

УДК 541.571.9+539.143.43

ХИМИЯ

В. К. ПОГОРЕЛЫЙ

**ИЗУЧЕНИЕ САМОАССОЦИИИ ТИОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ
МЕТОДОМ Я.М.Р. РОЛЬ ПРОТОНО- И ЭЛЕКТРОНОДОНОРА
В ОБРАЗОВАНИИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ**

(Представлено академиком О. А. Реутовым 15 XI 1971)

В предыдущей работе ⁽¹⁾ было показано, что тиобензойная кислота в растворе CCl_4 образует циклические димеры за счет водородных связей $\text{SH} \dots \text{O} = \text{C}$. Представляло интерес изучить влияние заместителей на самоассоциацию тиобензойных кислот, поскольку это влияние носит двойственный характер. Электроноакцепторные заместители, например, увеличивают протонодонорные свойства группы SH, но понижают электронодонорную способность карбонильного кислорода. Суммарный эффект заместителя будет зависеть от соотношения вкладов электронодонора и донора протонов в образование водородной связи. Представляются возможными три случая: а) вклад электронодонора больше, чем донора протонов, и введение электронодонорных заместителей упрочняет связь $\text{SH} \dots \text{O} - \text{C}$; б) вклад протонодонора играет определяющую роль и электроноакцепторные заместители упрочняют водородную связь; в) увеличение (уменьшение) протонодонорных свойств группы SH компенсируется уменьшением (увеличением) электронодонорных свойств кислорода, при этом прочность водородной связи не должна зависеть от заместителя.

В настоящей работе исследовался вопрос о том, какой из этих случаев реализуется. Было изучено влияние температуры и концентрации на положение сигнала сульфгидрильных протонов в спектрах я.м.р. растворов кислот $n\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COSH}$ ($\text{R} = \text{OCH}_3$, H, F и Cl) в CCl_4 . Спектры я.м.р. снимались в приборе «Вариан А-60-А» с рабочей частотой 60 Мгц. В качестве внутреннего стандарта использовался гексаметилдисилоксан. Химические сдвиги протонов ν относились к тетраметилсилану, для которого условно принимают $\nu = 0$. Они находились с точностью 0,5 гц. Температура образцов измерялась в датчике прибора и оставалась постоянной в пределах 1° . Замещенные кислоты получали из соответствующих хлорангидридов действием KSH ⁽²⁾. n -Метокси- (т. пл. 82°) и n -хлор- (т. пл. 65°) тиобензойные кислоты очищали перекристаллизацией из спирта. n -Фтортиобензойную кислоту очищали возгонкой в вакууме (т. пл. 32°).

На рис. 1 представлена зависимость химического сдвига протонов SH от температуры. Для определения по этим данным изменения энтальпии самоассоциации ΔH мы воспользовались уравнением ⁽³⁾:

$$-\ln \frac{\nu_1 - \nu}{(\nu - \nu_n)^n} = \frac{\Delta H}{RT} + \text{const}, \quad (1)$$

где ν_1 и ν_n — химические сдвиги протонов SH в мономере и n -мере, а n — число молекул мономера в ассоциате. Ранее мы показали ⁽¹⁾, что для тиобензойной кислоты $n = 2$. Поскольку можно полагать, что введение заместителя в n -положение не изменяет структуру самоассоциатов, мы приняли $n = 2$ также и для n -замещенных тиокислот. Величины ν_1 определяли путем экстраполяции к бесконечному разбавлению кривой зависимости ν от концентрации кислоты в растворе CCl_4 . Значения ν_2 подбирали таким образом, чтобы коэффициент корреляции линейного уравне-

ния (1) был максимальным. Величины ΔH находили по наклону прямых на рис. 2. Для тиобензойной кислоты таким путем было найдено $\Delta H = -6,2$ ккал/моль, что находится в хорошем согласии со значением $\Delta H = -6,5$ ккал/моль, полученной ранее (1) из температурной зависимо-

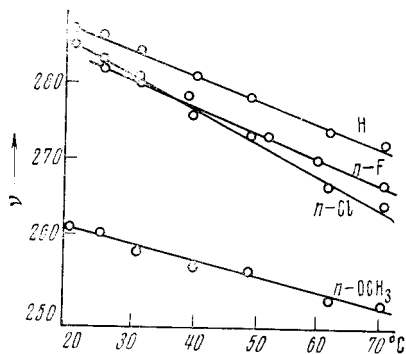


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость химического сдвига протонов SH *p*-замещенных тиобензойных кислот от температуры в растворе CCl_4

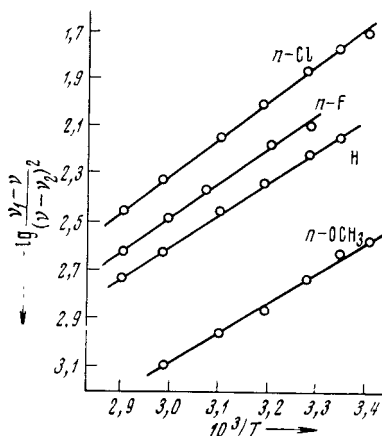


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{\nu_1 - \nu}{(\nu - \nu_2)^2}$ от температуры

сти константы ассоциации. Константы самоассоциации находились по уравнению:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R},$$

в которое для всех кислот подставляли величину $\Delta S = -21$ э.е., найденную ранее для незамещенной кислоты (1). Такое приближение основано на том, что паразаместители не влияют на структуру самоассоциатов. При этом не учитывалась зависимость ΔS от ΔH (компенсационный эффект).

Полученные спектральные и термодинамические характеристики самоассоциации приведены в табл. 1, из которой видно, что хотя соседние значения ΔH отличаются друг от друга мало, однако тенденция роста ΔH с увеличением электроакцепторной способности заместителей остается постоянной.

Симбатная зависимость между величинами $\Delta\nu/\Delta t$ и ΔH позволяет считать температурный градиент химического сдвига протонов SH относительной мерой прочности ассоциатов в ряду тиобензойных кислот.

Зависимость констант димеризации ($\lg K$) и ΔH от σ -констант Гамметта обнаруживает линейную корреляцию (рис. 3). Напротив, изменение химического сдвига мономера не подчиняется уравнению Гамметта — зависимость ν_1 от σ (табл. 1) имеет максимум при $\sigma = 0$, вызванной аномальным смещением ν_1 в область сильных полей под влиянием электроакцепторных заместителей. Аномалию можно объяснить усилением внутримолекулярного взаимодействия протонов SH с π -электронами кольца, по мере увеличе-

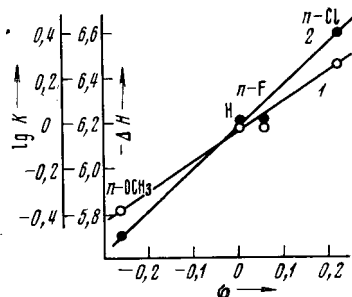


Рис. 3. Зависимость констант димеризации (1) и изменения энthalпии самоассоциации (2) *p*-замещенных тиобензойных кислот от σ -констант Гамметта

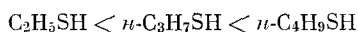
Спектральные и термодинамические характеристики самоассоциации кислот
 $n\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COSH}$ в растворе CCl_4

R	ν_1 , гц	ν_2 , гц	K_{27° , $(\text{м.д.})^{-1}$	$-\Delta H$, ккал/моль	$\Delta\nu/\Delta t$, $\text{гц}/^\circ\text{C}$	σ
OCH_3	249	329	0,40	5,7	0,20	-0,268
H	263	343	0,95	6,2	0,30	0,000
F	256	338	0,95	6,2	0,33	+0,062
Cl	249	330	1,83	6,6	0,43	+0,227

ния кислотности. Роль такого взаимодействия может играть внутримолекулярная водородная связь, приводящая к увеличению экранирования протонов SH.

Обнаруженная симбатная зависимость между величинами ΔH и π -константами Гамметта позволяет считать, что определяющую роль в изменении прочности самоассоциатов замещенных тиобензойных кислот играет изменение протонодонорных свойств сульфгидрильной группы. Изменение электронодонорной способности карбонильного кислорода имеет подчиненное значение и может повлиять только на величину, но не знак коэффициента ρ в уравнении Гамметта. Эта величина в нашем случае ($\rho = 1,8$) значительно меньше, чем найденная ранее ($\rho = 2,4$) для ассоциации тиофенолов с ацетоном ⁽⁴⁾.

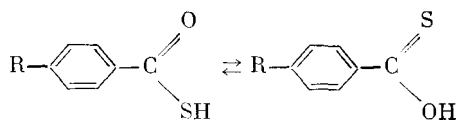
Сопоставление наших наблюдений с литературными данными позволяет сделать некоторые предположения общего характера. Установлено ⁽⁵⁾, что прочность водородной связи в самоассоциатах замещенных анилинов растет с введением электронодонорных заместителей; что склонность меркаптанов к самоассоциации ⁽⁶⁾ увеличивается в ряду



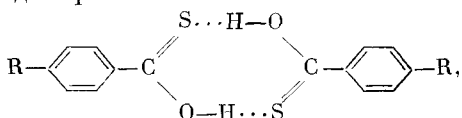
и более выражена чем для тиофенола; что самоассоциация фенолов ⁽⁷⁾ увеличивается в последовательности $n\text{-хлорфенол} < n\text{-фторфенол} < n\text{-крезол}$ и что прочность самоассоциатов растет при переходе от этанола к трет.-бутанолу ⁽⁸⁾. Все эти данные приводят к выводу, что в рядах соединений, образующих водородные связи типа $\text{NH}\dots\text{N}$, $\text{SH}\dots\text{S}$, $\text{OH}\dots\text{O}$ и, вероятно, вообще «гомеквантовые» связи типа $\text{AH}\dots\text{A}'$ (где А и А' атомы элементов одного периода) изменение прочности водородной связи определяется, главным образом, изменением свойств электронодонора.

Напротив, можно думать, что в рядах соединений, ассоциированных посредством «гетероквантовых» связей типа $\text{AH}\dots\text{B}$ (где А и В атомы элементов различных периодов), изменение прочности ассоциатов будет определяться изменением свойств того из атомов, электроны которого, участвующие в образовании связи, характеризуются большим значением главного квантового числа. Так, в случае связи $\text{OH}\dots\text{S}$ изменение прочности ассоциатов должно определяться изменением электронодонорных свойств серы, а в случае связей $\text{PH}\dots\text{N}$ — изменением протонодонорных свойств фосфора. Это предположение основано на том, что с увеличением главного квантового числа связано резкое падение как протон-, так и электронодонорной способности атомов в водородной связи.

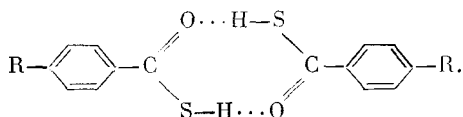
Последнее предположение находится в согласии с данными настоящей работы. Оно, кроме того, объясняет некоторые другие наблюдения. Так, смещение равновесия ⁽⁷⁾



выраво под влиянием электронодонорных заместителей диктуется увеличением устойчивости димеров



а смещение влево при введении электроноакцепторных заместителей — увеличением прочности ассоциатов



Следует подчеркнуть, что отмеченные закономерности в изменении прочности водородных связей, пока наблюдавшиеся только в случаях самоассоциации, относятся, по нашему мнению, и к ассоциации.

Автор благодарен И. П. Грагерову за обсуждение этой работы.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
2 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Погорелый, ТЭХ, 7, № 6, 841 (1971). ² Синтез органических препаратов, 4, 466 (1953). ³ I. Feeney, S. M. Walker, J. Chem. Soc. A, 1966, 1148. ⁴ В. К. Погорелый, И. П. Грагеров, ДАН, 186, 610 (1969). ⁵ Г. В. Сандул, В. С. Руц, В. Д. Походенко, ТЭХ, 7, № 5, 658 (1971). ⁶ S. H. Marcus, S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 88, 3719 (1966). ⁷ V. S. Griffiths, G. Socrates, J. Mol. Spectr., 21, 302 (1966). ⁸ С. Т. Иоффе, Ю. Н. Шейнкер, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1541, 1571.