

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ — 1970 г.

ТОМ XXXIX

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.571.9 + 539.143.43 : 532.74.547.561.547.26

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИИ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ МЕТОДОМ ЯМР

(*А. И. Бродский, В. Д. Походенко и В. С. Куц*)

В статье рассматриваются и анализируются литературные данные по исследованию ассоциации спиртов и фенолов методом ЯМР.

Подробно описаны методики определения констант равновесия, теплот и энтропий образования ассоциатов указанных веществ как в инертных, так и в основных растворителях для различных типов равновесий.

Проанализировано влияние полярных и пространственных факторов заместителей в спиртах и фенолах на термодинамические характеристики образования самоассоциатов, а также их ассоциатов с полярными молекулами.

Библиография — 151 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	753
2. Самоассоциация	754
3. Ассоциация	762

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко применяется в структурных исследованиях, а также при изучении таких проблем, как изомерия, таутомерные равновесия, скорость реакции и др.¹⁻³. Важной областью применения этого метода является также исследование межмолекулярных взаимодействий и, в частности, процессов ассоциации в системах с водородными связями. Широкое использование метода ЯМР в этой области вызвано рядом его преимуществ по сравнению с традиционными методами исследования водородных связей, например, с инфракрасной спектроскопией. К ним, прежде всего, относятся сравнительная простота спектров ЯМР и довольно высокая чувствительность метода, позволяющая обнаружить сдвиги за счет образования водородных связей даже при относительно слабых взаимодействиях. Наличие частотной шкалы при измерениях ЯМР позволяет определять время жизни ассоциата, образованного водородными свя-

зями, или его границы. При образовании сильных внутримолекулярных водородных связей полоса группы OH в ИК-спектрах часто бывает настолько размытой, что ее очень трудно обнаружить. В отличие от этого, обнаружение таких связей в спектрах ЯМР не встречает трудностей, так как сигналы ЯМР в жидких образцах и растворах, как правило, достаточно узкие. Метод ЯМР позволяет исследовать водные растворы, изучение которых методом ИКС затруднено из-за непрозрачности воды как растворителя в соответствующих участках ИК-области спектра.

Многочисленные исследования процессов ассоциации методом ЯМР, предпринятые вслед за первыми работами^{4, 5}, показали, что общим свойством систем с межмолекулярными водородными связями является симбатное смещение протонного сигнала группы OH с температурой и с разбавлением. Исследования концентрационной и температурной зависимости сигнала ЯМР позволили получить обширный материал об особенностях водородных связей, найти степень ассоциации в различных системах, а также установить влияние полярных и пространственных факторов в молекулах на термодинамические характеристики образования ассоциатов.

Вопросы, связанные с применением метода ЯМР к исследованию систем с водородными связями, рассматриваются в ряде монографий и обзоров^{1–3, 6–12}. Однако в большинстве из них не отражено большое число исследований, выполненных за последние годы.

В настоящем обзоре рассмотрены результаты изучения методом ЯМР ассоциации спиртов и фенолов. В связи с этим кратко описаны способы определения констант равновесия и других термодинамических характеристик образования ассоциатов. Рассмотрены процессы самоассоциации спиртов и фенолов в инертных растворителях и их ассоциация с основаниями.

В статье не затрагиваются вопросы теории водородной связи, которые обсуждаются на современном уровне в ряде работ^{13–16}, а также природа и способы расчета химических сдвигов при ее образовании^{13, 17–24}.

II. САМОАССОЦИАЦИЯ

1. Константа равновесия самоассоциации

В чистых жидкостях, а также в растворах многих веществ в инертных растворителях возможно образование ассоциатов между молекулами одного сорта.

В отличие от других спектральных методов¹, в спектре ЯМР протона, образующего водородную связь, наблюдается один усредненный сигнал, химический сдвиг которого соответствует среднему экранированию для всех имеющихся состояний с учетом их статистического веса. Это связано с тем, что частота, с которой образуются и разрушаются водородные связи, на несколько порядков превышает частоту, на которой обычно наблюдают резонансное поглощение протонов^{25, 26}. Указанное свойство определяет некоторые особенности в методике нахождения параметров ассоциации — констант равновесия и термодинамических функций — на основании данных ЯМР.

Рассмотрим равновесие мономер — *n*-мер^{2, 27, 28}



Обозначим через *A*₀, *C* и *S* начальную концентрацию вещества *A*, равновесную концентрацию ассоциата и начальную концентрацию инертного растворителя, причем *A*₀+*S*=1; *n* — число мономерных молекул, вхо-

дящих в состав самоассоциатов. Тогда константа равновесия, выраженная в мольных долях⁻¹, равна

$$K = \frac{c [1 - (n - 1) c]^{n-1}}{(A_0 - n \cdot c)^n} \quad (I.2)$$

Величина химического сдвига усредненного сигнала τ при циклической ассоциации определяется выражением

$$\tau = \frac{n \cdot c}{A_0} \tau_n + \frac{(A_0 - n \cdot c)}{A_0} \tau_m = n \cdot \alpha \cdot \Delta \tau + \tau_m, \quad (I.3)$$

а для линейной ассоциации — выражением

$$\tau = \frac{(n - 1) c}{A_0} \tau_n + \frac{A_0 - (n - 1) c}{A_0} \tau_m = \alpha (n - 1) \cdot \Delta \tau + \tau_m, \quad (I.3^a)$$

где τ_m и τ_n — химические сдвиги протона в свободном и связанном водородной связью состояниях, τ — наблюдаемый химический сдвиг протона, $\alpha = \frac{c}{A_0}$ — степень самоассоциации, $\Delta \tau = \tau_n - \tau_m$.

Из уравнений (I.2), (I.3) и (I.3^a) видно, что, зная величины τ_m , τ_n и начальную концентрацию A_0 , можно найти степень ассоциации α и константу равновесия образования ассоциатов K . Однако нахождение точных значений τ_m и τ_n представляет сложную задачу. Трудности в определении первого из них связаны с недостаточной чувствительностью современных приборов ЯМР, что не позволяет проводить измерения при очень низких концентрациях, когда наиболее вероятно нахождение растворенного вещества в мономерном состоянии. Кроме того, даже при самых низких концентрациях нет уверенности в том, что данное вещество находится целиком в виде мономера (это касается, например, карбоновых кислот). Величина химического сдвига τ_n не может быть определена точно из-за присутствия в концентрированных растворах ассоциатов не только n -го, но и других порядков, а также возможного присутствия молекул, оставшихся неассоциированными. В силу этого, для определения параметров ассоциации по данным ЯМР обычно привлекают различные приближения.

Рассмотрим изменение химического сдвига в области низких концентраций растворенного вещества ($A_0 \rightarrow 0$). В точке $A_0 = 0$ наклон экстраполированной кривой концентрационной зависимости химического сдвига определяется выражениями:

для циклического ассоциата

$$\left(\frac{d\tau}{dA_0} \right)_{A_0 \rightarrow 0} = n \cdot \Delta \tau \cdot \left(\frac{d\alpha}{dA_0} \right)_{A_0 \rightarrow 0} \quad (I.4)$$

и для линейного ассоциата

$$\left(\frac{d\tau}{dA_0} \right)_{A_0 \rightarrow 0} = (n - 1) \cdot \Delta \tau \cdot \left(\frac{d\alpha}{dA_0} \right)_{A_0 \rightarrow 0} \quad (I.4^a)$$

Величина $\left(\frac{d\alpha}{dA_0} \right)_{A_0 \rightarrow 0}$ определяется дифференцированием уравнения (I.2) по A_0 . В работах²⁷⁻²⁹ было показано, что только в случае мономер-димерного равновесия ($n = 2$) величина $\left(\frac{d\alpha}{dA_0} \right)_{A_0 \rightarrow 0}$, а значит и угол наклона концентра-

ционной зависимости химического сдвига не равны нулю. При этом

$$\left(\frac{d\alpha}{dA_0} \right)_{A_0 \rightarrow 0} = K_2$$

Рассмотрение изменения химического сдвига при очень низких концентрациях ($A_0 \rightarrow 0$) не устраниет трудности в определении константы равновесия из-за сложности отыскания точного значения $\Delta\tau^{29}$, хотя и дает возможность установить тип ассоциации. Однако следует заметить, что не равный нулю угол наклона концентрационной зависимости химического сдвига в области малых концентраций наблюдается также и в случае ассоциации мономер + ($n-1$)-мер $\rightleftharpoons n$ -мер²⁸.

При средних и высоких концентрациях растворенного вещества, в отличие от области низких концентраций, наблюдается отступление концентрационной зависимости химического сдвига от линейного характера даже в случае мономер-димерного равновесия, что вытекает из совместного решения уравнений (I.2) и (I.3) или (I.2) и (I.3^a). Кроме этого, отклонение рассматриваемой зависимости от линейного характера связано также с существованием в растворе ассоциатов более высокого порядка, чем в области низких концентраций.

Для упрощения обычно принимают, что даже при высоких концентрациях в растворе существует только один тип ассоциации. В этом приближении совместное решение уравнений (I.2) и (I.3) при $|\tau_m| > |\tau_n|$ приводит к выражению¹²

$$\frac{\tau_m - \tau}{\tau_m - \tau_n} = n \cdot K \cdot A_0^{n-1} \left(\frac{\tau - \tau_n}{\tau_m - \tau_n} \right)^n. \quad (I.5)$$

Поскольку

$$\frac{\tau_m - \tau}{\tau_m - \tau_n} + \frac{\tau - \tau_n}{\tau_m - \tau_n} = 1,$$

выражение (I.5) можно привести к виду

$$\sqrt[n]{\frac{\tau_m - \tau}{A_0^{n-1}}} = \sqrt[n]{n \cdot K \cdot (\tau_m - \tau_n)} - \sqrt[n]{n \cdot K \cdot (\tau_m - \tau_n)^{1-n} \cdot (\tau_m - \tau)} \quad (I.6)$$

или

$$(\tau - \tau_n)^n \cdot A_0^{n-1} = (\tau_m - \tau_n)^n / n \cdot K - (\tau_m - \tau_n)^{n-1} \cdot (\tau - \tau_n) / n \cdot K \quad (I.6^a)$$

Уравнения (I.6) и (I.6^a) позволяют графически определить порядок ассоциации n , величину $\Delta\tau$ и константу равновесия. Точность нахождения двух последних величин по этому способу полностью определяется точностью в определении химического сдвига мономера τ_m или химического сдвига n -мера τ_n .

Зависимость химического сдвига от логарифма концентрации растворенного вещества обычно имеет точку перегиба^{12, 30-32}, причем ее положение определяется порядком ассоциации. Действительно, зная приближенные значения τ_m и τ_n и взяв вторую производную по логарифму концентрации от логарифмического представления выражения (I.5), получим для точки перегиба

$$n = \left(\frac{\tau_p - \tau_n}{\tau_m - \tau_p} \right)^2$$

где n — целочисленное значение порядка ассоциации, а τ_p — химический сдвиг в точке перегиба. Сочетая уравнение (1.5) с его логарифмическим представлением и производной последнего по логарифму концентрации, находим

$$\begin{aligned}\tau_m &= \tau_p + \frac{1}{\sqrt{n}-1} \left(\frac{d\tau}{d \ln A_0} \right)_p \\ \tau_n &= \tau_p - \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{n}-1} \left(\frac{d\tau}{d \ln A_0} \right)_p \\ \ln K &= (n-1)(-\ln A_0)_p - \frac{n+2}{2} \ln n.\end{aligned}\quad (I.7)$$

Описанный способ позволяет на основании приближенных значений τ_m и τ_n определить порядок ассоциации, а также вычислить величину константы равновесия и более точные значения τ_m и τ_n .

Если точка перегиба зависимости химического сдвига от логарифма концентрации лежит за пределами измеренных τ , то для определения параметров ассоциации обычно применяют сопоставление экспериментальных и рассчитанных на основании видоизмененного выражения (1.5) зависимостей химического сдвига τ для различных $n^{30,32}$. Следует отметить, что этот способ далеко не точен и зачастую приводит для одних и тех же систем к сильно отличным результатам³³.

Рассмотренные методы определения параметров ассоциации позволяют достаточно надежно найти лишь величину порядка ассоциации (n), тогда как значение константы равновесия вычисляется с меньшей точностью. Надежность вычисления констант равновесия можно существенно повысить, используя, например, линейный характер зависимости химического сдвига от степени ассоциации α . Определяя α из выражения (I.2) и подставляя его в (I.3), находим, что

$$\tau = n \cdot \alpha(K, A_0) \cdot \Delta\tau + \tau_m \quad (I.8)$$

Последовательно изменяя величину K в функции $\alpha(K, A_0)$, находят такое ее значение, при котором коэффициент корреляции линейного уравнения (I.8) будет максимальным. Этот метод имеет то преимущество, что для определения K нет необходимости в знании величин τ_m и $\Delta\tau$. Такой способ был использован в нашей работе³⁴ для определения констант равновесия мономер — димер при изучении ассоциации *бис- и трис-фенолов*.

В ряде работ^{35–37} было показано, что величины τ_m и $\Delta\tau$ практически не зависят от температуры. Это позволило по изменению угла наклона концентрационной зависимости химического сдвига с температурой, используя соотношение (I.4), определить теплоту образования димерных ассоциатов (ΔH)

$$\ln \left(\frac{d\tau}{d A_0} \right)_{A_0 \rightarrow 0} = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.} \quad (I.9)$$

В случае равновесия мономер — n -мер теплоту образования ассоциатов определяют либо из изменения с температурой положения точки перегиба в зависимости химического сдвига от логарифма концентрации (I.7), либо из температурной зависимости химического сдвига при данной концентрации³³. В этом случае сочетание уравнений (I.2) и

(I.3) с уравнением $RT\ln K = -\Delta H + \Delta ST$ приводит к выражению

$$\ln \left(\frac{\tau_m - \tau}{(\tau - \tau_n)^n} \right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.} \quad (\text{I.10})$$

В рассматриваемом приближении ΔH определяют, варьируя значение n таким образом, чтобы при данных τ_m и τ_n получить максимальную величину коэффициента корреляции линейного уравнения (I.10).

Существенным недостатком описанного метода является необходимость знания точных значений τ_m и τ_n , получить которые только из температурной зависимости практически невозможно. Более оправданным является нахождение этих величин из концентрационной зависимости с использованием их в дальнейшем совместно с данными по температурной зависимости химического сдвига при одной концентрации для определения влияния температуры на константу равновесия.

2. Спирты

При изучении самоассоциации алифатических спиртов: метилового, этилового, изопропилового и трет.-бутилового было найдено, что разность между химическим сдвигом мономерной и максимально ассоциированной форм (сдвиг за счет самоассоциации, $\Delta\tau$) составляет приблизительно одну величину порядка 5 м. д.^{35, 38}. Этот сдвиг настолько велик, что при максимальном разбавлении сигнал протона группы OH смещается в область полей, более сильных, чем те, в которых находится сигнал группы CH₃. Однако, несмотря на приблизительно равные для указанных спиртов значения $\Delta\tau$, степень их самоассоциации значительно падает от метанола к трет.-бутанолу^{39, 40}.

В ряде работ был исследован состав мультимеров, образующихся при самоассоциации алифатических спиртов. Так, сравнивая результаты измерений концентрационной зависимости $\tau_{\text{OH}}^{\text{OH}}$ метилового и трет.-бутилового спиртов с расчетными данными для равновесий мономер — димер, мономер — тример и мономер — тетramer, было найдено^{30, 41}, что метанол находится в растворе преимущественно в виде тетрамерных, а трет.-бутанол — тримерных ассоциатов. В противоположность этому, исследование концентрационной зависимости $\tau_{\text{OH}}^{\text{OH}}$ этанола в CCl₄ в области очень больших разведений показало⁴², что ассоциаты этого спирта имеют преимущественно димерный состав. Этот вывод согласуется с результатами исследования этих же авторов, выполненного методом ИК-спектроскопии⁴³. Допуская, что алифатические спирты в растворе находятся в виде димеров, с помощью метода ЯМР были определены значения теплоты образования ассоциата ΔH ³⁵, очень близкие к величинам, полученным методом ИКС⁴³. На димерную ассоциацию алифатических спиртов указывают также результаты исследования⁴⁴.

Детальное исследование состава ассоциатов спиртов и их термодинамических характеристик было проведено в работе³³. Исходя из того, что обычно для связи O—H...O величины ΔH находятся в пределах от 3 до 6 ккал/моль¹, авторы из данных температурной зависимости $\tau_{\text{OH}}^{\text{OH}}$ метилового, этилового и трет.-бутилового спиртов рассчитали значения теплоты образования для линейных и циклических димеров, тримеров и тетрамеров. Из найденных величин ΔH выбирали только те, которые лежали в интервале 3—6 ккал/моль. Полученные результаты позволили сделать вывод, что в случае метилового спирта в растворе существуют тетрамеры как линейные, так и циклические. Для этанола

возможны линейные и циклические тримеры и тетрамеры, а в случае *трет*.-бутилового спирта величина ΔH указывает на присутствие в растворе преимущественно циклических тримеров. В этой же работе сделан ряд критических замечаний относительно результатов, полученных в предыдущих исследованиях. Так, по мнению авторов³³, методом сравнения экспериментальных и рассчитанных для *n*-меров концентрационных зависимостей³⁰ не могут быть точно определены ни тип, ни параметры ассоциации. Этот метод может указать порядок ассоциации, преобладающий лишь при данной концентрации, что затрудняет сравнение результатов, полученных в разных работах. С другой стороны, следует подвергнуть сомнению вывод, полученный в⁴², о существовании в растворах спиртов мономер-димерного равновесия, так как это исследование выполнено при очень большом разведении. При более высоких концентрациях вполне возможно существование других типов *n*-меров.

Образование циклических тримеров *трет*.-бутанола объясняется^{33, 45} пространственным влиянием *трет*.-бутильных групп, препятствующим линейной ассоциации молекул. Кроме этого, некоторый вклад в указанную форму ассоциации может дать также специфическая стабильность образующегося шестичленного цикла. Следует отметить, что в работе⁴⁶ для раствора *трет*.-бутанола предполагается, кроме циклических ассоциатов, существование также незамкнутых цепочек ассоциированных молекул.

Из рассмотренных данных видно, что вопрос о составе ассоциатов алифатических спиртов в растворе еще далек от окончательного разрешения. Можно полагать, что при образовании водородных связей в растворе существуют различные формы межмолекулярной ассоциации. На это указывает ряд данных. Так⁴⁷, в ИК-спектре чистого метанола при низких температурах наблюдается ряд четко выраженных полос, которые, по мнению авторов этой работы, объясняются наличием различных типов ассоциатов: димерных, тримерных, тетрамерных и полимерных. К этому же выводу привели исследования разбавленных растворов CH_3OH при комнатной температуре⁴⁸. Рентгеноструктурный анализ растворов спиртов⁴⁹ показал, что при малых концентрациях существует мономер-димерное равновесие, а с повышением концентрации мультимерность ассоциатов возрастает.

В ряде работ было изучено влияние на самоассоциацию спирта введения атома галоида в его алкильную группу. Было показано, что самоассоциация уменьшается в ряду этанол > монохлорэтанол > дихлорэтанол > трихлорэтанол^{50–52}. Эти данные подтверждаются результатами исследования хлорированных этанолов методом ИКС⁵³. Сравнительное изучение этанола и трифторметанола привело к аналогичному выводу⁵⁴. Полученный экстраполяцией к бесконечному разведению химический сдвиг протона группы OH трифторметанола в мономерном состоянии находится в более слабых полях, чем у этанола, что связано с большей электроотрицательностью группы CF_3 , чем группы CH_3 . Меньший угол наклона концентрационной зависимости τ^{OH} при бесконечном разбавлении трифторметанола, чем у этанола, указывает на то, что степень ассоциации последнего в растворе выше.

Переход от пропилового к аллиловому и пропаргиловому спиртам показывает, что наличие двойной, а тем более тройной связи повышает степень самоассоциации спирта³⁹. По мнению авторов, этот эффект связан с увеличением кислотности протона группы OH и с уменьшением пространственных препятствий в ряду спиртов пропиловый > аллиловый > пропаргиловый.

В литературе имеется ряд сведений, большей частью качественного характера, полученных методом ЯМР, относительно степени ассоциации и природы образующихся мультимеров для различных спиртов^{55, 56}.

На основании того, что наклон концентрационной зависимости $\tau_{\text{OH}}^{\text{ON}}$ 2-метоксиэтанола не равен нулю, сделан вывод, что в растворе этого спирта существует равновесие мономер — линейный димер³³. Аналогичная ассоциация предполагается также для этил-3-пентанола-3⁵⁷, ряда производных 3-бутенола-1 и фенэтилового спирта⁵⁸.

По мере уменьшения концентрации диацетилового спирта в CCl_4 или C_6H_{12} сигнал протона группы OH смешается в область более сильных полей, то есть происходит разрушение самоассоциатов. Внутримолекулярные водородные связи между протоном гидроксильной группы и карбонильным кислородом при этом сохраняются⁵⁴. Наличие как меж-, так и внутримолекулярных водородных связей отмечено также для ряда диолов^{59–61} и замещенных этиленгликолов⁶², причем на образование водородных связей в последних сильное влияние оказывают стерические свойства соседних групп.

Химический сдвиг протона группы OH ряда замещенных 2-оксибензофенонов мало чувствителен к изменению концентрации, но он изменяется приблизительно на 10 g^{-1} при повышении температуры от -25 до $+80^\circ$ ⁶³. Это свидетельствует о наличии у исследованных соединений сильных внутримолекулярных водородных связей, образование которых предполагается также в диастереоизомерах α -, β -аминоспиртов⁶⁴. Необычная внутримолекулярная водородная связь между протоном гидроксильной группы и кислородом метоксильной группы обнаружена при изучении растворов замещенного бензилового спирта⁶⁵.

Интересное проявление водородной связи наблюдали в работе⁶⁶. Было показано, что в арилдиметилкарбиноле существует внутримолекулярная водородная связь между протоном группы OH и π -электронами кольца, что подтверждается также данными ИК-спектров⁶⁷. Сигнал протона группы OH арилдиметилкарбинола при разбавлении смешается в область более сильных полей⁶⁶, что свидетельствует о самоассоциации этого соединения в растворе, причем константа равновесия мономер — димер замещенных в кольце арилдиметилкарбинолов линейно зависит от σ -констант заместителей Гамметта. Подобное внутримолекулярное взаимодействие протона группы OH с π -электронами наблюдали также⁶⁸ в аллидиметил- и бензилдиметилкарбиноле; кроме этого, в растворе указанных спиртов существуют также межмолекулярные ассоциаты.

Сравнение химических сдвигов протонов групп OH и SH метанола и метилмеркаптана в газовой, жидкой и твердой фазах свидетельствует о резком снижении прочности ассоциатов при переходе от метанола к его тиоаналогу⁶⁹. На основании линейной зависимости $\tau_{\text{SH}}^{\text{SH}}$ этил-⁷⁰, n -пропил- и бензил-⁷¹ меркаптанов от концентрации в CCl_4 сделан вывод о существовании в их растворах мономер-димерного равновесия. Степень самоассоциации алифатических меркаптанов, в согласии с известными полярными и стерическими свойствами алкильных групп, снижается от метилмеркаптана к трет.-бутилмеркаптану^{72, 73}. В этом же ряду уменьшается наклон линейной зависимости $\tau_{\text{SH}}^{\text{SH}}$ от температуры⁷⁴.

Магнитное экранирование протона группы OH алифатических гидроперекисей (от n -пропила до n -октила) меньше, чем у протона группы OH в спиртах; по величине оно близко к экранированию протона в карбоксильной группе алифатических кислот^{75, 76}. При растворении гидроперекисей в CCl_4 сигнал протона группы OH сдвигается в область более сильных полей, что указывает на разрушение самоассоциатов.

3. Фенолы

Уже в первых работах, посвященных исследованию фенолов методом ЯМР^{13, 29, 77, 78}, наблюдалась большие изменения в величине τ^{OH} при разбавлении инертным растворителем. Однако степень самоассоциации фенола в растворе ниже, чем у спиртов, что видно, например, из сравнения концентрационных зависимостей химических сдвигов τ^{OH} фенола и бензилового спирта в CCl_4 ^{39, 40}, но выше, чем у анилина и тем более, чем у тиофенола⁷⁹.

Большое число работ было посвящено изучению влияния различных заместителей в феноле на его самоассоциацию.

Есть основания полагать, что введение электроотрицательных заместителей в пара- и мета-положения фенола снижает степень самоассоциации^{39, 41}, а введение электроположительных — ее повышает⁸⁰.

Более детально исследован вопрос о влиянии орто-заместителей на самоассоциацию фенолов. Это влияние определяется как изменением пространственной доступности фенольного гидроксила, так и образованием внутримолекулярных водородных связей. Введение в орто-положение фенола алкильных заместителей снижает степень его самоассоциации, что было показано еще в ранних работах на примерах о-крезола³⁹ и 2,6-диметилфенола⁸⁰. Хорошой иллюстрацией влияния орто-алкильных заместителей на степень самоассоциации может служить проведенное в работе⁸¹ сравнение концентрационных зависимостей химического сдвига протона гидроксильных групп 2,6- и 3,5-диметилфенолов в инертном растворителе. Наклон кривой концентрационной зависимости τ^{OH} для фенола с метильными группами в орто-положениях намного меньше, чем для фенола с теми же заместителями в мета-положениях. Детальные исследования влияния орто-алкильных заместителей на самоассоциацию фенолов были проведены в работах^{28, 82–84}. Совокупность полученных в них данных указывает на то, что с увеличением объема орто-заместителей степень самоассоциации фенолов резко уменьшается. В 2,6-ди-*трет*-бутилфеноле объем орто-замещающих групп настолько велик, что не позволяет гидроксильным группам двух молекул сблизиться на расстояние, достаточное для образования водородной связи. В инертных растворителях этот фенол находится в мономерном состоянии, и его τ^{OH} не зависит от концентрации. При малых концентрациях (меньше 0,1 м. д.) межмолекулярные водородные связи не образуются также в растворах 2,6-ди-метил- и 2,6-ди-изопропилфенолов^{84, 85}. Величина химического сдвига от межмолекулярных водородных связей орто-замещенных фенолов хорошо коррелируется со сдвигом полосы валентных колебаний группы OH в ИК-спектрах⁸⁴. Важность влияния пространственного экранирования группы OH на самоассоциацию фенолов подчеркивается также в работе³⁴, в которой были изучены концентрационные зависимости τ^{OH} для ряда замещенных орто- и пара-*бис*-фенолов. Пара-*бис*-фенолы, в орто-положениях которых находятся *трет*-бутильные группы, не вступают в самоассоциацию, тогда как орто-*бис*- и *трис*-фенолы с мостиковыми группами —CH₂ — образуют межмолекулярные ассоциаты димерного состава, для которых были определены константы равновесия и термодинамические характеристики.

Введение атома галоида в орто-положение фенола снижает степень его самоассоциации⁴⁰. Это согласуется как с уменьшением доступности группы OH, так и с возможностью образования внутримолекулярной водородной связи. Терплота образования связи O — H ... галоген, в согласии с данными Раман-спектров⁸⁶, довольно невелика: она изменяется при переходе от орто-хлор — к орто-иод-фенолу от 2,4 до 1,7 ккал/моль⁸⁷.

В этой же последовательности падает также величина ΔH образования межмолекулярных ассоциатов⁸⁸. Для большого числа орто-замещенных фенолов найдена линейная зависимость между τ^{OH} и сдвигом частоты валентных колебаний группы OH в ИК-спектрах⁸⁹.

В отличие от орто-галогенфенолов, склонных к образованию как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей, некоторые орто-замещенные фенолы образуют настолько прочные внутримолекулярные водородные связи, что межмолекулярная ассоциация в их растворах не наблюдается. К ним относятся, прежде всего, орто-нитрофенол, салициловый альдегид, метилсалицилат и др.^{40, 90–93}. Сравнительное изучение концентрационной зависимости τ^{OH} пара-, мета- и орто-нитрофенолов показало⁹⁴, что первые два фенола, у которых отсутствует внутримолекулярная водородная связь, образуют в растворе самоассоциаты, а орто-изомер находится в мономерном состоянии.

Данные относительно состава мультимеров фенолов в равновесии мономер — мультимер противоречивы. Так, в ряде работ^{29, 82, 95, 96} для различных фенолов предполагается существование в растворе мономер-димерного равновесия. Однако анализ концентрационных зависимостей τ^{OH} большого числа фенолов привел авторов работ^{30, 92} к выводу о преобладании тримерной, а для ди-ортого-алкилфенолов — тетramerной ассоциации¹¹. Тиофенолы в инертных растворителях находятся исключительно в виде мономеров и димеров⁹⁷.

III. АССОЦИАЦИЯ

1. Константа равновесия образования бинарных ассоциатов

При растворении вещества A в растворителе B, способном образовывать с A водородные связи, возникают ассоциаты между A и B. В предположении, что самоассоциацией вещества A можно пренебречь, в системе растворенное вещество — растворитель в случае бинарной ассоциации устанавливается равновесие:



Константа этого равновесия описывается выражением

$$K = \frac{\beta(1 - \beta A_0)}{(1 - \beta)(B_0 - \beta A_0)}, \quad (II.2)$$

где A_0 и B_0 — начальные концентрации растворенного вещества и растворителя в мольных долях ($A_0 + B_0 = 1$), $\beta = \frac{x}{A_0}$ — степень ассоциации вещества A с растворителем B, x — равновесная концентрация ассоциата AB.

Химический сдвиг протона вещества A, образовавшего ассоциат AB с растворителем B, описывается выражением:

$$\tau = \beta \cdot \Delta\tau + \tau_A \quad (II.3)$$

где $\Delta\tau = \tau_{AB} - \tau_A$, τ_A и τ_{AB} — химические сдвиги свободного и связанного водородной связью с B вещества A.

Величины τ_A и τ_{AB} определяются обычно^{12, 99–100} из концентрационной зависимости химического сдвига, когда $B_0 \rightarrow 0$ и $A_0 \rightarrow 0$, соответственно.

В экстремальном случае при $A_0 \rightarrow 0$ из выражений (II.2) и (II.3) можно получить^{27, 101}, что

$$\begin{aligned} (\tau)_{A_0 \rightarrow 0} &= \frac{K}{1+K} \Delta\tau + \tau_A \\ \left(\frac{d\tau}{dA_0} \right)_{A_0 \rightarrow 0} &= -\frac{K}{(1+K)^2} \Delta\tau \end{aligned} \quad (II.4)$$

Совместное решение уравнений (II.4) позволяет определить значения τ_A , τ_{AB} и K . Интересный метод нахождения этих величин предложен в работах^{102, 103}. Подстановка (II.2) в (II.3), при условии, что $B_0 \gg A_0$, приводит к линейному уравнению (II.5); из его угла наклона и свободного члена можно определить все параметры ассоциации

$$\frac{1}{\tau - \tau_A} = \frac{1}{K \cdot \Delta\tau \cdot B_0} + \frac{1}{\Delta\tau}. \quad (II.5)$$

Несколько видоизмененные выражения типа (II.5) были получены для специальных случаев в работах^{82, 104}. Следует отметить, что в описанных методах точность определения величины константы равновесия и $\Delta\tau$ полностью определяется достоверностью нахождения величины τ_A .

Более точные данные о параметрах ассоциации можно получить из анализа изменения химического сдвига в широкой области концентраций^{105, 106}. Действительно, совместное решение уравнений (II.2) и (II.3) приводит к выражению

$$\tau = \frac{(1+K) - \sqrt{(1+K)^2 - 4A_0 \cdot B_0 \cdot K \cdot (1+K)}}{2 \cdot A_0 (1+K)} \Delta\tau + \tau_A. \quad (II.6)$$

Отсюда видно, что, меняя величину K , можно найти такое ее значение, при котором сумма квадратов отклонений между вычисленными и экспериментальными значениями химического сдвига будет минимальной. Применение приближенных формул¹⁰⁷ для оценки начального значения K , близкого к оптимальному, позволяет быстро и надежно определить параметры ассоциации. На основании уравнений (II.2) и (II.6) был разработан¹⁰⁸ алгоритм решения этой задачи на электронно-вычислительных цифровых машинах. Все же следует отметить, что ценность данного способа несколько снижается из-за необходимости знания точных величин τ_A и $\Delta\tau$. Это затруднение можно преодолеть, если условие минимума суммы квадратов отклонений заменить условием максимума коэффициента корреляции линейного уравнения (II.6)¹⁰⁹, что для линейной системы тождественно.

Наличие в системе инертного растворителя S вызывает некоторое смещение равновесия, что сказывается на величине константы равновесия. Концентрационная зависимость химического сдвига в этом случае описывается выражением²⁷:

$$\tau = \frac{(1+K \cdot P) - \sqrt{(1+K \cdot P)^2 - 4 \cdot A_0 \cdot B_0 \cdot K \cdot (1+K)}}{2 \cdot A_0 (1+K)} \Delta\tau + \tau_A, \quad (II.7)$$

где $P = I - S$, S — концентрация инертного растворителя в мольных долях ($A_0 + B_0 + S = 1$). При $P = 1$ уравнение (II.7) переходит в (II.6).

Если в растворе, кроме ассоциации А и В, проходит также самоассоциация одного из компонентов, то наблюдается конкуренция двух типов равновесия: самоассоциации (I.1) и ассоциации (II.1)^{27, 119}. В случае одновременного образования в системе самоассоциатов A_2 и ассоциатов AB, при условии $A_0 + B_0 = 1$, для константы равновесия получим следующие соотношения:

$$K_{A_2} = \frac{\alpha [1 - A_0 (\alpha + \beta)]}{A_0 [1 - (2\alpha + \beta)]^2}, \quad (II.8)$$

$$K_{AB} = \frac{\beta [1 - A_0 (\alpha + \beta)]}{[1 - (2\alpha + \beta)] [B_0 - A_0 \beta]}$$

где $\alpha = \frac{c}{A_0}$, $\beta = \frac{x}{A_0}$ — степени самоассоциации и ассоциации соответственно, c и x — равновесные концентрации ассоциатов A_2 и AB в мольных долях. Наблюдаемый химический сдвиг для этого случая описывается выражением:

$$\tau = 2 \cdot \alpha \cdot \tau_{A_2} + \beta \cdot \tau_{AB} \quad (II.9)$$

где τ_{A_2} и τ_{AB} — химические сдвиги вещества А, связанного водородной связью с А или с В соответственно. В выражении (II.9) для удобства дальнейших преобразований за начало отсчета химического сдвига τ принято его значение для вещества А в мономерном состоянии ($\tau_A = 0$). При условии бесконечно малой самоассоциации ($\alpha \rightarrow 0$ при $A_0 \rightarrow 0$) из (II.8) и (II.9) получаем:

$$(\tau)_{A_0 \rightarrow 0} = \frac{K_{AB}}{1 + K_{AB}} \tau_{AB}, \quad (II.10)$$

а угол наклона концентрационной зависимости химического сдвига для циклического димера равен

$$\left(\frac{d\tau}{dA} \right)_{A_0 \rightarrow 0} = \frac{1}{(1 + K_{AB})^2} \left[2K_{A_2} \tau_{A_2} - K_{AB} \tau_{AB} \left(1 + \frac{2K_{A_2}}{1 + K_{AB}} \right) \right] \quad (II.11)$$

В случае линейного димера первый член в квадратных скобках выражения (II.11) заменяется на $K_{A_2} \tau_{A_2}$.

Если в растворе, кроме ассоциации, существует мономер — n -мерная самоассоциация одного из компонентов, то асимптотическое значение химического сдвига при $A_0 \rightarrow 0$ (уравнение (II.10)) не изменяется, а предельный наклон концентрационной зависимости химического сдвига определяется выражением:

$$\left(\frac{d\tau}{dA_0} \right)_{A_0 \rightarrow 0} = - \frac{K_{AB}}{(1 + K_{AB})^2} \tau_{AB} \quad (II.12)$$

Присутствие в системе инертного растворителя изменяет условия (II.8). В этом случае необходимо рассматривать два возможных варианта.

1. В общем случае концентрациями A_0 и B_0 нельзя пренебречь по сравнению с S . Тогда, принимая во внимание, что $A_0 + B_0 + S = 1$, получаем

$$(\tau)_{A_0 \rightarrow 0} = \frac{K_{AB} \cdot P}{1 + K_{AB} \cdot P} \tau_{AB}, \quad (II.13)$$

а предельный наклон для циклического димера равен

$$\left(\frac{d\tau}{dA_0} \right)_{A_0 \rightarrow 0} = \frac{1}{(1 + K_{AB} \cdot P)^2} \left[2K_{A_2}\tau_{A_2} + \frac{K_{AB}^2 P^2 (1 + K_{AB})}{1 + K_{AB} \cdot P} \tau_{AB} - K_{AB}(1 + K_{AB} \cdot P) \left(1 + \frac{2 K_{A_2}}{1 + K_{AB} \cdot P} \right) \tau_{AB} \right]. \quad (\text{II.14})$$

Для линейного димера первое слагаемое в квадратных скобках выражения (II.14) заменяется на $K_{A_2}\tau_{A_2}$. При наличии в растворе самоассоциатов более высокого порядка, чем димерные

$$\left(\frac{d\tau}{dA_0} \right)_{A_0 \rightarrow 0} = \frac{K_{AB} \cdot P}{(1 + K_{AB} \cdot P)} \left(K_{AB} \cdot P \frac{1 + K_{AB}}{(1 + K_{AB} \cdot P)^2} - 1 \right) \tau_{AB} \quad (\text{II.15})$$

Естественно, что при $P=1$ уравнения (II.13, 14, 15) переходят в (II.10, 11, 12) соответственно.

2. Концентрации A_0 и B_0 одновременно стремятся к нулю ($P \rightarrow 0$), так что можно считать $S=1$. Тогда для димерной циклической самоассоциации

$$\begin{aligned} (\tau)_{A_0 \rightarrow 0} &= 0 \\ \left(\frac{d\tau}{dA_0} \right)_{A_0 \rightarrow 0} &= 2K_{A_2}\tau_{A_2} + K_{AB}\tau_{AB}. \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

В случае линейных димеров первый член во втором уравнении (II.16) равен $K_{A_2}\tau_{A_2}$, а при образовании самоассоциатов более высокого, чем димерные, порядка — он равен нулю.

При одновременном существовании в растворе нескольких типов равновесий, например $A + A \rightleftharpoons A_2$, $A + B \rightleftharpoons AB$, $B + B \rightleftharpoons B_2$, простое выражение для асимптотических величин $(\tau)_{A_0 \rightarrow 0}$, $(\tau)_{B_0 \rightarrow 0}$ и $(\frac{d\tau}{dB_0})_{B_0 \rightarrow 0}$ получить невозможно. Некоторые примеры анализа таких сложных систем даны в работах^{111–115}.

В общем виде химический сдвиг протона в водородной связи можно представить как функцию, зависящую от концентраций входящих в раствор компонентов (x_i), констант равновесия образования ассоциатов (K_{ij}) и химических сдвигов протонов в различных состояниях (τ_i) и (τ_{ij})^{12,116}.

$$\tau_{\text{набл}} = f(x_i, K_{ij}, \tau_i, \tau_{ij}) \quad (\text{II.17})$$

Уравнение (II.17) может быть представлено степенным рядом по x_i , причем коэффициенты при степенях x_i — смешанные нелинейные функции от τ_i , τ_{ij} и K_{ij} . Решение этой системы методом наименьших квадратов приводит к ряду неоднородных нелинейных уравнений, вследствие чего параметры τ_i , τ_{ij} и K_{ij} определяются неоднозначно. Более точные значения этих параметров можно, например, получить, используя метод «прямого поиска»¹¹⁷.

Описанные способы определения констант равновесия для различных типов ассоциации не учитывают неидеальности растворов и, вследствие этого, величины K находятся по этим способам с точностью до множителя, зависящего от коэффициентов активности ассоциирующих веществ^{118–120}.

Определение термодинамических характеристик ассоциации при одновременной самоассоциации компонентов в растворе представляет слож-

ную задачу, которая значительно упрощается, если точно известно, что один из компонентов смеси не вступает в самоассоциацию, а образует лишь ассоциаты со вторым компонентом.

В этом случае термодинамические характеристики образования ассоциатов можно найти из температурной зависимости химического сдвига протона вещества, не вступающего в самоассоциацию. При большом избытке растворителя ($B_0 \gg A_0$) произведением βA_0 в уравнении (II.2) можно пренебречь, что позволяет получить следующее выражение для уравнения Вант-Гоффа^{84, 109, 121–123}.

$$R \ln \left(\frac{\tau_A - \tau}{\tau - \tau_{AB}} \cdot \frac{A_0 + B_0}{B} \right) = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S \quad (\text{II.18})$$

Величины τ_{AB} , теплоты (ΔH) и энтропии (ΔS) образования ассоциата определяются из условия максимума коэффициента корреляции линейного уравнения (II.18) при варьировании значения τ_{AB} .

2. Спирты

При изучении концентрационной зависимости химического сдвига протона гидроксильной группы алифатических спиртов было найдено^{39, 40, 50}, что степень их самоассоциации сильно зависит от растворителя, увеличиваясь в циклогексане по сравнению с четыреххлористым углеродом и хлороформом. Это было объяснено образованием межмолекулярных водородных связей между спиртом и растворителем, что приводит к понижению степени самоассоциации спирт — спирт. Вообще разведение раствора спирта растворителем с основными свойствами сопровождается двумя процессами: диссоциацией мультимеров и ассоциацией мономеров с растворителем^{39, 101, 142}. В спектрах ЯМР изменение химического сдвига под влиянием этих эффектов противоположно по знаку: диссоциация мультимеров сдвигает сигнал протона группы OH в сильные поля, а ассоциация с основанием — в слабые. В малоосновных растворителях преобладает диссоциация мультимеров и наблюдается сдвиг сигнала τ^{OH} в сильные поля, в случае же сильных оснований преобладает ассоциация, и сигнал τ^{OH} смещается в область слабых полей. Отсюда ясно, что сдвиг за счет образования водородных связей при ассоциации будет тем больше, чем более кислый характер имеет растворенное вещество и более основан растворитель. Это послужило основанием для определения относительной кислотности ряда спиртов путем сравнения величин химического сдвига за счет образования ассоциата с одним и тем же основанием³⁹. Было показано, что введение в метильную группу этанола атомов хлора повышает величину сдвига за счет образования ассоциата с основанием, т. е. кислотность протона группы OH возрастает в порядке этанол <monoхлорэтанол <дихлорэтанол <трихлорэтанол. Этот порядок находится в согласии с возрастанием индуктивного эффекта атомов хлора, что подтверждается изучением растворов этих веществ методами ИК- и УФ-спектроскопии^{53, 125}, а также величинами РК¹²⁶.

Напротив, в том случае, когда спирт выступает в роли основания, например, в смеси с хлороформом, при переходе от этанола к хлорированным этанолам химический сдвиг за счет ассоциации уменьшается в согласии с понижением в этом ряду основности кислорода гидроксильной группы⁵¹.

Аналогичным образом было показано, что способность к ассоциации с основанием, а значит и кислотность протона группы OH, значительно

возрастает в ряду: пропанол < пропен-1-ол < пропин-1-ол³⁹, тогда как с хлороформом наблюдается обратная зависимость⁵¹.

Сравнительное изучение образования ассоциатов трет.-бутанола с ацетоном и диоксаном показало, что диоксан является более сильным основанием¹²⁰.

В ряде работ была изучена ассоциация спиртов с различными классами органических соединений^{30, 40, 101}. Образование ассоциатов состава 1 : 1 было обнаружено в системах: бензиловый спирт — ацетон¹²⁷ и метанол — пиридин¹²⁸. В работах^{101, 129} было показано, что спирты вступают в ассоциацию с нитрилами, причем прочность связи в ассоциате метанол — ацетонитрил выше, чем в ассоциате метанол — метилизоцианид, что согласуется с результатами исследования колебательных спектров молекул в этих системах¹²⁹. Прочность связи в ассоциатах 2-пропанола с N-метилацетамидом и N,N-диметилацетамидом¹⁰⁴ близка к значению, полученному для системы спирт — диметилформамид методом ИКС¹³⁰.

Замена в спирте гидроксильного кислорода на серу приводит к уменьшению прочности связи в ассоциате с основанием^{78, 131}, хотя кислотность донора протона увеличивается. Этот эффект связан, по-видимому, с особенностями электронной структуры серы, которые ответственны за протоно-донорную и протоно-акцепторную функции меркаптогрупп.

3. Фенолы

Фенолы, являющиеся более сильными кислотами, чем спирты, образуют с основаниями более прочные ассоциаты. Образование ассоциатов фенолов с различными растворителями подробно изучено в большом числе работ.

Прежде всего следует отметить влияние изменения кислотных свойств фенола и основания на прочность ассоциата. Так, для 22 фенолов сдвиг за счет образования ассоциатов с диметилсульфоксидом линейно коррелируется с σ -константами заместителей Гамметта, увеличиваясь при повышении кислотных свойств фенола¹³². Аналогичная зависимость получена для системы мета- и пара-замещенные фенолы — пиридин¹³³, что находится в согласии с данными для системы замещенные фенолы — амины, полученными методом УФ-спектроскопии^{134, 135}. С другой стороны, сдвиг за счет ассоциации с участием фенолов пропорционален основности донора электрона^{136, 137}.

В работе¹³⁸ на основании детального исследования систем фенолов с аминами, эфирами, сульфоксидами, фосфористыми и карбонилсодержащими соединениями найдена линейная зависимость между сдвигами за счет ассоциации и теплотами образования ΔH ассоциатов. Подобные результаты получены также при сопоставлении сдвигов за счет ассоциации Δt с теплотами образования ΔH ассоциатов в системе замещенные фенолы — замещенные пиридины¹³⁹. Ранее подобные линейные зависимости находили при сопоставлении теплот образования ассоциатов со сдвигами частот в ИК-спектрах^{140, 141}, причем во второй из этих работ подчеркивалось, что такая связь должна наблюдаться лишь для сходных соединений с сопоставимыми пространственными эффектами заместителей.

С увеличением расстояния между атомами, образующими водородную связь, ее прочность понижается. В согласии с этим, в работе¹³ при изучении ассоциаций фенолов с основаниями найдена линейная зависимость между химическим сдвигом за счет ассоциации и длиной водородной связи.

Во многих работах отмечалась линейная корреляция между сдвигом $\Delta\tau$ в спектрах ЯМР и сдвигом частоты $\Delta\nu$ в ИК-спектрах при образовании ассоциата^{13, 142–144}. Это указывает на общую для обоих случаев зависимость этих параметров от электронного строения молекул.

Рассмотренные выше линейные соотношения, кроме чисто теоретического, могут иметь также полезное значение для определения ряда характеристик еще не исследованных веществ.

Ранее отмечалось влияние внутримолекулярных водородных связей в феноле на его самоассоциацию. Аналогичное влияние эти связи оказывают также на способность фенолов к ассоциации. Очень слабая внутримолекулярная водородная связь в о-хлорфеноле не препятствует ни его ассоциации даже с такими сравнительно слабыми основаниями как эфир и диоксан³⁹, ни обмену протона группы OH с метиловым спиртом¹⁴². В противоположность этому, сильная внутримолекулярная водородная связь в о-нитрофеноле, салициловом альдегиде и метилсализилате в значительной степени затрудняет их ассоциацию с основными растворителями³⁹.

Фенолы с объемистыми орто-заместителями, не вступающие, как уже отмечалось, в самоассоциацию в инертных растворителях, образуют ассоциаты с основаниями, что обнаруживается по смещению в область более слабых полей сигнала протона гидроксильной группы фенолов^{28, 82–94, 150}. Устойчивость ассоциатов фенол — основание и величина химического сдвига $\tau^{13}\text{C}$ при образовании водородной связи уменьшаются с увеличением объема орто-заместителей в молекуле фенола²⁸, причем ассоциаты с более сильным основанием, например ацетоном, оказываются более устойчивыми, чем ассоциаты с эфиrom.

Изучение ассоциации 2,6-ди-алкилфенолов с диоксаном⁸² показало, что в этой системе образуются бимолекулярные комплексы. На основании сходства кривых зависимости химического сдвига протона группы OH от концентрации фенола в диоксане и этаноле было сделано предположение⁸², что в ассоциате 2,6-ди-трит.-бутилфенол — этанол водородная связь образуется между протоном гидроксильной группы фенола и кислородом спирта. К этому же выводу пришли авторы работы¹⁴⁵, в которой было изучено влияние характера пара-заместителя в 2,6-ди-трит-бутилфеноле на образование ассоциатов с трут-бутиловым спиртом. Было показано, что между величиной химического сдвига протона группы OH фенолов в ассоциате и σ -константами заместителей Гамметта существует линейная зависимость с наклоном, равным величине, полученной при подобном сопоставлении для фенолов в мономерном состоянии^{145–148}. Химический сдвиг протона гидроксильной группы трут-бутилового спирта при образовании ассоциатов с фенолами также линейно зависит от констант заместителей в феноле с коэффициентом пропорциональности, обратным по знаку. Это указывает на то, что с повышением степени ассоциации фенол — спирт самоассоциация спирта уменьшается. Наблюдаемые факты связаны с зависимостью прочности ассоциатов фенол — спирт от электронной плотности на атомах кислорода и водорода гидроксильной группы фенола. С этим согласуется полученная в работе¹⁴⁵ линейная зависимость между химическими сдвигами протона в ассоциате фенол — спирт и порядками, а также автополяризуемостью связей O...O в комплексе. Позднее¹²², на основании исследования температурной зависимости химического сдвига сигнала протона группы OH ряда пара-замещенных 2,6-ди-трит-бутилфенолов при ассоциации с этанолом было показано, что константы равновесия и теплоты образования ассоциата линейно возрастают с увеличением электроноакцепторных свойств пара-заместителя в феноле, т. е. с повы-

шением его кислотности. В этой же работе было найдено, что с увеличением прочности ассоциата фенол — спирт, потенциальный барьер реакции протонного обмена между гидроксилами фенола и спирта снижается. Указанный факт является экспериментальным подтверждением антибатности между прочностью водородной связи ΔH и энергией активации E протонного обмена, что было обосновано в работах^{14, 15}.

С увеличением объема орто-заместителей в феноле константа равновесия образования ассоциата с метанолом понижается, хотя прочность ассоциатов остается практически неизменной⁸⁵. Это связано с изменением стерических эффектов, на что указывает линейное увеличение энтропии образования ассоциатов с увеличением суммарного объема орто-заместителей. Подобное влияние стерических факторов наблюдалось также при изучении ассоциации 2,6-ди-трит.-бутил-4-метилфенола с алифатическими спиртами^{121, 123}. В этих работах было показано, что теплота образования комплексов меняется незначительно при переходе от метанола к трут.-бутанолу, а изменение степени ассоциации связано с изменением энтропии образования водородной связи, линейно возрастающей с увеличением объема алкильного остатка спирта.

Ассоциация фенолов с сильными основаниями, такими как замещенные пиридины, амины и др., сопровождается образованием ионных форм, в которых протон гидроксильной группы фенола переходит на атом азота основания^{39, 139, 149}. Подобная ионизация тем более значительна, чем выше кислотные свойства донора протона. Естественно, что степень ионизации повышается при переходе от спиртов к фенолам, и от кислород-к азотсодержащим основаниям, которые являются более сильными донорами электронов.

Комплексы тиофенолов с основаниями изучены в значительно меньшей степени. Известно, что их прочность невелика и, как правило, не превышает величину порядка 2—3 ккал/моль^{102, 103}, причем степень ассоциации замещенных тиофенолов с ацетоном возрастает с повышением электроноакцепторной способности заместителей, что связано с увеличением прочности водородной связи в ассоциатах¹⁵¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», М., 1964.
2. Д. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернстайн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
3. Д. Эмсли, Д. Финней, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, «Мир», М., 1968.
4. J. T. Apold, M. E. Packard, J. Chem. Phys., **19**, 1608 (1951).
5. U. Liddel, N. F. Ramsey, Там же, **19**, 1608 (1951).
6. J. E. Wertz, Chem. Revs., **55**, 825 (1955).
7. H. Piviere, Bull. soc. chim. France, **1958**, 1630.
8. S. Brownstein, Chem. Revs., **59**, 463 (1959).
9. M. R. Simonpiñ, Bull. soc. chim. France, **1961**, 401.
10. R. A. Jones, A. R. Katritzky, Chem. a. Ind., **1962**, 522.
11. В. Ф. Быстров, В сб. Водородная связь, «Наука», М., 1966, стр. 253.
12. E. Lippert, Ber., **67**, 267 (1963).
13. J. Granacher, Helv. phys. acta, **34**, 272 (1961).
14. Н. Д. Соколов, УФН, **107**, 205 (1955).
15. Н. Д. Соколов, В кн. Водородная связь, «Наука», М., 1964, стр. 7.
16. S. Bratoz, Advances in Quantum Chem., vol. 3, Ed. Lowdin PerOlows, N. Y., Acad. Press, 1967, стр. 209.
17. N. Ramsey, Phys. Revs., **78**, 699 (1950); **86**, 243 (1952).
18. Г. Слихтер, Основы теории магнитного резонанса, «Мир», М., 1967.
19. И. В. Александров, Теория ядерного магнитного резонанса, «Наука», М., 1964.
20. J. A. Popple, Proc. Roy. Soc., **239**, 541, 550 (1957).
21. A. D. Buckingham, Canad. J. Chem., **38**, 300 (1960).

22. И. В. Александров, Н. Д. Соколов, ДАН, **124**, №5 (1959).
23. А. Д. Виккингем, J. Chem. Phys., **30**, 1580 (1959).
24. Р. Y. Bergelly, M. M. Honne, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2990 (1964).
25. G. H. Haggis, J. B. Hasted, J. T. Buchanan, J. Chem. Phys., **20**, 1452 (1952).
26. H. S. Gutowsky, A. Saika, Там же, **21**, 1688 (1953).
27. C. Lussan, J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol., **60**, 1100 (1963).
28. В. Ф. Быстров, В. П. Лезина, Оптика и спектр., **16**, 1004 (1964).
29. C. M. Huggins, G. C. Pimentel, J. M. Shoolery, J. Phys. Chem., **60**, 1311 (1956).
30. M. Saunders, J. B. Hynes, J. Chem. Phys., **29**, 1319 (1958).
31. H. Hoyosa, J. Tanaka, W. S. Nagakura, J. Mol. spectr., **8**, 257 (1962).
32. V. S. Griffiths, G. Socrates, Там же, **21**, 302 (1966).
33. G. Feeney, C. M. Walker, J. Chem. Soc., (A), **1966**, 1148.
34. А. И. Бродский, В. С. Кущ, В. Д. Походенко, ДАН, **178**, 1356 (1968).
35. J. C. Davis, K. Pitzer, C. N. R. Rao, J. Phys. Chem., **64**, 1744 (1960).
36. N. Souty, B. Lemanceau, C. r., **259**, 4255 (1964).
37. J. C. Davis, K. S. Pitzer, J. Phys. Chem., **64**, 886 (1960).
38. A. D. Coheu, C. Reid, J. Chem. Phys., **25**, 790 (1956).
39. M. Martin, J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol., **59**, 736 (1962).
40. M. Martin, M. Quilbeut, C. r., **251**, 4151 (1961).
41. M. Saunders, J. B. Hynes, J. Chem. Phys., **29**, 253 (1958).
42. E. D. Becker, U. Liddel, J. N. Shoolery, J. Molec. Spectr., **2**, 1 (1958).
43. U. Liddel, E. D. Becker, Spectrochim. acta, **10**, 70 (1957).
44. A. Perotti, Gazz. chim. Ital., **92**, 1125 (1962).
45. L. H. Thomas, R. Meatyard, J. Chem. Soc., **1963**, 1986.
46. P. Huyskens, T. Huyskens-Zegers, J. Capart, Bull. soc. chim. Belg., **68**, 515 (1959).
47. M. Vanthiel, E. D. Becker, G. Pimentel, J. Chem. Phys., **27**, 95 (1957).
48. М. Г. Батищева, Иж.-физ. ж., **2**, 101 (1959).
49. А. З. Голик, А. Ф. Скрышевский, Н. И. Адаменко, Ж. структ. хим., **8**, 1015 (1967).
50. J. Cantacuzene, J. Gasseir, Y. Lhermite, M. Martin, C. r., **251**, 866 (1960).
51. M. Martin, Ann. Phys., **7**, 35 (1962).
52. J. Cantacuzene, J. Gassier, Y. Shermite, M. Martin, C. r., **250**, 1474 (1960).
53. M. L. Josien, P. Pineau, Там же, **250**, 2559 (1960).
54. S. Kinastowski, Там же, **261**, 5089 (1965).
55. C. Reid, T. M. Connolly, Hydrogen Bond, Pergamon Press, 1959, стр. 77.
56. T. M. Connolly, C. Reid, J. Mol. spectr., **7**, 32 (1961).
57. M. Martin, C. r., **256**, 3651 (1963).
58. M. Oki, H. Iwamura, Tetrahedron, **16**, 139 (1961).
59. T. Yonesawa, H. Saito, S. Matsuoka, K. Fukui, Chem. Soc. Japan., **38**, 1431 (1965).
60. H. Agamian, J. F. Moraveck, H. Gauthier, Canad. J. Chem., **41**, 194 (1963).
61. K. Luszunski, J. A. Kail, Proc. Phys. Soc., **75**, 243 (1961).
62. H. J. Kohler, M. Petlig, F. Fischer, Arch. Sci., **14**, 411 (1961).
63. J. R. Merrill, J. Phys. Chem., **65**, 2023 (1961).
64. J. B. Hynes, Canad. J. Chem., **38**, 125 (1960).
65. R. J. Highet, R. F. Highet, J. C. N. Ma, Tetrahedron Letters, **1966**, 1049.
66. M. Oki, H. Iwamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1 (1963).
67. M. Oki, H. Iwamura, Там же, **35**, 1552 (1962).
68. O. Michinori, F. Hizu, Там же, **33**, 1632 (1960).
69. K. Krynicki, J. G. Powles, Proc. Phys. Soc., **83**, 983 (1964).
70. S. Forges, Acta chem. scand., **13**, 1472 (1959).
71. L. D. Colebrook, D. S. Tarbell, Proc. Nat. Acad. Sci., USA, **47**, 993 (1961); РЖХИМ., **1962**, 16B144.
72. S. H. Marcus, S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3719 (1966).
73. M.-M. Rousselot, C. r., **C262**, 26 (1966).
74. M.-M. Rousselot, Там же, **C263**, 649 (1966).
75. S. Kamio, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **80**, 844 (1959); РЖХИМ., **1960**, 45717.
76. S. Fujiwara, M. Katagana, E. Kamio, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 657 (1960).
77. R. L. Baudorf, Univ. Microfilms. Publ., N13377, Dissert. Asstr., **15**, 2025 (1955).
78. I. Granacher, Helv. Phys. Acta, **31**, 734 (1958).
79. B. D. N. Rao, P. Venkateswarly, A. C. N. Murty, C. N. R. Rao, Canad. J. Chem., **40**, 963 (1962).

80. I. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 744 (1961).
81. F. K. Fohg, J. R. Mc Taguo, S. K. Gard, C. P. Smyth, J. Phys. Chem. **70**, 3567 (1966).
82. B. G. Sommers, H. S. Gutowsky, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3065 (1963).
83. В. Ф. Быстров, Р. А. Гавар, Завод. лаб., **28**, 46 (1962).
84. В. Ф. Быстров, К. М. Дюмаев, В. П. Лезина, Г. А. Никифоров, ДАН **148**, 1077 (1963).
85. В. С. Куц, В. Д. Походенко, А. И. Бродский, В сб. Строение молекул и квантовая химия, изд-во «Наукова думка», Киев, 1970 г., стр. 27.
86. L. A. K. Mikel Lee, R. F. Taylor, J. Chem. Soc., **1956**, 200.
87. E. A. Allan, L. W. Reeves, J. Phys. Chem., **66**, 613 (1962).
88. E. A. Allan, L. W. Reeves, Там же, **67**, 591 (1963).
89. L. W. Reeves, E. A. Allan, K. O. Stromme, Canad. J. Chem., **38**, 1249, (1960).
90. M. Martin, F. Herail, С. г., **248**, 1994 (1959).
91. I. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 353 (1961).
92. A. L. Porte, H. S. Gutowsky, L. Hunsberger, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5057 (1960).
93. G. M. Maciel, G. B. Savitsky, J. Phys. Chem., **68**, 437 (1964).
94. K. Dobrowska, T. Urbanski, M. Witkowski, L. Stefaniak, Roczn. Chem., **38**, 1323 (1964).
95. E. D. Becker, J. Chem. Phys., **31**, 269 (1959).
96. F. A. L. Apet, J. M. Muchowski, Proc. Chem. Soc., **1962**, 219.
97. C. R. Saneas, G. Govil, C. N. Khefgral, M. M. Phingra, Proc. Indian Acad. Sci., **A65**, 205, (1967).
98. C. M. Huggins, G. C. Pimental, J. N. Shoolery, J. Chem. Phys., **23**, 1244 (1955).
99. G. Korinek, V. G. Schneider, Canad. J. Chem., **35**, 1157 (1957).
100. L. Reeves, V. G. Schneider, Там же, **35**, 251 (1957).
101. B. Lemanceau, C. Lussan, M. Souty, J. Chim. Phys. of Phys.-Chim. Biol., **59**, 148 (1962).
102. R. Mathur, E. D. Becker, R. B. Bradley, N. C. Li, J. Phys. Chem., **67**, 2190 (1963).
103. R. Mathur, S. W. Wang, N. C. Li, Там же, **65**, 2140 (1964).
104. F. Takanashi, N. C. Li, Там же, **68**, 2136 (1964).
105. C. J. Greswell, A. L. Allan, Там же, **66**, 1469 (1962).
106. C. J. Greswell, A. L. Allan, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1723 (1963).
107. В. Ф. Быстров, В. П. Лезина, С. М. Шостаковский, Оптика и спектр., Сб. Молекулярная спектроскопия, 1967, т. III, стр. 339.
108. A. J. Bard, D. M. King, J. Chem. Educ., **42**, 127 (1965).
109. В. С. Куц, Е. М. Подольская, В. кн. Ю. А. Кругляка и др. Методы вычисления электронной структуры и спектров молекул, Киев, «Наукова думка», 1969 г., гл. 6, стр. 290.
110. В. Ф. Быстров, В. П. Лезина, Оптика и спектр., **16**, 790 (1964).
111. M. G. Mavel, J. Phys. et radium, **21**, 37 (1960).
112. M. G. Mavel, С. г., **249**, 1753 (1959).
113. A. L. Mc-Clellan, S. W. Nicksic, J. C. Guffy, J. Mol. Phys., **11**, 340 (1963).
114. B. B. Howard, C. F. Jumper, M. T. Timerson, Там же, **10**, 117 (1963).
115. L. A. La Planshe, H. B. Thompson, M. T. Rogers, J. Phys. Chem., **69**, 1432 (1965).
116. B. Lemanceau, C. Lussan, N. Souty, J. Biais, J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol., **61**, 195 (1964).
117. R. Hooke, T. A. Jeopes, J. Assos. Compt. Mach., **8**, 292, (1961).
118. А. И. Бродский, Физическая химия, Госхимиздат, М.—Л., 1948.
119. Ф. Даниэльс, Р. Альберти, Физическая химия, Изд-во высш. шк., М., 1967.
120. C. Lussan, B. Lemanceau, N. Souty, С. г., **254**, 1980 (1962).
121. А. И. Бродский, В. С. Куц, В. Д. Походенко, Доповіді АН УССР, 1968, сер. Б, 253.
122. В. С. Куц, В. Д. Походенко, А. И. Бродский, ДАН, **180**, 1109 (1968).
123. А. И. Бродский, В. С. Куц, В. Д. Походенко, ЖФХ (в печати).
124. M. G. Mavel, M. Martin, J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol., **57**, 445 (1960).
125. J. Cautacuzene, С. г., **250**, 2356 (1960).
126. P. Ballinger, F. A. Song, J. Am. Chem. Soc., **82**, 795 (1960).
127. P. L. Corio, R. L. Rutledge, J. R. Zimmerman, J. Mol. spectr., **3**, 592 (1959).
128. H. Saito, K. Nukada, H. Kato, T. Yonesawa, K. Fukui, Tetrahedron Letters, **1965**, III.
129. A. Loewenstein, Y. Margalit, J. Phys. Chem., **69**, 4152 (1965).
130. E. D. Becker, Spectrochim. acta, **17**, 436 (1961).
131. M. -M. Rousselot, M. Martin, С. г., **C262**, 1445 (1966).
132. R. J. Quelette, Canad. J. Chem., **43**, 707 (1965).

133. J. Rubin, B. Z. Leukowski, J. Phys. Chem., **68**, 1601 (1964).
134. A. Julg, M. Bonnet, C. r., **250**, 1835 (1960).
135. M. Bonnet, A. Julg, J. Chim. Phys. et. Phys.—Chim. Biol., **59**, 723 (1962).
136. R. Kaiser, Canad. J. Chem., **41**, 430 (1963).
137. G. Socrates, Trans. Faraday Soc., **63**, 1083 (1967).
138. D. P. Eumap, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1617 (1966).
139. В. П. Лезина, В. Ф. Быстров, Л. Д. Смирнов, К. М. Дюмаев, ТЭХ, **4**, 379 (1968).
140. R. West, D. Z. Pewell, M. K. Lee, Z. S. Whatley, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3227 (1964).
141. M. D. Jonsten, R. S. Drago, Там же, **84**, 3817 (1962).
142. E. Krakoweg, L. W. Reeves, Trans. Faraday Soc., **59**, 2525 (1963).
143. I. I. Wren, P. M. Leuthen, J. Chem. Soc., **1961**, 2557.
144. L. I. Bellamy, G. Eglinton, J. F. Moggan, Там же, **1961**, 4762.
145. В. Д. Походенко, В. С. Кущ, ТЭХ, **4**, 387 (1968).
146. В. Ф. Быстров, В. П. Лезина, Оптика и спектр., **17**, 538 (1964).
147. S. A. Cohen, W. M. Jones, J. Am. Chem. Soc., **65**, 3402 (1963).
148. В. Ф. Быстров, В. П. Ю. А. Жданова, В. И. Минкина, Корреляционный анализ в органической химии; Изд. Ростовского гос. университета, 1966, раздел VII, гл. I, стр. 416.
149. K. Toyada, T. Ikepone, T. Isobe, J. Chem. Phys., **28**, 356, (1958).
150. S. Singh, C. N. R. Rao, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2142, (1966).
151. В. К. Погорелый, И. П. Грагеров, ДАН СССР, **186**, 610 (1969).

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
АН УССР