

УДК 541.121; 541.127; 541.571

**ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ
ПЕРЕНОСА ПРОТОНА И НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ**

Л. М. Эпштейн

Рассмотрены современные данные о различных для разных классов органических соединений зависимостях между характеристиками водородных связей (спектральными и термодинамическими) и кислотно-основными свойствами этих соединений. Показаны основные подходы к исследованию влияния водородных связей на кислотно-основные равновесия в различных растворителях. Проанализированы принципиально новые результаты, получаемые при сочетании исследований реакции переноса протона в газовой фазе и в растворе. Обсуждены подходы к учету влияния Н-связей на реагенты и переходное состояние в реакциях нуклеофильного замещения, роль Н-связей в изменении скорости и направления химических реакций.

Библиография — 152 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1600
II. Водородные связи и кислотно-основные свойства органических соединений	1601
III. Роль Н-связей в реакциях переноса протона	1605
IV. Водородные связи в реакциях нуклеофильного замещения	1618

I. ВВЕДЕНИЕ

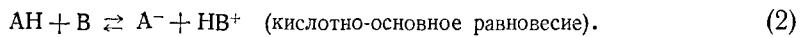
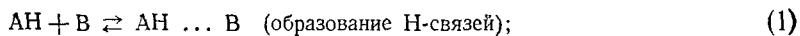
В последние годы все большее внимание уделяется проблемам зависимости реакционной способности органических соединений от среды. Среди различных типов взаимодействий, вносящих вклады в энергию сольватации, часто наиболее важными оказываются слабые специфические взаимодействия — водородные связи между растворителем и реагентами.

Поразительно быстро развивающиеся исследования реакций переноса протона в газовой фазе в сочетании с квантовохимическими расчетами таких реакций привели к тому, что «в течение последних пяти лет произошла революция в понимании термодинамики сольватации органических ионов»¹. Значение этой революции огромно, так как она ведет к изменению многих важных положений теоретической органической химии. Сравнительный анализ данных по кислотно-основным равновесиям в газовой фазе и в растворе позволил установить, что сольватационные факторы играют значительно более важную роль, чем это представлялось ранее. Для ряда классов органических соединений влияние этих факторов, как оказалось, превосходит по силе электронные эффекты заместителей. При этом характер влияния заместителей в ряде случаев иной, чем это представлялось при изучении реакций в растворах. В ходе исследований по-новому выявилась роль водородных связей, которые, по мнению ряда авторов, определяют эффекты сольватации. В ближайшем будущем можно ожидать получения еще более ценной информации и распространения такого рода подходов на другие типы реакций, так как нарастание числа исследований реакций в газовой фазе носит лавинообразный характер.

Задачей данного обзора является анализ методологии исследований, выявляющих влияние водородных связей на положение равновесия в реакциях переноса протона, а также на скорость, механизм и направление реакций нуклеофильного замещения. Поэтому из всей массы работ, где упоминаются Н-связи, выбраны лишь те, которые дают подходы к оценке их роли в этих реакциях. Наиболее подробно анализируются кислотно-основные равновесия.

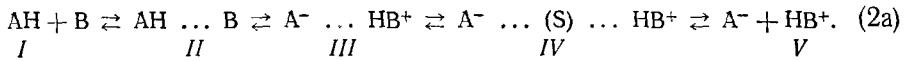
II. ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Несмотря на многие предостерегающие сигналы, в литературе до сих пор часто ставится знак равенства между такими понятиями как кислотность (основность) и протонодонорная (протоноакцепторная) способность при образовании Н-связей. Корни такого рода заблуждений можно понять, сопоставляя равновесия (1) и (2):



Образование водородных связей необходимо для переноса протона; оно может быть либо промежуточной стадией, либо происходить в переходном состоянии, представляющем собой, как полагают, водородно-связанный комплекс.

В настоящее время уже имеется большое число работ (см. гл. III), в которых на многих примерах показаны возможные пути реакции (2). Общая схема взаимодействия может быть представлена следующим образом:



Здесь стадия *II* — это образование молекулярного Н-комплекса, *III* — образование Н-комплекса ионного типа или ионной пары *, *IV* — образование сольватно-разделенной ионной пары (*S* — растворитель), *V* — диссоциация на ионы. На рис. 1 α схематически представлена потенциальная поверхность системы $\text{AH} + \text{B}$, имеющая два минимума ³. На рис. 1 β показана зависимость потенциальной энергии от координаты реакции. Кривые 1 и 2 соответствуют случаям, когда образуется либо молекулярный комплекс (равновесие $I \rightleftharpoons II$), например в системе фенол — амин, либо только ионная пара ($I - III$), например в системе пентахлорфенол — амин. Кривая 3 представляет ситуацию, при которой в равновесии находятся комплексы как молекулярного, так и ионного типа ($I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III$), например система 2,6-дихлорфенол — амин.

Изменяя протонодонорные свойства AH,protoноакцепторные свойства B, а также сольватирующую способность растворителя, можно направлять реакцию (2a) по тому или иному пути. То обстоятельство, что реакция (2) в том или ином виде включает реакцию (1), и порождает представление о существовании общей зависимости между их энергетическими характеристиками. Еще в работе ⁴ дано соотношение, связываю-

* Следует отметить, что название «ионная пара» является данью литературной традиции, так как комплексы сопряженной кислоты с анионом отличаются от ионных пар, образующихся при ассоциации ионов за счет электростатических сил. Согласно ², такие «ионные пары» по проявлениям в ИК-спектрах сходны с молекулярными Н-комплексами.

щее линейной зависимостью величины смещений валентных колебаний связи АН ($\Delta\nu_{\text{он}}$) при образовании Н-связи с величинами pK_a . Большое число линейных зависимостей между сдвигами частот или энергией образования Н-связей и величинами pK_a приводится в статьях^{5, 6} и даже в монографиях (например в⁷). Сдвиги частот $\Delta\nu_{\text{он}}$ принимаются за меру основности всех растворителей⁸.

Убедительные доказательства отсутствия единой зависимости можно найти, например, в работах^{9, 10}, где проведен тщательный анализ соотношений свободных энергий в реакциях (1) и (2). По аналогии с величиной

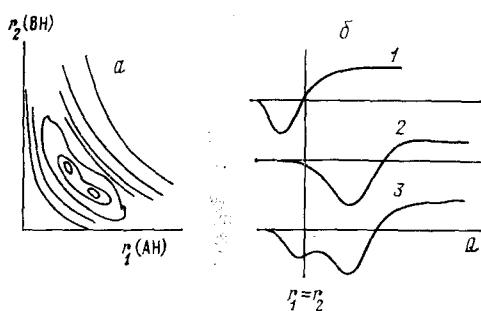


Рис. 1

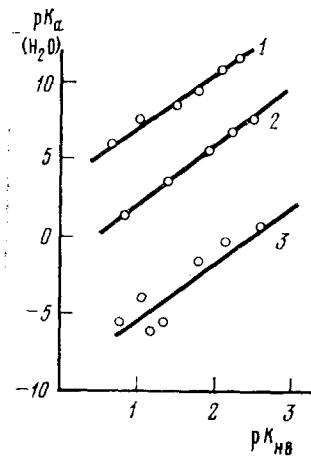
Рис. 1. Потенциальная поверхность системы АН + В³

Рис. 2

Рис. 2. Зависимости между свободными энергиями реакций протонирования (pK_a) и образования Н-связей ($pK_{\text{НВ}}$)¹⁰: 1 — амины, 2 — пиридины, 3 — карбонильные соединения

pK_a введено понятие $pK_{\text{НВ}} = \lg K_{\text{НВ}}$, где $K_{\text{НВ}}$ — константа равновесия образования Н-связи по реакции (1). Для трех классов соединений (алифатические амины, пиридины и карбонильные соединения), для которых имелось достаточно большое число экспериментальных данных, получены три существенно различающиеся линейные зависимости, смещенные по оси ординат (рис. 2). При одинаковой способности к образованию Н-связей (т. е. при равных величинах $pK_{\text{НВ}}$) основность алифатических аминов на 5 порядков больше основности замещенных пиридинов и на 13 порядков больше основности карбонилсодержащих соединений.

Наиболее обстоятельное сравнительное исследование реакций образования Н-связей (1) и переноса протона (2) проведено в работе¹¹, где дан анализ соотношения энталпий этих реакций. Сравнительный анализ проведен на основе предложенного ранее¹² метода калориметрического определения энталпий протонирования (ΔH_i) в супер-кислоте (фторсульфоновой). Величины ΔH_i сопоставлены с определенными калориметрически энталпиями образования Н-комплексов с *n*-F-фенолом (ΔH_f). Между величинами ΔH_i и ΔH_f наблюдаются отдельные линейные зависимости для разных классов органических соединений, аналогично данным по pK_a и $pK_{\text{НВ}}$ ¹⁰. Углы наклона прямых, как видно из рис. 3, примерно одинаковы.

В литературе пока нет работ, столь же обстоятельно анализирующих связи между кислотными и протонодонорными свойствами соединений разных классов, и в то же время недостаточно данных, позволяющих

сравнить энергии разных Н-комплексов с одним и тем же основанием. Поэтому в качестве характеристики протонодонорных свойств нами предложено использовать фактор кислотности в водородных связях (P_i), введенный в¹³ на основе принципа постоянства кислотных и основных свойств при образовании Н-связей. Факторы кислотности в Н-связи мы рассчитывали по формуле:

$$P_i = \Delta H_{ij}/\Delta H_{11} \cdot E_j,$$

где ΔH_{ij} — энергия Н-связи i -й Н-кислоты и j -го основания, E_j — фактор основности в Н-связи данного основания. В качестве стандартного выбран Н-комплекс диэтилового эфира ($E_1=1$) и фенола ($P_1=1$); $\Delta H_{11}=$

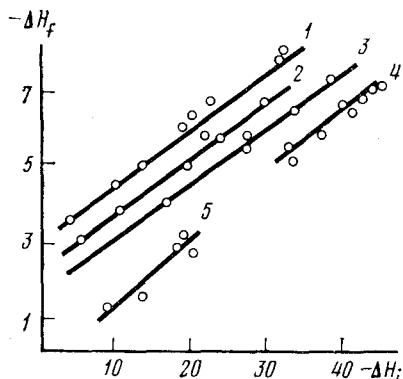


Рис. 3

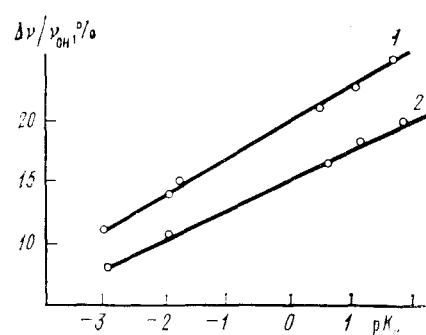


Рис. 5

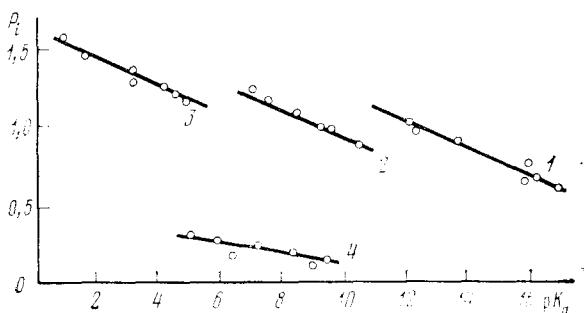


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости между энталпиями реакций протонирования (ΔH_i) и образования Н-связей (ΔH_f)¹¹: 1 — $P=O$, 2 — $S=O$, 3 — амиды, 4 — пиридины, 5 — сульфиды

Рис. 4. Зависимости между кислотностью (pK_a) и фактором P_i в Н-связях для: 1 — спиртов, 2 — фенолов, 3 — карбоновых кислот, 4 — тиолов

Рис. 5. Зависимости между величинами $\Delta v/v$ и величинами pK_a для 1 — Ph_3COH , 2 — Ph_3SiOH ¹⁹

=—5,3 ккал/моль, т. е. протонодонорная способность данной кислоты оценивается относительно протонодонорных свойств фенола¹³. Рис. 4 наглядно демонстрирует существование различных для разных классов соединений зависимостей между фактором P_i , вычисленным нами на основе данных^{14—17}, и кислотностью соединений (спирты, фенолы, карбоновые кислоты, тиоловы). При замене гетероатома в кислоте АН антибатно

изменяются сила кислот (тиолы > спирты) и их протонодонорные свойства в Н-связи (тиолы < спирты). Различными могут быть зависимости и при сохранении гетероатома, например в спиртах, фенолах, карбоновых кислотах (рис. 4). Даже для структурно близких «спиртов» Ph_3COH и Ph_3SiOH ¹⁸ наблюдаются различные зависимости между $\Delta v/v$ и pK_a оснований (рис. 5).

Таким образом, как справедливо указывается в обзоре¹⁹, линейные зависимости между термодинамическими (спектральными) характеристиками Н-связей и кислотно-основными свойствами существуют лишь в пределах одного класса органических соединений. «Общая» зависимость между ΔpK_a и $\Delta H_{\text{пп}}$, приведенная в работе⁵, безусловно, ошибочна, а шкала основности растворителей, основанная на $\Delta v_{\text{он}}$ фенола⁸, на самом деле является шкалой их способности к образованию Н-связей.

Различия в изменениях энергетики процессов образования Н-связей и протонирования для разных классов соединений определяются рядом факторов. Прежде всего, энергия сольватации, как будет показано ниже, существенно зависит от типа соединения. Она играет очень важную роль в кислотно-основных равновесиях, изучение которых ранее проводилось, как правило, в сильно сольватирующих средах. В то же время для исследования Н-связей возможно широкое использование инертных растворителей, к тому же влияние сольватирующих растворителей на Н-комплексы значительно меньше, чем на ионы. Далее, энергетика реакций кислотно-основного типа зависит от энергии гомолитического разрыва АН- и ВН⁺-связей, от сродства к электрону атома А и от потенциала ионизации атома В. Перенос протона сопровождается существенной перестройкой реагирующих молекул. Для образования Н-связей не требуется разрыва ковалентных связей и кардинальной перестройки молекулы. Квантовохимические расчеты последних лет показали (см., например,²⁰⁻²³), что изменения электронной плотности при образовании водородных связей, определяющиеся эффектами переноса заряда и поляризации, не ограничиваются трехатомным фрагментом, включающим связь АН и гетероатом с неподеленной парой электронов (:):В. Однако величины этих изменений значительно меньше, чем при переносе протона. В то же время электростатические взаимодействия, которые согласно данным неэмпирических расчетов вносят наибольший вклад в энергию Н-комплексов, зависят в основном не от общей полярности реагирующих молекул, а от локальной полярности в области Н-связи²², т. е. от зарядов на атомах В и Н.

Таким образом, можно считать, что водородная связь выступает в качестве «щупа», практически не меняющего исследуемую молекулу во время измерения. Энергия Н-связи более адекватно, чем основность или кислотность, характеризует распределение электронной плотности в молекуле в основном состоянии.

В ряде случаев исследование водородных связей является единственной возможностью оценить электронодонорные свойства гетероатомов. Например, определение основности соединений, содержащих неустойчивые к действию кислот связи X—X или X—Y (где X=S, Se, P, Y=N), невозможно. Изучение спектральных и термодинамических характеристик водородных связей между такими соединениями и Н-кислотами позволяет оценить их донорные свойства и охарактеризовать взаимное влияние гетероатомов^{24, 25}. Изучение Н-комплексов с ароматическими соединениями, содержащими в качестве заместителя гетероатом с неподеленной парой электронов, предоставляет уникальную возможность исследовать проблему *p*-*p*-сопряжения²⁶. В отличие от реакций протонирования и комплексообразования с кислотами Льюиса, в которых реакционным центром являются *n*-электроны гетероатома, водородные связи образуют-

ся также с помощью π -электронов ароматической системы; ИК-спектры фиксируют два типа Н-комплексов²⁶⁻²⁸. Сопоставление спектральных и термодинамических параметров n -комплексов (с гетероатомом) с соответствующими характеристиками алифатических соединений, а параметров π -комплексов (с π -системой) — с углеродными аналогами дает возможность установить перераспределение электронной плотности при p - π -сопряжении и количественно оценить степень p - π -сопряжения в случае различных гетероатомов^{25, 26}.

III. РОЛЬ Н-СВЯЗЕЙ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА

Взаимодействие кислот и оснований, приводящее к диссоциации кислот и протонированию оснований, как указывалось выше, проходит через образование Н-связей и ионных пар (реакция (2а)). Однако кроме этой основной реакции имеется ряд побочных, связанных с образованием водородных связей и ионных пар с молекулами растворителя, а также с образованием Н-комплексов между кислотой (или основанием) и образующейся ионной частицей в анионе (или сопряженной кислоте). В результате изменение природы растворителя приводит к изменению величины термодинамических параметров, а иногда и относительного порядка изменения кислотности (основности) различных органических соединений. В связи с этим возникало стремление представить термодинамические функции как сумму двух вкладов: «внутреннего», не зависящего от влияния среды, и «внешнего», связанного с сольватацией молекул^{29, 30}. Однако проблема разделения этих вкладов, так же как и количественной оценки роли Н-связей или других типов взаимодействия со средой, требовала развития экспериментальных методов определения «внутренней» кислотности (основности), т. е. измерения кислотно-основных равновесий в газовой фазе. Такие данные для достаточно широкого круга органических соединений получены лишь в самые последние годы благодаря развитию методов масс-спектрометрии.

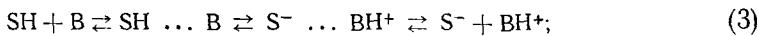
Ниже рассматриваются основные подходы к выявлению влияния водородных связей, полученные при изучении кислотно-основных равновесий в растворителях разных типов, а также при их сопоставлении с соответствующими равновесиями в газовой фазе.

1. Кислотно-основные равновесия в различных растворителях

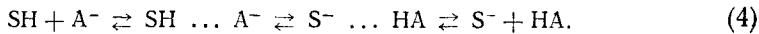
В большом числе обзоров и монографий приводятся данные по константам кислотности и основности в различных растворителях, в той или иной мере обсуждаются эффекты среды (см., например,³¹⁻³⁶). Мы остановимся на рассмотрении подходов к выделению роли Н-связей в реакциях переноса протона.

Исследования кислотно-основных равновесий в различных средах требуют учета побочных реакций, связанных с образованием водородных связей и ионных пар, а потому различных для протонсодержащих и аprotонных растворителей. В связи с амфотерной природой протонсодержащих растворителей они выступают в двух функциях — донора и акцептора протона. В качестве донора они взаимодействуют:

а) с основанием

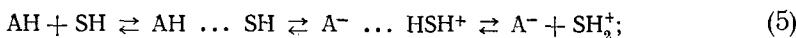


б) с образующимся анионом

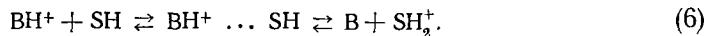


В качестве акцептора протона растворитель взаимодействует:

а) с кислотой



б) с образующейся сопряженной кислотой



В средах с диэлектрической проницаемостью $\epsilon < 24$ содержится большое число ионных пар и Н-комплексов; если $\epsilon > 24$, то имеются и диссоциированные ионы³².

Апротонные растворители могут быть разделены на две группы: «инертные», практически не взаимодействующие или слабо взаимодействующие с реагирующими частицами (углеводороды и их галогенпроизводные); и диполярные апротонные, способные выступать в роли акцепторов протона (реакции (5а) и (6а), аналогичные реакциям (5) и (6)):



В апротонных растворителях этих двух типов большую роль приобретают реакции, связанные с образованием водородных связей между реагентами:

а) между кислотой и собственным анионом



б) между сопряженной кислотой и основанием



В апротонных «инертных» растворителях наряду с ассоциатами, образующимися в соответствии с реакциями (7), (8), могут присутствовать димеры кислот и Н-комpleксы кислоты с основанием. Взаимодействие кислот и оснований в таких средах не приводит к диссоциации на ионы; оно останавливается на стадии образования ионных пар, которые могут ассоциировать в большие агрегаты^{36,37}. Таким образом, трактовка кислотно-основных равновесий в растворителях, практически лишенных способности к специфическим взаимодействиям с реагентами, оказалась достаточно сложной^{31,36}.

В связи с этим приобретают особое значение исследования, посвященные процессам перехода от молекулярных Н-комплексов к ионным парам. Установлены надежные спектральные критерии идентификации молекулярных (II) и ионных (III) Н-комплексов в УФ-³⁸⁻⁴⁰, ИК-^{2,41,42} и ПМР-спектрах при низких температурах⁴³. Изучение первых стадий равновесия (2а) в «инертных» средах позволило проследить за изменениями характера взаимодействия в зависимости от протонодонорных (например в сериях галоген-, нитро-фенолов^{3,38,39}, карбоновых кислот⁴¹⁻⁴⁷) и протоноакцепторных свойств реагентов (алифатические и ароматические амины).

Показано⁴⁸, что между константами равновесия образования ионных пар и величинами $\Delta pK_a = pK_a(\text{AH}) - pK_a(\text{BH}^+)$ для некоторых серий существуют линейные зависимости (см., например, табл. 1). В ряде работ обсуждается вопрос о величинах ΔpK_a , при которых происходит образо-

ТАБЛИЦА 1

Величины констант равновесий и ΔpK_a для серий замещенные фенолы — замещенные пиридины и замещенные фенолы — триэтиламин⁴⁸

Заместитель в Ar	X	K	ΔpK_a
$\text{ArOH} + \text{XPy} \rightleftharpoons \text{ArO}^- \dots \text{HXPY}^{+*}$			
2,6-Cl ₂ , 4-NO ₂	2,4,6-Me ₃	0,11	1,63
Cl ₅	2,4,6-Me ₃	0,15	2,17
2,6-Cl ₂ , 4-NO ₂	3,5-Me ₂	0,25	2,61
2,6-Cl ₂ , 4-NO ₂	2,6-Me ₂	0,85	3,21
2,6-Cl ₂ , 4-NO ₂	2,4,5-Me ₃	2,22	3,89
2,4,6-(NO ₂) ₃	2,4,5-Me ₃	9,0	4,79
$\text{ArOH} + \text{NET}_3 \rightleftharpoons \text{ArO}^- \dots \text{HNET}_3^{+**}$			
2,6-Cl ₂	—	0,4	6,80
3,5-(NO ₂) ₂	—	0,5	6,70
2,4,6-Cl ₃	—	0,9	7,03
2,4,6-Br ₃	—	1,3	7,0
2,5-(NO ₂) ₂	—	2,8	5,31
Cl ₅	—	2,7	5,26
2,4-(N ₂) ₂	—	6,7	4,07

* Зависимость между величинами K и ΔpK_a имеет вид: $K = 0,7 \Delta pK_a - 3,4$.

** Зависимость между величинами K и pK_a имеет вид: $K = -0,5 pK_a + 3,5$.

вание ионных пар (равновесие II \rightleftharpoons III) ^{45, 46, 49, 50}, а также о различиях в энタルпиях образования комплексов II и III ^{2, 38, 44, 51}.

Большое внимание уделено изучению влияния среды на положение равновесия (2) ^{38, 48, 52, 53}. Показано, что роль растворителя в образовании ионных пар не сводится к влиянию величин ε; большое значение имеет образование Н-связей с растворителем, а именно, увеличение протоноакцепторных свойств среды смещает равновесие в сторону формы III ^{45, 46, 53}.

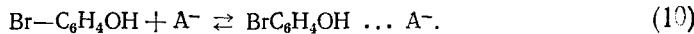
В диполярных аprotонных растворителях ионные пары A⁻...HB⁺ могут специфически сольватироваться растворителем с образованием сольватно-разделенных ионных пар A⁻... (S) ... HB⁺. Так, в ⁵⁴ исследована сольватация комплекса нитрофенол — амин; диметилсульфоксид, по мнению авторов, включается в состав ионной пары, образуя с анионом π-комплекс, а с катионом Н-связи: A⁻... (ДМСО) ... HB⁺.

В случае кислородсодержащих акцепторов протона не зафиксировано равновесие: молекулярный комплекс \rightleftharpoons ионная пара. Высказывается предположение, что с увеличением прочности Н-связей эволюция комплексообразования ведет от молекулярного комплекса к ионной паре через систему с симметричным положением протона ⁵⁵.

Процессы (7) и (8), происходящие в диполярных аprotонных растворителях, изучены с помощью методов потенциометрического титрования и кондуктометрии в серии работ ⁵⁶⁻⁶⁰. Образование Н-связей кислоты с анионом (7) и сопряженной кислоты с основанием (8) авторы этих работ называют процессами гомосопряжения. Они показали, что гомосопряжение типа (7) играет более важную роль; константы образования комплексов (AHA)⁻ значительно больше, чем K_{BHB^+} ^{56, 57, 59}. Увеличение протоноакцепторных свойств растворителя уменьшает константы гомосопряжения. Так, величины констант гомосопряжения бензойных кислот в ДМФА в 10 раз, а в ДМСО — в 100 раз меньше, чем в ацетонитриле ⁵⁹.

Для оценки влияния гомосопряжения на реакцию переноса протона в работах ^{56, 57, 59, 60} изучались реакции образования Н-связей между ис-

следуемыми кислотами АН и модельным анионом, в качестве которого выбран анион Cl^- (9), а также между изучаемыми анионами A^- и модельной кислотой — *n*-бромфенолом (10) (эти процессы авторы называют гетеросопряжением):



В этом подходе фактически использован принцип постоянства кислотно-основных функций в Н-связях, о котором уже упоминалось в гл. II (см. ^{12, 61}). На примерах бензойных кислот и фенолов показано, что чувствительность к электронному влиянию заместителей для реакции гетеросопряжения (величина ρ) примерно в 4 раза меньше, чем для полного переноса протона. Величина отношения $\rho(\text{фенола})/\rho(\text{бензойной кислоты}) \approx \approx 1,8-2,0$ остается постоянной для всех использованных диполярных аprotонных растворителей ⁶⁰.

Влияние растворителей на кислотно-основные реакции в целом обусловлено действием большого числа факторов, как-то: 1) образованием водородных связей, 2) электростатическими взаимодействиями, 3) основностью (кислотностью) растворителя, 4) ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, из которых наиболее важными являются дисперсионные, и, наконец, 5) структурной организацией растворителя. Учет относительного вклада различных факторов — сложная задача, однако некоторые подходы к ее решению имеются. Так, для исключения роли электростатических взаимодействий предложено ^{62, 63} использовать пару растворителей, различных по природе, но имеющих близкие величины диэлектрической проницаемости (ϵ) — метиловый спирт и ДМФА. Термодинамические характеристики кислотно-основных равновесий в этих двух средах значительно различаются, демонстрируя важную роль специфических взаимодействий.

Дисперсионные силы существенно зависят от формы и размера взаимодействующих частиц, так что их следует учитывать в тех случаях, когда в равновесии участвуют большие, сильно делокализованные, а потому легко поляризуемые анионы. Такие анионы обладают малой способностью образовывать водородные связи, а роль дисперсионных взаимодействий возрастает и может оказаться определяющей. Например, целый класс СН-кислот, таких, как производные флуорена, дифенил- и трифенилметана, обладает большей кислотностью в ДМСО, чем в воде, в противоположность ОН-кислотам ^{34, 64}. Анализируя действие указанных выше факторов, авторы работы ⁶⁴ отмечают, что в таких растворителях как вода и ДМСО факторы 2) и 3) взаимно компенсируют друг друга. А именно, за счет большей основности растворителя кислотность исследуемой кислоты в ДМСО должна увеличиться на $1,5 \pm 0,5$ ед. pK_a , тогда как за счет меньшей величины ϵ она уменьшается на 1 ед. pK_a в сравнении с водой. В случае СН-кислот наибольшее значение имеют дисперсионные взаимодействия, а для ОН-кислот — образование Н-связей. Действием этих факторов и определяются различия в относительной силе ОН- и СН-кислот в протонсодержащем и диполярном аprotонном растворителях. Молекулы ДМСО, обладающие большим дипольным моментом и поляризаемостью, чем молекулы H_2O , стабилизируют карбанионы за счет действия дисперсионных сил, что приводит к росту кислотности СН-кислот в этом растворителе. Стабилизация анионов ОН-кислот происходит за счет образования Н-связей с водой, поэтому их кислотность в воде на 4—6 порядков больше, чем в ДМСО.

Следует отметить, что в СН-кислотах, отрицательный заряд которых локализован на гетероатоме (например бензоилацетон, нитрометан, цианистый водород), определяющим фактором становится образование Н-связей с растворителем. В результате кислотность в воде аналогично ОН-кислотам на 2—3 порядка больше, чем в ДМСО^{34, 64—66}. В то же время увеличение размера анионов OH-кислот, сочетающееся с ростом степени делокализации заряда, приводит к уменьшению силы Н-связей с водой и к увеличению дисперсионных сил. Так, при переходе от фенола к 4-нитро- и 2,6-динитрофенолу убывает разница величин кислотности в ДМСО и воде: значения ΔpK_a равны 6,4; 3,8 и 1,3 соответственно. В пикировой кислоте меняется знак этой величины ($\Delta pK_a = -1,3$); это указывает на то, что эта кислота сильнее в ДМСО за счет стабилизации аниона дисперсионными силами⁶⁴. Изменение знака ΔpK_a (где ΔpK_a — разность величин кислотности в ДМСО и MeOH) происходит уже для 4-нитрофенола: для фенола $\Delta pK_a = 2,2$, для 4-нитрофенола $\Delta pK_a = -0,8$ ⁶⁶.

Таким образом, кроме кислот, обладающих большими по размеру анионами с сильно делокализованным зарядом, эффекты Н-связывания превалируют над дисперсионными и приводят к большей кислотности в протонсодержащих растворителях.

В обзоре³² на примере фенолов и бензойных кислот подробно рассмотрены проблемы дифференцирующего действия растворителей, связанного с их сольватирующей способностью. Показано, что оценка дифференцирующего действия растворителей может проводиться с помощью трех параметров:

- 1) величин констант autoprotолиза растворителя (pK_s);
- 2) коэффициентов α в уравнении:

$$pK_{\text{HA}}(S) = \alpha pK_{\text{HA}}(\text{H}_2\text{O}) + \beta;$$

- 3) коэффициентов ρ в уравнении Гамметта:

$$pK_{\text{HA}}(S) = pK_0 - \rho\sigma.$$

Как видно из табл. 2, величины pK_s , α и ρ изменяются симбатно, демонстрируя таким образом роль фактора 3). В то же время данные табл. 2 свидетельствуют об отсутствии какого-либо параллелизма в изменениях

ТАБЛИЦА 2

Параметры, характеризующие дифференцирующее действие растворителей для монозамещенных бензойных кислот⁶⁷, фенолов³², и факторы кислотности растворителей в Н-связях*

Растворитель	ε_{25}°	pK_s	α	ρ (б. к.)	ρ (ф.)	P_i
H_2O	78,5	14,0	1	1	—	0,55
CH_3OH	32,6	16,7	1,30	1,38	—	0,66
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24,3	19,5	1,60	1,66	—	0,63
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	20,1	—	—	—	2,25	0,75
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	17,1	—	—	—	2,59	—
изо-(C_3H_7)OH	18,3	—	—	—	3,17	0,75
изо-(C_4H_9)OH	17,7	—	—	—	2,67	0,44
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	20	23,0	1,72	1,43	—	—
CH_3NO_2	36,0	24	1,81	1,83	—	—
ДМФА	36,7	29,4	1,98	2,03	—	—
CH_3CN	37,5	33,3	2,49	2,37	—	—
ДМСО	46,6	33,3	2,49	2,57	—	—

* Приведены параметры для бензойных кислот — pK_s , α и ρ (б. к.), для фенолов — ρ (ф.).

этих параметров и диэлектрической проницаемости (ϵ). Поскольку растворители принадлежат к разным классам органических соединений, прямая связь между их кислотно-основными свойствами и способностью образовывать Н-связи, как указывалось выше, необязательна. Роль Н-связей проявляется в том, что все растворители, являющиеся донорами протона, обладают меньшим дифференцирующим действием, чем аprotонные. Однако, как видно из табл. 2^{32, 67}, между факторами кислотности P_i в Н-связях и величинами ρ нет прямой связи. Быть может, причиной отсутствия зависимости является то обстоятельство, что энталпии Н-комплексов, на основе которых определялись величины P_i , получены в условиях образования комплексов состава 1 : 1.

В работах^{58, 68} для учета способности растворителей образовывать Н-связи использованы относительные коэффициенты активности*. Способность данного растворителя (S) быть акцептором протона по сравнению с эталоном (S_0), в качестве которого выбран ацетонитрил (AN), определялась как $\lg^{AN}\gamma^S(H_\alpha)$ с помощью выражения:

$$\lg^{AN}\gamma^S(H_\alpha) = \log^{AN}\gamma^S(HA) - \lg^{AN}\gamma^S(MeA),$$

где HA — кислота, а MeA — ее метиловый эфир. Предполагалось, что коэффициент активности метилового эфира учитывает все типы взаимодействий, кроме Н-связей. Величины коэффициентов активности кислот и эфиров определялись из измерений величин растворимости (s).

$$\lg^{AN}\gamma^S = \lg s^{AN} - \lg s^S.$$

Те же значения коэффициентов активности были независимо получены из различий констант гетеросопряжения. Таким образом, сделан вывод о том, что величины $\lg^{AN}\gamma^S(H_\alpha)$ характеризуют способность растворителей быть акцепторами протона, которая уменьшается в ряду:

$$\text{ДМСО} (-1,9) > \text{MeOH} (-1,5) > \text{ДМФА} (-1,4).$$

Относительная способность растворителей быть донорами протона в Н-связях с анионом оценивалась по величинам $\lg^M\gamma_A^{-S}$; в качестве эталонного растворителя был выбран метанол (M). Полученные большие отрицательные величины коэффициентов активности для диполярных аprotонных растворителей свидетельствуют о значительно большей сольватации анионов метанолом. Величины $\lg^M\gamma_A^{-S}$ -линейно возрастают с ростом основности аниона⁶⁸.

В работе⁶⁹ коэффициенты активности, полученные из исследований реакций типа S_N2 , использованы для оценки влияния Н-связей с анионом на константы кислотной диссоциации в протонсодержащих растворителях (H_2O , MeOH). Однако следует учесть, что этот метод является достаточно приближенным. Коэффициенты $\lg^{S_0}\gamma_A^{-S}$ для индивидуальных ионов могут быть определены лишь с помощью каких-то нетермодинамических постулатов.

Значительно более точной и надежной является информация, полученная при изучении термодинамических характеристик Н-связей с ионами методами ИК-, ПМР-спектроскопии, кондуктометрии и калориметрии (например^{51, 70-72}). Нам представляется, что при анализе влияния раствора-

* Относительные коэффициенты активности $-\lg^{S_0}\gamma^S$ отражают изменение стандартного химического потенциала растворенного вещества при переходе от произвольно выбранного эталонного растворителя (S_0) к другому растворителю (S).

рителей на кислотно-основные равновесия можно более широко использовать огромный экспериментальный материал по термодинамическим свойствам водородных связей типа АН...В (см., например,^{14, 73}). Наиболее ценные данные о роли Н-связей получены в последние годы при сочтении результатов исследований реакций переноса протона в газовой фазе и растворах.

2. Сопоставление параметров кислотно-основных равновесий в газовой фазе и растворе

Развитие методов ионного циклотронного резонанса^{74, 75} и масс-спектрометрии высокого давления^{76, 77} обеспечило возможность достаточно точных определений термодинамических равновесий в газовой фазе. В работах^{78, 79} можно найти обзор важнейших результатов в этой области.

В газовой фазе исследованы реакции переноса протона типа:



Если кислотность определять как свободную энергию (ΔG°) процесса (13), то свободная энергия реакции (11) является мерой относительной кислотности двух кислот АН и BH



Основностью в газовой фазе называют соответственно свободную энергию (ΔG°) реакции (14), а величины ΔG° в реакции (12) являются мерой относительной основности оснований A и B:



Изменения энталпий реакций (11)–(14), ΔH° приближенно считаются равными ΔG° в силу малости энтропийных эффектов. Специальные измерения значений ΔS° в реакции (12) показали, что эти величины действительно очень малы⁸⁰. О малом вкладе энтропийных факторов в реакцию (11) свидетельствуют незначительные отличия величины ΔG° при изменении температуры на 300 К (в серии бензойных кислот и фенолов) ($\Delta S^\circ < 2\text{--}3 \text{ э. е.}$)⁸¹. Для относительной кислотности или основности (реакции (11) и (12)) часто применяют обозначение $\delta\Delta G^\circ$; относительное изменение энталпии обозначают $\delta\Delta H^\circ$.

Для построения абсолютной шкалы кислотности (13) или основности (14) необходим расчет термодинамического цикла. Изменение энталпии, называемой сродством к протону аниона $PA(\text{A}^-)$ в реакции (13), соответствует энергии гетеролитического разрыва и определяется следующим образом:

$$PA(\text{A}^-) = \Delta H^\circ = DH^\circ(\text{AH}) - EA(\text{A}) + IP(\text{H}), \quad (15)$$

где $DH^\circ(\text{AH})$ — энергия гомолитической диссоциации, $EA(\text{A})$ — сродство к электрону атома A, $IP(\text{H})$ — потенциал ионизации атома водорода. Величины $PA(\text{A}^-)$ для ряда карбоновых кислот были определены с помощью данных для HCl и H_2S ⁸², а затем использованы как опорные при изучении бензойных кислот и фенолов⁵¹.

Сродство к протону основания $PA(\text{B})$, соответствующее изменению энталпии реакции (14), определяется с помощью энергии гомолитиче-

ской диссоциации $DH^0(BH^+)$ и потенциалов ионизации атомов В и Н:

$$PA(B) = DH^0(BH^+) + IP(B) - IP(H). \quad (16)$$

Внутренние соответствия при измерениях многократно перекрывающихся термодинамических циклов обеспечивают точность измерений $\pm 0,5$ ккал/моль; ошибки в абсолютных значениях $PA(A^-)$ и $PA(B)$ равны ± 2 ккал/моль.

Для некоторых классов кислот и оснований показано существование линейной зависимости между величинами кислотности (или основности) в газовой фазе и σ -константами заместителей. При этом во всех случаях чувствительность к электронным эффектам заместителей в газовой фазе значительно больше, чем в растворе. Так, для фенолов в газовой фазе

ТАБЛИЦА 3

Изменение свободной энергии и энталпии для реакции $XC_6H_4OH + C_6H_5O^- \rightleftharpoons XC_6H_4O^- + C_6H_5OH$ в газовой фазе, воде и ДМСО⁸¹

X	$\Delta G_{\text{газ}}^0 \approx \Delta H_{\text{газ}}^0$, ккал/моль	$\Delta G_{H_2O}^0$, ккал/моль	$\Delta H_{H_2O}^0$, ккал/моль	$\Delta G_{\text{ДМСО}}^0 \approx$ $\approx \Delta H_{\text{ДМСО}}^0$, ккал/моль	$\delta \Delta H_{\text{гидр.}}(A^-)^*$, ккал/моль
n-OCH ₃	-0,7	0,5	0,22	-0,6	-0,4
m-CH ₃	0,4	0,18	0,02	0,1	-0,7
n-CH ₃	1,3	0,42	0,02	1,7	-2,2
o-Cl	-6,3	-1,9	-1,1	-4,5	-
m-Cl	-7,9	-1,2	-0,3	-2,8	9,3
n-Cl	-6,6	-0,7	0,2	-1,5	10,9
n-NO ₂	-25,8	-3,8	-0,8	-8,6	17,9

* Значение $\delta \Delta H_{\text{гидр.}}(A^-)$ соответствует различию теплот гидратации при переходе от газовой фазы к водной среде анионов $XC_6H_4O^-$ и $C_6H_5O^-$: $\delta \Delta H_{\text{гидр.}}(A^-) = \Delta H_{\text{гидр.}}(XC_6H_4O^-) - \Delta H_{\text{гидр.}}(C_6H_5O^-)$.

величина ρ в 6,8 раза, а для бензойных кислот в 10,6 раза больше, чем в воде^{79, 81}. По данным работ⁸²⁻⁸⁴, значения ρ в газовой фазе для карбоновых кислот составляют 5,5—5,7, для спиртов 7,0—8,4; в протонсодержащих растворителях эти величины уменьшаются до 1,7—1,8 и 2,7 соответственно. Электронное влияние заместителей на величины основности пиридина в газовой фазе в 3,5 раза⁸⁵ (по данным¹, в 2,5 раза) больше, чем в воде.

Авторы работ^{1, 81} утверждают, что главным фактором, вызывающим ослабление влияния заместителей в протонсодержащих растворителях, является образование Н-связей с анионом в случае кислот⁸¹ и с сопряженной кислотой в случае оснований¹. Анализ приведенных в табл. 3 данных по энергии гидратации аниона A^- при переходе от газовой фазы к водной среде и значений внутренней кислотности замещенных фенолов позволяет полукачественно охарактеризовать вклад Н-связей в изменение эффекта заместителей в воде. Сопоставление величин кислотности ($\Delta G_{\text{газ}}^0 \approx \Delta H_{\text{газ}}^0$) и теплот гидратации анионов ($\delta \Delta H_{\text{гидр.}}(A^-)$) показывает, что рост электроноакцепторных свойств заместителей, ведущий к увеличению внутренней кислотности, почти полностью компенсируется уменьшением гидратации аниона за счет его меньшей основности и способности образовывать Н-связи*. Так, кислотность n -NO₂-фенола по сравнению с фенолом увеличивается в газовой фазе на 25,8 ккал/моль, а сольватация, стабилизирующая менее способный к образованию водородных свя-

* Как будет ясно из дальнейшего, различия в электростатических и дисперсионных взаимодействиях для близких по размеру анионов пренебрежимо малы, а водородные связи с основанием должны играть меньшую роль, чем Н-связи с анионом.

зей анион $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, уменьшается на 17,9 ккал/моль; в результате $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0$ возрастает лишь на 3,8 ккал/моль. При этом уменьшение прочности H-связей $\text{A}^- \dots (\text{HOH})_n$ ведет к увеличению степени неупорядоченности молекул растворителя в окрестностях аниона, которое отражается в большем изменении энтропии и, следовательно, $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0$ по сравнению с $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^0$. Диполярные аprotонные растворители, слабо сольватирующие анионы, имеют большие величины ρ (для бензойных кислот это указано в гл. II). Как видно из табл. 3, величины $\Delta G_{\text{дмсо}}$ гораздо ближе к значениям $\Delta G_{\text{газ}}$ для фенолов; фактор ослабления ~ 2 . Причем в отличие от значений в воде влияние заместителей в ДМСО проявляется в преимущественном изменении энталпии ($\Delta G_{\text{дмсо}} \approx \Delta H_{\text{дмсо}}$), т. е. так же, как в газовой фазе.

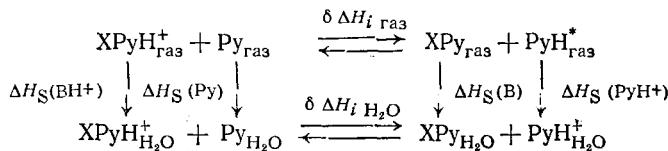
Чем меньше способность аниона образовывать H-связи, тем значительно уменьшение кислотности соответствующей кислоты при переходе от газа к воде (и любому протонсодержащему растворителю). Так, кислотности уксусной кислоты и фенола в газовой фазе близки, тогда как в воде они различаются на 6 порядков⁸¹. Делокализация отрицательного заряда за счет резонансного эффекта в анионе фенолята снижает его способность к образованию H-связей, что делает фенол значительно более слабой кислотой в растворе. В некоторых классах соединений оказывается необходимым учитывать кроме H-связей с анионом стабилизацию самих кислот. Так, бензойная кислота, значительно более сильная в газовой фазе, чем фенол, имеет в воде почти ту же величину pK_a . Авторы работы⁸¹ объясняют это большей способностью бензойной кислоты в сравнении с фенолом быть донором протона в H-связи.

Роль водородных связей в ослаблении наблюдаемого электронного влияния заместителей и изменении относительного порядка кислотности в растворе проявляется также в том, что эти эффекты отсутствуют в кислотах, анионы которых не обладают достаточной способностью образовывать H-комплексы. Действительно, как показано в целом ряде работ⁸⁵⁻⁸⁹, влияние заместителей в СН-кислотах, обладающих большими ионами с делокализованным зарядом, в газовой фазе такое же, как в растворителях; относительный порядок кислотности не меняется. В работах⁸⁶⁻⁸⁸ показано пренебрежимо малое влияние воды как растворителя на энергию переноса протона для большого числа СН-кислот. Различия между основностью в газовой фазе и воде для арилкарбкатионов, значительно отличающихся по своей структуре, являются величиной постоянной. Между величинами $\delta\Delta G_i$ (газ) и $\delta\Delta G_i(\text{H}_2\text{O})$ имеется линейная зависимость с тангенсом угла наклона, равным 1, и точкой пересечения оси ординат при ~ 35 ккал/моль, т. е. энталпия сольватации не включает специфического взаимодействия⁸⁷. Хорошая линейная зависимость (угол наклона 45°, величина $\rho=1$), полученная в работе⁸⁶, связывает величины кислотности в газовой фазе с кислотностью в ДМСО для большого набора СН-кислот.

Наиболее детальное исследование сольватационных эффектов дано в недавно появившейся работе¹. Авторы проанализировали влияние H-связей на кислотно-основное равновесие замещенных пиридинов и показали, что кажущееся ослабление эффекта заместителей (в 2,5 раза) в воде может быть объяснено целиком на основе сольватационной модели, в которой главную роль играет H-связь. Они указывают, что кислотно-основные равновесия замещенных пиридина являются оптимальной реакцией для такой модели сольватации, поскольку ионы и моле-

кулы имеют близкие размеры и форму, так что эффекты их электростатических и дисперсионных взаимодействий близки.

Авторы¹ провели анализ термодинамического цикла и выделили вклад Н-связей ($\Delta H_{\text{НВ}}$) в энタルпию сольватации (ΔH_s), вычисленную по теплотам растворения и испарения:



Авторы следуют Кришнану и Фридману^{90, 91} в разделении энергии сольватации на 1) энталпию образования Н-связей, 2) энергию ван-дерваальсовых взаимодействий, 3) энергию образования «полости», 4) энергию изменения структуры растворителя. Три последних «физических» фактора определяются в работе¹ суммарно.

Для выделения вклада Н-связей использованы три приема.

1. На основе принципа постоянства кислотных и основных функций в Н-связях^{13, 61} определены коэффициенты перехода от *n*-F-фенола к H_2O как донору протона, и использованы данные¹⁰ для системы $n\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH} \dots \text{XPy}$.

2. Различие в теплотах сольватации замещенных бензола и пиридина отнесено к Н-связям.

3. Проведен квантовохимический расчет реакций образования Н-связи и переноса протона.

Показано, что в линейной зависимости энергии образования Н-связей и энергии переноса протона в газе $\Delta H_{\text{НВ}} (\text{XPy} \dots \text{H}_2\text{O}) = \alpha \Delta H_i$ коэффициент α , полученный экспериментально ($\alpha=0,1$), в 2 раза больше рассчитанного ($\alpha=0,05$). Это объясняется меньшей прочностью Н-комплексов 1:1, принятых в квантовохимическом расчете, в сравнении с реальными комплексами $\text{XPy} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$.

Н-связи заряженных ионов играют наиболее важную роль; их энергия примерно в 5 раз превышает энталпию образования Н-комплексов замещенных пиридинов*. Влияние заместителей в Н-связи $\text{XPyH}^+ \dots \text{OH}_2$ приводит к обратному ходу зависимости в сравнении с реакцией переноса протона $\Delta H_{\text{НВ}} (\text{XPyH}^+ \dots \text{OH}_2) = 0,5 \Delta H_i$ (газ), так же как для Н-связи бензойных кислот с анионом. Фактор ослабления влияния заместителей в воде (2,5) хорошо описывается этими вариациями силы Н-связи.

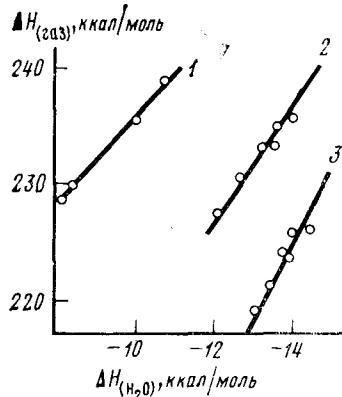
Работа¹ блестяще продемонстрировала плодотворность подхода к анализу термодинамического цикла с использованием совокупности данных: экспериментально определенных энталпий реакции переноса протона в газе и растворе, энталпий сольватации и образования Н-связей в сочетании с результатами квантовохимических расчетов. Проверка применимости такой сольватационной модели Н-связей к другим классам кислот и оснований, можно полагать, является делом ближайшего будущего.

Возможность использования этой модели для анализа сольватационных эффектов в случае алифатических аминов представляет особый интерес, поскольку вопрос о преимущественном вкладе электростатиче-

* Интересно, что в работе⁹² сопоставление влияния Н-связей в заряженном ионе пиридиния ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{H} \dots \text{Cl}^-$) с $\text{MeOH} \dots \text{Ru}$ показало превышение эффекта заместителей в первом случае примерно в 5 раз.

ских взаимодействий или образования Н-связей продолжает оставаться дискуссионным⁹³⁻⁹⁷. Измерения основности алкиламинов в газовой фазе позволили установить, что аномальный ряд изменения основности в воде ($\text{NH}_3 < \text{MeNH}_2 < \text{Me}_2\text{NH} > \text{Me}_3\text{N}$) связан с сольватационными эффектами^{93, 96}. В газовой фазе основность меняется закономерно ($\text{NH}_3 < \text{MeNH}_2 < \text{Me}_2\text{NH} < \text{Me}_3\text{N}$). Между величинами энталпий в газовой фазе и водном растворе наблюдаются линейные зависимости, различные для первичных, вторичных и третичных аминов с убывающей в этой

Рис. 6. Зависимость между величинами энталпий протонирования алифатических аминов в газовой фазе и воде⁹⁴: 1 — третичные, 2 — вторичные, 3 — первичные амины



последовательности величиной угла наклона (рис. 6)⁹³. Основность аминов в газе в 5—6 раз больше, чем в воде.

Однако трактовка результатов в работах⁹⁴ и^{96, 97} противоречива. Авторы работы⁹⁴ считают, что нерегулярный порядок основности нельзя объяснить только образованием Н-связей вида $\text{BH}^+ \dots \text{OH}_2$. Они утверждают, что водородные связи этого типа ответственны лишь за разницу в наклоне прямых на графике зависимости сродства к протону от ΔH_s для первичных, вторичных и третичным аминов.

Арнетт^{96, 97} в своем утверждении, что Н-связи являются главным дифференцирующим фактором в сольватации аммониевых ионов, опирается на следующие факты. Во-первых, сольватационная энергия больше зависит от числа Н-связей, чем от размера и формы иона. Зависимости теплоты гидратации аммониевых ионов от величины обратного радиуса различны для первичных, вторичных и третичных ионов, причем эти различия увеличиваются для больших ионов, в случае которых вклад электростатических взаимодействий уменьшается. Во-вторых, средние значения сольватационной энергии для трех типов аминов отличаются на 6—7 ккал/моль, что соответствует значениям энергии сильных $\text{N}^+\text{H} \dots \text{OH}_2$ -связей.

Дополнительные подтверждения роли Н-связей получены при сопоставлении влияния заместителей на кислотность ионов аммония, оксония, сульфония и фосфония⁹⁸. Ионы последних двух типов обладают значительно более слабой способностью образовывать Н-связи; значит, для них ослабляющее влияние растворителя должно быть существенно меньше, чем для ионов аммония и оксония. Действительно, в газовой фазе влияние заместителей во всех четырех классах соединений, характеризующееся величинами $\Delta PA = PA(\text{MeXH}_{n-1}) - PA(\text{XH}_n)$, мало различается. В то же время величины различий между энталпиями протонирования метилированных производных и гидридов в фторсульфоковой кислоте ($\Delta(-\Delta H)_{\text{HSO}_3\text{F}}$) для соединений фосфора и серы значительно больше, чем для N- и O-производных. Максимальное ослабление

влияния заместителей в растворе ($\Delta PA = 16,9$ ккал/моль; $\Delta(-\Delta H)_{HSO_3F} = -2,2$ ккал/моль) наблюдается для ионов оксония, что соответствует их способности образовывать Н-связи и не может быть объяснено электростатическими взаимодействиями; в скобках приведены значения ΔPA из более поздних работ^{80, 99}:

ΔPA , ккал/моль	$\Delta(-\Delta H)_{HSO_3F}$, ккал/моль	ΔPA , ккал/моль	$\Delta(-\Delta H)_{HSO_3F}$, ккал/моль
$H_2O \rightarrow MeOH$ 16,9(11,9)	2,2	$NH_3 \rightarrow MeNH_2$	11,0(9,0)
$H_2S \rightarrow MeSH$ 15,0(12,0)	8,8	$PH_3 \rightarrow RPPh_2$	14,4(14,4)

Анализ сравнительных данных по основности ароматических и алифатических аминов в газовой фазе и воде проведен в нескольких работах^{85, 100–102}, отмечено несколько случаев обращения силы оснований в растворе по сравнению с «внутренней» основностью в газе. Так, пиридин, который в воде в 4 раза менее основен, чем аммиак, обладает в 11 раз большей основностью в газе. Ряд изменений основности анилинов и аминов в воде: $Ph_3N < PhNH_2 < NH_3$ также обращается в газовой фазе: $NH_3 < PhNH_2 < Ph_3N$ ¹⁰⁰. Однако, как оказалось, эти изменения связаны не с малой ролью резонансных эффектов в газе, а объясняются тем, что различия в теплотах сольватации превосходят величину резонансного эффекта в ненасыщенных соединениях. Как показано в работе⁸⁵, величина ΔH_s катиона NH_4^+ на 20 ккал/моль больше, чем PhH^+ , что приводит к значительно большей стабилизации иона аммония в воде. Большая теплота сольватации отнесена авторами за счет большей прочности Н-связей $NH_4^+ \dots OH^-$. Однако электростатические взаимодействия в случае маленько по размеру иона также должны быть больше, так что каждый из этих вкладов нуждается в специальной оценке.

Для установления роли резонансных эффектов, как указано в работе¹⁰¹, следует сравнивать основность соединений с близкими значениями $\Delta H_s(BH^+)$. Такими соединениями являются основания с одинаковым числом кислых атомов водорода и атомов углерода, а также со сходным скелетом, различающиеся только по степени ненасыщенности.

ТАБЛИЦА 4

Теплоты растворения и относительные кислотности в газе и воде трех пар сопряженных кислот, различающихся по степени ненасыщенности¹⁰¹.
Сродство к протону и процент *s*-характера неподеленной пары атома азота в соответствующих аминах¹⁰²

Сопряженные кислоты	$\Delta H_s(BH^+)$, ккал/моль	$\delta \Delta G_f$ (газ), ккал/моль	$\delta \Delta G_f(H_2O)$, ккал/моль	PA , ккал/моль	<i>s</i> -характер, %
	73,0	-4,3	-3,88	220,9	30
	73,0	0	0	224,6	25
	64,0	-8,3	-7,16	224,8	83
	62,0	0	0	230	25
	76,0	-9,6	-8,2	—	—
	76,0	0	0	—	—

При этих условиях основность ненасыщенных соединений в газовой фазе меньше, чем насыщенных. Следовательно, резонансный эффект проявляется достаточно явно (см. табл. 4), а обращения относительной силы оснований при переходе от газовой фазы к раствору не происходит. Величины изменений основности ненасыщенных соединений по сравнению с насыщенными в газе на 10—20 % больше, чем в воде, что авторы¹⁰¹ объясняют наличием Н-связей свободных оснований или сопряженных кислот с водой. В работе¹⁰² показано существование линейной

ТАБЛИЦА 5

Относительная кислотность спиртов и тиолов в газе и в воде
 $(RX^- + BuXH \rightleftharpoons BuX^- + RXH; X = O, S)^{107}$

RXH	$\delta\Delta G_{\text{газ}}$, ккал/моль	$\delta\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$, ккал/моль	RXH	$\delta\Delta G_{\text{газ}}$, ккал/моль	$\delta\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$, ккал/моль
H ₂ O	-17,8	1,1	H ₂ S	1,7	5,75
MeOH	-5,6	1,7	MeSH	-4,1	1,22
EtOH	-2,7	1,0	EtSH	-1,7	0,78
изо-PrOH	-0,8	0,3	изо-PrSH	-0,8	0,49
трет-BuOH	0	0	трет-BuSH	0	0

зависимости между сродством к протону и процентом *s*-характера орбитали неподеленной пары атома N для соединений с близкими величинами ΔH_s . Большой процент *s*-характера соответствует меньшей величине PA, подобно основности в растворе.

Кардинальные изменения при переходе от раствора к газовой фазе обнаружены в работах, посвященных исследованию кислотных свойств алифатических аминов, спиртов и тиолов^{103, 107} (см. табл. 5). Величины кислотности в воде убывают с изменением заместителя в ряду Me $>$ Et $>$ изо-Pr $>$ трет-Bu, причем имеется линейная зависимость от σ^* -констант заместителя. Такой же ряд с хорошей корреляцией теплот дегидратации с σ^* -константами получен при исследовании в ДМСО¹⁵. Однако, как видно из данных табл. 5, в газовой фазе ряд изменений кислотности является обратным (Me $<$ Et $<$ изо-Pr $<$ трет-Bu), что показывает несостоятельность общепринятой зависимости кислотности от индуктивного эффекта.

В работах^{108, 109} анализируется роль сольватационных эффектов. Полученные энталпии сольватации (ΔH_s) анионов RO $^-$ располагаются в ряд: MeO $^-$ $>$ EtO $^-$ $>$ изо-PrO $^-$ $>$ трет-BuO $^-$. Величины ΔH_s при этом пре-восходят энергию стабилизации ионов в газе, меняющуюся в обратном порядке. Таким образом, обычные представления о знаке индуктивного эффекта, основанные на измерениях равновесий в растворах, неверны. В квантовохимических расчетах, проведенных методами ППДП/2¹¹⁰ и неэмпирическим^{111, 112}, установлено, что алкильная группа вследствие большой поляризуемости может проявить как положительный, так и отрицательный индукционный эффект в зависимости от заряда на атоме, к которому она присоединена. Рассчитанные энергии переноса протона согласуются с данными по кислотности и основности в газе.

Таким образом, измерения кислотно-основных свойств в газовой фазе показали, что сольватационные взаимодействия, среди которых наиболее важными являются водородные связи, могут влиять не только на величину, но и на порядок изменения свойств в ряду сходно построенных соединений.

Рассмотрим вопрос о том, имеется ли общая зависимость между кислотными или основными свойствами органических соединений в газовой фазе и характеристиками Н-связей. Строго говоря, следовало бы

проводить сопоставление, используя характеристики водородных связей, образуемых в газовой фазе. Однако число данных об H-комплексах в газовой фазе в настоящее время очень мало. Тем не менее можно полагать, что общей зависимости такого типа не существует. Несоответствие между энергетикой H-связей и кислотностью в газовой фазе наблюдается, например, при замене атома O на S в H-кислоте XH. Кислотность тиолов в газе, так же как и в растворе, больше, чем кислотность спиртов, тогда как их способность образовывать H-связи значительно меньше. Такое различие легко понять, если учесть, что энергия кислотно-основного равновесия в газе является суммарной характеристикой, включающей энергию диссоциации и сродство к электрону. Уменьшение прочности связи SH по сравнению с OH является главной причиной, определяющей большую кислотность тиолов в газовой фазе. Следовательно, при переходе вниз по группе кислотность в газовой фазе растет так же, как в растворе, в то время как прочность H-связей с основаниями уменьшается.

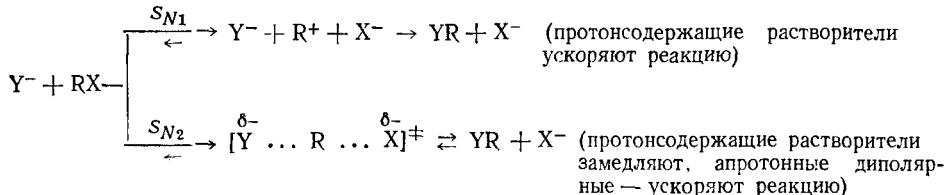
Следует отметить, что для некоторых классов соединений (алифатические амины, пиридины) отмечалась большая близость свойств H-связей и величин основности в газе по сравнению с основностью в растворителе. Так, в работе¹¹³ получена линейная зависимость между энергией образования H-связей фенола и *n*-F-фенола с замещенными аминами или пиридинами и сродством этих оснований к протону в газе. Корреляции между основностью в газе и pK_a в воде, как указывалось ранее, в этом случае не наблюдается. Исследования сдвигов частот в газовой фазе $\Delta\nu_{\text{ОН...N}}$ ¹¹⁴, $\Delta\nu_{\text{Cl,Си...N}}$ ¹¹⁵ и термодинамических параметров систем $\text{CH}_3\text{OH...N}$ ¹¹⁶ в газе также свидетельствуют об их симбатности величинам сродства к протону в газе ($\text{Et}_3\text{N} > \text{Me}_3\text{N} > \text{Me}_2\text{NH} > > \text{MeNH}_2$). Интересно отметить, что исследования H-связей OH...N в растворах дают иные результаты, а именно, энергии H-связей с третичными аминами меньше, чем с вторичными¹¹⁷, т. е. имеется корреляция с данными по основности в растворах, а не в газе.

Измерения ионных равновесий вида $(\text{BHR}_-)_\text{газ} \rightleftharpoons \text{B}^-_\text{газ} + \text{HR}_\text{газ}$ дали ряд изменений энタルпии водородных связей, симбатный кислотности HR в газовой фазе: $\text{HOH} < \text{MeOH} < \text{tert-BuOH} < \text{CHCl}_3 < \text{PhOH} < < \text{H}_3\text{CCOOH} < \text{HCOOH}$ ¹¹⁸, но не во всем соответствующий энергиям H-связей в растворе.

Нам представляется несомненной важность более широких исследований водородных связей в газовой фазе, их сопоставление с данными для растворов и газофазной кислотностью и основностью. Исследования электронодонорных и электроноакцепторных свойств кислот и оснований до их существенной перестройки, связанной с процессом переноса протона, необходимы для более глубокого понимания реакционной способности соединений в кислотно-основных реакциях.

IV. ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Как известно, два основных класса реакций нуклеофильного замещения отличаются по влиянию растворителей на скорость процесса:



Мономолекулярные реакции ускоряются протонсодержащими растворителями, так как образование Н-связей способствует образованию аниона X^- .

Роль водородных связей, приводящих к замедлению реакций типа S_N2 , выявлена в работах Паркера с сотр. (см., например,¹¹⁹⁻¹²¹). Для анализа влияния растворителя используются относительные коэффициенты активности — $\gamma_{\text{Y}}^M \gamma_{\text{Y}}^{\text{DMFA}}$, позволяющие исключить влияние электростатических взаимодействий, поскольку метанол (M) и диметилформамид (ДМФА), как указывалось ранее, имеют близкие величины диэлектрической проницаемости. Рассмотрение полученных данных привело автора обзора¹²⁰ к выводу, что главным фактором, определяющим сольватационные свойства среды, являются Н-связи между протонсодержащим растворителем и анионом. Величины $\lg \gamma_{\text{Y}}^M \gamma_{\text{Y}}^{\text{DMFA}}$ возрастают в ряду, совпадающем с ростом способности анионов образовывать водородные связи: $\text{ClO}_4^-(-0,4) < 2,4,6\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-(-0,4) < \text{SCN}^-(2,7) < < 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^-(2,9) < 4\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-(-4,1) < \text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-(4,9) < \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(-7,7) < < \text{CH}_3\text{CO}_2^-(9,2)$. Делокализация заряда в пикрат-анионе и анионе хлорной кислоты приводит к большей сольватации диметилформамидом за счет предполагаемого роста дисперсионных взаимодействий.

Анализ влияния характера растворителя позволил лучше, чем при использовании других методов, определять характер переходного состояния. Чем более «рыхлым» является переходное состояние, тем больше локализация отрицательного заряда и выше способность быть акцептором протона в Н-связи. Величина $\lg \gamma_{[\text{YR-X}]}^{\text{DMFA}}$ увеличивается, а отношение констант скорости $\lg k^{\text{DMFA}} / \lg k^M$ уменьшается.

Изменение рядов нуклеофильности при изменении характера растворителя также может быть качественно объяснено с позиции их способности образовывать Н-связи: в протонсодержащих растворителях¹²²: $\text{I}^- > \text{SCN}^- \approx \text{CN}^- > \text{N}_3^- \approx \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OAc}^-$; в диполярных аprotонных растворителях¹¹⁹: $\text{CN}^- > \text{OAc}^- > \text{Cl}^- \approx \text{Br}^- \approx \text{N}_3^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$. Так, отношение величин нуклеофильности OAc^- к SCN^- при переходе от ДМФА к MeOH в 10^5 раз уменьшается, так как ацетат-ион является значительно лучшим акцептором протона¹²⁰.

Таким образом, анализ влияния Н-связей на скорость реакций помогает исследованию характера переходного состояния и предсказаниям изменений скорости при замене растворителя. Качественно влияние образования Н-комплексов обнаруживается с помощью использования смешанных растворителей (см., например,¹²³⁻¹²⁶) или на основе анализа изменений констант скорости, не симбатных величине ϵ для различных растворителей (см. например,^{127, 128}).

Для количественной оценки прибегают к многопараметровым уравнениям, связывающим константу скорости с различными характеристиками растворителей (n, ϵ), в том числе с такими, которые определяют их способность быть донорами и акцепторами протона (см., например,¹²⁹⁻¹³¹). Так, двухпараметровое выражение для диполярных растворителей включает величину Δv_D , являющуюся величиной смещения частоты валентного колебания дейтерометанола $\Delta v_{\text{CH}_3\text{OD}} \dots$ ^{129, 130}:

$$\lg K_0 = -A + Bf(\epsilon) - C(\Delta v_D).$$

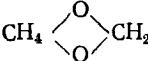
Таким образом, в этом выражении оценивается способность растворителя быть акцептором протона в Н-связи¹²⁹.

К сожалению, оказалось, что для количественного описания эффектов среды требуются уравнения с еще большим числом параметров.

К тому же в случае сильных эффектов специфической сольватации они неприменимы из-за существенной неаддитивности вкладов взаимодействий разных типов^{129, 130}.

Переход от протонсодержащих к диполярным аprotонным растворителям может изменять и направление реакции. В обзоре¹³², посвященном амбидентным анионам, показано, что реакции алкилирования в зависимости от типа растворителя приводят к различным продуктам. Переход от протонных к диполярным аprotонным растворителям, не

ТАБЛИЦА 6
Синтез различных продуктов с помощью стандартной методики и в присутствии KF¹³⁵

Синтезированный продукт	Реагенты	<i>t, °C</i>	Выход, %	Время, час
CH ₃ CH(O ₂ CPh)CO ₂ H	PhCO ₂ H/KF/CH ₃ CH(Cl)CO ₂ H	130	90	0,5
То же	PhCO ₂ K/CH ₃ CH(Cl)CO ₂ H	130	20	6
PhO(CH ₂) ₄ OPh	PhOH/KF/Br(CH ₂) ₄ Br	120	93	0,5
То же	PhOH/NaOH/Cl(CH ₂) ₄ Cl	150	49	1
	Ph(OH ₂)/KF/CH ₂ Br ₂	120	85	1
То же	Ph(OH) ₂ /CH ₂ Cl ₂ /NaOH(H ₂ O)	110	23	15—18
PhN(Me)CH ₂ N(Me)Ph	PhN(Me)H/KF/Cl(CH ₂) ₂ Cl	110	92	6
То же	PhN(Me)H/Na ₂ CO ₃ /Br(CH ₂) ₂ Br	105	83	24
MeCH(SPh)CH ₂ Me	PhSH/KF/MeCH(I)CH ₂ Me	130	92	8
То же	PhSNa/MeCH(Br)CH ₂ Me	120	45	24

образующим H-связи с атомом кислорода, вызывает атаку по этому центру; получаются продукты O-алкилирования.

В течение двух последних лет появилась серия работ Кларка с сотр.^{133—136} под названием «H-связи и органический синтез». Авторы показали, что в реакциях алкилирования соединений, содержащих группы OH, NH, SH, образование H-связей с KF, добавляемым к растворителю, значительно повышает реакционную способность этих соединений. Все реакции идут значительно быстрее, чем без KF, и с выходами 80—95% (вместо 23—45%). Несколько примеров из работы¹³⁵ приведены в табл. 6. Авторы убедительно доказали, что KF участвует в реакции не в качестве катализатора. Реакции не исключают начального механизма переноса протона, поскольку в растворах не появляются ни HF, ни HF₂⁻, но образуются водородные связи.

Авторы^{137—139} изучали прочность образующихся H-связей методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Показано, что OH...F⁻-связи являются очень сильными (энергия 20—30 ккал/моль). Интересно, что даже значительно более слабые связи NH...F⁻, SH...F⁻ тоже оказываются весьма эффективными ускорителями реакций (в 3—4 раза), повышающими выходы в 1,5—3 раза. В присутствии протонных растворителей, естественно, понижается скорость реакций, уменьшаются выходы. Следовательно, сильные H-связи могут быть «помощниками» в органическом синтезе, позволяющими устранить конкурирующие реакции и получить большие выходы с большой скоростью.

Можно надеяться, что развитие недавно начатых исследований реакций нуклеофильного замещения в газовой фазе¹⁴⁰ даст возможность получить количественную оценку роли специфической сольватации, и в частности, роли образования H-связей с растворителем.

* *
*

Таким образом, все изложенное выше свидетельствует о том, что влияние водородных связей очень велико не только в реакциях переноса протона, но и в реакциях других типов. Исследователи, работающие в области физической органической химии, ищут различные пути оценки роли Н-связей, однако, как нам представляется, пока недостаточно используют накопленный материал по изучению свойств и энергетики водородных связей. В то же время в рамках исследований Н-связей имеются направления, очень важные для решения вопросов, связанных с реакционной способностью органических соединений. Речь идет о таких работах, как исследования переходов молекулярный Н-комплекс — ионная пара, получение спектральных и энергетических характеристик Н-связей ионного типа (сопряженных кислот BH^+ с основаниями и кислот АН с анионами), исследование строения комплексов $[\text{BHB}]^+$, $[\text{ANA}]^-$, изучение Н-связей в газовой фазе, а также исследование влияния полярных растворителей на свойства Н-комплексов. Сочетание таких данных, безусловно, необходимо для более глубокого понимания проблем реакционной способности и строения органических соединений.

Следует отметить ряд работ, появившихся за время подготовки рукописи к печати. По вопросам, связанным со спектральными и термодинамическими характеристиками молекулярных Н-комплексов и строением ионных пар в различных растворителях см.^{141—145}. Вопросам, относящимся к выявлению роли Н-связей с помощью сопоставления данных о кислотности и основности в газовой фазе и в растворах посвящены работы^{146—149}. Проблемы влияния сильных Н-связей на реакции нуклеофильного замещения рассматриваются в работах^{150—152}.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Arnett, B. Chawla, L. Bell, M. Taagepera, W. J. Hehre, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5729 (1977).
2. S. E. Odinokov, A. A. Mashkovsky, V. P. Glasunov, A. V. Iogansen, B. V. Rassadin, *Spectrochim. Acta*, **32A**, 1355 (1976).
3. Г. С. Денисов, В. М. Шрайбер, ДАН СССР, **215**, 627 (1974).
4. W. Gordi, S. C. Stanford, *J. Chem. Phys.*, **9**, 204 (1941).
5. А. А. Машковский, С. Е. Одиночков, ДАН СССР, **204**, 1165 (1972).
6. Е. В. Титов, В. М. Белобров, В. И. Шурпац, Укр. хим. ж., **42**, 1044 (1976).
7. *Organic Molecular Structure*, ed. L. N. Ferjenson, Willard Grand Press, Boston, Massachusetts, 1975, p. 389.
8. И. А. Коннель, А. И. Панюк, *Реакц. способн. орган. соед.*, **11**, 121, (1974).
9. D. Gurka, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4796 (1969).
10. R. W. Taft, D. Gurka, L. Joris, P. R. Schleyer, *J. W. Rakshys*, Там же, **91**, 4801 (1969).
11. E. M. Arnett, E. J. Mitchell, T. S. Murty, Там же, **96**, 3875 (1971).
12. E. M. Arnett, R. P. Quirk, J. J. Burke, Там же, **92**, 1260 (1970).
13. А. В. Иогансен, *Теор. эксп. химия*, **7**, 302 (1971).
14. M. Joesten, L. J. Schaad, *Hydrogen Bonding*, Marcel Dekker, N. Y., 1974, p. 291.
15. E. M. Arnett, L. E. Small, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 808 (1977).
16. Б. К. Погорелый, Т. Ф. Давнич, *Теор. эксп. химия*, **12**, 822 (1976).
17. С. Ф. Бурейко, Г. С. Денисов, *Ж. прикл. спектр.*, **14**, 276 (1971).
18. W. Saffioti, W. Bueno, *J. Chim. Phys.*, **73**, 731 (1976).
19. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, Т. И. Перепелкова, *Успехи химии*, **45**, 1568 (1976).
20. Н. Д. Соколов, *ЖВХО им. Менделеева*, **17**, 299 (1972).
21. *The Hydrogen Bond*, v. 1, ed. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorf, N. Holland, Amsterdam, N. Y., 1976.
22. H. Umeyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1316 (1977).
23. P. Kollman, S. Rothenberg, Там же, **99**, 1333 (1977).

24. Л. М. Эпштейн, А. Н. Жданова, Ю. А. Хозанова, М. С. Фельдштейн, Л. А. Казыцина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 87.
25. А. Н. Жданова, Л. М. Эпштейн, Н. М. Колосова, Н. К. Магдесиева, Л. А. Казыцина, Теор. эксп. химия, 14, 684, (1978).
26. Л. М. Эпштейн, Л. Д. Ашикадзе, С. О. Горелик, Н. П. Гамбарян, Д. А. Бочвар, Л. А. Казыцина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 65.
27. R. West, D. Powell, M. K. Lee, L. S. Whatley, J. Am. Chem. Soc., 86, 3227 (1964).
28. A. B. Иогансен, Б. В. Рассадин, Ж. прикл. спектр., 6, 492 (1967).
29. L. G. Hepler, J. Am. Chem. Soc., 85, 3089 (1963).
30. P. D. Bolton, L. G. Hepler, Quart. Rev., 25, 521 (1971).
31. Р. Белл, Протон в химии, «Мир», М., 1977, стр. 60.
32. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, Успехи химии, 39, 1630 (1970).
33. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, Там же, 41, 2065 (1972).
34. О. А. Реутов, К. П. Бутин, И. П. Белецкая, Там же, 43, 35 (1974).
35. B. G. Cox, Ann. Rep. Progr. Chem. Sect., A70, 249 (1973).
36. The Chemistry of Non-aqueous Solvents, v. 3, Acad. Press, N. Y.—London, 1970, p. 1.
37. A. Ghosh, S. R. Palit, Ind. J. Chem., 12, 383 (1974).
38. H. Baba, A. A. Matsuyama, H. Kokobun, Spectrochim. Acta, 25A, 1709 (1969).
39. R. A. Hudson, R. M. Scott, S. N. Vinogradov, Там же, 26A, 337 (1970).
40. H. Romanowski, L. Sobczyk, J. Phys. Chem., 79, 2535 (1975).
41. D. F. De Tar, R. W. Novak, J. Am. Chem. Soc., 92, 1361 (1970).
42. G. S. Denisov, G. V. Gusakova, A. L. Smolyansky, J. Mol. Struct., 15, 377 (1973).
43. H. С. Голубев, Г. С. Денисов, А. И. Кольцов, ДАН СССР, 232, 841 (1977).
44. S. E. Odinokov, A. A. Mashkovsky, A. K. Dzizenko, V. P. Glasunov, Spectr. Letters, 8, 157 (1975).
45. R. Lindermann, G. Zundel, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, 979.
46. R. Lindermann, G. Zundel, Там же, 1977, 788.
47. В. П. Глазунов, А. А. Машковский, С. Е. Одиноков, Ж. прикл. спектр., 22, 696 (1975).
48. F. Korler, P. Huyskens, Adv. Mol. Relax. Processes, 8, 125 (1976).
49. A. Wojtowicz, J. Malecki, Bul. Acad. pol. sci., Sec. sci. chim., 25, 385 (1977).
50. В. П. Глазунов, А. А. Машковский, С. Е. Одиноков, Ж. прикл. спектр., 23, 469 (1975).
51. А. В. Иогансен, С. А. Киселев, Б. В. Рассадин, А. А. Самойленко, Ж. структ. химии, 17, 629 (1976).
52. P. Huyskens, Bul. Soc. Chim. Belg., 85, 617 (1976).
53. Г. С. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, Ж. прикл. спектр., 17, 666 (1972).
54. Т. Н. Филатова, Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1011.
55. Е. И. Матросов, М. И. Кабачник, ДАН СССР, 232, 89 (1977).
56. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, J. Am. Chem. Soc., 91, 4621 (1969).
57. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, Там же, 92, 7025 (1970).
58. I. M. Kolthoff, Pure Appl. Chem., 25, 305 (1971).
59. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, J. Am. Chem. Soc., 93, 3843 (1971).
60. M. K. Chantooni, I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem., 80, 1306 (1976).
61. R. Drago, G. Vogel, I. Needman, J. Am. Chem. Soc., 93, 6014 (1971).
62. C. D. Ritchie, P. D. Heffley, Там же, 87, 5402 (1965).
63. C. D. Ritchie, G. H. Megerle, Там же, 89, 1447 (1967).
64. W. S. Matthew, J. Bares, J. Bartmess, T. G. Bordwell, Там же, 97, 7006 (1975).
65. C. D. Ritchie, R. E. Uschold, Там же, 90, 2821 (1968).
66. C. D. Ritchie, Там же, 91, 6749 (1969).
67. А. Г. Козаченко, Е. И. Матросов, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2440.
68. M. K. Chantooni, I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem., 77, 527 (1973).
69. B. W. Clare, D. Cook, E. C. Ko, Y. C. Mac, A. J. Parker, J. Am. Chem. Soc., 88, 1911 (1966).
70. S. Y. Lam, C. Louis, R. L. Benoit, Там же, 98, 1156 (1976).
71. R. R. Ryall, H. H. Strobel, M. C. R. Symons, J. Phys. Chem., 81, 253 (1977).
72. H. W. Aitken, W. R. Gilkerson, J. Am. Chem. Soc., 95, 8551 (1973).
73. The Hydrogen Bond, v. 3, ed. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, N. Holland, Amsterdam, N. Y., 1976.
74. M. T. Bowers, D. H. Aue, H. M. Webb, R. T. McIver, J. Am. Chem. Soc., 93, 4314 (1971).
75. R. T. McIver, Rev. Sci. Instrum., 41, 555 (1970).
76. M. Arshadi, R. Yamdagni, P. Kebarle, J. Phys. Chem., 74, 1475 (1970).
77. A. J. Cunningham, J. D. Payzant, P. Kerbarle, J. Am. Chem. Soc., 94, 7627 (1972).
78. C. Agami, Bul. soc. chim. France, 1974, 869.
79. Proton Transfer Reactions, ed. E. Caldin, V. Gold, Chapman and Hall, London, 1975, p. 31.

80. J. F. Wolf, R. H. Staley, I. Koppel, M. Taagepera, R. T. McIver, J. L. Beauchamp, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5417 (1977).
81. T. B. Mahon, P. Kebarle, Там же, **99**, 222 (1977).
82. R. Yamdagni, P. Kebarle, Там же, **95**, 4050 (1973).
83. И. А. Коннель, М. М. Карельсон, Реакц. спос. орган. соед., **11**, 985 (1975).
84. И. А. Коннель, Л. Л. Марецкая, Ю. Б. Коннель, В. О. Пихл, Там же, **14**, 86 (1977).
85. M. Taagepera, W. G. Henderson, F. T. Brownlee, J. L. Beauchamp, D. Holtz, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1369 (1972).
86. T. B. McMahon, P. Kebarle, Там же, **96**, 5940 (1974).
87. J. F. Wolf, P. G. Hatch, R. W. Taft, Там же, **97**, 2904 (1975).
88. E. W. Bittner, E. M. Arnett, M. Saunders, Там же, **98**, 3734 (1976).
89. F. G. Bordwell, J. E. Bartness, G. E. Drucker, Z. Margolin, W. Mathews, Там же, **97**, 3226 (1975).
90. C. V. Krishnan, H. L. Friedman, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3900 (1970).
91. C. V. Krishnan, H. L. Friedman, Там же, **75**, 388 (1971).
92. E. M. Arnett, B. Chawla, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 214 (1978).
93. D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, Там же, **94**, 4726 (1972).
94. D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, Там же, **98**, 318 (1976).
95. F. M. Arnett, E. M. Jones, M. Taagepera, W. G. Henderson, J. L. Beauchamp, D. Holtz, R. W. Taft, Там же, **94**, 4724 (1972).
96. E. M. Jones, E. M. Arnett, *Progr. Phys. Organ. Chem.*, **11**, 263 (1974).
97. Proton Transfer Reactions, ed. E. Caldin, V. Gold, Chapman and Hall, London, 1975, p. 79.
98. E. M. Arnett, J. F. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 978 (1973).
99. R. H. Staley, J. L. Beauchamp, Там же, **96**, 6252 (1974).
100. I. Dzidic, Там же, **94**, 8333 (1972).
101. R. W. Taft, M. Taagepera, K. D. Summerhays, J. Mitsey, Там же, **95**, 3811 (1973).
102. D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, Там же, **97**, 4137 (1975).
103. J. I. Brauman, L. K. Blair, Там же, **91**, 2126 (1969).
104. J. I. Brauman, L. K. Blair, Там же, **90**, 6561 (1968).
105. J. I. Brauman, L. K. Blair, Там же, **92**, 5986 (1970).
106. R. McIver, J. S. Miller, Там же, **96**, 4323 (1974).
107. J. Bartmess, R. McIver, Там же, **99**, 4163 (1977).
108. E. M. Arnett, L. E. Small, Там же, **96**, 5638 (1974).
109. R. W. Taft, J. F. Wolf, J. L. Beauchamp, G. Scorrano, E. M. Arnett, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1240 (1978).
110. M. Graffenreid, *J. Mol. Struct.*, **23**, 65 (1974).
111. L. Radom, *Chem. Commun.*, **1974**, 403.
112. L. Radom, *Austral. J. Chem.*, **28**, 1 (1976).
113. T. Zeegers-Huyskens, *Ann. Soc. Sci. Bruxelles*, **90**, 263 (1976).
114. M. A. Hussein, D. J. Millen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **1974**, 685.
115. M. A. Hussein, D. J. Millen, Там же, **1976**, 693.
116. D. J. Millen, G. W. Mines, Там же, **1974**, 692.
117. С. Ф. Бурейко, Г. С. Денисов, в сб. Молекулярная спектроскопия, вып. 2, Изд. ЛГУ, Л., 1973, стр. 30.
118. R. Yamdagni, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7139 (1971).
119. А. Д. Паркер, Успехи химии, **40**, 2203 (1971).
120. A. J. Parker, *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).
121. T. J. Broxton, D. M. Muir, A. J. Parker, *J. Org. Chem.*, **40**, 3230 (1975).
122. R. G. Pearson, H. Sobel, *J. Songstad*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 319 (1968).
123. J. Miller, *Aromatic Nucleophilic Substitution*, Elsevier, Amsterdam, 1968, p. 315.
124. J. H. Fendler, J. W. Larsen, *J. Org. Chem.*, **37**, 2608 (1972).
125. M. J. Blandamer, J. Burgess, J. G. Chambers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 60.
126. G. Bartoli, M. Lelli, F. Ciminale, O. Attanasi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1977**, 20.
127. D. M. Breviés, N. B. Chapman, J. S. Paine, J. Shorter, Там же, **1974**, 1802.
128. Б. Я. Аксельрод, М. И. Силин, Ж. физ. химии, **48**, 323 (1974).
129. Advances in Linear Free Energy Relations ed. N. Chapman, J. Shorter, Plenum Press, London — N. Y., 1972, p. 203.
130. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», Л., 1977, стр. 87.
131. N. B. Chapman, M. R. Dack, D. J. Newman, J. Shorter, R. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, **1974**, 962.
132. О. А. Реглов, А. Л. Курц, Успехи химии, **46**, 1964 (1977).
133. J. H. Clark, J. M. Miller, *Chem. Commun.*, **1976**, 229.
134. J. H. Clark, J. M. Miller, *Tetrahedron Letters*, **1977**, 139.
135. J. H. Clark, J. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 498 (1977).
136. J. H. Clark, H. L. Holland, J. M. Miller, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 3361.
137. J. H. Clark, J. Emsley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 2154.
138. J. H. Clark, J. Emsley, Там же, **1974**, 1125.
139. J. H. Clark, J. Emsley, Там же, **1975**, 2129.

140. Interaction between Ions and Molecules ed. P. Ausloos, Plenum Press, N. Y.—London, 1975, p. 413.
141. И. П. Грагеров, В. К. Погорелый, И. Ф. Франчук, Водородная связь и быстрый протонный обмен. Наукова думка, Киев, 1978 г.
142. А. А. Самойленко, А. И. Серебрянская, Ю. С. Богачев, Н. Н. Шапелько, А. И. Шатенштейн, ДАН СССР, 239, 388 (1978).
143. Н. Б. Либрович, В. П. Сакун, Н. Д. Соколов, Теор. эксп. химия, 14, 435 (1978).
144. M. Leuchs, G. Zundel, J. Phys. Chem., 82, 1632 (1978).
145. L. Elegant, J. Chim. Phys., 74, 1015 (1977).
146. J. B. Cumming, T. F. Magnera, P. Kebarle, Canad. J. Chem., 55, 3474 (1977).
147. J. B. Cumming, M. A. French, P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 99, 6999 (1977).
148. R. W. Taft, J. Wolf, J. Beauchamp, G. G. Scorrano, E. M. Arnett, Там же, 100, 1240 (1978).
149. H. P. Hopkins, C. J. Alexander, S. Zakir Ali, J. Phys. Chem., 82, 1268 (1978).
150. J. H. Clark, J. Emsley, O. P. Hoyte, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1977, 1091.
151. J. H. Clark, J. M. Miller, Kwock-Hung So, Там же, 1978, 941.
152. J. Emsley, O. P. Hoyte, E. Overill, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1977, 225.

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва.
