

Лекция

**Кислотность и основность в
органической химии**

Часть I

В. М. Власов

**Новосибирский институт
органической химии**

им. Н. Н. Ворожцова СО РАН

Программа лекции

- **Часть I**
- **1. Введение**
- **1.1. Концепции кислотности и основности**
- **1.2. Значение кислотности и основности**
- **1.2.1. Классификация структурных эффектов**
- **1.2.2. Сольватационные эффекты**
- **1.2.3. Кислотно – основной катализ**
- **1.2.4. Влияние на водородную связь**
- **2. Основные методы определения кислотности и основности**
- **2.1. Газовая фаза**

- **2.2. Растворитель**
- **2.3. Квантово – химические расчеты**
- **3. Бренстедовская кислотность**
 - **3.1. Газовая фаза**
 - **3.2.1. Кислотность основных классов органических соединений**
 - **3.2.2. Структурные эффекты. Сверхсильные и очень слабые кислоты.**
 - **3.2.3. Переход от кислотности в газовой фазе к кислотности в растворителе: термодинамический цикл**

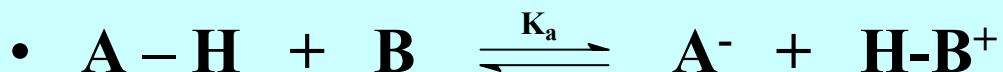
- **Часть II**
- **3.2. Кислотность в растворе**
 - **3.2.1. Шкалы кислотности в различных растворителях. Роль сольватации и агрегации.**
 - **3.2.2. Кислотности в ДМСО и CH_3CN**
 - **3.2.3. Соотношение между шкалами кислотности в газовой фазе и различных растворителях.**
 - **3.2.4. Сверхсильные кислоты**
- **4. Основность органических соединений**
 - **4.1. Газовая фаза**
 - **4.1.1. Основности углеводородов, аминов, карбонильных соединений и др.**

- **4.1.2. Структурные эффекты. Сверхсильные и очень слабые основания**
- **4.1.3. Переход от основности в газовой фазе к основности в растворителе: термодинамический цикл**
- **4.2. Основность в растворе**
- **4.2.1. Шкалы основности в различных растворителях**
- **4.2.2. Суперосновные соединения**
- **5. Роль кислотности и основности в реакционной способности органических соединений**
- **5.1. Подбор катализаторов для гетеролитических процессов**

- **5.2. Роль меж- и внутримолекулярной Н –связи на**
- **реакционную способность**
- **6. Заключение**

Концепции кислотности и основности

- **Концепция Бренстеда**



- $A-H$ - кислота как донор протона

- A^- - сопряженное основание кислоты $A-H$

- B - основание как акцептор протона; основанием может быть растворитель (вода, ДМСО, Et_2O и др.)

- $K_a = [A^-][H-B^+]/[A-H][B]$

- $pK_a = -\log K_a$

Величины pK_a ряда соединений в воде

| Соединение | pK_a | Соединение | pK_a |
|---|--------|--|--------|
| • CH_3COOH | 4.8 | H_2O | 15.74 |
| • $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ | 8.9 | $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ | 20.0 |
| • PhOH | 10.0 | $\text{CH} \equiv \text{CH}$ | 25.0 |
| • MeOH | 15.5 | | |

•

•

G. Busca, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 5366

Функция кислотности Гаммета для сильных кислот

- $H_0 = pK_{BH^+} + \log([B]/[BH^+])$
- В - основание (индикатор)
- pK_{BH^+} - pK_a сопряженной кислоты
- Примеры H_0 для сверхсильных кислот с $H_0 < -12$

| Соединение | H_0 | Соединение | H_0 |
|--------------------------------------|-----------|-------------------------------------|---------|
| HF/SbF ₅ | -28 | HF/BF ₃ | -15/-14 |
| SbF ₅ /HSO ₃ F | -23/-26.5 | CF ₃ SO ₃ H | -14.1 |
| HF | -15 | 100% H ₂ SO ₄ | -11.9 |
| HCl/AlCl ₃ | -15/-14 | | |

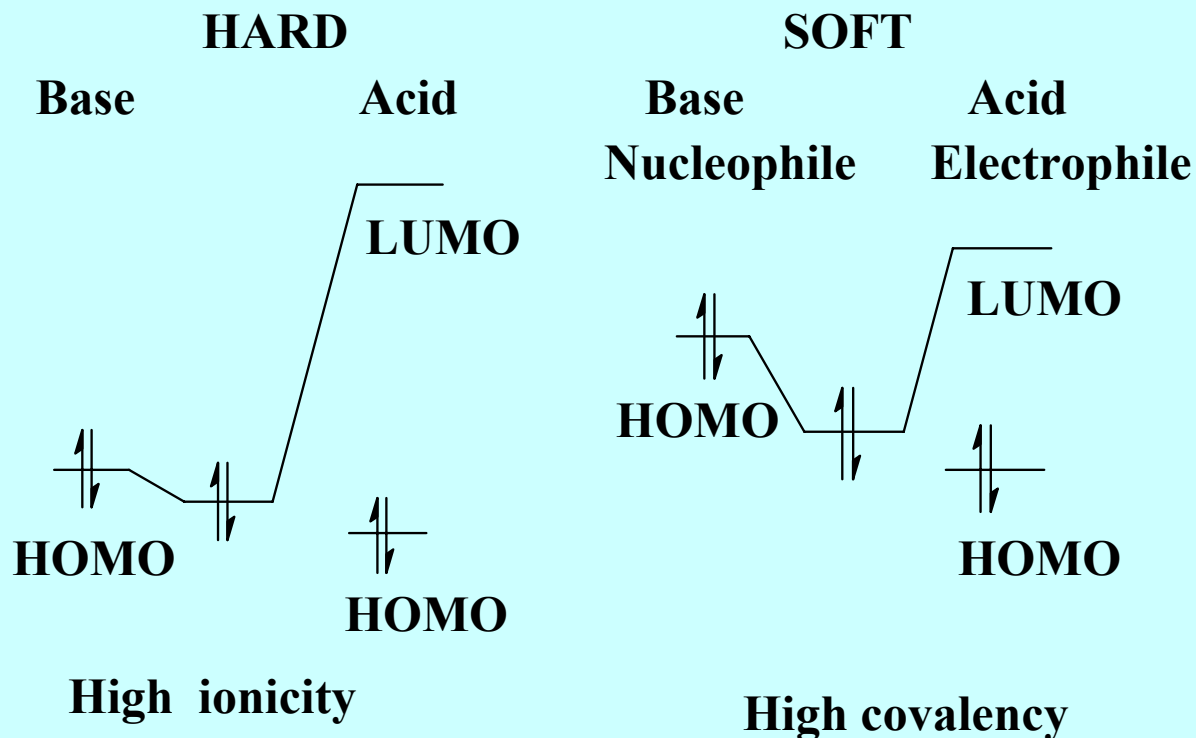
- G. A. Olah, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 2413

Функция кислотности Гаммета для сильных оснований

- $\text{H}_- = \text{pK}_a - \log([\text{HA}]/[\text{A}^-])$
- $\text{pK}_a = -\log K_a$ для индикаторной кислоты **HA** в воде
- $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$ - измеренное соотношение ионизации
- индикатора
- 30 - 40% растворы **NaOH (KOH)** в воде $\rightarrow \text{H}_- = 16 - 18$
- Растворы **AlkONa/AlkOH** $\rightarrow \text{H}_- = 16 - 19$
- Супероснования с $\text{H}_- > 26$
- **Na/NaOH/Al₂O₃** с $\text{H}_- = 37$
-
- **G. Busca, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 2217**

Концепция Льюиса

- $A + :B \rightarrow \delta^-A \leftarrow B^{\delta+}$
- A - кислота с вакантной орбиталью
- B: - основание с доступной парой электронов
- Концепция HSAB



Значение кислотности и основности

- Классификация структурных эффектов

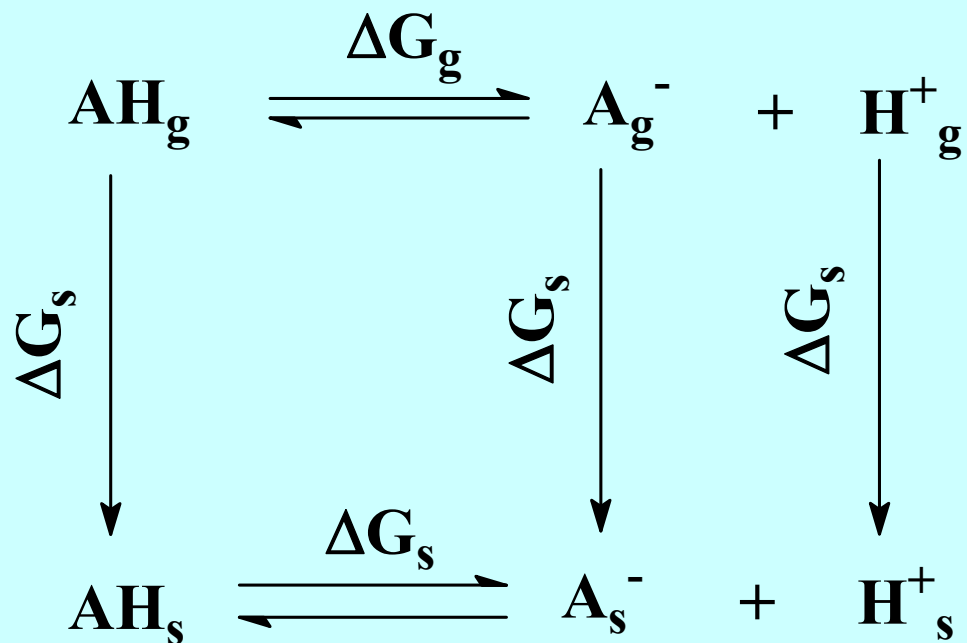
| Соединение | pK_a (ДМСО) | ΔpK_a | Соединение | pK_a (ДМСО) | ΔpK_a |
|------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
| CH_4 | 56 | 13 | CH_4 | 56 | 24.7 |
| $PhCH_3$ | 43 | | CH_3CN | 31.3 | |
| $PhCH_2$ | 32.2 | 10.8 | $CH_2(CN)_2$ | 11.0 | 19.7 |
| Ph_3CH | 30.6 | | $CH(CN)_3$ | 0.0 | |

F. G. Bordwell, *Acc.Chem. Res.*, 1988, 21,456

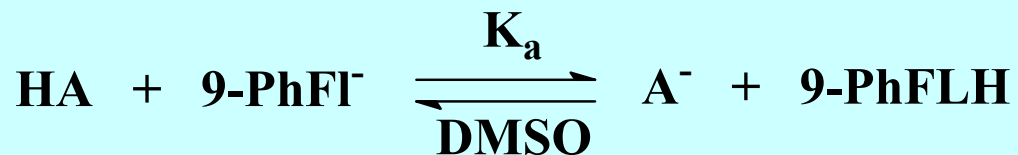
Значение кислотности и основности

- Сольватационные эффекты

- Термодинамический цикл



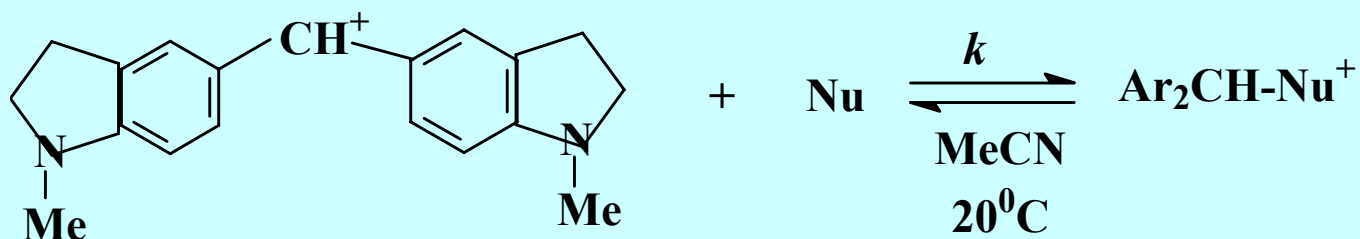
Сольватационные эффекты



$$\Delta G^0 = -2.303RT\Delta pK_a = -1.364\Delta pK_\alpha \text{ (ккал/моль)}$$

| HA | $-\Delta G^0_g$ | $-\Delta G^0_s$ (DMSO) | $\delta\Delta G^0$ |
|----------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|
| NH_4^+ | 137.5 | 11.5 | -126.0 |
| PhNH_3^+ | 130.6 | 19.4 | -111.2 |
| Carbazole | -1.9 | -2.8 | -0.9 |
| $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ | 6.6 | 9.1 | 2.5 |
| CH_3CN | -29.7 | -18.3 | 11.4 |
| NH_3 | -60.6 | -32 | 29 |

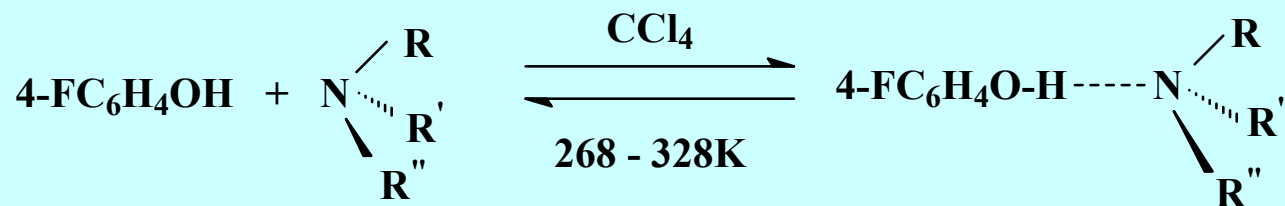
Кислотно – основной катализ




| Nu | pK _a | ΔG [‡] , kJ/mol |
|------------------|-----------------|--------------------------|
| PPh ₃ | 8.8 | 52.4 |
| DMAP | 18.0 | 48.7 |
| DABCO | 18.3 | 32.2 |

H. Mayr et al., *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **8**, 1929

Влияние на водородную связь



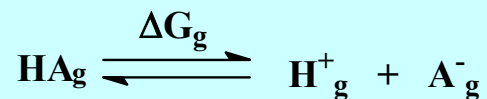
| Амин | $-\Delta H^0$, kJ/mol | $\Delta\nu$ (OH), cm^{-1} |
|---|------------------------|------------------------------------|
| Et_3N | 39.35 | 429 |
|  | 37.23 | 422 |
| DABCO | 33.20 | 4.17 |
| <i>i</i> -Pr ₂ NH | 35.97 | 396 |
| NH ₃ | 31.49 | 276 |
| <i>i</i> -Pr ₂ NCH(Et) ₂ | 23.83 | |

Основные методы определения кислотности и основности

- 1. Газовая фаза
 - 1.1. Pulsed FT ICR MS
 - 1.2. Pulsed HPMS
- 2. Растворитель
 - 1.1. Потенциометрия
 - 1.2. Кондуктометрия
 - 1.2. Спектрофотометрия
- Полярные среды – H_2O , спирты, ДМСО, ДМФА, MeCN
- Неполярные среды – ЦГА, *n*-гептан, ТГФ, ДМЕ

- 3. Квантово – химические расчеты

- 3.1. Газовая фаза



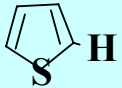
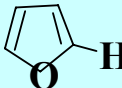
| HA _g | ΔG _g , ккал/моль | | Experiment |
|--|-----------------------------|----------------|------------|
| | B3LYP/6-311 + G* | MP2/6-311 + G* | |
| PhOH | 342.7 | 340.6 | 343.3 |
| 4-NO ₂ C ₆ H ₄ OH | 317.7 | 319.5 | 321.9 |
| PhCH ₂ OH | 361.3 | 361.4 | 370.0 |
| 4-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ OH | 347.4 | 350.7 | |
| CF ₃ SO ₃ H | 292.5 | | 299.5 |
| CH ₃ SO ₃ H | 312.7 | | 315.0 |
| CF ₃ COOH | 311.7 | | 316.3 |

I. A. Koppel et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 5114;

K. B. Wiberg., *J. Org. Chem.*, 2003, 68, 875.

3.2. Растворитель



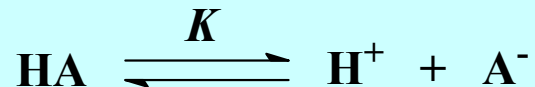
| HA _s | DMSO | | Experiment | MeCN | | Experiment |
|---|------|-------------------------------|------------|------|-------------------------------|------------|
| | PCM | B3LYP/6-311 + G ^{**} | | PCM | B3LYP/6-311 + G ^{**} | |
| PhOH | 18.4 | | 18.0 | 28.4 | | 29.1 |
| 4-NO ₂ C ₆ H ₄ OH | 9.8 | | 10.8 | 20.7 | | 20.9 |
|  | 33.5 | | 32.5 | | | |
|  | 35.0 | | 35.0 | | | |

I. A. Koppel et al., *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 6206;

Y. Fu et al., *Tetrahedron*, 2007, 63, 1568.

Бренстедовская кислотность

- 1. Газовая фаза



$$\Delta G_{\text{acid}} = -2.303RT \log K = 1.364 \text{pK}_a$$

$$\Delta G_{\text{acid}} = GA$$

$$\Delta H_{\text{acid}} = PA \quad \text{для } \text{A}^-, \text{ используя } T\Delta S_{\text{acid}} = 7.1 - 7.5 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta G_{\text{acid}} = \Delta H_{\text{acid}} - T\Delta S_{\text{acid}}$$

Шкала ΔG_{acid} для > 2000 соединений

$$\Delta G_{\text{acid}} = 408.5 \text{ ккал/моль для } \text{CH}_4 \longrightarrow 284 \text{ ккал/моль для } (n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{NH}$$

$$\delta\Delta G_{\text{acid}} = 124 \text{ ккал/моль или } 91 \Delta \text{pK}_a$$

NIST

<http://webbook.nist.gov>

Кислотность основных классов органических соединений

• 1. СH-кислоты

Эффекты СH₃ - группы

| НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, |
|----|---|----------------------------------|
|----|---|----------------------------------|

| | | |
|---|-------|-----|
| СН ₄ | 408.5 | } 0 |
| СН ₃ -СН ₃ | 412.3 | |
| (СН ₃) ₂ СН ₂ | 410.8 | |
| (СН ₃) ₃ СН | 406.5 | |

Эффекты гибридизации

| НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, |
|----|---|----------------------------------|
|----|---|----------------------------------|

| | | |
|-----------------------------------|-------|-----|
| СН ₃ -СН ₃ | 412.3 | } 0 |
| СН ₂ = СН ₂ | 397.0 | |
| СН ≡ СН | 368.5 | |

NIST

СН-кислоты

Эффекты Ph - группы

| НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$ |
|---------------------------------|---|--------------------------------|
| CH ₄ | 408.5 | 0 |
| PhCH ₃ | 373.7 | 34.8 |
| Ph ₂ CH ₂ | 358.2 | 15.5 |
| Ph ₃ CH | 352.8 | 5.7 |

Эффекты CF₃-группы

| НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$ |
|---|---|--------------------------------|
| CH ₄ | 408.5 | 0 |
| CF ₃ -CH ₃ | 371 | 37.5 |
| (CF ₃) ₂ CH ₂ | 343.9 | 27.1 |
| (CF ₃) ₃ CH | 326.6 | 17.3 |

R. W. Taft et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 3047.

СН-кислоты

Эффекты CH_3CO - группы

| НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, |
|---------------------------------------|---|----------------------------------|
| CH_4 | 408.5 | 0 |
| CH_3COCH_3 | 361.9 | 46.6 |
| $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}_2$ | 336.7 | 15.5 |
| $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{CH}$ | 328.9 | 6.8 |

Эффекты CF_3CO - группы

| НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, |
|---------------------------------------|---|----------------------------------|
| CH_4 | 408.5 | 0 |
| CF_3COCH_3 | 342.1 | 66.4 |
| $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CH}_2$ | 310.7 | 31.4 |
| $(\text{CF}_3\text{CO})_3\text{CH}$ | 300.9 | 9.8 |

R. W. Taft et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 3047.

СН-кислоты

Эффекты CH_3SO_2 - группы

| НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, ккал/моль |
|---|---|---|
| CH_4 | 408.5 | 0 |
| $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$ | 358.2 | 50.3 |
| $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$ | - | - |
| $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_3\text{CH}$ | - | - |

Эффекты CF_3SO_2 - группы

| НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, ккал/моль |
|---|---|---|
| CH_4 | 408.5 | 0 |
| $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$ | 339.8 | 68.7 |
| $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$ | 301.8 | 38.0 |
| $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CH}$ | 289.0 | 12.8 |

R. W. Taft et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 3047.

СН-кислоты

Эффекты NO₂ - группы

| НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, ккал/моль |
|---|---|---|
| CH ₄ | 408.5 | 0 |
| CH ₃ NO ₂ | 349.7 | 58.8 |
| CH ₂ (NO ₂) ₂ | 311.7 | 38.0 |
| CH(NO ₂) ₃ | 298.2 | 13.5 |

Эффекты CN - группы

| НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, ккал/моль |
|-----------------------------------|---|---|
| CH ₄ | 408.5 | 0 |
| CH ₃ CN | 364.0 | 44.5 |
| CH ₂ (CN) ₂ | 328.3 | 35.7 |
| CH(CN) ₃ | 293.0 | 35.3 |

R. W. Taft et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 3047;
H. Brand et al., *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, 4665;
I. A. Koppel et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 5114.

2. NH-кислоты

Эффекты Me - группы

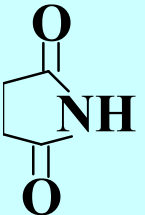
Эффекты Ph - группы

| HA | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, ккал/моль | HA | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, ккал/моль |
|------------------------------------|---|---|--|---|---|
| NH ₃ | 396.1 | 0 | NH ₃ | 396.1 | 0 |
| CH ₃ NH ₂ | 395.8 | 0.3 | PhNH ₂ | 359.1 | 37.0 |
| (CH ₃) ₂ NH | 389.1 | 6.7 | Ph ₂ NH | 343.8 | 15.3 |
| | | | 4-NH ₂ C ₅ H ₄ N | 349.7 | |
| | | | C ₆ (CF ₃) ₅ NH ₂ | 310.8 | |

R. W. Taft et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 3047;
 H. Brand et al., *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, 4665;
 I. A. Koppel et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 5114.

NH-кислоты

Эффекты CH₃CO - группыЭффекты CF₃CO - группы

| HA | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, ккал/моль | HA | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, ккал/моль |
|---|---|---|--------------------------------------|---|---|
| NH ₃ | 396.1 | 0 | NH ₃ | 396.1 | 0 |
| CH ₃ CONH ₂ | 355.1 | 41.0 | CF ₃ CONH ₂ | 336.7 | 59.4 |
| (CH ₃ CO) ₂ NH | 339.8 | 15.3 | (CF ₃ CO) ₂ NH | 307.5 | 29.2 |
|  | 338.0 | 1.8 | | | |

I. A. Koppel et al., *Int. J. Mass Spectr. Ion Processes*, 1998, 175, 1.

NH-кислоты

| Эффекты CH ₃ SO ₂ - группы | | | Эффекты CF ₃ SO ₂ - группы | | |
|--|-----------------------------------|-----------------------|--|-----------------------------------|-----------------------|
| НА | ΔG _{acid} , ккал/моль | δΔG _{acid} , | НА | ΔG _{acid} , ккал/моль | δΔG _{acid} , |
| NH ₃ | 396.1 | 0 | NH ₃ | 396.1 | 0 |
| CH ₃ SO ₂ NH ₂ | 331.0 | 65.1 | CF ₃ SO ₂ NH ₂ | 321.3 | 74.8 |
| (CH ₃ SO ₂) ₂ NH | - | - | (CF ₃ SO ₂) ₂ NH | 286.5 | 34.8 |

I. Leito et al., *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 8421;

I. A. Koppel et al., *Int. J. Mass Spectr. Ion Processes*, 1998, **175**, 1.

NH-кислоты

Эффекты RCO - групп

| HA | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, |
|-------------------------------------|---|----------------------------------|
| NH ₃ | 396.1 | 0 |
| NH ₂ CONH ₂ | 355.5 | 40.6 |
| CH ₃ CONH ₂ | 355.1 | 0.4 |
| HCONH ₂ | 353.0 | 2.1 |
| PhCONH ₂ | 347.0 | 6.0 |
| NH ₂ C(S)NH ₂ | 339.6 * | 15.9 |

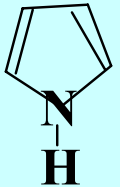
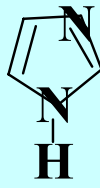
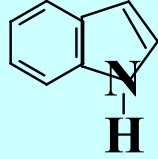
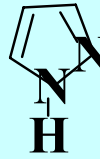
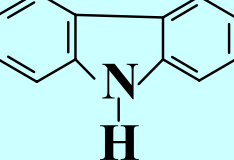

* Расчет

J. M. Smith et al., *J. Org. Chem.*, 2009, 74, 2679;

I. A. Koppel et al., *Int. J. Mass Spectr. Ion Processes*, 1998, 175, 1.

НН-кислоты

Эффекты в гетероциклах

| НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, | НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, |
|--|---|----------------------------------|--|---|----------------------------------|
| <chem>NH3</chem> | 396.1 | 0 | <chem>NH3</chem> | 396.1 | 0 |
|  | 350.9 | 45.2 |  | 342.8 | 53.3 |
|  | 341.9 | 9.0 |  | 346.4 | 49.7 |
|  | 337.4 | 4.5 |  | 339.0 | 7.4 |

3. ОН - кислоты

Эффекты CH_3 - группы

| НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, ккал/моль |
|------------------------------|---|---|
| H_2O | 384.1 | 0 |
| CH_3OH | 375.1 | 9.0 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ | 368.5 | 6.6 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ | 368.1 | 0.4 |

Эффекты CF_3 - группы

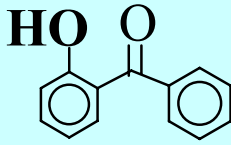
| НА | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, ккал/моль |
|-----------------------------------|---|---|
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | 370.8 | 0 |
| $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | 354.1 | 16.7 |
| $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ | 338.2 | 15.9 |
| $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ | 324.0 | 14.2 |

NIST;

R. W. Taft et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 3047.

ОН-кислоты

Фенолы

| HA | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, | HA | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, |
|--|---|----------------------------------|---|---|----------------------------------|
| H ₂ O | 384.1 | 0 |  | 335.4 | |
| PhOH | 342.3 | 41.8 | <i>meta</i> - | 334.6 | |
| 4-NO ₂ C ₆ H ₄ OH | 320.9 | 21.4 | <i>para</i> - | 326.0 | |
| 2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ OH | 308.6 | 12.3 | | | |
| 2,4,6-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OH | 302.8 | 5.8 | | | |
| C ₆ (CF ₃) ₅ OH | 299.0 | | | | |
| 2,4,6-(CF ₃ SO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OH | 291.8 | | | | |

NIST;

R. W. Taft et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 3047;I. A. Koppel et al., *J. Org. Chem.*, 2008, 73, 2607; □J. L. M. Abboud et al., *J. Org. Chem.*, 2010, 75, 2564.

ОН-кислоты

Карбоновые кислоты

| HA | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, |
|------------------------------------|---|----------------------------------|
| HCOOH | 338.4 | 0 |
| CH ₃ COOH | 341.1 | -2.7 |
| CF ₃ COOH | 316.3 | 24.8 |
| PhCOOH | 333.0 | |
| C ₆ F ₅ COOH | 326.6 | 6.4 |

Сульфокислоты

| HA | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, |
|-----------------------------------|---|----------------------------------|
| H ₂ SO ₄ | 302.2 | 0 |
| CH ₃ SO ₃ H | 315.0 | -12.8 |
| CF ₃ SO ₃ H | 299.5 | 15.5 |
| FSO ₃ H | 299.8 | -0.3 |

NIST;

R. W. Taft et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 3047.

SH-кислоты

Эффекты Alk-групп

Эффекты CF₃, CF₃CO и Ph-групп

| HA | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, | HA | ΔG_{acid} , ккал/моль | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, |
|--------------------------------------|---|----------------------------------|------------------------------------|---|----------------------------------|
| H ₂ S | 344.8 | 0 | H ₂ S | 344.8 | 0 |
| CH ₃ SH | 356.9 | -12.1 | CF ₃ CH ₂ SH | 335.6 | 9.2 |
| CH ₃ CH ₂ SH | 355.2 | | 1.7 | CF ₃ COSH | |
| (CH ₃) ₂ CHSH | 353.4 | 1.8 | PhSH | 333.8 | 11.0 |
| (CH ₃) ₃ CSH | 352.5 | 0.9 | | | |

NIST;

R. W. Taft et al., *Acc. Chem. Res.*, 1988, 21, 3463;

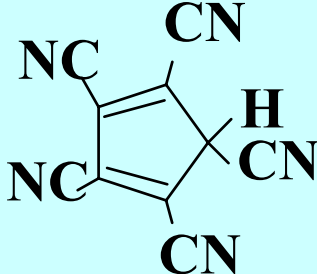
J. L. M. Abboud et al., *J. Org. Chem.*, 1996, 61, 5485.

Ацидифицирующие эффекты заместителей X на газофазные кислотности CH₄, NH₃, H₂O и H₂S

| Заместитель X | $\delta\Delta G_{\text{acid}}$, ккал/моль | | | |
|---------------------------------|--|------------------|------|-------------|
| | XCH ₃ | XNH ₂ | XOH | XSH |
| H | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CH ₃ | -3.8 | 0.3 | 9.0 | -12.1 |
| CF ₃ | 37.5 | - | 43.4 | - |
| Ph | 34.8 | 37.0 | 41.8 | <u>11.0</u> |
| CH ₃ CO | 46.6 | 41.0 | 43.0 | - |
| CF ₃ CO | 66.4 | 59.4 | 67.8 | <u>32.3</u> |
| CH ₃ SO ₂ | 50.3 | 65.1 | 69.1 | - |
| CF ₃ SO ₂ | 68.7 | 74.8 | 84.6 | - |

R. W. Taft et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 3047

Сверхсильные и сверхслабые кислоты

| HA | ΔG_{acid} , ккал/моль | HA | ΔG_{acid} , ккал/моль |
|---|---|---|---|
| CH ₄ | 408.5 | CH(CN) ₃ | 293.0 |
| C ₆ H ₆ | 390.0 |  | 250.1* |
| CF ₃ SO ₃ H | 303.3 | | |
| H ₂ SO ₄ | 302.2 | | |
| FSO ₃ H | 299.8 | | |
| (<i>n</i> -C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH | 284.1 | | |

Расчет DFT B3LYP/6-311 + G**

I. A. Koppel et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 5114;

I. A. Koppel et al., *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 12972.

Сверхсильные кислоты

Додекакарборановые кислоты

HA ΔG_{acid} , ккал/моль

$\text{CB}_{11}\text{H}_{12}\text{H}$ 266.5

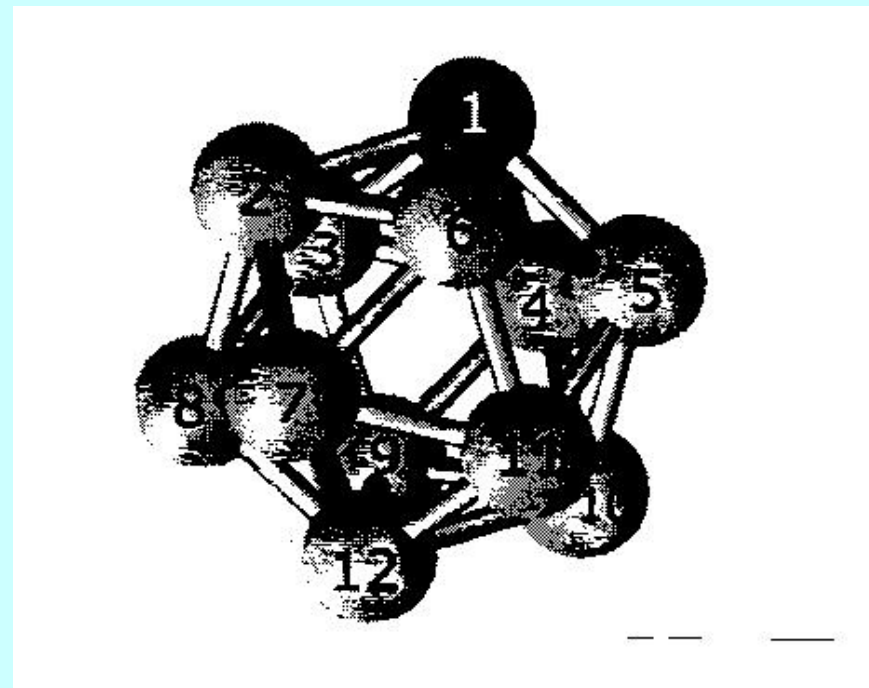
$\text{CB}_{11}\text{F}_{12}\text{H}$ 212.8

$\text{CB}(\text{CF}_3)_{11}\text{H}_1\text{H}$ 172.7

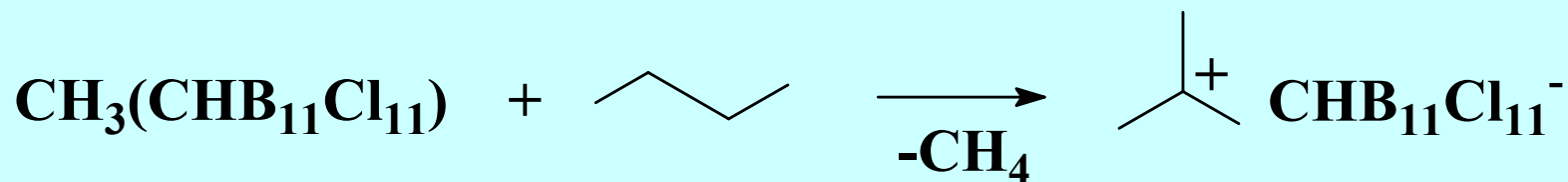
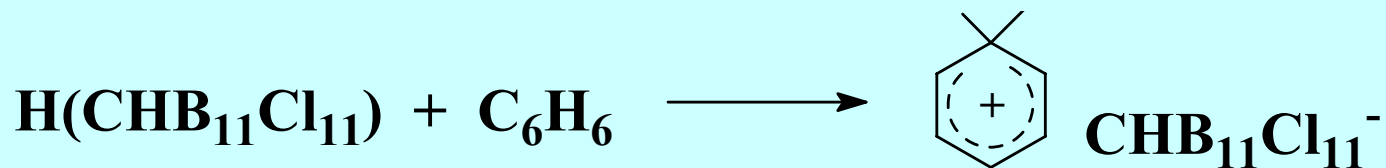
Расчет DFT B3LYP/6-311 + G^{**}

I. A. Koppel et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000,
122, 5114;

I. A. Koppel et al., *J. Phys. Chem. A*, 2009,
113, 12972.



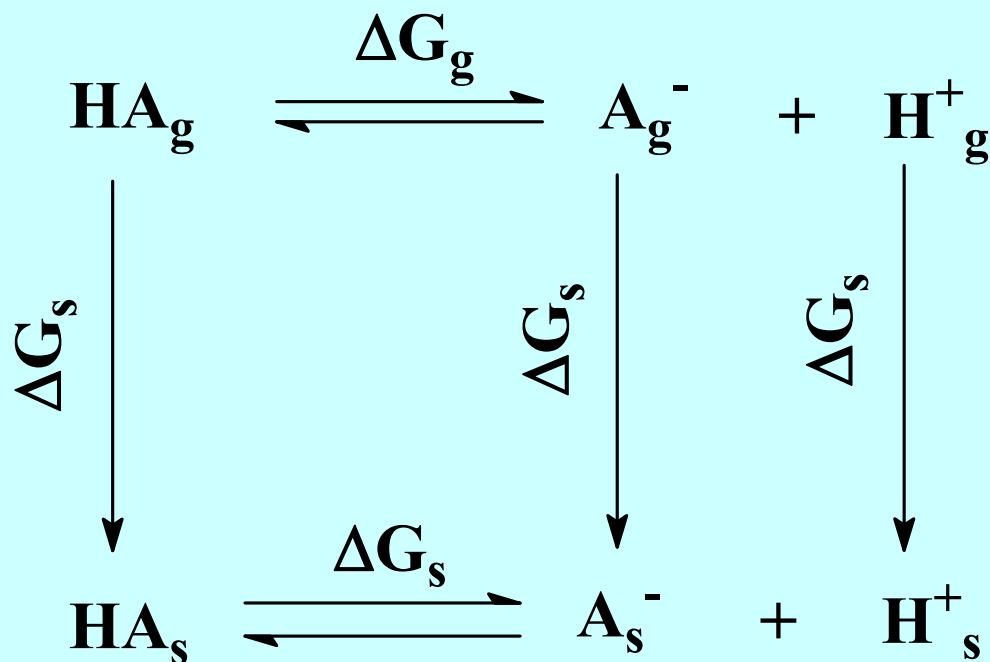
Додекакарборановые сверхкислоты



C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43, 121

Кислотность в растворе

• Термодинамический цикл



$$\Delta G_{\text{s}}(\text{A}_{\text{s}}^{-}) = \Delta G_{\text{s}}(\text{HA}_{\text{s}}) + \Delta G_{\text{s}}(\text{AH}_{\text{g}}) - \Delta G_{\text{g}}(\text{A}_{\text{g}}^{-}) - \Delta G_{\text{s}}(\text{H}_{\text{g}}^{+})$$