

О.А. РАЕВСКИЙ, В.Ю. ГРИГОРЬЕВ, В.П. СОЛОВЬЕВ,  
член-корреспондент АН СССР И.В. МАРТЫНОВ

### ЭЛЕКТРООАКЦЕПТОРНЫЕ ЭНТРОПИЙНЫЕ ФАКТОРЫ ФЕНОЛОВ

Важнейшими количественными характеристиками Н-связей можно считать термодинамические величины, такие как энтальпия ( $\Delta H$ ) и энтропия ( $\Delta S$ ). Для равновесных систем сюда следует отнести также константу равновесия ( $K$ ), связанную с  $\Delta H$  и  $\Delta S$  соотношением

$$(1) \quad -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S,$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

В последнее десятилетие опубликовано около тысячи работ, связанных с количественной оценкой указанных термодинамических характеристик Н-комплексов. Это позволило разработать достаточно надежные схемы расчета значений энтальпии Н-связывания самых разнообразных электронодонорных и акцепторных молекул. Так, в предыдущей публикации [1] нами рассчитаны электроноакцепторные энтальпийные факторы ( $E_i$ ) 53 фенолов, что дает возможность при знании значений электронодонорных энтальпийных факторов ( $E_j$ ) оснований производить неэкспериментальную оценку значений  $\Delta H$  их взаимодействия.

Иная ситуация с расчетами значений  $\Delta S$ . Существующие до настоящего времени подходы к расчету  $\Delta S$  основываются на предположении о взаимосвязи величин  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Для донорно-акцепторных и, в частности, Н-комплексов типична ситуация, когда  $\Delta H$  и  $\Delta S$  являются отрицательными. При этом значительные изменения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  подчас не влекут за собой существенного изменения констант равновесия. Связывают это явление со взаимной компенсацией  $\Delta H$  и  $\Delta S$  (предполагается, что чем прочнее межмолекулярная связь, тем больше степеней свободы теряет система, т.е. меньше энтропия). С этой позиции несомненный интерес представляет публикация [2], в которой установлена линейная корреляция между  $\Delta H$  и  $\Delta S$  в широком ряду разнообразных донорно-акцепторных комплексов. По мнению других авторов, параллелизм  $\Delta H$  и  $\Delta S$  свойствен только узким рядам комплексов с родственными электронодонорными и акцепторными партнерами и не сохраняется при использовании разнообразных кислот и оснований [3].

Наличие большого массива термодинамических данных по комплексообразованию фенолов, использованных в [1] для нахождения значений электроноакцепторных энтальпийных факторов ( $E_i$ ), позволило поставить задачу разработки простых схем расчета и энтропии. Следует сразу отметить, что попытка использования выведенного в [2] уравнения для оценки  $\Delta S$  комплексообразования фенолов по известному значению  $\Delta H$  оказалась неудачной. Представляется, что это является следствием того, что, хотя "компенсационный" эффект между  $\Delta H$  и  $\Delta S$  действительно свойствен всем донорноакцепторным комплексам, степень этой компенсации определяется структурными особенностями конкретных партнеров по взаимодействию.

Выведенное нами уравнение взаимосвязи между  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для всех обсужденных комплексов с разнообразными основаниями имеет вид

$$(2) \quad \Delta H = -8,48 + 0,309 \Delta S \quad (n = 804, R = 0,785, SD = 5,35).$$

Низкий коэффициент корреляции, обеспечивающий только ~65% правильного предсказания, позволяет предполагать не столько очевидную взаимосвязь между  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , сколько тенденцию к этому. Не улучшает ситуацию и отбор систем в одном

Таблица 1

Электронакцепторные энтропийные факторы ( $O_i$ ) фенолов,  $CCl_4$ , 298 К



Заместитель	$O_i$	$SD$	Число систем	Заместитель	$O_i$	$SD$	Число систем
4-H	1,00	—	128	3,5-Cl <sub>2</sub>	1,04	0,01	49
2-Me	0,72	0,05	10	3,4,5-Cl <sub>3</sub>	1,12	0,02	32
2- <i>s</i> -Bu	0,88	0,05	12	Соед.: 2-нафтол	1,08	0,04	8
2-Cl	0,85	0,03	20	2,6-( <i>i</i> -Pr) <sub>2</sub>	0,74	0,02	14
2-MeO	0,66	0,03	30	2,6-( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub>	0,76	0,02	28
3-Cl	1,00	0,02	23	2,3-Cl <sub>2</sub>	0,78	0,06	5
3-Me	0,81	0,06	31	2,4-Cl <sub>2</sub>	0,87	0,04	12
3-F	0,99	0,04	9	2-Me, 6- <i>t</i> -Bu	0,93	0,03	11
3-NO <sub>2</sub>	1,05	0,02	29	2,6-Me <sub>2</sub>	0,70	0,02	32
3-OH	0,99	—	2	2,5-Cl <sub>2</sub>	0,85	0,03	19
3-Br	0,99	0,01	18	2,6-Cl <sub>2</sub>	0,95	0,04	20
4-Me	0,99	—	128	2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,90	0,10	5
4- <i>s</i> -Bu	1,04	—	128	2,4,6-( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub>	0,90	0,04	7

4- <i>t</i> -Bu	0,90	0,03	16	2,6-Ad <sub>2</sub> , 4- <i>t</i> -Bu	0,86	—	2
4-F	0,97	0,01	40	2,6-Ph <sub>2</sub> , 4-NO <sub>2</sub>	1,42	0,06	15
	0,93	—	128	2,6-(4-Me-Ph) <sub>2</sub> , 4-NO <sub>2</sub>	1,17	0,05	15
4-Cl	0,98	—	128	2,6-(2,6-Me <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> , 4-NO <sub>2</sub>	1,19	0,05	14
4-Br	0,97	—	128	2,6-(4- <i>t</i> -Bu-Ph) <sub>2</sub> , 4-NO <sub>2</sub>	1,16	0,05	15
4-I	0,95	—	128	2,6-(2-Me-Ph) <sub>2</sub> , 4-NO <sub>2</sub>	1,18	0,07	15
4-MeO	1,06	—	128	2,3,4-Cl <sub>3</sub>	0,83	0,06	5
4-Ac	0,91	—	128	2,3,6-Cl <sub>3</sub>	0,91	0,04	21
Соед.: 1-нафтол	1,12	—	128	2,4,5-Cl <sub>3</sub>	0,89	0,03	29
4-CN	0,92	—	128	2,4,6-Cl <sub>3</sub>	0,89	0,03	21
4-NO <sub>2</sub>	0,93	—	128	2,3,4,6-Cl <sub>4</sub>	0,91	0,04	21
3,4-Me <sub>2</sub>	0,93	0,02	44	2,3,4,5,6-F <sub>5</sub>	0,79	0,02	15
3,4-Cl <sub>2</sub>	1,04	0,01	42	2,3,4,5,6-Cl <sub>5</sub>	0,82	0,03	38
				2,3,4,5,6-Br <sub>5</sub>	0,80	0,02	16

---

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и рассчитанных с использованием факторов  $E_i$  и  $O_i$  термодинамических характеристик водородной связи фенолов с органическими основаниями (электронодонорами) в  $\text{CCl}_4$  при 298 К

Система	$-\Delta H$ , кДж/моль		$-\Delta S$ , Дж/(моль · К)		$\lg K$ (л/моль)	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH} + $ 	24,2	27,2	65,7	71,7	0,808	1,021
$2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH} + $ 	24,5	23,4	69,7	67,2	0,652	0,590
$4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{Ph}_2\text{SO}_2$	14,9	14,9	32,5	31,4	0,913	0,973
$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{Ph}_2\text{SO}_2$	15,7	14,5	34,8	31,4	0,933	0,902
$4\text{-IC}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{Ph}_2\text{SO}_2$	16,8	18,0	31,2	34,9	1,313	1,332
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{PhSO}_2\text{Me}_2$	17,1	15,7	38,4	32,6	0,990	1,049
$4\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{PhSO}_2\text{NMe}_2$	20,5	20,1	35,3	32,2	1,748	1,836
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{PhSO}_2\text{Me}_2$	21,0	21,5	35,7	34,9	1,814	1,938
1-нафтол + $\text{Ph}_3\text{PO}$	32,7	30,0	53,9	43,8	2,913	2,965
2-нафтол + $\text{Ph}_3\text{PO}$	31,7	32,2	51,9	49,2	2,860	3,061

и том же растворителе. Так, для всех комплексов фенолов в  $\text{CCl}_4$

$$(3) \quad \Delta H = -10,91 + 0,264\Delta S \quad (n = 411, R = 0,558, SD = 5,50).$$

На характер взаимосвязи  $\Delta H$  и  $\Delta S$  существенное влияние оказывает природа заместителя в фенолах. Об этом свидетельствует различие уравнений для комплексов фенола:

$$(4) \quad \Delta H = -11,52 + 0,239\Delta S \quad (n = 183, R = 0,772, SD = 4,65);$$

комплексов 4-Cl-фенола:

$$(5) \quad \Delta H = -11,70 + 0,268\Delta S \quad (n = 57, R = 0,854, SD = 4,59);$$

комплексов 4-Me-фенола:

$$(6) \quad \Delta H = -7,12 + 0,343\Delta S \quad (n = 40, R = 0,879, SD = 3,79);$$

комплексов 2-Me-фенола:

$$(7) \quad \Delta H = -3,58 + 0,382\Delta S \quad (n = 10, R = 0,947, SD = 2,38).$$

Все сказанное выше свидетельствует о том, что изменение энтропии Н-связывания фенолов является следствием не только "компенсационного" эффекта, но и структурных особенностей партнеров по взаимодействию. Поэтому путь расчета  $\Delta S$  из корреляции величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  не в состоянии обеспечить корректные результаты. Нужны принципиально иные подходы.

Для решения этого вопроса в настоящей работе проверена возможность применения в прямом виде правила факторов [3] по отношению к энтропии. В таком подходе мы предположили, что энтропия каждого из рассматриваемых Н-комплексов пропорциональна произведению двух чисел: электроноакцепторного энтропий-

ного фактора кислоты ( $O_i$ ) и электронодонорного энтропийного фактора основания ( $O_j$ ):

$$(8) \quad \Delta S_{ij} = \Delta S_{11} O_i O_j,$$

где  $\Delta S_{11}$  — коэффициент пропорциональности.

Для количественной оценки значений  $O_i$ ,  $O_j$  и  $\Delta S_{11}$  нами отобраны данные по значениям энтропии комплексообразования в  $\text{CCl}_4$  12 фенолов (4-Н, Ме, втор.-Бу, F, Cl, Br, I, MeO, C(O)CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CN-фенолы и 1-нафтол) с наиболее распространенными основаниями (анизол; N,N-диметилацетамид; 1-метил-2-пирролидинон; дигидро-2 (3Н)-тиофенон; 1-метил-2,5-пирролидиндион; 1,3-диметилаурацил; гексаметилфосфотриамид; диметилсульфоксид; N,N-диметилметансульфинамид; дифенилсульфоксид; N,N-диметилбензолсульфинамид; N-метилметансульфонамид; N,N-диметилметансульфонамид; 2-диметиламино-3,3-диметил-1-азирин; пиридин; 1-метил-2-пирролидинтион. На основе этих данных составлены 128 нелинейных уравнений вида (1), где в качестве 27 неизвестных фигурировали величина  $\Delta S_{11}$ , значение  $O_i$  11 фенолов (для незамещенного фенола принято, что  $O_i = -1,00$ ) и значения  $O_j$  15 оснований. Задача решена на ЭВМ "Nord-10" по методике, описанной в [1]. Для остальных имеющихся в массиве данных фенолов оценка значений  $O_i$  произведена аналогично [1].

Результаты по определению значений  $O_i$  53 фенолов представлены в табл. 1. Рассчитанное значение  $\Delta S_{11} = -59,6$  Дж/моль · К. Величины  $O_i$  меняются для изученных фенолов в пределах от  $-0,66$  до  $-1,42$ . При сопоставлении значений  $O_i$  и  $E_i$  фенолов обнаруживается некоторая тенденция в симбатном изменении этих параметров, но определенной взаимосвязи не наблюдается, поэтому целесообразно рассматривать энтропийные и энтальпийные факторы отдельно.

Поскольку мы располагали и данными по комплексообразованию 8 фенолов (4-Н, Ме, *t*-Бу, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub> и 3-Ме-фенолы) с 13 основаниями (ацетон; ацетофенон; N,N-диметилацетамид; тетраметилмочевина;  $\beta$ -диметиламинопропиофенон; 3-диметиламино-1-фенил-2-пропен-1-он; 1,2-диметилимидазол; пиридин; 2-метилпиридин; 3-метилпиридин; 4-метилпиридин; N,N-диметил-4-пиридиламин, триэтиламин) в бензоле упомянутая схема расчета использована для оценки значений  $O_i$  и  $\Delta S_{11}$  в этом растворителе. Решение этой задачи привело к получению следующих значений  $O_i$  в бензоле: для 3-Ме-фенола  $-0,83$  (в  $\text{CCl}_4$   $-0,81$ ); 4-Ме-фенола  $-0,91$  ( $-0,99$ ); для 4-*t*-Бу-фенола  $-0,95$  ( $-0,90$ ); для 4-F-фенола  $-0,99$  ( $-0,97$ ); для 4-Cl-фенола  $-1,14$  ( $-0,98$ ); для 4-Br-фенола  $-0,99$  ( $-0,97$ ) и для 4-NO<sub>2</sub>-фенола  $-1,10$  ( $-0,93$ ). Значение  $\Delta S_{11}$  в бензоле равно  $-54,9$  Дж/моль · К (в  $\text{CCl}_4$   $-59,6$  Дж/моль · К). Эти результаты позволяют предполагать, что правило факторов по отношению к энтропии справедливо в различных средах.

Полученные в работе [1] набор энтальпийных факторов фенолов и в настоящей работе набор энтропийных факторов этих же соединений позволяют производить расчет величин  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и  $\lg K$  Н-связывания этих электроноакцепторных молекул с различными электронодонорными молекулами в любом сочетании. Для подтверждения этого положения в данной работе произведена оценка термодинамических величин систем, которые не включены в массив, на основе которого рассчитаны значения  $E_i$  и  $O_i$ . Расчет производился следующим образом. Используя известные значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  взаимодействия одного фенола и факторы  $E_i$  и  $O_i$  этого фенола, оценивались факторы  $E_j$  и  $O_j$  основания. Затем рассчитывали величины  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\lg K$  взаимодействия этого основания с другим фенолом, используя известные его факторы и рассчитанные факторы основания.

Результаты таких оценок представлены в табл. 2. В целом, несмотря на то, что оценка  $E_j$  и  $O_j$  оснований произведена на основе значений  $\Delta H$  и  $\Delta S$  только одного комплекса, согласие рассчитанных и экспериментальных характеристик но-

вых систем вполне удовлетворительно. Это свидетельствует о возможности использования энтальпийных и энтропийных факторов для оценки термодинамических параметров Н-связывания фенолов с разнообразными основаниями. Нет принципиальных ограничений и для распространения правила факторов на расчет энтропии Н-связывания и других электроноакцепторных и электронодонорных соединений. Тем самым появляется возможность создания простой унифицированной эмпирической системы параметров для расчета термодинамических характеристик Н-связывания.

Институт физиологически активных веществ  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
21 VIII 1987

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Раевский О.А., Григорьев В.Ю., Соловьев В.П., Мартынов И.В. – ДАН, 1987, т. 298, №5.
2. Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н., Щербакова Э.С. – ЖОХ, 1970, т. 40, с. 183.
3. Иогансен А.В. – ТЭХ, 1971, т. 7, с. 302.