

ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ И АКЦЕПТОРНЫЕ ФУНКЦИИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ И МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XV.* ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МУЛЬТИПЛИКАТИВНОГО ПРАВИЛА ФАКТОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ ДИФТОРНИТРОАЦЕТАНИЛИДОВ С ФОСФОРИЛІРОВАННЫМИ ОКСИМАМИ

*В. Ю. Григорьев, В. П. Соловьев, О. А. Раевский, А. Н. Иванов,
В. Б. Соколов, И. В. Мартынов*

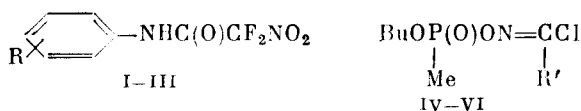
Исследование термодинамики водородной связи имеет большое теоретическое и практическое значение [2]. В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал по термодинамическим характеристикам Н-связи в инертных растворителях [3-5]. Но степень обобщения этих данных мала, а существующие теоретические методы связаны в основном с оценкой энергии и геометрических параметров водородной связи молекул в газовой фазе [6, 7]. Поэтому в настоящее время широко используются различные эмпирические и полумпирические схемы оценки термодинамических характеристик. Наибольшее внимание уделяется определению энтальпии Н-связи. При этом достаточное распространение получили различные параметрические уравнения [8, 9].

В предыдущих публикациях [5, 10, 11] действие правила факторов [9] было распространено нами не только на оценку энтальпии, но и энтропии межмолекулярного взаимодействия по типу водородной связи. Успешность этого подхода была продемонстрирована на примере комплексообразования большого количества фенолов с разнообразными органическими основаниями в среде CCl_4 и C_6H_6 . Нет ограничений принципиального характера и на использование мультипликативного подхода для определения свободной энергии образования Н-комплексов.

В настоящей работе проверена возможность применения мультипликативного правила факторов для расчета термодинамических функций водородной связи достаточно сложных по строению молекул дифторнитро-

* Сообщение XIV см. [1].

ацетанилидов (I—III) с фосфорилированными оксимами (IV—VI) в бензоле при 298 К.



R = 3-F (I), 4-Me (II), 4-NO₂ (III); R' = Me (IV), Et (V), Pr (VI).

В случае образования H-комплексов между электроноакцептором (*i*) и электронодонором (*j*) состава 1 : 1 с одним водородным мостиком зависимость энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса от элек-

ТАБЛИЦА 1

Термодинамические характеристики водородной связи дифторнитроацетанилидов с гексаметилфосфортриамидом и фосфорилированных оксимов с фенолом и энтальпийные, свободноэнергетические факторы функциональных групп соединений^a

№ электро- ноакцептора	№ электро- нодора	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль · К)	$-\Delta G$, кДж/моль	$-E_i$	$-E_j$	$-C_i$	C_j
I	VII	27.8	30.8	18.6	1.02	1.50	1.16	6.04
II	VII	29.5	47.8	15.2	1.09	1.50	0.95	6.04
III	VII	27.0	21.8	20.5	0.99	1.50	1.28	6.04
VIII	IV	18.6	25.5	11.0	1.00	1.03	1.00	4.15
VIII	V	18.8	30.4	9.73	1.00	1.04	1.00	3.67
VIII	VI	19.0	27.4	10.8	1.00	1.05	1.00	4.08
VIII	IX	18.1	51.8	2.65	1.00	1.00	1.00	1.00
VIII	VII	27.2	37.6	16.0	1.00	1.50	1.00	6.04

Примечание. а) Средние значения стандартных отклонений в серии измерений составили для ΔH , ΔS и ΔG соответственно: 1 кДж/моль, 4 Дж/(моль · К) и 0.6 кДж/моль. Комплексы состава 1 : 1, бензол, 298 К.

троноакцепторных и электронодонорных энтальпийных (E_i и E_j) и свободноэнергетических факторов (C_i и C_j) может быть выражена в форме уравнений (1—3).

$$\Delta H_{ij} = |\Delta H_{11}| E_i E_j \quad (1)$$

$$\Delta G_{ij} = |\Delta G_{11}| C_i C_j \quad (2)$$

$$\Delta S_{ij} = (|\Delta H_{11}| E_i E_j - |\Delta G_{11}| C_i C_j) / T \quad (3)$$

Здесь ΔH_{11} и ΔG_{11} — энтальпия и энергия Гиббса стандартного H-комплекса фенола (VIII) ($E_i = C_i = -1.00$) с диэтиловым эфиром (IX) ($E_j = C_j = 1.00$).

Для оценки электроноакцепторных функций группы N—H дифторнитроацетанилидов (I—III) и электронодонорных функций группы P=O фосфорилированных оксимов (IV—VI) методом калориметрического титрования были определены термодинамические характеристики взаимодействия соединений (I—III) с гексаметилфосфортриамидом (VII) и соединений (IV—VI) с фенолом в бензоле при 298 К, а также параметры H-связи фенола с диэтиловым эфиром и гексаметилфосфортриамидом (табл. 1). Эти результаты позволили с привлечением уравнений (1—3) рассчитать электроноакцепторные факторы соединений (I—III) и электронодонорные факторы веществ (IV—VI), которые также приведены в табл. 1.

Исходя из уравнений (1—3) и найденных значений факторов соединений (I—VI) были рассчитаны величины энтальпии, энтропии и свободной энергии водородной связи взаимодействия дифторнитроацетанилидов

(I—III) с фосфорилированными оксимами (IV—VI). Кроме того, указанные термодинамические величины были определены экспериментально методом калориметрического титрования. Эти характеристики вместе с расчетными данными приведены в табл. 2. В целом совпадение рассчитанных термодинамических параметров с экспериментальными находится в пределах экспериментальных погрешностей, что подтверждает полезность использования мультипликативного принципа расчета термодинамических функций водородной связи и для оценок электронодонорных и акцепторных факторов функциональных групп соединений.

ТАБЛИЦА 2

Экспериментальные и рассчитанные по уравнениям (1—3) термодинамические характеристики водородной связи дифторнитроацетанилидов с фосфорилированными оксимами^a

№ электроно-акцептора	№ электроно-донора	Экспериментальные значения			Рассчитанные значения		
		$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль · К)	$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль · К)	$-\Delta G$, кДж/моль
I	IV	19.5	23.6	12.4	19.0	20.8	12.8
II	IV	18.9	28.2	10.5	20.2	32.9	10.4
III	IV	18.9	17.1	13.8	18.5	14.8	14.1
I	V	19.5	23.1	12.6	19.2	26.5	11.3
II	V	19.4	31.6	9.98	20.4	37.4	9.24
III	V	18.9	18.3	13.5	18.7	21.1	12.4
I	VI	19.6	21.3	13.3	19.4	23.1	12.5
II	VI	19.8	29.5	11.0	20.6	34.5	10.3
III	VI	19.6	14.4	15.3	18.9	17.1	13.8

Примечание. а) Средние значения стандартных отклонений в серии измерений составили для ΔH , ΔS и ΔG соответственно: 1 кДж/моль, 4 Дж/(моль · К) и 0.6 кДж/моль. Комплексы состава 1 : 1, бензол, 298 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Теплоты реакций определяли методом калориметрического титрования на изотермических дифференциальных калориметрах ЛКВ-2107/112 и ДАК-1-1А. Общие концентрации титруемых веществ (протонодоноров) составляли 0.02 моль/л. Концентрации титрантов (электронодоноров) варьировали в пределах, обеспечивающих минимальные ошибки в определении констант равновесий K и энтальпий реакций ΔH [12]. Расчет K и ΔH , по данным калориметрического титрования, не отличается от изложенного ранее [1].

Бензол, фенол и гексаметилфосфортриамид использовали те же, что и в работе [1], диэтиловый эфир очищали по стандартной методике [13]. Сведения по синтезу и очистке дифторнитроацетанилидов приведены в публикации [1], синтез и очистка фосфорилированных оксимов описаны ранее [14, 15].

Авторы благодарят В. К. Бреля и М. В. Додонова за любезно предоставленные дифторнитроацетанилиды.

Выводы

Мультипликативный метод расчета термодинамических параметров водородной связи применим к взаимодействию достаточно сложных по строению молекул дифторнитроацетанилидов с фосфорилированными оксимами в бензоле.

Список литературы

- [1] Григорьев В. Ю., Соловьев В. П., Додонов М. В., Брель В. К., Мартынов И. В., Раевский О. А. // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 4. С. 846—851.
- [2] Межмолекулярное взаимодействие: от двухатомных молекул до биополимеров / Под ред. Б. Пюльмана. М.: Мир, 1981. 592 с.

- [3] *Погорелый В. К., Вишняков Т. Б.* // Усп. хим. 1984. Т. 53. Вып. 12. С. 1985—2006.
- [4] *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Перепелкова Т. И.* // Усп. хим. 1976. Т. 45. Вып. 9. С. 1568—1593.
- [5] *Раевский О. А., Соловьев В. П., Григорьев В. Ю.* // Деп. ВИНТИ. М., 1988. № 1001-В88.83 с. // РЖХим. 1988. 11 Б 3041 деп.
- [6] *Бульчев В. П., Соколов Н. Д.* Водородная связь / Под ред. Н. Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 10—29.
- [7] *Sprackman M. A.* // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85. N 11. P. 6587—6601.
- [8] *Kroeger M. K., Drago R. S.* // J. Am. Chem. Soc. 1981. Vol. 103. N 12. P. 3250—3262.
- [9] *Йогансен А. В.* // ТЭХ. 1971. Т. 7. № 3. С. 302—311.
- [10] *Раевский О. А., Григорьев В. Ю., Соловьев В. П., Мартынов И. В.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 5. С. 1166—1169.
- [11] *Раевский О. А., Григорьев В. Ю., Соловьев В. П., Мартынов И. В.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 6. С. 1433—1438.
- [12] *Deganleau D. A.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. Vol. 91. N 5. P. 4044—4049.
- [13] *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 440.
- [14] *Соколов В. Б., Иванов А. П., Епишина Т. А., Мартынов И. В.* // ЖОХ. 1987. Т. 57. Вып. 4. С. 952—953.
- [15] *Иванов А. Н., Епишина Т. А., Горева Т. В.* // Тезисы докладов VII республиканской конференции молодых ученых-химиков. Таллинн, 1987. М. 61.

Институт физиологически активных веществ
Академии наук СССР
Черноголовка

Поступило в Редакцию
15 августа 1988 г.