

КИСЛОТНОСТЬ И ОСНОВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ И ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

А. Н. ВЕДЕРНИКОВ

Казанский государственный университет

ACIDITY AND BASICITY OF ORGANIC COMPOUNDS IN GAS PHASE AND IN SOLUTION

A. N. VEDERNIKOV

Brønsted acidity and basicity of organic compounds, carboxylic acids, alcohols, amines and hydrocarbons in aqueous and non-aqueous solutions and in a gas phase are considered. It is showed that anion solvation and association with metal cations affect acid strength strongly and individually. These factors can lead to the inversion of acidity and basicity scales in solution and gas phase.

Рассмотрены бренстедовская кислотность и основность органических соединений, карбоновых кислот, спиртов, аминов, углеводов в различных средах: водных и неводных растворах, газовой фазе. Показано, что сольватация анионов кислот молекулами растворителя, их ассоциация с катионами металлов значительно и по-разному сказываются на их силе. Эти факторы, в частности, способны обращать ряды кислотности и основности соединений в газовой фазе и растворе.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Концепция кислот и оснований широко используется в современной химии. Причиной тому в немалой степени служит то обстоятельство, что значительное число химических реакций можно представить как кислотно-основные. Из множества теорий, первые из которых появились более двухсот лет назад, в настоящее время наибольшее распространение получили две: электронная теория Льюиса и протонная теория Бренстеда—Лоури. Задачами статьи являются краткое рассмотрение последней теории и анализ связи между силой кислоты, ее строением, а также такими внешними условиями, как наличие и природа растворителя, присутствие других электролитов в растворе.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ БРЕНСТЕДА

Согласно протонной теории кислот и оснований Бренстеда—Лоури, кислотно-основное взаимодействие — это процесс, который ведет к переносу протона от одной частицы (кислоты) к другой (основанию). По Бренстеду, основание — это частица, способная поделить одну из своих электронных пар с протоном и образовать с ним ковалентную связь (протонироваться). Кислотой Бренстеда является частица, способная к отщеплению протона (депротонированию). Самой сильной кислотой является сам протон. Свободные протоны существуют лишь в газовой фазе, в растворах они связаны с тем или иным основанием, в роли которого чаще всего выступает молекула растворителя. Поэтому результатом реакции переноса протона является образование новой пары частиц кислота ($B-H^+$) — основание (A^-):



здесь AH и BH^+ — кислоты. Частицы A^- и B — это основания, которые называют сопряженными кислотам AH и BH^+ соответственно.

В общем случае перенос протона от AH к B может не доходить до конца, и продуктом взаимодействия

будет являться комплекс с водородной связью $\text{АН} \cdots \text{В}$ или $\text{А}^- \cdots \text{НВ}^+$.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОТНОСТИ И ОСНОВНОСТИ ПО БРЕНСТЕДУ

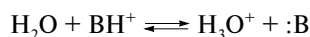
Константа равновесия реакции (1) характеризует в теории Бренстеда относительную способность кислот АН и ВН^+ служить донором протона или их относительную силу. Если одну из пар сопряженная кислота – сопряженное основание выбрать в качестве стандартной, можно построить шкалу относительной кислотности всех остальных соединений. В роли стандартной пары сопряженная кислота – сопряженное основание часто используют $\text{Н}_3\text{О}^+ - \text{Н}_2\text{О}$ (ВН^+ и В в уравнении (1) соответственно). В водных растворах любой кислоты НА мерой ее силы является величина константы кислотности $K_a(\text{НА})$:

$$K_a(\text{НА}) = \frac{a_{\text{Н}_3\text{О}^+} a_{\text{А}^-}}{a_{\text{НА}} a_{\text{Н}_2\text{О}}} = \frac{f_{\text{Н}_3\text{О}^+} f_{\text{А}^-} [\text{Н}_3\text{О}^+] [\text{А}^-]}{f_{\text{НА}} f_{\text{Н}_2\text{О}} [\text{НА}] [\text{Н}_2\text{О}]} \approx \frac{[\text{Н}^+] [\text{А}^-]}{[\text{НА}]},$$

где $a_{\text{Н}_3\text{О}^+}$, $a_{\text{А}^-}$, $a_{\text{НА}}$, $a_{\text{Н}_2\text{О}}$, $f_{\text{Н}_3\text{О}^+}$, $f_{\text{А}^-}$, $f_{\text{НА}}$, $f_{\text{Н}_2\text{О}}$ и $[\text{Н}_3\text{О}^+]$, $[\text{А}^-]$, $[\text{НА}]$, $[\text{Н}_2\text{О}]$ – соответственно активности, коэффициенты активности и концентрации частиц $\text{Н}_3\text{О}^+$, А^- , НА и $\text{Н}_2\text{О}$ в растворе.

В разбавленных растворах взаимодействием между ионами, недиссоциированными молекулами кислоты можно пренебречь и считать, что их коэффициенты активности, как раз и являющиеся мерой интенсивности этих взаимодействий, близки к 1 (так называемое стандартное состояние бесконечно разбавленного раствора). Активность воды в таких растворах тоже стремится к 1 (стандартное состояние чистой жидкости). В итоге, заменяя для простоты в выражении для $K_a(\text{НА})$ $[\text{Н}_3\text{О}^+]$ на $[\text{Н}^+]$, мы получаем окончательное выражение для расчета константы кислотной диссоциации. По своему виду оно точно отвечает выражению для процесса диссоциации кислоты НА в разреженной газовой фазе.

Способность оснований В к протонированию часто характеризуют, указывая константу диссоциации сопряженной кислоты ВН^+ , $K_b(\text{ВН}^+)$. В водных растворах это отвечает равновесию:



Более сильным сопряженным кислотам отвечают более слабые основания, и наоборот. Для характеристики силы оснований в водных растворах иногда приводят также константу основности K_b :

$$K_b = \frac{a_{\text{ВН}^+} a_{\text{ОН}^-}}{a_{\text{В}} a_{\text{Н}_2\text{О}}} = \frac{f_{\text{ВН}^+} f_{\text{ОН}^-} [\text{ВН}^+] [\text{ОН}^-]}{f_{\text{В}} f_{\text{Н}_2\text{О}} [\text{В}] [\text{Н}_2\text{О}]} \approx \frac{[\text{ВН}^+] [\text{ОН}^-]}{[\text{В}]},$$

где $a_{\text{ВН}^+}$, $a_{\text{ОН}^-}$, $a_{\text{В}}$, $a_{\text{Н}_2\text{О}}$, $f_{\text{ВН}^+}$, $f_{\text{ОН}^-}$, $f_{\text{В}}$, $f_{\text{Н}_2\text{О}}$, $[\text{ВН}^+]$, $[\text{ОН}^-]$, $[\text{В}]$, $[\text{Н}_2\text{О}]$ – соответственно активности, коэффициенты активности и концентрации частиц ВН^+ , ОН^- , В и $\text{Н}_2\text{О}$ в растворе.

Из соображений удобства сравнения величин $K_a(\text{НА})$ или K_b и для проведения различного рода расчетов на их основе используют показатели кислотности $\text{p}K_a(\text{НА})$ или основности $\text{p}K_b$, которые связаны с соответствующими константами диссоциации: $\text{p}K_a(\text{НА}) = -\lg K_a(\text{НА})$, $\text{p}K_b = -\lg K_b$. Другой способ, позволяющий количественно охарактеризовать положение равновесия (1), состоит в том, чтобы привести свободную энергию диссоциации $\Delta G_a(\text{НА})$, связанную с $K_a(\text{НА})$ и $\text{p}K_a(\text{НА})$ соотношениями $\Delta G_a(\text{НА}) = -RT \ln K_a(\text{НА}) = 2,303 RT \text{p}K_a(\text{НА})$.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА КИСЛОТНОСТЬ. СОЛЬВАТАЦИЯ И ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ

Наиболее интересным и важным для химика всегда был вопрос о том, как строение химического вещества связано с его свойствами. Применительно к обсуждаемой нами теме его можно сформулировать так: как связаны строение и кислотность веществ? Прежде чем дать на него ответ, нужно отметить, что помимо структурных есть еще и другие, внешние факторы, влияющие на константу кислотной диссоциации вещества.

Одним из наиболее важных явлений, происходящих в растворах химических веществ, является сольватация. Сольватация – это совокупность всех процессов, сопровождающих перенос рассматриваемой частицы из состояния, где она максимально изолирована от взаимодействий с другими частицами (идеальный газ), в раствор. К сольватации не относят те процессы, которые ведут к разрушению связей в молекулах растворителя или растворенного вещества (диссоциация, гидролиз и т.п.). Абсолютное значение свободной энергии сольватации протонов в воде $-\Delta G_{\text{сольв}}(\text{H}^+/\text{H}_2\text{O})$ очень велико, 260,5 ккал/моль. Значительно меньше по абсолютной величине энергии сольватации других однозарядных катионов и анионов в воде. Например, для катионов лития $\Delta G_{\text{сольв}}(\text{Li}^+/\text{H}_2\text{O}) = -122,1$ ккал/моль, натрия $\Delta G_{\text{сольв}}(\text{Na}^+/\text{H}_2\text{O}) = -98,2$ ккал/моль, фторид-иона $\Delta G_{\text{сольв}}(\text{F}^-/\text{H}_2\text{O}) = -103,8$ ккал/моль, хлорид-иона $\Delta G_{\text{сольв}}(\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}) = -75,8$ ккал/моль. Качественно свободную энергию сольватации частицы X с зарядом z в растворителе s можно оценить по формуле Борна

$$\Delta G_{\text{сольв}}(\text{X}/s) = \frac{-N_A e^2 |z|^2 (1 - 1/\epsilon)}{2r_{\text{X}}}, \quad (2)$$

где $\Delta G_{\text{сольв}}(X/s)$ — свободная энергия сольватации иона X в s , N_A — число Авогадро, e — заряд электрона, $|z|$ — заряд иона X , r_X — его радиус, а ϵ — величина диэлектрической проницаемости растворителя s .

Энергия сольватации незаряженных частиц кислоты HA обычно на порядок-полтора меньше, чем для ионов H^+ и A^- . Нетрудно представить себе, что положение равновесия диссоциации одного и того же соединения HA : $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, будет сильно зависеть от того, в какой среде — в растворе или газовой фазе — оно наблюдается. Роль растворителя представлена на рис. 1. Отдельные слагаемые приведенного термодинамического цикла связаны соотношением

$$\Delta G_a(HA/s) = \Delta G_a(HA/g) + \Delta G_{\text{сольв}}(A^-/s) + \Delta G_{\text{сольв}}(H^+/s) - \Delta G_{\text{сольв}}(HA/s),$$

где $\Delta G_a(HA/s)$ — кислотность соединения HA в растворителе s , $\Delta G_a(HA/g)$ — кислотность соединения HA в газовой фазе, а $\Delta G_{\text{сольв}}(HA/s)$, $\Delta G_{\text{сольв}}(A^-/s)$ и $\Delta G_{\text{сольв}}(H^+/s)$ — энергии сольватации в среде s частиц HA , A^- и H^+ соответственно.

С учетом этого соотношения и в силу того, что сумма энергий сольватации ионов H^+ и A^- по абсолютной величине во много раз больше энергии сольватации кислоты HA , $|\Delta G_{\text{сольв}}(A^-/s) + \Delta G_{\text{сольв}}(H^+/s)| \gg |\Delta G_{\text{сольв}}(HA/s)|$, получаем, что энергия диссоциации

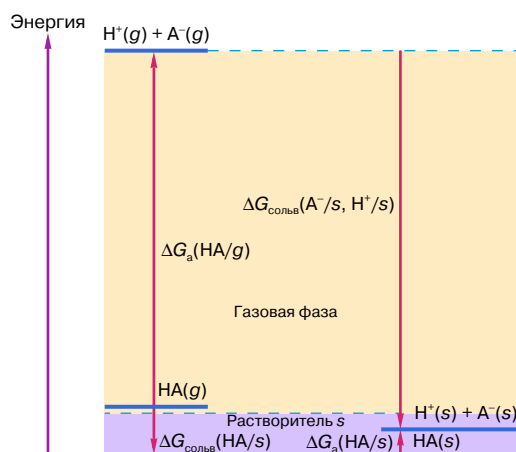


Рис. 1. Термодинамический цикл, иллюстрирующий связь кислотности соединения HA в газовой фазе, $\Delta G_a(HA/g)$, и растворителе s , $\Delta G_a(HA/s)$, с энергиями сольватации частиц HA , A^- и H^+ в среде s , $\Delta G_{\text{сольв}}(HA/s)$, $\Delta G_{\text{сольв}}(A^-/s)$ и $\Delta G_{\text{сольв}}(H^+/s)$. Горизонтальные линии обозначают относительные энергетические уровни частиц, находящихся в газовой фазе ($HA(g)$, $H^+(g)$, $A^-(g)$) и растворителе s ($HA(s)$, $H^+(s)$, $A^-(s)$). Вертикальные стрелки обозначают перенос частиц из одного состояния в другое, их длина соответствует изменению энергии, сопровождающему этот переход

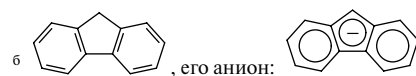
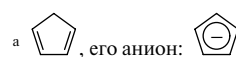
кислоты HA в газовой фазе должна быть гораздо больше, чем в растворе, $\Delta G_a(HA/g) \gg \Delta G_a(HA/s)$. Для всех брэнстедовских кислот $\Delta G_a(HA/g)$ — очень большая величина, 200–400 ккал/моль (табл. 1). В результате кислотная диссоциация в газовой фазе практически заметна даже для кислот сильных в водных растворах, например хлористоводородной, хлорной или серной. Степень их диссоциации в газовой фазе равна нулю, все они в этой сфере абсолютно слабые.

Рассмотрим теперь два предельных случая влияния растворителя на степень диссоциации некоторых кис-

Таблица 1. Кислотность некоторых соединений в газовой фазе и водном растворе при 25°C

Кислота HA	Газовая фаза, $\Delta G_a(HA/g)$, ккал/моль	Водный раствор, $pK_a(HA)$
Карбоновые кислоты		
$^-\text{OOCCH}_2\text{COOH}$	—	5,70
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	339,1	4,82
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	340,0	4,87
HCH_2COOH	341,2	4,76
BrCH_2COOH	327,3	2,90
ClCH_2COOH	328,4	2,86
FCH_2COOH	330,4	2,59
$\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{COOH}$	—	2,45
$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	—	2,26
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$	—	1,70
Спирты		
CH_3OH	372,6	15,49
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	369,5	15,90
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	367,5	17,17
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	366,7	19,29
Амины (указаны величины для сопряженных кислот)		
CH_3NH_3^+	219,9	10,62
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	222,8	10,63
$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_3^+$	226,6	10,45
Углеводороды		
Циклопентадиен ^а	349,9	18,1 ^в
Флуорен ^б	345,3	22,6 ^в
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	372,3	42 ^в
Неорганические вещества		
H_2O	84,2	15,74
NH_4^+	209,9	9,21

Примечание.



^в В растворе диметилсульфоксида.

лот, например серной и хлорной. Представим себе растворитель, в котором ионная сольватация настолько велика, что для обеих кислот равновесие реакции (1) почти нацело смещено вправо. В такой среде даже при умеренно высоких концентрациях обе кислоты будут диссоциированы практически на 100%, и мы будем считать их одинаково или неразлично сильными. К описанному идеалу растворителя близка вода. В указанных условиях и серная и хлорная кислоты неразлично сильные, хотя их pK_a различны, -3 и -5 соответственно. Растворители такого типа называют нивелирующими.

Нетрудно представить себе другой растворитель, в котором ионная сольватация недостаточно велика для того, чтобы равновесие (1) было полностью смещено вправо. Тогда неразлично сильные в нивелирующих средах кислоты могут оказаться диссоциированными в малой и различной степени. Такие растворители называют дифференцирующими. Например, дифференцировать по степени диссоциации серную и хлорную кислоты можно, если использовать в качестве растворителя уксусную кислоту. Показатели констант кислотности серной и хлорной кислот в этой среде равны $4,30$ и $2,70$ соответственно.

Вернемся к характеристике кислотно-основных равновесий в газовой фазе. Выполнить непосредственное определение константы кислотной диссоциации в газовой фазе, а для очень слабых кислот — и в растворе нелегко. В этой связи были разработаны не прямые методы определения кислотности. Наибольшее распространение получил индикаторный метод, основанный на измерении положения равновесия (3) в смесях кислот HA , $HInd$ и их солей:



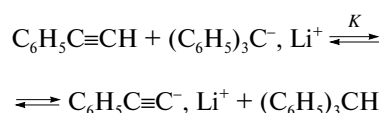
$HInd$ — это индикаторная кислота, кислотность которой относительно других соединений уже известна. Определив константы равновесия для множества пар веществ кислота — индикаторная кислота, можно установить шкалу относительной кислотности, а оценив каким-то образом абсолютное значение $\Delta G_a(HInd)$, можно построить шкалу абсолютной кислотности. В табл. 1 приведены значения $\Delta G_a(HA/g)$ для газовой фазы.

В разреженной газовой фазе катионы M^+ не влияют на свойства анионов A^- , но в растворах взаимодействие ионов изучаемой и индикаторной кислот с противоионами соли может привести к образованию ионных ассоциатов и стать серьезной проблемой. Ионная ассоциация выступает на первый план в малополярных жидкостях вследствие слабости взаимодействий ионов с растворителем. В простейших случаях образуются ионные пары, контактные M^+ , A^- (между ионами нет молекул растворителя) или сольватно раз-

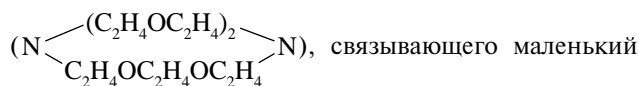
деленные $M^+ \parallel A^-$ (ионы разделены несколькими взаимодействующими с ними молекулами растворителя):



В растворителях с умеренной способностью к сольватации ионные пары обоих типов могут сосуществовать друг с другом. Так обстоит дело, например, в растворах литиевой соли углеводорода флуорена, $Li^+ C_{13}H_9^-$, в циклическом простом эфире тетрагидрофуране C_4H_8O при комнатной температуре. Эти частицы различаются по своей окраске: контактные ионные пары соли желтые (максимум поглощения 346 нм), а сольватно разделенные оранжевые (максимум поглощения 373 нм). В полярных органических растворителях, например в диметилсульфоксиде (ДМСО), $(CH_3)_2SO$, равновесие ионной ассоциации тоже может быть сдвинутым вправо. Так, в ДМСО катионы калия образуют контактные ионные пары с анионом фенилацетилена, компактным анионом циклопентадиена $C_5H_5^-$, а с более крупным анионом флуорена нет. В средах очень низкой полярности, например в бензоле, ионные пары объединяются в ассоциаты более высокого порядка. В итоге определяемое в низкополярных средах положение равновесия переноса протона отвечает в лучшем случае ионно-парной кислотности и зависит от того, какой противоион входил в состав соли индикаторной кислоты при его измерении. Например, константа равновесия K для реакции, в которой участвуют фенилацетилен $C_6H_5C\equiv CH$, трифенилметан $(C_6H_5)_3CH$ и их литиевые соли, в полярном диметилсульфоксиде ($\epsilon = 49$), где сохраняется слабая ионная ассоциация между катионом лития и анионом фенилацетилена, равна $10^{1,9}$:



В малополярном 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ, $\epsilon = 7,2$), где ионы гораздо сильнее ассоциированы, она составляет величину уже $10^{7,0}$. Но если понизить ионную ассоциацию введением криптана [2.1.1]



связывающего маленький катион лития (радиус менее 1 \AA) в очень крупный комплексный катион $[Li^+ \subset 2.1.1]$ (радиус около 5 \AA), слабо ассоциирующий с анионами, то и в среде ДМСО и в среде ДМЭ константа равновесия окажется равной только $10^{-0,5}$. Для определения относительной ионной кислотности в низкополярных средах необходима информация о константах ассоциации ионов в ионные пары для изучаемой и индикаторной кислот.

СВЯЗЬ МЕЖДУ КИСЛОТНОСТЬЮ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И РАСТВОРАХ

Как уже отмечалось, важным механизмом влияния на бренстедовскую кислотность и основность химических соединений в растворах является ионная сольватация, энергия которой по-разному может изменяться для различных частиц при переходе от газовой фазы к растворителям низкой и далее — высокой полярности. В качестве меры полярности среды здесь рассматривается величина диэлектрической проницаемости ϵ , равная 1 для газовой фазы и почти 80 для водных растворов. Согласно уравнению (2), энергия сольватации ионов малого радиуса гораздо чувствительнее к изменению полярности среды, чем для более крупных ионов. Используя выражение (2), можно оценить зависимость относительной кислотности соединений HA и HA_0 в среде s , $\Delta G_a(HA/s) - \Delta G_a(HA_0/s)$, представив ее как функцию радиусов ионов A^- , r_A^- , и A_0^- , $r_{A_0}^-$ и диэлектрической проницаемости среды, ϵ :

$$\Delta G_a(HA/s) - \Delta G_a(HA_0/s) \approx \Delta G_a(HA/g) - \Delta G_a(HA_0/g) - 0,5N_A e^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \left(\frac{1}{r_A^-} - \frac{1}{r_{A_0}^-}\right) \quad (4)$$

Здесь $\Delta G_a(HA/g)$ и $\Delta G_a(HA_0/g)$ — кислотность соединений HA и HA_0 в газовой фазе.

При записи выражения (4) мы опустили разность в энергиях сольватации молекул HA и HA_0 в среде s . Если HA или HA_0 способны к образованию прочных водородных связей с растворителем, это допущение некорректно, однако часто им можно пользоваться, например если HA и HA_0 представляют собой углеводороды.

Обратим внимание на последнее слагаемое выражения (4). Именно его знак и величина определяют, в какую сторону и насколько быстро будет изменяться кислотность HA относительно HA_0 в растворах в сравнении с их же относительной кислотностью в газовой фазе. Может оказаться, что разность в кислотности двух соединений будет одинаковой в средах с любым значением ϵ ($r_A^- = r_{A_0}^-$). Кислота HA может становиться более сильной или же более слабой, чем HA_0 , с ростом ϵ среды, если $r_A^- < r_{A_0}^-$ или $r_A^- > r_{A_0}^-$ соответственно. При переходе из газовой фазы в раствор может измениться знак разности $\Delta G_a(HA) - \Delta G_a(HA_0)$. Такие примеры известны. Анион гидроксила OH^- гораздо меньше по размерам аниона толуола $C_6H_5CH_2^-$, а в газовой фазе толуол — более сильная кислота по сравнению с водой. В растворе диметилсульфоксида все наоборот, вода “кислее” толуола. Анион цикlopentadiена, $C_5H_5^-$, значительно уступает по размерам и “эффективному” радиусу аниону флуорена, $C_{13}H_9^-$, а энергии сольватации

обоих углеводородов, цикlopentadiена и флуорена, близки. В газовой фазе более сильной кислотой является флуорен, в водном растворе — цикlopentadiен, поскольку его относительно маленький анион существенно энергичнее сольватируется водой, чем более крупный анион флуоренила. На рис. 2 показано, каким образом кислотность некоторых органических соединений, измеренная относительно флуорена, изменяется в зависимости от величины, обратной диэлектрической проницаемости растворителя, $1/\epsilon$.

В единую зависимость укладываются данные, полученные для газовой фазы, растворов в диметилсульфоксиде, тетрагидрофуране, N-метилморфолине, циклогексиламине и бензоле. Эта зависимость означает, что иногда относительную кислотность органических соединений в газовой фазе можно предсказывать основываясь на данных по их кислотности в растворах.

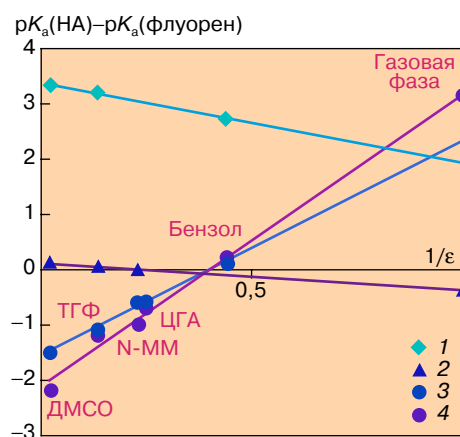


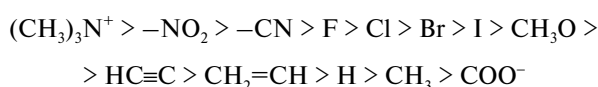
Рис. 2. Линейная связь между кислотностью ряда соединений относительно флуорена в газовой фазе, бензоле, N-метилморфолине (N-MM), циклогексиламине (ЦГА), тетрагидрофуране (ТГФ), диметилсульфоксиде (ДМСО) и величиной, обратной диэлектрической проницаемости среды, $1/\epsilon$. Значения $pK_a(HA) - pK_a(\text{флуорен})$ обозначены: 1 — $HA = 1,1,3$ -трифенилпропен, 2 — $HA =$ фенилацетонитрил, 3 — $HA =$ инден, 4 — $HA =$ цикlopentadiен.

Инден: c1ccc2ccccc2c1, фенилацетонитрил: C6H5CH2C#N

СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И КИСЛОТНОСТЬЮ ВЕЩЕСТВ

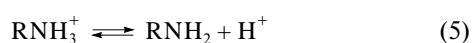
Итак, если мы ставим перед собой задачу выяснения связи между строением частицы и ее кислотными свойствами, необходимо анализировать значения K_a , определенные в разреженной газовой фазе, где нет молекул растворителя, все частицы максимально удалены и не влияют друг на друга. Техника измерения положения

равновесия (1) в разреженной газовой фазе появилась в конце 60-х годов. Полученные результаты произвели настоящий переворот в сознании химиков. Но вначале небольшая историческая справка. Изучение бренстедовской кислотности и основности органических соединений в растворах внесло большой вклад в развитие теоретической органической химии, в частности ее раздела об эффектах взаимного влияния атомов. Так, представления об индуктивном (полярном) эффекте заместителей базируются на сравнении свойств ряда замещенных кислот и оснований. В молекулах кислот XCH_2COOH взаимодействие между заместителем X и карбоксильной группой осуществляется как через связи $\text{X}-\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$ (индукция), так и непосредственно через пространство (эффект поля). В табл. 1 приведены измеренные в водных растворах при 25°C pK_a ряда молекул XCH_2COOH . В сравнении с $\text{X} = \text{H}$ некоторые группы затрудняют диссоциацию карбоксила ($\text{X} = \text{CH}_3$, COO^-). Они проявляют положительный индуктивный (полярный) эффект $+I$. Другие заместители облегчают диссоциацию COOH , проявляя отрицательный индуктивный эффект $-I$. По убывающему индуктивному эффекту заместители можно расположить в ряд:



Представления об электронных эффектах алкильных радикалов основываются, в частности, на сравнении кислотных свойств насыщенных спиртов. Кислотность спиртов в водных растворах падает в ряду $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > (\text{CH}_3)_3\text{C}$ (см. табл. 1). В этом ряду увеличивается величина $+I$ -эффекта радикала.

Вернемся к табл. 1. Нетрудно заметить, что в газовой фазе и водных растворах кислотность галогензамещенных уксусных кислот изменяется прямо противоположным образом. Наиболее сильной кислотой в газовой фазе является бромуксусная, а наиболее слабой — фторуксусная кислота. А как же быть с индуктивным эффектом галогенов, который должен вести к прямо противоположной картине? Аналогичное противоречие мы обнаруживаем для спиртов и высших карбоновых кислот: в газовой фазе более сильными являются карбоновые кислоты и спирты с более крупным, предпочтительно третичным углеводородным радикалом X, несмотря на то что $+I$ -эффект алкильных групп возрастает в этом же порядке и должен вести к понижению кислотности этих соединений. Самое поразительное состоит в том, что влияние алкильных групп на равновесие газовой фазной реакции отщепления протонов от катионов алкиламмония оказывается нормальным и полностью отвечает ожидаемому:



Наиболее слабым основанием является аммиак, а наиболее сильным — *трет*-бутиламин.

Описанное противоречие было разрешено следующим образом. В газовой фазе взаимодействия ион-радикал чрезвычайно важны и сильны, ведь рядом с заряженным центром нет молекул растворителя. Взаимодействия ион — легко поляризуемый углеводородный радикал являются стабилизирующими при любом знаке заряда иона. Иными словами, углеводородный радикал выполняет некоторые функции растворителя, и можно обсуждать “внутреннюю сольватацию” находящегося в газовой фазе иона. Если собственно индуктивный эффект заместителя X не очень велик, как это имеет место для алкильных радикалов, то эффект поляризации заместителя и вызванная им стабилизация иона легко перекрывают индуктивное влияние. Следовательно, можно заключить, что алкильная группа в газовой фазе по своему общему электронному влиянию амфотерна! Эффект поляризации заместителя или, как его еще называют, индуктомерный эффект — еще один тип электронных внутримолекулярных взаимодействий, который ярко проявляет себя именно в газовой фазе. В растворе значительную роль в стабилизации ионов играют молекулы растворителя, а индуктомерный эффект отступает на задний план. Таким образом, мощная ионная сольватация отключает определенные виды внутримолекулярного взаимодействия. Рассмотрим теперь случай галогензамещенных уксусных кислот. Поляризуемость атома галогена, определяющая величину его индуктомерного эффекта, значительно возрастает в ряду $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Стабильность анионов кислот увеличивается с ростом объема галогена вопреки изменяющемуся в противоположном направлении индуктивному эффекту.

Точно так же на втором плане оказываются электронные эффекты сопряжения при сравнении основности аммиака, анилина, дифенил- и трифениламина в газовой фазе. В газовой фазе основность соединений возрастает в указанном ряду вместе с увеличением суммарного эффекта поляризации связанных с атомом азота заместителей. В водном же растворе аммиак на пять порядков основнее анилина, дифениламин на четыре порядка менее основен, чем анилин, а основность трифениламина определить не удастся.

Таким образом, при переходе от газовой фазы к раствору положение бренстедовского кислотно-основного равновесия может существенно изменяться по следующим причинам:

1) энергия сольватации небольших по размерам ионов наиболее значительна, поэтому соединения, дающие при диссоциации маленькие анионы, значительно увеличивают свою кислотность, чем соединения, образующие анионы большего размера. Наоборот, более

всего увеличивают свою основность соединения, образующие наиболее крупные катионы.

2) ионы различных кислот могут очень сильно различаться по своей способности к ассоциации с присутствующими в растворе противоионами. Кислоты, которым отвечают более локализованные анионы, ведут себя как более сильные. Аналогично более сильными при прочих равных условиях будут основания, образующие катионы меньшего размера.

3) из-за “отключения” в растворах эффекта поляризации заместителей при кислотном центре более всего проигрывают в кислотности соединения с крупными хорошо поляризуемыми группами, расположенными рядом с анионным центром. Таким же является и влияние крупных заместителей на основность.

Важно отметить, что правильно судить о внутримолекулярных электронных взаимодействиях, химической активности и других свойствах органических соедине-

ний в растворе невозможно, не принимая во внимание явления сольватации и ионной ассоциации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фиалков Ю.Я. Не только в воде. Л.: Химия, 1976.
2. Белл Р.Д. Протон в химии. М.: Мир, 1977.
3. Кабачник М.И. // Успехи химии. 1979. Т. 48, вып. 9. С. 1523.
4. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991.

Рецензент статьи В.А. Островский

* * *

Андрей Николаевич Ведерников, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Казанского государственного университета. Область интересов – металлокомплексный катализ органических реакций, металлоорганическая химия алканов, компьютерная химия. Автор более 100 научных статей и изобретений.