

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ — 1979 г.

ТОМ XLVIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124.7

НОВОЕ В ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ *

М. И. Кабачник

Статья посвящена обзору литературных данных о кислотно-основных свойствах органических веществ в газовой фазе. Рассматривается сродство оснований к протону (РА) как энтальпия газовой реакции $M+H^+ \rightarrow MH^+$, взятая с обратным знаком, и основность оснований (GB) как изменение стандартной свободной энергии этой реакции (тоже с обратным знаком). Соответственно кислотность в газовой фазе рассматривается как энтальпия реакции $AH \rightarrow A^- + H^+$ или как изменение стандартной свободной энергии этой реакции.

Рассмотрена зависимость основности и кислотности в газовой фазе от строения молекул оснований и кислот; обсуждены несоответствия между наблюдаемыми фактами и классической, электронной трактовкой на основе индуктивных и мезомерных эффектов групп. Уделено внимание изменению кислотно-основных свойств органических молекул при переходе от газовой к жидкой фазе и рассмотрены энергетические эффекты сольватации молекул и ионов.

Библиография — 78 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1523
II. Принципы экспериментальных методов	1526
III. Основность в газовой фазе	1529
IV. Соотношение основностей в газовой и в жидкой фазе	1534
V. Кислотность в газовой фазе	1540
VI. Заключение	1546

I. ВВЕДЕНИЕ

Современная электронная теория органической химии, возникавшая в начале 30-х годов на базе классической теории химического строения, оперирует электронным описанием строения молекул и их реакционной способности¹.

Описание строения имеет два источника и, соответственно, два языка. Первый — это теория электронных эффектов (индукционных и мезомерных), построенная усилиями, главным образом, английской химической школы; второй — это квантовая химия. Установление хорошего соответствия этих двух систем описания явилось величайшим достижением теоретической органической химии.

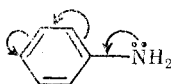
Электронная теория реакционной способности не достигла такого хорошего уровня. Лучше обстоит дело в теории радикальных реакций. Индексы свободной валентности и энергия гомолитического

* Доклад на Ученом совете ИНЭОС АН СССР 8.IX.1978 г.

разрыва связи могут быть рассчитаны теоретически и положены в основу рассмотрения. В теории ионных реакций важную роль имеет фундаментальный принцип: «нуклеофильное реагирует с электрофильным». Хотя этот принцип знает исключения, однако в подавляющем большинстве случаев он хорошо работает. Поэтому важной задачей теории стало установление степени нуклеофильности или электрофильности молекул, их фрагментов и комплексов. Эта степень не адекватна распределению эффективных зарядов на атомах, которое поддается теоретическому расчету. Поэтому здесь приходится прибегать к помощи гипотез и соображений, построенных на основе так называемого здравого смысла. Они кажутся нам сами собою разумеющимися, хотя на самом деле часто достаточно сомнительны. По сути дела эти гипотезы и соображения бездоказательно принимались за единственно возможный перевод известных закономерностей классической теории химического строения на язык электронной теории. Поскольку не возникало сомнений в том, что классическая теория адекватно описывает объективную реальность, эти гипотезы получали видимость обоснования.

В особенности сказанное относится к кислотно-основным свойствам веществ, т. е. к реакциям переноса протона. Эти реакции являются простейшей иллюстрацией принципа «нуклеофильное соединяется с электрофильным». Поэтому именно им посвящено дальнейшее изложение, которое будет начато с некоторых примеров общеизвестных фактов и их объяснений, к которым мы привыкли и не задумываемся над возможностью их ревизии.

Первый пример. Известный с давних пор факт уменьшения основности аммиака при последовательном введении фенильных групп, т. е. ряд $\text{NH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 > (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} > (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, всегда объяснялся таким образом, что в анилине неподеленная пара электронов частично передана в кольцо (+*M*-эффект):



Мезомерная стабилизация основания и частичный положительный заряд на азоте — вот причина понижения основности анилина по сравнению с аммиаком, где этих эффектов нет. В дифенилаmine, имеющем два фенильных кольца, — этот эффект сильнее, а трифениламин, как известно, совсем не основание. Кажется, достаточно убедительно и ясно!? Впрочем, совсем не так ясно, почему резонансный эффект в молекуле анилина должен так сильно понизить сродство молекулы к протону, чтобы анилин как основание стал существенно слабее аммиака.

Второй пример. Хорошо известно, что пиридин гораздо более слабое основание, чем аммиак и жирные амины. Пониженная основность пиридина была объяснена характером гибридизации неподеленной пары электронов атома азота. Ее гибридная орбиталь имеет больший *s*-характер, чем в аммиаке и в аминах. В пиридине гибридизация sp^2 , а в аммиаке и аминах sp^3 . А так как *s*-электроны более прочно связаны с ядром атома, основность понижается с увеличением *s*-составляющей¹. Тоже как будто логично. Впрочем, тоже не совсем! Почему можно полагать, что более прочная связь неподеленной пары с ядром одна только может вызвать существенно меньшее сродство молекулы к протону? Ведь присоединение протона к двум сравниваемым молекулам приводит к глубоким и разным изменениям всей их энергетики, от которых, в первую очередь, зависит величина относительного срод-

ства к протону! Это до последнего времени во внимание не принималось.

Третий пример. Введение в аммиак метильных (и вообще алкильных) групп в ряду $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ приводит к повышению основности, которое мы хорошо объясняем $+I$ -эффектом, т. е. положительным индукционным эффектом метильных групп. Однако при переходе от диметиламина к триметиламину основность понижается: $(\text{CH}_3)_2\text{NH} > (\text{CH}_3)_3\text{N}$ ($pK_{a(\text{H}_2\text{O})}$ равно 10,77 и 9,80 соответственно). Для объяснения этой аномалии Браун предложил свою гипотезу B -напряжения². Позже, уже под влиянием современных идей, Кондон объяснил ее изменением сольватации³. Так или иначе, но были введены специальные дополнительные гипотезы, целью которых было спасение априорного представления об определяющей роли $+I$ -эффекта метильных групп.

Четвертый пример. Кислотность спиртов. Мы привыкли, что триметилкарбинол как кислота несравненно слабее этилового спирта. По кислотности спирты располагаются в ряды⁴: $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} > (\text{CH}_3)_3\text{COH}$; $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} > \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ Эти ряды без натяжек мы объясняем индукционным $+I$ -эффектом алкильных групп. Четко и ясно! Как будто так!?

Точно так же $+I$ -эффектом мы объясняем ход изменения кислотности карбоновых кислот (в скобках даны значения $pK_{a(\text{H}_2\text{O})}$): HCOOH (3,75) $>$ CH_3COOH (4,76) $>$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (4,87) $>$ $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (4,82) \geq $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ (4,86) \geq $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ (4,86), а $-I$ -эффектом — изменение силы галогенуксусных кислот: FCH_2COOH (2,57) $>$ ClCH_2COOH (2,86) $>$ BrCH_2COOH (2,90), памятуя, что по электроотрицательности галогены располагаются в известный ряд: F (4,0) $>$ Cl (3,0) $>$ Br (2,8).

Приведенные факты, число которых можно легко умножить, казалось, достаточно хорошо трактуются теорией. Если бы мы в этом не были уверены, то не рассказывали бы этого студентам. И беда заключается не в том, что наши рассуждения недостаточно логичны. Беда в том, что многие факты, которые мы так удачно смогли объяснить, на самом деле (в том контексте, в котором они трактуются) просто неверны. И, значит, наши объяснения тоже неверны.

Забегая вперед, скажу, что эта ошибка проистекла из того, что безукоризненно верные результаты измерения кислотности или основности в жидкой фазе всегда относили только к самим молекулам исследуемого вещества. А на самом деле эти данные следует относить к системе, составленной из молекул исследуемого вещества и окружающих молекул среды. А у самих молекул вещества — вне среды — кислотно-основные свойства часто совсем другие.

Несоответствие наших объяснений и самих объясняемых сведений действительно положению вещей выяснилось с развитием масс-спектрологии высокого давления и — несколько позже — спектроскопии ионциклотронного резонанса. Эти методы дали возможность изучать свойства молекул в газовой фазе, т. е. тогда, когда они не искажены влиянием окружающих молекул. Именно свойства молекул в газовой, а не в жидкой фазе и следует соотносить с их электронным строением, с различными электронными эффектами в них и т. д.; в жидкой фазе искажения, вызываемые окружением, могут быть очень велики.

Здесь я должен специально оговориться, что ниже речь будет идти не об одной какой-либо работе или даже не о нескольких работах, а о большом числе исследований разных авторов. Таким образом ниже излагаются данные, в настоящее время твердо установленные. И теперь уже появились обзоры новых результатов, например обзоры Агами⁵, Тафта⁶ и Кебарле⁷.

II. ПРИНЦИПЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ

В масс-спектрометрии высокого давления⁸⁻¹¹ применяется вакуум $\sim 10-10^{-4}$ мм рт. ст. Так как ионы в газовой фазе нестабильны (быстро гибнут в результате рекомбинации или разрядки на стенке), они должны непрерывно создаваться действием радиации. Аппаратура должна быть сконструирована таким образом, чтобы дать возможность в течение ограниченного времени жизни ионов наблюдать взаимодействие ионов с молекулами, приводящее к ион-молекулярному равновесию.

Прямой масс-спектрометрический метод измерения сродства молекулы M к протону заключается в измерении потенциала появления иона MH^+ , как фрагмента деградации другой молекулы. Зная потенциал появления иона, можно рассчитать энтальпию его образования, т. е. $\Delta H^0(MH^+)$, а из нее — сродство к протону PA (*Proton Affinity*)

$$PA = \Delta H^0(H^+) + \Delta H^0(M) - \Delta H^0(MH^+)$$

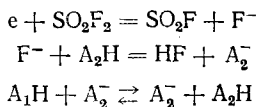
Энтальпия образования ионов водорода рассчитывается из потенциала ионизации атомарного водорода; энтальпия образования молекул M — из термохимических данных. Таким образом, можно рассчитать сродство молекул M к протону.

Метод принадлежит к числу немногих, дающих абсолютные результаты. Его недостатком является часто встречающаяся трудность отнесения пиков к определенному иону и невозможность иногда получить заведомо данную протонированную частицу MH^+ определенного строения^{12, 13}.

Вскоре после первых публикаций в этой области^{14, 15} были разработаны различные методы определения относительной основности молекул в газовой фазе при помощи масс-спектрометрии высокого давления. Во всех случаях в реакционную ячейку помещают смесь газов M_1 и M_2 . Положительные ионы генерируют методом электронного удара и измеряют тем или иным способом отношение концентраций ионов M_1H^+ и M_2H^+ . По полученным данным вычисляют константу равновесия и стандартную свободную энергию:

$$\begin{aligned} M_1H^+ + M_2 &\rightleftharpoons M_1 + M_2H^+ \\ K &= [M_2H^+] \cdot [M_1] / [M_1H^+] \cdot [M_2] \\ -\Delta G^0 &= RT \ln K \end{aligned}$$

Для определения относительной кислотности органических кислот A_1H и A_2H в газовой фазе методом масс-спектрометрии высокого давления применяют некоторые специальные приемы генерирования отрицательных ионов. В качестве примера приведем определение относительной кислотности двух бензойных кислот, разработанное в университете Альберта в Канаде⁷. В камере облучают пучком электронов (e) газовую смесь, состоящую из газа-носителя — метана (5 мм рт. ст.), более слабой кислоты A_2H (0,050 мм рт. ст.) и меньшего количества более сильной кислоты A_1H ; к смеси прибавляют для образования отрицательных ионов SO_2F_2 (0,1 мм рт. ст.). Происходят следующие главные реакции:



Захват электрона фтористым сульфуром экзотермичен, так как сродство фтора к электрону больше, чем энергия диссоциации связи

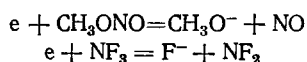
$F-SO_2F$. Реакция фтор-аниона с A_2H практически необратима, так как бензойные кислоты в газовой фазе намного сильнее, чем HF .

Образовавшуюся газовую смесь непрерывно «вытягивают» быстродействующим вакуум-насосом в камеру масс-спектрометра, в которой поддерживается высокий вакуум, и далее производят обычное сепарирование по массам. Таким образом находят отношение равновесных концентраций ионов A_2^- и A_1^- , находят константу равновесия:

$$K = [A_1^-] \cdot [A_2H] / [A_2^-] \cdot [A_1H].$$

Зная K , вычисляют свободную энергию переноса протона ΔG° .

Для генерирования отрицательных ионов в газовой фазе часто используют реакцию радиолитического метилнитрита или NF_3 ²⁴:

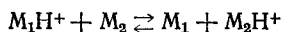


Принцип спектроскопии ион-циклотронного резонанса заключается в следующем^{16,17}. Ион MH^+ с зарядом q_1 и массой m_1 , попадающий в однородное магнитное поле H циклотрона, начинает двигаться по круговой орбите радиуса r_1 со скоростью v_1 и угловой частотой ω_1 :

$$\omega_1 = v_1/r_1 = q_1H/m_1c.$$

При наложении переменного электрического поля E_1 , обладающего частотой ω , может наступить явление резонанса, если $\omega = \omega_1$. Тогда энергия электрического поля поглотится, а ионы MH^+ получат дополнительную кинетическую энергию. Поглощение энергии электрического поля отразится на экране осциллографа (развертка по шкале частот ω) пиком поглощения.

Для определения относительного сродства к протону методом двойного резонанса в ячейке ион-циклотронного спектрографа генерируют тем или иным способом ионы M_1H^+ , которые далее взаимодействуют с молекулами M_2 :



При наложении двух переменных электрических полей E_1 и E_2 , частоты которых соответствуют угловым скоростям ω_1 и ω_2 ($\omega_2 = q_2H/m_2c$), на экране осциллографа возникают два сигнала. По этим двум сигналам, пользуясь определенными приемами, можно рассчитать сродство к протону молекул M_2 относительно молекул M_1 .

Разработан и успешно применяется ряд вариантов метода ион-циклотронного резонанса, в том числе высокоэффективный импульсный метод¹⁸⁻²³. Во всех случаях работают при низком давлении ($p \leq 10^{-4}$ мм рт. ст.) и только при комнатной температуре. Однако метод дает возможность определять относительные концентрации ионов *in situ* и характеризуется высокой точностью (см.²¹).

Основность в газовой фазе часто выражают сродством молекулы M к протону, т. е. энтальпией реакции $M + H^+ \rightarrow MH^+$, взятой с обратным знаком: $PA = -\Delta H^\circ(MH^+)$ ккал/моль. Кислотность в газовой фазе выражают энтальпией реакции $AH \rightarrow A^- + H^+$, тоже в ккал/моль. Чем выше численное значение сродства к протону, тем сильнее основание и, соответственно, тем слабее кислота. Строго говоря, отрицательная энтальпия реакции $M + H^+ \rightarrow MH^+$ выражает не основность, а именно сродство к протону. Основность GB (Gase Basicity) выражается изменением стандартной свободной энергии этой реакции (тоже взятой с отрицательным знаком). Но практически эти величины равны или почти равны, так как энтропийный вклад здесь очень мал. Дело в том, что боль-

шинство приводимых в литературе данных получено в относительных измерениях. Так как реакции переноса протона практически изоэнтропийны (свободные энергии не зависят от температуры), энтальпии измеряемых равновесий равны (почти равны) свободным энергиям. Энтропийный член здесь обычно не превышает 2 э. е., что при 298 К составляет 0,6 ккал/моль, т. е. часто лежит в пределах ошибок измерения.

В большинстве относительных измерений в качестве эталона используется аммиак, т. е. в эксперименте измеряется константа равновесия переноса протона: $\text{NH}_4^+ + \text{M} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{MH}^+$, по которой вычисляют свободную энергию переноса протона ($-\delta\Delta G^0$, ккал/моль) или равную ей энтальпию переноса протона ($-\delta\Delta H^0$, ккал/моль).

Для того чтобы по этим данным вычислить величины, характеризующие равновесие $\text{M} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MH}^+$, а именно основность молекул $GB(\text{M}) = -\Delta G^0$ или их сродство к протону $PA(\text{M}) = -\Delta H^0$, необходимо знать величины основности и сродства к протону аммиака, т. е. величины $-\Delta G^0$ и $-\Delta H^0$ для равновесия: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$. Эти величины многократно проверялись и было установлено, что при 298 К они составляют: $GB(\text{NH}_3) = -\Delta G^0 = 198 \pm 3$ ккал/моль и $PA(\text{NH}_3) = -\Delta H^0 = 207 \pm 3$ ккал/моль^{8,9}. Энтропийный член $T\Delta S^0$ включает поправку на изменение симметрии при протонировании (для аммиака $\Delta S^0_{\text{симм}} = 0,82$ э. е.) и на поступательную энтропию иона $\text{H}^+[\Delta S^0(\text{H}^+) = 26,1 \text{ э. е.}]^{25*}$.

Таким образом, приведенные в литературе величины основности молекул М представляют собой $GB(\text{M}) = -\Delta G^0 = -\delta\Delta G^0 + 198$ ккал/моль, а величины сродства к протону молекул М — $PA(\text{M}) = -\Delta H^0 = -\delta\Delta H^0 + 207$ ккал/моль. Естественно, что эти величины различаются примерно на 9 ккал/моль.

Наконец, необходимо отметить, что оба метода — и масс-спектрометрия высокого давления, и спектроскопия ион-циклотронного резонанса — основаны на определении ионов MH^+ или A^- по их массам. Вопрос о строении иона (месте протонирования) должен решаться независимо и другими методами, например методом изотопного замещения.

Вся эта область развилась сравнительно недавно. Первые пионерские работы конца 50-х — начала 60-х гг. принадлежат Тальрозе¹⁴. С 1965 г., после работ Мунсона¹⁵, началось быстрое развитие области. В настоящее время можно назвать пять основных центров исследований реакций переноса протона в газовой фазе:

1. Группа Кебарле^{7, 10, 24, 27-31} в университете Альберта в Адмонтоне (Канада). Здесь применяют технику масс-спектрометрии высокого давления (~ 1 мм рт. ст.); опыты проводят при 600 К (при этой температуре удается избежать образования высших агрегатов, которое немигнимо при данном давлении и комнатной температуре). Группа изучает основность и кислотность органических соединений в газовой фазе, а также исследует продукты присоединения нейтральных молекул к газовым ионам, которые рассматриваются как модель «супермолекул» — сольватированных молекул в жидкой фазе.

2. Боуэрс и Ауэ с сотр.^{21, 23, 32} в университете Калифорнии в Санта Барбаре. Они используют технику ион-циклотронного резонанса при

* Есть новые сведения о более точном значении $-\Delta H^0(\text{NH}_3) = 202$ ккал/моль²⁶. Если эти данные подтвердятся, то все численные значения относительных термодинамических параметров, отнесенных к аммиаку как к стандартному веществу, изменятся на 5 ккал/моль.

изменяемом давлении. Эксперимент проводят при комнатной температуре и умеренном давлении ($\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.). Авторы изучают относительную основность органических соединений в газовой фазе и соотношение между газофазной и жидкофазной основностью.

3. Группа Мак-Ивера с сотр.^{18, 20, 22, 33-37} в университете Калифорнии в г. Ирвин; группа использует импульсную методику ион-циклотронного резонанса, пригодную для точных измерений при комнатной температуре и низком давлении ($\sim 10^{-6}$ мм рт. ст.). Изучаются как основные, так и кислотные свойства молекул в газовой фазе. При обсуждении полученных результатов в связи со строением молекул и в сравнении с кислотно-основными свойствами в жидкой фазе авторы кооперируются с Тафтом, известным специалистом по корреляционному анализу органических реакций, и с Арнэттом — специалистом по теории растворов.

4. Бошан с сотр.^{19, 38} в Калифорнийском технологическом институте (г. Пасадена) применяют для изучения основности органических веществ метод ион-циклотронного резонанса при низком давлении ($\sim 10^{-6}$ мм рт. ст.) и комнатной температуре.

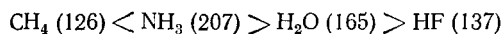
5. Бом с сотр.^{11, 39} в Йоркском университете, Онтарио (Канада) применяют струевую методику для измерения констант скорости и равновесия переноса протона при комнатной температуре.

Группы Мак-Ивера, Бошана, Боуэrsa и Ауэ достигли высокой точности измерений (± 2 ккал/моль).

III. ОСНОВНОСТЬ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

1. Основность в газовой фазе некоторых простейших молекул^{9, 41}

Из гидридов элементов наибольшим сродством к протону обладает аммиак: $PA = 207 \pm 3$ ккал/моль⁹. В первом периоде периодической системы наименьшей основностью обладает, естественно, метан*, так что можно написать ряд (в скобках приведены значения сродства к протону):



Во втором периоде максимум сродства к протону — у фосфористого водорода: $SiH_4 (146) < PH_3 (186) > H_2S (170) > HCl (141)$.

В ряду галогенов основность гидридов повышается от HF к HI:



2. Основность аминов в газовой фазе**

а). Ароматические и гетероциклические амины

В отличие от всех измерений в жидкой фазе, в газовой фазе анилин оказался более сильным основанием, чем аммиак, лишь очень немного уступающим по силе метиламину. Дифениламин оказался еще более сильным основанием, примерно равным метиламину, а трифениламин — самым сильным из них, превосходящим по силе метиламин⁴¹. Все наоборот! (табл. 1). Как видно из табл. 1, сродство к протону анилина в газовой фазе на 8,9 ккал/моль больше, чем сродство аммиака. По данным других авторов⁴², относительная основность анилина в газовой фазе, т. е. свободная энергия реакции переноса протона: $NH_4^+ +$

* Первое измерение сродства метана к протону было проведено Тальрозе⁴⁰ в 1958 г. Полученная величина $PA = 122$ ккал/моль близка к современным данным.

** Приводимые ниже численные значения сродства к протону отнесены к аммиаку как стандарту [$PA(NH_3) = 207 \pm 3$ ккал/моль].

ТАБЛИЦА 1

Основность некоторых ароматических аминов и аммиака
в газовой фазе и в воде ⁴¹

Основность	NH ₃	C ₆ H ₅ NH ₂	(C ₆ H ₅) ₂ NH	(C ₆ H ₅) ₃ N
РА, ккал/моль	207	215,9 ²⁹	~218	225 > РА > 218*
pK _a (H ₂ O)	9,27	4,58	0,9	<0

* Оценено нами по данным ⁴¹.

ТАБЛИЦА 2

Основность метиланилинов в газовой фазе и в воде ^{29, 30}

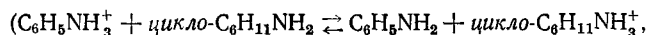
Основность	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₅ NHCH ₃	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂
РА, ккал/моль	215,9	222,1	228,7
pK _a (H ₂ O)	4,58	4,85	5,06

+C₆H₅NH₂ ⇌ NH₃ + C₆H₅NH₃⁺, несколько меньше — $\delta\Delta G^0 = 6,70$ ккал/моль⁶. Но и по этим данным анилин существенно превосходит аммиак по основности.

Уже Дзидик ⁴¹, впервые наблюдавший это явление, писал, что полученные им результаты требуют пересмотра наших представлений о мезомерном эффекте. В действительности, видимо, необходимо пересмотреть не представление о мезомерном эффекте, а представление о его участии в формировании основности молекул.

Интересно, что основность N-алкилзамещенных производных анилина в газовой фазе возрастает с увеличением степени замещения атомов водорода при азоте, аналогично тому, как возрастает основность в жидкой среде. В табл. 2 в качестве примера приведены данные для метиланилинов ^{29, 30}. Соотношения величин здесь, как видно, в отличие от предыдущих — обычные.





Обычным образом изменяется также основность анилина при его гидрировании. Как видно из табл. 3, основность циклогексиламина выше основности анилина и в газовой фазе, и в воде ^{6, 30}. По Тафту с сотр. ^{6, 42} свободная энергия реакции переноса протона от иона анилинния к циклогексилмину



измеренная методом ион-циклотронного резонанса, составляет — $\delta\Delta G^0 = 9,6$ ккал/моль. Совсем неожиданным оказался ряд основности гетероциклических оснований (табл. 4). В воде и в любой другой жидкой среде пиридин несравненно слабее аммиака, не говоря уже о метиламине. А в газовой фазе и, следовательно, сам по себе, по «внутриприусущей основности», он гораздо сильнее аммиака (на 18,9 ккал/моль) и подобен диметиламину. Таким образом, объяснение меньшей основности пиридина по сравнению с аммиаком, основанное на типе гибридизации неподеленной пары электронов азота в пиридине, повисает в воздухе: сам по себе пиридин основание более сильное, чем аммиак.

ТАБЛИЦА 4

Основность некоторых гетероциклических оснований в газовой фазе и в воде

Основность	NH ₃				
РА, ккал/моль ³⁰	207	214,15	225,6	228,7	231,5 ²¹
$-\delta\Delta H^0$ ($-\Delta H^0_{\text{NH}_3} = 0$) ³⁰	0	7,1	18,0	21,7	230,1
GB, ккал/моль ²⁶	198	205	216,9	220,4	221,5
pK _a (H ₂ O)	9,27	-0,27	5,23	11,27	11,22

Вместе с тем было изучено влияние γ -заместителей в пиридиновом кольце на основность в газовой фазе. Между данными для газовой фазы и для воды наблюдается хорошая линейная корреляция с константами σ_I и σ_R^+ ⁴³:

$$[\Delta H^0/\Delta H^0_0]^* = 16,7\sigma_I + 10,3\sigma_R^+ \text{ (в газовой фазе);}$$

$$\lg (K/K_0) = 5,15\sigma_I + 2,69\sigma_R^+ \text{ (в воде).}$$

Следует отметить, что основность в газовой фазе гораздо более чувствительна к изменению параметров σ , т. е. к влиянию заместителей, чем основность в воде. Вода как среда для кислотно-основных равновесий обладает по сравнению с газовой фазой резко выраженным нивелирующим действием.

Таким образом, влияние заместителей в пиридиновом кольце на основность и в газовой фазе, и в жидкости следует уравнению Гамметта, и как будто здесь все обстоит без аномалий. Существенно отметить, что квантовохимический расчет по методу CNDO/2 тоже дает согласующийся результат. Недавно Ауэ с сотр.⁴⁴ распространили эту корреляцию (с небольшими исключениями) на замещенные производные пиридина во всех трех — α -, β - и γ -положениях.

б) Алифатические амины^{15, 23, 30, 32, 33, 45}

Аминам посвящено очень много работ. По мере вхождения алкильных групп в молекулу аммиака наблюдается монотонное повышение основности в газовой фазе без каких бы то ни было отклонений для

ТАБЛИЦА 5

Основность первичных, вторичных и третичных алифатических аминов в газовой фазе и в воде

Основность	NH ₃	CH ₃ NH ₂	(CH ₃) ₂ NH	(CH ₃) ₃ N	C ₂ H ₅ NH ₂	(C ₂ H ₅) ₂ NH	(C ₂ H ₅) ₃ N
РА, ккал/моль	207	218,4	224,9	229,1	221,1	230,1	235,8
В, ккал/моль ²⁶	198	210,0	216,6	220,8	213,0	221,2	227,7
pK _a (H ₂ O)	9,27	10,62	10,77	9,80	10,63	10,93	10,87

третичных аминов (табл. 5). Основность в газовой фазе возрастает и при росте нормальной цепи амина (табл. 6). Впрочем, как видно, начиная с C₃—C₄, имеет место выраженное затухание роста основности в газовой фазе. Что же касается воды, то в ней все первичные амины, в пределах ошибки опыта, имеют одинаковую основность.

*В единицах $\log K$

ТАБЛИЦА 6

Зависимость основности алифатических аминов от длины нормальной цепи в газовой фазе и в воде

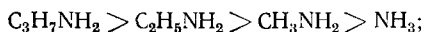
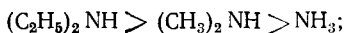
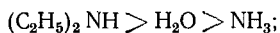
Основность	CH_3NH_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$
PA , ккал/моль	218,4	221,1	222,3	222,8	223,1	223,2
ΔPA , ккал/моль	11,0	3,1	1,2	0,5	0,3	0,1
GB , ккал/моль ²⁶	210,0	213,0	214,4	214,9	—	—
$pK_a(\text{H}_2\text{O})$	10,62	10,63	10,53	10,60	10,63	10,64

ТАБЛИЦА 7

Зависимость основности алифатических аминов от степени разветвления углеродной цепи в газовой фазе и в воде

Основность	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	$\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	$\text{втор-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	$\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$
PA , ккал/моль	222,8	223,2	224,4	225,4
GB , ккал/моль ²⁶	214,9	215,4	216,4	217,3
$pK_a(\text{H}_2\text{O})$	10,60	10,49	10,56	10,45

Основность аминов в газовой фазе возрастает и при разветвлении радикала (табл. 7). Интересно, что в водном растворе основность при этом падает; это относили за счет B -напряжения. Но в общем ход изменения основности аминов совпадает с индуктивным $+I$ -эффектом алкильных групп. Как будто здесь можно сохранить объяснение на основе этого эффекта. Это было бы так, если бы не данные по кислотности аминов в газовой фазе. Забегая вперед, скажу, что относительная кислотность спиртов и аминов в газовой фазе, которую Брауман и Блэр изучили полуколичественно методом ион-циклотронного резонанса^{46, 47}, тоже возрастает с увеличением числа алкильных групп при азоте, числа атомов углерода в них и степени разветвленности их углеродного скелета, т. е. при действии тех же факторов, которые приводили к повышению основности аминов:






При этом, естественно, растет и $+I$ -эффект. Но и $+I$ -эффект по всем нашим представлениям не может повышать кислотность; он может ее только понижать. Значит, привлечение представления о $+I$ -эффекте для объяснения кислотно-основных свойств аминов неэффективно. Нужно искать другие способы трактовки экспериментальных данных.

в) Алифатические циклические амины

Были измерены основности некоторых циклических аминов в газовой фазе. Здесь основность растет с ростом размеров цикла, в то время как в воде она практически постоянна²¹ (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Основность в газовой фазе и в воде некоторых насыщенных гетероциклических оснований^{20, 30}

Основность			
РА, ккал/моль	231,5 230,1 ²¹	228,7	227
pK _a (H ₂ O)	11,22	11,27	11,29

г) Жирные диамины

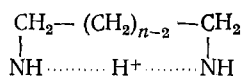
Неожиданные результаты получены при исследовании основности алкилендиаминов^{30, 32}. Эти вещества оказались очень сильными основаниями в газовой фазе; они обладают большим (на 10—20 ккал/моль) сродством к протону, чем соответствующие моноамины. В жидкой фазе этого не наблюдается (табл. 9). В то время как перенос протона на

ТАБЛИЦА 9

Основность моно- и диаминов в газовой фазе и в воде^{30, 32}

Основность	n					
	2	3	4	5	6	7
Моноамины CH ₃ (CH ₂) _n NH ₂						
РА, ккал/моль	222,3	222,8	223,1	223,2	—	—
pK _a (H ₂ O)	10,53	10,60	10,63	10,64	10,66	10,65
Диамины NH ₂ (CH ₂) _n NH ₂						
РА, ккал/моль	232;234,9	238,3;243,3	243,3;	241,3;	242,1;	—;
—ΔS ⁰ , э. е.	12,7	20,6	—	243,3	—	243,2
pK _a (H ₂ O)	10,09	10,62	10,80	20,0	—	20,0
				10,86		

молекулу моноамина происходит в газовой фазе почти изоэнтропийно, т. е. $\Delta G^0 = \Delta H^0$, в случае диаминов, наоборот, наблюдается существенное понижение энтропии. Это связывают с образованием внутримолекулярной водородной связи³², которой приписывают линейный характер:



Исследование водных растворов диаминов не обнаружило водородных связей такого типа в монопротонированных диаминах.

3. Основность кислородных оснований в газовой фазе

Я не буду подробно останавливаться на этом вопросе. Закономерности здесь в принципе те же, что и в случае аминов. Все кислородные соединения по основности в газовой фазе превосходят воду: при увеличении числа углеродных радикалов, их размеров и степени разветвления основность во всех случаях возрастает^{15, 48, 49}:

1. Спирты

а) влияние гомологии:

РА, ккал/моль

б) влияние разветвления цепи:

РА, ккал/моль

2. Эфиры карбоновых кислот

РА, ккал/моль

3. Карбоновые кислоты

РА, ккал/моль

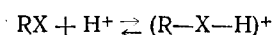
4. Оксосоединения

РА, ккал/моль

H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH
165	182, 180 ⁵¹	187, 186 ⁵¹	189
CH_3OH	CH_3CH_2OH	$(CH_3)_2CHOH$	$(CH_3)_3COH$
182	187	193, 195 ⁵¹	198, 206 ⁵¹
$HCOOCH_3$	CH_3COOCH_3	$C_2H_5COOCH_3$	$CH_3COOC_2H_5$
188	202	205	205
$HCOOH$	CH_3COOH	C_2H_5COOH	
175	188	190	
CH_2O	CH_3CHO	CH_3COSH_3	
168 ^{51, 52}	183 ^{49, 53}	202 ⁴⁸ , 190 ⁵¹	

4. Основность алкилгалогенидов и олефинов в газовой фазе

Алкилгалогениды протонируются по реакции:



При этом наблюдается, в общем, понятный ряд, приведенный в табл. 10⁵⁰. Интересно, что по основности в газовой фазе алкилгалогениды вполне сопоставимы с олефинами, бензолом и ацетиленом (табл. 11)⁵¹. Это следует иметь в виду тем, кто занимается механизмом газовых реакций.

ТАБЛИЦА 10

Основность некоторых алкилгалогенидов в газовой фазе⁵⁰

Основность	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	C_2H_5F	C_2H_5Cl	C_2H_5Br	C_2H_5I
РА, ккал/моль	151	160	163	170	163	167	170	175

ТАБЛИЦА 11

Основность некоторых олефинов, бензола и ацетилена в газовой фазе⁵¹

Основность	$CH_2=CH_2$	$CH_3CH=CH_2$	$C_2H_5CH=CH_2$	$(CH_3)_2C=CH_2$	C_6H_6	$CH \equiv CH$
РА, ккал/моль	160	179	183	195	183 ⁸	151

IV. СООТНОШЕНИЕ ОСНОВНОСТИ В ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАХ

Исследование основности органических веществ в газовой фазе и сравнение ее с основностью в растворах приводит к разноречивым результатам. С одной стороны, наблюдаются резкие несоответствия между величинами основности (аммиак — анилин, аммиак — пиррол, аммиак — пиридин, триметиламин — диметиламин и др.), что, несомненно, требует изменения наших представлений о факторах, определяющих основность в жидкой фазе. С другой стороны, наблюдаются случаи, когда строение молекул влияет на основность и в жидкой, и газовой фазах качественно одинаковым образом (иногда и количественно, с соблюдением линейности свободных энергий). Таким образом, в одних случаях жидкая среда изменяет только масштаб различий в основности для ряда веществ, оставляя прежним ход изменений; в других же случаях изменяется сам ход основности. Это означает, что переход от газовой фазы, где измеряется основность *изолированных* молекул, к жидкой фазе, где измеряется основность молекул в жидком окружении, т. е. *сольватиро-*

ванных молекул, сказывается в этих случаях столь сильно, что изменяет соотношение основностей сравниваемых веществ на обратное. Этот вопрос подробно рассматривали Тафт и Арнэтт с сотр.^{6, 54, 55}, Ауэ с сотр.^{23, 26, 56} и др., опубликованы хорошие обзоры Арнэтта^{55, 57}.

Основность в жидкой фазе определяется двумя факторами: «собственной» или «внутренней» основностью, измеряемой в газовой фазе как сродство к протону (точнее как $-\Delta G$ реакции присоединения протона) — это свойство самих молекул; и внешнего фактора, фактора сольватации — это свойство системы «молекулы основания + молекулы среды»⁵⁸. Действие внешнего фактора может быть выражено сильнее, чем привычное нам влияние строения молекул основания с присущими им индукционными и мезомерными эффектами; часто действие этого фактора полностью все маскирует. Поэтому наши объяснения кислотно-основных свойств веществ в жидкой фазе только при помощи индукционных эффектов (жирные амины, спирты, эфиры), мезомерии (анилин и его производные, нафтиламины и т. д.) гибридизации (пиридин, хинолин, пиримидин) оказываются примитивными и часто просто неверными.

Нужно сказать, что теория вопроса о газофазной и жидкофазной основности органических веществ находится еще в периоде становления. Многие отнюдь не второстепенные вопросы остаются дискуссионными. К ним относится понимание существа и роли индукционного эффекта алкильных групп, поляризуемости при стабилизации ионов, резонансных и гиперканьюгационных эффектов, а также эффекта гибридизации и др. Между группами Ауэ и Кебарле, с одной стороны, и Тафта и Арнэтта — с другой существуют расхождения во взглядах. Далеко идущее к Ауэ применение электростатических представлений не встречает сочувствия у других исследователей. Но и стремление Тафта разложить все термодинамические функции по аддитивным вкладам эффектов тоже не получает поддержки. Ниже сделана некоторая выборка из литературы в таком изложении, которое автору этой статьи представляется более правильным.

Основность органических веществ определяется разностью свободных энергий нейтральных молекул и соответствующих протонированных форм, в большинстве случаев — оиевых ионов. При этом главный вклад вносит стабильность ионов MH^+ . Ионы, как известно, в газовой фазе нестабильны. Раз образовавшись, они быстро гибнут за счет рекомбинации с противоположно заряженными ионами или на стенке. В жидкой фазе ионы стабилизируются за счет сольватации, энергия которой может превышать энергию образования иона из молекулы. Наиболее неустойчивы в газовой фазе простейшие ионы: H_3O^+ , NH_4^+ , NH_2^- , OH^- ... Замещение в них атома водорода на органические радикалы стабилизирует ионы за счет делокализации ионного заряда. Кебарле называет это «внутренней сольватацией»⁷. При этом чем выше «емкость» органического радикала в отношении делокализации заряда (в этом смысле — чем выше его поляризуемость*, тем больше делокализация, тем стабильнее ион, и тем при прочих равных условиях выше основность).

Анилин в газовой фазе более сильное основание, чем аммиак, потому что нон аммония мало стабилен, а нон анилина стабилизирован за

* Здесь и далее понятие поляризуемости группы будет употребляться только в смысле способности этой группы, будучи присоединенной к ионному центру, делокализовать его заряд.

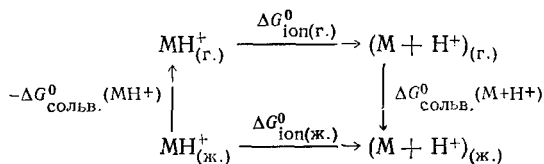
счет делокализации ониевого заряда, возможно, по индуктивно-мезомерному механизму. По аналогичной причине пиридин более сильное основание, чем аммиак, триметиламин более сильное основание, чем диметиламин, а основность (и кислотность) жирных аминов возрастает с увеличением числа, величины и разветвленности углеводородных радикалов в них⁵⁹⁻⁶¹. Теоретические квантовохимические расчеты подтверждают сказанное⁶²⁻⁶⁵, хотя можно согласиться с Юйем⁶¹, что было бы лучше, если бы эти расчеты не были проведены *a posteriori*.

Все же при рассмотрении вопросов основности необходимо учитывать и факторы, стабилизирующие нейтральные молекулы основания. Тафт и сотр.⁴² обратили внимание на правомочность сравнения основности аминов только в том случае, если они обладают равным числом атомов углерода и сходным скелетом. В таком случае анилин следует сравнивать не с аммиаком, а с циклогексиламином. Последний превосходит анилин по основности в газовой фазе на 9,6 ккал/моль. Тафт считает⁶, что главный вклад в это различие делает мезомерная стабилизация нейтральных молекул анилина (по Тафту $\sim 5,5$ ккал/моль)*.

Аналогично, по Тафту, пиридин следует сравнивать не с аммиаком, а, например, с N-метилпирролидином ($-\delta\Delta G^0$ в газовой фазе равно 7,5 ккал/моль). В таком случае выделяется роль эффекта гибридизации (большой вес s-состояния орбитали неподеленной пары электронов азота у пиридина). Арнэтт отмечает, что Ауэ⁶⁶ придает слишком сильное значение эффекту гибридизации при рассмотрении основности этиленмина (в сравнении с диметиламином). По вопросу о роли гибридизации см. также⁶⁷.

Впрочем, Тафт и вслед за ним Арнэтт, вероятно, преувеличивают роль электронных эффектов в нейтральных молекулах и недооценивают их роль в протонированных ионах (по Тафту — эффект поляризации). Так или иначе, но наши представления о том, что мезомерный эффект и эффект гибридизации играют определенную роль при формировании основности органических веществ, не отвергаются результатами измерений в газовой фазе. Отвергаются те сравнения и выводы, которые были неправомочно сделаны на основе неверно понятых фактов.

Отношения изменяются самым существенным образом при переходе к жидкой фазе. Соответствующие термодинамические исследования сделаны Арнэттом⁵⁵ на основе применения цикла Борна⁶⁸:



В этом цикле ионизация катиона МН^+ в жидкой фазе осуществляется двумя путями: первый — это ионная диссоциация в жидкой фазе, при которой $\Delta G^0_{\text{ион(ж.)}} = -RT \ln K_{a(\text{ж.})}$. Второй путь — десольватация катиона (перевод в газовую фазу, свободная энергия сольватации $-\Delta G^0_{\text{сольв.}}(\text{МН}^+)$, диссоциация его в газовой фазе ($\Delta G^0_{\text{ион(г.)}}$) затем обратный перевод в жидкую фазу ($\Delta G^0_{\text{сольв.}}(\text{М} + \text{Н}^+)$).

* Впрочем, здесь может быть одно возражение. Квантовохимический расчет эффективных зарядов на атомах в молекулах алкиламмониев⁵⁶ показывает, что положительный заряд иона распределен более чем на 90% на атомах водорода. Поэтому можно усомниться в правомочности отнесения наблюдаемых различий к резонансному эффекту при сравнении аминов, удовлетворяющих только условию равенства числа атомов углерода и сходства скелета, но при столь различающемся числе атомов водорода.

Естественно, что оба пути приводят к одинаковому изменению свободной энергии, так что можно написать:

$$\Delta G_{\text{ion(ж.)}}^0 = \Delta G_{\text{ion(г.)}}^0 - \Delta G_{\text{сольв.(МН}^+)}^0 + \Delta G_{\text{сольв.(М+Н}^+)}^0$$

Зная $\Delta G_{\text{ion(ж.)}}^0$ из константы ионизации в жидкой фазе, $\Delta G_{\text{ion(г.)}}^0$ из измерения в газовой фазе и $\Delta G_{\text{сольв.(М+Н}^+)}^0$ из термохимических измерений, можно вычислить $\Delta G_{\text{сольв.(МН}^+)}^0$. Аналогичные циклы могут быть построены для ΔH^0 и $T\Delta S^0$.

В действительности, эти расчеты проводят как расчеты относительные (обычно по отношению к аммиаку как к эталону сравнения). В таком случае отпадают трудности выбора стандартных состояний, и, кроме того, исключаются члены, относящиеся к протону. Фактически такой относительный расчет касается не простого равновесия $\text{МН}^+ \rightleftharpoons \text{М} + \text{Н}^+$, а двойного $\text{МН}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{М} + \text{NH}_4^+$. Тогда из цикла Борна следует:

$$\delta \Delta G_{\text{ion(ж.)}}^0 = \delta \Delta G_{\text{ion(г.)}}^0 - \delta \Delta G_{\text{сольв.(МН}^+)}^0 + \delta \Delta G_{\text{сольв.(М)}}^0,$$

где буква δ означает относительное изменение свободной энергии (по отношению к ионизации NH_4^+).

Оказалось, что свободная энергия сольватации ионов очень велика. Ее относительная величина может быть лишь несколько меньше относительной свободной энергии ионизации в газовой фазе, но может быть равна ей и даже превосходить ее. Если разность свободных энергий сольватации сравниваемых ионов $\text{M}_1\text{Н}^+$ и $\text{M}_2\text{Н}^+$ меньше разности энергий ионизации в газовой фазе, то никаких аномалий в качественном ходе изменения основности в газовой фазе и в растворе не наблюдается. Но если разность свободных энергий сольватации ионов больше разности свободных энергий ионизации в газовой фазе, то будут наблюдаться приведенные выше несоответствия между основностью в газовой фазе и основностью в растворе.

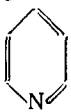

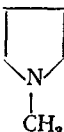
Так, например, обстоит дело в случае анилина и аммиака. Протонирование анилина в газовой фазе энергетически выгоднее протонирования аммиака на 7—8 ккал/моль. Это означает, что константа протонирования анилина на 5—6 порядков больше, чем аммиака. Однако при переходе иона аммония в водную фазу выигрывается значительная энергия сольватации $-\Delta G_{\text{сольв.(NH}_4^+)}^0 = 77,1$ ккал/моль — гораздо большая, чем при переходе иона анилина. В результате в водной фазе ион аммония становится энергетически гораздо более выгодным, чем ион анилина. И вследствие этого — в водной фазе протонирование анилина на 6,5 ккал/моль менее выгодно, чем протонирование аммиака (pK_a 9,27 и 4,58 соответственно). Таким образом, то, что в жидкой фазе анилин слабее аммиака, определяется более слабой сольватацией иона анилина по сравнению с ионом аммония, а возсе не особыми свойствами неподеленной пары электронов атома азота в молекуле анилина.

Полный термодинамический расчет сделан для многих первичных, вторичных и третичных аминов^{26, 54}. Оказалось, например, что в случае триметиламина протонирование в газовой фазе ($\delta \Delta G_{\text{ion(г.)}}^0$) на 20,4 ккал/моль выгоднее, чем в случае аммиака, а свободная энергия сольватации иона триметиламмония ($\delta \Delta G_{\text{сольв.(МН}^+)}^0$) на 20,7 ккал/моль меньше. В газовой фазе триметиламин более сильное основание, чем аммиак, в результате индуктивного эффекта трех метильных групп, а в жидкой фазе это преимущество почти полностью погашается худшей сольватацией иона. В итоге основность триметиламина в водной фазе лишь ненамного выше, чем аммиака (на 0,8 ккал/моль).

У диметиламина такого погашения нет, и он в воде сильнее, чем три-метиламин. Здесь для иона MH^+ найдено: $\delta\Delta G_{ion}^0(g) = 15,8$ ккал/моль, $\delta\Delta G_{ion}^0(ж) = 2,1$ ккал/моль, $\delta\Delta G_{сольв.(M)}^0 = 0$ и $\delta\Delta G_{сольв.(MH^+)}^0 = 13,7$ ккал/моль. Получается, что в газовой фазе диметиламин слабее триметиламина ($\delta\Delta G_{ion}^0(g) = 15,8$ ккал/моль для $(CH_3)_2NH^+$ и 20,4 ккал/моль для $(CH_3)_3NH^+$, разница в пользу триметиламина 4,6 ккал/моль). А в водном растворе $\delta\Delta G_{ion}^0(ж.) = 0,8$ ккал/моль для $(CH_3)_3NH^+$ и 2,1 ккал/моль для $(CH_3)_2NH^+$. Различие в 1,3 ккал/моль в пользу диметиламина, и это — несмотря на усиливающийся в случае триметиламина +I-эффект от вхождения третьей метильной группы. Разность энергий гидратации оказывается сильнее.

Большой материал по слагаемым циклам Борна для ряда оснований приведен в работе²⁶. Очень интересны, например, полученные в²⁶ соотношения свободных энергий диссоциации и сольватации молекул и ионов пиридина, N-метилпирролидина и пиперидина, приведенные в табл. 12 (протонирование аммиака по-прежнему принято за стандарт). При этом $-\Delta H_{сольв.(NH_4^+)}^0 = 83,8$ ккал/моль. — $\Delta G_{сольв.(NH_4^+)}^0 = 77,1$ ккал/моль*.

ТАБЛИЦА 12
Данные циклов Борна для пиридина, N-метилпирролидина и пиперидина²⁶ ($\delta\Delta G^0$, ккал/моль)

Соединение	$\delta\Delta G_{ion}^0(ж.)$	$\delta\Delta G_{сольв.(MH^+)}^0$	$\delta\Delta G_{ion}^0(g.)$	$\delta\Delta G_{сольв.(M)}^0$
NH_3	0	0	0	0
	-5,49	26,9	18,9	1,99
	2,69	22,9	23,5	1,58
	1,65	27,9	26,4	2,71

В газовой фазе протонирование пиридина на 18,9 ккал/моль выгоднее протонирования аммиака, а в водном растворе, благодаря потере 26,9 ккал/моль на сольватации, протонирование пиридина на 5,5 ккал/моль менее выгодно, чем аммиака. Соотношения между пиридином и N-метилпирролидином иные. И в газовой фазе, и в растворе выгоднее

* Изменение стандартной свободной энергии при переносе 1 моля NH_4^+ -иона при давлении 1 ат из газовой фазы в гипотетический моляльный водный раствор⁶⁹.

протонирование последнего — в газовой фазе на 7,5 ккал/моль, а в растворе на 7,14 ккал/моль. Примерно равный в обоих случаях (различие $\sim 1,0$ ккал/моль) эффект сольватации ничего не меняет. Видимо, подобное равенство сольватационных эффектов лежит в основе упомянутого правила Тафта⁴².

Свободную энергию сольватации иона можно приближенно рассчитать по уравнению Борна⁶⁸:

$$-\Delta G_{\text{сольв.}}^0 = \frac{z^2 e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{D}\right).$$

Согласно этому уравнению, стандартная свободная энергия переноса сферического иона радиуса r , обладающего зарядом ze из вакуума в среду с диэлектрической постоянной D , пропорциональна квадрату заряда и обратно пропорциональна радиусу иона. С увеличением радиуса иона энергия сольватации уменьшается. Кроме того, при делокализации заряда, когда $ze = \Sigma q_i$, энергия сольватации уменьшается, так как $\Sigma q_i^2 < z^2 e^2$ (сумма квадратов всегда меньше квадрата суммы). Конечно, чисто электростатическое представление о сольватации недостаточно для адекватного ее описания, но все же приведенные отношения полезны при качественном рассмотрении роли сольватации. Чем ион больше по размеру и чем более делокализован в нем заряд, тем сольватация протекает слабее. Нужно отметить, что эффект ослабления сольватации при делокализации заряда впервые отмечен Мэсоном⁷⁰.

Таким образом, роль углеводородных радикалов, присоединенных к атому, который является центром протонирования, существенно разная в газовой фазе и в растворах. В газовой фазе увеличение поляризуемости (в смысле делокализационной емкости) радикалов — их числа, размеров, разветвленности и т. д. — стабилизирует ионы и тем самым делает основание более сильным. В жидкой фазе увеличение объема и поляризуемости радикалов ухудшает сольватацию, дестабилизирует ионы и тем самым уменьшает силу основания.

В жидкой среде нужно учитывать еще эффект объема, а именно: увеличение объема иона во всех случаях требует затраты работы на создание полости в растворителе; эта работа уменьшает энергию сольватации, особенно в сильно ассоциированных растворителях; уменьшают энергию сольватации также и стерические препятствия сольватации. С другой стороны, нужно учитывать и возможность образования водородных связей или иных комплексов с растворителем, что существенно повышает энергию сольватации. Действие этого фактора хорошо прослежено на примере уменьшения экзотермичности гидратации первичных, вторичных и третичных замещенных аммониев по сравнению с незамещенным NH_4^+ -ионом⁵⁵. Для первичных аммониев $\delta\Delta H_{\text{сольв. (МН+)}}^0$ составляет в среднем $\sim 6,8$ ккал/моль, для вторичных ~ 13 ккал/моль, а для третичных ~ 19 ккал/моль — т. е. происходит уменьшение на ~ 6 ккал/моль на каждую теряемую водородную связь. Внутри же каждого типа уменьшение энергии сольватации нарастает с объемом иона ($\pm 20\%$ от средней величины). Таким образом, эффект водородных связей оказался в данном случае доминирующим.

Впрочем, Ауэ с сотр.²⁶ считают, что число водородных связей, образуемых ионами алкиламмониев с водой, не играет такой важной роли при формировании энергии сольватации. Большее значение они придают прочности водородных связей, которая уменьшается с уменьшением за-

ряда группы NH_4^+ . Так как заряд уменьшается с ростом числа алкильных групп при азоте, создается иллюзия, что играет роль число водородных связей, которое тоже убывает с ростом числа алкильных групп. По мнению Ауэ, водородные связи лишь вносят поправку в энергию сольватации; основной же вклад в энергию сольватации аммониевых ионов вносит гидрофобная сольватация алкильных групп и электростатические эффекты в духе теории Борна.

Видно, что вопрос о зависимости энергии сольватации от строения молекулы достаточно сложен. Еще не сложился рациональный подход для его полной интерпретации, а тем более — для теоретического расчета.

В. КИСЛОТНОСТЬ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

1. Кислотность спиртов в газовой фазе

Первые качественные результаты изучения кислотности спиртов в газовой фазе принадлежат Брауману и Блэру (1968 г.)⁴⁶. Они сразу привлекли внимание химиков, так как противоречили привычным выводам и представлениям теоретической органической химии. Вслед за тем был опубликован ряд работ разных авторов, подтвердивших результаты Браумана и Блэра. Качественно они сводятся к следующему: по кислотности спирты с нормальной цепью располагаются в ряд^{46, 59}: $\text{H}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, в котором с увеличением длины цепочки кислотность в газовой фазе возрастает. Разветвление радикала тоже ведет к повышению кислотности, причем в большей степени, чем увеличение его размера: $\text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} < (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} < (\text{CH}_3)_3\text{COH} < < (\text{CH}_3)_3\text{CCOH} < (\text{CH}_3)_3\text{COH} \geq n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}^*$.

Получается, что по мере увеличения формального $+I$ -эффекта алкильных групп растет их электроноакцепторный эффект, т. е. $-I$ -эффект. Аналогичные отношения наблюдались для кислотности аминов, о которой говорилось выше.

В рамках концепции $+I$ -эффекта, фиксированного для алкильных групп, это звучит парадоксально. Однако можно показать, что эту парадоксальность создали мы сами. Все дело в том, что постоянный $+I$ -эффект, свойственный алкильным группам — это одна из догм, характерных для современных работ по органической химии. Догма, которая взялась ниоткуда! Ингольд, один из основателей электронной теории органической химии, в начале 30-х годов писал⁷¹: «Из формулированных выше предпосылок можно сделать вывод, что индукционный эффект алкильных групп равен нулю.... (Они) будут просто проявлять те полярные эффекты, которые обусловлены действием на них других групп...» И далее: «Важным свойством алкильных групп является то, что они обладают большей степенью поляризуемости, чем водород... Ввиду того, что большинство обычно встречающихся заместителей притягивает электроны, алкильные группы обычно действуют, как группы слабоотталкивающие; однако нужно предвидеть также возможность поведения другого типа...»

* Группой Мак-Ивера³⁷ кислотность некоторых спиртов в газовой фазе была измерена количественно по отношению к метиловому спирту. Получены следующие значения $-\delta\Delta G_{\text{ion}}(\text{ROH})$ в ккал/моль (298 К увеличение численного значения означает повышение кислотности): CH_3OH 0, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2,9, *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 4,8; *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 5,6; *нео*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 6,9. Эти данные подтверждают качественные выводы Браумана и Блэра.

Таким образом, направление индукционного эффекта алкильных групп зависит от того, присоединены ли они к атому (группе) с большей или с меньшей, чем у них, электроотрицательностью. В первом случае возникают отношения, которые мы называем $+I$ -эффектом, а во втором — $-I$ -эффектом.

Это очень проницательное предупреждение Ингольда было забыто, и мы учим студентов, что алкильные группы обладают $+I$ -эффектом. На самом деле это не так. В реакциях присоединения протона основную роль играет стабилизация образующегося катиона, например, $R_3\overset{+}{N}H$ или $RO\overset{+}{N}H_2$. Здесь алкильные группы «нагнетают» электроны, так как присоединены к атому, несущему положительный заряд, т. е. значительно более электроотрицательному, чем они сами. Здесь чем больше алкильная группа, чем больше ее поляризуемость в смысле «делокализационной емкости», тем выше $+I$ -донорная способность и выше основность.

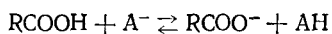
В реакциях кислотной диссоциации аминов и спиртов основную роль играет стабилизация образующегося аниона RNH^- или RO^- . Здесь алкильные группы «оттягивают» электроны, так как присоединены к атому, несущему отрицательный заряд, т. е. менее электроотрицательному, чем они сами. В этом случае чем больше алкил, тем сильнее его $-I$ -эффект, обеспечивающий наибольшую кислотность. *трет*-Бутильная и неопентильная группы являются, таким образом, среди алкильных групп и самыми сильными донорами, и самыми сильными акцепторами, так как обладают наибольшей среди алкилов способностью делокализовать любой заряд (Брауман и Блэр⁵⁹⁻⁶¹). Позже к этой точке зрения присоединились Арнэтт и др.³⁷ Кислотность спиртов в паровой фазе была также рассмотрена теоретически с применением расчетных методов MINDO и CNDO/2 и рассчитана *ab initio*. Полученные результаты подтвердили сказанное. При переходе к жидкой фазе наблюдается обращение ряда кислотности спиртов. Оно имеет такие же причины, как те, что были рассмотрены в случае основности аминов. Чем меньше молекула аниона, тем сильнее эффект сольватации. Ряд обращается, но не из-за $+I$ -эффекта, которого в данном случае нет, а из-за эффекта сольватации.

2. Кислотность карбоновых кислот в газовой фазе

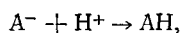
Кислотность карбоновых кислот в газовой фазе выражается изменением свободной энергии реакции диссоциации:



При применении стандартной кислоты $АН$ в относительных измерениях рассматривается реакция:



В этих реакциях изменение энтропии невелико, оно не превышает 1—2 э. е., поэтому обычно принимают $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$, и мерой кислотности считают сродство аниона к протону, т. е. энтальпию реакции



взятую с обратным знаком ($-\Delta H^\circ$).

Можно написать:

$$\Delta H^\circ = D(A-H) + IP(H) - EA(A),$$

где $D(A-H)$ — энергия разрыва связи, $O-H$, $IP(H)$ — потенциал ионизации атомарного водорода, $EA(A)$ — сродство к электрону радикала $RCOO\cdot$. Так как $IP(H)$ — величина постоянная, равная 313,6 ккал/моль, обычно как меру кислотности вычисляют величину

$$\delta\Delta H^0 = D(A-H) - EA(A), \text{ т. е. } \delta\Delta H^0 = \Delta H^0 - IP(H) = \Delta H^0 - 313,6$$

(ккал/моль). Для воды $D(A-H) - EA(A) = D(NO-H) - EA(OH\cdot) = 77$ ккал/моль. В газовой фазе вода — очень слабая кислота. Все остальные кислородные кислоты сильнее, т. е. значения $\delta\Delta H^0$ для них меньше 77 ккал/моль, и чем меньше численное значение $\delta\Delta H^0$, тем сильнее кислота.

В гомологическом ряду карбоновых кислот значение $\delta\Delta H^0$ ионизации понижается с ростом числа углеродных атомов (табл. 13²⁴). Таким

ТАБЛИЦА 13

Кислотность некоторых карбоновых кислот в газовой фазе и в воде²⁴

Кислотность	CH_3COOH	C_2H_5COOH	C_3H_7COOH	HCN
$\delta\Delta H^0$, ккал/моль	31,8	30,6	29,7	28,6
pK_a (H_2O)	4,76	4,87	4,82	3,75

образом, масляная кислота сильнее пропионовой, а пропионовая сильнее уксусной — ряд обращен по сравнению с кислотностью в воде или в других жидких средах. Однако муравьиная кислота — самая сильная в этом ряду. Для того чтобы читателю иметь возможность оценить численные значения силы кислот в газовой фазе ($\delta\Delta H^0$), приведу газовую кислотность галогеноводородов (табл. 14).

ТАБЛИЦА 14

Кислотность галогеноводородов в газовой фазе и в воде^{24,74}

Кислотность	HF	HCl	HBr	HI
$\delta\Delta H^0$, ккал/моль	56,3	20,0	10,0	0,7
pK_a (H_2O)	+3,2	-7	-9	-11

Неожиданные результаты дало изучение газовой кислотности галогензамещенных карбоновых кислот. Они, конечно, сильнее незамещенных (табл. 15).

Однако по сравнению с жидкой фазой ряд галогенов здесь обращен (табл. 16). Бромуксусная кислота в газовой фазе (это значит — сама по себе) сильнее хлоруксусной, а последняя в свою очередь сильнее фторуксусной; представления о — I -эффекте оказываются нарушенными. Хорошо известно, что по электроотрицательности галогены располагаются в ряд $F > Cl > Br$. Значит, дело не только в — I -эффекте (который, как мы видим, сказывается при сравнении с незамещенной кислотой). Видимо, дело в том, что в анионе XCH_2COO^- бром более легко поляризуем, и его поляризация анионным зарядом стабилизирует анион (делокализация отрицательного заряда). А в водной или, вообще, в жидкой среде — наоборот, наименее поляризуемый фторсодержащий анион, где

ТАБЛИЦА 15

Кислотность хлоруксусных кислот в газовой фазе и в воде²⁴

Кислотность	CH ₃ COOH	ClCH ₂ COOH	Cl ₂ CHCOOH
$\delta\Delta H^0$, ккал/моль	31,8	19,0	12,0
pK_a (H ₂ O)	4,76	2,86	1,25

ТАБЛИЦА 16

Кислотность некоторых галогенуксусных кислот в газовой фазе и в воде⁷⁵

Кислотность	FCH ₂ COOH	ClCH ₂ COOH	BrCH ₂ COOH
$\delta\Delta H^0$, ккал/моль	21,0	19,0	17,9
pK_a (H ₂ O)	2,57	2,86	2,90

отрицательный заряд сконцентрирован в малом объеме, лучше стабилизируется жидкой средой; в жидкой фазе фторуксусная кислота сильнее других.

Если же в молекуле карбоновой кислоты имеются заместители, которые характеризуются каждый своим индукционным и мезомерным эффектами, но лишь незначительно изменяют общую «делокализационную емкость» остатка кислоты, то в этом ряду производных удовлетворительно соблюдается обычное влияние электронных эффектов на силу кислот. Так обстоит дело в ряду производных бензойных кислот $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ($\text{X}=\text{NH}_2$, CH_3O , HO , CH_3 , Cl , F , CN , NO_2). В этом ряду были получены удовлетворительные корреляции ΔG^0 диссоциации в газовой фазе (равно как и pK_a в жидких фазах) с константами σ Брауна и Тафта³¹.

3. Кислотность фенолов в газовой фазе

В этом разделе сошлусь только на литературу^{35, 75}.

4. Кислотность меркаптанов в газовой фазе⁷⁶

Здесь наблюдаются очень интересные отношения (табл. 17). Сероводород и в газовой фазе, и в водном растворе — более сильная кислота, чем меркаптаны. Но в газовой фазе самой сильной кислотой среди мер-

ТАБЛИЦА 17

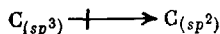
Кислотность меркаптанов в газовой фазе и в воде⁷⁶

Кислотность	H ₂ S	трет-С ₄ H ₉ SH	изо-С ₄ H ₉ SH	n-С ₄ H ₉ SH	C ₂ H ₅ SH	CH ₃ SH
$\delta\Delta H^0$, ккал/моль	37,5	39,4	40,3	41,1	41,7	43,2
pK_a (H ₂ O)	7,02	11,05	10,89	10,78	10,61	10,33

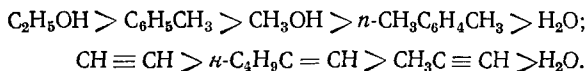
каптанов является трет-бутилмеркаптан, в воде же он самый слабый. А метилмеркаптан, самый слабый в газовой фазе, сильнее других меркаптанов в воде. Отношения эти более похожи на таковые в ряду карбоновых кислот, чем в ряду спиртов (где вода слабее всех спиртов). Видимо, и объяснение этим явлениям следует искать в тех же направлениях, что и объяснение влияния алкильных групп на силу карбоновых кислот (см. ниже).

5. СН-Кислотность углеводов и их производных

Известно, что атомы углерода в состояниях гибридизации sp^2 или sp обладают большей электроотрицательностью, чем в состоянии sp^3 . Отсюда связь $C_{(sp^3)}-C_{(sp^2)}$ должна характеризоваться дипольным моментом, направленным от sp^3 - к sp^2 -гибридизованному атому углерода:



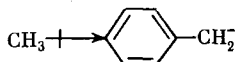
Следовательно, алкильные группы должны проявлять знакомый нам донорный $+I$ -эффект. В этой связи были предприняты исследования кислотности некоторых непредельных и ароматических углеводов⁶⁷ в газовой фазе. Получились следующие ряды (некоторые количественные данные см³⁶):



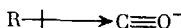
Здесь все примечательно!

1. Толуол оказался более сильной кислотой, чем вода. Это свидетельствует о том, что бензильный анион $C_6H_5CH_2^-$ сам по себе более стабилен, чем OH^- . Это, впрочем, понятно, так как анион OH^- в газовой фазе, т. е. вне сольватации, очень нестабилен.

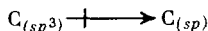
2. То, что *пара*-ксилол является менее кислым, чем толуол, говорит о дестабилизирующем действии метила в анионе, так как здесь метилу свойственно «нагнетать» электроны ($+I$ -эффект):



3. Аналогично алкилацетилены менее кислы, чем сам ацетилен. Дестабилизирующий эффект налицо:

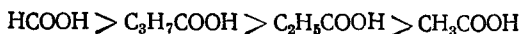


4. Гораздо труднее ответить на вопрос, почему все же *трет*-бутилацетилен более сильная кислота, чем метилацетилен (на 3,4 ккал/моль). Для этого случая предложено как будто правдоподобное объяснение. В общем случае на стабильность аниона оказывает влияние диполь

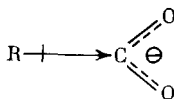


но в бутильном производном заряд положительного конца диполя отнесен к большей по объему и поляризуемости бутильной группе. Это несколько уменьшает дестабилизирующее действие алкильной группы по сравнению с метилом.

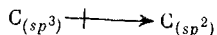
Теперь можно вернуться к вопросу о силе карбоновых кислот:



Здесь нужно рассмотреть систему

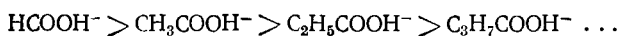


в которой имеется связь



При действии алкильной группы возникает диполь, который направлен от углеродного атома алкила к углероду карбоксилат-аниона и дестабилизирует анион*. Эта дестабилизация, наибольшая в случае метильной группы, при увеличении алкила несколько уменьшается за счет де-локализации заряда положительного конца диполя.

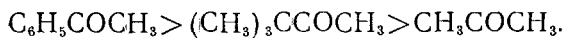
В водной же среде стабильность аниона убывает по мере увеличения его объема: $\text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^- > \text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$, так как уменьшается сольватация, и получается хорошо известный ряд силы кислот:



Объяснение, конечно, еще требует проверки, но во всяком случае объяснить этот ряд $+I$ -эффектом алкильных групп (как это делается в самых последних и самых лучших учебниках органической химии), конечно, нельзя.

6. Кислотность кетонов в газовой фазе

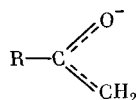
Недавно Брауман с сотр.⁷⁷ определили кислотность некоторых кетонов в газовой фазе. Получен следующий порядок кислотности:



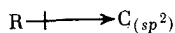
Он отличается от порядка кислотности в жидкой фазе⁷⁸:



Здесь снова, видимо, действуют те же факторы, что и в случае карбоновых кислот. В анионе



по сравнению с анионом ацетальдегида ($\text{R}=\text{H}$) алкильные группы оказывают дестабилизирующее действие (диполь направлен к анионному



центру). При *R-трет-Бу* это дестабилизирующее действие наименьшее, и при $\text{R}=\text{CH}_3$ — наибольшее. В жидкой фазе по понятным причинам ацетон и метил-трет-бутилкетон меняются местами.

* Нужно сказать, что эффект диполя $C_{sp^3} \text{---} C_{sp^2}$ или $C_{sp^3} \text{---} C_{sp}$ сказывается и в других случаях. Так, пропаргиламин в газовой фазе на 6,3 ккал/моль более слабое основание, чем пропиламин; дипропаргиламин слабее дипропиламина на 10,5 ккал/моль, а трипропаргиламин слабее трипропиламина на 13,7 ккал/моль⁶. Это происходит потому, что в соответствующих катионах $(\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2)_n\text{NH}_4^{+}$ диполь $C_{sp^3} \rightarrow C_{sp}$ дестабилизирует катион. Тафт называет такие эффекты гибридационно-индуктивными.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Только в газовой фазе мы наблюдаем собственные кислотно-основные свойства молекул. В жидкой среде эти свойства искажаются; они деформируются сильнейшим взаимодействием со средой. А мы, рассматривая кислотно-основные (да и вообще все химические) свойства в жидкой фазе, т. е. свойства, неотъемлемо принадлежащие системе «молекула реагирующего вещества + окружающие молекулы среды», приписывали их только самой молекуле реагирующего вещества и строили очень красивые, но неверные объяснения при помощи несуществующих следствий действия индукционных и мезомерных эффектов. Пересмотр этих представлений произошел в последние годы.

Мы рассмотрели только реакции переноса протона. Такое же положение и в реакциях других типов. Чрезвычайно интересные результаты получены в группе Кебарле⁷ по изучению в газовой фазе ионных кластеров. Эти продукты присоединения к ионам нейтральных молекул моделируют ближний порядок при сольватации (образование «супер-молекул»). Изучены в газовой фазе также реакции присоединения к кратным связям, нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода и ряд других. И в этих областях оказалось, что мы гипертрофировали и часто искажали роль внутримолекулярных эффектов, действующих в нейтральных молекулах, и мало анализировали вопросы стабильности ионов в связи с влиянием сольватации. Теперь наступила пора кропотливого пересмотра и исправления всех ошибок, сделанных в теоретической органической химии за последние 40 лет. Мы стоим на пороге крупных событий в теории гетеролитических реакций в органической химии, которые должны произойти в ближайшие годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973.
2. H. C. Brown, H. Bartholomay, M. D. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 66, 435 (1944).
3. F. E. Condon, Там же, 87, 4481, 4485, 4491, 4494 (1965) (ср. также A. F. Trotman-Dickerson, J. Chem. Soc., 1949, 1293; R. G. Pearson, D. C. Vogelsong, J. Am. Chem. Soc., 80, 1038 (1958); H. K. Hall, Там же, 79, 5441 (1957); J. F. Gootzee, G. R. Padmanabhan, Там же, 87, 5007 (1965)).
4. J. Hine, M. Hine, Там же, 74, 5266 (1952).
5. C. Agami, Bull. Soc. chim. France, 1974, 869.
6. R. W. Taft, в кн. Proton-transfer Reactions, ed. E. Calvin, V. Gold, Chapman and Hall, London, 1975, ch. 2 (ср. также ch. 3, написанную E. M. Arnett).
7. P. Kebarle, Environ. Eff. Mol. Struct. and Properties, Proc. VIII Symp. Jerusalem, 1975, Dordrecht — Boston, 1976, p. 81.
8. M. A. Haney, J. L. Franklin, J. Phys. Chem., 73, 4328 (1969).
9. M. A. Haney, J. L. Franklin, J. Chem. Phys., 50, 2028 (1969).
10. P. Kebarle, в кн. Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, ed. M. Szwarc, v. 1, Wiley-Intersci., N. Y., ch. 2.
11. D. K. Bohme, L. B. Yong, J. Am. Chem. Soc., 92, 3301 (1970).
12. M. A. Haney, J. L. Franklin, Trans. Faraday Soc., 65, 1794 (1969).
13. A. G. Harrison, A. Irko, D. Van Raalte, Canad. J. Chem., 44, 1625 (1966).
14. B. Л. Тальрозе, Pure Appl. Chem., 5, 455 (1962).
15. M. S. Munson, J. Am. Chem. Soc., 87, 2332 (1965).
16. J. D. Baldeschweiler, S. S. Woodgate, Accounts. Chem. Res., 4, 114 (1971).
17. J. L. Bechamp, Annual Rev. Phys. Chem., 22, 527 (1971).
18. R. T. McIver, Rev. Sci. Instruments, 41, 555 (1970).
19. T. B. McMahon, J. L. Beauchamp, Там же, 43, 509 (1972).
20. R. T. McIver, R. C. Dunbar, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 7, 471 (1971).
21. M. T. Bowers, D. H. Aue, H. M. Webb, R. T. McIver, J. Am. Chem. Soc., 93, 4314 (1971).
22. R. T. McIver, J. R. Eyler, Там же, 93, 6334 (1971).
23. D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, Там же, 94, 4726 (1972).
24. R. Yamadagni, P. Kebarle, Там же, 95, 4050 (1973).
25. S. W. Benson, Там же, 80, 5151 (1958).
26. D. H. Aue, H. M. Webb, T. M. Bowers, Там же, 98, 318 (1976).

27. P. Kebarle, в сб. *Interaction between Ions and Molecules*, ed. P. Ausloos, Plenum Publ., N. Y., 1975, p. 459.
28. A. J. Cunningham, J. D. Payzant, P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 94, 7627 (1972).
29. J. P. Briggs, R. Yamadagni, P. Kebarle, Там же, 94, 5128 (1972).
30. R. Yamadagni, P. Kebarle, Там же, 95, 3504 (1973).
31. R. Yamadagni, T. B. McMahon, P. Kebarle, Там же, 96, 4035 (1974).
32. D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, Там же, 95, 2699 (1973).
33. W. G. Henderson, M. Taagepera, D. Holtz, R. T. McIver, J. L. Beauchamp, R. W. Taft, Там же, 94, 4728 (1972).
34. R. T. McIver, J. A. Scott, J. M. Riveros, Там же, 95, 2706 (1973).
35. R. T. McIver, J. H. Silvers, Там же, 95, 8452 (1973).
36. R. T. McIver, J. S. Miller, Там же, 96, 4323 (1974).
37. E. M. Arnett, L. E. Small, R. T. McIver, J. S. Miller, Там же, 96, 5638 (1974).*
38. M. S. Forster, J. L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc., 94, 2425 (1972).
39. D. K. Bohme, E. Lee-Ruff, L. B. Yong, Там же, 93, 4608 (1971).
40. V. L. Tal'rose, E. L. Frankevitch, Там же, 80, 2345 (1958) (ср. Е. Л. Франкевич, В. Л. Тальрозе, ДАН СССР, 119, 1174 (1958)).
41. I. Dzidic, J. Am. Chem. Soc., 94, 8333 (1972).
42. R. W. Taft, M. Taagepera, K. D. Summerhays, J. Mitsky, Там же, 95, 3811 (1973).
43. M. Taagepera, W. C. Henderson, R. T. C. Brownlee, J. L. Beauchamp, D. Holtz, R. W. Taft, Там же, 94, 1369 (1972) **.
44. D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, Там же, 98, 854 (1976).
45. J. I. Brauman, J. M. Riveros, L. K. Blair, Там же, 93, 3914 (1971).
46. J. I. Brauman, L. K. Blair, Там же, 90, 5636, 6561 (1968).
47. J. I. Brauman, L. K. Blair, Там же, 91, 2126 (1969).
48. J. Long, B. Munson, Там же, 95, 2427 (1973).
49. M. S. B. Munson, J. L. Franklin, J. Phys. Chem., 68, 3191 (1964).
50. J. L. Beauchamp, D. Holtz, S. D. Woodgate, S. L. Patt, J. Am. Chem. Soc., 94, 2798 (1972).
51. J. L. Beauchamp, M. C. Caserio, Там же, 94, 2638 (1972).
52. K. M. A. Rafaey, W. A. Chupka, J. Chem. Phys., 48, 5205 (1968).
53. J. L. Beauchamp, R. C. Dunbar, J. Am. Chem. Soc., 92, 1477 (1970).
54. E. M. Arnett, F. M. Jones, M. Taagepera, W. G. Henderson, J. L. Beauchamp, D. Holtz, R. W. Taft, Там же, 94, 4724 (1972).
55. E. M. Arnett, в сб. *Proton Transfer Reactions*, ed. E. Caldin, V. Gold, Chapman and Hill, London, 1975, ch. 3.
56. D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, J. Am. Chem. Soc., 98, 311 (1976).
57. E. M. Arnett, Accojs. Chem. Res., 6, 404 (1973).
58. L. G. Hepler, W. F. O'Hara, J. Phys. Chem., 65, 811 (1961).
59. J. I. Brauman, L. K. Blair, J. Am. Chem. Soc., 92, 5986 (1970). (ср. также W. M. Schubert, R. B. Murphy, J. Robins, Tetrahedron, 17, 199 (1962)).
60. J. I. Brauman, L. K. Blair, J. Am. Chem. Soc., 93, 3911 (1971).
61. J. E. Huheey, J. Org. Chem., 36, 204 (1971).
62. J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966).
63. T. P. Lewis, Tetrahedron, 25, 4117 (1969).
64. W. I. Hehre, J. A. Pople, Tetrahedron Letters, 1970, 2959.
65. R. B. Hermann, J. Amer. Chem. Soc., 92, 5298 (1970).
66. D. A. Aue, Structure—Reactivity Conference, San Juan (January, 1974); цит. по⁵⁵, 87.
67. J. Brauman, L. K. Blair, J. Am. Chem. Soc., 93, 4315 (1971).
68. M. Born, Phys. Z., 1, 45 (1920).
69. M. Jones, E. M. Arnett, Progr. Phys. Org. Chem., 11, 263 (1974).
70. S. F. Mason, J. Chem. Soc., 1958, 808.
71. C. K. Ingold, Chem. Rev., 15, 225 (1934); X. Ингольд, Принципы электронной теории органических реакций, в сб. *Электронная теория в органической химии*, ред. В. С. Малиновский, ОНТИ, Химтеорет., Л., 1936, стр. 158.
72. N. C. Baird, Canad. J. Chem., 47, 2306 (1969).
73. P. H. Owens, R. A. Wolf, A. Streitwieser, Tetrahedron Letters, 1970, 3385.
74. R. S. Berry, C. W. Reimann, J. Chem. Phys., 38, 1540 (1963).
75. K. Hiraoka, R. Yamadagni, P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 95, 6833 (1973).
76. J. E. Bartmess, R. T. McIver, Там же, 99, 4163 (1977).
77. A. H. Zimmerman, K. J. Reed, J. I. Brauman, Там же, 99, 7203 (1977).
78. M. D. Zook, W. L. Killey, Y. Posey, J. Org. Chem., 33, 3477 (1968).

* Согласно частному сообщению McIver, в дальнейшем была произведена ревизия результатов этой работы, см.⁶ (стр. 75).

** Позднее эти данные были уточнены—см. R. W. Taft, M. Taagepera, Abstracts of the 167th ACS National Meeting, Los Angeles, April, 1974.