

УДК 543.544.25+541.65

ХИМИЯ

А. Е. ЕРМОШКИН, В. А. КУЗНЕЦОВ, А. Н. ЕГОРОВ, А. И. ЕГОРОЧКИН,
Г. Н. БОРТНИКОВ, Я. И. ЯШИН

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ В ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 28 XI 1975)

В газо-адсорбционной хроматографии в ряде работ параметры удерживания на адсорбентах различной химической природы сопоставляют на качественной основе со свойствами заместителей в бензольном кольце (¹⁻⁴). Однако вопрос о детальном выяснении взаимосвязи между термодинамикой адсорбции и электронным строением молекул производных бензола еще далек от окончательного разрешения.

Как известно (⁵), в зависимости от природы заместителя в бензольном кольце величина π -электронной плотности (т. е. величина отрицательного заряда) на кольце заметно изменяется. Изменение заряда на кольце может быть охарактеризовано количественно константами типа σ -констант Гаммета и зарегистрировано спектроскопическими методами. С другой стороны, изменение π -электронной плотности на бензольном кольце должно существенным образом влиять на термодинамику адсорбции производных бензола на адсорбентах, несущих положительные заряды на поверхности. Поэтому целью настоящей работы явилось совместное применение хроматографических и спектроскопических методов исследования для изучения электронных и пространственных эффектов при взаимодействии производных бензола с положительно заряженной поверхностью адсорбентов в хроматографии.

Все исследования проводили на хроматографе для физико-химических исследований «Цвет-Иб» с детектором по теплопроводности. Длина колонки 100 см, внутренний диаметр 3 мм. Гидроксированный силохром готовили из товарного силохрома С-80 (ВТУ 34-16-71, удельная поверхность 80 м²/г, средний размер пор 500 Å, насыпной вес 0,34 г/см³, зернение 0,25-0,35 мм) кипячением его в дистиллированной воде в течение 3 суток с последующей сушкой при 120°С и продувкой в колонке в течение 5-6 час. Газ-носитель — гелий. Дозатор — микрошприц на 10 мкл. В качестве адсорбента нами использован гидроксированный силохром С-80. Наличие гидроксильных групп приводит к тому, что поверхность этого адсорбента имеет сосредоточенные положительные заряды. Изученные соединения приведены в табл. 1. Количественной оценкой величины межмолекулярного взаимодействия служили величины — $\Delta\bar{U}$ при адсорбции.

Качественное рассмотрение данных, представленных в табл. 1, показывает, что значения — $\Delta\bar{U}$ возрастают при повышении электронодонорных свойств заместителей, вводимых в бензольное кольцо. Эта закономерность отчетливо проявляется при последовательном введении в молекулу бензола одной, двух, трех, четырех и шести метильных групп (переход от соединения № 2 к №№ 5, 7, 8, 9, 10); при переходе от бензола к моноалкилбензолам (переход от соединения № 2 к №№ 5, 6, 13, 15). Однако рассмотренные качественные соображения не передают деталей электронного влияния заместителей, вводимых в кольцо. Электронные эффекты заместителей в бензольном кольце в основном (о.с.) и ионно-возбужден-

ном (в.с.) электронном состоянии ранее были детально изучены методами и.к. и у.-ф. спектроскопии (⁶⁻¹⁰). Для обоснования физического смысла корреляции между хроматографическими данными и результатами спектроскопических исследований производных бензола рассмотрим некоторые выводы спектроскопических исследований.

При изучении производных бензола в о.с. может быть применен метод и.к. спектроскопии (¹⁰). Рассматриваются величины $\Delta\nu$, которые представляют собой сдвиг частоты валентного колебания связи О—Н фенола при образовании им межмолекулярной водородной связи типа О—Н...л с производными бензола, являющимися л-основаниями. Значения $\Delta\nu$

Таблица 1

Дифференциальные молярные изменения внутренней энергии $-\overline{\Delta U}$ при адсорбции на гидроксильированном силихроме, частоты переноса заряда $\nu_{пз}$ и величины $\Delta\nu$ в спектрах изученных соединений

№№ п.п.	Соединение	$-\overline{\Delta U}$, кДж/моль	$\nu_{пз}$ (°), см ⁻¹	$\Delta\nu$ (°), см ⁻¹	№№ п.п.	Соединение	$-\overline{\Delta U}$, кДж/моль	$\nu_{пз}$ (°), см ⁻¹	$\Delta\nu$ (°), см ⁻¹
1	C ₆ H ₅ F	41,2	27 800	30	10	C ₆ (CH ₃) ₆	65,5	18 500	106
2	C ₆ H ₆	40,7	24 650	58	11	C ₆ H ₅ OCH ₃	57,1	19 650	62
3	C ₆ H ₅ Cl	43,3	26 400	35	12	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	58,4	19 900	52
4	C ₆ H ₅ Br	45,8	25 400	38	13	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂	52,1	24 130	58
5	C ₆ H ₅ CH ₃	44,5	24 650	58	14	C ₆ H ₅ SiH(CH ₃) ₂	53,8	24 650	50
6	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	49,1	24 250	58	15	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₃	55,9	24 000	61
7	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	49,6	23 370	69	16	C ₆ H ₅ J	48,7	22 300	39
8	1,3,5-C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	54,2	21 700	78	17	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	48,77	21 300	51
9	1,2,4,5-C ₆ H ₂ (CH ₃) ₄	58,8	20 800	85					

являются мерой прочности водородной связи и отражают изменение л-электронной плотности на бензольном кольце под влиянием заместителей в о.с.

Изучение производных бензола в в.с. можно проводить по электронным спектрам поглощения их комплексов с переносом заряда (КПЗ) с тетрацианэтиленом. В КПЗ ароматическое соединение выступает в качестве л-донора электронов (Д), а тетрацианэтилен — в качестве л-акцептора (А). При образовании КПЗ Д и А образуют мезомерную структуру: Д,А ↔ Д⁺А⁻ со значительным переносом электрона от Д к А в в.с. Для рассматриваемых нами слабых л,л-комплексов о.с. является преимущественно незаряженной структурой, а в.с. — структурой с переносом заряда (т. е. ионным). Переход из о. с. в в.с. приводит к появлению в электронном спектре КПЗ полосы переноса заряда, положение $\nu_{пз}$ который зависит от природы заместителей в бензольном кольце. Таким образом, если значения $\Delta\nu$ отражают влияние заместителей в о.с., то значения $\nu_{пз}$ характеризуют это влияние в в.с.

Для дальнейшего существенно, что при изучении КПЗ под возбужденным состоянием понимается такое состояние молекулы Д, при котором на ней имеется значительный положительный заряд. Наличие положительного заряда приводит к увеличению степени сопряжения с бензольным кольцом заместителей, обладающих положительным эффектом сопряжения (+М) (?).

Рассмотрим теперь взаимосвязь между хроматографическими (величины — $\overline{\Delta U}$) и спектроскопическими (величины $\Delta\nu$ и $\nu_{пз}$) данными.

На рис. 1а представлена зависимость между величинами — $\overline{\Delta U}$ и $\Delta\nu$. Данная зависимость имеет достаточно сложный характер. Это свидетельствует о том, что на величины — $\overline{\Delta U}$ влияют не только электронные эффекты в о.с. (характеризуемые значениями $\Delta\nu$), а несколько факторов. Между величинами — $\overline{\Delta U}$ и $\nu_{пз}$ наблюдается несколько лучшая корреляция (рис. 1б). Но и в этом случае точки для всех соединений не описы-

ваются единым корреляционным соотношением. Тем не менее табл. 1 и рис. 16 указывают на наличие следующей тенденции. При увеличении электронной плотности на ароматическом кольце изменение внутренней энергии при адсорбции на гидроксильированном силихроме ($-\Delta\bar{U}$) возрастает. Величину электронной плотности на кольце в в.с., как ясно из вышеизложенного, характеризуют значения $\nu_{\text{пз}}$. При повышении под влиянием заместителей электронной плотности на кольце значения $\nu_{\text{пз}}$ уменьшаются, а при понижении — возрастают (⁷⁻⁹). Таким образом, наблюдаются элементы формальной аналогии между механизмом взаимодействия производных бензола с поверхностью адсорбента С-80 и механизмом донорно-акцепторного межмолекулярного взаимодействия этих производных

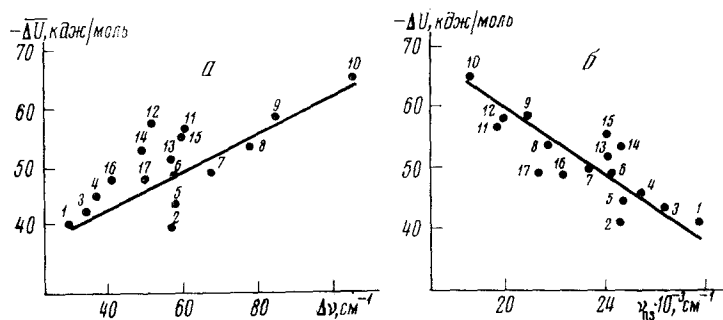


Рис. 1. Зависимость $-\Delta\bar{U}$ от $\Delta\nu$ (а) и $\nu_{\text{пз}}$ (б) (нумерация точек соответствует нумерации соединений в табл. 1)

с тетрацианэтиленом. Вместе с тем между этими механизмами имеются и существенные отличия. Если в комплексах донорно-акцепторного типа стерические факторы не играют заметной роли (¹¹), то в газо-адсорбционной хроматографии вклад этих факторов значителен (³). Кроме того межмолекулярное взаимодействие производных бензола с тетрацианэтиленом происходит почти с полным переносом электрона на тетрацианэтилен. Как уже отмечалось выше, возникновение положительного заряда на ароматическом кольце стимулирует увеличение эффектов сопряжения некоторых заместителей с кольцом. Влияние этого увеличения на значения $-\Delta\bar{U}$ существенно меньше, чем на значения $\nu_{\text{пз}}$. На основании этого можно ожидать, что линейная зависимость между величинами $-\Delta\bar{U}$ и $\nu_{\text{пз}}$ должна выполняться только для тех соединений, в которых, во-первых, не происходит увеличения эффектов сопряжения при переходе от основного состояния к возбужденному и, во-вторых, стерические эффекты заместителей не играют существенной роли или остаются в пределах ряда соединений неизменными. К таким соединениям, по-видимому, можно отнести соединения №№ 1–10 (табл. 1). Величины $-\Delta\bar{U}$ и $\nu_{\text{пз}}$ для этих соединений связаны линейной зависимостью:

$$-\Delta\bar{U} = 115,6 - 2,78 \cdot 10^{-3} \nu_{\text{пз}} \quad (1)$$

(метод наименьших квадратов, коэффициент корреляции $r=0,98$).

Точки, отвечающие соединениям №№ 13–15, отклоняются от прямой (1) в сторону больших значений $-\Delta\bar{U}$. Эти соединения содержат заместители сравнительно большого объема (изопропильная, диметилсилильная, третичнобутильная группы). Наличие таких заместителей повышает роль неспецифических взаимодействий в соединениях №№ 13–15 по сравнению с соединениями №№ 1–10, что приводит к увеличению значений $-\Delta\bar{U}$ в соединениях №№ 13–15.

Точки, отвечающие соединениям №№ 11, 16, 17 отклоняются от прямой (1) в сторону меньших значений $-\Delta\bar{U}$. Эти соединения содержат в качестве заместителей метокси- и винильную группу, а также иод. Эти замести-

тели вступают в p, π - и π, π -сопряжение с бензольным кольцом в основном состоянии, а в возбужденном состоянии (наличие положительного заряда на кольце при изучении спектров КПЗ) эффекты сопряжения возрастают.

Как показано ранее (⁷), в галогенбензолах возрастание p, π -сопряжения наиболее выражено для подбензола. При повышении роли эффектов сопряжения значения $\nu_{\pi\pi}$ уменьшаются.

Как показано выше, адсорбция производных бензола на поверхности адсорбента С-80 если и приводит к увеличению эффектов сопряжения, то это должно вызывать значительно меньшие изменения $-\Delta\bar{U}$ по сравнению с большими изменениями $\nu_{\pi\pi}$. Поэтому отклонения точек, отвечающих соединениям №№ 11, 16, 17, от прямой (1) связаны главным образом с аномально низкими значениями $\nu_{\pi\pi}$ в этих соединениях. Однако не исключено, что отклонения точек №№ 11, 16, 17 от прямой (1) связаны с влиянием еще одного фактора. Этим фактором является более значительное неспецифическое взаимодействие в соединениях №№ 11, 16, 17, имеющих заместители большого объема или разветвленные заместители, по сравнению с соединениями №№ 1–10 (прямая (1)). Возрастание вклада неспецифических взаимодействий приводит к увеличению значений $-\Delta\bar{U}$. Поэтому отклонения точек, отвечающих соединениям №№ 11, 16, 17, от прямой (1) в общем невелики. Характерно в этой связи, что точка № 12, соответствующая дифенилу, практически расположена на прямой (1). Таким образом, два фактора, вызывающих отклонения от прямой (1) в сторону малых значений $-\Delta\bar{U}$, частично компенсируют друг друга. Ранее показано, что для соединений, в которых эффекты сопряжения при образовании КПЗ не возрастают, наблюдается линейная зависимость между значениями $\Delta\nu$ и $\nu_{\pi\pi}$. Значения $\Delta\nu$ и $\nu_{\pi\pi}$ в соединениях №№ 1–10 также связаны линейной зависимостью:

$$\Delta\nu = 257 - 8,1 \cdot 10^{-3} \nu_{\pi\pi} \quad (r=0,99). \quad (2)$$

Некоторые отличия параметров уравнения (2) от уравнения, приведенного в работе (⁷), связаны с тем, что уравнение (2) выведено для заметно меньшего числа соединений. Совместное решение уравнений (1) и (2) дает

$$-\Delta\bar{U} = 27,2 + 0,34\Delta\nu. \quad (3)$$

Таким образом, следует ожидать, что для соединений №№ 1–10 должна существовать линейная зависимость между величинами $-\Delta\bar{U}$ и $\Delta\nu$ (рис. 1).

В соединениях №№ 11–17 содержатся заместители, которые увеличивают степень сопряжения с кольцом при адсорбции, а также в большей мере, чем соединения №№ 1–10, способны к неспецифическим взаимодействиям с поверхностью адсорбента. Поэтому значения $-\Delta\bar{U}$ для соединений №№ 11–17 должны быть завышенными по сравнению с ожидаемыми на основании уравнения (3). Эксперимент подтверждает это (рис. 1).

Итак, сопоставление хроматографических и спектроскопических данных позволяет проводить оценку относительной способности производных бензола к специфическим и неспецифическим взаимодействиям с положительно заряженной поверхностью адсорбента С-80.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
28 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. N. Gvozdevitch, A. V. Kiselev, Ya. I. Yashin, *Chromatographia*, v. 6, 179 (1973).
- ² N. K. Bebris, A. V. Kiselev et al., *Chromatographia*, v. 4, 93 (1971).
- ³ A. V. Kiselev, Ya. I. Yashin, *Gas Adsorption. Chromatography*, N. Y., 1969.
- ⁴ G. N. Bortnikov, N. S. Vyazankin et al., *Chromatographia*, v. 4, 14 (1971).
- ⁵ К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, М., 1973.
- ⁶ В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1880.
- ⁷ В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин и др., ДАН, т. 216, 812 (1974).
- ⁸ В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин, Г. А. Разуваев, Журн. прикл. спектроскоп., т. 22, 952 (1975).
- ⁹ В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин и др., ЖОХ, т. 45, 2739 (1975).
- ¹⁰ А. Н. Егорочкин, Н. С. Вязанкин и др., ЖОХ, т. 42, 904 (1972).
- ¹¹ R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 72, 600 (1950).