

А. В. КАРЯКИН, Г. А. КРИВЕНЦОВА

ОЦЕНКА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ СПОСОБНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ И.-К. СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком А. И. Виноградовым 31 V 1972)

Реакции, протекающие с участием органических растворителей, зависят от способности последних к координации. Химическая классификация неводных растворителей в зависимости от наличия у них донорных или акцепторных свойств была предложена Гутманом ⁽¹⁾, который ввел количественную характеристику донорно-акцепторной способности растворителей — так называемое донорное число. Оно представляет собой взятую с обратным знаком величину энтальпии реакции присоединения молекулы растворителя к пентахлориду сурьмы. Метод универсален, удобен, однако не лишен недостатков. Он применим в тех случаях, когда компоненты реакции (стандартный акцептор и растворитель) взаимодействуют в соотношении 1 : 1, реакция протекает до конца и механизм реакции постоянен. Мы предлагаем способ оценки протонакцепторной способности органических растворителей относительно стандартного донора протона — воды. Он справедлив для соединений, способных к образованию водородных связей (координационных связей, осуществляемых с участием атома водорода). Для этой цели нами были изучены и.-к. спектры воды в растворах органических соединений, содержащих в качестве акцептора протонов N-, P-, O-атомы и NO₂-, PO-, SO-, CO-группы.

Для исследования использовались тройные системы вода — органический растворитель — CCl₄, соотношение концентраций для которых было 0,05 : 9,95 : 90,0 об. %. Органические соединения предварительно осушались цеолитами. Оценка энергии водородных связей воды по интегральной интенсивности затруднена вследствие того, что поглощение воды проявляется в виде широких и не до конца разрешенных полос. Поэтому энергию водородных связей мы определяли по смещению частот валентных колебаний воды. Расчет проводили с помощью соотношения, приведенного в работе ⁽²⁾. Средняя относительная ошибка определения энергии по этой формуле составляет 5 %, поэтому найденные значения энергии следует считать приближенными. И.-к. спектры записаны на спектрометре UR-10 в области валентных колебаний воды 3000—3800 см⁻¹.

В случае соединений, содержащих кислородные группировки, водородную связь образуют неподеленные электроны атома кислорода. Однако энергия связи с водой эфирной и карбонильной групп различна, что следует из сопоставления спектров воды, растворенной в диэтиловом эфире и ацетоне. Это можно объяснить изменением типа гибридизации атомных орбит кислорода. Увеличение доли s-характера связи сопровождается упрочнением химической связи. Как следует из наших расчетов ⁽³⁾, это также приводит к изменению прочности водородной связи типа O...H—O—H (от 3,4 до 2,5 ккал / связь).

Для изученных нами триэтил-, диэтил- и этиламина энергия водородной связи достаточно высока и лежит в пределах 5,7—5,9 ккал/связь. При переходе к пиридину полоса OH-колебаний воды, возмущенной водородной связью, смещается в высокочастотную область. Соответственно энергия H-связи уменьшается до 4,9 ккал/связь. Это является следствием того, что атом азота находится в сопряжении с ароматическим кольцом, что приво-

дит к изменению типа гибридизации атомных орбит атома азота. При sp^2 -гибридизации неподеленная пара электронов атома (в данном случае азота) имеет 33,3% S -характера (⁴), что сопровождается упрочнением химической связи. В молекуле ацетонитрила из 5 валентных электронов атома азота один участвует в образовании σ -связи, два — π -связи, а оставшиеся два являются n -электронами. В случае ацетонитрила происходит максимальное перекрывание орбиталей и, следовательно, дальнейшее увеличение вклада S -характера связи. Это сопровождается уменьшением энергии водородной связи с водой до 2,3 ккал/связь.

Аналогично была изучена донорно-акцепторная способность органических соединений, содержащих NO_2 -, SO - и PO -группы. Анализ результатов (³) позволяет заключить, что для соединений типа RSO , RPO , RNO_2 замена алкильных радикалов арильными сопровождается уменьшением (в ряде случаев незначительным) протоноакцепторной способности исследованных функциональных групп. Это можно объяснить индукционным эффектом ароматических радикалов, которые смещают электронное облако молекулы от протоноакцептора и поэтому снижают энергию связи $\text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{Y}$ ($\text{Y} = \text{NO}_2$, SO , PO).

Изменение прочности ассоциатов наблюдается также при изменении числа эфирных групп ($-\text{O}-$) в молекуле взаимодействующего с водой соединения. В качестве примера приведем трифеноксифосфин и трифенилфосфин (соответственно 5,8 и 4,6 ккал/связь). В случае трифенилфосфина фенильные радикалы действуют как акцепторы электронов и смещают электронное облако молекулы от атома фосфора. В состав же трифеноксифосфина входят, кроме того, атомы кислорода эфирных групп, которые обуславливают несколько меньшее смещение облака n -электронов атома P в сторону колец, и поэтому неподеленная пара электронов атома фосфора становится более подвижной. Если учесть, что прочность водородной связи зависит от степени лабильности неподеленной пары электронов атомов, образующих эту связь, а последняя зависит от степени участия электронного облака неподеленной пары атома P во взаимодействии с остальной частью системы, то становится очевидной роль n -электронов атомов кислорода эфирных групп. Участвуя во взаимодействии с другими n -и π -электронами системы, они изменяют электронную плотность на атоме — доноре электронов (в данном случае P).

В ряду соединений трибутилфосфат $\rightarrow$ трибутилфосфинат $\rightarrow$ трибутилфосфинокись и трифенилфосфат $\rightarrow$ трифенилфосфинокись уменьшается число атомов кислорода эфирных групп, что сопровождается изменением прочности водородной связи указанных соединений с водой (соответственно 4,0 $\rightarrow$ 4,8 $\rightarrow$ 5,0 и 3,0 $\rightarrow$ 4,7 ккал/связь). Энергия водородной связи, таким образом, чувствительна к присутствию в молекуле взаимодействующего с водой соединения атомов с неподеленными электронами. В то время как квантовомеханические методы расчета в большинстве случаев не учитывают наличия n -электронов, их взаимодействие с электронным облаком молекулы, метод расчета энергии водородной связи соединения с водой оказывается, несмотря на приближенность, не только полезным, но и необходимым в тех случаях, когда учет n -электронов обязателен.

Суммируя изложенное, можно заключить, что величина энергии H -связи реагирует на изменение степени гибридизации орбиталей протоноакцептора, на присутствие ароматических колец, изменение числа электрофильных атомов кислорода эфирных групп, следовательно, является показателем электронодонорной способности соединений. В связи с этим мы провели сопоставление величины энергии H -связи с другими параметрами, также характеризующими электронодонорные свойства. К таким параметрам относится, в частности, экстракционная способность.

Соединения, являющиеся бутил- и бутоксизамещенными фосфорной кислоты — $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$; $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{PO}$; $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{PO}$ и $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}$, были неоднократно опробованы в качестве реагентов при

экстракции нитрозонитрата рутения и азотной кислоты ⁽⁵⁾, уранилнитрата и Pu^{VI} , Pu^{IV} ⁽⁶⁾. Во всех случаях отмечался рост экстракционной способности в ряду фосфат — фосфонат — фосфинат — фосфиноксид. В той же последовательности возрастает энергия водородной связи экстрагента с водой ⁽³⁾. А между логарифмом коэффициента распределения при экстракции уранилнитрата фосфорорганическими реагентами и логарифмом энергии Н-связи $\text{P}=\text{O}\dots\text{H}-\text{O}-\text{H}$ существует линейная зависимость (рис. 1).

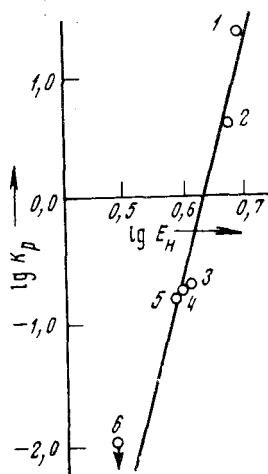


Рис. 1

Рис. 1. Корреляционная зависимость между коэффициентом распределения при экстракции уранилнитрата фосфорорганическими реагентами и энергией их Н-связи с водой для соединений: 1 — $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}$; 2 — $(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PO}$; 3 — $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$; 4 — $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{PO}$; 5 — $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$; 6 — $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$

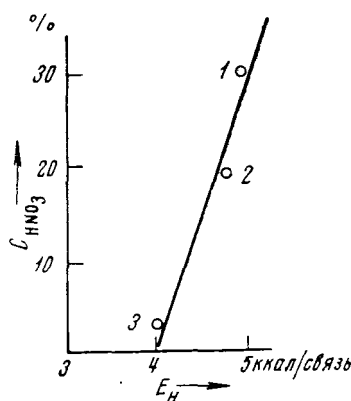


Рис. 2

Рис. 2. Корреляционная зависимость между процентом перехода в органическую фазу азотной кислоты при извлечении фосфорорганическими реагентами и энергией Н-связи экстрагентов с водой: 1 — ТБФО; 2 — ДБЭФ; 3 — ТБФ

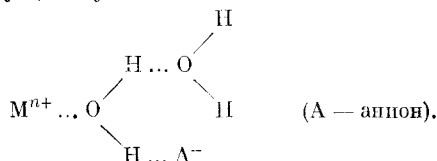
Аналогично корреляционная зависимость имеет место между количеством азотной кислоты, переходящей в экстрагент ⁽⁵⁾, и энергией Н-связи экилфосфорных реагентов с водой (рис. 2). Так как зависимость построена для трех точек, ее следует считать приближенной. Однако ценность ее заключается в том, что она указывает на возможность симбатных изменений и, кроме того, подтверждает наличие прямой пропорциональной зависимости между энергией водородной связи с водой и параметром, характеризующим степень извлечения экстрагируемого элемента.

Проведенные для фосфорорганических реагентов рассуждения настолько общие, что могут быть применены и к соединениям других классов. Установленное соответствие между коэффициентом распределения и энергией водородных связей экстрагента с водой для класса фосфорсодержащих реагентов может представлять определенный интерес при выборе экстрагентов в пределах одного класса, а также при синтезе новых реагентов. Поскольку энергия Н-связи с водой служит показателем электронодонорной способности органических растворителей, мы провели сопоставление полученных нами значений энергии водородных связей с «донорной силой» (по Гутману) тех же растворителей (см. табл. 1). Между этими величинами существует прямая пропорциональная зависимость. Наличие корреляции свидетельствует о том, что предлагаемый нами метод оценки донорно-акцепторной способности органических соединений справедлив и может быть с успехом использован даже в тех случаях, когда метод Гутмана неприменим.

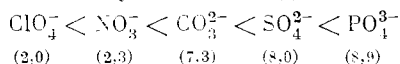
Таблица 1

Растворитель	$-\Delta H_D \cdot \text{SbCl}_5$, ккал/моль	E_H , ккал/связь	Растворитель	$-\Delta H_D \cdot \text{SbCl}_5$, ккал/моль	E_H , ккал/связь
Нитрометан	2,7	1,4	Диэтиловый эфир	19,2	3,4
Нитробензол	4,4	1,4	Триметилфосфат	23,0	3,7
Ацетонитрил	14,1	2,3	Трибутилфосфат	24,5	4,0
Ацетон	17,0	2,7	Диметилсульфоксид	29,8	4,3
			Пиридин	33,1	4,9

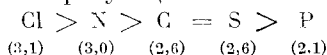
Одним из достоинств предлагаемого нами способа оценки донорно-акцепторной способности соединений является то, что он может быть применен не только к жидким неводным растворителям, но и к кристаллогидратам с различными анионами. Ранее ⁽³⁾ нами было показано, что в кристаллогидратах существуют комплексы типа



Таким образом, молекула воды образует по обоим ОН-связям неравноценные по прочности водородные связи. Энергия одной из них совпадает со значением энергии связи молекул воды друг с другом (4–5 ккал.). Другая же величина характеризует возмущающее действие на воду различных анионов. Энергия водородной связи типа вода — анион для изученных анионов изменяется в следующей последовательности:

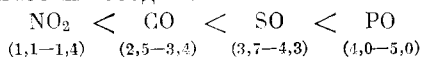


Следует заметить, что в такой же последовательности изменяется электроотрицательность анионообразующих элементов:



По Бацанову ⁽⁷⁾ уменьшение электроотрицательности этих элементов соответствует увеличению ионности Э—О-связи и, следовательно, увеличению эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода.

Аналогичная последовательность для функциональных групп установлена нами для органических соединений:



Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность оценки донорно-акцепторной способности как органических растворителей, так и кристаллогидратов путем определения энергии водородных связей, образуемых растворителем с водой или анионом с водой.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, М., 1971. ² Г. В. Юхневич, А. В. Карякин, ДАН, 156, 681 (1964). ³ А. В. Карякин, Г. А. Муратова, ЖФХ, 45, 1054 (1971); 42, 2735 (1968). ⁴ Е. Н. Цветков, Д. А. Бочвар, М. И. Кабачник, Теорет. и эксп. хим., 3, 3 (1967). ⁵ А. В. Николаев, Н. М. Синицын, ДАН, 127, 117 (1959); А. В. Николаев, С. М. Шубина, Н. М. Синицын, ДАН, 127, 578 (1959). ⁶ L. L. Burger, J. Phys. Chem., 62, 590 (1958). ⁷ С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Новосибирск, 1962.