

УДК 542.61 : 547.561

**ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ АМФИПРОТНЫХ  
РАСТВОРИТЕЛЕЙ ОТНОСИТЕЛЬНО ПРОИЗВОДНЫХ  
ФЕНОЛА И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

***Л. Н. Быкова и С. И. Петров***

В статье рассматриваются методы оценки дифференцирующего действия амфипротных растворителей на силу производных фенола и бензойной кислоты. Приведены новые литературные данные по константам диссоциации и потенциалам полунейтрализации электролитов вышеуказанных классов соединений. Обсуждается возможность использования уравнения Гамметта для характеристики дифференцирующего действия растворителей. Дан критический анализ известных в литературе значений констант автопротолиза амфипротных растворителей. Подробно рассмотрен вопрос о связи параметров, характеризующих дифференцирующее действие амфипротных растворителей относительно отдельных групп электролитов, с величиной константы автопротолиза. Обсуждаются причины различной дифференцирующей способности амфипротных растворителей в отношении фенолов и бензойных кислот.

Библиография — 119 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	1631
2. Исследование дифференцирующего действия растворителей методом измерения констант диссоциации электролитов . . . . .	1633
3. Исследование дифференцирующего действия растворителей методом измерения потенциалов полунейтрализации электролитов . . . . .	1641
4. Исследование дифференцирующего действия растворителей на основе уравнения Гамметта . . . . .	1650
5. Константа автопротолиза как характеристика дифференцирующего действия растворителя . . . . .	1653

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Вопрос о дифференцирующем действии растворителей на силу электролитов привлекает внимание химиков различных специальностей в связи с широким использованием неводных растворителей в физической, органической и аналитической химии<sup>1-4</sup>. Согласно протонной теории кислот и оснований Бренстеда<sup>5</sup>, дифференцирующее действие растворителей, т. е. способность изменять соотношение силы электролитов, проявляется только в отношении электролитов различного зарядного типа: катионных, нейтральных и анионных кислот. При сопоставлении показателей констант диссоциации электролитов в двух растворителях электролиты располагаются на трех параллельных прямых с углом наклона 45° в соответствии с принадлежностью кислот к определенному зарядному типу.

Обзоры данных по константам диссоциации кислот и оснований в среде различных растворителей, приведенные в монографиях Шатенштейна<sup>6</sup> и Измайлова<sup>1</sup> показали, что между показателями констант диссоциации кислот или оснований в воде и неводном растворителе или в двух неводных растворителях существуют линейные зависимости. Однако в дополнении к теории Бренстеда было установлено, что незаряженные кислоты в ряде растворителей обнаруживают зависимости соответствен-

но принадлежности кислот к различным природным группам. Подробное исследование изменений соотношения силы кислот и оснований под влиянием растворителей позволило Измайлову<sup>1</sup> найти границы применимости теории Бренстеда и установить дифференцирующее действие растворителей на силу кислот и оснований.

Измайлов<sup>1</sup> показал, что дифференцирующее действие растворителей связано с их сольватирующей способностью. Для различных кислот в одном растворителе соотношение их констант диссоциации зависит от соотношения их собственных кислотностей и различия энергий сольватации анионов и молекул кислот. Изменение силы электролита при переходе от одного растворителя к другому обусловлено изменением соотношения энергий сольватации ионов и молекул кислоты в двух растворителях.

Природе сольватирующего действия растворителей посвящены многие исследования<sup>7-14</sup>, которые показали, что сольватация ионов и молекул электролитов в растворах зависит от ряда факторов. Кроме сродства к протону молекул и ионов лиата растворителей (основности и кислотности растворителя), сольватация определяется донорно-акцепторным взаимодействием между молекулами растворителя и молекулами кислоты и ее анионами, образованием водородных связей, силами электростатического, диполь-дипольного и ион-дипольного взаимодействия, дисперсионным взаимодействием и изменением структуры растворителя.

Известны различные методы оценки дифференцирующего действия растворителей. Основным методом является измерение и сопоставление констант диссоциации электролитов ( $K_{\text{дисс}}$ )<sup>1</sup>. В последнее время используют также измерение и сопоставление потенциалов полунейтрализации электролитов ( $E_{1/2}$ )<sup>4, 15-20</sup>. Этот простой метод широко применяется в аналитической химии, так как позволяет предсказать оптимальные условия раздельного титрования кислот или оснований в смесях. Дифференцирующее действие растворителей может быть оценено также на основе уравнений Гамметта и Тафта путем сопоставления констант реакции  $\rho$  и  $\rho^*$  поскольку последние зависят не только от типа реакций, но и от условий ее проведения, т. е. в первую очередь, от природы растворителя<sup>21-25</sup>.

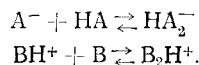
В этом обзоре рассмотрено дифференцирующее действие амфипротных растворителей относительно соединений, проявляющих в растворах свойства кислот, главным образом на примере производных фенола и бензойной кислоты как наиболее изученных классов электролитов. К числу амфипротных растворителей были отнесены растворители, кислотные и основные свойства которых не превышают соответствующие свойства воды: спирты, кетоны, ацетонитрил и диметилформамид; исключение составляет диметилсульфоксид, основные свойства которого несколько больше основных свойств воды.

Дифференцирующее действие растворителей может быть охарактеризовано следующими параметрами: 1) тангенсом угла наклона зависимостей  $pK_A$  (нр)<sup>\*</sup> —  $= \alpha pK_A(\text{H}_2\text{O}) + \beta$ , величиной  $\alpha$ , которая представляет собой разность  $pK_A$  для двух электролитов в неводном растворе,  $pK_A(\text{H}_2\text{O})$  которых различаются на единицу; 2) тангенсом угла наклона зависимостей  $\Delta E_{1/2} = ApK_A(\text{H}_2\text{O}) + B$ , величиной  $A$ , которая представляет собой разность потенциалов полунейтрализации двух электролитов в неводном растворе,  $pK_A(\text{H}_2\text{O})$  которых различаются на единицу; 3) тангенсом угла наклона зависимостей  $\Delta E_{1/2} = A'\Sigma\sigma + B'$ , величиной  $A'$ , которая представляет собой разность потенциалов полунейтрализации двух электролитов в неводном растворе,  $\Sigma\sigma$  которых различаются на единицу ( $\sigma$  — константы заместителей); 4) константой реакции  $\gamma$  в уравнении Гамметта —  $pK_{\text{огн}} = \rho\Sigma\sigma$ .

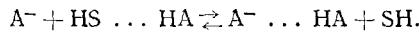
\* нр — неводный растворитель.

## 2. Исследование дифференцирующего действия растворителей методом измерения констант диссоциации электролитов

Диссоциация кислот в неводных растворах протекает значительно сложнее, чем в водной среде. Измайлов<sup>1</sup> показал, что взаимодействие кислоты с растворителем включает ряд взаимосвязанных процессов образования продуктов присоединения молекул растворителя к молекулам электролита, образования сольватированных ионов и ионных пар. Исследование кислотно-основного взаимодействия в среде растворителей, которые обладают очень слабыми кислотными свойствами и поэтому не способны образовывать водородные связи за счет водорода молекул растворителя, показало, что схемы диссоциации кислот и оснований должны быть дополнены следующими равновесиями<sup>26-31</sup>:



Эти процессы, названные гомосопряжением, особенно развиты в среде растворителей, которые Паркер<sup>8, 9, 32</sup> назвал «апротонными диполярными», поскольку последние не способны к образованию водородных связей с анионами кислот и молекулами оснований. К числу таких растворителей, в первую очередь, следует отнести ацетонитрил, основные свойства которого, так же, как и кислотные, малы. В среде диметилформамида и диметилсульфоксида процессы гомосопряжения развиты слабее вследствие более высокой основности этих растворителей (SH), молекулы которых вступают с анионом A<sup>-</sup> в конкурирующую реакцию<sup>33</sup>:



Исследования Ясинского с сотр.<sup>34</sup> показали, что в среде ацетона, так же, как и в среде ацетонитрила, процессы гомосопряжения развиты в значительной степени.

Сложность процесса диссоциации кислот в неводных растворах приводит к тому, что использование различных методов определения K<sub>дисс</sub> в неводных растворах дает большие, чем в воде, различия получаемых значений. Так, в среде ацетонитрила диапазон значений pK<sub>A</sub> 2,4,6-тринитрофенола составляет от 4,34 до 11,0<sup>30,31,35-38</sup>. В растворителях с небольшими значениями диэлектрической проницаемости ( $\epsilon < 20$ ) значительная часть ионов связана в ионные пары; последние при спектрофотометрическом и индикаторном методах измерения pK ведут себя как свободные ионы. Поэтому в среде таких растворителей K<sub>A</sub>, определенные оптическими методами, оказываются больше значений, определенных электрометрическими методами. В «апротонных диполярных» растворителях вследствие процессов гомосопряжения усложняется расчет pK<sub>A</sub>, измеренных кондуктометрическим и потенциометрическим методами. Для этих растворителей надежные данные по pK<sub>A</sub> кислот могут быть получены при использовании комплекса методов измерения (потенциометрического, кондуктометрического и спектрофотометрического)<sup>30,31</sup>. Для количественной интерпретации кислотно-основного взаимодействия в среде ацетонитрила необходимо учитывать более десяти равновесий<sup>39</sup>.

Для характеристики дифференцирующего действия растворителей нами обработаны литературные данные по pK<sub>A</sub> для фенолов и бензойных кислот в среде спиртов, кетонов, ацетонитрила, диметилформамида и диметилсульфоксида. Значения pK<sub>A</sub> для фенолов и бензойных кислот в среде неводных растворителей представлены в табл. 1 и 2 соответственно. Для спиртов и их смесей с водой и ацетона были выбраны значения pK<sub>A</sub>, измеренные преимущественно электрометрическими методами, а для ацетонитрила, диметил-

ТАБЛИЦА .

Показатели констант диссоциации фенолов при 25° в среде некоторых растворителей измеренные потенциометрическим (П), кондуктометрическим (К), спектрофотометрическим (СФ) и индикаторным (И) методами

сульфоксида и диметилформамида — значения, полученные при использовании электрометрических и спектрофотометрического методов.

Наибольший разброс экспериментальных данных по  $pK_A$  относится к 2,4,6-тринитрофенолу в среде всех рассмотренных растворителей. Даже для воды приводят значения  $pK_A$  для 2,4,6-тринитрофенола от 0,4 до 2,3<sup>48,60</sup>. Для 2,4,6-тринитрофенола нами использовано значение  $pK_A(H_2O) = 0,71$ , полученное кондуктометрическим методом<sup>40</sup>. В случае метанола взято значение  $pK_A = 3,67$  из работы Жилляра<sup>44</sup> вместо значения 4,80, приведенного Измайловым<sup>1</sup> без указания метода измерения. При рассмотрении данных по  $pK_A$  для 2,4,6-тринитрофенола к среде ацетона и диме-

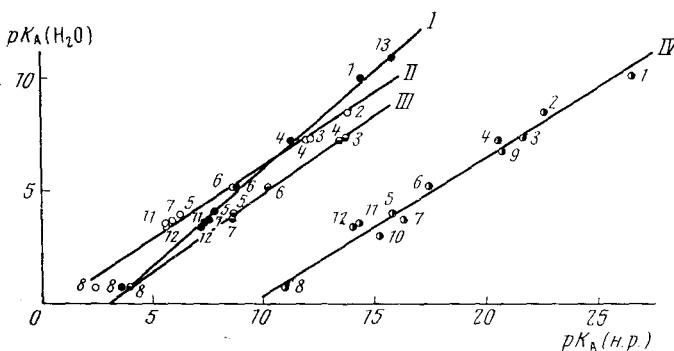


Рис. 1. Зависимость показателей констант диссоциации производных фенола в среде неводных растворителей от показателей констант диссоциации в воде I —  $\text{CH}_3\text{OH}$ , II —  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ , III —  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , IV —  $\text{CH}_3\text{CN}$

тилформамида трудно было отдать предпочтение какой-либо величине, поэтому было использовано среднее значение из данных, приведенных в табл. 1.

Из теории Бренстеда<sup>5</sup> следует, что между  $pK_A$  кислот в неводном растворителе и в воде существует соотношение:

$$pK_A(\text{нр}) = pK_A(\text{H}_2\text{O}) + \text{const.} \quad (1)$$

На основе литературных данных и своих исследований Измайлов<sup>1,46</sup> показал, что для кислот одной природной группы в двух растворителях уравнение (1) имеет следующий вид:

$$pK_A(\text{нр}) = \alpha pK_A(\text{H}_2\text{O}) + \beta, \quad (2)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — величины, зависящие от природной группы кислот и химической природы растворителя.

На рис. 1 показаны примеры зависимостей  $pK_A$  фенолов в среде неводных растворителей от  $pK_A(\text{H}_2\text{O})$ . Номера точек рис. 1 соответствуют порядковым номерам табл. 1. При построении указанных зависимостей были использованы средние значения из совпадающих данных, приведенных в табл. 1. Прямые, относящиеся к ацетону, диметилформамиду и ацетонитрилу, почти параллельны друг другу и имеют гораздо больший угол наклона, чем в случае метилового спирта.

На рис. 2 даны примеры зависимостей  $pK_A$  для бензойных кислот в неводных растворах от  $pK_A(\text{H}_2\text{O})$ ; при построении этих зависимостей были использованы преимущественно значения  $pK_A(\text{нр})$  бензойных кислот, определенные потенциометрическим методом. Номера точек рис. 2 соответствуют порядковым номерам табл. 2. Зависимости  $pK_A$  в этиловом спирте от  $pK_A(\text{H}_2\text{O})$

ТАБЛИЦА 2

Показатели констант диссоциации бензойных кислот при  $25^{\circ}$  в различных растворителях, измеренные потенциометрическим (П), кондуктометрическим (К), спектрофотометрическим (СФ) и индикаторным (И) методами

№	Кислоты	Растворители											
		вода <sup>40—42</sup>	метиловый спирт <sup>44, 53—55</sup>	вода— этиловый спирт (П) <sup>56</sup> ; % спирта				этанол <sup>55—57</sup>	ацетон <sup>48</sup>	ацетонитрил <sup>27, 33</sup>	диметилформамид <sup>47—49, 52</sup>	диметильтульфоксид <sup>33, 51, 58, 59</sup>	
				33,2	52,0	73,4	84,5						
1	Бензойная	4,20	9,38(П)	5,16	5,76	6,57	7,25	10,40(И)	11,95(П)	20,1(К)	12,27(П)	10,9(П)	
		—	9,25(П)	—	—	—	—	10,15(П)	—	20,7(П)	12,20(П)	11,1(П, К)	
		—	9,27(П)	—	—	—	—	10,22(П)	—	—	—	11,0(П)	
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,0(П)	
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,0(И)	
2	<i>o</i> -Оксибензойная	2,99	7,85(П)	—	—	—	—	—	8,4(И)	9,57(П)	16,7(П)	8,23(П)	6,9(П)
		—	7,9(И)	—	—	—	—	—	—	—	16,9(К)	7,85(П)	6,8(П, К, СФ)
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,6(П)
3*	<i>p</i> -Оксибензойная	4,54	—	—	—	—	—	—	—	12,68(П)	20,8(П)	—	11,8(П)
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	<i>m</i> -Оксибензойная	4,08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11,1(П)
5	<i>m</i> -Нитробензойная	3,46	8,22(П)	4,14	4,67	5,37	6,03	8,82(П)	10,66(П)	—	—	—	8,2(П)
		—	8,4(И)	—	—	—	—	9,15(П)	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	9,2(И)	—	—	—	—	—
6	<i>p</i> -Нитробензойная	3,40	8,22(П)	4,06	4,58	5,27	5,93	8,90(П)	10,59(П)	18,7(П)	10,62(П)	8,9(П)	—
		—	—	—	—	—	—	9,04(П)	—	19,0(К)	—	8,05(П)	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	<i>o</i> -Нитробензойная	2,20	7,6(И)	3,51	3,99	4,76	5,47	8,21(П)	—	—	10,05(П)	—	—
		—	—	—	—	—	—	8,58(П)	—	—	9,60(П)	—	—
		—	—	—	—	—	—	8,6(И)	—	—	—	—	—
8	<i>m</i> -Бромбензойная	3,81	8,71(П)	4,71	5,27	5,96	6,77	9,46(П)	—	19,5(П)	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	9,65(П)	—	19,4(К)	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	9,93(П)	—	—	—	9,45(П)	—
9	<i>p</i> -Бромбензойная	3,97	8,83(П)	4,83	5,34	6,04	6,74	9,79(П)	—	—	—	—	—
		—	8,7(И)	—	—	—	—	9,93(П)	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	9,6(И)	—	—	—	—	—



показывают различие изменения  $pK_A$  (нр) *m*- и *p*-производных бензойной кислоты при переходе от водного раствора по сравнению с *o*-производными, которые оказываются слабее в неводных растворах, чем это следует из их значений  $pK_A(H_2O)$ . Для других растворителей из-за небольшого числа точек получить отдельные зависимости для *m*- и *p*-производных и для *o*-производных не удалось. При выводе уравнений (2) были использованы значения  $pK_A$  только для *m*- и *p*-производных.

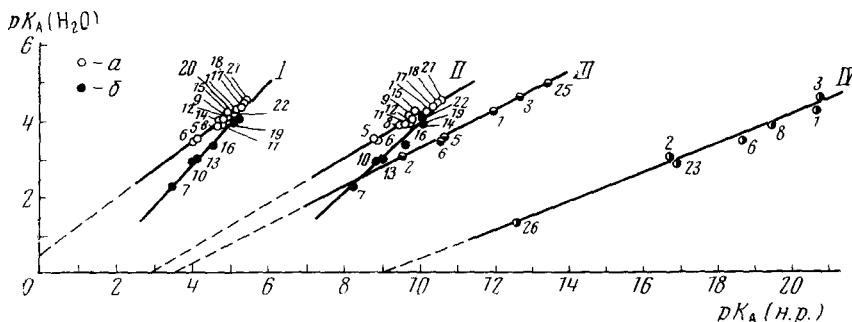


Рис. 2. Зависимости показателей констант диссоциации производных бензойной кислоты в среде неводных растворителей от показателей констант диссоциации в воде (номера точек соответствуют порядковым номерам табл. 2): I — 33,2%-ный  $C_2H_5OH$ ; II —  $C_2H_5OH$ ; III —  $CH_3COCH_3$ ; IV —  $CH_3CN$  (*a* — *m*- и *p*-производные; *b* — *o*-производные)

Уравнения (2) были выведены методом наименьших квадратов с помощью цифровой вычислительной машины «Проминь». Полученные уравнения, число экспериментальных точек, использованных при выводе уравнений (*n*), коэффициенты корреляции (*r*) и стандартные отклонения (*s*) даны в табл. 3.

Эмпирические уравнения (2) были сопоставлены с термодинамическим уравнением, выведенным Измайловым<sup>1</sup> и Грюнвальдом<sup>2</sup>.

$$pK_A(\text{нр}) = pK_A(H_2O) + \lg \frac{\gamma_{0A^-}}{\gamma_{0HA}} + \lg \frac{\beta}{\gamma_{0H^+}} \quad (3)$$

Если при переходе от воды к неводному растворителю величина  $\lg \frac{\gamma_{0A^-}}{\gamma_{0HA}}$  для данной реакционной серии изменяется пропорционально величине  $pK_A(H_2O)$ :

$$\lg \frac{\gamma_{0A^-}}{\gamma_{0HA}} = bpK_A(H_2O), \quad (4)$$

то в уравнении (2) коэффициент *a* будет отличаться от единицы за счет влияния члена  $\lg \frac{\gamma_{0A^-}}{\gamma_{0HA}}$  и равен  $1+b$ . Свободный член в этом случае должен быть равен величине  $\lg \gamma_{0H^+}$  для данного растворителя. Если при переходе от воды к неводному растворителю имеет место соотношение

$$\lg \frac{\gamma_{0A^-}}{\gamma_{0HA}} = bpK_A(H_2O) + c, \quad (5)$$

то свободный член *β* будет отличаться от значения  $\lg \gamma_{0H^+}$  на величину *c*.

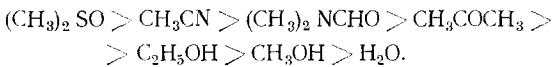
ТАБЛИЦА 3

Уравнения зависимости показателей констант диссоциации фенолов и бензойных кислот в неводных растворах от показателей констант диссоциации в воде  $pK_A(\text{нр}) = \alpha pK_A(\text{H}_2\text{O}) + \beta$

№	Растворители	Производные фенола					<i>m</i> - и <i>p</i> -производные бензойной кислоты					$\lg \gamma_{\text{OH}^+}$
		$\alpha$	$\beta$	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	$\alpha$	$\beta$	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	
1	Метиловый спирт	1,17	+3,4	9	0,999	0,43	1,34	+3,6	9	0,995	0,07	+3,4
2	Этиловый спирт	1,26	+3,4	4	—	—	1,67	+3,1	13	0,970	0,13	+3,9
3	33,2%-ный этиловый спирт	—	—	—	—	—	1,29	-0,3	13	0,987	0,07	—
4	52%-ный этиловый спирт	—	—	—	—	—	1,40	-0,1	13	0,978	0,10	—
5	73,4%-ный этиловый спирт	—	—	—	—	—	1,49	+0,2	13	0,974	0,12	—
6	85,4%-ный этиловый спирт	—	—	—	—	—	1,52	+0,8	13	0,973	0,12	—
7	16%-ный изопропиловый спирт	1,08	-0,4	6	0,999	0,10	—	—	—	—	—	—
8	42,4%-ный изопропиловый спирт	1,09	-0,8	6	0,999	0,13	—	—	—	—	—	—
9	62,7%-ный изопропиловый спирт	1,20	-0,4	6	0,999	0,06	—	—	—	—	—	—
10	73,8%-ный изопропиловый спирт	1,22	-0,2	6	0,999	0,09	—	—	—	—	—	—
11	86,6%-ный изопропиловый спирт	1,23	+0,3	6	0,999	0,08	—	—	—	—	—	—
12	93,5%-ный изопропиловый спирт	1,25	+0,8	6	0,999	0,08	—	—	—	—	—	—
13	Диметилформамид	1,57	+0,6	9	0,995	0,39	2,67	+1,2	3	0,989	0,40	—
14	Ацетонитрил	1,64	+9,4	12	0,987	0,74	2,65	+9,5	4	0,992	0,39	+5,5; +7,9
15	Ацетон	1,48	+3,0	6	0,998	0,25	1,88	+4,2	5	0,996	0,14	+3,3; +4,7
16	Диметилсульфоксид	1,90	-2,3	9	0,999	0,27	3,00	-1,9	10	0,969	0,37	-4,5

Из табл. 3 следует, что для производных фенола и *m*- и *p*-производных бензойной кислоты в случае спиртов и ацетона величина  $\beta$  действительно близка к величине  $\lg \gamma_{0H^+}$ <sup>61</sup>. Для диметилформамида значение  $\lg \gamma_{0H^+}$  неизвестно, но из сопоставления взаимного расположения относительных шкал кислотности диметилформамида и воды следует, что величина  $\lg \gamma_{0H^+}$  должна быть близка к нулю<sup>62</sup>. Литературные данные по  $\lg \gamma_{0H^+}$  для ацетонитрила значительно различаются между собой<sup>33, 61</sup>. Возможно, что в случае ацетонитрила имеет место соотношение (5). Для *o*-производных бензойной кислоты, как видно из рис. 2, свободный член  $\beta$  уравнений (2) не будет равен величине  $\lg \gamma_{0H^+}$  для данного растворителя. Это можно объяснить специфическим влиянием заместителей в *o*-положении на изменения соотношения энергий сольватации анионов и молекул кислот при переходе от воды к неводному растворителю.

Данные, представленные в табл. 3, показывают, что по величине коэффициента  $\alpha$  уравнений (2), который отражает дифференцирующее действие растворителя в отношении одной реакционной серии электролитов, рассмотренные растворители можно расположить в следующий ряд, общий как для *m*- и *p*-производных бензойной кислоты, так и производных фенола:



При введении в неводный растворитель воды его дифференцирующее действие падает, как это видно на примере водно-этанольных смесей в отношении бензойных кислот и водно-изопропанольных смесей в отношении фенолов.

Дифференцирующее действие растворителей в отношении электролитов различных классов различно: бензойные кислоты изменяют свою силу в амфипротных растворителях по сравнению с водой в большей степени, чем фенолы. Это приводит к тому, что величина  $\Delta pK_A$  (нр) между производными бензойной кислоты и фенола зависит от величины  $pK_A$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) сравниваемых электролитов и тем больше, чем больше  $pK_A$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (рис. 3). Поэтому величина  $\Delta pK_A$  не всегда постоянна для двух различных групп электролитов и в этих случаях не характеризует дифференцирующего действия неводного растворителя по сравнению с водой, как это принято в работах<sup>47, 48, 63, 64</sup>. Близкие наклоны зависимостей  $pK_A$  (нр) от  $pK_A$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) для фенолов и карбоновых кислот являются следствием того, что в группу карбоновых кислот включаются электролиты различных реакционных серий (ароматические и алифатические карбоновые кислоты). Для установления закономерностей изменения относительной силы кислот при переходе от растворителя к растворителю, т. е. дифференцирующего действия растворителей, необходимо рассматривать узкие реакционные серии электролитов<sup>22, 60, 65</sup>.

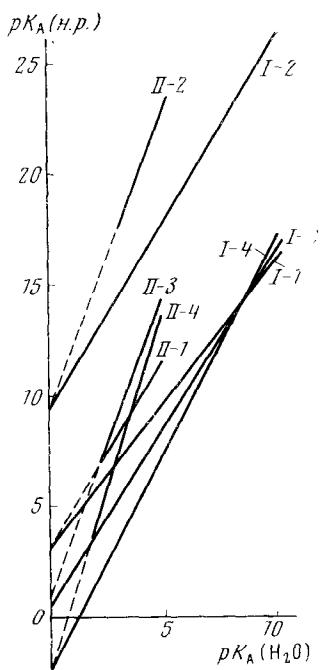


Рис. 3. Зависимости показателей констант диссоциации производных фенола (I) и бензойной кислоты (II) в среде неводных растворителей от показателей констант диссоциации в воде: 1 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; 2 —  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 3 —  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ ; 4 —  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

электролитов и в этих случаях не характеризует дифференцирующего действия неводного растворителя по сравнению с водой, как это принято в работах<sup>47, 48, 63, 64</sup>. Близкие наклоны зависимостей  $pK_A$  (нр) от  $pK_A$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) для фенолов и карбоновых кислот являются следствием того, что в группу карбоновых кислот включаются электролиты различных реакционных серий (ароматические и алифатические карбоновые кислоты). Для установления закономерностей изменения относительной силы кислот при переходе от растворителя к растворителю, т. е. дифференцирующего действия растворителей, необходимо рассматривать узкие реакционные серии электролитов<sup>22, 60, 65</sup>.

### 3. Исследование дифференцирующего действия растворителей методом измерения потенциалов полунейтрализации электролитов

Метод измерения относительной силы электролитов оказался плодотворным не только при определении силы кислот в аprotонных растворителях, где могут быть установлены только относительные константы, но и в среде протолитических растворителей, так как позволяет избежать многие трудности, связанные с определением обычных констант диссоциации.

Относительную силу кислот и оснований в неводных растворах характеризуют тремя способами, которые различаются только используемой шкалой измерения: величиной  $pK_{\text{отн}}$ , величиной  $\text{pH}$  или потенциала в точке полунейтрализации —  $\text{pH}_{1/2}$  и  $E_{1/2}$ <sup>4, 66—71</sup>. При потенциометрическом измерении относительных констант диссоциации кислот  $pK_{\text{отн}}$  связаны с  $\text{pH}_{1/2}$  и  $E_{1/2}$  уравнениями:  $pK_{\text{отн}} = \text{pH}_{1/2}^x - \text{pH}_{1/2}^{\text{ст}}$  или  $pK_{\text{отн}} = \frac{E_{1/2}^x - E_{1/2}^{\text{ст}}}{59}$ , где  $\text{pH}_{1/2}^x$  и  $E_{1/2}^x$  —

$\text{pH}$  или потенциал (*мв*) полунейтрализации исследуемого соединения;  $\text{pH}_{1/2}^{\text{ст}}$  и  $E_{1/2}^{\text{ст}}$  —  $\text{pH}$  или потенциал (*мв*) полунейтрализации стандартного соединения.

Для характеристики относительной кислотности электролитов используют как абсолютные значения  $\text{pH}_{1/2}$  и  $E_{1/2}$ , так и отнесенные к стандарту  $\Delta\text{pH}_{1/2}$  и  $\Delta E_{1/2}$ , что снижает влияние колебаний диффузионно-фазового потенциала. В неводных растворителях  $\text{pH}_{1/2}$  и  $E_{1/2}$  или  $\Delta\text{pH}_{1/2}$  и  $\Delta E_{1/2}$  не всегда являются функциями только констант диссоциации электролитов, но отражают также влияние факторов, от которых зависит форма кривых титрования (степень диссоциации образующейся соли, ее растворимость, явления гомосопряжения и т. д.). Увеличение наклона кривой титрования в буферной области приводит к перемещению потенциала полунейтрализации кислоты в более основную область; этому способствуют явления гомосопряжения<sup>34, 39</sup>. Уменьшение наклона кривой титрования в буферной области приводит к перемещению потенциала полунейтрализации кислоты в более кислую область; этому способствует образование ионных пар соли и выделение ее в осадок. Однако для кислот одной природной группы изменение  $E_{1/2}$  в основном правильно отражает ход изменения константы диссоциации электролитов в том же растворителе.

Потенциалы полунейтрализации производных фенола измерены в спиртах (метиловом, этиловом, пропиловом, изопропиловом, бутиловом, изобутиловом и *трет*-бутиловом), кетонах (ацетоне, метилэтилкетоне, метилизобутилкетоне), ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксида и других растворителях<sup>4, 17—19, 59, 71—76</sup>. Сопоставление потенциалов полунейтрализации с  $pK_A(\text{H}_2\text{O})$  для всех растворителей дает зависимости, которые характеризуются уравнением

$$\Delta E_{1/2} (\text{нр}) = A pK_A(\text{H}_2\text{O}) + B, \quad (6)$$

где  $\Delta E_{1/2}$  — потенциал полунейтрализации фенола, измеренный по отношению к потенциальному полунейтрализации бензойной кислоты. При исследовании галоген- и нитропроизводных фенола, содержащих заместители в *m*- и *p*-положении, сохраняется порядок кислотности, характерный для водного раствора<sup>18, 72, 73</sup>. При исследовании галоген- и нитро-производных фенола, содержащих только *o*-заместители или *o*-заместители наряду с *m*- и *p*-заместителями, было установлено, что в среде спиртов фенолы, содержащие *o*-заместители, ведут себя как более слабые электролиты по сравнению с *m*- и *p*-производными, имеющими одинаковые значения  $pK_A(\text{H}_2\text{O})$  (рис. 4). Ослабление *o*-производных фенола по сравнению с *m*- и *p*-производными может быть объяснено влиянием внутримолекулярной водородной связи между водородом фенольного гидроксила и заместителем в *o*-положении. В среде кетонов,

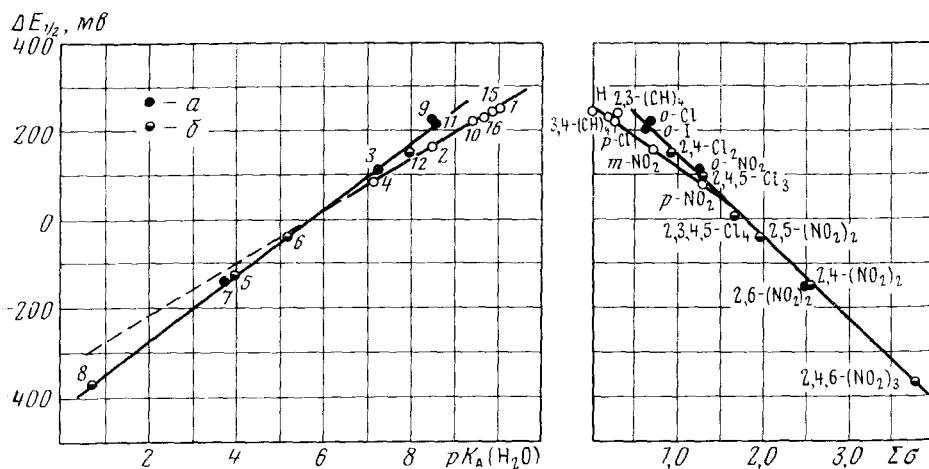


Рис. 4. Зависимости потенциалов полунейтрализации производных фенола в среде пропилового спирта от  $pK_A(\text{H}_2\text{O})$  и от  $\sigma$ -констант: 1 — фенол; 2 — *m*-нитрофенол; 3 — *o*-нитрофенол; 4 — *p*-нитрофенол; 5 — 2,4-динитрофенол; 6 — 2,5-динитрофенол; 7 — 2,6-динитрофенол; 8 — 2,4,6-тринитрофенол; 9 — *o*-хлорфенол; 10 — *p*-хлорфенол; 11 — *o*-нодфенол; 12 — 2,4-дихлорфенол; 13 — 2,4,5-трихлорфенол; 14 — 2,3,4,5-тетрахлорфенол; 15 — *α*-нафтол; 16 — *β*-нафтол ( $\alpha$  — *o*-производные;  $\beta$  — *o*-производные, содержащие *m*- и *p*-заместители)

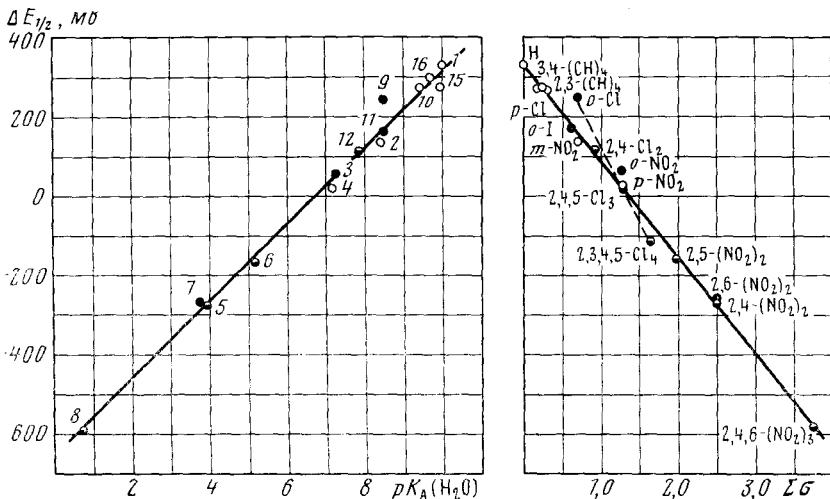


Рис. 5. Зависимости потенциалов полунейтрализации производных фенола в среде ацетона от  $pK_A(\text{H}_2\text{O})$  и от  $\sigma$ -констант (номера и обозначения точек те же, что и на рис. 4)

ацетонитрила и диметилформамида эффект образования внутримолекулярной водородной связи у *o*-производных фенола наблюдать не удается, так как кривые титрования в буферной области вследствие гомосопряжения имеют большие наклоны, что приводит к перемещению  $E_{1/2}$  в более основную область (рис. 5). Особенно это сказывается для *m*- и *p*-производных, поэтому в случае кетонов, ацетонитрила и диметилформамида *o*-, *m*- и *p*-производные фенола образуют общие зависимости  $\Delta E_{1/2}$  от  $pK_A(\text{H}_2\text{O})$ .

Пирс и Симкинс<sup>60</sup> исследовали дифференцирующее действие этилового спирта и ацетона относительно различных производных фенола: нитрофенолов, производных пикриновой кислоты и производных стибиновой кислоты. Сопоставлением  $\Delta E_{1/2}$  с  $pK_A(\text{H}_2\text{O})$  было показано, что не существует единой

зависимости между этим величинами для всех исследованных электролитов, а имеется семейство прямых: одна зависимость относится к производным пикриновой кислоты; динитрофенолы образуют другую прямую с меньшим углом наклона к оси  $pK_A(H_2O)$ ; возможно, что стифниловые кислоты образуют свою зависимость, располагающуюся более круто. Авторы показали,

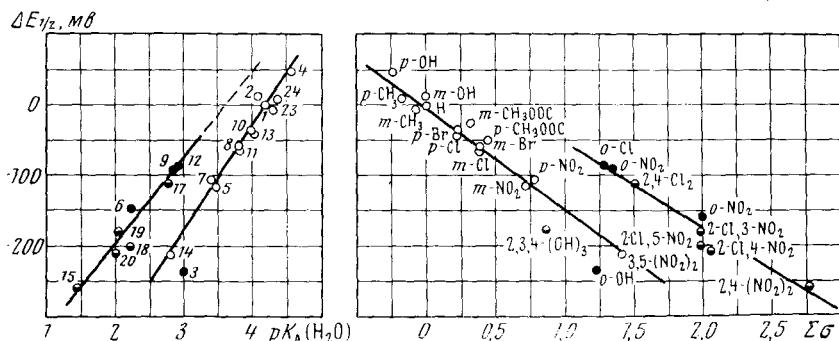


Рис. 6. Зависимости потенциалов полунейтрализации производных бензойной кислоты в среде диметилформамида от  $pK_A(H_2O)$  и от  $\sigma$ -констант: 1 — бензойная, 2 — *m*-оксибензойная, 3 — *o*-оксибензойная, 4 — *p*-оксибензойная, 5 — *m*-нитробензойная, 6 — *o*-нитробензойная, 7 — *p*-нитробензойная, 8 — *m*-бромбензойная, 9 — *o*-бромбензойная, 10 — *p*-бромбензойная, 11 — *m*-хлорбензойная, 12 — *o*-хлорбензойная, 13 — *p*-хлорбензойная, 14 — 3,5-динитробензойная, 15 — 2,4-динитробензойная, 16 — 3,4-диоксибензойная, 17 — 2,4-дихлорбензойная, 18 — 2-хлор-5-нитробензойная, 19 — 2-хлор-3-нитробензойная, 20 — 2-хлор-4-нитробензойная, 23 — *m*-толуоловая, 24 — *p*-толуоловая

что при небольшом числе объектов исследования могут быть получены ложные зависимости между  $E_{1/2}$  и  $pK_A(H_2O)$ , в то время как эти зависимости существуют для строго ограниченной группы соединений. Так, ложная зависимость для производных пикриновой кислоты, включающая и стифниловую кислоту, была получена в работе<sup>74</sup>.

Потенциалы полунейтрализации бензойных кислот измерены в среде метилового, этилового и изопропилового спиртов, ацетона, метилэтанолкетона, метилизобутилкетона, ацетонитрила, диметилформамида и в других растворителях<sup>4, 16, 13, 59, 60, 77, 78</sup>. Для всех растворителей получены отдельные зависимости, соответствующие уравнению (6) для *m*- и *p*-производных и для *o*-производных (рис. 6). В случае бензойных кислот при переходе от воды к неводным растворителям наблюдается большее ослабление *o*-производных по сравнению с *m*- и *p*-производными, чем в случае фенолов. Это, по-видимому, объясняется стерическими факторами при образовании внутримолекулярной водородной связи (в частности, образованием в случае *o*-производных бензойной кислоты шестичленных циклов). Ослабление *o*-производных бензойной кислоты столь значительно, что гомосопряжение даже в среде ацетонитрила не устраняет различия между поведением *m*- и *p*-производных и *o*-производных, хотя в среде ацетонитрила  $E_{1/2}$  *m*- и *p*-производных бензойной кислоты приближаются к  $E_{1/2}$  *o*-производных, одинаковых по силе в воде.

Производные бензойной кислоты, содержащие в одной молекуле наряду с *o*-заместителями *m*- или *p*-заместители, располагаются на зависимости для *o*-производных. Значительное отклонение от линейности во всех растворителях показывают *o*-оксипроизводные, которые в неводных растворах вследствие стабилизации аниона за счет внутримолекулярной водородной связи становятся более сильными по сравнению с другими

кислотами, имеющими одинаковые значения  $pK_A(H_2O)$ . Отклонение от линейности показывают также кислоты, при титровании которых происходит образование осадков солей.

Результаты измерения потенциалов полунейтрализации производных фенола и бензойной кислоты позволяют сопоставить дифференцирующее действие растворителей относительно этих групп электролитов. При переходе от воды к амфипротонным растворителям фенолы и бензойные кислоты

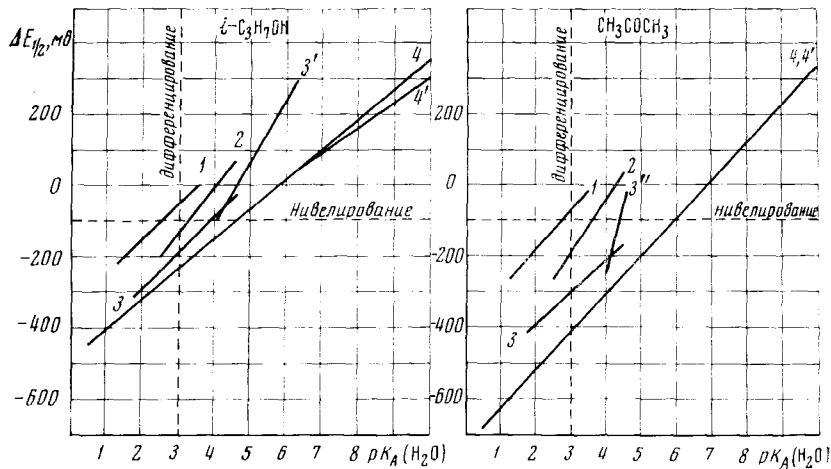


Рис. 7. Зависимости потенциалов полунейтрализации электролитов в среде неводных растворителей от  $pK_A(H_2O)$ :  $\sigma$ -производные бензойной кислоты (1);  $m$ - и  $p$ -производные бензойной кислоты (2);  $\sigma$ -производные фенола (4);  $m$ - и  $p$ -производные фенола (4'); дикарбоновые кислоты (3, 3' — I гр., 3'' — II гр.)

располагаются на различных прямых, т. е. наблюдается дифференцирующее действие растворителей в отношении этих групп электролитов. На рис. 7 в качестве примера приведены зависимости  $\Delta E_{\frac{1}{2}}$  в неводных растворах от  $pK_A(H_2O)$  для изопропилового спирта и метилэтилкетона. Из рис. 7 видно, что сила электролитов различных групп, имеющих одинаковые значения  $pK_A(H_2O)$ , дифференцируется в различной степени в зависимости от значения  $pK_A(H_2O)$ . Например, в среде изопропилового спирта при  $pK_A(H_2O) = 2,5$  потенциалы полунейтрализации фенола и какой-либо  $m$ - или  $p$ -производной бензойной кислоты различаются на 80, а при  $pK_A(H_2O) = 4$  — на 150 мв. Это приводит к тому, что в отношении одних электролитов неводные растворители проявляют дифференцирующее действие, а в отношении других — нивелирующее. Так, при переходе от воды к изопропиловому спирту или метилэтилкетону неводные растворители проявляют дифференцирующее действие в отношении электролитов, расположенных по вертикальной линии, и нивелирующее действие — в отношении электролитов, расположенных по горизонтальной линии (рис. 7).

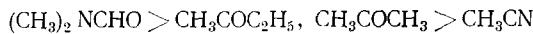
Коэффициент  $A$  в уравнениях (6) характеризует угол наклона прямых, т. е. дифференцирующее действие растворителей по отношению к электролитам одной группы. Постоянный член уравнения позволяет расположить различные группы электролитов в отношении друг друга. Физический смысл коэффициента  $A$  состоит в том, что он представляет разность потенциалов полунейтрализации в неводном растворе двух электролитов,  $pK_A(H_2O)$  которых различаются на единицу. В табл. 4 дано

сопоставление дифференцирующего действия неводных растворителей по величине коэффициентов  $A$ , т. е. по числу  $m$  на единицу  $pK_A(H_2O)$ . Из табл. 4 следует, что по дифференцирующему действию в отношении фенолов и бензойных кислот спирты могут быть расположены в следующий ряд:



Если сравнить дифференцирующее действие спиртов в отношении производных фенола и бензойной кислоты, содержащих только *m*- и *p*-заместители, и производных, содержащих *o*-заместители, то спирты ведут себя по-разному в отношении фенолов и бензойных кислот. Так, дифференцирующее действие спиртов больше в отношении фенолов, содержащих *o*-заместители, чем в отношении фенолов, содержащих только *m*- и *p*-заместители. Что касается бензойных кислот, то спирты проявляют большее дифференцирующее действие в отношении *m*- и *p*-производных, чем производных, содержащих *o*-заместители. Увеличение дифференцирующего действия спиртов в отношении *o*-производных по сравнению с *m*- и *p*-производными указывает на большее различие в энергиях сольватации молекул и ионов *o*-производных фенола по сравнению с *m*- и *p*-производными. В случае бензойных кислот уменьшение дифференцирующего действия по отношению к *o*-производным свидетельствует о том, что различия в энергии сольватации молекул и ионов *m*- и *p*-производных бензойной кислоты больше, чем *o*-производных. Это, по-видимому, объясняется тем, что влияние *o*-заместителей с уменьшением полярности растворителя уменьшается за счет увеличения некопланарности карбоксильной группы по отношению к бензольному кольцу, как это показано в работе<sup>79</sup>.

Дифференцирующее действие ацетона и метилэтилкетона в отношении кислот почти одинаково. Дифференцирующее действие ацетонитрила меньше, чем кетонов, что, по-видимому, объясняется гомосопряжением в растворе электролитов, особенно развитым в процессе титрования. Диметилформамид в отношении фенолов и бензойных кислот по дифференцирующему действию близок к метилэтилкетону. Таким образом, по дифференцирующему действию кетоны, ацетонитрил и диметилформамид можно расположить в следующий ряд:



Гурьев<sup>76</sup> систематизировал данные по коэффициентам у  $pK_A(H_2O)$  зависимостей  $\Delta E_{1/2}$  в неводном растворе от  $pK_A(H_2O)$ ; эти коэффициенты автор заимствовал из работ, посвященных исследованию таких зависимостей, вычислил на основе  $pK_{\text{отн}}$  электролитов, определенных не электрометрическими методами, или определил по кривым потенциометрического титрования. В отношении всех групп кислот наибольшим дифференцирующим действием обладает пиридин, затем диметилформамид, кетоны, ацетонитрил и апротонные растворители и их смеси с протолитическими. Все растворители по сравнению с водой больше дифференцируют силу бензойных кислот, чем фенолов.

До сих пор речь шла об изменении дифференцирующего действия при переходе от воды к неводному растворителю. Вода как растворитель, в свою очередь оказывает различное дифференцирующее действие на разные группы электролитов в зависимости от строения их молекул. Так, дифференцирующее действие воды в отношении производных фенола проявляется в значительно большей степени, чем в отношении производных бензойной кислоты вследствие более близкого расположения заместителя в молекуле фенола по отношению к реакционному центру, чем

в молекуле бензойной кислоты. Так, в уравнении Гамметта константа реакции  $\rho$  для диссоциации бензойных кислот в водном растворе равна 1, а для диссоциации фенолов 2,23<sup>80</sup>. Поэтому наряду с сопоставлением  $\Delta E_{1/2}$  кислот с  $pK_A(H_2O)$  большой интерес представляет сопоставление  $\Delta E_{1/2}$  с  $\sigma$  константами заместителей<sup>18, 78, 81</sup>.

Сравнение дифференцирующего действия растворителей по величине наклона зависимостей  $\Delta E_{1/2}$  от  $\sigma$  или  $\Sigma\sigma$  при наличии нескольких заместителей в одной молекуле (табл. 4) дает возможность проследить изменение

ТАБЛИЦА 4

Дифференцирующее действие неводных растворителей относительно производных фенола и бензойной кислоты<sup>72, 73, 78, 81</sup>

Растворители	Производные фенола		Производные бензойной кислоты	
	<i>m</i> - и <i>p</i> -производные	<i>o</i> -производные, содержащие <i>o</i> -заместители	<i>m</i> - и <i>p</i> -производные	<i>o</i> -производные, содержащие <i>o</i> -заместители
I наклон зависимостей $\Delta E_{1/2} - pK_A(H_2O)$ в мв на единицу $pK_A(H_2O)$				
Метиловый спирт	—	64	90	68
Этиловый спирт	61	73	104	78
Пропиловый спирт	58	74	—	—
Изопропиловый спирт	80	85	125	95
Бутиловый спирт	65	78	—	—
Изобутиловый спирт	67	78	—	—
Ацетон	97	97	140	121
Метилэтилкетон	105	105	149	109
Ацетонитрил	88	88	115	123
Диметилформамид	108	108	150	120
II наклон зависимостей $\Delta E_{1/2} - \Sigma\sigma$ в мв на единицу $\Sigma\sigma$				
Метиловый спирт	—	161	84	70
Этиловый спирт	135	185	100	81
Пропиловый спирт	136	187	—	—
Изопропиловый спирт	186	213	122	97
Бутиловый спирт	153	195	—	—
Изобутиловый спирт	157	198	—	—
Ацетон	242	242	139	125
Метилэтилкетон	264	264	147	111
Ацетонитрил	219	219	113	127
Диметилформамид	267	267	149	125

нение дифференцирующего действия растворителей в отношении электролитов различных реакционных серий в зависимости от структурных изменений в их молекулах. На рис. 4—6 приведены примеры зависимостей  $\Delta E_{1/2}$  в неводных растворах от  $\Sigma\sigma$  производных фенола и бензойной кислоты. Эти зависимости характеризуются уравнениями

$$\Delta E_{1/2} = A' \Sigma\sigma + B'. \quad (7)$$

Коэффициент  $A'$  представляет собой разность потенциалов полунейтрализации двух электролитов,  $\Sigma\sigma$  которых различаются на единицу.

Прежде всего следует отметить, что число мв на единицу  $pK_A(H_2O)$  и число мв на единицу  $\sigma$  для бензойных кислот очень близки, так как константа реакции  $\rho$  для диссоциации бензойных кислот в водном растворе равна единице. Небольшое расхождение этих значений является следствием отклонения коэффициента корреляции зависимости  $pK_A(H_2O) - \Sigma\sigma$  от единицы и следствием того, что в результате различной диссоциации образующихся солей, образования ионных пар и гомо-

сопряжения потенциалы полунейтрализации не всегда являются функциями только констант диссоциации кислот. Сравнение дифференцирующего действия растворителей по числу  $m\delta$  на единицу  $\Sigma\sigma$  показывает, что дифференцирующее действие неводных растворителей, так же, как и воды, значительно больше в отношении производных фенола, чем производных бензойной кислоты.

Химико-аналитической характеристикой растворителей при кислотно-основном потенциометрическом титровании является относительная шка-

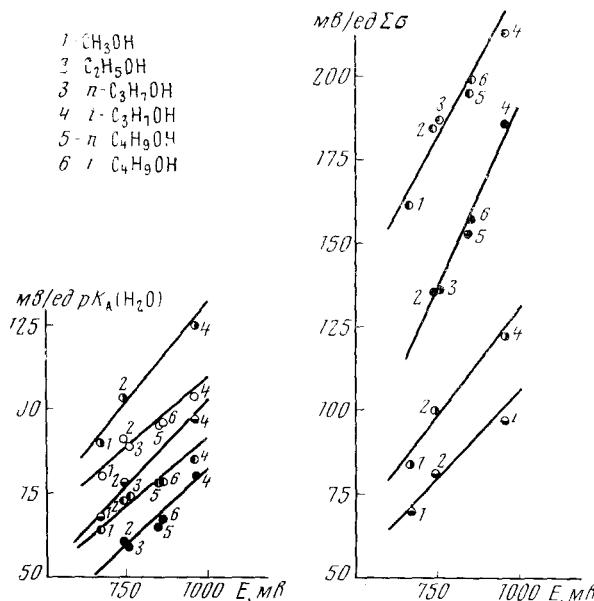


Рис. 8. Связь наклонов зависимостей  $\Delta E_{1/2}$  (мв) от  $pK_A$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\Delta E_{1/2}$  (мв) от  $\Sigma\sigma$  с протяженностью относительной шкалы кислотности растворителя

● —  $m$ - и  $p$ -производные фенола, ● —  $o$ -производные фенола; ○ —  $m$ - и  $p$ -производные бензойной кислоты; ♦ —  $o$ -производные бензойной кислоты; ○ — дикарбоновые кислоты (I карбоксильные группы)

ла кислотности  $E_s$ , протяженность которой определяет возможность дифференцированного титрования смесей электролитов<sup>4, 62, 82</sup>. Шкала  $E_s$  растворителей измеряется в тех же условиях, что и потенциалы полунейтрализации электролитов. В связи с этим представляют интерес сопоставление величин, характеризующих дифференцирующее действие растворителя в отношении отдельных групп электролитов, с протяженностью относительной шкалы кислотности растворителей. Следует ожидать, что корреляция между этими величинами наиболее четко будет наблюдаться в пределах одной химической группы растворителей. На рис. 8 дано сопоставление протяженности шкал  $E_s$  растворителей с коэффициентами  $A$  и  $A'$  уравнений (6 и 7). Из рис. 8 видно, что наблюдается линейная зависимость между протяженностью относительных шкал кислотности спиртов и коэффициентами  $A$  и  $A'$ , характеризующими дифференцирующее действие спиртов не только в отношении фенолов и бензойных кислот, но и дикарбоновых кислот<sup>83</sup>.

Дифференцирующее действие неводных растворителей в отношении фенолов и бензойных кислот может быть сопоставлено также путем срав-

иения относительных констант диссоциации этих электролитов в различных растворителях, которые рассчитываются из значений потенциалов полунейтрализации фенолов и бензойных кислот<sup>78, 81</sup> по формуле (при 20°):

$$pK_{\text{отн}}^x = pK_A^x - pK_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}^x = \frac{\Delta E_{1/2}}{58} \quad (8)$$

Сопоставление  $pK_{\text{отн}}$  для фенолов и бензойных кислот в среде различных растворителей дано на рис. 9—12. При переходе от воды к спир-

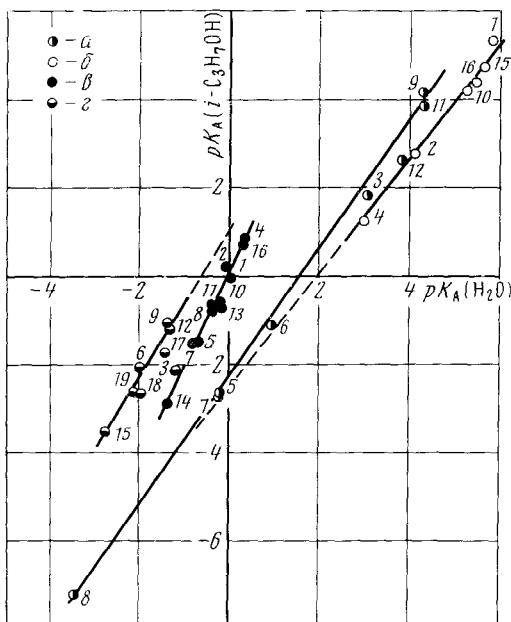


Рис. 9

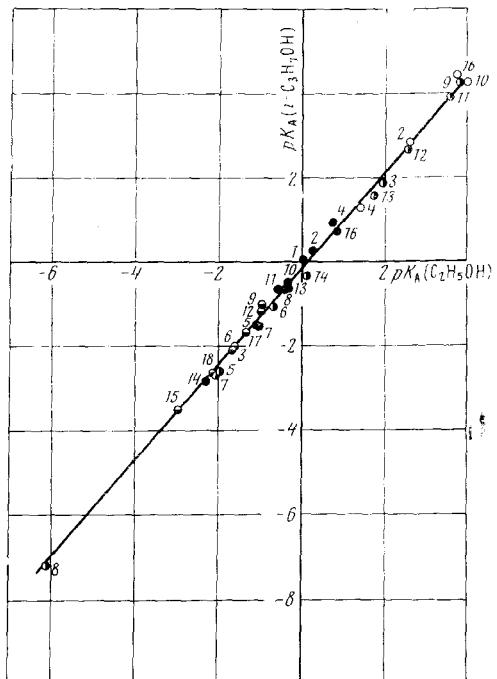


Рис. 10

Рис. 9. Взаимосвязь между  $pK_{\text{отн}}$  производных фенола и бензойной кислоты в воде и изопропиловом спирте (номера точек для фенолов те же, что и на рис. 4; для бензойной кислоты те же, что и на рис. 6) *a* — производные фенола, содержащие *o*-заместители; *b* — *m*- и *p*-производные фенол; *c* — *m*- и *p*-производные бензойной кислоты; *d* — производные бензойной кислоты, содержащие *o*-заместители

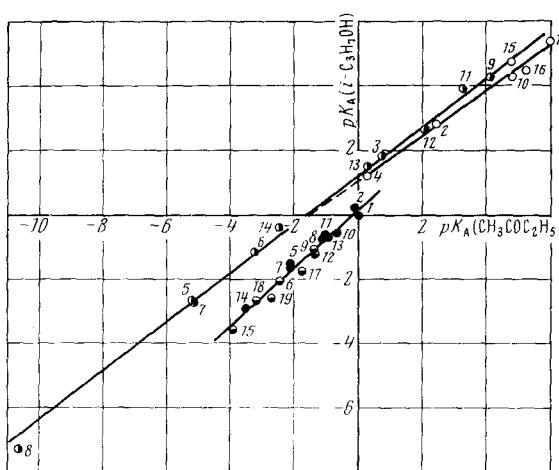


Рис. 11

Рис. 10. Взаимосвязь между  $pK_{\text{отн}}$  производных фенола и бензойной кислоты в этаноле и изопропиловом спиртах (номера обозначения точек соответствуют рис. 9)

Рис. 11. Взаимосвязь между  $pK_{\text{отн}}$  производных фенола и бензойной кислоты в мицеллах и изопропиловом спирте (номера и обозначения точек соответствуют рис. 9)

ам наблюдается увеличение силы фенолов по сравнению с бензойными кислотами (рис. 9). То же имеет место и при переходе от воды к другим неводным растворителям. Следовательно, при переходе от воды к спиртам сольватация фенолят-ионов по сравнению с сольватацией молекул фенола увеличивается в большей степени, чем сольватация бензоат-ионов по сравнению с сольватацией молекул бензойных кислот. В среде растворителей одной природной группы — этилового и изопропилового спиртов — не наблюдается дифференцирования силы фенолов и бензойных кислот. В соответствии с теорией Бренстеда все электролиты располагаются на одной прямой, угол наклона которой равен  $45^\circ$  (рис. 10). Это же имеет место и при переходе от ацетона к метилэтилкетону.

При переходе от кетонов к спиртам, растворителям другой природной группы, наблюдается дифференцирование силы фенолов и бензойных кислот. Однако если при переходе от воды к спиртам наблюдается увеличение силы фенолов по сравнению с бензойными кислотами, то при переходе от кетонов к спиртам имеет место обратное явление: наблюдается ослабление фенолов по сравнению с бензойными кислотами (рис. 11). Что касается изменения дифференцирующего действия внутри одного класса электролитов при переходе от кетонов к спиртам, то это имеет место только внутри класса фенолов.

Все бензойные кислоты располагаются на одной прямой, угол наклона которой близок к  $45^\circ$ ; это свидетельствует о том, что энергия сольватации ионов и молекул бензойных кислот при переходе от кетонов к спиртам изменяется в одинаковой степени. При переходе от кетонов к ацетонитрилу также наблюдается дифференцирование силы фенолов и бензойных кислот (рис. 12). По сравнению с переходом от кетонов к спиртам наблюдается дифференцирование силы внутри класса бензойных кислот и не наблюдается дифференцирования внутри класса фенолов.  $m$ - и  $p$ -Производные бензойной кислоты в ацетонитриле становятся более слабыми по сравнению с  $\sigma$ -производными, чем в среде метилэтилкетона вследствие, как указывалось выше, гомосопряжения, особенно развитого в среде ацетонитрила.

Результаты проведенного сопоставления относительной силы фенолов и бензойных кислот в различных растворителях находятся в соответствии с данными, приведенными в монографиях Измайлова<sup>1</sup> и Шатенштейна<sup>6</sup> для растворителей одной и различной природы. Новейшие данные Шатенштейна по дифференцирующему действию растворителей в отношении С—Н кислот, полученные методом изотопного обмена, также подтверждают вывод о том, что дифференцирующее действие обусловлено изменением сольватации ионов и молекул кислот в сопоставляемых растворителях<sup>10</sup>.

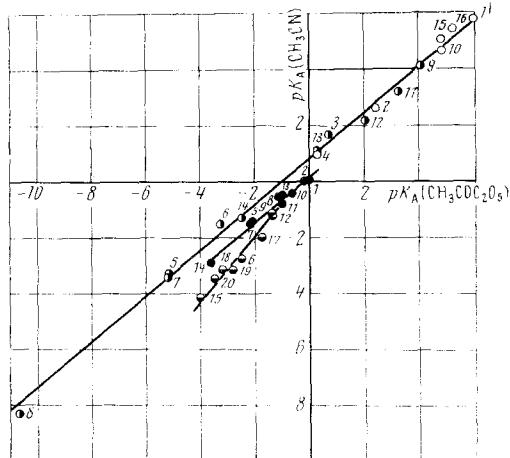


Рис. 12. Взаимосвязь между  $pK_{\text{отн}}$  производных фенола и бензойной кислоты в метилэтилкетоне и ацетонитриле (номера и обозначения точек соответствуют рис. 9)

#### 4. Исследование дифференцирующего действия растворителей на основе уравнения Гамметта

Предсказание силы кислот, в частности производных бензойной кислоты и фенола, в водных растворах можно успешно проводить на основе уравнения Гамметта<sup>80, 84</sup>. Если бы  $\sigma$ -константы не изменяли своего значения при переходе от воды к неводным растворителям, то влияние последних на диссоциацию замещенных кислот можно было бы учесть с помощью константы  $\rho$ :

$$\lg \frac{K}{K^0} = \rho\sigma \quad (9)$$

где  $K$  и  $K^0$ —коэффициенты диссоциации замещенной и незамещенной кислот.

Имеются указания<sup>21, 22, 85–94</sup> на то, что значения  $\sigma$ -констант изменяются при переходе от воды к неводным растворителям за счет изменения сольватации полярных групп заместителей, в частности характера водородных связей между заместителем и молекулами растворителя; под влиянием растворителя может меняться способность заместителя к полярному сопряжению с реакционным центром и т. д. Как правило, влияние растворителя на величину  $\sigma$ -константы невелико<sup>21</sup>. Лишь некоторые заместители (например, ОН-группа) показывают значительные вариации  $\sigma$ -констант при изменении растворителя<sup>21, 23, 90</sup>.

Влияние растворителя на значение  $\sigma$ -константы не может быть учтено с помощью диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) среды, как это предполагал Гамметт<sup>22, 84</sup>. Известно, например, что соотношение

$$\rho = \left( 1,37 + \frac{67}{\epsilon} \right) \cdot \frac{1,09}{2,8^n},$$

(где  $n$ —число атомов, отделяющих реакционный центр от фенильного атома углерода) удовлетворительно выполняется в случае бензойных кислот для воды, этиленгликоля, метилового и этилового спиртов, но не подтверждается для *n*-пропилового, *n*-бутилового спиртов и водно-диоксановых смесей<sup>93</sup>.

Использование в уравнении (9) значений  $\sigma$ -констант Гамметта, известных для водных растворов, не дает возможности получить константу  $\rho$ , которая бы отражала влияние растворителя на передачу только индукционного эффекта заместителей. В этом отношении интересен способ оценки константы  $\rho$ , предлагаемый Пальмом<sup>22</sup> и основанный на использовании универсальных индукционных постоянных алифатических заместителей  $\sigma^*$ -Тафта и универсальной индукционной постоянной взаимодействия  $\rho^*$ . Однако отсутствие в литературе достаточного количества данных по  $K_A$  алифатических карбоновых кислот в неводных растворителях не позволяет использовать такой путь оценки влияния растворителя на значение  $\rho^*$ -константы. Поэтому можно считать, как подчеркивается в ряде монографий<sup>21, 22</sup> и работ<sup>23, 24, 94</sup>, что в настоящее время наиболее слабым местом всех количественных теорий эффектов заместителей является мало изученное влияние растворителей.

В ранее опубликованных обзорах<sup>23, 24</sup> приведены значения константы  $\rho$  для реакций диссоциации бензойной кислоты в среде некоторых спиртов, водно-спиртовых и водно-диоксановых смесей. В отличие от Джраффе<sup>23</sup>, Велз<sup>24</sup> в своем обзоре приводит также значения  $\rho$ , полученные по методу, описанному в работе<sup>95</sup>, в которой используются в качестве реакционной серии только *m*-производные бензойной кислоты для исключе-

ния эффекта полярного сопряжения между заместителем и реакционным центром; это приводит к увеличению значения  $\rho$ . Приведенные в обзорах<sup>23, 24</sup> значения  $\rho$  получены на основе значений  $K_A$  для бензойных кислот, измеренных преимущественно индикаторными методами.

Данные по константам диссоциации *m*- и *p*-производных бензойной кислоты, полученные электрометрическими методами, позволили рассчитать новые значения константы  $\rho$ <sup>44, 56, 58, 89, 96, 97</sup>. Эти значения  $\rho$ , вычисленные нами, а также заимствованные из работ других авторов, приведены в табл. 5. Значения констант реакции  $\rho$ , коэффициенты корреляции (*r*) и стандартные отклонения (*s*), рассчитаны методом наименьших квадратов на цифровой вычислительной машине «Проминь». В табл. 5 приведено также число коррелируемых величин (*n*).

ТАБЛИЦА 5

Константы реакции  $\rho$  в уравнении Гамметта для диссоциации *m*- и *p*-производных бензойной кислоты в неводных растворах

Растворители	Вычисленные из $pK_A(25^\circ)$					Вычисленные из $\Delta E_{1A}(20 \pm 2)$				
	$\rho$	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	по работам <sup>44,</sup> <sup>56, 58, 96</sup>	$\rho$	<i>n</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	по работе <sup>59, 60</sup>
Метиловый спирт	1,38	9	0,995	0,05	1,38; 1,54; 1,55	1,42	16	0,969	0,18	—
Этиловый спирт	1,67	13	0,984	0,09	1,65; 1,67	1,68	15	0,955	0,25	1,3
33,2%-ный Этиловый спирт	—	13	—	—	1,28	—	—	—	—	—
52%-ный Этиловый спирт	—	13	—	—	1,40	—	—	—	—	—
73,4%-ный Этиловый спирт	—	13	—	—	1,52	—	—	—	—	—
85,4%-ный Этиловый спирт	—	13	—	—	1,53	—	—	—	—	—
Изопропиловый спирт	—	—	—	—	—	2,01	15	0,988	0,15	—
Ацетон	1,96	5	0,997	0,09	—	2,30	14	0,970	0,27	—
Метилэтилкетон	—	—	—	—	—	2,41	13	0,987	0,18	—
Ацетонитрил	2,65	4	0,998	0,09	2,8	1,91	14	0,990	0,13	—
Диметилформамид	2,65	3	0,991	0,35	—	2,42	14	0,986	0,19	—
Диметилсульфоксид	3,43	11	0,982	0,27	2,6	—	6	—	—	2,5

При рассмотрении данных табл. 5 следует иметь в виду, что приведенные значения  $\rho$  получены на основе данных по  $K_A$  *m*- и *p*-производных бензойной кислоты и поэтому отражают влияние растворителя на изменение индукционного, резонансного эффектов и эффекта полярного сопряжения заместителей с реакционным центром.

Как и при вычислении  $\alpha$  в уравнениях (2), наиболее надежные значения  $\rho$  относятся к метиловому и этиловому спиртам, смесям воды — этиловый спирт и диметилсульфоксиду, поскольку для расчета было использовано большое число экспериментальных точек ( $n=9 \div 13$ ). Для ацетонитрила значение  $\rho$  получено без учета *p*-оксибензойной кислоты, так как последняя дает большое отклонение от линейности, что, по-видимому, связано с изменением  $\sigma$ -значения OH-группы при переходе от воды к ацетонитрилу.

Отсутствие данных или недостаточное их количество в случае таких растворителей как изопропиловый спирт, ацетон, метилэтилкетон, диметилформамид и ацетонитрил привело к необходимости определения констант  $\rho$  также на основе относительных концентрационных констант диссоциации *m*- и *p*-производных бензойной кислоты, полученных на основе потенциалов полунейтрализации (§ 3).

Из табл. 5 видно, что для метилового и этилового спиртов значения  $\rho$ , полученные двумя методами, хорошо согласуются между собой. Естественно

венно, что для кетонов, ацетонитрила и диметилформамида вследствие искажения формы кривых потенциометрического титрования значения  $\rho$ , полученные по  $pK_{\text{отн}}$ , должны быть меньше истинных. Для ацетона значение  $\rho$ , полученное на основе  $pK_{\text{отн}}$  больше значения  $\rho$ , вычисленного на основе  $pK_A$ . Это, по всей вероятности, говорит о том, что известные в литературе значения  $pK_A$  бензойных кислот в ацетоне недостаточно правильно характеризуют дифференцирующее действие этого растворителя. Значения  $\rho$  для изопропилового спирта, ацетона и метилэтилкетона свидетельствуют о более высоком дифференцирующем действии этих растворителей в отношении бензойных кислот по сравнению с метиловым и этиловым спиртами.

Имеется<sup>23, 24</sup> ограниченное количество данных по  $\rho$  для диссоциации производных фенола в неводных растворителях, которые относятся к смесям этилового спирта с водой. Значение константы  $\rho$  определено также для смеси вода — изопропиловый спирт 45 об.%,  $\rho = 2,80^{24}$ .

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что экспериментальные значения констант диссоциации производных фенола относятся преимущественно к нитропроизводным, содержащим наряду с *m*-, *p*- и *o*-заместителями. *o*-Заместители уже в водных растворах не характеризуются постоянными значениями  $\sigma$ -констант<sup>20</sup>. Тем более следует ожидать изменения значений  $\sigma_{\text{орт}}$  при переходе от воды к неводным растворителям. В связи с этим данные табл. 1 не были использованы для расчета констант  $\rho$  реакции диссоциации производных фенола в неводных растворителях.

Следует отметить работу<sup>25</sup>, в которой методом измерения потенциалов полунейтрализации определена относительная кислотность 4-замещенных фенола, 2,6-дихлор- и 2,6-диметилфенола в среде воды, метилового, изопропилового спиртов, ацетона и водно-диоксановых смесей. Дифференцирующее действие неводных растворителей увеличивается с уменьшением полярности неводного растворителя. Так, для 4-замещенных 2,6-дихлорфенола значение  $\rho$  равно для воды 2,55, метилового спирта 2,99, изопропилового спирта 4,13 и ацетона 5,39. При добавлении воды к диоксану наблюдается резкое уменьшение величины  $\rho$ , которая составляет для 99,8%-ного диоксана, содержащего 0,2 об. % изопропилового спирта, 5,15; 98%-ного 4,00; 95%-ного 3,66; 91%-ного 3,43 и 71%-ного 2,72.

Была осуществлена попытка оценить константы  $\rho$  для диссоциации фенолов в неводных растворах на основе измерения потенциалов полунейтрализации, из которых были вычислены  $pK_{\text{отн}}$  фенолов в среде спиртов, ацетона, метилэтилкетона, диметилформамида и ацетонитрила<sup>21</sup>. Значения константы  $\rho$  для указанных растворителей приведены в табл. 6. Следует отметить, что в случае спиртов реакционная серия содержала только *m*- и *p*-производные фенола, а в случае кетонов, диметилформамида и ацетонитрила и производные с *o*-заместителями, так как (как уже указывалось в § 3) для этих растворителей имеется общая зависимость между  $E_{1/2}$  и значениями  $\sigma$ -констант, принятых для заместителей в водном растворе.

Из табл. 6 следует, что при переходе от растворителя к растворителю дифференцирующее действие растворителей, определенное на основе измерений  $pK_{\text{отн}}$  фенолов, изменяется в том же порядке, что и в отношении *m*- и *p*-производных бензойной кислоты. Значения  $\rho$  для изопропилового спирта и ацетона, приведенные в табл. 6, меньше значений, полученных в работе<sup>25</sup> (соответственно 3,46 и 4,93), что объясняется влиянием растворителя титранта, использованного при определении  $pK_{\text{отн}}$ ; данные табл. 6 получены при содержании в растворителе  $\sim 1\%$  метилового спирта, а данные работы<sup>25</sup> — при содержании  $\sim 0,2\%$  изопропилового спирта.

Данные по дифференцирующему действию амфипротных растворителей, полученные на основе значений  $\rho$ -константы уравнения Гамметта, и данные, полученные на основе сопоставления  $pK_A$ (нр) или  $\Delta E_{\text{чз}}$  с  $pK_A(\text{H}_2\text{O})$ , приведенные в § 2 и 3, хорошо согласуются между собой, если учесть различие

ТАБЛИЦА 6

Константы реакции  $\rho$  уравнения Гамметта для диссоциации производных фенола в неводных растворах, вычисленные из потенциалов полунейтрализации ( $20 \pm 2^\circ$ )

Растворитель	$\rho$	$n$	$r$	$s$
Пропиленовый спирт	2,25	6	0,997	0,08
Бутиловый спирт	2,59	6	0,993	0,16
Изобутиловый спирт	2,67	6	0,986	0,24
Изопропиленовый спирт	3,17	6	0,993	0,20
Ацетонитрил	3,72	16	0,998	0,29
Ацетон	4,11	16	0,999	0,22
Метилэтилкетон	4,48	16	0,999	0,21
Диметилформамид	4,57	16	0,995	0,39

в значениях  $\rho$  для воды соответствующих реакционных серий. Изменение дифференцирующего действия растворителей в отношении данной реакционной серии может быть выражено отношением  $\frac{\rho_{\text{нр}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}$ , которое по своему физическому смыслу равнозначно величине  $\alpha$  уравнения (2).

##### 5. Константа автопротолиза как характеристика дифференцирующего действия растворителя

Автопротолиз растворителя сопровождается образованием ионов лигния и лиата, которые в среде данного растворителя являются самой сильной кислотой и самым сильным основанием соответственно. Поэтому константа автопротолиза растворителя:

$$K_s = a_{\text{SH}^+} a_{\text{S}^-}$$

является мерой его дифференцирующего действия на силу кислот и оснований. Показатель константы автопротолиза определяет протяженность шкалы кислотности растворителя. Чем больше кислотные и основные свойства растворителя, тем больше константа автопротолиза, и тем меньше протяженность шкалы кислотности растворителя. С уменьшением кислотных и основных свойств растворителя увеличивается протяженность шкалы кислотности, и возрастает дифференцирующее действие растворителя в отношении кислот и оснований.

Если и кислотные и основные свойства растворителя меньше соответствующих свойств воды, то его дифференцирующее действие по сравнению с водой больше в отношении всех классов электролитов. Если кислотные или основные свойства растворителя превышают соответствующие свойства воды, то при сравнении их дифференцирующего действия необходимо учитывать также взаимное расположение шкал кислотности растворителей в единой шкале кислотности. Смещение начала кислотного предела шкалы кислотности растворителя относительно кислотного предела шкалы воды однозначно характеризуется энергией пересольватации

протона при переходе из бесконечно разбавленного водного раствора в данный растворитель<sup>61</sup>. С уменьшением кислотных свойств растворителя, что приводит к смещению основного предела шкалы кислотности растворителя в область меньшей активности протона, возрастает дифференцирующее действие растворителя в отношении слабых кислот и сильных оснований; с уменьшением основных свойств растворителя (сдвиг кис-

ТАБЛИЦА 7  
Показатели констант автопротолиза некоторых растворителей

Растворители	$pK_s$		
	расчит. по уравнению (10)	измеренные значения ( $25^\circ$ )	получ. метода- ми сравнив. расчета
Метиловый спирт	15,9	16,7 <sup>98-101</sup>	16,3 <sup>115</sup> 16,7 <sup>117</sup>
Этиловый спирт	—	16,8 <sup>102</sup> ; 17,9 <sup>100</sup> ; 18,9 <sup>103</sup> ; 19,1 <sup>98,104</sup> ; 19,5 <sup>105,106</sup>	17,1 <sup>115</sup> 18,8 <sup>117</sup>
Пропиловый спирт	—	19,4 <sup>103</sup>	20,8 <sup>115</sup> 19,4 <sup>117</sup>
Изопропиловый спирт	22,0	20,8 <sup>100,103</sup>	21,3 <sup>115</sup>
Бутиловый спирт	—	—	21,1 <sup>115</sup> 19,6 <sup>116</sup> ; 21,6 <sup>117</sup>
Трет.-бутиловый спирт	26,8	22,2 <sup>100</sup>	21,1 <sup>115</sup>
Ацетон	32,5	—	22,3 <sup>115</sup> 22,8 <sup>118</sup>
Метилэтилкетон	—	25,7 <sup>107</sup>	21,5 <sup>115</sup> 21,0 <sup>118</sup>
Ацетонитрил	33,2	19,5 <sup>108</sup> ; 26,5 <sup>109</sup> 28,5 <sup>90</sup> ; 33,3 <sup>110</sup>	25,5 <sup>117</sup>
Диметилформамид	29,4	18,0 <sup>111</sup>	17,0 <sup>117</sup>
Диметилсульфоксид	31,8	17,3 <sup>112</sup> ; 33,3 <sup>51</sup>	—

лотного предела шкалы в область большей активности протона) увеличивается его дифференцирующее действие в отношении слабых оснований и сильных кислот. Таким образом, дифференцирующее действие растворителя проявляется по-разному в отношении электролитов различной силы и характеризуется величиной его константы автопротолиза и положением шкалы кислотности растворителя в системе единой шкалы кислотности. Кроме того, в соответствии с теорией сольватации Измайлова<sup>1</sup>, дифференцирующее действие растворителей по-разному проявляется в отношении электролитов различных реакционных серий.

В настоящее время измерены константы автопротолиза далеко не всех амфипротных растворителей, а достоверность их в ряде случаев не велика, так как интервал значений pH, который может быть использован при кислотно-основном титровании, соответствует часто большему значению  $pK_s$ , чем известные в литературе<sup>92</sup>. В табл. 7 приведены значения  $pK_s$  некоторых амфипротных растворителей, измеренных различными методами<sup>30,51,98-112</sup>. Из табл. 7 следует, что приводимые различными авторами значения ряда растворителей значительно расходятся между собой. Так, для этилового спирта расхождение составляет ~ 3 ед, для ацетонитрила — 6,8 ед pH, а для диметилсульфоксида до 16 ед pH. Это расхождение свидетельствует прежде всего об экспериментальных трудностях определения констант автопротолиза осо-

ленно для растворителей с небольшими значениями  $K_s$  и являются следствием ошибок, связанных с различными методами определения констант диссоциации основания и сопряженной кислоты, неопределенностью диффузионно-фазового потенциала в цепях с переносом, неполнотой диссоциации электролитов и т. д.<sup>82,110</sup>. Одной из важных причин завышения значений  $K_s$  является также наличие воды в растворителях, ионизация которой обуславливает протолиз в среде данного растворителя<sup>113</sup>.

Значения  $pK_s$  растворителей могут быть оценены на основе измерения относительной шкалы кислотности растворителей по приближенному уравнению<sup>82</sup>:

$$pK_s = \frac{E_s}{59} + \lg c_{\text{HClO}_4} \cdot c_{\text{R}_4\text{NOH}}, \quad (10)$$

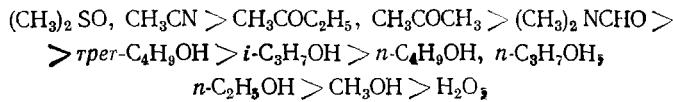
где  $E_s$  — относительная шкала кислотности (*мв*) растворителя, представляющая собой разность потенциалов полунейтрализации  $\text{HClO}_4$  и  $\text{R}_4\text{NOH}$  в среде данного растворителя;  $c_{\text{HClO}_4}$  и  $c_{\text{R}_4\text{NOH}}$  — концентрация кислоты и основания в момент полунейтрализации.

Измерения шкал  $E_s$  растворителей обычно осуществляют в условиях, когда растворители содержат 1—1,5 % воды и метанола; для чистых растворителей значения шкал  $E_s$  могут быть экстраполированы с помощью уравнений, описывающих зависимость пределов шкалы от состава смешанных растворителей<sup>114</sup>. Следует подчеркнуть, что рассчитанные таким методом значения  $pK_s$  растворителей будут все же занижены по сравнению с истинными вследствие неравенства активностей ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  концентрациям  $\text{HClO}_4$  и  $\text{R}_4\text{NOH}$ , использования основания, несодержащего иона лиата растворителя, недостаточной чувствительности стеклянного электрода в сильноакислых и сильноосновных областях и других причин. Однако значения  $pK_s$ , рассчитанные на основе значений  $E_s$  для чистых растворителей, в случае ацетонитрила и диметилсульфоксида близки к новейшим литературным данным, что свидетельствует о достаточной достоверности значений  $pK_s$ , полученных на основе измерения относительной шкалы кислотности. Эти значения можно рассматривать как нижний предел истинных значений.

Сопоставление рассчитанных по уравнению (10) значений  $pK_s$  амфипротных растворителей с литературными значениями (табл. 7) показывает, что известные в литературе значения  $pK_s$  изопропилового и *трет*-бутилового спиртов, метилэтилкетона и диметилформамида занижены. Из табл. 7 следует также, что методы сравнительного расчета пригодны лишь для оценки  $pK_s$  низших спиртов<sup>115,117,118</sup>. С использованием наиболее достоверных значений  $pK_s$  амфипротных растворителей (выделены в табл. 7 жирным шрифтом) и  $pK_s$  некоторых других растворителей на основе первичных эффектов среды ( $\lg \gamma_{\text{H}^+}$ ), определенных Измайловым<sup>61</sup> и другими авторами<sup>33</sup>, на рис. 13 представлена единая шкала кислотности растворителей  $pA^{1,61}$ . Из рис. 13 и табл. 7 следует, что амфипротные растворители характеризуются широким диапазоном шкал кислотности.

Основываясь на данных по относительной основности и кислотности растворителей, можно считать, что уменьшение  $K_s$  спиртов с увеличением радикала и его разветвленности обусловлено преимущественно уменьшением их кислотных свойств, зависящих от электронодонорных свойств радикала в молекуле спирта. Малые значения констант автопротолиза кетонов, диметилформамида, ацетонитрила и диметилсульфоксида связаны с их чрезвычайно малыми кислотными свойствами как C—H-кислот; кетоны и ацетонитрил являются также и очень слабыми основаниями<sup>119</sup>.

На основе величин констант автопротолиза амфипротные растворители по дифференцирующему действию могут быть расположены в следующий ряд:



который в пределах достоверности величин  $K_s$  воспроизводит изменение дифференцирующей способности растворителей, установленной на основе констант диссоциации и потенциалов полунейтрализации электролитов.

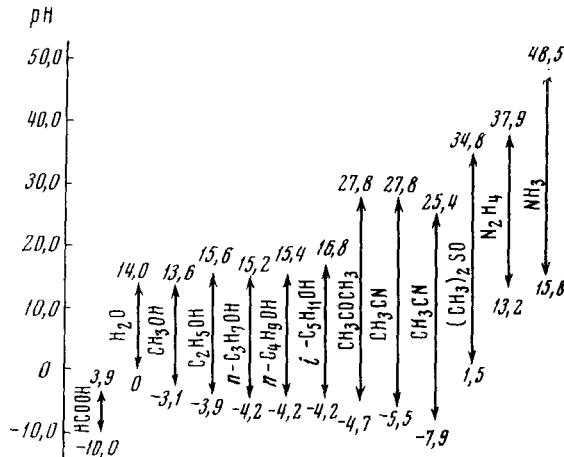


Рис. 13. Единая шкала кислотности растворителей по Измайлова

Представляло интерес проследить взаимосвязь между величиной  $pK_s$  амфипротного растворителя и величиной  $\alpha$  уравнения (2) как параметров, характеризующих дифференцирующее действие растворителей. Для реакционной серии из  $n$ -электролитов, расположенных в порядке возрастания значений  $pK_A$ , разность  $pK_A$  двух последовательных электролитов в соответствии с уравнением (2) равна:

$$\Delta pK_A^i(\text{hp}) = \alpha \Delta pK_A(\text{H}_2\text{O}), \text{ где } i = 1, 2, 3, \dots, n-1$$

и

$$\sum_{i=1}^{n-1} \Delta pK_A^i(\text{hp}) = \alpha \sum_{i=1}^{n-1} \Delta pK_A^i(\text{H}_2\text{O}) \quad (11)$$

Положение реакционной серии на шкалах кислотности воды и неводного растворителя может быть представлено в следующем виде:

$$pK_s(\text{H}_2\text{O}) = \sum_{i=1}^{n-1} \Delta pK_A^i(\text{H}_2\text{O}) + a + b \quad (12)$$

и

$$pK_s(\text{hp}) = \sum_{i=1}^{n-1} \Delta pK_A^i(\text{hp}) + c + d \quad (13)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  — отрезки шкал кислотности растворителей в кислотной и щелочной областях, не занятые данной реакционной серией.

Соотношение (11) позволяет предположить, что уравнение (13) представляет собой многочлен первой степени относительно  $\alpha$ . Тогда из уравнений (12) и (13) можно получить соотношение, связывающее величины  $pK_s$  и  $\alpha$ :

$$pK_s (\text{нр}) = \text{const}_1 \cdot \alpha + \text{const}_2 \quad (14)$$

где  $\text{const}_1$  и  $\text{const}_2$  — постоянные величины для каждой реакционной серии.

Проверка уравнения (14) на примере производных фенола и бензойной кислоты показала, что действительно существует линейная зависимость между

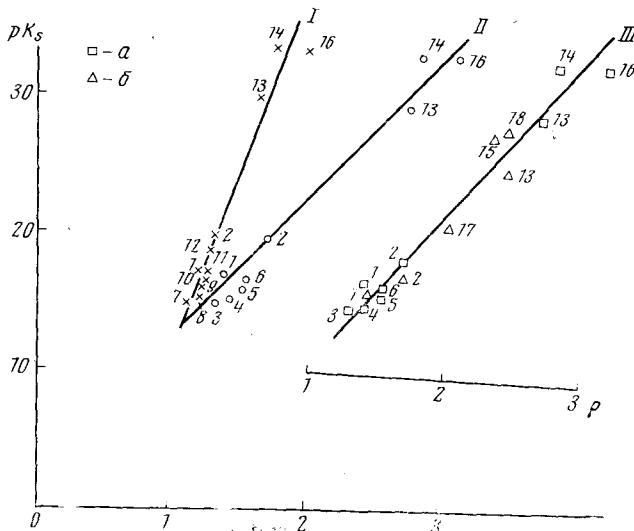


Рис. 14. Корреляция между  $pK_s$  растворителей и коэффициентами  $\alpha$  уравнений (2) или константами  $\rho$  уравнения Гамметта. I — производные фенола, II и III — производные бензойной кислоты ( $\alpha$  — на основе  $pK_A$ ,  $\beta$  — на основе  $E_{1/2}$ ; номера точек с 1 по 16 соответствуют порядковым номерам табл. 3; 17 —  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ; 18 —  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ ).

значениями показателей констант автопротолиза амфипротных растворителей и значениями  $\alpha$  в уравнении (2) для соответствующих реакционных серий (рис. 14). Из рис. 14 следует, что производные бензойной кислоты и фенола образуют отдельные зависимости, характеризующиеся различным наклоном. Видно также, что дифференцирующее действие амфипротных растворителей по сравнению с водой больше в отношении бензойных кислот. Отношение тангенсов углов наклона прямых I и II близко к отношению констант  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  рассматриваемых реакционных серий ( $\sim 2,5$ ). Это позволяет предположить, что влияние заместителей при переходе от растворителя к растворителю остается постоянным, а влияние растворителя может быть учтено в изменении константы  $\rho$ . Поскольку  $\alpha = \frac{\rho_{\text{нр}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}$ , должна существовать линейная зависимость между  $pK_s$  и  $\rho$  для амфипротных растворителей. На рис. 14 показано наличие такой линейной зависимости для *m*- и *p*-производных бензойной кис-

лоты (прямая III). При построении зависимости между  $pK_s$  и  $\rho$  были использованы и значения  $\rho$ , полученные на основе измерений потенциалов полунейтрализации. Учитывая, что в момент измерения  $E_{\text{V}_2}$  бензойных кислот растворители содержали  $\sim 1-1,5\%$  воды и метилового спирта,  $\rho$  были сопоставлены со значениями  $pK_s$  растворителей, содержащих то же количество воды и спирта. Эти значения  $pK_s$  были рассчитаны по уравнению (10) на основе значений шкал  $E_s$ , измеренных в тех же условиях, что и  $E_{\text{V}_2}$ .

\* \* \*

Рассмотрение дифференцирующего действия амфипротных растворителей относительно *m*- и *p*-производных бензойной кислоты и производных фенола на основе  $pK_A$  и  $E_{\text{V}_2}$  электролитов, констант  $\rho$  уравнения Гамметта показало, что количественной характеристикой дифференцирующего действия амфипротного растворителя является величина его константы автопротолиза. Чем меньше величина  $K_s$ , тем больше дифференцирующее действие амфипротного растворителя.

Согласно теории сольватации Измайлова<sup>1</sup>, дифференцирующее действие растворителей связано с изменением соотношения энергий сольватации анионов и молекул кислот, при этом наибольший вклад в это изменение вносит пересольватация анионов. В гидроксилсодержащих растворителях при сольватации анионов велика роль водородных связей, что уменьшает различие в энергиях сольватации анионов при переходе от одного растворителя к другому. В аprotонных диполярных растворителях, не способных к образованию водородных связей с анионами, различия в энергиях сольватации анионов гораздо больше. Это объясняется тем, что при сольватации анионов наибольшая роль принадлежит силам электростатического и дисперсионного взаимодействия, которые связаны, с одной стороны, с такими свойствами растворителей как величина их диэлектрической проницаемости, дипольный момент и поляризуемость их молекул, с другой стороны — с величиной заряда, радиуса и поляризуемостью анионов. Все это приводит к тому, что в аprotонных диполярных растворителях сольватация ионов и молекул электролита в большей степени определяется индивидуальными особенностями электролита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, «Химия», М., 1966.
2. В. И. Дурова, Н. В. Личкова, Л. П. Ивлева, Усп. химии, **37**, 1893 (1968).
3. Р. Бейтс, Определение pH, теория и практика, «Химия», Л., 1968.
4. А. П. Кречков, Л. Н. Быкова, И. А. Казарян, Кислотно-основное титрование в неводных растворах, «Химия», М., 1967.
5. J. N. Brönsted, Ztschr. phys. chem., **A169**, 52 (1934).
6. А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, Госхимиздат, 1949.
7. E. Grunwald, B. Bergowitz, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4939 (1951).
8. А. Д. Паркер, Усп. химии, **32**, 1270 (1963).
9. A. J. Parker, Chem. Revs., **69**, 1 (1969).
10. А. И. Шатенштейн, И. О. Шапиро, Усп. химии, **37**, 1946 (1968).
11. J. Miller, A. J. Parker, J. Am. Chem. Soc., **83**, 117 (1961).
12. C. D. Ritchie, R. E. Uschold, Там же, **89**, 1721, 2752 (1967).
13. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, ЖФХ, **27**, 26 (1953).
14. Н. А. Измайлов, Ю. А. Кругляк, Р. Гашпар, И. Тамашши-Лентей, Acta phys. Hung., **13**, 203 (1961).
15. I. Gyenes, Titration in Non-aqueous Media, Académiai Kiado, Budapest, 1967.
16. C. A. Streuli, R. R. Miron, Analys. Chem., **30**, 1978 (1958).
17. C. A. Streuli, Там же, **32**, 407 (1960).
18. R. R. Miron, D. M. Hercules, Там же, **33**, 1770 (1961).

19. С. В. Riolo, T. F. Soldi, Ann. chimica, **54**, 923 (1964).
20. W. R. Нейтапп, A. Bouchard, G. Трембай, Canad. J. Chem., **45**, 3129 (1967).
21. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Ростовского Гос. ун-та, 1966.
22. В. А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций, «Химия», Л., 1967.
23. H. H. Jaffe, Chem. Revs., **53**, 191 (1953).
24. P. R. Wells, Там же, **63**, 171 (1963).
25. A. Fischer, G. J. Leary, R. D. Topsom, J. Vaughan, J. Chem. Soc., **1967**, B, 846.
26. I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, M. K. Chantooni, мл., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3927 (1961).
27. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., J. Phys. Chem., **69**, 1675 (1965); **70**, 856 (1966).
28. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1004, 4428 (1965).
29. J. F. Coetzee, G. R. Padmanabhan, G. R. Cunningham, Talanta, **11**, 93 (1964).
30. J. F. Coetzee, G. R. Padmanabhan, J. Phys. Chem., **69**, 3193 (1965).
31. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., S. Bhowmik, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5430 (1966).
32. А. Паркер, Успехи органической химии, «Мир», М., **5**, 5 (1968).
33. I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, мл., S. Bhowmik, J. Am. Chem. Soc., **90**, 23 (1968).
34. T. Jasinski, Z. Pawlak, Zesz. nauk Wydzsa szkola ped. Gdanska, Mat. fiz. chem., **8**, 115, 141, 155 (1968).
35. Н. А. Измайлова, Э. А. Гуревич, Оптика и спектроск., **10**, 767 (1961).
36. E. Römburg, K. Crusius, Ztschr. Electrochem., **63**, 404 (1959).
37. J. Juillard, С. г., **C262**, 241 (1966).
38. J. Desbarres, Bull. soc. chim. France, **1962**, 2103.
39. J. F. Coetzee, Progr. Phys. Org. Chem., **4**, 45 (1967).
40. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», М.—Л., 1964.
41. G. Kortüm, W. Vogel, K. Andrussov, Dissociation constants of organic acids in aqueous solution, Butterworths, London, 1961.
42. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, ИЛ., М., 1963.
43. C. H. Rochester, B. Rossall, J. Chem. Soc., **1967B**, 743.
44. J. Juillard, Bull. soc. chim. France, **1966**, 1727.
45. O. Filliaux, R. Gaboriaud, R. Schaal, С. г., **C263**, 989 (1966).
46. Н. А. Измайлова, И. Ф. Забара, В сб. работ по физ. химии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 310.
47. С. М. Петров, Ю. И. Уманский, ЖФХ, **41**, 1374 (1967).
48. С. М. Петров, Ю. И. Уманский, Там же, **42**, 3052 (1968).
49. J. Juillard, A. Mallet, С. г., **C264**, 2098 (1967).
50. J. Juillard, Там же, **260**, 1923 (1965).
51. J. Courtot-Coupez, M. Le Demézet, Bull. soc. chim. France, **1969**, 1033.
52. B. W. Clare, D. Cook, E. C. F. Ko, J. C. Mac, A. J. Parker, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1911 (1966).
53. И. Д. Табагуа, Тр. Сухум. гос. пед. ин-та, **15**, 119 (1962).
54. J. Juillard, M.-L. Dondon, Bull. soc. chim. France, **1963**, 2535.
55. J. H. Elliot, M. Kilpatrick, J. Phys. Chem., **45**, 454, 466, 566 (1961).
56. R. Thiaire, С. г., **C267**, 993 (1968).
57. R. Thiaire, Bull. soc. chim. France, **1966**, 3944.
58. C. D. Ritchie, R. E. Uschold, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2821 (1968).
59. T. Yasiński, R. Stefanuk, Chem. and analit. (Polska), **10**, 211 (1968).
60. P. J. Pearce, R. J. Simkins, Canad. J. Chem., **46**, 241 (1968).
61. Н. А. Измайлова, ДАН, **127**, 104 (1959); **150**, 120 (1963).
62. Л. Н. Быкова, Ж. аналит. химии, **24**, 1781 (1969).
63. С. М. Петров, Ю. И. Уманский, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **11**, 1338 (1968).
64. Б. В. Прокопьев, Т. В. Кашик, Тр. I конф. по аналит. химии неводн. растворов и их физ.-хим. свойствам, изд. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1968, I ч., стр. 53.
65. W. Simon, G. H. Lyssy, A. Morikofer, E. Heilbronner, Zusammenstellung von scheinbaren Dissociations-konstanten in Lösungsmittelsystem, Zurich, 1959, стр. 82.
66. N. F. Hall, J. Am. Chem. Soc., **52**, 5115 (1930).
67. J. S. Fritz, Analyt. Chem., **25**, 407 (1956).
68. N. K. Hall, мл., J. Phys. Chem., **60**, 63 (1956).
69. J. Juillard, J. Chim. Phys., **63**, 1190 (1966).

73. И. А. Гурьев, Л. И. Гуськова, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, 1968, в. 2 (20), 94.
74. И. А. Гурьев, Тр. по химии и хим. технологии (Горький), 1965, в. 1 (12), 129.
75. А. П. Крещков, Л. Н. Быкова, З. Г. Благодатская, Ж. аналит. химии, 23, 123 (1968).
76. Л. Н. Быкова, З. Г. Благодатская, Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1967, в. 54, 116.
77. J. W. Elder, R. P. Mariella, Canad. J. Chem., 42, 1106 (1964).
78. N. T. Grabb, F. E. Critchfield, Talanta, 10, 271 (1963).
79. И. А. Гурьев, З. М. Гурьева, Тр. по химии и хим. технологии, Горький, 1968, в. 2 (20), 97.
80. А. П. Крещков, Н. А. Казарян, Е. С. Рубцова, см. 64, стр. 37.
81. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, В. Д. Ардашникова, Е. С. Рубцова, ЖОХ, 40, 2305 (1970).
82. Л. Н. Быкова, С. И. Петров, Ж. аналит. химии, 25, 5 (1970).
83. Л. Н. Быкова, А. П. Крещков, З. Г. Благодатская, см. 64, стр. 33.
84. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, N. Y., London, 1940.
85. J. Hine, Physical Organic Chemistry, ch. 4, McGraw-Hill, N. Y., London, 1962.
86. Э. Амис. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, «Мир», 1968.
87. C. D. Ritchie, E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 84, 591 (1962).
88. R. W. Taft, мл., E. Price, J. R. Fox, J. C. Lewis, K. K. Andersen, G. T. Davis, Там же, 85, 709 (1963).
89. C. D. Ritchie, W. F. Sager, Progr. Phys. Org. Chem., 2, 323 (1964).
90. G. Thiriot, Bull. soc. chim. France, 1967, 3559.
91. А. И. Куприянов, Усп. химии, 29, 1336 (1961).
92. R. W. Taft, мл., J. Phys. Chem., 64, 1805 (1960).
93. W. F. Sager, C. D. Ritchie, J. Am. Chem. Soc., 83, 3492 (1961).
94. О. Экснер, Тр. конф. по проблемам применения корреляционных уравнений в орг. химии, Тарту, 1962, т. I, стр. 67.
95. H. van Bekkum, P. E. Verkade, B. M. Wepster, Rec. trav. chim., 78, 815 (1959).
96. R. W. Taft, мл., I. C. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 81, 5343 (1959).
97. J. E. Leffler, E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, J. Wiley and Sons, N. Y., 1963, стр. 268.
98. М. И. Гунар, О. Н. Власов, К. Д. Швецова-Шиловская, Реакц. способность орг. соединений, Тарту, 369 (1969), в. 2 (20).
99. G. Briéte, B. Grootenhuis, N. Félici, C. r., 254, 4858 (1962).
100. X. Сано, Bull. Osaka Indust., 10, 121 (1959).
101. N. Bøggild, A. Unmack, L. Zechmeister, Kgl. Danske Vidensk. Selskab., Mat.-fys. Medd., 5, № 11, 34 (1925).
102. L. M. Mukherjee, J. Phys. Chem., 60, 1019 (1956).
103. A. Tézé, R. Schaal, C. r., 253, 114 (1961).
104. P. S. Danner, J. Am. Chem. Soc., 44, 2832 (1922).
105. B. Gubezahl, E. Grunwald, Там же, 75, 565 (1953).
106. S. Kilpi, H. Warsila, Ztschr. Phys. Chem., A177, 427 (1936).
107. K. Norberg, Talanta, 13, 745 (1966).
108. E. Romberg, K. Cruse, Ztschr. Electrochem., 63, 404 (1959).
109. J. F. Coetzee, G. R. Padmanabhan, J. Phys. Chem., 66, 1708 (1962).
110. I. M. Kolthoff, N. K. Chantooni, мл., J. Phys. Chem., 72, 2270 (1968).
111. M. Tézé, R. Schaal, Bull. soc. chim. France, 1962, 1372.
112. I. M. Kolthoff, T. B. Reddy, Inorg. Chem., 7, 189 (1962).
113. С. И. Петров, Л. Н. Быкова, Ж. аналит. химии, 25, 1687 (1970).
114. С. И. Петров, Л. Н. Быкова, Там же, 24, 1629 (1969).
115. А. П. Крещков, Л. П. Сенецкая, Т. А. Маликова, ЖФХ, 42, 284 (1968).
116. С. И. Петров, Л. Н. Быкова, Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1968, в. 58, 287.
117. А. П. Крещков, Н. Ш. Алдарова, Н. Т. Смолрова, ЖФХ, 43, 2846 (1969).
118. А. П. Крещков, Н. Ш. Алдарова, Л. П. Сенецкая, М. В. Славгородская, Там же, 43, 2638 (1969).
119. A. Colombeau, Bull. soc. chim. France, 1968, 5087.

Московский химико-технологический ин-т

им. Д. И. Менделеева

Московский технологический ин-т  
пищевой промышленности