описать многочисленные кислотно-основные взаимодействия без использования акцепторных d -орбит, которые привлекаются в теории валентных связей. Таким образом, теория МО может действительно давать альтернативы к малликовскому приближению валентной связи^{34, 37, 48}.

Усовершенствование подхода к оценке относительной кислотности, основанного на использовании d -орбиталей, может быть только временным. Однако и наш качественный подход позволяет предсказать порядок относительной кислотности: $BX_3 > AlX_3 > FeX_3 > GaX_3 > SbX_5 > InX_3 > SnX_4 > AsX_5 > ZnX_2 > HgX_2$. Читателям, знакомым с каталитической активностью ковалентных галогенидов, эта последовательность покажется вполне приемлемой⁴⁹.

Подобные качественные предсказания кислотности могут быть выполнены и для других типов кислот, например, для таких, в которых центральный атом металла заряжен, как в MX_n^{y+} , где X может быть любым лигандом (H_2O , NH_3 , галоген и т. д.). Так называемые серии Ирвинга — Вильямса, которые показывают последовательность кислотности, проявляемой некоторыми переходными металлами в состоянии M^{2+} в воде, могут быть качественно обоснованы на базе только принципа (б)^{40, 41, 50, 51}. Согласно тому же принципу, можно ожидать последовательность $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$ и просто на электростатической основе порядок $Li^+ < Mg^{2+} < La^{3+}$. Электроотрицательности, ионные радиусы, ионизационные потенциалы являются измеряемыми свойствами, которые наиболее близко отражают количественные принципы, которые мы сформулировали. Для металлических ионов, характеризующихся разнообразными параметрами, предложены эмпирические уравнения, связывающие наблюдаемые равновесные константы с их свойствами⁵². Такие уравнения, однако, не имеют никакой строгой теоретической основы.

Многие классы льюисовских кислот не имеют единого, центрального акцепторного атома (например, такие кислоты, как тринитробензол) или имеют водород, играющий эту роль (как в H^+ или HX). Для этих кислот электронная структура центрального атома либо несущественна, либо неизменна, и величина кислотности определяется главным образом, заместителями у акцепторного центра. Заместители X влияют также на кислотность, проявляемую молекулами MX_n .

2. Влияние заместителей X

а. *Полярные эффекты.* Поскольку основная функция M в MX_n состоит в присоединении электронных пар, любой заместитель X, который отталкивает электроны, относительно водорода, будет уменьшать кислотность M по сравнению с соответствующим M—H соединением. И, наоборот, электрооакцепторные заместители будут увеличивать кислотность M. Обычно для MX_n индуктивные эффекты заместителей наиболее важны; таутомерный электронный перенос часто уменьшается из-за отсутствия достаточного перекрытия между участвующими в связи орбиталями заместителя и соответствующими орбиталями металла.

б. *Стерические эффекты.* Тенденции, ожидаемые на чисто полярной основе, могут быть нарушены стерическими эффектами. Если заместители, присоединенные к акцепторному центру кислоты, являются объемными, и особенно если акцепторный центр мал, эти заместители могут препятствовать близкому контакту основания и ограничивать его вращение в аддукте. Подобные эффекты наблюдаются, когда регибридизация, необходимая для образования аддукта, приводит заместители в положения, в которых они мешают друг другу. Стерические отталкивания и дополнительные ограничения вращения в аддукте делают последний менее устойчивым и, следовательно, уменьшают эффективную кислотность кислоты*.

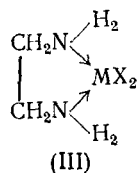
3. Влияние структуры основания

а. *Электронная структура основания.* Обычно только соединения, содержащие элементы групп кислорода, азота и фтора, имеют несвязывающие электронные пары, пригодные для передачи кислотам. Вместе с тем и ненасыщенные соединения могут выступать как основания благодаря их π -электронным системам. Основания, следовательно, могут быть классифицированы как n - или π -доноры; n -доноры наиболее обычны, а азот и кислород являются типичными донорными атомами. Характер электронных пар будет, конечно, определяться заместителями у донорного атома. Наличие у основания более чем одной электронной пары, пригодной для отдачи, и вакантных орбиталей, пригодных для приема электронной пары от «кислоты», важно лишь в частных случаях. В основном же при кислотно-основном взаимодействии первостепенным является образование ординарной связи. В таких случаях для реакций, подобных (IV, 2, 1), при отсутствии стерических эффектов можно ожидать, что рассматриваемые ряды оснований будут проявлять близкий порядок относительной основности по отношению к любой кислоте, включая и протон.

б. *Стерические эффекты.* Так же как для кислот (раздел IV, 2, б), для оснований присутствие объемистых заместителей может препятствовать аддуктообразованию и, таким образом, уменьшать основность.

в. *Последовательная координация.* Если кислота может образовывать более чем один аддукт (например, MX_4 — кислоты дают аддукты $\text{MX}_4 \cdot \text{B}$ и $\text{MX}_4 \cdot \text{B}_2$) эффект первой основной частицы В в координации заключается в образовании новой кислоты. Сравнительная кислотность MX_4B и MX_4 будет зависеть от различных электронных и стерических эффектов, связанных с введением молекулы В. Если М и В связаны ординарно, MX_4B из-за неизбежного переноса заряда будет слабее. Кроме того, стерическое препятствие, если оно будет, вероятно, должно проявляться сильнее в MX_4B , чем в MX_4 . Этот общий вывод подтверждается данными^{36, 56} по последовательной координации кислот MX_4 и металлических ионов и не будет освещаться детально.

г. *Полифункциональные основания.* Соответствующие кислоты и полифункциональные основания могут образовывать хелатные аддукты, например (III):



* Полезный материал по этому вопросу содержится в ^{11, 53–55} (Прим. ред. перевода)

Очевидно, этот эффект * приводит к значительно повышенной устойчивости таких эквимолекулярных аддуктов по сравнению с устойчивостью, проявляемой той же самой кислотой с подобными основаниями, имеющими только один донорный центр. Это установлено^{36, 40, 56}, как для MX_n , так и для ионов металлов. В последнем случае часто подчеркивается каталитическая активность этих ионов.

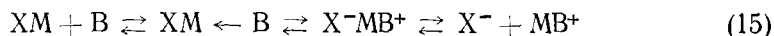
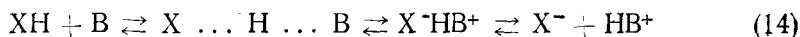
4. Влияние растворителей

Большинство кислотно-основных равновесий изучено в растворах. Эффекты растворителей имеют первостепенное значение для таких равновесий, но изучены сравнительно мало и недостаточно хорошо понятны. Почти всегда растворитель (S) взаимодействует по кислотно-основному типу с кислотой или с основанием или с обоими (ур. 12 и 13):



В отсутствие координации растворителя (ур. 1) увеличение его диэлектрической постоянной будет благоприятствовать более полярной стадии равновесия, что обычно соответствует образованию аддукта. Для равновесий наиболее общего типа, подобных (12), увеличение основности растворителя приводит к уменьшению K . Обычно координационные эффекты перекрывают влияние диэлектрической постоянной.

В общем, степень сдвига и сложность равновесных процессов, подобных (14) и (15), где M — какой-либо акцепторный центр, отличный от H , определяется диэлектрической постоянной и кислотно-основными свойствами растворителя. Не следует считать, что водородным кислотам свойственно более простое поведение, чем другим классам¹⁵⁻¹⁷.



Может быть доказано³⁶, что для серий структурно-подобных оснований, взаимодействующих со стандартной кислотой в равновесиях, подобных (12), относительные величины K будут сопоставимы независимо от природы $\text{S} \rightarrow \text{A}$. Однако для ряда кислот с общим основанием относительная кислотность будет существенно зависеть от S . Показано^{36, 58}, что: а) общая последовательность, наблюдаемая в газовой фазе, как правило, будет такой же и в растворе, и б) из двух растворителей, тот, который приводит к более низкой кислотности (к меньшим величинам K), будет приводить к меньшим различиям в кислотности между кислотами. Иными словами, высококоординирующие растворители приводят к сглаживающим эффектам. Подобная аргументация может быть применена к равновесиям типа (13), которые включают кислотные растворители.

5. Степень ожидаемых корреляций

Основной смысл предыдущих разделов в том, что параллелизм в количественном поведении является совершенно общим для всех классов кислот и оснований. Это главным образом обусловлено тем, что наиболее существенные стороны кислотно-основного взаимодействия всегда

* Речь идет о «хелатном» эффекте^{40, 41, 57} (Прим. ред. перевода).

одни и те же. Однако следует ожидать и отклонений, если в ряд сравнения включается какой-либо специальный, нетипичный для этого ряда пример или если влияние окружающей среды не является хотя бы грубо постоянным⁵⁹. Возможность неэквивалентного связывания может возникать при явном несоответствии используемых орбиталей и за счет изменения стерических эффектов в сравниваемых рядах. Таким образом, при сравнении двух кислот должен получаться один и тот же порядок относительной кислотности, когда в качестве стандартных оснований выбраны соединения одного структурного типа*. Однако когда изменение стандартного основания приводит к новым возможностям в характере связывания, неодинаковым для обеих кислот, неизбежно³⁶ значительное изменение относительной кислотности. По сути, это те явления, которые привели к подразделению металлических ионов на акцепторы класса А и Б^{60–32} и к более общим описаниям мягких и жестких кислот и оснований^{63–69}. Ионы класса А, которые составляют подавляющее большинство и включают протон, образуют более стабильные аддукты с кислород- и азотсодержащими основаниями, чем с S- и P-содержащими соответственно.

Для частиц класса Б наблюдается обратное. Причины, определяющие это разделение, все еще обсуждаются^{66, 67, 70, 71}, но должны быть связаны с большими различиями в наборе орбиталей⁷⁰. Одно из привлекательных объяснений^{72, 73}, совместимое с положением металлов класса Б в периодической таблице, состоит в том, что эти кислоты, имеющие *d*-орбитали, могут образовывать вторую противоположно направленную координационную связь, при передаче электронных пар с этих *d*-орбиталей акцептора на вакантные и доступные *d*- или *p*-орбитали «донора». Понятие «мягкие-жесткие», которое вытекает из подразделения на классы А и Б, основано на том факте, что некоторые кислотно-основные пары взаимодействуют более охотно, чем другие пары. Таким образом, взаимно поляризующиеся партнеры приводят к высоковалентным кислотно-основным связям и имеют тенденцию реагировать друг с другом так же легко, как и другие пары, имеющие относительно ионный тип связывания. Понятие «мягкие-жесткие», к сожалению, очень неопределенно** (все дативные связи до некоторой степени являются ковалентными по определению); его главное значение в том, что оно делает ударение на хорошо подобранных парах, например, ионы класса Б и S-содержащие основания.

Эти крайности поведения, которые привели к предыдущим классификациям, вызывают споры по поводу количественной ценности основных льюисовских определений. Действительно, при поверхностном взгляде может показаться, что регулярное поведение всегда должно серьезно ограничиваться такими предпочтительными взаимодействиями. Имеющиеся результаты показывают, однако, что собственные опасения Льюиса по этому вопросу были преждевременными^{1, 2}. Использование более ограниченных определений кислот и оснований приводят к потере многих химических представлений без всякого выигрыша в количественном отношении.

* Видимо, имеется в виду не только пространственная, но и электронная структура. (Прим. ред. перевода).

** Критические замечания относительно принципа ЖМКО содержатся в обзоре⁶⁹ (Прим. ред. перевода).

V. СРАВНЕНИЕ ПРЕДСКАЗАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Равновесия, включающие кислоты MX_n

Типичные результаты^{36, 74-77} изучения равновесий в апротонных растворителях между основаниями и соединениями $\text{M}(\text{Hal})_n$, где $\text{M}=\text{Zn}$, Cd или Hg представлены в табл. 1—3 вместе с данными для соответствующих протонных равновесий в воде. Все реакции являются примерами уравнения (16), где S — растворитель.

ТАБЛИЦА 1
Равновесие ZnHal_2 —анилин в ацетоне при 25° *

Производные анилина	pK_a	pK	$(pK_{\text{расч.}})$	pK_1	pK_{-1}
4-Метил-3-нитро	2,91	-1,93	(-1,91)	-0,30	2,7
3-Нитро	2,50	-1,69	(-1,74)	0,14	2,9
6-Метил-3-нитро	2,32	-1,88	(-1,54)	0,92	3,9
4-Хлор-3-нитро	1,93	-1,37	(-1,33)	0,72	3,2
4-Нитро	0,99	-0,74	(-0,70)	1,32	3,2
4-Метил-3-нитро	2,90	-2,40	(-2,39)	-0,67	2,8
3-Нитро	2,50	-1,93	(-2,07)	-0,28	2,8
6-Метил-3-нитро	2,32	-2,12	(-1,92)	0,42	3,6
4-Хлор-3-нитро	1,93	-1,52	(-1,60)	0,28	2,9
3-Метил-4-нитро	1,45	-1,27	(-1,21)	1,14	3,5
4-Нитро	0,99	-0,95	(-0,84)	1,75	3,8
2,6-Диметил-4-нитро	0,95	-0,36	(-0,81)	3,62	5,1
2-Метил-4-нитро	0,94	-1,18	(-0,80)	2,60	4,9
4-Метил-2-нитро	0,45	-0,41	(-0,40)	2,57	4,1
4-Метил-3-нитро	2,91	-2,02	(-2,01)	-0,83	2,3
3-Нитро	2,59	-1,88	(-1,83)	-0,40	2,6
6-Метил-3-нитро	2,32	-1,95	(-1,63)	0,24	3,3
4-Хлор-3-нитро	1,93	-1,39	(-1,39)	0,15	2,6
4-Нитро	0,99	-0,78	(-0,78)	1,17	3,1

* K относятся к равновесию $\text{Zn}(\text{Hal})_2\text{S}_2 + \text{B} \xrightleftharpoons[K_{-1}]{K_1} \text{Zn}(\text{Hal})_2\text{BS} + \text{S}$, где B —анилин, а S —растворитель; $pK = -\lg[\text{Zn}(\text{Hal})_2\text{BS}]/[\text{Zn}(\text{Hal})_2\text{S}_2][\text{B}] = -\lg K_1/K_{-1}[\text{S}]$; единицы K , л·моль⁻¹, а K_1 и K_{-1} л·моль⁻¹ мин⁻¹; $pK_a = -\lg$ (константы диссоциации BH^+ в воде при 25°) во всех таблицах; $pK_{\text{расч.}} = pK$, вычисленному из корреляционного уравнения типа $pK = a \cdot pK_a + b$; для ZnCl_2 , ZnBr_2 и ZnI_2 $a = -0,63$; $-0,81$; $-0,64$ $b = -0,08$; $-0,04$; $-0,15$ соответственно.

Результаты приводят к следующим выводам: а) за исключением оснований, содержащих орто- или N-заместители наблюдаются хорошие корреляции между различными значениями pK и pK_a и могут быть предложены надежные корреляционные уравнения:



б) ZnCl_2 , ZnBr_2 и ZnI_2 имеют одинаковую кислотную силу по отношению к различным анилинам и бензамидам; в) по отношению к какому-либо данному основанию порядок кислотности, вероятно, таков: $\text{ZnX}_2 > \text{CdX}_2 > \text{HgX}_2$; г) с анилинами CdI_2 находится в двух равновесиях (см. раздел VI, 2), причем оба приводят к хорошим корреляциям с протонной кислотностью в отношении одних и тех же оснований. Двойное равновесие возникает потому, что CdI_2 может действовать как дифункциональная кислота Льюиса, в которой атомы иода, так же как и атом Cd , являются потенциальными кислотными участками (см. раздел IV); д) влияние на K природы заместителя в основании сходно для всех кис-

ТАБЛИЦА 2

Равновесие между $ZnHal_2$ и кислород- и азот содержащими основаниями в диэтиловом эфире *

Производные анилина ! (при 20°)	$pK(pK_{расч.})$			
	pK_a	$ZnCl_2$	$ZnBr_2$	ZnI_2
4-Бром	3,91	-2,20 (-2,27)	-2,20 (-2,12)	—
4-Метил-3-нитро	2,90	—	-1,55 (-1,49)	-1,30
3-Нитро	2,50	—	-1,00 (-1,13)	—
2,4-Дихлор	2,00	-0,71 (-0,70)	—	—
2,3-Дихлор	1,83	-0,47 (-0,56)	—	—
2,5-Дихлор	1,50	-0,28 (-0,29)	-1,48 (-0,43)	—
4-Нитро	0,99	—	-0,08 (-0,07)	+0,02
2-Метил-4-нитро	0,94	+0,75 (+0,17)	—	—
Производные бензамида (при 25°)	pK_a	$ZnCl_2$	$ZnBr_2$	$HgBr_2$
4-Метокси	-1,80	-3,56 (-3,27)	—	—
2-Метил	-1,88	-3,14 (-3,20)	—	—
4-Метил	-2,01	-3,17 (-3,10)	-3,17	—
N-Метил	-2,13	-2,34 (-3,01)	—	—
Водород	-2,16	-2,96 (-2,98)	—	—
4-Фтор	-2,24	-2,83 (-2,92)	—	—
3-Метокси	-2,35	-2,94 (-2,83)	—	» -1,8
4-Хлор	-2,47	-2,72 (-2,74)	-2,56	—
3-Бром	-2,75	-2,52 (-2,52)	—	—
3-Нитро	-3,07	-2,21 (-2,26)	—	—
4-Нитро	-3,23	-2,17 (-2,14)	-2,17	—

* K относится к уравнению (16); $pK = -\lg [Zn(Hal)_2SB] / [Zn(Hal)_2S_2][B]$; единицы K л·моль⁻¹; для анилинов $pK_{расч.}$ рассчитаны из $pK = -0,82 pK_a + 0,94$ и $pK = -0,70 pK_a + 0,62$ для $ZnCl_2$ и $ZnBr_2$ соответственно; для бензамидов и $ZnCl_2$ из $pK = -0,79 pK_a - 4,69$

ТАБЛИЦА 3

Равновесие CdI_2 —амин в ацетоне при 25° *

Амин	pK_a	$pK_1 (pK_{расч.})$	$pK_2 (pK_{2расч.})$	k_2	k_{-2}
4-Метил-3-нитроанилин	2,90	-0,97 (-0,99)	-1,75 (-1,76)	0,88	3,76
5-Нитро-1-нафтил-амин	2,73	-0,79 (-0,83)	-1,97 (-1,63)	1,54	4,64
3-Нитроанилин	2,50	-0,72 (-0,63)	-1,46 (-1,45)	1,56	4,15
6-Метил-3-нитроанилин	2,32	-0,93 (-0,46)	-1,78 (-1,30)	3,24	6,15
4-Хлор-3-нитроанилин	1,93	-0,06 (-0,11)	-0,92 (-0,99)	2,24	4,29
3-Метил-4-нитроанилин	1,45	+0,3 (+0,32)	-0,63 (-0,62)	2,92	4,08

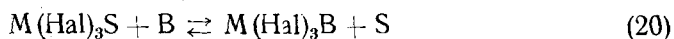
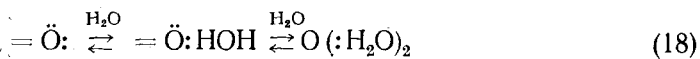
* K_1 относится к уравнению (24), а K_2 , k_2 и k_{-2} к уравнению (35); $pK_1 = -\lg [(V)] / [CdI_2S_2][B]$; $pK_2 = -\lg [(VI)] / [CdI_2S_2][B] = -\lg k_2/k_1[S]$; единицы K_1 и K_2 л·моль⁻¹; единицы k_2 и k_{-2} л·моль⁻¹ мин⁻¹; $pK_{расч.}$ рассчитано из уравнений $pK_1 = -0,91 pK_a + 1,65$ и $pK_2 = -0,89 pK_a + 0,53$.

лот; е) в сравнении с анилинами (в которых донорный центр — азот) бензамиды (донорный центр — кислород) более основны по отношению к льюисовским кислотам, чем по отношению к протону. Поэтому для данного значения pK_a величины pK приблизительно на 4 единицы более отрицательны для бензамидов, чем для анилинов.

Выводы (а) — (д) полностью согласуются с предсказаниями раздела IV. Вывод (е) удивителен и, как может показаться, отражает важное различие в поведении между MX_n и протоном. В работе³⁶ последнее связано с осуществлением двойной дативной связи между атомами О и М с использованием обеих пар кислорода, причем эта возможность отсутствует у азотсодержащих оснований. Рассмотрение с учетом стерических факторов также подтверждает эту точку зрения³⁶. Однако в недавно проведенном сравнении^{78, 79} данных pK_a в воде со значениями pK для равновесий с водородной связью (17) между p -фторфенолом и различными классами оснований в CCl_4 , обнаружили точно такое же явление: кислородсодержащие основания более сильны (чем можно было бы ожидать из их величин pK_a в воде) по сравнению с азотсодержащими и по отношению к водородной связи. Этого нельзя объяснить образованием двойной связи. Наблюдаемые факты возникают не вследствие значительного различия между поведением протона и других кислот, а из-за влияния растворителя. Это, вероятно, обусловлено сравнительно более сильным подавлением в воде основности кислорода, чем азота, вследствие установления водородной связи с растворителем (ур. 18 и 19): для кислородных оснований кислота в данном случае должна конкурировать с двойным числом равновесий с водородной связью. Это пример того, как координация растворителя с основанием может влиять на относительные основности (ср. раздел IV, 5): азот- и кислородсодержащие основания с близкими pK в CCl_4 , ацетоне и эфире проявляют заметно разные значения pK_a в воде²¹. Подобные явления, вероятно, объясняют сужение интервала основности, обычно показываемой какими-либо сериями оснований в апротонных растворителях по сравнению с протонными.

В пределах разных классов оснований найдены хорошие корреляции⁷⁷⁻⁷⁹ между pK для образования водородной связи в CCl_4 и pK_a в воде, точно так же, как между pK_a и pK для $\text{M}(\text{Hal})_n$ (см. выше)*. Действительно, при условии, что эффекты растворителей сведены к минимуму, результаты водородного связывания могут быть использованы для предсказания величин pK_a для широкого ряда оснований^{16, 17, 21, 80, 81}.

Все предыдущие результаты являются доказательством существенного сходства в поведении кислот Льюиса и Бренстеда по отношению к основаниям. Та же самая картина наблюдается³⁶ и в случае взаимодействий кислород- и азотсодержащих оснований с кислотами $\text{M}(\text{Hal})_n$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$). Блестящие корреляции между pK для $\text{M}(\text{Hal})_n$ и pK_a найдены для равновесия, подобного (20).



Установлено, что по отношению к какому-либо основанию порядок кислотности таков: $\text{B}(\text{Hal})_3 > \text{Al}(\text{Hal})_3 > \text{Ga}(\text{Hal})_3$, то есть, как предсказано в разд. IV. Имеющиеся константы равновесия в газовой фазе^{36, 38, 82} для кислот III группы лишь косвенно затрагивают поднятые вопросы, поскольку они главным образом относятся к системам, включающим значительные стерические препятствия. Действительно, эти измерения были предприняты с целью установить реальность стерических затруднений⁸³. Предположение Брауна⁸³ (изящно доказанное впоследствии³⁶) заключалось в том, что в отсутствие стерических эффектов дол-

* Значительный материал по этому вопросу приведен в²⁵ (Прим. ред. перевода).

жен наблюдаться параллелизм между кислотностью Бренстеда и Льюиса. Очень поучительно, что эта важная ранняя работа была основана на допущении параллелизма, существование которого мы все еще ищем.

Исследование кислот MX_4 IV группы включало главным образом соединения, в которых $M = Sn$. Основные результаты³⁶ весьма сходны с данными, полученными для кислот II и III групп. Типичные и особенно интересные измерения между $SnCl_4$ и анилинами⁸⁴ и карбоксильными кислотами⁸⁵ в качестве оснований (В) в орто-дихлорбензоле представлены

ТАБЛИЦА 4
Равновесие тетрахлорид олова—анилин в о-дихлорбензоле при 20°*

Производные анилина (В)	pK_a	pK	$pK_{расч.}$	Производные анилина (В)	pK_a	pK	$pK_{расч.}$
4-Метил-3-нитро	+2,90	-3,60	-3,81	2-Хлор-4-нитро	-0,94	-0,70**	-0,72
3-Нитро	+2,50	-3,60	-3,63	4-Хлор-2-нитро	-1,03	-0,70**	-0,67
6-Метил-3-нитро	+2,32	-3,35	-3,54	5-Хлор-2-нитро	-1,54	-0,34**	-0,40
4-Нитро	+0,99	-3,18	-2,92	2,5-Дихлор-4-нитро	-1,78	+0,15**	-0,27
2-Метил-4-нитро	+0,94	-2,38	-2,89	6-Хлор-2-нитро	-2,43	-0,06**	+0,08
4-Метил-2-нитро	+0,45	-2,50	-2,66	N-фенил-4-нитро	-2,48	-0,96**	+0,11
3,5-Динитро	+0,22	-2,37	-2,55	N-фенил-2-нитро	-2,96	+0,26**	+0,37
2-Нитро	-0,29	-2,30	-2,31	2,6-Дихлор-4-нитро	-3,20	+0,53**	+0,50
6-Метил-2-нитро	-0,71	-0,80**	-0,85				

* K относится к равновесию (21); $pK = -\lg[B\text{SnCl}_4]/[B][\text{SnCl}_4]$; $pK_{расч.}$ получено из корреляционных уравнений единицы K л-моль⁻¹. ** Аддукты имеют полосы переноса заряда.

ТАБЛИЦА 5

Равновесия, включающие тетрахлорид олова и карбоксильные кислоты в о-дихлорбензоле*

R	K (при 28°)	K_H (при 25°)	K_a	R	K (при 28°)	K_H (при 25°)	K_a
трет.-Bu	112	64	$8,9 \times 10^{-6}$	ClCH_2CH_2	1,8	129	$1,0 \times 10^{-4}$
n-Bu	82	73	$1,5 \times 10^{-5}$	ClCH_2	0,14	200	$1,4 \times 10^{-3}$
изо-Bu	70	57	$1,4 \times 10^{-5}$	Cl_2CH	<0,01	—	$5,1 \times 10^{-2}$
Et	43	—	$1,3 \times 10^{-5}$	Ph	52	65	$6,3 \times 10^{-5}$
Me	20	83	$1,8 \times 10^{-5}$	2-MeC ₆ H ₄	174	114	$1,2 \times 10^{-4}$
PhCH ₂	16	63	429×10^{-5}				

* $K = [\text{SnCl}_4(\text{RCO}_2\text{H})_2]/[\text{RCO}_2\text{H}]_2[\text{SnCl}_4]$ и относится к уравнению (21), где $B = (\text{RCO}_2\text{H})_2$; $K_H = [\text{BH}^+][\text{SnCl}_4 \cdot \text{RCO}_2\text{HRCO}_2^-]/[B][\text{SnCl}_4(\text{RCO}_2\text{H})_2]$ и относится к уравнению (22), где $B = o$ -нитродифениламин; $K_a =$ константе диссоциации RCO_2H в воде при 25°.

в табл. 4 и 5. Степень взаимодействия растворителя с кислотой неопределенна и равновесия, возможно, могут быть записаны в виде (21):

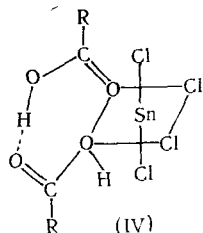


При спектроскопическом определении K для анилинов было установлено, что аддукты наиболее сильных оснований дают спектры, очень похожие на спектры соответствующих анилиниевых ионов BH^+ . Более сла-

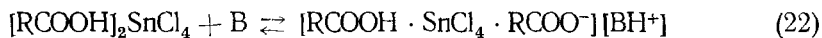
бые основания (табл. 4), между тем, приводят к аддуктам, проявляющим дополнительное длинноволновое поглощение, связанное с переносом заряда. Эти эффекты переноса заряда аналогичны обнаруженным в системах, включающих молекулярные галогены или органические π -кислоты^{11, 37}. Полосы переноса заряда характерны также для некоторых аддуктов анилинов с SnCl_4 в эфире, а также с галогенидами Zn , Al и Ga в этом растворителе^{77, 86}. Широко распространенное мнение, что эффекты переноса заряда ограничиваются некоторыми специальными классами слабого кислотно-основного взаимодействия, ошибочно. Аддукты, имеющие поглощение с переносом заряда, образуются многими другими сильно-кислотными частицами MX_n в равновесиях с ароматическими углеводородами^{11, 87, 88}. В последнем случае проявляется сходство с общепринятыми системами с переносом заряда^{11, 37}.

Данные в табл. 4 приводят к хорошим корреляциям pK_a — pK . Причем для оснований с переносом заряда эта зависимость отличается от наблюдаемой для аддуктов, имеющих спектры только анилининового иона (уравнения $pK = -0,54$, $pK_a = 1,33$ и $pK = -0,47$, $pK_a = 2,45$ соответственно).

Равновесия с карбоксильными кислотами (табл. 5) представляют интерес, так как они включают только аддукты, содержащие кислотный димер, особая прочность которых обусловлена эффектом хелатирования (IV)*.



Хорошая корреляция между pK и σ^* существует для замещенных уксусных кислот⁸⁹. pK_H в табл. 5 соответствует равновесию (22), где $\text{B} = o$ -нитродифениламин, и результаты⁹⁰ показывают, что несмотря на значительное варьирование в силе свободных кислот RCOOH , кислотность аддуктов $\text{SnCl}_4(\text{RCOOH})_2$ приблизительно одинакова.



Указанный результат предполагает, что эта кислотность определяется главным образом координацией со SnCl_4 и имеет важное значение при исследовании сокатализа. Подобный эффект наблюдается в часто применяемых системах, содержащих BF_3 (или ZnCl_2) и карбоксильные кислоты, хотя никаких количественных результатов еще нет. Хорошо известно⁹¹ также увеличение кислотности воды при координации с металлическими ионами**.

Другие результаты^{11, 36, 93–95} для кислот MX_4 IV группы подтверждают порядок кислотности $\text{SnCl}_4 \gg \text{SnBr}_4 > \text{SnI}_4$; $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn} \gg \text{Pb}$ и $\text{Ti} < \text{Zr} \quad \text{Hf}$, который хорошо согласуется с нашими предсказаниями в разделе IV.

* Формула (IV), видимо, ошибочна: в координации должны участвовать обе карбонильные группы⁶⁹ (Прим. ред. перевода).

** Вопрос о кислотности и основности координационных соединений обсужден в^{32, 92} (Прим. ред. перевода).

ТАБЛИЦА 6

Равновесия между SbCl_5 или Fe_2Cl_6 и аналогами халкона в бензоле*.

(P)	pK		$(pK)\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$	(P)	pK		$(pK)\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$
	Fe_2Cl_6	SbCl_5			Fe_2Cl_6	SbCl_5	
$\text{X}=\text{NO}_2$	-2,95	—	-1,32	(Q)			
$\text{X}=\text{Cl}$	-3,82	-2,93	-1,40	$\text{X}=\text{Cl}$	-3,78	-2,78	-1,36
$\text{X}=\text{H}$	-4,20	-3,17	-1,58	$\text{X}=\text{H}$	-4,18	-3,11	-1,50
$\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$	-4,36	-3,11	-1,48	$\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$	-4,41	-3,20	-1,46
$\text{X}=\text{CH}_3$	-4,50	-3,32	-1,65	$\text{X}=\text{CH}_3$	-4,31	-3,45	-1,59
$\text{X}=\text{OC}_2\text{H}_5$	-4,61	-3,91	-1,80	$\text{X}=\text{OCH}_3$	-4,48	-3,72	-1,84
$\text{X}=\text{OCH}_3$	-4,53	-4,02	-1,94				

* K и $(K)\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ относятся к уравнениям (23) (24) соответственно; $pK = -\lg [\text{Аддукт}]/[\text{R}_2\text{C}=\text{O}][\text{MCl}_n]$; $(pK)\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H} = -\lg [\text{Аддукт}]/[\text{R}_2\text{C}=\text{O}][\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}]$; концентрации в $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$;

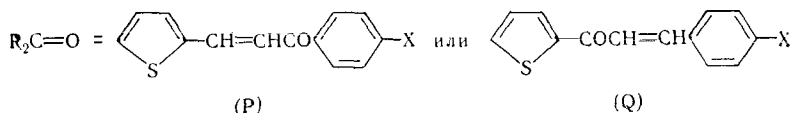


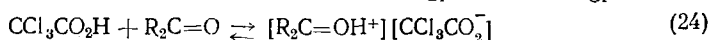
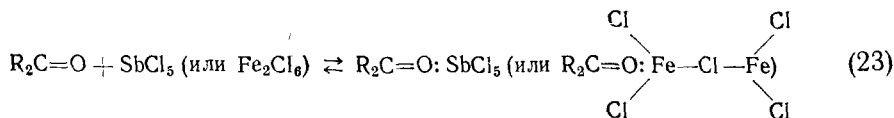
ТАБЛИЦА 7

Равновесие между пиридинами и диацетил (бис-бензоилгидразон) никелем (II) и иодом*

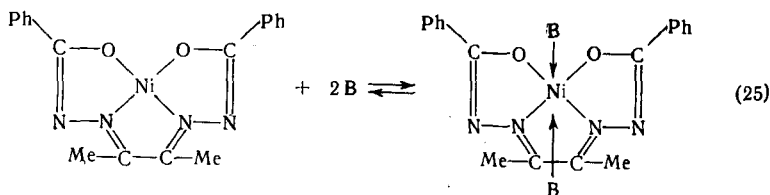
Производные пиридина	pK_a	$pK_1 (pK_{\text{расч.}})$ (25°, CCl_4)	$pK_2 (pK_{\text{расч.}})$ (25°, C_6H_6)
3-Хлор	2,84	-1,22 (-1,23)	—
3-Бром	2,84	-1,24 (-1,23)	—
Водород	5,21	-2,04 (-2,13)	-3,78 (-3,87)
3-Этил	5,56	-2,39 (-2,26)	—
3-Метил	5,63	-2,32 (-2,29)	-3,90 (-4,06)
2-Метил	5,97	—	-0,48
4-Метил	5,98	-2,33 (-2,42)	-4,45 (-4,22)
4-Этил	5,99	-2,39 (-2,43)	—
3,5-Диметил	6,15	-2,58 (-2,49)	—
2,5-Диметил	6,40	-2,48 (-2,58)	-0,54
3,4-Диметил	6,46	-2,62 (-2,60)	—
2,6-Диметил	6,75	-1,66 (-2,72)	-1,05
Изохинолин	5,40	—	-3,78 (-3,95)

* K_1 относится к уравнению $\text{B} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{B} \rightarrow \text{I}_2$, где B — замещенный пиридин; K_2 относится к уравнению (25); $pK_1 = -\lg [\text{BI}_2]/[\text{I}_2][\text{B}]$; $pK_2 = -\lg [\text{Аддукт}]/[\text{NiX}_2][\text{B}]^2$; единицы K_1 и K_2 $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\text{л}^2\cdot\text{моль}^{-2}$ соответственно; $pK_{\text{расч.}}$ рассчитано из уравнений $pK_1 = -0,38$ $pK_a - 0,15$ и $pK_2 = -0,46$ $pK_a - 1,47$.

Рассмотрим на последнем примере способность кислот MX_n отражать поведение водородных кислот. Данные табл. 6 показывают⁹⁶, что в бензольном растворе имеется четкая корреляция между значениями pK для равновесий 1:1 (23) и (24). Более того, результаты, приведенные в табл. 7, доказывают, что поведение кислот MX_n может быть параллельным поведению и других, отличных от водородных, кислот.



Можно видеть, что и никель — кислота (ур. 25) и иод ведут себя аналогично по отношению к пиридинам при отсутствии стерических препятствий^{97, 98}. Как ожидалось, стерические эффекты более серьезны в равновесии с участием Ni:



Обобщающее исследование³⁶ количественного поведения кислот MX_n показывает: 1) что в отношении какой-либо серии оснований, имеющей донорный центр одинакового типа, кислоты MX_n и водородные кислоты проявляют параллелизм в поведении независимо от природы растворителей. Константы равновесия соответствуют уравнениям вида $pK_{MX_n} = apK_{HX} + b$, где a обычно лежит в пределах 0,7—1,0; 2) что относительные кислотности MX_n почти постоянно совпадают с предсказаниями на основании электронной структуры и размера M , природы лигандов X при ординарном связывании между MX_n и основанием сравнения; 3) что природа основания сравнения мало влияет на последовательности в силе кислот. Как это правило будет выполняться, когда будут более обширные результаты для серу-, фосфор- и углеродсодержащих оснований, конечно, неизвестно. Оптимистично, однако, что серии Ирвинга — Вильямса основаны на широком круге жестких и мягких лигандов.

2. Корреляции, включающие другие кислоты Льюиса

Несмотря на то, что выполнено исследование и для других классов льюисовских кислот, в частности с металлическими ионами⁹⁹, молекулярным иодом^{11, 37} и с некоторыми π -кислотами^{11, 37}, эти результаты носят разрозненный характер. Поэтому довольно трудно провести сравнения, подобные проведенным в разделе V, 1. Кроме того, изучение имеющих данных показывает, что для ионов металлов значительная часть исследований включает хелатообразующие основания. Для таких оснований соответствующая константа протонной основности является ориентировочной величиной¹⁰⁰. С π -кислотами часть трудностей возникает из-за того, что многие измеряемые равновесия включают стерические осложнения. Ниже мы приводим типичные примеры таких полезных сравнений. Вероятно, не все из них действительно свободны от стерического осложнения.

а. Ионы металлов как кислоты. Соответствующие измерения суммированы в работах^{52, 100—103}. Представляется, что: 1) обычно для какого-либо металлического иона и серии оснований (лигандов) данного структурного типа^{102, 103} константа ассоциации, полученная в водном растворе, прямолинейно связана с константой кислотной диссоциации основания (так же как для кислот MX_n); 2) порядок относительной кислот-

ности (например: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$ и $Cu^{2+} > Zn^{2+} \approx Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$ в основном не зависит от основания).

Как объяснялось в разделе IV, эти последовательности могут быть предсказаны на основе простых принципов. Аномалии, возникающие из поведения класса Б, еще не занимают заметного места среди этих измерений равновесия, рассматриваемых как целое. Это отчасти связано с тем, что многое из упомянутого о поведении класса Б включает скорее ΔH , чем ΔG^0 . Кажется очень резонным думать, что общее поведение кис-

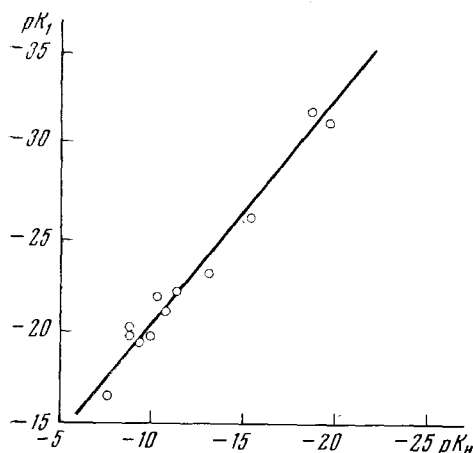


Рис. 1

Рис. 1. Поведение H^+ и I^+ относительно карбанионов (R^-) в воде при 25° . $K_H = [RH]/[R^-][H^+]$; $K_I = [RI]/[R^-][I^+]$; единицы K л·моль $^{-1}$; RH представляет кетоны, эфиры и нитропарафины.

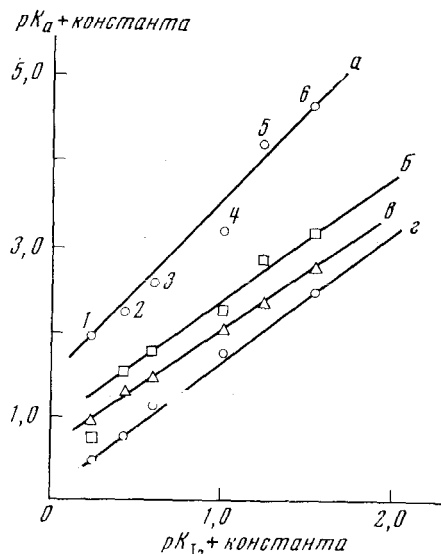


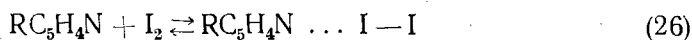
Рис. 2

Рис. 2. Равновесие между различными кислотами (А) и π -основаниями (В). $K_A = [AB]/[A][B]$; единицы K_A л·моль $^{-1}$ (рис. из работы¹⁰). а — тетрацианэтилен в CH_2Cl_2 при 22° ; б — хлоранил в гексане при 20° ; в — иод монохлорид в CCl_4 при 25° ; г — 1,3,5-тринитробензол в CCl_4 при 20° ; K_I относится к CCl_4 при 25° . 1 — бензол; 2 — толуол; 3 — ксилол; 4 — мезитилен; 5 — пентаметилбензол; 6 — гексаметилбензол.

лот M^{n+} в отношении структурно подобных оснований параллельно проявляемому протоном или частицами MX_n . Следует ожидать лишь обычных ограничений корреляций. Такие ограничения встречаются повсюду, а не отсутствуют^{16, 17, 78, 79}, как иногда думают при сравнениях, среди протонных кислот.

В табл. 8 поведение Ag^+ сравнивается с поведением других классов кислот. Интересная корреляция¹⁰⁴, включающая кислоту I^+ , показана на рис. 1.

6. Молекулярные галогены. Результаты равновесий, включающих молекулярный иод с пиридинами⁹⁸, представлены в табл. 7.



Если исключить 2,6-диметилпроизводное, то может быть предложено хорошее корреляционное уравнение с pK_a . Количественный параллелизм найден также между галогеновыми кислотами и другими классами в равновесиях с π -основаниями (табл. 8, рис. 2).

ТАБЛИЦА 8

Равновесие между замещенными бензолами и различными кислотами*

Замещенные бензолы	Ag^+ ($\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$), 25°	I_2 (CCl_4), 25°	TCNE (CH_2Cl_2), 22°	HCl (толуол), -78,5°	SO_2 (CCl_4), 25°	HF 20°
H	0,97	0,48	0,26	0,61	0,35	0,09
CH_3	1,04	0,51	0,48	0,92	0,59	0,63
<i>o</i> -(CH_3) ₂	1,25	0,87	0,91	1,13	1,23	1,1
<i>m</i> -(CH_3) ₂	1,19	0,99	0,79	1,26	1,11	26
<i>p</i> -(CH_3) ₂	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1,3,5-(CH_3) ₃	0,70	1,85	2,26	1,59	1,57	13,000
1,2,4,5-(CH_3) ₄	0,77	2,10	7,10	—	—	140
1,2,3,4,5-(CH_3) ₅	1,00	3,02	16,1	—	—	29,000
1,2,3,4,5,6-(CH_3) ₆	0,55	4,81	34,4	—	—	97,000

* Все равновесия типа $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$, где A — кислота, B — замещенный бензол; цифры выражают величины $K (= [\text{AB}]/[\text{A}][\text{B}])$ относительно значения K для параксилола; все результаты взяты из работы¹¹; TCNE — тетрацианэтилен.

Корреляции с типично жесткими кислотами все же, вероятно, нарушаются в присутствии серосодержащих оснований. Порядок кислотной силы $\text{ICl} > \text{IBr} > \text{I}_2 > \text{Br}_2 > \text{Cl}_2$, очевидно, не зависит^{10, 37} от основания сравнения (ароматические углеводороды, I-, нитрилы, амины) и подтверждает предсказания, основанные на природе атома акцептора и присоединенного к нему заместителя (см. раздел IV). В общем, галогеновые

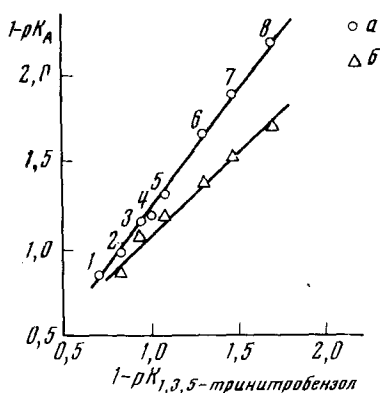


Рис. 3. Равновесие между π -кислотами (A) и π -основаниями (B) в четыреххлористом углероде при 33,5° $K_A = [\text{AB}]/[\text{A}][\text{B}]$; единицы K_A кг·моль⁻¹; величины взяты из работы³⁷, стр. 137; 1 — бензол; 2 — толуол; 3 — *p*-ксилол; 4 — *m*-ксилол; 5 — мезитилен; 6 — 1,2,4,5-тетраметилбензол; 7 — пентаметилбензол; 8 — гексаметилбензол. а — A = фторанил; б — A = 1,4-дициано-2,3,5,6-тетрафторбензол

кислоты вряд ли ведут себя менее регулярно, чем, скажем, водородные кислоты.

π -Кислоты. Типичные результаты^{10, 37} представлены в табл. 8 и на рис. 2 и 3. Регулярность опять очевидна. Причина того, что равновесия, включающие HF, не параллельны другим, заключается в том, что с HF образуются не π -, а σ -аддукты.

3. Выводы

Приведенные результаты отчетливо показали, что, как предсказано в разд. IV, широкие закономерности в количественном поведении охватывают понятие кислотности в целом. Аномалии обычно вызываются стерическими факторами. Подлинные аномалии — все еще отдельные резуль-

таты *. Хотя порядок кислотной (или основной) силы остается главным образом неизменным, в различных случаях изменяется абсолютная величина относительной кислотности или основности. Это едва ли является основанием для отказа от определений Льюиса, поскольку относительная кислотность или основность, включающая протонные кислоты, может разниться, когда рассмотрение не ограничивается водоподобными средами^{15, 16, 17, 105}.

Если же ограничиться водоподобными средами и протонными кислотами, то относительная кислотность или основность будет, очевидно, мало разниться при переходе от системы к системе, и будет нарушаться стерическими затруднениями только в некоторых особых случаях¹⁰⁶. То же самое можно сказать о любом классе кислот в фиксированной окружающей среде. Например, стерически незатрудненные равновесия, включающие Ag^+ -кислоты в водоподобных растворителях, будут обнаруживать во многом ту же самую степень самосогласованности в поведении, как это имеет место в равновесиях, включающих протонные кислоты. Обычно не оценивается, насколько искусственны ограничения, приносимые точкой зрения Бренстеда. Но если сфокусировать внимание только на водороде, то в количественном отношении ничего не выигрывается, а весьма поучительный химический параллелизм легко может быть утерян.

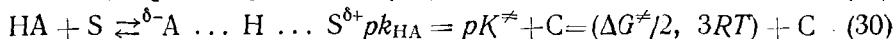
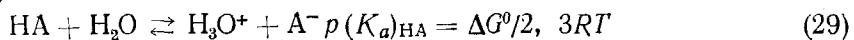
VI. КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КИСЛОТНОСТЬ

а. *Водородные кислоты.* Как хорошо известно, часто существует взаимосвязь (при фиксированной температуре, растворителе и т. д.) между каталитической активностью протонной кислоты в некоторой реакции и константой термодинамической кислотности этой кислоты (K_a), определенной в воде. Если k_{HA} — константа скорости каталитического процесса, то:

$$k_{\text{HA}} = G (K_a)_{\text{HA}}^{\alpha} \quad \text{или} \quad \text{pk}_{\text{HA}} = \text{const} + \alpha p(K_a)_{\text{HA}} \quad (27)$$

$$k_{\text{B}} = G' (1/K_a)_{\text{BH}^+}^{\beta} \quad \text{или} \quad \text{pk}_{\text{B}} = \text{const} - \beta p(K_a)_{\text{BH}^+} \quad (28)$$

Уравнение (27) называется соотношением Бренстеда¹⁴. Параметры G и α обычно остаются постоянными при условии, что сила кислот не меняется слишком сильно, и что они все являются кислотами одного и того же структурного типа (например, все являются карбоксильными кислотами). Аналогичная связь найдена для основного катализа (ур. 28). Так как A переменна, то существование соотношения Бренстеда предполагает близкие систематические изменения свободной энергии как в равновесии протонизации (29), так и при образовании переходного состояния каталитической реакции, например (30), где S — некоторый субстрат. Практически α (или β) меньше 1, хотя для этого нет никакой четкой причины⁷⁴, если не предполагать туннельного процесса при протонизации¹⁰⁷. Для других классов кислот мы встречаем $\alpha > 1$. (Идея, что α обязательно связана со степенью переноса протона в переходном состоянии, как оказывается, основана на заблуждении). Константы равновесий с водородной связью, относящиеся к стандартному основанию и определенным условиям, могут хорошо заменять величины K_a в уравнениях, подобных (27)



* С этими выводами полностью нельзя согласиться (см. дополнение редакторов перевода на стр. 1033).

Требование того, что все кислоты (или основания) должны быть одного структурного типа, возникает из необходимости: 1) сохранить постоянным вклад свободной энергии при координации растворителя и 2) свести до минимума изменения в поляризуемостях оснований. Аномалии вследствие мягко-жесткого поведения, таким образом, исключены. Такие отклонения тем не менее возможны^{63, 108}, но их учет должен приводить к игнорированию соотношения Бренстеда. Точно также нет никаких оснований отбрасывать льюисовское определение кислот из-за нескольких мягко-жестких аномалий.

Хотя K_a и K_{HA} обычно относятся к различным процессам, взаимосвязь также сохраняется, если все константы относятся к одному равновесию. Для равновесия, подобного (31)

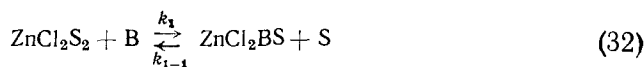


мы имеем $k_1 = GK^\alpha$ и $k_{-1} = G^1(1/k)^\beta$. Поскольку здесь

$$K = k_1/k_{-1} \quad \text{то} \quad G = G' \quad \text{и} \quad \beta = (1 - \alpha).$$

б. *Кислоты* MX_n . Из рассмотренного выше ясно, что соотношения, подобные бренстедовскому, должны существовать для всех классов кислот. К сожалению, кинетическое исследование по катализу другими (не водородными) кислотами встречается редко. Кислоты MX_n часто используются как катализаторы в лаборатории, но надежных кинетических исследований такого катализа мало⁴⁹. Вместо этого имеется много качественных сравнений каталитической эффективности, часто основанных только на выходе продукта^{49, 109}. Порядок эффективности, полученный таким образом, за неимением лучших данных, используется^{49, 109} как мера кислотности катализаторов, т. е. предполагается соотношение, подобное бренстедовскому. Общее значение многих имеющихся качественных закономерностей очень хорошо проявляется в сопоставлении с тем, что может быть предсказано и с тем, что может быть определено⁸⁶ в отношении термодинамической кислотности MX_n . Индивидуальные последовательности, однако, часто содержат аномалии, так как для выполнения соотношения Бренстеда необходимо ограничить сравнение процессами одного кинетического порядка. К сожалению, даже внешне вполне подобные частицы MX_n часто приводят к различным кинетическим порядкам в данной реакции^{110, 111}. При этом качественные сравнения никак не сигнализируют об этом.

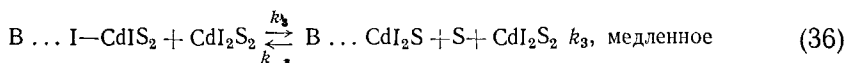
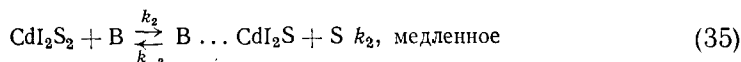
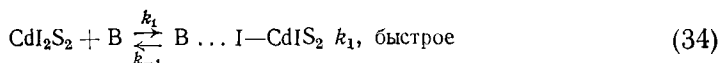
Четким показателем того, что кислоты MX_n должны следовать соотношениям, подобным бренстедовскому, является поведение в отношении ряда анилинов (В) в ацетоне⁷⁴. Система имеет форму (32), где S — растворитель (ср. ур. 31). В диэтиловом эфире равновесия, подобные (32), устанавливаются мгновенно. Однако в ацетоне могут быть изучены и положение, и скорость установления равновесия:



$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[ZnCl_2BS]}{[ZnCl_2S_2][B]} \quad (33)$$

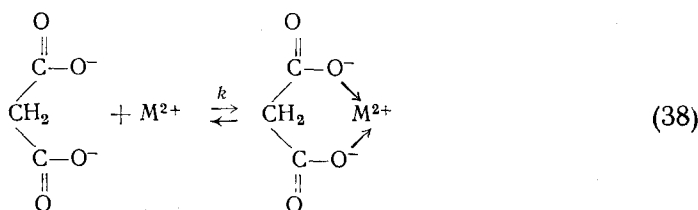
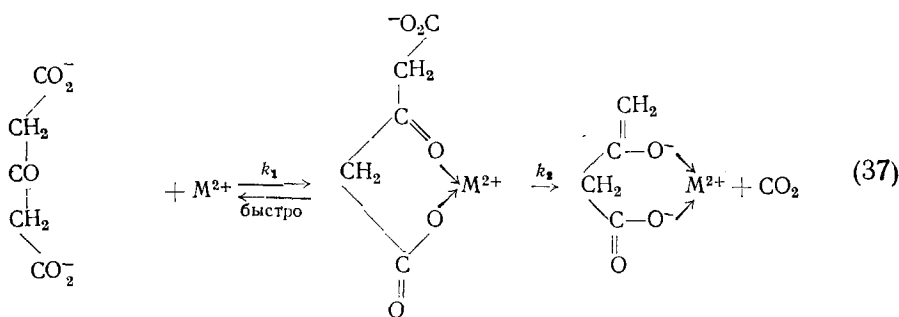
Величины k_1 , k_{-1} и K (табл. 1) показывают, что для оснований без стерических затруднений $k_1 = GK^{1,5}$ и $k_{-1} = GK^{0,5} [S]$. Подобные же исследования были проведены⁷⁵ с CdI_2 . Здесь (раздел V, табл. 3) обнаружены два равновесия (34) и (35), устанавливающиеся с различными

скоростями. Соединения (VI) — обычные аддукты 1 : 1. Точная структура соединений (V) неизвестна. Она может быть рассмотрена или как включающая I в виде акцепторного атома (34), или как менее определенный внешнесферный комплекс.



Возможно, здесь эти описания синонимичны. Имеется доказательство, что к образованию (VI) ведут два пути: один прямой, по уравнению (35) с $k_2 = GK_2^{1,66}$; другой через (V), как в уравнении (36). В данном случае проявляется поучительная аналогия с замещением у металлических ионов в гидроксильных средах. Там в образовании внешнесферного комплекса также важную роль играет кислотно-основное взаимодействие (водородная связь) между постоянными и входящими лигандами¹². Замещение часто рассматривается как медленное превращение внешнесферного комплекса во внутрисферный путем вытеснения растворителя¹¹³. Вполне возможно, что двойные равновесия, подобные (34) и (35), лежат в основе образования многих аддуктов кислот MX_n . Однако этот эффект не обнаруживается в большинстве случаев. Для CdI_2 явление обнаруживается спектрально из-за сильных акцепторных свойств иода по сравнению с другими галогенами.

в. *Кислоты M^{n+}* . Примечательно, что кислотный катализ частицами M^{n+} включает почти всегда или хелатирующий субстрат, или совместное участие двух субстратов, присоединяющихся к металлу^{91, 113}. В отсутствие этих (или других) благоприятных обстоятельств, катализ ионами M^{n+} редко имеет место. Возможная причина этого в том, что M^{n+} , обычно изучаемый в воде, будет координироваться с растворителем или с другой несубстратной частицей, так же хорошо, как и с субстратом. Его способность поляризовать субстрат будет, следовательно, меньше, чем может казаться из его формального заряда.



Результаты⁹¹ подтверждают, что в большинстве случаев протонирование субстрата оказывает гораздо больший эффект на его электронное распределение, чем аддуктообразование с частицами M^{n+} .

Опубликовано очень мало систематических кинетических исследований катализа металлическими ионами. Однако имеющиеся результаты подтверждают, что существуют соотношения, подобные бренстедовскому, между константами скорости катализа и соответствующими константами устойчивости. Так, $pk = apK + \text{const}$ для реакций (37) и (38), где $k = K_1 \cdot k_2$, $\alpha \approx 1,3$, а M — различные металлы¹¹⁴. Известны и подобные примеры¹¹⁵, причем обычно $\alpha > 1$.

2. π -Кислоты. Исследование реакций, катализируемых π -кислотами и основаниями, только начинается. Усилия еще сконцентрированы скорее на установление фактов катализа, чем на их количественном изучении¹¹⁶.

VII. КОСВЕННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ СИЛЫ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

Так как измерение констант равновесия часто затруднительно, иногда предполагаются другие количественные оценки кислотности по Льюису, особенно для кислот MX_n . Основные экспресс-методы включают³⁶: 1) оценку ИК-частотных сдвигов (обычно карбонильной группы) при взаимодействии с MX_n ; 2) использование (обычно качественное) констант скорости катализа для некоторой произвольной реакции и 3) определение изменений в химическом сдвиге или другом ЯМР-параметре при комплексообразовании между кислотой и стандартным основанием.

Имеются теоретические и экспериментальные причины считать метод (1) неприемлемым^{* 36, 117}. Метод (2), как показано в разделе VI, 2, хотя потенциально и возможен, благодаря существованию общих соотношений Бренстеда для частиц MX_n , тем не менее используется редко. Метод (3) с подходящим основанием сравнения может приводить к реальной последовательности кислотности⁷⁶, если изменения ЯМР-параметров калибруются по независимо измеренным константам равновесия. К сожалению, большинство существующих работ по сдвигам всех типов предполагает без доказательств, что такие сдвиги количественно отражают термодинамическую кислотность, поэтому чтобы установить достоверность экспресс-метода, нельзя уходить от прямых измерений, по крайней мере, некоторых констант равновесия.

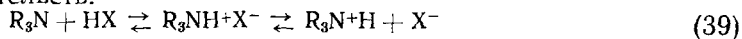
VIII. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Не будет преувеличением сказать, что, поскольку в реакциях общего типа (1) — (4) проявляются количественные закономерности, кинетические и термодинамические, эти закономерности мало зависят от типа рассматриваемой кислоты. Подобные явления обнаруживаются повсеместно. Что это должно быть так, часто бездоказательно предполагалось в прошлом. Все хорошо известные корреляционные уравнения (например, уравнения Бренстеда, Гамметта и Тафта) затрагивают тот или иной аспект уравнений (1) — (4). Очевидно, причина этого заложена в фундаментальной электронной общности реакций. Однако более подробно это можно объяснить с помощью квантовой механики — общего знаменателя, лежащего в основе явлений.

Достоинство определений Льюиса очевидно: они помогают связать вместе и, следовательно, дают возможность проникнуть вглубь громадного круга реакций. Более того, мы, как нам кажется, доказали, что, вопреки существующему мнению, отказ от определений кислот по Бренстеду не сопровождается никакими значительными количественными потерями. Когда после 1960 г. в оправдание раздельной трактовки протонных и неводородных кислот все еще утверждалось^{12, 16, 17}, что водород-

* Нельзя полностью согласиться с этим мнением^{21, 118–121} (Прим. ред. перевода).

ные кислоты: 1) не катализируют реакции частиц RCI и 2) кислотами являются только те, которые могут вступать в реакции общего типа (39), мы почувствовали, что пришло время вернуться к фактам и к общей переоценке доказательств.



Дополнение редакторов перевода

Настоящая статья, как и серия публикаций^{21, 25, 31, 32, 36, 45, 54, 55, 63–69}, поднимают на современном этапе вопрос о закономерностях кислотно-основного взаимодействия.

Если Сэтчеллы³⁶ и Гутман⁴⁵ делают упор на широкие закономерности в количественном поведении льюисовских и протонных кислот, то авторы концепции жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО)^{63–67} концентрируют внимание на фактах, зачастую нарушающих указанные закономерности. Нет оснований считать, что указанные точки зрения взаимно исключают друг друга: известно слишком много данных, свидетельствующих, что и общность и специфичность характерны для реакций кислотно-основного типа.

Равномерное понижение основности по отношению к протонным кислотам, донорам H -связи, BF_3 , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{CH}_3)_2$, AlX_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ в рядах $\text{N} > \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$, $\text{O} > \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ и $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ блестящее подтверждение основного вывода Сэтчеллов о параллелизме в поведении льюисовских и протонных кислот по отношению к какой-либо серии оснований. Однако уже BH_3 , MX_4 и галогены не укладываются в «сэтчелловские» закономерности^{11, 21, 95}.

Преимущественное сохранение последовательности в относительной кислотности^{21, 122–124} и основности²¹ соединений в разных средах — достаточно убедительное свидетельство независимости количественных закономерностей от природы растворителя (разд. — V, 1). Вместе с тем, не следует забывать²¹, что при переходе к неводным средам довольно часто происходят серьезные инверсии²¹. Такие аномалии обычно связываются со стерическими факторами^{21, 36}, различиями в способе связывания протона²¹ и сольватными эффектами^{21, 45, 125}.

Нельзя не согласиться с выводом Сэтчеллов (разд. Va), что природа основания сравнения должна мало влиять на последовательности в силе кислот. Однако при таких сравнениях особое внимание следует уделять подбору оснований. При этом необходим конкретный учет не только природы стандартного основания, но и свойств льюисовской кислоты: имеется в виду преимущественное «жестко-жесткое» или «мягко-мягкое» взаимодействие^{63–69}.

Видимо, еще более серьезные трудности возникают при сравнительной оценке донорных свойств различных оснований по стандартным кислотам Льюиса^{21, 25}.

Авторы многих работ^{11, 20, 21, 54, 126–131} не учитывают, что донорный центр в объектах сравнения должен находиться в одинаковых электронных и стерических условиях (быть одинакового типа, как пишут Сэтчеллы). Так, часто проводимые сравнения донорных свойств в ряду первичный — вторичный — третичный амины^{11, 21, 54}, алкиламины — пиридин^{20, 21, 126–131} не позволяют однозначно выделить фактор основности из-за различной пространственной доступности и гибридизации атомов азота. В этой связи хотелось бы отметить, что ряд азотсодержащих доноров с широко варьирующейся основностью ($\rho K_a = -2$ до $+8$) при одинаковом донорном центре позволяют создать азолы^{25, 132, 133} — пятичленные гетероароматические системы с атомом азота «пиридинового типа». Именно выполнение требования об одинаковых стерических и электронных условиях донорного центра приводит к четким последовательностям в отношении азолов к протонным и льюисовским кислотам в водных и неводных растворителях^{25, 132–134}.

Публикация Сэтчеллов достаточно четко доказывает общность всех классов соединений, именуемых кислотами и основаниями Льюиса. Тем не менее, не оспаривая достоинства определений Льюиса, мы считаем, что еще нет достаточных оснований для отказа от подчеркивания особой роли протона в изучении кислотно-основного взаимодействия^{12, 14, 15}.

Даже сам протон по-разному ведет себя в сильных кислотах и соединениях, образующих только водородные связи^{20, 21, 25, 112}. Еще большие различия по сравнению с протоном в отношении к стандартным основаниям проявляют льюисовские кислоты MX_n и, особенно, M^{n+} . Это положение прежде всего касается стерически затрудненных стандартных оснований (для H^+ структурный фактор практически не имеет значения); особенности же поведения MX_n и M^{n+} достаточно четко сконцентрированы в классификационных построениях Арланда — Чатта — Девиса⁶⁰, принципе ЖМКО^{63–90} и подходе Яцимирского³¹.

В заключение отметим, что мы существенно дополнили библиографию обзора, снабдив его советскими работами, переводными статьями и монографиями по рассматриваемой проблеме. Эти работы, однако, как и сам обзор Сэтчеллов, далеко не исчерпывают огромного конкретного материала по обсуждаемой теме, с которым более полно можно ознакомиться по ссылкам, приведенным в статьях^{31, 36, 70, 54, 63–69, 95, 132} и монографиях^{10–17, 21, 22, 37, 38, 41, 42, 45, 109, 118, 123–125}.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Lewis, Valence and Structure of Atoms and Molecules, Chem. Catalogue Co., Inc., New York, 1923; J. Franklin Inst., 226, 293 (1938).
2. W. F. Luder, S. Zuffanti, The Electronic Theory of Acids and Bases 2nd edn. 1961; В. Людер, С. Пуффанти, Электронная теория кислот и оснований, ИЛ, М., 1950.
3. A. F. O. Germann, J. Chem. Soc., 47, 2461 (1925).
4. J. N. Brönsted, Rec. trav. chim., 42, 718 (1923).
- 5.* J. N. Brönsted, Chem. Rev., 5, 231 (1928).
- 6.* J. N. Brönsted, Ztschr. angew. Chem., 43, 229 (1930).
7. T. M. Lowry, Chem. a. Ind., 42, 43 (1923).
- 8.* T. M. Lowry, Trans. Faraday Soc., 20, 13 (1924).
9. P. Walden, Salts, Acids and Bases: Electrolytes Stereochemistry, McGraw-Hill Book Co., Inc., N.-Y., 1929.
- 10.* Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967.
- 11.* Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
12. R. P. Bell, Acids and Bases, Methuen, London, 2nd edn, 1969.
13. R. P. Bell, Quart. Rev., 1, 113 (1947).
14. R. P. Bell, The Proton in Chemistry, Methuen, London, Ithaca, N.—Y., 1959.
15. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях в свете теории кислот и оснований. Изд. АН СССР, М., 1960.
16. M. M. Davis, Acid—Base Behavior in Aprotic Organic Solvents, Nat. Bur. Stand. (US), Monogr., 1968, No. 105.
17. The Chemistry of Non-aqueous Solvents, ed J. J. Lagowski, Academic Press, London, 1970, chap. 1.
- 18.* A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., 1949, 1293.
- 19.* О. Порогуч, J. Phys. Chem., 66, 915 (1962).
- 20.* Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, ИЛ, М., 1964.
- 21.* Э. М. Арнетт, в кн. Современные проблемы физической органической химии, ИЛ, М., 1967, стр. 195.
- 22.* В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в органической химии, «Химия», Л., 1968, стр. 217.
- 23.* Дж. Лаговский, Усп. химии, 40, 1814 (1971).
- 24.* Р. Бейтс, Определение рН, «Химия», М., 1972.
- 25.* А. Д. Гарновский, Докт. диссерт., Ростовский Госуниверситет, Ростов-на-Дону, 1972.
26. М. И. Усанович, ЖОХ, 9, 182 (1939); ДАН, 38, 437 (1940).
- 27.* М. И. Усанович, Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований, «Наука», Алма-Ата, 1970.
- 28.* V. Vagan, Chem. Listy, 62, 280 (1968).
- 29.* К. Дей, Д. Селбин, Теоретическая неорганическая химия, «Химия», М., 1971, стр. 323.
- 30.* К. Денеш, Титрование в неводных средах, «Мир», М., 1971.
- 31.* К. Б. Яцимирский, Теорет. и экспер. химия, 6, 462 (1970).
- 32.* А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, «Химия», М.—Л., 1966.
33. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 74, 817 (1952).
34. R. E. Rundle, Rec. chem. Progr., 23, 195 (1962).
35. R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc., 85, 112 (1963).
36. D. P. N. Satchell, R. S. Satchell, Chem. Rev., 69, 251 (1969).
37. R. Foster, Organic Charge-Transfer Complexes, Academic Press, London, 1969.
- 38.* К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связи, «Мир», М., 1964.
39. T. F. Bolles, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 88, 3921 (1966).
- 40.* Ф. Россотти, в кн. Современная химия координационных соединений, ИЛ, М., 1963, стр. 13.
- 41.* Ф. Россотти, Х. Россотти, Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, «Мир», М., 1965.
- 42.* Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», М.—Л., 1964.
- 43.* Дж. Дж. Христенсен, Р. М. Изатт, в кн. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений, «Мир», М., 1970, стр. 13.
- 44.* А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Кислотно-основное титрование в неводных растворах, «Химия», М., 1967.

* Ссылки, отмеченные звездочкой, добавлены при редактировании перевода.

- 45.* В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», М., 1971.
46. T. F. Bolles, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3921 (1966).
47. D. P. Stevenson, G. M. Coppinger, Там же, **84**, 149 (1962).
- 48.* Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер, Теория валентности, «Мир», М., 1968, стр. 345.
49. Friedel-Crafts and Related Reactions, ed. G. A. Olah, Intersc. Publ., N. Y., 1963, vol. I—IV.
- 50.* H. Irving R. I. P. Williams, Nature, **162**, 746 (1948).
51. H. M. Irving, R. I. P. Williams, J. Chem. Soc., **1953**, 3192.
52. M. Misono, E. Ochiai, Y. Saito, Y. Yoneda, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2685 (1967).
- 53.* См.³⁸, стр. 139.
- 54.* В. С. Шмидт, Э. А. Межов, Усп. химии, **34**, 1388 (1965).
- 55.* Е. Н. Гурьянова, Там же, **37**, 1981 (1968).
56. F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Int. Publ., London, 1962.
- 57.* См.²⁹, стр. 283.
58. A. Mohammad, D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., (B), **1966**, 527.
59. F. Gibbert, D. P. N. Satchell, Там же, (B), **1968**, 573.
60. S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davis, Quart. Rev., **12**, 265 (1958).
- 61*. А. Перрин, Органические аналитические реагенты, «Мир», М., 1967, стр. 58.
- 62*. См.⁴⁰, стр. 56.
63. R. G. Pearson, Science, **151**, 172 (1966).
- 64*. R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3533 (1963).
- 65*. Р. Пирсон, Дж. Зонгстадт, Усп. химии, **38**, 1223 (1969).
- 66*. Р. Пирсон, Там же, **40**, 1259 (1971).
- 67*. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1971, стр. 27, 105.
- 68*. С. А. Шевелев, Усп. химии, **39**, 1773 (1970).
- 69*. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, С. Б. Булгаревич, Усп. химии, **41**, 648 (1972).
- 70*. G. Klopman, J. Am. Chem. Soc., **90**, 223 (1968).
- 71*. J. Bertran, O. Chalvet, R. Daudel, T. F. W. McKillop, G. H. Schmidt, Tetrahedron, **26**, 339 (1970).
- 72*. J. Chatt, Nature, **117**, 852 (1956).
- 73*. J. Chatt, J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 515 (1958).
74. D. P. N. Satchell, R. S. Satchell, Trans. Faraday Soc., **61**, 1118 (1965).
75. R. S. Satchell, J. Chem. Soc., (B), **1967**, 11088.
76. R. S. Satchell, D. P. N. Satchell, Chem. Commun., **1969**, 110.
77. D. P. N. Satchell, J. R. Wardell, J. Chem. Soc., **1964**, 4296.
78. D. Gurka, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4794 (1969).
79. R. W. Taft, D. Gurka, L. Joris, P. R. Schleyer, K. W. Rakshys, Там же, **91**, 4801 (1969).
80. W. Gordy, J. Chem. Phys., **9**, 215 (1941).
81. E. M. Arnett, Progr. Phys. Org. Chem., **1**, 223 (1963); Русск. перев. см.²¹
82. F. G. A. Stone, Chem. Rev., **58**, 101 (1958).
83. H. C. Brown, J. Chem. Soc., **1956**, 1248.
84. D. P. N. Satchell, J. L. Wardell, Там же, **1964**, 4134.
85. D. P. N. Satchell, J. L. Wardell, Trans. Faraday Soc., **61**, 1132 (1965).
86. A. Mohammed, D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., (B), **1967**, 726.
87. J. J. Muher, K. E. Russel, Canad. J. Chem., **42**, 1555 (1964).
88. P. R. Hammond, R. R. Lake, Chem. Commun., **1968**, 987.
89. J. L. Wardell, Ph. D. Thesis (London), 1965.
90. D. P. N. Satchell, J. R. Wardell, Trans. Faraday Soc., **61**, 1127 (1965).
91. M. M. Jones, Ligand Reactivity and Catalysis, Acad. Press, N. Y., 1968.
- 92*. Ю. Н. Кукушкин, Усп. химии, **39**, 361 (1970).
- 93*. О. А. Осипов, Полярные свойства координационных соединений и растворов, Изд. Ростовского н/Д Государственного университета, Ростов-на-Дону, 1963.
- 94*. О. А. Осипов, А. Д. Гарновский, В. И. Минкин, Ж. структ. химии, **8**, 913 (1967).
- 95*. Е. Н. Гурьянова, Усп. химии, **37**, 1981 (1968).
96. О. Ф. Боберов, В. Н. Толмачев, В. Ф. Лаврушин, ДАН УССР, **1966**, 1315.
97. L. Sacconi, G. Lombardo, P. Paoletti, J. Chem. Soc., **1958**, 848.
98. W. J. McKinney, M. K. Wong, A. I. Попов, Inorg. Chem., **7**, 1001 (1968).
99. L. G. Sillen, A. E. Martell, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Chem. Soc., Special Publication № 17, London, 1964.

100. J. G. Jones, J. B. Poole, I. C. Tomkinson, P. J. Williams, J. Chem. Soc., **1958**, 2001.
101. Y. T. Chen, Ztschr. phys. Chem., (Leipzig), **220**, 231 (1962).
102. R. J. Bruchlman, F. H. Verhock, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1401 (1948).
103. W. J. Peard, R. T. Pilaum, Там же, **80**, 1593 (1958).
104. R. P. Bell, E. Gelles, Proc. Roy. Soc., **A210**, 310 (1952).
105. Н. А. Измайлов, ЖФХ, **30**, 2164 (1956).
106. V. Gold, в кн. Progress in Stereochemistry, ed. P. B. D. de la Mare, W. Klyne, Butterworths, London, 1962, vol. 3, p. 169.
107. J. J. Weise, J. Chem. Phys., **41**, 1120 (1964).
108. M. Eigen, Angew. Chem. Internat. Edn., **3**, 1 (1964).
- 109*. Катионная полимеризация, под ред. П. Плева, «Мир», М., 1966.
110. F. R. Jensen, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3039 (1958).
111. R. M. Evans, R. S. Satchell, J. Chem. Soc., (B), **1970**, 1667.
112. H. P. Benetto, R. Bulmer, E. F. Caldin, в кн. Hydrogen-Bonded Solvent Systems, ed. A. K. Covington, P. Jones, Taylor and Francis, Ltd., London, 1968, стр. 335.
113. M. L. Bender, в кн. Advances in Chemistry Series, Am. Chem. Soc., Washington, **963**, № 37.
114. J. E. Prue, J. Chem. Soc., **1952**, 2331.
115. E. Gelles, A. Sabama, Там же, **1958**, 3683.
116. E. M. Kosover, Progr. Phys. Org. Chem., **3**, 81 (1963).
117. A. Mohammad, R. S. Satchell, D. P. N. Satchell, J. Chem. Soc., (B), **1967**, 723.
- 118*. Ф. Коттон, см.⁴⁰, стр. 355.
- 119*. Д. С. Быстров, К. Б. Назаров, ДАН **148**, 1335 (1963).
- 120*. См.⁴², стр. 155.
- 121*. Ю. С. Варшавский, Л. Г. Маширов, Д. Н. Суглобов, в кн. Колебательные спектры в неорганической химии, «Наука», М., 1971, стр. 29.
- 122*. C. D. Ritchie, в кн. Solute-Solvent Interactions, J. F. Coetzee, C. D. Ritchie, Marcel Dekker, New York — London, стр. 219.
- 123*. J. F. Coetzee, Progr. Phys. Organ. Chem., **4**, 45 (1967).
- 124*. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», М., 1972, стр. 340.
- 125*. H. Schneider, см.¹²², стр. 301.
- 126*. А. Е. Луцкий, В. В. Преждо, Л. А. Федорова, М. Г. Воронков, ЖОХ, **39**, 312 (1969); **40**, 870 (1970).
- 127*. А. Е. Луцкий, В. В. Преждо, Л. А. Федорова, И. И. Меньшова, Укр. хим. ж., **37**, 1256 (1971).
- 128*. H. Suhr, J. Molec. Struct., **1**, 295 (1968).
- 129*. M. S. Mozari, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4086 (1970).
- 130*. C. Richtfus, Th. Zeegers-Huyskens, J. Molec. Struct., **9**, 343 (1971).
- 131*. С. Ф. Бурейко, Г. С. Денисов, Ж. прикл. спектр., **14**, 276 (1971).
- 132*. Р. И. Никитина, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Ю. В. Колодяжный, ЖОХ, **42**, 198, 2737 (1972).
- 133*. В. И. Минкин, В. А. Брень, А. Д. Гарновский, Р. И. Никитина, Хим. гетероцикл. соед., **1972**, 552.
- 134* А. Д. Гарновский, Автореф. докт. диссерт., Ростовский Госуниверситет, Ростов-на-Дону, 1972.

Химические отделения Королевского колледжа
и колледжа королевы Елизаветы
Лондонского Университета