

# ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ И АКЦЕПТОРНЫЕ ФУНКЦИИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ И МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## VII.\* КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ХЛОРНИТРОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ТРИМЕТИЛФОСФАТОМ В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ ПРИ 298.15 К

*И. В. Мартынов, В. П. Соловьев, Л. В. Говоркова,  
А. И. Юртанов, О. А. Раевский*

В последнее время для оценки энтальпий взаимодействия и реакционной способности веществ используются эмпирические электронодонорные и протондонорные параметры атомов и функциональных групп молекул [2-6]. Метод ИК спектроскопии позволяет быстро и достоверно надежно определять эти параметры в ряду родственных соединений. В частности, этим методом были оценены протондонорные параметры С—Н групп ряда эфиров хлорнитроуксусной кислоты [7], разнообразные химические превращения и физиологическая активность которых обеспечивается их полифункциональностью и СН-кислотностью [8-10]. В настоящей работе методом растворной калориметрии изучено взаимодействие этилового эфира хлорнитроуксусной кислоты (I) с триметилфосфатом (II) в четыреххлористом углероде при 298.15 К. Полученные результаты позволили рассчитать термодинамические характеристики водородной связи  $\text{EtOC(O)C(Cl)(NO}_2\text{)H}\cdots\text{OP(ONH}_3\text{)}_3$  и значение протондонорного фактора ( $E_1$ ) СН группы эфира (I). Экспериментальные результаты по изучению взаимодействия соединений (I) и (II) представлены в таблице, где  $Q_{\text{эксн.}}$  — тепловой эффект взаимодействия реагентов в растворе объемом  $V$  4.00 мл,  $c_1^0$  и  $c_{II}^0$  — исходные (аналитические) концентрации веществ (I) и (II).

Теплоты взаимодействия этилового эфира хлорнитроуксусной кислоты (I) с триметилфосфатом (II) в  $\text{CCl}_4$  при 298.15 К

$c_1^0$ , моль/л	$c_{II}^0$ , моль/л	$Q_{\text{эксн.}}$ , Дж	$c_1^0$ , моль/л	$c_{II}^0$ , моль/л	$Q_{\text{эксн.}}$ , Дж
0.01861	0.003184	0.0114	0.02280	0.2700	0.523
0.03750	0.003184	0.0171	0.02975	0.2700	0.668
0.01861	0.007311	0.0241	0.03984	0.4374	1.030
0.03750	0.007311	0.0523	0.02975	1.0160	1.094
0.01067	0.2351	0.204	0.03984	0.5374	1.188
0.01816	0.1502	0.310	0.03984	0.6504	1.226
0.01186	0.4374	0.315	0.03984	0.6504	1.230
0.01186	0.4374	0.329	0.05034	0.4374	1.403
0.01186	0.5374	0.373	0.05034	0.6504	1.679
0.01816	0.2351	0.389			

Заместители Cl,  $\text{NO}_2$  и  $\text{COOEt}$  у атома углерода поляризуют связь С—Н в соединении (I) [7], поэтому в среде  $\text{CCl}_4$  между эфиром (I) и основанием (II) образуется водородная связь (равновесие 1). Кроме того, эфир (I) может быть самоассоциирован за счет связей С—Н $\cdots$ X, где X = С=О,  $\text{NO}_2$  или Cl (равновесие 2). Искомые энтальпии  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ , логарифмы констант равновесий (1) и (2)  $\log K_1$  и  $\log K_2$  определяли по методу наименьших квадратов (МНК), минимизируя функционал (1):

$$\sum_{i=1}^N \{Q_{\text{эксн.}, i} - [\Delta H_1 c_{1, i} V_i - \Delta H_2 (c_{2n, i} - c_{2k, i}) V_i]\}^2. \quad (1)$$

\* Сообщение VI см. [1].

Здесь  $N$  — число экспериментальных теплот  $Q_{\text{эксп.}, i}$  (см. таблицу),  $c_{1_2, i}$  — равновесная концентрация ассоциата эфира (I) с фосфатом (II),  $c_{2_{н.}, i}$  и  $c_{2_{к.}, i}$  — равновесные концентрации самоассоциированного (димеризованного) эфира (I) до и после его взаимодействия с веществом (II). Минимизация функционала выполнялась на ЭВМ Nord-10 с помощью программ EQ [11], EVOLV [12] и FLEXI [13] на языке ФОРТРАН. Получены следующие термодинамические характеристики водородной связи эфира (I) с фосфатом (II):  $\Delta H_1 = -11.54 \pm 0.53$  кДж/моль,  $\log K_1 = -0.562 \pm 0.063$ ,  $\Delta G_1 = -3.21 \pm 0.36$  кДж/моль,  $\Delta S_1 = -27.9 \pm 2.1$  Дж/(моль·К). Определить  $\Delta H_2$  и  $\log K_2$  не удалось, так как вклад члена  $\Delta H_2 (c_{2_{н.}, i} - c_{2_{к.}, i})$  находится в пределах точности калориметрических измерений, которая составила в среднем 3.8 %. Однако величины  $\Delta H_2$  и  $\log K_2$  удалось оценить исходя из теплот разбавления растворов эфира (I) четыреххлористым углеродом. Теплоту разбавления  $Q_{\text{разб.}}$  можно выразить через энтальпию  $\Delta H_2$ , равновесную концентрацию самоассоциированного вещества (I)  $c_{н.}$  и объем раствора  $V_{н.}$  до разбавления и равновесную концентрацию самоассоциированного вещества (I)  $c_{к.}$  и объем раствора  $V_{к.}$  после разбавления:

$$Q_{\text{разб.}} \approx \Delta H_2 c_{к.} V_{к.} - \Delta H_2 c_{н.} V_{н.}, \quad (2)$$

предполагая, что теплота разбавления неассоциированного вещества (I) равна нулю при концентрациях менее 0.05 моль/л. Используя программу ZEROIN [14], концентрации  $c_{н.}, i$  и  $c_{к.}, i$ , соответствующие теплоте  $Q_{\text{разб.}, i}$  ( $i=1, 2, \dots, N$ ;  $N=7$ ), выражались через начальные концентрации эфира (I) и логарифм константы  $\log K_2$ , затем уравнение (2) решалось по МНК с помощью программы EVOLV. Оцененная таким способом энтальпия самоассоциации  $\Delta H_2$  эфира (I) составила  $-3.74$  кДж/моль, а логарифм константы  $\log K_2$  составил 0.52. Согласно данным работы [4], энтальпия взаимодействия соединений (I) и (II) может быть выражена через произведение электроноакцепторного фактора  $E_I$  эфира (I) и донорного фактора  $E_{II}$  фосфата (II):

$$\Delta H_1 = \Delta H_{11} E_I E_{II}, \quad (3)$$

где при 298 К в среде  $\text{CCl}_4$   $\Delta H_{11} = -22.2$  кДж/моль. Подставляя в уравнение (3) величины  $E_{II} = 1.04$  [15] и  $\Delta H_1 = -11.54$  кДж/моль, определяем  $E_I = -0.50$ . Эта величина сопоставима с величинами электроноакцепторных факторов воды ( $E = -0.55$ ), спиртов ( $E \leq -0.58$ ) и аминов ( $E \leq -0.15$ ) [2], т. е. протонодонорная способность «кислой» СН группы эфира (I) в 1.5 раза больше, чем у хлороформа [2], и сравнима с протонодонорной способностью функциональных групп спиртов, аминов и воды.

Полученное значение  $E_I$  эфира (I) согласуется с величиной  $E_I = -0.4$ , определенной из спектроскопических данных по изучению взаимодействия эфира (I) с диметилсульфоксидом- $d_6$  в среде  $\text{CCl}_4$  [7]. В этом случае завышение фактора  $E_I$  может быть связано с некорректностью переноса формулы  $\Delta H = -\sqrt{1.75 \Delta \nu}$  кДж/моль [16], справедливой для колебаний  $\nu_{\text{OH}}$  в области  $3600 \text{ см}^{-1}$ , на область  $3000 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ ). Здесь  $\Delta H$  — энтальпия водородной связи,  $\Delta \nu$  — изменение частоты колебаний  $\nu_{\text{CH}}$  при образовании водородной связи.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чистоту реагентов контролировали методом ГЖХ на приборе ЛХМ 8МД-5 с детектором по теплопроводности на колонке  $3 \times 3000$  мм из нержавеющей стали, наполненной Chromosorb G-AW, пропитанным OV-101 1 мас%, при температурах 450–525 К с использованием гелия в качестве газа-носителя.

Теплоты реакций измеряли на калориметрах ДАК-1-1А и ЛКВ-2107/112 по методике реакции растворов реагентов. При изучении реакций в растворах необходимо смешивать жидкости, в то время как калориметр

ДАК-1-1А приспособлен главным образом для исследования процессов растворения твердых веществ в жидкостях (максимальный объем раствора 5.5 мл). В связи с этим из нескольких проверенных методик смешения жидкостей на калориметре ДАК-1-1А по минимальному и воспроизводимому тепловому эффекту перемешивания была выбрана методика, предусматривающая заливку растворов в коаксиальные цилиндрические ампулы, а их смешение производилось вращением калориметра на 180° вокруг горизонтальной оси так, что ампулы несколько раз опрокидывались, пока продолжалась реакция. В этом случае общий объем жидкостей составлял 3 мл, а тепловой эффект смешения растворов в отсутствие реакции (механический вклад) не превышал 0.002 Дж. Тепловые эффекты разбавления реагентов учитывались автоматически при разбавлении одного из них растворителем в калориметрической ячейке сравнения при проведении реакции, а также измерялись в отдельных опытах по разбавлению исходных растворов чистым растворителем.

Четыреххлористый углерод, квалификации ХЧ осушали в течение 100 ч предварительно прокаленными при 600 К молекулярными ситами 3 Å, декантировали от сит и перегоняли над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Этиловый эфир хлорнитроуксусной кислоты получали по методике, изложенной в работе [17]. Для измерений использовался триметилфосфат фирмы Fluka с содержанием основного вещества более 97 мас%. Оба вещества перегоняли в вакууме непосредственно перед калориметрическими измерениями.

### Выводы

1. На основе калориметрических измерений взаимодействия этилового эфира хлорнитроуксусной кислоты с триметилфосфатом в среде CCl<sub>4</sub> при 298 К показано, что с сильными электронодонорами указанный эфир способен образовывать водородную связь с участием протона СН-группы.

2. Протонодонорная способность «кислой» связи С—Н эфира является в 1.5 раза более высокой, чем у хлороформа и по своей величине сопоставима с протонодонорной способностью функциональных групп спиртов, аминов и воды.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Валеева Т. Г., Левин Я. А., Раевский О. А. — ЖОХ, 1985, т. 55, с. 1590—1593.
- [2] Иогансен А. В. — ТЭХ, 1971, т. 7, с. 302—311.
- [3] Kroeger M. K., Drago R. S. — J. Am. Chem. Soc., 1981, vol. 103, p. 3250—3262.
- [4] Раевский О. А., Новиков В. П. — Хим.-фарм. ж., 1982, с. 583—587.
- [5] Мартынов И. В., Раевский О. А. — Докл. АН СССР, 1982, т. 265, с. 664—667.
- [6] Раевский О. А., Григорьев В. Ю., Соловьев В. П. — Хим.-фарм. ж., 1984, с. 578—582.
- [7] Раевский О. А., Ченская Т. Б., Юртанов А. И., Дегтярев А. Н., Мартынов И. В. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 885—891.
- [8] Мартынов И. В., Завельский В. О., Коваленко С. В., Юртанов А. И. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1029—1033.
- [9] Мартынов И. В., Стоянова Е. В., Юртанов А. И. — ЖОрХ, 1982, т. 18, с. 1849—1852.
- [10] Позорель В. К., Вишнякова Т. Б. — Усп. хим., 1984, т. 53, с. 1985—1987.
- [11] Новиков В. П., Раевский О. А. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 1336—1341.
- [12] Incerti S., Zirilli F., Parisi V. — Computer J., 1981, vol. 24, p. 87—91.
- [13] Хим.мельблау Д. М. Прикладное нелинейное программирование. — М.: Мир, 1975, с. 448—468.
- [14] Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. — М.: Мир, 1980, с. 177—183.
- [15] Раевский О. А., Гилязов М. М., Левин Я. А. — ЖОХ, 1983, т. 53, с. 1720—1724.
- [16] Раевский О. А., Гилязов М. М., Левин Я. А. — ЖОХ, 1983, т. 53, с. 563—567.
- [17] Мартынов И. В., Кругляк Ю. Л., Макаров С. П. — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 3382—3384.