

УДК 541.579.547

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И СН-КИСЛОТНОСТЬ

Погорелый Е. К., Вишнякова Т. Б.

Систематизированы количественные данные о свойствах водородных связей, образуемых СН-кислотами в качестве доноров протона, и обсуждено влияние природы заместителей, пространственной и электронной структуры СН-кислот на прочность этих связей. Рассмотрены работы последних лет, посвященные исследованию равновесной и кинетической СН-кислотности, и проанализированы факторы, ответственные за «аномальное» в ряде случаев поведение СН-кислот. Сопоставлены протонодонорная способность в водородных связях и СН-кислотность.

Библиография — 108 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1985
II. Ассоциация галогензамещенных углеводов	1986
III. Водородные связи с участием СН-групп, поляризованных электроноакцепторными заместителями	1988
IV. Протонодонорная способность непредельных углеводов	1990
V. СН-Кислотность (общие положения)	1991
VI. Кислотность галогензамещенных углеводов	1992
VII. Влияние электроноакцепторных групп на свойства СН-кислот	1994
VIII. «Нитроалкановая аномалия»	1996
IX. Кислотность непредельных соединений	2002
X. Протонодонорная способность в водородных связях и СН-кислотность	2003

I. ВВЕДЕНИЕ

В химии органических соединений одно из центральных мест занимают протолитические превращения. СН-Кислоты, выделенные в особый класс соединений, вызывают постоянный интерес, который обусловлен спецификой факторов, определяющих их реакционную способность [1—2]. Водородные связи с участием СН-кислот [3] играют важную роль в протолитических превращениях, так как их свойства влияют на кинетику и механизм реакций с переносом протона. Количественные результаты исследований в этой области пока немногочисленны, однако уже сейчас ясно, что даже относительно слабые водородные связи $C-H \cdots B$ могут изменять не только энергетический профиль процесса, но и его вероятностные характеристики, поскольку в комплексах с водородными связями реагенты сближены и ориентированы относительно координаты реакции переноса протона.

Естественным образом возникает вопрос о соотношении протонодонорной способности в водородных связях $C-H \cdots B$ с СН-кислотностью, термодинамической и кинетической. Для OH -, SH - и NH -кислот эти соотношения изучены на многочисленных примерах [4, 5]. В случае же СН-кислот подобные сопоставления практически не проводились. В настоящем обзоре рассмотрены количественные результаты исследований водородных связей и кислотности СН-групп, поляризованных электроноакцепторными заместителями. Проанализированы закономерности влияния пространственного и электронного строения СН-кислот на прочность водородных связей $C-H \cdots B$. В заключение протонодонорная способность СН-кислот сопоставлена с их кинетической и равновесной кислотностью.

II. АССОЦИАЦИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Группы СН, поляризованные электроотрицательными атомами галогенов, образуют водородные связи $C-H \cdots B$ с различными основаниями В. Одно из первых соединений, для которого такие связи были обнаружены спектральными методами, был хлороформ [6]. При добавлении оснований В к хлороформу в его ИК-спектре наблюдается увеличение ширины и интенсивности полосы валентных колебаний, а в случае сильных оснований эта полоса сдвигается в низкочастотную область [3]. Например, в смесях с триэтиламином (ТЭА) величина такого сдвига $\Delta\nu_{CH}$ достигает 80 см^{-1} [6].

Методом ЯМР установлено [7, 8], что молекулы хлороформа самоассоциированы за счет связей $C-H \cdots Cl$. Константа равновесия K самоассоциации невелика и составляет $0,2\text{ мольн. доли}^{-1}$ при 25°C , а прочность связи $-\Delta H \approx 1\text{ ккал/моль}$. Хлороформ, растворенный в циклогексане, образует с избытком электронодонора комплексы состава 1:1 [7], поскольку в этих условиях его самоассоциация пренебрежимо мала. Термодинамические характеристики водородных связей хлороформа с различными электронодонорами сопоставлены в табл. 1. Видно, что энергии водородных связей невелики ($2-4\text{ ккал/моль}$) и что наиболее прочные связи образуют амины.

Незначительная степень самоассоциации хлороформа, наряду со склонностью к преимущественному образованию комплексов состава 1:1, делают его удобным модельным протонодонором для изучения электронодонорных свойств оснований методом водородных связей. В этом направлении наиболее полные данные получены методом ЯМР для третичных аминов и эфиров [9]. Показано, что стерические препятствия по отношению к образованию водородных связей определяются не только длиной и разветвленностью углеводородной цепи, но и пространственным расположением заместителей относительно свободной электронной пары гетероатома основания. Метильная группа в β -положении заместителя затрудняет приближение протона к паре электронов. При этом исключается возможность максимального перекрывания фронтальных орбиталей протоно- и электронодонора, что приводит к удлинению и ослаблению водородной связи. Для третичных аминов стерический фактор имеет наиболее существенное значение. Именно поэтому в ряду аминов нет строгой корреляции между величинами ΔH и Δ_σ (химический сдвиг за счет комплексообразования) или $\sum \sigma^*$ [9].

На процесс образования водородных связей хлороформа с фосфорильными соединениями и кетонами объем заместителей практически не влияет. По этой причине для фосфиноксидов наблюдается корреляция между ΔH и величинами $\sum \sigma^*$, Δ_σ или $\Delta\nu_{CH}$ [10—12]. Следовательно, свободная электронная пара донорного атома, значительно удаленная от заместителей, не испытывает с их стороны пространственного влияния.

Ряд работ [13—18] посвящен исследованию водородных связей хлороформа с π -электронодонорами. В случае алкилбензолов оказалось [13], что параметры межмолекулярного взаимодействия сложным образом зависят от электронных и стерических эффектов заместителей (см. табл. 1). Прочность водородных связей вида $C-H \cdots \pi$, вопреки ожиданиям, в ряде случаев уменьшается с ростом числа электронодонорных заместителей в ароматическом кольце. Стерические факторы влияют, главным образом, на значения констант равновесия. Для оснований, молекулы которых включают протоноакцепторные центры π - и n -типа, наиболее важны исследования относительного вклада водородных связей $C-H \cdots \pi$ и $C-H \cdots n$ в суммарный процесс комплексообразования [14—18].

На примере ассоциации с хлороформом изучена методом ПМР протоноакцепторная способность краун-эфиров в зависимости от числа атомов кислорода в макроцикле [19]. Термодинамические характеристики

Таблица 1

Термодинамические характеристики процесса ассоциации CHCl_3 с различными электронодонорами в циклогексане и четыреххлористом углероде [7, 13, 19]

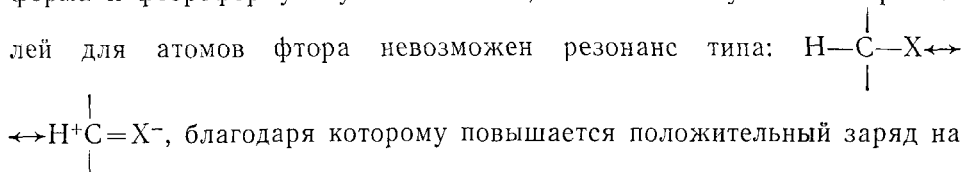
Электронодonoр	$-\Delta H$, ккал/моль	$-\Delta S$, э. е.	Электронодonoр	$-\Delta H$, ккал/моль	$-\Delta S$, э. е.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	1,5	7,1	N-метилпирролидон	4,0	10,9
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2,3	8,4	Бензол	3,2	9,0
$(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{CO}$	2,4	8,1	n-Ксилол	2,5	6,7
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	2,3	5,3	Мезитилен	2,6	6,8
1,4-Диоксан	2,5	9,6	n-Диэтилбензол	2,7	7,8
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	2,5	9,0	1,3,5-Триэтилбензол	2,5	7,9
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	3,8	9,6	n-Диизопропилбензол	3,3	10,3
$(\text{CH}_3\text{S})_2$	0,9	6,6	1,3,5-Тринизопропилбензол	2,9	9,8
$(\text{CH}_2)_4\text{S}$	2,3	10,2	18-Краун-6	1,6	5,5
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	1,7	8,6	15-Краун-5	4,0	7,5
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	4,1	15,2	12-Краун-4	4,5	8,0

ассоциации с хлороформом сопоставлены с данными для тио- и селенофенола. Указанные протонодоноры по убывающей прочности водородных связей с 18-крауном-6 располагаются в ряд $\text{Sc}-\text{H} \gg \text{S}-\text{H} > \text{C}-\text{H}$. Аналогичная последовательность изменения протонодонорной способности наблюдается для водородных связей с электронодонорами других типов [4].

Для хлороформа прочность связей уменьшается с ростом диаметра макроцикла (табл. 1). Вероятно, в эфирах с большим диаметром полости ($d=2,6$ Å) атом водорода, образующий связь, локализуется преимущественно у одного из атомов кислорода. С уменьшением d протоноакцепторная способность краун-эфиров растет, так как при образовании комплекса мостиковый атом водорода занимает центральное или близкое к нему положение в полости. При этом обеспечивается возможность эффективного коллективного взаимодействия заряда протона с диполями групп $\text{C}-\text{O}$, что приводит к росту кулоновского вклада в общую энергию связывания.

Протонодонорная способность галоформов падает при замене хлора атомами других галогенов. Прочность водородных связей с тетрагидрофураном, определенная методом ЯМР, уменьшается в ряду: $\text{Cl}_3\text{CH} > \text{Br}_3\text{CH} > \text{F}_3\text{CH} > \text{I}_3\text{CH}$ ($-\Delta H=3,6; 2,6; 2,4$ и $1,6$ ккал/моль соответственно) [20]. Фтороформ обладает меньшей протонодонорной способностью, чем хлороформ и даже чем бромформ. Влияние же атомов хлора, брома и йода на водородные связи $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ соответствует их относительной электропроводности. Приведенные данные согласуются с результатами расчетов методом ППДП/2 [21]. Напомним, что прочность водородных связей галогеноводородов с различными электронодонорами падает в соответствии с изменением электроотрицательности при переходе от F к I [22].

В литературе нет единого мнения о причинах «аномального» влияния атомов фтора на протонодонорную способность замещенных метанов. Предполагается, что отклонения обусловлены большей поляризуемостью связей $\text{C}-\text{Cl}$, чем $\text{C}-\text{F}$ [21]. Однако основной вклад в энергию слабых водородных связей вносит кулоновская, а не поляризационная составляющая [23]. Кроме того, поляризуемость связи $\text{H}-\text{F}$ также меньше, чем связи $\text{H}-\text{Cl}$, но фтористый водород является более сильным протонодонором. Приемлемыми нам представляются объяснения авторов работы [20], согласно которым уменьшение ΔH при переходе от хлороформа к фтороформу обусловлено тем, что из-за отсутствия d -орбиталей для атомов фтора невозможен резонанс типа:



водороде и полярность связи С—Н. Кроме того, падение положительного заряда на водороде фтороформа и уменьшение его протонодонорной способности может быть вызвано +М-эффектом свободных электронных пар галогена, который в случае фтора максимален [24]. Последние два фактора должны играть решающую роль в изменении прочности связей С—Н...В, энергия которых определяется главным образом электростатическим взаимодействием. Приведенные выше трактовки согласуются с результатами расчетов методом ППДП/2, согласно которым в молекуле хлороформа заряд на атоме водорода значительно больше, чем в молекуле фтороформа [25—26].

Заместитель CF_3 по сравнению с атомом хлора создает на атоме водорода группы С—Н значительно больший положительный заряд [27, 28]. Поэтому СН-кислоты с трифторметильным заместителем обладают большей протонодонорной способностью. Например, энтальпия образования водородной связи с метилпирролидоном (в ккал/моль) составляет 4,0 для хлороформа [7] и 4,7 для CF_3CHClBr [30]; в случае ДМСО соответствующие величины равны 1,6 для хлороформа [31] и 5,6 для $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$ [29].

III. ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ С УЧАСТИЕМ СН-ГРУПП, ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Широко распространены водородные связи с участием групп С—Н, поляризованных такими сильными электроноакцепторными заместителями, как CN , NO_2 , CO_2R , SO_2R и др. Прежде всего отметим, что указанные заместители включают атомы, обладающие протоноакцепторной способностью. Поэтому соответствующие СН-кислоты могут быть самоассоциированы. Однако, согласно данным ЯМР, прочность самоассоциатов монозамещенных метанов невелика и составляет 0,6—1,8 ккал/моль [30, 31].

Судя по индуктивным σ -константам, такие заместители, как циан-, нитро- и сульфогруппы должны повышать протонодонорную способность в большей степени, чем галогены. Действительно, введение группы CN в моно- и дигалогензамещенные метаны приводит к большему сдвигу частоты валентных колебаний связи С—Н, чем введение второго или третьего атома галогена [3]. Энтальпия образования водородных связей CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CHCl_2CN с диоксаном составляет 1,3, 2,4 и 3,5 ккал/моль соответственно [3]. Нитрометан и хлороформ образуют с ацетоном близкие по прочности водородные связи (2,1 и 2,3 ккал/моль) [7, 32], а прочность водородной связи 1,1-динитроэтана в зависимости от силы электронодонора изменяется в пределах 3—7 ккал/моль [33].

Однако имеющиеся данные позволяют проследить лишь качественную сторону влияния природы заместителей на свойства водородных связей С—Н...В. Строгие количественные корреляции параметров ассоциации с электроноакцепторными свойствами заместителей, как правило, отсутствуют. Например, согласно [34], можно составить следующий ряд влияния заместителей на константу ассоциации производных метана с гексаметиламинидом фосфорной кислоты (ГМФТА): $\text{CN} \approx \text{NO}_2 > > \text{SCN} > \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4 > \text{F}, \text{Cl}, \text{Br} > \text{CON}(\text{CH}_3)_2 > \text{CO}_2\text{R} > \text{C}_6\text{H}_5$. В целом он сходен с последовательностью изменения значений σ , однако корреляция между $\lg K$ и σ , слишком грубая. Есть несколько возможных причин ее нарушения. Протонодонорная способность СН-группы существенно зависит от стерических условий, так как электроноакцепторные группы находятся в непосредственной близости к реакционному центру. Сосредоточенный на них отрицательный заряд затрудняет подход молекулы основания к протону СН-группы. Кроме того, с увеличением числа заместителей может проявляться эффект насыщения, который заключается в прогрессирующем понижении степени влияния заместителей на полярность СН-связи [35].

По нашему мнению, величина заряда на атоме водорода группы СН, определенная с помощью квантовохимических расчетов, должна более

Таблица 2

Термодинамические характеристики водородных связей тризамещенных метанов с ДМСО в CCl_4 [29]

R_3CH	σ_I^*	$-\Delta H$, ккал/моль	Δ_c , м.д.
$(\text{CF}_3)_3\text{CH}$	0,42	5,6	2,60
$(\text{CF}_3)_2\text{CH}(\text{NO}_2)$	0,63	4,8	2,34
$(\text{CF}_3)_2\text{CH}(\text{CN})$	0,58	4,7	2,23
$(\text{CF}_3)_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)$	0,32	3,3	1,47
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}(\text{NO}_2)_2$	0	2,2	0,72

* Значения σ_I приведены для групп в фигурных скобках.

Таблица 3

Термодинамические характеристики водородных связей тризамещенных метанов $\text{HC}(\text{COY})(\text{SO}_2\text{CH}_3)(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X})$ с ДМСО и ацетоном (при 40°C) [37]

X	Y	pK_a (CH_3OH)	Ацетон			ДМСО		
			$-\Delta H$, ккал/моль	$-\Delta S$, э. е.	K , мольн·доли $^{-1}$	$-\Delta H$, ккал/моль	$-\Delta S$, э. е.	K , мольн·доли $^{-1}$
Cl	C_6H_5	4,77	2,5	5,0	4,6	3,3	5,5	13,6
H	C_6H_5	5,32	2,3	4,3	4,2	3,4	6,1	12,0
CH_3	C_6H_5	5,81	2,4	5,1	4,0	3,0	5,1	10,5
Cl	OC_2H_5	5,24	2,7	5,1	6,2	2,6	4,1	8,0
H	OC_2H_5	6,06	2,3	5,6	4,5	2,6	4,5	7,0
CH_3	OC_2H_5	6,36	2,5	5,3	4,7	2,6	4,6	7,0

полно, чем индуктивные константы заместителей, характеризовать протонодонорную способность CH -кислот. Определенные подтверждения высказанного предположения дает анализ результатов, приведенных в табл. 2. Видно, что замена CF_3 на NO_2 приводит к ослаблению водородной связи вопреки тому, что нитрогруппа обладает большим акцепторным индуктивным эффектом, чем трифторметильная. Причина заключается в том, что, согласно квантовохимическим расчетам [25], заместитель CF_3 в большей степени повышает заряд на атоме водорода группы $\text{C}-\text{H}$, чем NO_2 .

Таким образом, предсказать протонодонорную способность группы CH , поляризованной электроакцепторными заместителями, довольно трудно. Использование индуктивных констант не дает желаемого результата. В отдельных системах удастся разумно объяснить экспериментальные закономерности, привлекая данные о зарядах на реакционном центре.

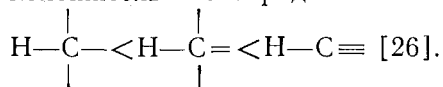
В работах [36, 37] проанализирована зависимость характеристик водородных связей ди- и тризамещенных метанов с электронодонорами различной природы от CH -кислотности. Для водородных связей R_2CH_2 с пиридином в основном наблюдается симбатность между изменениями протонодонорной способности и кислотности; однако в случае ДМСО величины ΔH практически не зависят от pK_a . Малононитрил образует с ДМСО наиболее слабую связь, тогда как по отношению к пиридину его протонодонорная способность соответствует кислотности. Причина отмеченной аномалии заключается в том, что помимо водородных связей $(\text{NC})_2\text{CH}_2$ образует с ДМСО (по данным ИК-спектров [36]) диполь-дипольные ассоциаты за счет взаимодействия между локализованными диполями групп CN и SO . Согласно результатам расчетов в приближении ППДП/2, в ассоциатах диполь-дипольного типа резко снижены акцепторные свойства заместителя CN и протонодонорная способность CH -группы [38].

При переходе к тризамещенным метанам (табл. 3) рост кислотности сопровождается усилением протонодонорной способности. Однако в ряду кислот $\text{HC}(\text{Y})(\text{SO}_2\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ нет единой зависимости ΔH от pK_a .

Изменение природы заместителя Y, соседнего с реакционным центром, вызывает изменение протонодонорной способности, симбатное с равновесной кислотностью. Влияния же удаленного от реакционного центра заместителя X на протонодонорную способность и на термодинамическую кислотность между собой не коррелируют. Отсутствие общей корреляции между протонодонорной способностью R_2CH в водородных связях и кислотностью отражает тот факт, что эффекты заместителей в молекуле и в карбанионе передаются на реакционный центр по механизмам различной природы. В кислоте свойства CH -связи в основном определяются индуктивными эффектами, тогда как в карбанионе возникает возможность мезомерного взаимодействия.

IV. ПРОТОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Протонодонорная способность CH -групп зависит не только от числа и свойств электроноакцепторных заместителей, но и от характера гибридизации валентных орбиталей атома углерода [3]. С увеличением s -характера протонодонорная способность возрастает, так как увеличивается электроотрицательность углерода и полярность связи $C-H$. Рост положительного заряда на атоме водорода наблюдается в ряду групп



Введение акцепторных заместителей естественно повышает протонодонорную способность непредельных соединений. Так, по степени влияния на константу ассоциации $R_2C=CHR$ с ГМФТА заместители R располагаются в следующий ряд [34]: $CN \simeq NO_2 > Cl > Br > C_6H_5$. Аналогичная последовательность эффектов заместителей приведена выше для производных метана.

Трихлорэтилен, как показано методом ЯМР [30], самоассоциирован за счет водородных связей вида $C-H \cdots Cl$. Прочность его ассоциатов с различными электронодонорами меняется от 1,4 (ацетон) до 4,5 ккал/моль (ТЭА) [32]. Группы CH замещенных бензолов с акцепторными заместителями также обладают протонодонорными свойствами [34, 39, 40]. В ряду альдегидов способность атома водорода группы CHO образовывать водородные связи с ДМСО, фосфиноксидами и пиридином обнаружена для трихлорацетальдегида ($-\Delta H = 2,4-5,2$ ккал/моль) [41, 42].

Ацетиленовые соединения образуют водородные связи с участием π -электронов тройной связи. Энтальпия самоассоциации составляет 1,5—2,0 ккал/моль. Водородные связи моноалкилзамещенных ацетиленов с различными электронодонорами характеризуется величинами $-\Delta H = 1-3$ ккал/моль [43, 44]. Влияние электроноакцепторных заместителей на протонодонорную способность $RC \equiv CH$, оцененное по увеличению химического сдвига при ассоциации с ацетоном, возрастает в ряду R : $COOH < CHO < COCH_3 < COOC_2H_5 < CN$ [45], а с пиридином — в ряду: $HO(CH_2)_2 < CH_3OC(CH_3)_2 < NOC(CH_3)_2 < C_6H_5 < C_6H_5OCH_2$ [46]; оценка этого влияния по изменению K в смесях с ГМФТА привела к ряду: C_6H_5 (0,15) $< BrCH_2$ (0,53) $< COOC_2H_5$ (1,66) $< CN$ (12,1) [34]. Ассоциация фенилэтилена с эфирами и тиоэфирами изучена методами ЯМР и ИК-спектроскопии [47]. Значения K , полученные разными методами, удовлетворительно совпадают. Наблюдается корреляция между $\lg K$ и значениями $\Delta \nu_{CH}$.

В заключение рассмотрения свойств водородных связей $C-H \cdots V$ отметим работы [23, 48—49], в которых квантовохимическими методами исследована природа водородных связей с участием CH -кислот. Анализ характера перераспределения электронной плотности (сдвига и переноса заряда) при образовании водородных связей $C-H \cdots V$ показал, что эти связи не отличаются от связей $O-H \cdots V$ или $N-H \cdots V$. Максимальный вклад в энергию связей $C-H \cdots V$, так же как и связей

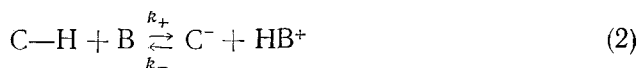
O—H...В, вносит электростатическое взаимодействие, тогда как поляризационный вклад и вклад от переноса заряда играют второстепенную роль.

V. СН-КИСЛОТНОСТЬ (ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ)

Реакционная способность СН-кислот характеризуется кинетической (k) и равновесной или термодинамической (pK_a) кислотностью. Зависимость между этими параметрами задается соотношением Бренстеда:

$$\lg k_{+(-)} = \alpha(\beta) \cdot \Delta pK_a + \text{const} \quad (1)$$

где $\Delta pK_a = pK_a(\text{ВН}^+) - pK_a(\text{СН})$, α и β — реакционные константы прямой и обратной реакций переноса протона:



Согласно уравнению (1), скорость отщепления протона должна увеличиваться с ростом силы кислоты либо основания. Значения α и β обычно постоянны для серии близких по структуре соединений, причем $\alpha + \beta = 1$.

Корреляция Бренстеда является следствием фундаментального принципа линейного соотношения между свободными энергиями активации и равновесия $\Delta \Delta G^\ddagger = \alpha \cdot \Delta \Delta G$. Если допустить, что в реакционных сериях изменением энтропии можно пренебречь, последнее выражение принимает вид:

$$\Delta E = \alpha \cdot \Delta Q \quad (3)$$

где E и Q — энергия активации и тепловой эффект реакции переноса протона. Следует отметить, что постоянство α соблюдается в относительно узком интервале значений ΔQ или ΔpK_a . Для сильно экзотермических реакций ($\Delta pK_a \gg 0$) энергия активации прямого процесса мала и $\alpha \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow 1$. Напротив, для сильно эндотермических превращений ($\Delta pK_a \ll 0$) имеем: $\alpha \rightarrow 1$, $\beta \rightarrow 0$. В области промежуточных значений ΔpK_a значения α и β лежат в пределах от 0 до 1, причем $\alpha + \beta = 1$. Протяженность переходной области можно оценить с помощью полуколичественной теории Маркуса [50], согласно которой зависимость между свободными энергиями активации и равновесия включает так называемый внутренний барьер реакции, т. е. значение ΔG^\ddagger при $\Delta G = 0$:

$$\Delta G^\ddagger = (1 + \Delta G/4\Delta G_0^\ddagger)^2 \cdot \Delta G_0^\ddagger \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что

$$\alpha = d\Delta G^\ddagger/d\Delta G = \frac{1}{2} (1 + \Delta G/4\Delta G_0^\ddagger) \quad (5)$$

$$d\alpha/d\Delta G = (8\Delta G_0^\ddagger)^{-1} \quad (6)$$

Следовательно, для симметричных реакций протонного обмена ($\Delta G = 0$) имеем $\alpha = 0,5$. С ростом внутреннего активационного барьера кривизна функции $\alpha = f(\Delta G)$ или $\alpha = f(\Delta pK_a)$ уменьшается, а область значений ΔG и ΔpK_a , в которой α изменяется от 0 до 1, должна расширяться [51].

Физический смысл реакционной константе $\alpha(\beta)$ придает постулат Хеммонда — Леффлера [52—53], согласно которому величина α отражает энергетическую симметрию переходного состояния. Для экзотермических реакций ($\alpha < 0,5$) структура переходного состояния реагентоподобна, а для эндотермических ($\alpha > 0,5$) — продуктоподобна, т. е. величина α отражает степень переноса протона в переходном состоянии реакции (2). Однако пока не ясно, существует ли количественная взаимосвязь между величиной α и длиной или порядком связи, в переходном состоянии С...Н...В.

Определенные представления о структуре переходного состояния дают исследования кинетического изотопного эффекта в реакциях переноса протонов [1—2]. Экспериментально установлено, что зависимость k_H/k_D от ΔpK_a имеет форму колокола и достигает максимума в области

$\Delta pK_a = 0$, т. е. для систем, которым согласно постулату Хеммонда — Леффлера отвечает симметричное переходное состояние.

На базе рассмотренных теоретических положений Эйген, широко исследовавший протолитические реакции, предложил классификацию кислот [54], в рамках которой большая группа типа ОН-кислот относится к «нормальным». Признаками нормального поведения кислот считаются следующие:

1) в термодинамически выгодном направлении скорость переноса протона лимитируется диффузией и не зависит от ΔpK_a , т. е. $\alpha = 0$;

2) в обратном, медленном, направлении реакция характеризуется максимальной чувствительностью скорости к ΔpK_a , т. е. $\alpha = 1$;

3) величины α и β отличаются от 0 и 1 соответственно в узком интервале значений ΔpK_a , близких к нулю;

4) в переходном состоянии протон практически полностью перенесен к кислоте или основанию, поэтому наблюдаемые кинетические изотопные эффекты незначительны.

Для многих СН-кислот характерны отклонения от «нормального» поведения. Например, даже в термодинамически выгодном направлении протон переносится значительно медленнее диффузионного лимита. Подобные результаты дали повод определить СН-кислоты термином «псевдокислоты». Однако, как будет видно из дальнейшего, ряд СН-кислот ведет себя «нормально», т. е. подобно ОН-кислотам.

VI. КИСЛОТНОСТЬ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Предельные углеводороды обладают чрезвычайно низкой кислотностью (для метана $pK_a = 40$). В соответствии с соотношением Бренстеда наблюдается перенос протона только к сильным основаниям, но реакция протекает медленно [1]. Введение галогенов резко повышает кислотность углеводородов. Изотопный обмен идет с измеримыми скоростями; эффективным является щелочной, но не кислотный катализ. Кинетика и равновесие реакций с переносом протонов от галогензамещенных СН-кислот изучены относительно подробно [55—58]. Общий вывод цитируемых работ — для СН-кислот такого типа характерно «нормальное» поведение. Так, скорость изотопного обмена фтороформа и хлороформа в смесях H_2O с ДМСО увеличивается, а энергия активации уменьшается с ростом основности среды. Кинетические результаты описываются соотношением Бренстеда ($\alpha = 0,98$). Скорости переноса протона к карбаниону практически одинаковы и приближаются к диффузионному пределу. Вероятно, переходное состояние реакции ионизации кислоты продуктоподобно. Этому предположению отвечают малые величины кинетических изотопных эффектов $k_H/k_D \leq 2,5$ [55].

Аналогичные результаты были получены для реакций дейтериеводородного обмена полифторзамещенных СН-кислот [56]. И в этих системах кинетический изотопный эффект был невелик ($2,1 \div 2,5$). Перенос протона связи $C-H$ к метилат-иону в спиртовом растворе характеризовался высоким активационным барьером ($20 \div 28$ ккал/моль). Эти данные свидетельствуют об антисимметричной структуре переходного состояния. Характер влияния заместителей на равновесную и кинетическую кислотность обсуждаемых соединений одинаков, так как при $k_- = \text{const}$ имеем $K_a \sim k_+$.

Следует отметить, что характер влияния галогенов на равновесную и кинетическую кислотность СН-связей не коррелирует с их электроотрицательностью (табл. 4) [57, 58] и, вероятно, определяется не только индуктивными эффектами заместителей. По мнению авторов работы [57], рост кислотности в ряду галоформов обусловлен стабилизацией карбаниона за счет участия d -орбиталей заместителя в делокализации свобод-

ной электронной пары:
$$\begin{array}{c} | \\ X-C^- \leftrightarrow -X=C \\ | \quad | \end{array}$$
 Подобный резонанс для фтора невозможен из-за отсутствия d -орбиталей, поэтому фтороформ наименее

Скорости и параметры активации дейтерообмена галогенсодержащих метанов при щелочном катализе в водных растворах [57,58]

Hal ₃ CD	10 ⁴ k, л/моль·с	ΔH [‡] , ккал/моль	ΔS [‡] , э. е.	pK _a
F ₃ CD	1,8·10 ⁻⁵	32,0	18,0	27
Cl ₂ FCD	0,89	25,9	17,7	18
BrClFCD	21	24,3	18,3	15
Cl ₃ CD	47	23,5	17,0	15
Br ₂ FCD	180	—	—	13
Cl ₂ ICD	275	22,1	15,3	13
Cl ₂ BrCD	290	—	—	13
ClBr ₂ CD	1435	21,3	15,6	12
Br ₃ CD	5790	20,3	15,0	11
I ₃ CD	6010	20,2	14,5	11

ТАБЛИЦА 5

Относительная скорость дейтерообмена соединений (CF₃)₂CNH в системе ДМСО/МеОН при катализе ТЭА (при 37°C) [60]

№ п/п	X	k _{отн}	pK _a
1	C ₆ H ₅	1	17,9
2	CF ₃	4300	7
3	F	0,86	18
4	m-FC ₆ H ₄	18,4	—
5	n-FC ₆ H ₄	1,54	—
6	Cl	651	12,6
7	Br	2227	11,5
8	I	154	13,7

кислый. Рост же кислотности при переходе от хлора к йоду приписывается большей поляризуемости орбиталей последнего.

Согласно представлениям, развиваемым в работах [24, 59, 60], основное влияние на кислотность галоформов оказывает дестабилизирующий +M-эффект, вызванный отталкиванием между *n*-электронами галогенов и свободной электронной парой карбаниона и, очевидно, в гораздо меньшей степени, связующими электронами группы СН в кислоте. Этот эффект увеличивается при переходе от йода к фтору, так как в той же последовательности растет *p*-характер *n*-электронов и с уменьшением радиуса атома падает их энергия. Перечисленные изменения способствуют росту конъюгативной способности галогенов. Наблюдаемый ряд кислотности галоформов вполне согласуется с предположением о дестабилизирующем +M-эффекте заместителей.

Однако механизм влияния атомов фтора на свойства СН-кислот может меняться в зависимости от положения заместителя относительно реакционного центра [56, 60]. Например, при переходе от фтороформа к (CF₃)₂CН наблюдается рост кинетической кислотности почти на 9 порядков, хотя индуктивные константы для CF₃ и F практически одинаковы. Очевидно, в β-положении атомы фтора взаимодействуют с реакционным центром только по индуктивному механизму и повышают СН-кислотность в соответствии с высокой электроотрицательностью. Напротив, для атомов фтора в α-положении доминирующим остается дестабилизирующий +M-эффект (см. выше).

В табл. 5 приведены данные [60], позволяющие проследить зависимость характера влияния атомов фтора на кислотность от их положения относительно реакционного центра. Отчетливо видно, что только удаленные от группы С—Н атомы F повышают кислотность (соединения № 2, 4 и 5), тогда как атомы F в α-положении ее понижают даже по сравнению с фенильным заместителем.

Таким образом, галогензамещенные углеводороды по классификации Эйгена относятся к «нормальным» кислотам. Изменение их свойств в зависимости от природы или положения галогена удовлетворительно объясняется конкурирующим действием индуктивного и дестабилизирующего $+M$ -эффекта.

ВИ. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ ГРУПП НА СВОЙСТВА СН-КИСЛОТ

Электроноакцепторные заместители можно разделить на два типа. К первому относятся заместители CN , SO_2R и т. п., взаимодействующие с реакционным центром карбаниона в основном по индукционному механизму. Ко второму — заместители $COOR$, COR , C_6H_5 и т. п., стабилизирующие карбанион по механизму сопряжения. Как будет видно из дальнейшего, отличие в механизме влияния заместителей служит важной причиной «аномалий», присущих многим СН-кислотам.

Группы CN и SO_2R ($\sigma_I=0,58$) относятся к наиболее сильным электроноакцепторным заместителям. Кислотность соответствующих дизамещенных метанов изменяется в пределах $pK_a=11 \div 15$. Соответствующие тризамещенные метаны по силе сопоставимы с минеральными кислотами; например, для цианоформа $pK_a=0$. В табл. 6 сведены результаты кинетических исследований тризамещенных метанов типа $HC(X) \cdot (SO_2R)_2$ и $HC(X)(CN)_2$ [61—63]. Их анализ совместно с результатами, полученными в работах [64, 65], показал, что для сульфо- и цианзамещенных метанов при $X=H$ или Alk наблюдаются брэнстедовские корреляции с величинами α , близкими к 1, при варьировании как СН-кислоты, так и основания. Скорости протонирования карбаниона близки к скоростям, лимитируемым диффузией. Депротонирование этих кислот сопровождается малыми изотопными эффектами: $k_H/k_D=1,5$ [61, 64, 66].

Таким образом, дисульфоны и динитрилы с алкильными заместителями в реакциях депротонирования ведут себя как «нормальные» кислоты. Исключение для обеих систем составляют соединения с фенильными или арильными заместителями. Так, при близких pK_a кинетическая кислотность соединения с группой C_6H_5 существенно меньше (см. табл. 6). Следует отметить, что введение фенильной группы приводит к уменьшению как k_+ , так и k_- . Указанные «аномалии» не являются исключением. Они присущи и другим сульфонам или нитрилам, содержащим способный к сопряжению заместитель.

Существенное отличие сульфонов и нитрилов от соединений с группами NO_2 , $COOR$, COR и др. заключается в том, что при сопоставимой равновесной кислотности последние обладают значительно меньшей кинетической кислотностью (табл. 7), а также относительно низкими скоростями протонирования карбаниона. Для них, кроме того, в отличие от кислот с заместителями типа Hal , CN , SO_2R и др., природа заместителей влияет на скорость как прямых, так и обратных реакций. Коэффициенты α и β отличаются от 0 или 1 в широком интервале значений ΔpK_a . Например, общая для большого числа кетонов, эфиров, кетоэфиров и различных оснований зависимость $\lg k_+$ от ΔpK_a представляет собой плавную кривую, наклон которой меняется почти в два раза при изменении значений pK_a на 25 единиц [2]. Величина кинетического изотопного эффекта достигает максимума в области $\Delta pK_a=0$ ($k_H/k_D=10$), а затем постепенно уменьшается до двух как в области $\Delta pK_a>0$, так и в области $\Delta pK_a<0$.

Показано [68, 69], что в реакциях протонного обмена толуола, дифенилметана и их производных при катализе основаниями различной силы коэффициент α меняется в интервале $0,31 \div 0,75$ и возрастает с уменьшением силы основания. По мнению авторов [68, 69], это связано с тем, что при ионизации СН-кислот такого типа меняется гибридизация атомных орбиталей атома углерода. При переходе к аниону увеличивается p -характер орбитали свободной электронной пары, что приводит к его стабилизации за счет $p-\pi$ -сопряжения с электронами бензольных колец.

ТАБЛИЦА 6

Кинетические характеристики реакции переноса протона от дисульфонов и динитрилов типа $XCH(Y)_2$ к воде [61—63]

X	Y	$10^5 k_+$, л/моль·с	$10^{-10} k_-$, л/моль·с	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. е.	pK_a
H	$C_6H_5SO_2$	408	2,1	—	—	11,21
C_6H_5	$C_2H_5SO_2$	1,06	0,045	—	—	12,20
H	$C_2H_5SO_2$	30,7	1,6	—	—	12,20
H	CH_3SO_2	20,6	2,3	—	—	12,55
CH_3	$C_6H_5SO_2$	1,15	2,1	—	—	13,76
CH_3	$C_2H_5SO_2$	0,063	0,73	—	—	14,56
H	CN	51,6	0,26	15,9	-20,4	11,1
<i>трет</i> - C_4H_9	CN	0,97	0,4	18,5	-20,7	13,1
<i>n</i> - $NO_2C_6H_4$	CN	$0,9 \cdot 10^{-4}$	—	21,0	-30,0	13,1

ТАБЛИЦА 7

Значение константы скоростей и равновесия диссоциации СН-кислот в воде (при 25°C) [67]

СН-Кислота	K_a	k_+ , с ⁻¹	k_- , л/моль·с
CH_3NO_2	$6,1 \cdot 10^{-11}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$6,8 \cdot 10^2$
$CH_3COCH_2CO_2CH_3$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^7$
$CH_3CH(COCH_3)_2$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^6$
$CH_2(CN)_2$	$6,5 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^9$

ТАБЛИЦА 8

Значения коэффициента Бренстеда для ионизации некоторых СН-кислот при варьировании заместителей X в кислоте и в основании [72]

СН-Кислота	Основание	α
$C_6H_5CH_2CHCOCH_3CO_2C_2H_5$	$XC_6H_5CH_2CHCOCH_3CO_2C_2H_5$	0,44
$XC_6H_5CH_2CHCOCH_3CO_2C_2H_5$	$CH_3CO_2^-$	0,77
$C_6H_5CH_2CH(COCH_3)_2$	$XC_6H_5CH_2CH(COCH_3)_2$	0,44
$XC_6H_5CH_2CH(COCH_3)_2$	$CH_3CO_2^-$	0,58
$C_6H_5CH_2CH(CN)_2$	$XC_6H_5CH_2CH(CN)_2$	1,00
$XC_6H_5CH_2CH(CN)_2$	$ClCH_2CO_2^-$	0,98

Так как максимальное перекрывание орбиталей свободной электронной пары и заместителей возможно при плоской конфигурации аниона, то процесс диссоциации СН-кислот рассматриваемого типа связан с существенными структурными перестройками, способствующими делокализации заряда в карбанионе. Структурные реорганизации требуют энергетических затрат и приводят, прежде всего к повышению внутреннего барьера активации (см. уравнение (4)). Именно по этой причине наблюдается уменьшение k_+ и k_- , а также расширение интервала значений ΔpK_a , в котором величины α и β изменяются от 0 до 1 (см. уравнение (5)).

Эффект сопряжения, повышающий устойчивость аниона, не в одинаковой степени влияет на термодинамическую и на кинетическую кислотность. Стабилизация карбаниона приводит к росту силы кислоты и увеличению скорости ее ионизации. Но при этом величины k_+ оказываются меньше ожидаемого значения, соответствующего росту равновесной кислотности без учета перегибридизации связей и делокализации заряда [1].

Можно ожидать, что с ростом способности заместителей к делокализации заряда карбаниона в ряду $SO_2R < CN < COOR < COR < NO_2$ [70,

71] величина ΔG^\ddagger будет возрастать, а значение α уменьшаться в области положительных ΔG (см. уравнение (5)). Экспериментальные результаты [72], приведенные в табл. 8, не противоречат этому предположению.

Таким образом, отклонения кислот с заместителями типа C_6H_5 , COOR и др. от «нормального» поведения связаны прежде всего с тем, что эффекты сопряжения вносят существенный, если не решающий, вклад в стабилизацию карбаниона.

Для кислот с заместителями типа CN, SO_2R , Alk и Hal характерно «нормальное» поведение, так как их ионизация не сопровождается существенной делокализацией заряда, и карбанион стабилизируется главным образом по индуктивному механизму. Разумеется, нельзя исключить участия в стабилизации взаимодействий другой природы, но для заместителей CN и SO_2R вклад резонансных эффектов невелик [73].

VIII. «НИТРОАЛКАНОВАЯ АНОМАЛИЯ»

Выше были рассмотрены СН-кислоты, поведение которых можно считать «нормальным» или «аномальным» в рамках классификации Эйгена. Свойства обоих типов таких кислот описываются соотношением Бренстеда. Ниже обсуждаются типичные примеры систем, поведение которых не подчиняется уравнению Бренстеда, и анализируются возможные причины, приводящие к нарушению бренстедовской зависимости.

В табл. 9 сопоставлены кислотные свойства различных дикетонов [67, 74]. Обращает на себя внимание тот факт, что замена группы CH_3 на CF_3 приводит к росту равновесной кислотности в соответствии с высокой электроотрицательностью атомов фтора, но при этом кинетическая кислотность уменьшается. Для этой системы коэффициент $\alpha < 0$, т. е. имеет «аномальное» значение.

Наиболее характерны аномальные величины коэффициентов Бренстеда ($\alpha < 0$ и $\alpha > 1$) для СН-кислот, содержащих нитрогруппу. Так, равновесная кислотность нитроалканов растет в ряду: CH_3NO_2 (10,2) $<$ $C_2H_5NO_2$ (8,5) $<$ $(CH_3)_2CHNO_2$ (7,7) (в скобках приведены величины pK_a), но относительная скорость отрыва протонов ионами гидроксила падает (111:18:1) в той же последовательности. Значения коэффициентов $\alpha = -0,7$ и $\beta = 1,7$ аномальны [75]. Ионизация алкилзамещенных нитрометанов типа R_2CHNO_2 (где $R = H, CH_3, C_2H_5, \text{изо-}C_3H_7, \text{трет-}C_4H_9$) также характеризуются отрицательными величинами α [71].

Для нитросоединений присущи аномалии и другого рода: чувствительность кинетической кислотности к влиянию заместителей больше, чем равновесной, т. е. $\alpha > 1$. Например, для нитроалканов формулы $R(CH_2)_3NO_2$, $ArCH_2CH(CH_3)NO_2$, $ArCH(CH_3)NO_2$ и $ArCH_2NO_2$ найдены значения α , равные 1,67; 1,61; 1,42 и 1,56 соответственно [71, 76]. Реакционная константа несколько снижается при введении атома хлора ($\alpha = 1,23$ для $RCHClNO_2$), но аномальность сохраняется [77, 78]. Перечисленные системы были изучены в воде и водно-спиртовых растворах. Следует также подчеркнуть, что все системы с $\alpha > 1$ включали фиксированное основание. Если же при одном и том же нитроалкане менять основания, то бренстедовский коэффициент возвращается в «нормальные» пределы, т. е. $0 < \alpha < 1$ [79, 80].

ТАБЛИЦА 9

Равновесная и кинетическая кислотность различных дикетонов в водных растворах [67, 14]

СН-Кислота	pK_a	$10^5 k_+^T, \text{с}^{-1}$	$10^2 k_+^H, \text{с}^{-1}$	$k_-^H, \text{л/моль}\cdot\text{с}$
$(CH_3CO)_2CH_2$	8,99	66,5	1,6	$1,7 \cdot 10^7$
$CF_3COCH_2COCH_3$	6,78	33,3	1,5	$7,5 \cdot 10^2$
$(CF_3CO)_2CH_2$	5,3	15,1	—	—
$CH_3COCH_2COC_6H_5$	9,4	—	1,1	$2,7 \cdot 10^7$
$CF_3COCH_2COC_6H_5$	6,8	—	0,8	$5,5 \cdot 10^4$

Выше обсуждалось предположение о наличии связи между величиной α и степенью переноса протона в переходном состоянии. Эта связь подразумевает, что влияние заместителей на переходное состояние является промежуточным между их влиянием на СН-кислоту и на карбанион. Совершенно очевидно, что в случае нитроалканов и подобных систем, для которых $\alpha < 0$ или $\alpha > 1$, такое предположение лишено смысла.

Рассмотрим общие характеристики систем, для которых коэффициент Бренстеда имеет аномальную величину. Прежде всего отметим, что в обоих случаях ($\alpha < 0$ и $\alpha > 1$) характер влияния заместителей на значения k_+ и k_- качественно совпадает. Отличие состоит в том, что при $\alpha > 1$ заместитель в большей степени понижает энергию переходного состояния, чем аниона (рис. 1, кривая б), т. е. k_+ растет быстрее, чем k_- . При

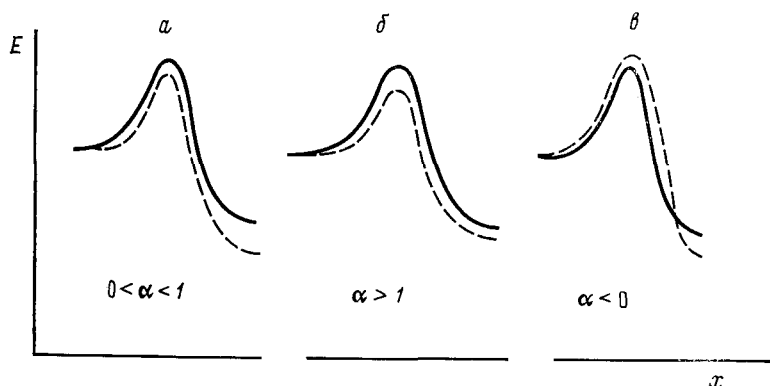
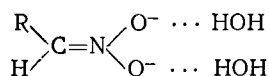


Рис. 1. Влияние введения заместителя на изменение потенциальной энергии (E) вдоль координаты реакций переноса протона (x), характеризующихся нормальными (а) и «аномальными» (б, в) значениями α (сплошная линия — без заместителя, пунктирная — с заместителем)

$\alpha < 0$ заместитель повышает энергию переходного состояния, но понижает энергию аниона (рис. 1, кривая в), т. е. k_- уменьшается в большей степени, чем k_+ .

Вопрос о причинах описанных аномалий носит дискуссионный характер. Влияние заместителей проявляется посредством различных эффектов, которые, в свою очередь, вносят неадекватные вклады в энергию переходного состояния и карбаниона. Так, эффект сопряжения должен в полной мере проявляться только для карбаниона и может практически отсутствовать в переходном состоянии. На базе этого предположения можно объяснить антибатную зависимость между кинетической и термодинамической кислотностью в ряду метилзамещенных нитроалканов. Понижение кинетической кислотности при введении группы CH_3 вызвано донорным индуктивным эффектом этой группы, а рост равновесной кислотности обусловлен стабилизацией аниона за счет эффекта сверхсопряжения [81].

В водно-спиртовых растворах помимо внутримолекулярных электронных эффектов важны специфические межмолекулярные взаимодействия. Сольватация под влиянием растворителя может в различной степени стабилизировать переходное состояние и карбанион. Анионы нитроалканов, например, устойчивы в основном благодаря сольватации, с которой связано образование относительно прочных водородных связей:



В этом случае электроноакцепторные заместители повышают электронную стабильность карбаниона, но уменьшают его способность к образованию водородных связей с растворителем. Таким образом, влияние заместителей на анион сглаживается. Электронодонорные метильные группы способствуют сольватации аниона, а также повышают его стабиль-

ность в результате внутримолекулярных эффектов гиперконъюгации (см. выше).

В переходном состоянии парциальный отрицательный заряд локализован на атоме углерода, и эффекты сольватации незначительны [79, 82]. Поэтому электронные эффекты заместителей в кислоте и в переходном состоянии должны сыграть роль главного фактора, определяющего энергию активации отрыва протона [82].

О важной роли эффектов сольватации в проявлении «аномалий» свидетельствуют следующие результаты. При переходе от AgCH_2NO_2 к AgCHClNO_2 величина α уменьшается от 1,56 до 1,23 [77, 78], а для соединений вида $\text{AgCH}(\text{NO}_2)_2$ достигает нормальной величины ($\alpha=0,75$), так как анионы полинитроалканов практически не образуют водородных связей с растворителем [83].

При переходе от водных растворов к апротонному растворителю ДМСО и в газовой фазе наблюдается уменьшение степени «аномального» влияния метильных групп на равновесную кислотность нитросоединений (см. табл. 10) [83, 84]. Однако последовательность изменения кислотности под влиянием замещения остается общей для всех трех случаев. Следовательно, аномалия в величинах K_a рассматриваемых кислот обусловлена не только сольватацией, но и эффектами сверхсопряжения.

ТАБЛИЦА 10

Влияние замещения водорода нитрометана метильной группой на изменение термодинамической кислотности
 $\Delta p K_a = p K_a^H - p K_a^{\text{CH}_3}$ в воде, ДМСО и газовой фазе [84]

CH-Кислота	H ₂ O	ДМСО	Газовая фаза
CH_3NO_2	0,00	0,00	0,00
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	1,80	0,68	0,5
$(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$	2,96	0,79	1,2

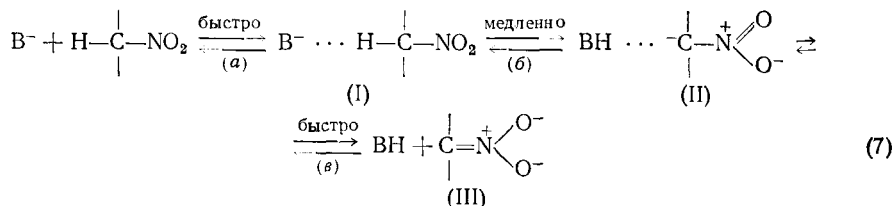
Для соединений формулы AgCH_2NO_2 переход от H_2O к ДМСО приводит к уменьшению α от 1,56 до 0,92 [82]. В ДМСО резко возрастает скорость диссоциации и уменьшается теплота активации, что связано, как полагают авторы [85], с тем, что основность среды повышается с ростом концентрации ДМСО. Для фиксированной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$ изменение силы основания в смесях H_2O — ДМСО приводит к значению $\alpha=0,58$. Следовательно, даже в апротонном растворителе величины α , определенные при условии фиксирования кислоты (0,58) или основания (0,92), не совпадают. В этой системе при переходе от H_2O к ДМСО аномалия не исчезает, лишь уменьшается степень ее проявления.

Формализованное объяснение «нитроалкановой аномалии» предложил Маркус [50, 86]. Напомним, что если в пределах реакционной серии величина внутреннего барьера активации постоянна, то значение α задается уравнением (5) и находится в нормальных пределах ($0 < \alpha < 1$) при условии $|\Delta G| \leq |4\Delta G_0^\ddagger|$. Изменение природы основания не должно влиять на величину ΔG_0^\ddagger , поэтому для фиксированного нитроалкана при варьировании основания соотношение Бренстеда соблюдается. Если же введение заместителя в кислоту приводит к изменению внутреннего барьера активации, то значение α задается выражением:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta G}{4\Delta G_0^\ddagger} \right) + \left[1 - \left(\frac{\Delta G}{4\Delta G_0^\ddagger} \right)^2 \right] \frac{d\Delta G_0^\ddagger}{d\Delta G}$$

второй член которого может существенно повлиять на величину α . Изменение ΔG_0^\ddagger в пределах реакционной серии возможно либо в результате структурной реорганизации переходного состояния, либо вследствие сольватационных эффектов.

По мнению Бордвела, изучившего различные серии нитроалканов с отрицательными величинами коэффициента α [71, 87, 88], «нитроалкановая аномалия» обусловлена трехстадийным механизмом диссоциации рассматриваемых СН-кислот:



В лимитирующей стадии (б) перенос протона по водородной связи $\text{С—Н} \cdots \text{В}^-$ приводит к образованию карбаниона тетраэдрической структуры без существенной делокализации заряда. В последующей быстрой стадии (в) осуществляется перестройка тетраэдрической конфигурации в плоскую, что создает в анионе условия для делокализации заряда. Влияние заместителей на скорость депротонирования СН-кислоты проявляется в медленной стадии внутрикомплексного переноса протона при переходе соединения (I) в (II), тогда как равновесная кислотность должна определяться действием заместителей на плоский анион (III). Несомненно, что структурные изменения кислоты различным образом сказываются на свойствах переходного состояния (стадии (б)) и аниона (III). Если заместители в большей степени стабилизируют ассоциат (II), чем анион (III), то $\alpha > 1$; однако если заместители противоположным образом влияют на устойчивость (II) и (III), то $\alpha < 0$.

Изложенная трактовка позволяет внести некоторую ясность в дискуссионный вопрос о структуре переходного состояния при диссоциации нитроалканов. Следует полагать, что переходное состояние не имеет сходства с продуктами, поскольку влияние заместителей на карбанион и на переходное состояние существенно различно. Однако для ряда фиксированных нитроалканов при изменении природы основания величина $\alpha = 0,50—0,65$ слабо меняется в широком интервале значений ΔpK_a [79]. Соответствующие значения кинетического изотопного эффекта довольно велики и достигают максимума вблизи $\Delta pK_a = 0$, но в области значений ΔpK_a , больших или меньших нуля, величины k_H/k_D меняются лишь незначительно [87, 88]. Поэтому выдвинуто предположение [79], что либо переходное состояние реакции переноса протона почти симметрично, либо величины α и k_H/k_D никак не связаны с его структурой.

Указанные несоответствия можно устранить, если учесть сложный механизм реакции диссоциации нитроалканов (7). Величины α и k_H/k_D следует вероятно отнести к стадии (б), структура переходного состояния которой приближается к симметричной. Значение ΔpK_a этой стадии существенно меньше того, которое принято в эксперименте, поскольку последнее отражает изменение свободной энергии в течение всего процесса [87, 89].

Следует подчеркнуть, что роль сольватационных эффектов существенна и в многостадийном механизме [90], поскольку анионы типов (II) и (III) отличаются друг от друга по способности образовывать водородные связи. Таким образом, «нитроалкановая аномалия» проявляется как следствие различного характера влияния заместителей на отдельные стадии процесса диссоциации и на эффекты сольватации, стабилизирующие карбанион.

Для разделения вкладов внутримолекулярных электронных взаимодействий и эффектов сольватации необходимо изучать скорость и равновесие диссоциации СН-кислот в апротонных слабополярных растворителях. В настоящее время это направление начинает развиваться.

В работе [91] выполнено подробное исследование кинетики и равновесия переноса протона от *n*-нитрофенилнитрометана к азотсодержащим основаниям в апротонных растворителях различной полярности. В целом для этой системы (за исключением реакции с ТЭА в ацетони-

Энергии активации и термодинамические характеристики равновесия процесса (8) [92—95]

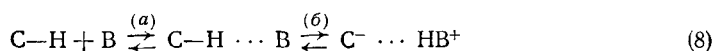
Номер	СН-Кислота	pK _a	Основание	Растворитель	—ΔH, ккал/моль	—Q, ккал/моль	E ₊ , ккал/моль	E _— , ккал/моль
(I)	CH ₃ CH(NO ₂) ₂	5,13	NH(C ₈ H ₁₇) ₂	CCl ₄	—	11	10	20
(II)	CH ₃ CH(NO ₂) ₂	5,13	N(C ₈ H ₁₇) ₃	CDCl ₃	3	12	7,9	16,9*
(III)	(CF ₃) ₂ CHNO ₂	5,0	N(C ₈ H ₁₇) ₃	CDCl ₃	6,1	12,4	4,7	11*
(IV)	(CF ₃)CH ₂ NO ₂	7,4	N(C ₈ H ₁₇) ₃	CDCl ₃	0	9	6	14

Обозначения: ΔH—энтальпия образования водородных связей, Q—тепловой эффект процесса (8), E₊ и E_——энергии активации прямой и обратной реакции стадии (б) переноса протона.

* Значение E_— определено по формуле E_—=ΔH–Q+E₊.

триле) соблюдается симбатное изменение констант равновесия и скорости: обе константы растут при увеличении полярности растворителя и основности акцептора протона. Однако в изменении энергетических и энтропийных параметров равновесия или активации никаких закономерностей не прослеживается. Отмеченная выше симбатность обусловлена трудно интерпретируемыми, а возможно, и случайными сочетаниями величин ΔH[‡] и ΔS[‡].

Исследования кинетики переноса протонов от нитроалканов к аминам в различных апротонных растворителях выполнено методом динамического ЯМР [92—95]. В этих работах особенно интересны попытки авторов разделить характеристики стадий комплексообразования и собственно переноса протона по схеме:



В табл. 11 сопоставлены соответствующие результаты. Видно, что значения E₊ сопоставимы по величине с теплотами активации переноса протона от *n*-нитрофенилнитрометана к аминам (см. [91]). Поскольку процесс (8) в целом, как и стадия (б), термодинамически выгодны, соблюдается соотношение E₊ < E_—. Аномалия состоит в том, что для систем (II) и (III) при практически равных ΔpK_a и близких Q значения E₊ различаются существенно. Отметим, что анализ табличных данных для системы (III) приводит к неожиданному результату. Так, простое сравнение величин ΔH и E₊ показывает, что энергия переходного состояния стадии переноса протона ниже энергии реагентов. Иными словами, суммарная энергия активации прямой реакции (8)—величина отрицательная. При этом условии скорость процесса должна уменьшаться с ростом температуры, что противоречит данным работы [95].

Изучена кинетика переноса протона от динитроэтана к триоктиламину в апротонных растворителях различной природы [94]. Найдено, что с ростом диэлектрической постоянной растворителя при переходе от циклогексана к ацетонитрилу величины E₊ (7,4—8,0 ккал/моль) и k₊ (27—13 с^{–1}) меняются незначительно. Несколько большее влияние природы растворителя оказывает на тепловые эффекты равновесия, причем с ростом полярности величина ΔH уменьшается от 4,8 до 2,2, а Q растет от 11,4 до 13 ккал/моль.

Итак, на основании рассмотренных немногочисленных данных можно сделать предварительный вывод, что в апротонных растворителях степень аномального влияния заместителей на равновесную и кинетическую кислотность нитроалканов уменьшается, но полностью это влияние не исчезает.

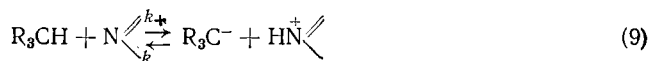
В работах [96—97] подробно изучено состояние равновесия и кинетика переноса протонов от тризамещенных метанов HC(Y)(SO₂CH₃)·

Термодинамические и кинетические характеристики переноса протона от
тризамещенных метанов HC(Y) (SO₂CH₃)SO₂C₆H₄X к γ-коллидину
(при 20°С) [96]

Номер	Y	X	pK _a (CH ₃ OH)	lg K _p [моль. доли. · с ⁻¹]	-Q, ккал/моль	-ΔS, э. е.	lg k ₊ [моль. доли. · с ⁻¹]	E ₊ , ккал/моль	lg k ₋ , [с ⁻¹]	E ₋ , ккал/моль	-ΔH*, ккал/моль
(I)	COC ₆ H ₅	Cl	4,77	2,8	12,4	29	3,8	5,3	1,0	17,7	3,3
(II)	COC ₆ H ₅	CH ₃	5,81	1,7	8,9	22	3,3	6,5	1,6	15,4	3,0
(III)	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl	5,24	1,9	7,8	18	5,7	4,4	3,8	12,2	2,6
(IV)	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	6,36	0,9	5,8	15	5,1	4,0	4,2	9,8	2,6

* ΔH—энтальпия водородных связей тризамещенных метанов с ДМСО [38].

·C₆H₄X (X=CH₃, Cl; Y=COC₆H₅ и COOC₂H₅) к γ-коллидину или ТЭА
в хлористом метиле:



В случае коллидина оказалось, что константа равновесия ($K_p = k_+/k_-$) и тепловой эффект (Q) реакции (9) изменяются симбатно с кислотностью R₃C—H, измеренной в спирте (см. табл. 12). Иными словами, замена растворителя и основания не привели к изменению относительной кислотности рассматриваемых соединений R₃C—H.

Интересные закономерности проявляются при рассмотрении эффектов удаленных (X) и соседних с реакционным центром (Y) заместителей. Так, для серии однотипных соединений с одним и тем же Y изменение X влияет в большей степени на величину энергии активации протонирования карбаниона E₋, чем на значение энергии активации депротонирования СН-кислоты E₊. Это связано с тем, что переходное состояние экзотермического процесса (9) в соответствии с постулатом Хеммонда—Леффлера реагентоподобно, и его свойства определяются главным образом индуктивным взаимодействием заместителей с реакционным центром. Следовательно, удаленные от реакционного центра заместители X должны слабо влиять на полярность С—Н-связи и на величину E₊. Те же заместители X участвуют в стабилизации карбаниона по механизму сопряжения, и поэтому их влияние на E₋ более существенно.

Замена заместителя Y=COOC₂H₅ на Y=COC₆H₅ при постоянном X приводит к росту равновесной кислотности, величин Q и E₋ в соответствии с большим мезомерным эффектом бензоильной группы. Однако при этом растет, хотя и в меньшей степени, величина E₊ и уменьшается кинетическая кислотность, т. е. нарушается соотношение Бренстеда ($\alpha < 0$).

Указанные закономерности интерпретированы нами [108] в терминах потенциальных кривых Бэлла—Эванса—Поляни (см. рис. 2). На рис. 2 показано изменение энергии систем С—Н...N (семейство кривых I) и С⁻...Н—N⁺ (семейство кривых II) при увеличении длины связей С—Н и N—Н соответственно. При построении кривых учитывалось, что: а) заместители X в арилсульфонильной группе не влияют на форму потенциальных кривых I, но изменяют положение минимума кривых II, обусловленного стабильностью карбаниона; б) для заместителя Y с большей способностью к сопряжению кривая из семейства I должна быть круче в области переходного состояния, так как на начальном этапе энергия растяжения связи С—Н включает большие затраты на перестройку структуры.

Прежде всего сопоставим соединения (II) и (III), отличающиеся заместителями X и Y, но характеризующиеся близкими величинами pK_a,

K_p и Q . Из рис. 2 следует, что значения E_+ и E_- для соединения (II) должны быть больше, чем для соединения (III), на одну и ту же величину ΔE . Этот вывод согласуется с экспериментальными результатами (см. табл. 12).

Для соединений (I) и (II) или (III) и (IV) (при $Y=\text{const}$) замена $X=\text{CH}_3$ на $X=\text{Cl}$ приводит к уменьшению E_+ (увеличению кинетической кислотности) и к росту E_- , но поскольку $\Delta E_- > \Delta E_+$, то при этом растут величины K_p и Q . Напротив, при переходе от $Y=\text{COOC}_2\text{H}_5$ к $Y=\text{COC}_6\text{H}_5$,

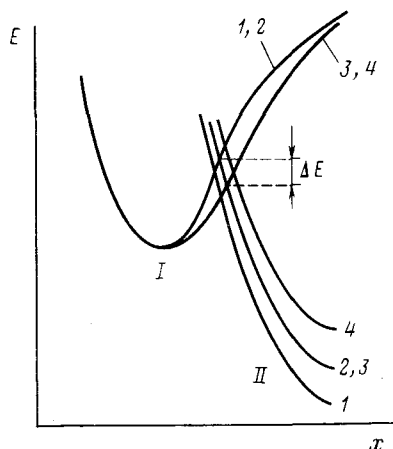


Рис. 2. Сечение поверхности потенциальной энергии (E) вдоль координаты реакции переноса протона от $\text{HC}(Y)(\text{SO}_2\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ к γ -коллинду. Семейство кривых I относится к удлинению связи C—H, семейство кривых II — к удлинению связи N—H: 1 — $X=\text{Cl}$, $Y=\text{COC}_6\text{H}_5$; 2 — $X=\text{CH}_3$, $Y=\text{COC}_6\text{H}_5$; 3 — $X=\text{Cl}$, $Y=\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$; 4 — $X=\text{CH}_3$, $Y=\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

(при $X=\text{const}$) величины E_+ и E_- растут (кинетическая кислотность падает), но поскольку соотношение $\Delta E_- > \Delta E_+$ сохраняется, то растет и величина Q (т. е. увеличивается равновесная кислотность). Отсюда ясно, почему в парах соединений (I) и (II) или (III) и (IV) (т. е. при $Y=\text{const}$) равновесная и кинетическая кислотности изменяются симбатно, а в парах (I) и (III) или (II) и (IV) (при $X=\text{const}$) — антибатно.

IX. КИСЛОТНОСТЬ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Термодинамическая и кинетическая кислотность углеводородов повышается с ростом s -характера гибридной орбитали, образующей C—H-связь, в последовательности: $sp^3 < sp^2 < sp$. Например, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ (42) $<$ C_6H_6 (37) $<$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (36,5) $<$ $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (25) (в скобках приведены величины pK_a) [70]. Это связано с ростом электроотрицательности атома углерода, приводящим к повышению полярности связи C—H, и с увеличением стабильности карбаниона по мере понижения энергии орбиталей свободной электронной пары.

Скорость кислотной диссоциации этилена и его производных практически не изучена, так как реакции переноса протона или изотопного обмена при катализе основаниями сопровождаются аллильными перегруппировками.

В работах [70, 98—101] исследованы реакции изотопного обмена водорода в производных бензола. Установлено, что s -заместители ускоряют обмен (катализатор — амид калия) в последовательности: $\text{CH}_3 < \text{H} < (\text{CH}_3)_2\text{N} < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_3\text{O} < \text{C}_6\text{H}_5\text{O} < \text{CF}_3 < \text{F}$, причем скорость реакции коррелирует с индуктивными константами σ_I ($\rho=11$). По мере удаления от реакционного центра влияние заместителей ослабевает, при этом может нарушаться и корреляция с σ_I . Так, в m -положении группа CF_3 ускоряет обмен в большей степени, чем атом фтора, а заместитель CH_3O в p -положении уменьшает скорость обмена по сравнению с незамещенным бензолом. Эти результаты позволяют предположить, что в стабилизации переходного состояния или карбаниона принимает участие, помимо индуктивного, эффект сопряжения. Вероятно, при наличии акцепторных заместителей появляется возможность $\sigma-\pi$ -взаимодействия в полярном переходном состоянии или в карбанионе [98].

В ряду полизамещенных бензолов скорость дейтерообмена увеличивается, а энергия активации падает с ростом числа акцепторных заместителей [98, 99]. Для понимания механизма процесса важно отметить, что при варьировании заместителей в бензоле или при изменении природы основания результаты описываются общим уравнением Бренстеда с $\alpha \approx 1$. Скорости протонирования соответствующих карбанионов не зависят от структурных изменений ($\beta = 0$) и по величине близки к диффузионному пределу. Следовательно, роль сопряжения в стабилизации карбаниона мала и диссоциация арильной С—Н-связи не сопровождается существенной делокализацией заряда и перегибридизацией орбиталей в карбанионе [101, 102].

Для ацетиленовых соединений наблюдаются сходные закономерности. В водно-спиртовой среде скорость дейтерообмена увеличивается с ростом индуктивного электроноакцепторного эффекта заместителей в ряду: $\text{HOCN}_2\text{CH}_2 < \text{HOC}(\text{CH}_3)_2 < \text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2 < \text{C}_6\text{H}_5 < (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} < \text{CH}_3\text{OCH}_2$. Из корреляции $k_1 = f(\sigma_1)$ выпадает фенилацетилен, что, возможно, связано с резонансной стабилизацией карбаниона, однако величина эффекта невелика [103].

При ионизации ацетиленов образуется карбанион с локализованным зарядом, так как *sp*-гибридная орбиталь свободной электронной пары ортогональна π -орбиталям тройной связи, и сопряжение практически отсутствует. Структура переходного состояния продуктоподобна, рекомбинация ацетиленид-иона проходит со скоростью, лимитированной диффузией [103—105]. На основании перечисленных выше признаков замещенные бензолы и ацетилены можно отнести, согласно классификации Эйгена, к нормальным СН-кислотам.

Х. ПРОТОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ В ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ И СН-КИСЛОТНОСТЬ

Для соединений типа $\text{R}_n\text{X—H}$ (где X—атомы элементов V—VII главных подгрупп) надежно установлено, что при фиксированном X и варьируемых заместителях R прочность водородных связей $\text{X—H} \cdots \text{V}$ и равновесная кислотность соединения $\text{R}_n\text{X—H}$ изменяются симбатно. Такое же соотношение между протонодонорной способностью и кислотностью наблюдается в ряду соединений R_nXH , если X—атомы элементов одного периода (X=O, N, F). Напротив, в ряду структурно однотипных соединений элементов одной группы, но разных периодов (X=N, P, As или O, S, Se) протонодонорная способность и равновесная кислотность изменяются антибатно. Однако для соединений с группами X—H уменьшение протонодонорной способности, как правило, сопровождается падением кинетической кислотности [4].

Для СН-кислот сопоставления протонодонорной способности в водородных связях с термодинамической и кинетической кислотностью практически не проводились. Высказывалось лишь предположение [2], что относительно низкие скорости ионизации СН-кислот обусловлены слабо выраженной способностью групп СН образовывать водородные связи. Имеющиеся в настоящее время данные позволяют рассмотреть соотношение между протонодонорной способностью и СН-кислотностью более подробно.

Установлено [20, 106], что прочность водородных связей $\text{C—H} \cdots \text{V}$ галоформов с электронодонорами различной природы уменьшается в последовательности: $\text{Cl}_3\text{CH} > \text{Cl}_2\text{BrCH} > \text{Br}_3\text{CH} > \text{F}_3\text{CH} > \text{I}_3\text{CH}$ и, за исключением фтороформа, коррелирует с электроотрицательностью галогенов. Кинетическая кислотность уменьшается при переходе от иодоформа к фтороформу: $\text{I}_3\text{CH} > \text{Br}_3\text{CH} > \text{Cl}_2\text{BrCH} > \text{Cl}_3\text{CH} > \text{F}_3\text{CH}$ [57—58]. Замена одного из атомов галогена более сложным электроноакцепторным заместителем не нарушает приведенных последовательностей [34, 80]. Таким образом, протонодонорная способность при образовании водородных связей и кинетическая кислотность соединений, содержащих атомы галогенов, меняются антибатно. Если учесть, что в рассматриваемых рядах

соединений изменение кинетической и равновесной кислотности подчиняется уравнению Бренстеда, то становится ясно, что протонодонорная способность антибатна термодинамической кислотности.

Указанные закономерности обусловлены тем, что протонодонорная способность в водородных связях прежде всего определяется полярностью СН-связей, которая, в свою очередь, зависит от электроотрицательности галогена. Исключение составляет фтороформ, в молекуле которого положительный заряд на атоме водорода минимален из-за максимального для атомов фтора $+M$ -эффекта. Кислотность же галоформов обусловлена главным образом стабильностью карбаниона, определяющей сопряжением с участием d -орбиталей и $+M$ -эффектом [1].

Группа CF_3 , взаимодействующая с реакционным центром кислоты и аниона преимущественно по индуктивному механизму, симбатно влияет на протонодонорную способность и кинетическую кислотность. Так, замена атомов хлора на группы CF_3 приводит к увеличению прочности водородных связей с ДМСО от 1,6 ккал/моль для хлороформа до 5,6 ккал/моль для $(CF_3)_3CH$ [28—29] и к ускорению дейтериеводородного обмена (величины k_+ для соединений $(CF_3)_2C_6H_5CH$, CF_3CHCl_2 , $(CF_3)_2CHCl$ и $(CF_3)_3CH$ относятся как 1 : 2,3 : 651 : 4290) [60].

Замещение группы CF_3 сильными электроноакцепторными заместителями NO_2 и CN приводит к усилению кислотности, но к падению протонодонорной способности (табл. 13). Интересно отметить, что для соединений (II) и (IV), обладающих близкой равновесной кислотностью, энергии активации отрыва протона коррелируют с прочностью водородных связей. Можно полагать, что в обсуждаемых системах переходное состояние по структуре ближе к исходным молекулярным комплексам с водородными связями, чем к тесным ионным парам. В этом, вероятно, заключается причина симбатного влияния заместителей на протонодонорную способность и кинетическую кислотность.

В ряду динитрилов наблюдаются параллельные изменения констант образования водородных связей и равновесной, а также кинетической кислотности. Введение в молекулу малонитрила атома брома увеличивает, а фенильной группы — уменьшает кислотность и протонодонорную способность (см. табл. 14). Природа заместителей CN такова, что они влияют на реакционный центр кислоты и аниона по единому механизму — индуктивному (см. гл. VII). Поэтому введение этих групп приводит к симбатному изменению полярности СН-связей и стабильности карбаниона.

В рядах тризамещенных метанов типа $HC(Y)(SO_2CH_3)SO_2C_6H_4X$ нет общей зависимости между термодинамической или кинетической кислотностью и прочностью водородных связей с электронодонорами (табл. 12). Изменение природы заместителя Y , соседнего с реакционным центром, вызывает изменение протонодонорной способности, симбатное с равновесной кислотностью, но антибатное — с кинетической. Внутри серии однотипных соединений (при фиксированном Y) влияние удаленного заместителя X на протонодонорную способность в большей степени согласуется с его влиянием на кинетическую, чем на равновесную кислотность. Эти соотношения обусловлены реагентоподобной структурой переходного состояния в реакции диссоциации обсуждаемых СН-кислот, энергия которого, как и полярность С—Н-связей, определяется главным образом индуктивным влиянием заместителей.

Протонодонорная способность и кислотность замещенных бензолов растут при введении электроноакцепторных заместителей. Так, увеличение числа атомов хлора от 3 до 5 приводит к росту константы ассоциации с ГМФА [34] и к уменьшению величин pK_a от 34 до 30 [107]. Поскольку для замещенных бензолов $\alpha=1$, а $\beta=0$ ($k_-=const$) и, следовательно, значение K_a пропорционально k_+ можно ожидать корреляции протонодонорной способности не только с термодинамической, но и с кинетической кислотностью.

О характере изменения протонодонорной способности ацетиленовых соединений $RC\equiv CH$ можно судить по величине химического сдвига сиг-

ТАБЛИЦА 13

Энтальпии водородных связей с ДМСО и энергии активации переноса протона от СН-кислот к аминам [1, 29, 93, 94]

Номер	СН-Кислота	pK_a	$-\Delta H$, ккал/моль	E_a , ккал/моль
(I)	$(CF_3)_3CH$	7,0	5,63	—
(II)	$(CF_3)_2CHNO_2$	5,0	4,82	4,7
(III)	$(CF_3)_2CHCN$	0	4,75	—
(IV)	$CH_3CH(NO_2)_2$	5,2	2,23	7,9

ТАБЛИЦА 14

Константы образования водородных связей с ГМФТА и ДМФА (в CCl_4) и относительные константы скорости ионизации (в H_2O) ряда динитрилов [34]

СН-Кислота	K , л/моль (ГМФТА)	K , л/моль (ДМФА)	pK_a	k_+^{**}
$CHBr(CN)_2$	205	—	7,8	10^8
$CH_2(CN)_2$	60	11,4	11,1	10^6
$C_6H_5CH(CN)_2$	—	5,28	13,1*	1^*

* Значения pK_a и k_+ приведены для соединения $O_2NC_6H_4CH(CN)_2$ [63].

** Значения k_+ оценены по данным [62, 63].

нала СН-протонов в ассоциатах с пиридином [48], которая растет в следующем ряду заместителей R: $HO(CH_2)_2 < NOC(CH_3)_2 < CH_3OC(CH_3)_2 < C_6H_5 < (C_2H_5O)_2CH$. В такой же последовательности увеличиваются константы скорости дейтерообмена [103]. Очевидно, индуктивное влияние R определяет протонодонорную способность и кинетическую или равновесную кислотность ацетиленовых соединений, так как в ацетиленид-ионе *sp*-гибридная орбиталь свободной электронной пары ортогональна π -орбиталям, и эффекты сопряжения с заместителем отсутствуют. Сказанное относится и к переходному состоянию, структура которого продуктоподобна [105].

Таким образом, среди СН-кислот имеются ряды соединений, различающиеся характером соотношений между протонодонорной способностью в водородных связях и кислотностью. Эти отличия обусловлены прежде всего тем, что влияние заместителей на обсуждаемые свойства СН-кислот осуществляется по механизмам различной природы. Так, протонодонорная способность СН-групп зависит от их полярности и, следовательно, определяется главным образом индуктивными эффектами заместителей. Равновесная и кинетическая кислотности зависят как от индуктивных, так и от мезомерных эффектов заместителей. Преобладание роли того или иного механизма влияния заместителей связано как со строением кислоты и карбаниона, так и со структурой переходного состояния.

Поскольку водородные связи $C-H \cdots V$ лежат на координате реакции депротонирования СН-кислот, попытаемся прежде всего определить соотношения между протонодонорной способностью в водородных связях и кинетической кислотностью. Анализ рассмотренных выше результатов позволяет предположить, что симбатные изменения величин ΔH и k_+ или E_a должны наблюдаться в рядах кислот, для которых кинетическая и равновесная кислотности определяются полярными эффектами заместителей, практически не способных к мезомерному взаимодействию; либо переходное состояние переноса СН-протона реагентоподобно и заместители любого типа влияют на кинетическую кислотность в основном по индуктивному механизму; либо переходное состояние реакции по строению близко к карбаниону, но условия сопряжения свободной электронной пары с заместителями отсутствуют по стерическим причинам.

Очевидно, что если в рядах СН-кислот, отвечающих указанным условиям, соблюдается соотношение Бренстеда, то протонодонорная способность должна коррелировать не только с кинетической, но и с термодинамической кислотностью.

Корреляция между величинами ΔH и $k_+(E_+)$ нарушается; если депротонированию СН-кислот отвечает переходное состояние, в стабилизацию которого существенный вклад вносят эффекты сопряжения реакционного центра с заместителями. Можно полагать, что в подобных реакционных сериях от природы заместителей зависит форма потенциальной кривой, соответствующей процессу растяжения связи С—Н.

В ходе проведенного сопоставления свойств водородных связей С—Н...В и СН-кислотности мы не затрагивали вопроса о свойствах водородных связей С⁻...НВ⁺. В апротонных растворителях эти связи во многом определяют стабильность ионной пары, а в протонсодержащих растворителях (SH) связи типа С⁻...HS играют существенную роль в сольватационных эффектах. Таким образом, возникает проблема, соотношения между электронодонорной (протоноакцепторной) способностью карбанионов в водородных связях и их кинетической стабильностью (основностью). Однако пока в литературе практически отсутствуют сведения, необходимые для подобного сопоставления. Поэтому актуальной становится задача экспериментального и теоретического исследования водородных связей с участием карбанионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Реутов О. А., Белецкая И. П., Бутин К. П. СН-Кислоты. М.: Наука, 1980, с. 247.
2. Белл Р. Протон в химии. М.: Мир, 1977, с. 381.
3. Green R. D. Hydrogen Bonding by C—H Groups. London: Macmillan, 1974, p. 207.
4. Грагеров И. П., Погорельый В. К., Франчук И. Ф. Водородная связь и быстрый протонный обмен. Киев: Наукова думка, 1978, с. 215.
5. Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1981, с. 287.
6. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964, с. 458.
7. Wiley G. R., Miller S. I. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3287.
8. Ejchart A., Jurczak J. Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. chim., 1976, v. 24, p. 693.
9. Wong K. F., Ng S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1975, v. 71, p. 622.
10. Шагидуллин Р. Р., Ашрафуллина Л. Х., Бельский В. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 798.
11. Gramstad T., Mundheim O. Spectrochim. Acta, 1972, v. 28A, p. 1405.
12. Maksimovic Z. B., Miksa-Spiric A., Ribnikar S. V. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 1239.
13. Homer J., Whitney P. M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, p. 956.
14. Ng S. Spectrochim. Acta, 1972, v. 28A, p. 321.
15. Radhye M. R., Janagirdar C. J. Ind. J. Pure Appl. Phys., 1976, v. 14, p. 246.
16. Phutela R. C., Arora P. S., Singh P. P. Z. phys. Chem., 1976, B. 257, S. 945.
17. Pang T. S., Ng S. J. Magn. Resonance, 1975, v. 17, p. 166.
18. Blaszkiewicz B. Badanie wiazan wodorowych chloroformu i metanolu z cyklicznymi akceptorami protonu metoda przesuniecia chemicznych U A M, Ser. fiz., 1976, № 24, 36 s.
19. Погорельый В. К., Дивнич Т. Ф. Теор. эксперим. химия, 1979, т. 15, с. 732.
20. Greswell C. J., Allered A. L. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 1723.
21. Remko M., Polcin J. Z. Phys. Chem. (BRD), 1976, B. 102, S. 161.
22. Myers R. T. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 2671.
23. Johansson A., Kollman P. A., Rothenberg S. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 16, p. 123.
24. Hine J., Mahone L. G., Liotta C. L. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5911.
25. Зацепина Н. Н., Кане А. А., Туницын И. Ф. Реакц. способн. орг. соед., 1975, т. 12, вып. 1(43), с. 177.
26. Pople J. A., Beveridge Q. L. Approximate Molecular Orbital Theory. New York: Mc. Graw-Hill, 1970.
27. Brown J. M., Chaloner P. A. Canad. J. Chem., 1977, v. 55, p. 3380.
28. Shaw Y. H., Li N. C. Ibid., 1970, v. 48, p. 2090.
29. Бородин П. М., Голубев Н. С., Денисов Г. С., Сафаров Н. А. Вестн. ЛГУ, 1978, вып. 1, № 4, с. 66.
30. Погорельый В. К., Дивнич Т. Ф. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 2007.
31. Кухтенко И. И., Чижов Б. В., Погорельый В. К. Теор. эксперим. химия, 1974, т. 10, с. 403.
32. Кухтенко И. И., Чижов Б. В., Погорельый В. К. Там же, 1974, т. 10, с. 267.
33. Голубев Н. С., Денисов Г. С. В сб.: Молекулярная спектроскопия, вып. 4. Ленинград: Изд. ЛГУ, 197, с. 62.
34. Slasinski F. M., Tustin J. M., Sweeney F. J., Armstrong A. M., Ahmed O. A., Lorand J. P. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 2693.

35. Петров Э. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1977.
36. Погорелый В. К., Вишнякова Т. Б., Неплюев В. М., Грагеров И. П. Теор. эксперим. химия, 1979, т. 15, с. 406.
37. Вишнякова Т. Б., Лобанов В. В., Погорелый В. К. Там же, 1980, т. 16, с. 534.
38. Погорелый В. К., Вишнякова Т. Б., Неплюев В. М., Грагеров И. П. Там же, 1980, т. 16, с. 700.
39. Рыжова Г. Л., Братчиков А. В., Булгаков Г. М. Ж. физ. химии, 1974, т. 48, с. 2991.
40. Братчиков А. В., Охлопкова А. А., Рыжова Г. Л. Деп. ВИНТИ, № 733—78 (1978).
41. Терентьев В. А. Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 2110.
42. Жукова Е. Л., Шманько М. И. Деп. ВИНТИ, № 3590—75 (1975).
43. Гастилович Е. А., Шигорин Д. Н. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1354.
44. Mesubi M. A., Hamaker R. M. Spectrochim. Acta, 1975, v. A31, p. 1885.
45. Петров А. А., Елсаков Н. В., Лебедев В. Б. Оптика и спектроскопия, 1964, т. 16, с. 1013.
46. Kreevoy M. M., Charman H. B., Vinard D. R. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 1978.
47. Goldstein M., Mullins C. B., Willis H. A. J. Chem. Soc., B, 1970, p. 321.
48. Bonchev O., Cremaschi P. Theor. Chim. Acta, 1974, v. 35, № 1, p. 69.
49. Vishveshward S. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 59, p. 26.
50. Marcus R. A. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 891.
51. Murdoch J. R. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 4410.
52. Hammond G. S., Ibid., 1955, v. 77, p. 334.
53. Leffler J. E. Science, 1953, v. 117, N 3039, p. 340.
54. Eigen M. Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 489.
55. Symons E. A., Clermont M. J., Coderre L. A. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 3131.
56. Andreades S. Ibid., 1964, v. 86, p. 2003.
57. Hine J., Burske N. W., Hine M., Langford P. B. Ibid., 1957, v. 79, p. 1406.
58. Symons E. A., Clermont M. J. Ibid., 1981, v. 103, p. 3127.
59. Зацепина Н. Н., Тупицын И. Ф., Беяшова А. И., Судакова Г. Н. Реакцион. способн. орг. соед., 1975, т. 12, № 1 (43), с. 167.
60. Klabunde K. J., Burton D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 5985.
61. Hibbert F. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1289.
62. Hibbert F., Long F. A., Walters E. A. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 2829.
63. Hibbert F., Long F. A. Ibid., 1972, v. 94, p. 2647.
64. Bell R. P., Cox R. G. J. Chem. Soc. B, 1971, p. 652.
65. Тальвик А. И., Пухл А. Э., Тимохеев Х. Р., Оса А. В., Вуйра Я. Я., Тимотхеев В. Г. Реакцион. способн. орг. соед., 1975, т. 12, вып. 1 (43), с. 133.
66. Hibbert F., Long F. A. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 2836.
67. Pearson R. G., Dillon R. L. Ibid., 1953, v. 75, p. 2439.
68. Шапиро И. О., Раннева Ю. И., Шатенштейн А. И. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 2542.
69. Шапиро И. О., Раннева Ю. И., Шатенштейн А. И. Там же, 1981, т. 51, с. 2546.
70. Крам Д. Основы химии карбанионов. М.: Мир, 1967, с. 300.
71. Bordwell F. G., Bartmess J. E., Hautala J. A. J. Org. Chem., 1978, v. 43, 3107.
72. Bell R. P. In: Symp. on Proton Transfer, Faraday Symp. Chem. Soc., London: Burlington House, 1975, N 10, p. 7.
73. Bordwell F. G., Bares J. E., Bartmess J. E., McCollum G. J., Van Der Puy M., Vannier N. R., Matthews W. S. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 321.
74. Jones J. R., Patel S. P. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 574.
75. Bordwell F. G., Boyle W. J., Hautala J. A. Ibid., 1969, v. 91, p. 4002.
76. Bordwell F. G., William J. B., Yee K. C. Ibid., 1970, v. 92, p. 5926.
77. Базанов А. Г., Козлова М. Ф., Целинский И. В., Гидаснов Б. В., Дзюбенко С. М. Реакцион. способн. орг. соед., 1975, т. 12, вып. 1(43), с. 37.
78. Базанов А. Г., Целинский И. В., Никольская Н. Б., Козлова М. Ф., Гидаснов Б. В. Там же, 1973, т. 10, вып. 3(37), с. 817.
79. Bordwell F. G., Boyle W. J. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 511.
80. Базанов А. Г., Чистякова М. В., Козлова М. Ф., Целинский И. В., Гидаснов Б. В. Реакцион. способн. орг. соед., 1973, т. 10, вып. 3(37), с. 807.
81. Kresge A. J. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3210.
82. Keefe J. R., Morey J., Palmer C. A., Lee J. C. Ibid., 1979, v. 101, p. 1295.
83. Беликов В. М., Белокопъ Ю. Н., Фалеев И. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 335.
84. Bordwell F. G., Bartmess J. E., Hautala J. A. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 3095.
85. Slater C. D., Yau Wai Chan. Ibid., 1978, v. 43, p. 2423.
86. Marcus R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 7224.
87. Bordwell F. G., Boyle W. J. Ibid., 1975, v. 97, p. 3447.
88. Bordwell F. G. In: Symp. on Proton Transfer, Faraday Symp. Chem. Soc. London: Burlington House, 1975, N 10, p. 100.
89. Bordwell F. G., Boyle W. J. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 512.
90. Hiemeyer H. M. Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 775.
91. Caldin E. F., Wilson C. J. In: Symp. on Proton Transfer Faraday Symp. Chem. Soc., London: Burlington House, 1975, N 10, p. 121.
92. Borodin P. M., Golubev N. S., Denisov G. S., Ignatiev Yu. A. Org. Magn. Resonance, 1975, v. 7, p. 185.

93. Golubev N. S., Safarov N. A. React. Kinet. Catal. Letters, 1977, v. 7, p. 451.
94. Голубев Н. С., Сафаров Н. А., Танасийчук А. С. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 302.
95. Borodin P. M., Golubev N. S., Denisov G. S., Safarov N. A. React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 16, p. 1.
96. Погорельский В. К., Вишнякова Т. Б., Грагеров И. П. Теор. эксперим. химия, 1982, т. 18, с. 465.
97. Погорельский В. К., Вишнякова Т. Б., Грагеров И. П. Там же, 1982, т. 18, с. 590.
98. Тупицын И. Ф., Зацепина Н. Н., Капустин Ю. М., Кирова А. В. Реакцион. способн. орг. соед., 1968, т. 5, вып. 3 (17), с. 613.
99. Тупицын И. Ф., Зацепина Н. Н., Кирова А. В., Капустин Ю. М. Там же, 1968, т. 5, вып. 3 (17), с. 636.
100. Bellobono I. R., Sala G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 169.
101. Шапиро И. О., Раннева Ю. И., Шатенштейн А. И. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2030.
102. Романский И. А. Теор. эксперим. химия, 1981, т. 17, с. 780.
103. Charman H. B., Vinard D. R., Kreevoy M. M. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 347.
104. Dessy R. E., Okuzumi Y., Chen A. Ibid., 1962, v. 84, p. 2899.
105. Halevi E. A., Long F. A. Ibid., 1961, v. 83, p. 2809.
106. Kagarise R. E. Spectrochim. Acta, 1963, v. 19, p. 629.
107. Streitwieser J. R., Juaristi E., Nebenzahl L. L. In: Comprehensive Carbanion. Chemistry Part A, Structure and Reactions, Amsterdam: Elsevier, 1980, p. 323.
108. Вишнякова Т. Б., Погорельский В. К. Теор. эксперим. химия, 1984, т. 20, с. 31.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР
г. Киев