

Е. В. ТИТОВ, В. М. БЕЛОБРОВ, В. И. ШУРПАЧ

## ПРОЧНОСТЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ —О—Н...В И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

(Представлено академиком О. А. Реутовым 16 III 1973)

Как известно, энтальпия водородной связи  $-\Delta H$  зависит от кислотно-основной силы взаимодействующих компонентов (<sup>1-4</sup>). Однако авторы многих работ (см., например, (<sup>5-17</sup>)) определяли  $-\Delta H$  в условиях, не обеспечивающих возможность корректного сопоставления полученных результатов (концентрированные растворы, бинарные системы). Поэтому найденные значения энтальпий в большинстве публикаций характеризуются, очевидно, не столько прочностью индивидуальной водородной связи —О—Н...В, сколько общей энергией взаимодействия компонентов в том числе и посредством сил универсального характера (<sup>18, 19</sup>).

В настоящей работе мы определили методом и.к. спектроскопии энтальпию водородной связи —О—Н...N в системах, образованных уксусной кислотой, фенолом и их замещенными, с одной стороны, и пиридином и его производными — с другой. Полученные величины  $-\Delta H$  сопоставлены с относительной кислотно-основной силой  $\Delta pK$  взаимодействующих компонентов\*. Значения  $-\Delta H$  находили из температурного хода констант образования комплекса состава 1:1. Аналитические концентрации кислот и оснований не превышали  $8 \cdot 10^{-3}$  мол/л. Соотношения концентраций взаимодействующих компонентов в системах выбирали, чтобы обеспечить преимущественное образование продуктов присоединения состава 1:1\*\*.

На рис. 1 приведена зависимость  $-\Delta H = f(\Delta pK)$  для карбоновых кислот. Она имеет сложный характер. На участке I этой зависимости расположены точки для систем, взаимодействие в которых осуществляется с помощью универсальных сил. Участок II соответствует взаимодействиям (7,0—9,2 ккал/моль на Н-связь), которые обычно называются собственно водородной связью (<sup>20</sup>). При повышении относительной кислотно-основной силы компонентов систем до  $\Delta pK = 4,2$ , доминирующим становится процесс перехода протона от молекулы кислоты к молекуле основания (участок III). Для начала этого процесса в среде  $CCl_4$  минимальной, по нашим данным, является величина  $-\Delta H$ , равная  $9,2 \pm 0,5$  ккал/моль на Н-связь\*\*\*.

На рис. 2 (прямая I) изображена зависимость  $-\Delta H = f(\Delta pK)$ , полученная нами для фенолов. В отличие от таковой для карбоновых кислот, эта корреляция является линейной на всем участке значений  $-\Delta H$  от 1,0 до 9,7 ккал/моль на Н-связь. Различия в характере зависимостей  $-\Delta H = f(\Delta pK)$  для карбоновых кислот и фенолов, которые отчетливо видны при сравнении рис. 1 и 2 (прямая I), по-видимому, являются отражением структурных различий этих классов кислот. Можно думать, что радикал  $SN_nCl_m$  в кислотах затрудняет наиболее благоприятную для образования Н-мостика ориентацию молекулы пиридина, которая становится возможной лишь при  $\Delta pK = -0,5$ . С таким предположением согласуются модели Стюарта-Бриглеба кислотно-основных комплексов этих соединений.

\*  $pK = pK_{\text{вн}} - pK_a$ .

\*\* Подробное изложение эксперимента будет опубликовано в Журнале теоретической и экспериментальной химии.

\*\*\* По (<sup>21</sup>) эта «пороговая» величина превышает 11 ккал/моль.

Зависимость  $II$  (рис. 2) построена по литературным данным (<sup>8-15</sup>) для  $-\Delta H$  комплексообразования алифатических спиртов и фенолов с различными основаниями. Легко видеть, что прямая  $II$  расположена выше и характеризуется меньшим наклоном, чем  $I$ . Это объясняется тем, что авторы (<sup>8-15</sup>) определяли энтальпии комплексообразования в бинарных смесях

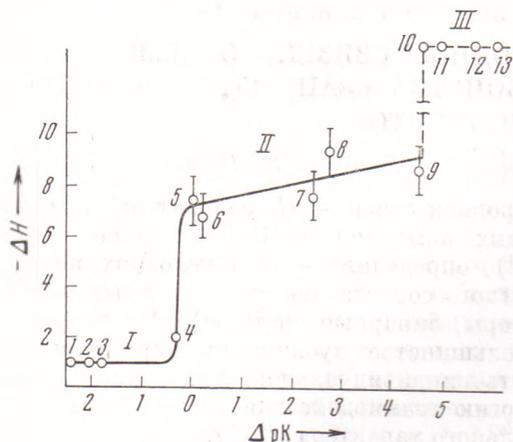


Рис. 1. Зависимость между  $-\Delta H$  и  $\Delta pK$  в Н-комплексах карбоновых кислот с пиридинами: 1 —  $Cl_3CCOOH + 2-Cl$ , 3- $NO_2 - Py$ ; 2 —  $ClCH_2COOH + 2-Cl - Py$ ; 3 —  $ClCH_2COOH + 3,5-Br_2 - Py$ ; 4 —  $Cl_2CH \cdot COOH + 3,5-Br_2 - Py$ ; 5 —  $Cl_3CCOOH + 2-Cl - Py$ ; 6 —  $Cl_3CCOOH + 3,5-Br_2 - Py$ ; 7 —  $ClCH_2COOH + Py$ ; 8 —  $CH_3 \cdot COOH + 2,4,6-(CH_3)_3 - Py$ ; 9 —  $ClCH_2COOH + 2,4,6-(CH_3)_3 - Py$ ; 10 —  $Cl_2CHCOOH + Py$ ; 11 —  $Cl_3CCOOH + Py$ ; 12 —  $Cl_2CHCOOH + 2,6-(CH_3)_2 - Py$ ; 13 —  $Cl_3CCOOH + 2,6(CH_3)_2 - Py$

взаимодействующих компонентов или же при многократном избытке одного из них в тройных системах. Опыт показывает, что разбавление бинарных растворов снижает  $-\Delta H$ . В системах фенола с диоксаном, диэтиловым эфиром и тетрагидрофураном (точки 27, 28 и 29) разбавление  $CCl_4$  уменьшает энтальпии взаимодействия на 1,0, 1,7 и 1,0 ккал/моль соответственно (<sup>13</sup>) (рис. 2). Об этом же свидетельствуют и результаты работ (<sup>16, 17</sup>), в которых определяли  $-\Delta H$  взаимодействия фенолов и алифатических спиртов с пиридинами при сравнительно невысоких концентрациях компонентов в  $CCl_4$  ( $0,5-5 \cdot 10^{-2}$  и  $1-7 \cdot 10^{-1}$  мол/л соответственно). Эти данные образуют зависимость, приведенную на рис. 2 ( $III$ ), которая расположена ниже  $II$  и характеризуется большим углом наклона, чем  $II$ .

Таким образом, представляется очевидным, что для корректного сопоставления величин  $-\Delta H$  совершенно необходимо, чтобы условия их определения были стандартизованы. Такими стандартными условиями являются, скорее всего, разбавленные растворы в инертных растворителях. Действительно, определение  $-\Delta H$  в бинарных смесях дает некоторую величину, включающую в себя как энтальпию индивидуальной Н-связи, так и сумму универсальных взаимодействий молекул компонентов. В случае же избытка одного из компонентов возможны различия в характере взаимодействия, приводящие к образованию комплекса сложного строения. В пользу того, что различия в значениях  $-\Delta H$  обязаны условиям определения и растут по мере уменьшения относительной кислотно-основной силы взаимодействующих компонентов, говорит сравнение зависимостей  $I$  и  $II$  на рис. 2. В отличие от (<sup>9, 14</sup>) (точки 35 и 22), энтальпии индивидуальной Н-связи  $-O-H \dots O=C-n$ -хлорфенола и фенола с  $N,N$ -диметилформамидом и ацетоном уменьшаются до  $\sim 1$  ккал/моль на Н-связь, т.е. до уровня энергий универсальных взаимодействий компонентов.

Сопоставление прямых  $I$ ,  $II$  и  $III$  (рис. 2) показывает, что область универсальных взаимодействий (если определять  $-\Delta H$  при низких концентрациях в инертном растворителе) является существенно более широкой, чем это следует из данных работ (<sup>8-17</sup>), простираясь вплоть до значений  $\Delta pK \approx -9,0$ . И лишь дальнейший рост кислотно-основной силы взаимодействующих компонентов обеспечивает условия для преимущественного образования комплексов посредством Н-связи. Видно также различие между областями, обусловленными силами универсального характера и Н-связью, являющейся специфическим видом межмолекулярного взаимодействия (<sup>22</sup>).

При упрочнении водородной связи различия в значениях энтальпии существенно уменьшаются и все три прямые на рис. 2 пересекаются в одной точке с координатами:  $-\Delta H = 9,7 \pm 0,1$  ккал/моль и  $\Delta pK = 4,2$ , т.е.

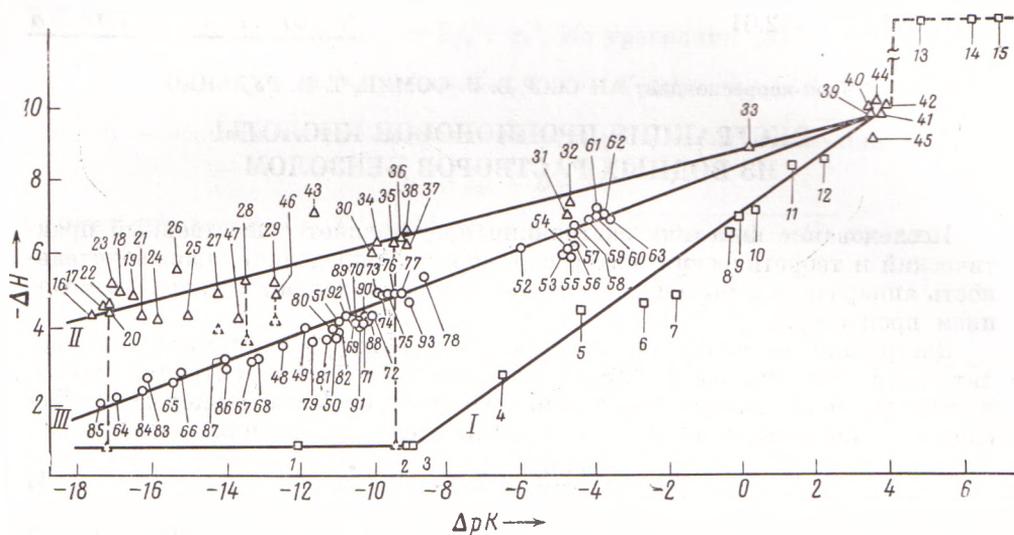


Рис. 2. Зависимость между  $-\Delta H$  и  $\Delta pK$  в Н-комплексах фенолов и алифатических спиртов с различными основаниями: I — 4-Cl — Ph + 2-Cl, 3-NO<sub>2</sub> — Py; 2 — Ph + 2-Cl — Py; 3 — Ph + 3,5-Br<sub>2</sub> — Py; 4 — 4-NO<sub>2</sub> — Ph + 2-Cl — Py; 5 — 3,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> — Ph + 3,5-Br<sub>2</sub> — Py; 6 — 4-Cl — Ph + 2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — Py; 7 — 4-NO<sub>2</sub> — Ph + Py; 8 — 4-NO<sub>2</sub> — Ph + 2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — Py; 9 — 3,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> — Ph + Py; 10 — 4-NO<sub>2</sub> — Ph + 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> — Py; 11 — 3,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> — Ph + 2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — Py; 12 — 3,4-(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> — Ph + 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> — Py; 13 — 2,4,6-(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> — Ph + Py; 14 — 2,4,6-(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> — Ph + 2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — Py; 15 — 2,4,6-(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> — Ph + 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> — Py. I —  $-\Delta H = 7,14 + 0,703\Delta pK$ ; II —  $-\Delta H = 8,68 + 0,237\Delta pK$ ; III —  $-\Delta H = 8,38 + 0,383\Delta pK$ . Точки 16—21 по (8); 22—33 по (13—15); 34—38 по (9); 39—42 по (10); 43—45 по (11); 46, 47 по (12); 48—63 по (16); 64—93 по (17)

в точке, где, как уже отмечалось для карбоновых кислот, существенным становится процесс перехода протона. Таким образом, полученная зависимость I (рис. 2)  $-\Delta H = f(\Delta pK)$  отчетливо определяет область существования индивидуальной водородной связи, ограниченную интервалами значений  $-\Delta H = 1,0-9,6 \pm 0,2$  ккал/моль на Н-связь и  $\Delta pK = -9,0-4,2$ .

Донецкое отделение физико-органической химии  
Института физической химии им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук УССР

Поступило  
12 III 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. L. Johnson, K. A. Rumon, J. Phys. Chem., **69**, 74 (1965).
- <sup>2</sup> T. Jasiniski, A. Modro, Roczniki Chem., **41**, 2115 (1967).
- <sup>3</sup> J. W. Smith, M. C. Vitoria, J. Chem. Soc. A, **1968**, 2468.
- <sup>4</sup> А. Хон, ЖФХ, **45**, 960 (1971).
- <sup>5</sup> S. S. Barton, J. P. Kraft et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans., Part II, **339** (1972).
- <sup>6</sup> M.-L. Lin, R. M. Scott, J. Phys. Chem., **76**, 587 (1972).
- <sup>7</sup> И. С. Перельгин, Т. Ф. Ахунов, Оптика и спектроскопия, **30**, 679 (1971).
- <sup>8</sup> H. Kelm, H.-D. Brauer, Zs. Phys. Chem. (BRD), **78**, 225 (1972).
- <sup>9</sup> В. С. Плюгин, С. М. Петров, Сборн. Теория растворов, Алма-Ата, 1971, стр. 338.
- <sup>10</sup> D. Jannakoudas, J. Mountzias, Zs. Naturforsch., **23b**, 1303 (1968).
- <sup>11</sup> R. A. Hudson, R. M. Scott, S. W. Vinogradov, Spectrochim. acta, **26A**, 337 (1970).
- <sup>12</sup> T. J. V. Findlay, A. D. Kidman, Austral. J. Chem., **18**, 521 (1965).
- <sup>13</sup> А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, Журн. прикл. спектроскоп., **6**, 492 (1967).
- <sup>14</sup> А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, там же, **6**, 501 (1967).
- <sup>15</sup> А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, там же, **10**, 290 (1969); **11**, 828 (1969).
- <sup>16</sup> D. Neerincx, L. Lamberts, Bull. Soc. chim. Belg., **75**, 473 (1966).
- <sup>17</sup> Н.-Н. Реркампс, F. M. A. Kerim, Spectrochim. acta, **24A**, 2071 (1968).
- <sup>18</sup> Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, **8**, 777 (1960).
- <sup>19</sup> Н. Г. Бахшиев, Б. С. Непорент, там же, **16**, 351 (1964).
- <sup>20</sup> Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, М., 1964, стр. 189.
- <sup>21</sup> А. А. Машковский, С. Е. Одинокоев, ДАН, **204**, 1165 (1972).
- <sup>22</sup> Н. Д. Соколов, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, **17**, 209 (1972).