1.**Кислоты и основания**

Протон наиболее естест­венно воспринимается хи­миком как катион атома водорода"

Р.Белл

В современной химии используются две теории кислот и оснований: теория Бренстеда - Лоури и теория Льюиса - Усановича. Более общие определения кислот и оснований предложены в теории Льюиса - Уеановича. Однако в связи с важной ролью про-толитических процессов в химии теория Бренстеда - Лоури сохранила самостоятельное значение. Именно этой теории мы обя­заны появлением комплекса проблем, ставших предметом настоя­щей книги.

1.1. Теория Бренстеда - Лоури

Согласно теории Бренстеда - Лоури кислота рассматривает­ся как вещество, поставляющее протон, а основание - как ве­щество, способное присоединять протон (1,2)

А В +Н + (1)

Кислота и отвечающее ей основание, таким образом, образуют со­пряженную пару.

Ключевым в теории Бренстеда - Лоури является представ­ление о том, что кислота взаимодействует при переносе прото­на с другой сопряженной парой (двойное протолитическое равновесие):

А1+ В2  А2 + В1 (2)

Отсюда вытекают и первые предпосылки для количественного сравнения силы кислот и оснований: сильная кислота отдает протон ”легче”, чем слабая, а сильное основание “крепче” связывает протон, чем слабое. Равновесие тем полнее сдвинуто вправо, чем сильнее кислота А1 и слабее кислота А2 .

Можно представить, что двойное протолитическое равновесие является результатом двух сопряжённых равновесий:

НА Н+ + А−  (3)

В + Н+ ВН+  (4)

Уравнение (4) лежит в основе количественной теории .позволяющей сравнивать силу различных оснований.

Безусловно, схема кислотно-основного равновесия, сфор­мулированная Бренстедом и Лоури, не полностью отражает истин­ный процесс. Вернее, уравнение (4) следует считать адекват­ным процессам, происходящим в газовой фазе, что само по себе достаточно ценно и важно. В растворах же реакция между кислотой и основанием не сводится только к переносу протона от кислоты к основанию. Сначала кислота АН и основание В об­разуют комплекс АН...В за счет водородной связи между водоро­дом кислоты и электронодонорным атомом основания. Во многих случаях протолитическая реакция преимущественно ограничивает­ся этой начальной стадией комплексообразования. Поэтому такой процесс называется "незавершенным" кислотно-основным равнове­сием [4]. Следовательно, образование водородных связей рас­сматривается не только как вспомогательная, переходная сту­пень при кислотно-основном взаимодействии, облегчающая пере­ход протона от кислоты к основанию, но и как один из само­стоятельных видов этого взаимодействия. В благоприятных усло­виях кислотно-основное взаимодействие не останавливается на стадии комплекса АН...В, и происходит передача протона от кис­лоты к основанию, в результате чего основание протонируется. Эта вторая стадия цротолитического процесса называется "за­вершенным" кислотно-основным взаимодействием. При этом обра­зовавшиеся ионы могут находиться в растворе либо в свободном виде, либо в виде ионных пар:

ВН+А− ВН+ | | А− ВН+ + А−, (5)

где ВН+А- - тесные ионные пары; ВН+ ⎜⎜А−- сольватно-разделеные ионные пары ; ВН+ и А−-свободные ионы.

Более полным отражением кислотно-основного процесса явля­ется следующая схема [4]:

АН + В а АН...В б А−...ВН+ в А− + ВН+, (6)

здесь а - незавершенное кислотно-основное равновесие, б - за­вершенное и в - диссоциация на свободные ионы[[1]](#footnote-1)\*. Таким обра­зом, количественное сравнение слабых оснований в рамках теории Бренстеда - Лоури должно осуществляться с учетом реальной си­туации, в которой происходит перенос протона к органическому основанию: в газовой фазе основой для количественных расчетов основности может служить принципиальная схема (4), тогда как в растворах следует опираться на схему (6), а вернее, на ее модификации, учитывающие конкретные условия.

1.2. Физический смысл и меры основности в газовой фазе

Основностью в газовой фазе называют свободную энергию (ΔG) равновесия (4) [5,6] . Как известно, ΔG = ΔН0 - ТΔS. Из­мерения энтропии равновесия в газовой фазе показали, что эта величина обычно не превышает 9-12 Дж/(моль·К). Таким образом, изменение энтальпии равновесия (ΔН0) считается равным (ΔG0) [5].

Изменение энтальпии равновесия (4) переноса протона в газовой фазе, взятое с обратным знаком, называется сродством к протону и обозначается РА (Proton Affinity). Численное зна­чение РА определяется из соотношения:

РА=-ΔН0 =ΔН0 (Н+ )+ ΔН0 (В) - ΔН0 (ВН+) (7)

Где ΔН0 (Н+) - энтальпия образования иона Н+; ΔН0 (В) и ΔН0 (ВН+) - энтальпия образования основания (В) и его прото­нированной формы (ВН+) соответственно. ΔН0 (Н+) = 1530 кДж. Эн­тальпии образования органических соединений известны из термо­химических справочников или могут быть вычислены по соответст­вующим эмпирическим формулам [7]. Следовательно, определение сродства к протону РА зависит от возможности определения эн­тальпии образования протонированной формы основания ΔН0 (ВН+).

Экспериментально определение сродства оснований к протону осуществляется с помощью спектроскопии ионного циклотронного резонанса [8] и масс-спектрометрии высокого давления [5. В настоящее время эти методы позволяют вычислять значения РА с точностью ±0,9 кДж/моль. Таким образом, величина РА является надежным критерием для сравнения основности соединений в газо­вой фазе.

Существует мнение [5], что на базе значений РА можно по­строить ”абсолютную”” шкалу основности органических соедине­ний. В последние годы получены значения РА для некоторых али­фатических и ароматических аминов, гетероциклических соедине­ний, спиртов, эфиров, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот [5] и нитросоединений [9].

2. **Основность аминов в газовой фазе**

Из рассмотрения данных по основности аминов в растворах следует, что она существенно зависит от электронных и пространственных факторов структуры и сольватации исследуемых соединений. Несмотря на отмеченные успехи при выявлении отдельных зависимостей между основностью и указанными эффектами, до сих нет единого количественного подхода к решению проблемы в целом. Казалось бы, что для оценки влияния строения аминов на их основность наиболее удобными есть соответствующие характеристикистики в газовой фазе, в которой, естественно, сольватационные эффекты отсутствуют. С этой точки зрения большой интерес представляет серия появившихся в последнее время работ (в том числе и обзорных [3, 6, 7, 21,137—140]), в которых обобщены результаты масс-спектрометрических методов, в которых определялись энергии перехода протона между стандартным и рассматриваемым (В) аминами в газовой фазе:

В0Н+ + В В0 + ВН + (1)

Наличие свободной энергии этого процесса характеризует основность амина В относительно стандарта В0. Абсолютная основность (В0), равная отрицательной свободной энергии (ΔG0) процесса (8), может быть рассчитана, если известно соответствующее

В + Н+=ВН+ (2)

абсолютное значение для стандартного основания. Энтальпия (ΔH0) процесса (8), взятая с обратным знаком, характеризует сродство аминов к протону (РА) и легко рассчитывается, так как для прото-нирования аммиака, обычно принимаемого за стандарт, она опреде­лена независимыми методами [139, 143, 148, 149, 150]. Абсолютные значения 0В и РА\* зависят от выбранного стандарта и абсолютной величины РА для него (например, для аммиака значение РА изме­няется достаточно широко: 200,7 [139]; 201,4 [151]; 202,3 ± 2,0 [152]; 207 ± 3 [143, 148, 150, 153], 211,3 [149]; 214,4 [45]). Поэтому для выяснения количественных закономерностей влияния струк­туры аминов на их основность в газовой фазе лучше всего пользо­ваться величинами ΔGB (или — δRΔG0 [3,7, 47]), когда за стандарт выбран аммиак\*\*.

В табл.1 приведены величины ΔGB известного к началу 1977 г. ряда аминосоединений. Сопоставление этих данных показывает, что поведение различных аминов как оснований в газовой фазе рез­ко отличается от такового в конденсированных средах. Напри­мер, анилин (табл. 1, № 31) в газовой фазе оказался на 6,7 ккал/моль (или почти на 5 ед. рКа) более основным, чем аммиак (№ 1), в то вре­мя как в воде, нитрометане и ацетонитриле (см. выше) наблюдается противоположная ситуация. Аналогичная картина имеет место и для пиридина, который в конденсированной фазе примерно на 4 ед. рКа менее основен, а в газовой фазе (№ 80) на 16 ккал/моль (или ~ на 12 ед. рКа) более основен, чем аммиак; для ацетамида (№ 32), ко­торый в воде ~ на 10 ед. рКа менее основен по сравнению с аммиа­ком, а в газовой фазе практически равен ему; для пиррола (№ 54) и некоторых других аминосоединений.

*Таблица 1. Значения основностиа аминосоеденений в газовой фазеб относительно аммиака*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Номер | Амин | ΔGBг) |
| 1 | NH3 | 0,0 |
| 2 | CH3NH2 | 9,1 |
| 3 | C2H5NH2 | 11,8 |
| 4 | n-C3H7NH2 | 13,0 |
| 5 | i-C3H7NH2 | 14,1 |
| 6 | n-C4H9NH2 | 13,5 |
| 7 | i-C4H9NH2 | 14,0 |
| 8 | s-C4H9NH2 | 15,2 |
| 9 | t-C4H9NH2 | 16,1 |
| 10 | n-C5H11NH2 | 13,4д) |
| 11 | t-C5H11NH2 | 17,4 |
| 12 | n-C6H13NH2 | 13,5д) |
| 13 | n-C7H15NH2 | 13,6д) |
| 14 | c-C6H11NH2 | 16,3 |
| 15 | NH2-NH2 | 3,8 |
| 16 | NH2(CH2)2NH2 | 19,0д) |
| 17 | NH2(CH2)3NH2 | 24,5д) |
| 18 | NH2(CH2)4NH2 | 27,1д) |
| 19 | NH2(CH2)5NH2 | 25,4д) |
| 20 | NH2(CH2)6NH2 | 25,4д) |
| 21 | NH2(CH2)7NH2 | 25,2е) |
| 22 | CH3O(CH2)2NH2 | 14,7д) |
| 23 | H2C=CH-CH2NH2 | 11,3 |
| 24  *\* Значения РА больше GB на величину (8-9 ккал/моль трансляционной энтропии свободного протона и энтропии, обусловленной эффектами симметрии [47, 140, 153, 154].*  *\*\* Положительное значение ΔGB (или -δRΔG0) обозначает, что данное соединение более основно, чем аммиак.* | HC≡C-CH2NH2 | 6,7 |
| 25 | NCCH2CH2NH2 | 3,0 |
| 26 | CF3(CH2)3NH2 | 10,1 |
| 27 | FCH2CH2NH2 | 8,0 |
| 28 | CF3(CH2)2NH2 | 6,7 |
| 29 | F2CHCH2NH2 | 4,0 |
| 30 | CF3CH2NH2 | -1,4 |
| 31 | NH2 | 6,8 |
| 32 | CH3CONH2 | 0,2ж) |
| 33 | HCONH2 | -7,1з) |
| 34 | (CH3)2NH | 15,5 |
| 35 | CH3NHC2H5 | 17,9 |
| 36 | (C2H5)2NH | 20,2 |
| 37 | (n-C3H7)2NH | 22,2 |
| 38 | (i-C3H7)2NH | 23,9 |
| 39 | (n-C4H9)2NH | 23,1 |
| 40 | (i-C4H9)2NH | 23,6 |
| 41 | (s-C4H9)2NH | 25,8 |
| 42 | NH | 11,2 |
| 43 | NH | 18,0 |
| 44 | NH | 20,1 |
| 45 | NH | 21,2 |
| 46 | NH  NH | 19,2д) |
| 47 | NH  O | 14,4д) |
| 48 | (H2C=CHCH2)2NH | 19,3 |
| 49 | (HC≡CCH2)2NH | 11,7 |
| 50 | NCCH2NHCH3 | 2,7з) |
| 51 | CF3CH2NHCH3 | 6,2з) |
| 52 | NHCH3 | 12,9 |
| 53 | NHC2H5 | 15,3ж) |
| 54 | NH | 4,0ж) |
| 55 | NHMe−C=O  H | 1,7 |
| 56 | (CH3)3N | 20,0 |
| 57 | (CH3)2NC2H5 | 22,4 |
| 58 | (C2H5)2NCH3 | 24,6 |
| 59 | (C2H5)3N | 26,7 |
| 60 | (C3H7)3N | 28,7 |
| 61 | N-CH3 | 17,1и) |
| 62 | NH | 8,1и) |
| 63 | N-CH3 | 24,3 |
| 64 | N-CH3 | 25,7 |
| 65 | N | 27,1 |
| 66 | N | 26,1к) |
| 67 | (CH3)2N-NH2 | 15,2 |
| 68 | ((CH3)2NCH2)2 | 30,3 |
| 69 | N  N | 23,5 |
| *Примечания: а) Величины приведены в ккал/моль. Ошибка в определении составляет в среднем ±0,2 ккал/моль. б) Температура измерений в большинстве случаев равна 298 0К. Изменение температуры от 300 до 600 0К практически не влияет на величины ΔGB [7, 151, 154]. в) Для аммиака величина GB=198±3 ккал/моль [135, 155]. г) Все величины кроме отмеченных взяты из [3, 7] д) Взято из [156] с коррекцией на –3,2 ккал/моль для приведения данных в единую шкалу. е) Взято из [157] с коррекцией на –5 ккал/моль. ж) Взято из [157] с коррекцией на –3,2 ккал/моль. з) Взято из [158] с коррекцией на –3,2 ккал/моль. и) Рассчитано из значений PA. к) Рассчитано из значений PA [160]. л) Рассчитано из значений PA [161].* |  |  |
| 70 | (H2C=CH-CH2)3N | 24,7 |
| 71 | (HC≡C-CH2)3N | 15,0 |
| 72 | NCCH2N(CH3)2 | 7,1 |
| 73 | F3CCH2N(CH3)2 | 20,9 |
| 74 | N(CH3)2 | 19,5 |
| 75 | N(CH3)C2H5 | 21,0ж) |
| 76 | N(C2H5)2 | 23,7ж) |
| 77 | N | 19,3 |
| 78 | N | 21,8 |
| 79 | N | 26,0 |
| 80 | N | 16,0 |
| 81 | CH3CON(CH3)2 | 11,7 |
| 82 | HCON(CH3)2 | 7,6 |
| 83 | NF3 | -56л) |

Существенные различия между свойствами в газовой и конден­сированной фазах наблюдается и при сравнении оснований одного и того же класса. Например, все первичные алкиламины в газовой фазе (№2—29), за исключением β,β,β-трифторэтиламина (№30), оказались более основными, в то время как в воде (см. например, табл. 1) амины с электроотрицательными заместителями зачастую менее основны, чем аммиак. То самое относится и ко вторичным и третичным алкиламинам.

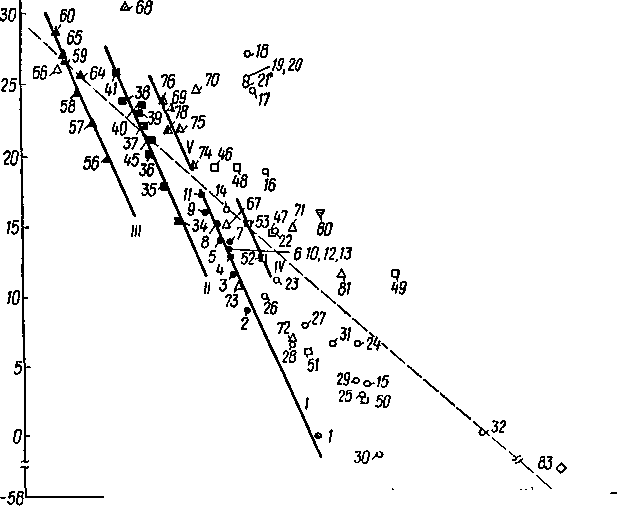
Данные по изменению свободной энергии и энтальпии реакций, описываемых уравнениями (17) — (2), совместно с некоторыми другими результатами позволили определить термодинамические характеристики процессов переноса свободных и протонированпых оснований из газовой фазы в водные растворы и на этой основе про вести термодинамический анализ влияния сольватации на основ­ность аминов в воде [3, 6, 47, 140, 151, 153]. При этом преимущественное внимание было уделено причинам, обусловливающим наб­людаемый порядок изменения основностии в воде при переходе от аммиака к первичным, вторичным и третичным алкиламинам с насыщенными углеводородными заместителями. На основе этих дан­ных Ариетт с сотрудниками [3, 6, 47] сделал вывод, что главным фактором, определяющим наблюдаемый порядок основности ами­нов различных классов в воде, является специфическая сольвата­ция соответствующих катионов, зависящая от числа атомов водоро­да у протонированного азота. Неспецифическая же сольватация, по их мнению, имеет второстепенное значение, т. е. эти исследователи придерживаются сольватационной (гидратационной) теории Тротмана — Диккенсона (см. выше).

В то же время другая группа исследователей [140, 153] считает, что изменение основности аминов при переходе из газовой фазы в воду обусловлено прежде всего электростатической (неспецифиче­ской) сольватацией катионов, а специфическое взаимодействие иг­рает второстепенную роль. При этом в указанных работах прини­мается, что кислотно-основные свойства соединений в газовой фазе являются истинными (собственными) свойствами, и в противопо­ложность случаю в конденсированной фазе практически не об­суждается зависимость этих свойств от строения аминов.

Следует отметить, что, несмотря на большой интерес, проявля­емый к результатам по основности аминосоединеиий в газовой фазе, пока еще нет общего подхода к объяснению эффектов их структуры на данное свойство. Выявлены только некоторые закономерности, характеризующие поведение отдельных групп родственных аминов. Например, Тафт рассмотрел изменение основности при перехо­де от аммиака к первичным, вторичным и третичным аминам и нашел, что введение одной, двух или трех алкильных групп (СН3; С2Н5; n-С3Н7; Н2С=СН—СН2; НСЕ≡С—СН2) сопровождается ростом вели­чин ΔGB в соотношении 1,00 : 1,72 : 2,22. Повышающее основность действие метильных групп при последовательном накоплении их в α-положении может быть представлено пропорциональностью 1,00: :1,85 : 2,60 [7]. Введение метильной группы в α-положение уве­личивает основность амина примерно на 2,1 ккал/моль, в β-и γ-положения — на 0,9 и 0,5 ккал/моль соответственно [155].

При сопоставлении ароматических и алифатических аминов с одинаковым числом углеродных атомов у атома азота было найде­но, что изменение гибридизации α-атомов углерода (например, пе­реход от пиридина к N-метилпирролидину, от анилина к циклогексиламину) практически одинаково влияет на изменение основности в воде и газовой фазе [7]. Была также обнаружена приблизительно прямолинейная зависимость между изменениями основности аминосоединений, имеющих одинаковое число углеродных атомов у азота, но разный характер гетероатома, и степенью этой гибридизации [159], а также между основностью алкиламипов и сте­пенью гибридизации β-углеродного атома в алкильном радикале [7]. В тех случаях, когда варьирование заместителя происходит не у реакционного центра, были выявлены более строгие закономер­ности влияния структуры на основность аминов. Так, найдена кор­реляция между ΔGB для α-замещенных триметиламинов и σI этих заместителей [7]. Величины ΔGB для 3-й 4-замещенных пиридинов хорошо коррелируют [7, 162, 163] с их основностью в воде и с по­стоянными σI (σ°) и σR+ (σG+) характеризующими электронные эффекты заместителей [7, 158, 163]. Аналогичные зависимости (но менее стро­гие) можно получить и при подобных сопоставлениях основности замещенных анилинов в газовой фазе [3, 7].

Непосредственное сравнение величин ΔGB (см. табл. 1) со значениями Σσ\* заместителей[[2]](#footnote-2)\*, присоединенных к атому азота, пока­зывает что, на первый взгляд, здесь отсутствует какая-ли­бо зависимость. Тем не менее имеется некоторая тенденция к умень­шению основности рассматриваемых соединений с ростом электро-отрицателыюсти заместителей в них. Это позволило через 40 (из 47) точек для различных аминосоединений (алкиламины, ариламины, производные гидразина и амиды), основности которых в газовой фа­зе были известны к концу 1974 г., провести прямую, описываемую [158] уравнением[[3]](#footnote-3)\*\*



ΔGB,мал/моль

*Рис1. Зависимость ΔGB алифатических (I — RNН2, II—R2NН и III — R3N) и ароматических (IV — ArNRH и V — АгNR2) аминов от Σσ\*. (За­ чернены символы, по которым проведены прямые). Нумерация точек соответствует табл. 1*

ΔGB = (2,1±0,1) — (6,46±0,16)Σσ\*, (s = 2,1; r = 0,988). (3)

Если аналогичную прямую (пунктирная линия на рис. 4) провести через каждую 71 точку, представленную на указанном рисунке, то ее уравнение имеет вид

ΔGB = (23,9 ± 0,7) — (8,94 ± 0,48) Σσ\*,

(s = 4,73; r =0,914). (4)

Следует отметить, что в этом случае при сравнительно узких дове­рительных интервалах в параметрах уравнения (20) на рис. 4 наблюдаются довольно значительные отклонения от указанной прямой/

Например, точка для аммиака (№ 1) отклоняется вниз, а для тетра-метилендиамина (№ 18) — вверх почти на 11 ккал/моль. Более того, и так невысокий (0,914) коэффициент корреляции значительно умень­шается (до 0,798) при исключении из рассмотрения далеко от­стоящей точки для №3 (№ 83). Поэтому найденную зависимость (уравнение (4)), вероятно, можно рассматривать как качествен­ное соотношение, отражающее указанную выше тенденцию к умень­шению ΔGB с ростом электроноакцепторности заместителей в аминосоединеииях.

Интересные результаты получаются при рассмотрении величин ΔGB для алкиламинов с насыщенными углеводородными радика­лами. Как видно из рис. 4, соответствующие точки (полностью за­черненные символы) группируются таким образом, что для первич­ных, вторичных и третичных аминов можно провести отдельные прямые [164] с наклонами, соответственно равными: —22,8 ± 2,2; —23,9 ± 2,7 и —23,5 ± 2,2.

Наличие отдельных прямых для алкиламинов различных клас­сов не является неожиданностью. Так, при подобной обработке (со­поставление с Σσ\*) потенциалов ионизации — одной из важнейших составляющих сродства к протону в газовой фазе [47, 151, 153]) — было найдено [165], что по аналогии с корреляцией потенциалов ио­низации различных органических соединений RxМНy (где М =С, О и S) эти данные лучше всего представлять в виде отдельных зависи­мостей для первичных, вторичных и третичных аминов, хотя имеется и другой подход, в соответствии с которым зависимость потен­циалов ионизации аминов от их структуры описывается единым урав­нением [166]. Однако первый подход более предпочтителен, посколь­ку он охватывает больший набор аминов, а также рассматривает с единых позиций потенциалы ионизации самых различных соеди­нений[[4]](#footnote-4)\*. Кроме того, при сопоставлении величин РА с потенциала­ми ионизации [153, 155] и энергиями связывания остовных (1s) элек­тронов [167] наблюдается также отдельные прямые для разных классов аминов. Следует отметить, что при сравнении термодинамиче­ских характеристик процессов протонирования аминов в газовой и конденсированной фазах, общей и электростатической теплот гид­ратации алкиламмоний-ионов как с величинами РА, так и с радиуса­ми этих ионов были получены отдельные прямые для первичных, вторичных и третичных аминов [3, 140, 153]. При этом амины с электроотрицательными заместителями в тех случаях, когда соот­ветствующие данные рассматривались, заметно отклонялись от най­денных зависимостей [140]. Из рис. 1 отчетливо видно, что точки (незачерненные символы) для аминов, содержащих электроотрица­тельные заместители, отклоняются (иногда существенно) от получен­ных прямых, т.е. здесь наблюдается то же явление, что и при со­поставлении величин ΔН протонирования аминов в воде и газовой фазе.

Отклонения, наблюдаемые для диаминов (табл. 1, № 16—21), обусловлены внутримолекулярной сольватацией типа III [156,157]. Влияние этой сольватации, которое можно количественно оценить по отклонению соответствующих точек от прямой I на рис. 4, силь­нее всего проявляется при n = 4, что можно связать с устойчи­востью соответствующих структур.

Внутримолекулярная сольватация того же типа, вероятнее всего, ответственна и за отклонения вверх то­чек для β-метоксиэтиламина (№ 22), пиперазина (№ 46), морфолина (№ 47) и N,N-тетраметилэтилендиамина (№ 68) от соответствую­щих прямых. В случае диазобициклооктана (№ 69) существенное отклонение (~ 13 ккал/моль) точки о! прямой для третичных аминов, вероятно, обусловлено стабилизацией его катиона за счет взаимодействия непо­деленной электронной пары непротонированного атома азота с орбиталым атомом азота, к которому присоединен протон.

Отклонения точек для аминов, содержащих электроотрицатель­ные заместители, также, по-видимому, следует связывать с увеличением ΔGB этих аминов за счет стабилизации их катионов при образовании внутримолекулярных водородных связей, например типа IV для фторсодержащих алкиламинов.

H

N

F

(CH2)n

+

∙

∙

∙

∙

∙

∙

(IV)

Труднее объяснить наблюдаемые отклонения от соответствую­щих прямых точек для циклогексиламина (№1 4), гидразина (№ 15), манксина (№ 66) и N,N-диметилгидразина (№ 67). Здесь, по-види­мому, проявляется как некоторое расхождение в величинах GB, полученных разными авторами (например, в случае манксина при­веденное в табл. 1 значение ΔGB было рассчитано при сопоставле­нии данных по РА этого амина и GB других аминов), так и влияние (в гидразинах) неподеленной электронной пары на α-гетероатоме (α-эффект ).

При рассмотрении основности ароматических аминов в газовой фазе (табл. 1, № 31, 52, 53,74—78), прежде всего обращает внима­ние тот факт, что их величины ΔGB значительно выше, чем для ам­миака, и практически совпадают с таковыми для алифатических аминов с насыщенными углеводородными ­ заместителями. ­ Такое аномальное поведение анилина и его производных объясняется повышенным влиянием поляризуемости фенильного кольца в газовой фазе, которое превышает действие резонансного эффекта. Указанное влияние поляризуемости α-непредельных связей проявляется и в случае дифенил- и трифениламинов. Так, трифениламин, основность которого в воде не поддаётся измерению в газовой фазе,оказался сильнее, чем даже метиламин. Повышена основность и дифенилами­ на, который по своему сродству к протону в газовой фазе находится между метиламином и анилином. Используя отданные, можно попытаться количественно оценить различие во влиянии поляри­зуемости и резонанса фенильной группы на основность ариламинов. Для анилина, где соответствующая величина расчитывалась как от­клонение его точки от корреляционной прямой для первичных алкнламинов, она оказалась равной примерно 10 ккал/моль. В слу­чае дифениламина (отклонение от прямой для вторнчных алкиламинов) при использовании среднего значения ΔGB между анилином и метиламином (~ 8 ккал/моль) получается, что действие каждой фенильной группы равно ~ 10 ккал/моль. А для трифениламина (ΔGB = ~ 11 ккал/моль как среднее значение между метил­амином и М-метиланилином данная величина, определенная по отклонению от прямой для третичных алкиламинов, оказа­ лась равной ~ 11 ккал/моль. Таким образом, можно считать, что; различие в действии эффектов поляризуемости и резонанса  
каждой α-кратной связи практически не зависит от числа таких связей.  
 Влияние только резонансного эффекта количественно оценивается при сравнении основности в газовой фазе бензохинуклиди-1 на (№ 79) и N,N-диалкиланилинов (№ 74—78). Сопоставление значений ΔGB для этих аминов приводит к величине ~ 5 ккал/моль, Принимая во внимание отмеченное выше различие во влиянии поля­ризационного и резонансного эффектов фенильных групп, можно считать, что эффект поляризуемости α-непасыщеной связи на газо­фазную основность аминов равен ~ 15 ккал/моль.

Вероятно, вследствие проявления эффектов поляризуемости пир­рол (№ 54 в газовой фазе из-за повышаю­щего основность влияния двух α-кратных связей оказался основнее аммиака на 4 ккал/моль.

Влияние поляризуемости, по-видимому, является ответственным за значительное повышение основности газовой фазе пиридина (№ 80) амидов[[5]](#footnote-5)\* (№ 32, 33, 55, 81, 82) по сравнению с аммиаком и алкил- аминами.

Рассмотренные данные показывают, что влияние поляризуемо­сти непредельных группировок на основность аминов в газовой фазе оказывается весьма эффективным (оно значительно превышает ре­зонансные влияния). В то же время поляризуемость насыщенных ра­дикалов, которая должна увеличивать основность соединения с рос­том числа заместителей у реакционного центра в данном случае практически не проявляется, поскольку третичные алкиламины являются более слабыми основаниями, чем вторичные и пер­вичные при равных величинах Σσ\*(ср. расположение прямых I - III на рис. 1).

Интересно сопоставить основность в газовой фазе трехфтористого азота (см. № 83 в табл.1) и аммиака (№ 1). Пониженная основ­ность NF3 в первом приближении может быть объяснена акцептор­ным действием трех атомов фтора у азота. Однако при количествен­ном рассмотрении получается, что с учетом величины Σσ\* атомов фтора значение ΔGB для этого соединения должно быть равным примерно — 190 ккал/ моль. Повышение наблюдаемой величины над расчётной (пример­но на 130 ккал/моль) трудно объяснить на основе любых известных эффектов атомов фтора. Однако возможно, что здесь протоиирование осуществляется не по атому азота, а по атом у фтора. В пользу этого может свидетельствовать тот факт, что величины РА для НF, СН3F и С2Н5F равны 137, 151, 163 ккал/моль соответственно, т. е. прак­тически совпадают со значением для NF3 (151 ± 10 ккал/моль ).

Следует отметить, что влияние алкильных заместителей у атома азота в анилине оказывается аналогичным таковому для алифати­ческих аминов, т. е. основность их увеличивается с ростом чис­ла и размера радикалов (ср. № 31, 52, 53, 74—78), и это влия­ние удовлетворительно описывается уравнением типа (1). Из рис. 1 видно, что точки (частично зачерненные символы) для N-алкил- и N,N-Диалкиланилинов ложатся на отдельные прямые практически с тем же наклоном, что и для алифатических аминов.

В связи с тем, что наклоны прямых па рис. 1 для алифатических и ароматических аминов практически совпадают, все рассмотреные данные для 34 аминов были обработаны по единому урав­нению. В соответствии с этими расчетами влияние структуры названных аминов описывается следующими уравнениями

ΔGB = 32,7 ± 0,2 — 23,1 ± 0,З Σσ\* (первичные алкиламины), (5а)  
ΔGB = 27,6 ± 0,3 — 23,1 ± 0,3 Σσ\* (вторичные алкиламины), (56)  
ΔGB = 20,3 ± 0,3 — 23,1 ± 0,3 Σσ\* (третичные алкиламины), (5в)  
ΔGВ = 38 ± 0,5 — 23,1 ± 0,3 Σσ\* (N-алкиланилины), (5 г)

ΔGB = 32,6 ± 0,4 — 23,1 ± 0,З Σσ\* (N,N-диалкиланилины), (5д)

(s-0,731, R = 0,990).

При этом оказалось, что первичные алифатические и третичные аро­матические амины случайно ложатся практически на одну и ту же ли­нию (прямые I и V на рис. 1). Величина ρ\* (~ — 17, если перевести ее в размерность рКа) здесь оказалась значительно выше, чем для воды (~−3) и других заместителей.

Расположение прямых на рис. 4 свидетельствует о том, что в газовой фазе сродство аминов к протону при равенстве Σσ\* их радикалов изменяется в ряду: первичные> вторичные> третичные

В+Н · (Н2О)*п-1* + Н2О ↔ В+Н • (Н20)n (6)

Эти данные свидетельствуют о том, что, например, кластер |МН4 (Н20)4 практически не обладает особой устойчивостью по сра­жению с кластерами другого состава, поскольку на графиках «свойство — n» (n изменяется от 1 до 5) некоторый излом при N = 4 обнаруживается только при рассмотрении изменений энталь­пии процесса В случае изменений свободной энергии [180] ника­кого излома не наблюдается, хотя при преимущественном образовании первого гидратного слоя в соответствии с рассмотренной, выше сольватационной теорией следовало бы ожидать различный характер обеих указанных зависимостей в области n < 4 (образо­вание первого гидратного слоя) и n > 4 (образование следующего слоя), т. е заметные изломы при n = 4 Для катиона триметиламмония соответствующий график как для ΔH°, так и для ΔG° не претерпевает никаких изменений при любых n (от 1 до 5) Аналогичная монотонная зависимость соблюдается при любых n [от 1 до 8) при гидратации протона в газовой фазе.

Таким образом, рассмотрение закономерностей влияния струк­туры аминов на их основность в газовой фазе показало, что эго влияние оказалось не проще, чем в конденсированной, а даже несколько сложнее, поскольку здесь наряду с эффектами, действу­ющими в растворах, проявляются и другие факторы. Поэтому ис­пользование величин GB или РА, являющихся, по мнению Арнетта, “наиболее подходящей характеристикой основности”, для оценки влияния строения аминосоединений на их свойства и эф­фектов сольватации из-за сложности учета всех указанных факто­ров в настоящее время пока затруднительно. Тем не менее выяв­ленные закономерности дают основание полагать, что с накоплением нового экспериментального материала положение в этой области существенно прояснится.

Удалось показать, что значения РА подчиняются принципу линейности свободных энергий (ЛСЭ). Так, при изменении свойств заместителя в γ-положении пиридинового цикла наблюдаются хорошо коррелирующие зависимости с электрон­ными константами σi и σr + (10)

РА/РА0 = 1б,7σ I + 10 , 3 σr +  (8)

где РА° и РА - сродство к протону пиридина и пиридина, заме­щенного в γ -положении. Интересно, что основность пиридинов в газовой фазе в большей степени чувствительна к электронным эф­фектам заместителей, чем в водном растворе. Более подробно причины этих различий, которые часто принимают характер ин­версии, будут обсуждаться дальше. Здесь же отметим, что основ­ность соединения в соответствии со схемой (4) определяется разностью свободных энергий нейтральных молекул и соответст­вующих протежированных форм. Бри этом главный вклад в энерге­тический баланс вносит стабильность ионов BН+.

Ионы в газовой фазе не стабильны. Раз образовавшись, они быстро гибнут в результате рекомбинации с ионами противополож­ного знака или на стенке [5]. Наиболее неустойчивы в газовой фазе простейшие ионы Н30+, NН4+ . В жидкой среде ионы стабили­зируются за счет сольватации, энергия которой может превысить энергию образования иона из молекулы. В этом случае можно ожи­дать инверсии основности при сопоставлении данных в газовой фазе и в растворе. Строение многих слабых органических основа­ний способствует делокализации образовавшегося при протонировании заряда. Такие ионы стабильны в газовой фазе, а основ­ность соответствующих оснований при прочих равных условиях бу­дет выше. Именно возможностью делокализации положительного заряда в анилиниевом ионе объясняется более высокая по сравне­нию с аммиаком основность анилина в газовой фазе, тогда как в воде аммиак - значительно более сильное основание, чем анилин [5,11].

Таким образом, эксперименты в газовой фазе позволяют вы­двинуть критерий сравнения основности соединений (в том числе и слабых оснований), проследить влияние на основность заместителей в реакционных сериях. Во всех подобных случаях в качест­ве такого критерия рассматривается сродство к протону РА. Однако экспериментальная техника определения РА пока еще чрезвы­чайно сложна и недоступна для большинства химических лаборато­рий. Кроме того, в сложных случаях, когда возможно присоедине­ние протона к более чем одному центру основности соединения (а такие ситуации - отнюдь не редкость), интерпретация полученных экспериментально параметров вызывает существенные затруднения. 3 связи с этим были предприняты попытки установления линейных зависимостей между РА и другими параметрами, более доступными экспериментально и адекватно отражающими сложный характер протонирования.

В работах [12, 13] одновременно и независимо предложена линейная зависимость между РА и энергией ионизации для кисло­род- и азотсодержащих оснований:

РА = - IЕ(Х1s) + const (9)  
 где IЕ(Х1s) - энергия ионизации для 1s-электрона центра основности - атома кислорода (X = 0) или азота X = М). Теоретическое обоснование зависимости (9) базируется на сходстве мо­делей протонизации и удаления 1s-электрона при ионизации, И в  
том и в другом случае энергия может быть выражена суммой двух членов (термов): один терм связан с электронной плотностью на орбитали, ответственной за ионизацию (initial state), другой - со стабилизацией заряда после ионизации (final state).Заместители могут оказывать влияние как на первый терм (индук­тивный эффект), так и на второй (поляризационный эффект), при­чем последний в случав органических оснований обычно преобла­дает в обеих моделях ионизации [13]. Вместо IЕ в уравнении (9) было предложено использовать потенциал ионизации (IР) [13,14]. По мнению авторов, применение величины IР[[6]](#footnote-6)\* более кор­ректно в случае сложных органических молекул, направление про­тонизации в которых может быть неоднозначным. В работе [13] приведены корреляционные соотношения между РА и IР и, в част­ности, для карбонильных соединений (РА = -0,690 IР + 15,03) и для спиртов и эфиров (РА = - 0,397 IР + 12,29). Подводя итог рассмотрению экспериментальных исследований процесса переноса протона в газовой фазе, отметим, что найден­ные в этих работах критерии полезны и пригодны для количест­венного сравнения основности в данных условиях\*. Более того, из сопоставления экспериментальных данных, полученных для одних и тех же соединений в газовой фазе и в растворе, могут быть вы­полнены количественные оценки энергии сольватации про тониро­ванных оснований. В основу таких расчетов положен термодинами­ческий цикл Борна [б].

Однако довольно часто при изучении протонирования органи­ческих оснований возникает необходимость установить центр при­соединения протона. В тех случаях, когда органическая молекула обладает несколькими вероятными центрами основности, не всегда можно предугадать, куда именно присоединится протон. При этом весьма желательно иметь наглядное представление об изменении электронной структуры и конфигурации молекулы в результате про­тонирования. Как правило, экспериментальные метода не дают однозначного ответа на эти вопросы. Кроме того, некоторые за­висимости, установленные экспериментально, например (8), (9), нуждаются в теоретической интерпретации. В этих случаях на помощь приходят квантово-химические методы исследования.

1. **Закономерности, выявленные для основности**

Наличие свободной электронной пары у атома N придаёт аминогрупам основные свойства. В соответствии с теорией Брауна. Основание является акцептором протона: образуется протонированная форма амина. Согласно определению Льюиса, атом может образовывать связь с кислотами Льюиса, т. е. С любыми частицами, имеющими орбиталь, способную принять участие в создании связи с использованием электронной пары основания.

R3N: + AH R3N+H + A− (1)

Равновесие кислота — основание устанавливается довольно быстро, и при обсуждении основности следует рассмотреть поло­жение равновесия в данной системе. Оно определяется разностью свободных энергий ΔG0 основания и сопряженной кислоты. На относительную устойчивость этих двух частиц влияют три основ­ных фактора: электронные факторы, природа растворителя и структурные особенности, которые будут рассмотрены ниже.

Влияние электронных факторов на основность можно оценить с помощью данных об основности в газовой фазе, полученных рядом методов, таких, например, как масс-спектрометрия или ионный циклотронный резонанс. Эти методы позволяют изучать ион-молекулярные взаимодействия и рассчиты­вать ΔG0 по уравнению 3, где GB — основность в газовой фазе,

АН+В ВН + А (2)  
ΔG0 = GB(А)-GB(В) (3)

Результаты, полученные при изучении большого числа алкиламинов, были использованы для количественной оценки влияния алкильных групп на основность самих аминов. Порядок возра­стания этого влияния согласуется с увеличением электронодонорного «индуктивного эффекта» алкильных групп, который оказы­вает сравнительно более сильное стабилизующее воздействие на протонированные формы аминов, чем на свободные амины. В соот­ветствии с этим наблюдается увеличение основности, например, в следующем ряду:

NН3 < МеNН2 < ЕtNН2 < н-BuNН2 < Ме2NН < Ме3N < Еt3N < н-Вu3N

Понятие “индуктивный эффект” достаточно хорошо обоснова­но экспериментально и является очень полезным для химиков-органиков, однако стало очевидным, что алкильные группы спо­собны стабилизовать не только положительные, но и отрицатель­ные ионы. Это следует из характера кислотности спиртов в газо­вой фазе (ВuОН > EtOН > МеОН > Н2О) и влияния алкильных заместителей на увеличение силы кислоты в растворе. Этот эффект можно представить как результат делокализации .положительного или отрицательного заряда в молекуле вслед­ствие поляризации различных связей. Как и следует ожидать, .электроотрицательные атомы понижают основность, например, в ряду:

СН3СН2NН2 > FСН2СН2NH2 > F2СНСН2NН2 > F3ССН2NH2

Оценка основности в газовой фазе относительно аммиака

NH4 + B NH3 + BH

ΔG0= GB(NH3) - GB(В)

## Таблица 2. Основность некоторых аминов в газовой фазе

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| соединение | ΔG0, кДж/моль | соединение | ΔG0, кДж/моль |
| NMe | -101,7 | NH | -75,0 |
| NMe | -103,0 | NH | -46,9 |
| NH | -84,2 | NH | -64,9 |
| NH | -84,6 | ≡ ─  NH2 | -28,1 |
| NH | -75,4 | = ─  NH2 | -47,3 |
|  |  | ──  NH2 | -54,4 |

дала возможность сравнить циклические и ациклические амины (табл. 1); важно отметить, что для аминов, имеющих аналогичные заместители, значения ΔG0 близки (отрицательные значе­ния указывают на большую силу основания). Отклонение, наблю­даемое в случае азиридина, находит объяснение в рамках теории гибридизации: орбиталь свободной электронной пары в азиридине носит более выраженный s-характер, чем в диметиламине, и поэтому менее вероятно ее участие в образовании связи с прото­ном. Для бензиламинов, по-видимому, экспериментальных данных недостаточно; для трех первичных аминов, представленных в табл. 1, наблюдается удовлетворительная корреляция между характером гибридизации β-углеродного атома и значением ΔG0 .

Закономерности, выявленные для основности различных ами­нов в газовой фазе, привлекают своей простотой и четкостью. Большинство экспериментов в органической химии осуществляет­ся в растворах, и в этих случаях изменение основности может ино­гда описываться приблизительно такими же закономерностями, как и в случае газовой фазы (например, Bu3 > Вu2NН > ВuNН2, полученный для растворов в хлорбензоле относительно 2,4-динитрофенола). Однако часто эти выводы не носят общего характера; так, в бензоле наблюдается следующий порядок основности: Вu2NН > Вu3Н > ВuNH2. В течение многих лет химики проявля­ли особый интерес к закономерностям, существующим в водных рас­творах. В этом случае основным параметром является свободная энергия протонирования основания в воде ΔG0 (Н2О), выражаемая обычно как рKа сопряженной кислоты +ВН [ΔG0 (Н2О) = —RТlnКа] - Значения рKa для простейших аминов приведены в табл. 2.

*Таблица 2. Значение рКа кислот, сопряжённых с алкиаминами (Н2О, 25 0С)*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Соединение | рКа | |
| R=Et | R=Me |
| R3N | 10,85 | 9,80 |
| R2NH | 11,09 | 10,73 |
| RNH2 | 10,80 | 10,66 |
| NH3 | 9,25 | |

Отсутствие четкой закономерности в поведении алкиламинов, объясняли по-разному. Влияние пространственных факторов на стадии протонирования можно не учитывать, и долгое время при­знавалась важность эффектов сольватации, протекающей в различной степени. Недавно Ауэ применил эти данные в сочетании с известными термодинамическими параметрами в водных растворах для всестороннего анализа дифференциальной сольватации [142]. В ряду алкиламинов теплоты гидратации обычно закономерно понижаются с увеличением размеров молекул. Это влияние алкильных заместителей, называемое гидрофобными эффектами, изучено недостаточно, однако предполагают, что подобные эффек­ты почти полностью отсутствуют в нейтральных и протонированных аминах, находящихся в водной системе. Считают, что в растворе важным фактором является влияние на сопряженную кислоту ослабления взаимодействия между растворителем и протонированным амином при делокализации заряда в ионе. К тем же выводам приходят при интерпретации этого явления с точки зре­ния электростатической сольватации (считают, что энергия соль­ватации и ионный объем связаны обратной зависимостью) и соль­ватации с участием специфических водородных связей (при этом каждая специфическая водородная связь ослабляется вследствие делокализации положительного заряда в ионе). Таким образом, в тех случаях, когда усиление поляризуемости вследствие увели­чения числа алкильных заместителей приводит к стабилизации иона аммония за счет делокализации заряда, сольватация иона должна происходить менее экзотермично, способствуя ослаблению стабилизующего влияния заместителей по сравнению с тем, что имеет место в газовой фазе. Поэтому в ряду алифатических ами­нов суммарное влияние увеличения степени алкилирования по­степенно ослабевает и может фактически приводить к обращению ряда в тех случаях (например, Ме3N в табл. 2), когда эффект уменьшения стабилизации при сольватации сильнее, чем внутри­молекулярное стабилизующее влияние алкильных заместителей. И, наоборот, в тех случаях, когда индуктивные эффекты могут вы­зывать дестабилизацию иона аммония, ион будет обладать повышенной плотностью заряда на атоме азота и лучше сольватироваться; здесь вновь наблюдается противодействие электронным эффектам. Важность сольватации можно подчеркнуть тем, что изменение свободной энергии при переходе ионов аммония из газовой фазы в водный раствор может составлять до 25— 110 кДж/моль (примерно аналогично изменению ΔG0 за счет электронных эффектов алкильных заместителей в газовой фазе). Для более подробного и систематического знакомства с термодинамическим аспектом данной проблемы и уяснения природы эф­фектов сольватации читателю следует обратиться к работам [140—142].

В данном разделе не будет дублироваться обсуждение явления постепенного понижения основности при переходе от алкиламинов к аридаминам и амидам. Понижение основности по мере усиления s-характера азота (на­пример, в пиридине и нитрилах) также освещается в соответст­вующих разделах.

Как уже отмечалось, данные, говорящие о каком-либо влиянии пространственных факторов на перенос протона в газовой фазе, отсутствуют, но при описании взаимодействия аминов с кислотами Льюиса (уравнение 4) становится важным учет объема за­местителей. Этот фактор впервые был рассмотрен в классическом исследовании Брауна:

R3N + BMe3 R3N → BМe3 (4)

Сравнение теплот диссоциации комплексов аминов с кислота­ми Льюиса и теплот диссоциации соответствующих аммониевых ионов позволяет достаточно точно оценить энергию пространствен­ного напряжения, которое наблюдается у аминов, содержащих заместители различного объема (табл. 3).

*Таблица 3. Энергия пространственного напряжения для аддуктов и триметилбора.*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Амин | Энергия пространственного напряжения | Амин | Энергия пространственного напряжения |
| Me2NH | 5,9 | Et2NH | 30,1 |
| NH | 12,1 | Трет-BuNH2 | 33,5 |
| NH | 18,1 | Et3N | 71,2 |
| N | 29,3 |  | |

Измерение констант равновесия дает сведения о собственной основности ряда аминов, для которых пространственные факторы не меняются, а изменение заместителей происходит на большем удалении от атома азота. Были изучены многие другие комплексы аминов, например комплексы с ионами металлов, комплексы с лантаноидными элементами); с гало­генами и полинитросоединениями, включая пикриновую кислоту. Реакция образования пикратов лежит в основе классического метода идентификации аминов.

Аминогруппы обладают способностью к внутри- и межмолекулярной ассоциации друг с другом или с другими функциональ­ными группами. Оба возможных типа водородной связи (амин выступает как донор водорода или как акцептор) иллюстрирова­ны формулами (5) и (6). Термином “водородная связь” в каждом случае принято обозначать более слабую из двух связей с водородом.

N

:

H···X

(5)

N

:

H···X

(6)

Образование водородных связей происходит в твер­дом состоянии, в жидкой фазе, в растворе, а иногда даже и в газовой фазе. По прочности водородная связь (~8— 40 кДж/моль) является промежуточной между ковалентными и ван-дер-ваальсовыми связями Особая важность этого типа связи была продемонстрировала в ходе обсуждения основности в вод­ном растворе. Определенное влияние водородных связей на физи­ческие свойства выражается в том, что температуры кипения пер­вичных аминов выше, чем температуры кипения углеводородов приблизительно той же молекулярной массы, хотя в случае третичных аминов этот эффект, естественно, исчезает. Были изучены спектроскопические проявления водородной связи; эти наблюде­ния лежат в основе способов ее обнаружения и изучения. Про­блеме водородной связи посвящены краткие обзоры [143] и обширные монографии [144].

1. *\* для равновесия в возможна более сложная картина, предусмотренная схемой (5)* [↑](#footnote-ref-1)
2. *\* К сожалению, на рис. 1 не нанесён ряд точек из-за отсутствия или неточности, на наш взгляд, величин σ\* для заместителей в некоторых аминах.* [↑](#footnote-ref-2)
3. \*\* *В качестве стандартного основания был выбран триметиламин, а величина ρ\* дана в ед. рКа.* [↑](#footnote-ref-3)
4. \* *Найденные в работах [165, 166] корреляционные зависимости качественно не изменяются, если вместо рассмотренных в них адиабатических потенциалов ионизации воспользоваться данными по вертикальным потенциалам ионизации [155].* [↑](#footnote-ref-4)
5. \* *Сравнение величин ΔGB* *для амидов и аминов основано на допущении, что амиды в газовой фазе протонируются по атому азота. Однако этот вопрос, как и в случае водных растворов, (см. выше) пока ещё не решён.* [↑](#footnote-ref-5)
6. \* З*начения IР могут быть определены экспериментально с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии или вычислены путём квантово-химических расчётов.* [↑](#footnote-ref-6)