

7. *Estimation of the chemical shifts of olefinic protons using additive increments—2.* The compilations of additive increments for 43 functional groups / U. E. Matter, C. Pascual, E. Pretch et al.—Tetrahedron, 1969, 25, N 3, p. 691—697.
8. *Preparation and physical properties of sulfur compounds related to petroleum. V cis- and trans-1 thiahydrindan and 3-thiabicyclo octane, and cis-2-thiabicyclo octane / S. F. Birch, R. A. Decen, N. I. Hunter, E. V. Whithead.— J. Org. Chem., 1955, 20, N 7, p. 1178—1190.*
9. *О таутомерной форме некоторых производных гетероциклических соединений. 4. Спектры и строение бензолсульфонамидов и сульфаниламидов ряда тиазола и тиадиазола / Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский, П. М. Воронина, В. В. Кушкин.— Журн. физ. химии, 1957, 31, № 8, с. 1745—1755.*
10. *Кислотно-основные свойства гетерилоксаминовых кислот и их гидроксидов / В. И. Макурина, П. А. Безуглый, В. П. Черных, Л. А. Слега.— Рига, 1981.— 8 с.— Рукопись деп. в ВИНТИ 07.04.81, № 1550-81 Деп.*
11. *Гацура В. В. Методы первичного фармакологического исследования биологически активных веществ.— М.: Медицина, 1974.— 144 с.*

ВНИИ химии и технологии лекарственных средств, Харьков  
Харьковский фармацевтический институт

Поступила 29.03.83

УДК 532.77+541.8

## ОСНОВНОСТЬ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ КАК КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МЕРА ИХ СОЛЬВАТАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К КИСЛОТАМ

М. Н. Царевская, З. И. Акимова, А. А. Андреева, В. И. Друпова,  
Л. И. Деревянко, Н. А. Царевский

Сольватация карбоновых кислот апротонными растворителями с низкими диэлектрическими проницаемостями  $\epsilon$  весьма сложна, поскольку кислоты проявляют одновременно протонодонорные и электронодонорные свойства. Они могут с растворителями образовывать как Н-связи, так и комплексы ЭДА. Если учесть, что карбоновые кислоты в апротонных растворителях представлены различными ассоциатами, которые сольватируются по-разному, то картина сольватации еще более осложняется.

О сольватации кислот мы судили по величинам констант димеризации и полимеризации [1, 2], рассчитанным по принятой модели из факторов ассоциации кислот [3], по смещению карбонильных частот мономеров и димеров, по величинам  $\Delta H$  взаимодействия кислот с апротонными растворителями [4, 5],  $\Delta H$  димеров кислот, энергия которых меняется под влиянием сольватации [4, 5], по электропроводности кислот в изодиэлектрических растворителях [6]. Анализ сольватационной способности апротонных растворителей проведен на тех же растворителях, которые использовались для характеристики аминов. Основность  $B$  (нуклеофильность) растворителей, выбранных для сравнения, варьируется в пределах от 0 до 422.

$\pi$ -Сольватирующие растворители (*n*-хлортолуол, бензол, *n*-килол) в образовании связей в сольватах кислот используют  $\pi$ -электроны бензольных колец, что подтверждается всеми экспериментальными данными. С ростом основности  $\pi$ -сольватирующих растворителей от *n*-хлортолуола к *n*-килолу для уксусной и монохлоруксусной кислот наблюдается увеличение  $\Delta H$  взаимодействия мономеров кислот с растворителями (табл. 1), возрастание  $\Delta H$  связи в димерах кислот (табл. 2), увеличение  $K_2$  (табл. 3), уменьшение электропроводности кислот в изодиэлектрических растворителях, смещение  $\nu_{CO}$  димеров в высокочастотную область (табл. 4).

Отсутствие корреляции между основностью растворителей и числом мономеров кислот, константами димеризации связано с двойственным влиянием сольватации на расщепление ассоциатов кислот на мономеры. Растворитель малой основности (*n*-хлортолуол), являясь акцептором электронов, при сольватации циклического димера кислоты по  $C=O$

Таблица 1

— $\Delta H$  (кДж/моль) взаимодействия мономеров кислот с растворителями

Кислота	$C_6H_{12}$	$CCl_4$	$C_6H_4CH_3Cl$	$C_6H_6^*$	$C_6H_5NO_2^*$
$CH_3COOH$	5,5	5,7	9,0	10,5	15,1
$CH_2ClCOOH$	6,4	6,1	10,3	—	—
$CCl_3COOH$	8,8	8,8	13,1	—	—

\* Литературные данные.

Таблица 2

— $\Delta H$  (кДж/моль) водородной связи димеров кислот в растворителях

Кислота	$C_6H_{12}$	$CCl_4$	$C_6H_4CH_3Cl$	$C_6H_5Cl^*$	$C_6H_6^*$	$C_6H_5NO_2^*$
$CH_3COOH$	21	22,5	13,2	18	18,9	14,2
$CH_2ClCOOH$	—	21,8	12,2	16,8	17,2	—
$CCl_3COOH$	—	30,8	—	—	—	—

\* Литературные данные.

Таблица 3

Константы димеризации  $K_1$  и полимеризации  $K_2$  (1 кг растворителя/моль) кислот в растворителях

Растворитель	B	$K_1$			$K_2$		
		$CH_3COOH$	$CH_2ClCOOH$	$CCl_3COOH$	$CH_3COOH$	$CH_2ClCOOH$	$CCl_3COOH$
$C_6H_{12}$	0	44,6			11,5		
$C_6H_4CH_3Cl$	38	1690	3560	25,6	1,3	1,6	1,5
$C_6H_6$	48	138	26,0	14,9	4,06	4,05	0,01
$C_6H_4(CH_3)_2$	68	278	480	19,0	8,6	5,8	0,01
$C_6H_5NO_2$	67	13,16	9,9	0,38	2,6	0,2	0,004
$C_6H_5N(CH_3)_2$	422	1,58	2,5	0,363	0,5	0,44	0,029
$O=(C_2H_4)_2=O$	237	0,094	2,032	—	0,09	0,07	—

Таблица 4

 $\nu_{CO}$  мономеров и димеров кислот в апротонных растворителях

Растворитель	B	$\nu_{CO}$ мономеров			$\nu_{CO}$ димеров		
		$CH_3COOH$	$CClH_2COOH$	$CCl_3COOH$	$CH_3COOH$	$CClH_2COOH$	$CCl_3COOH$
Газ*		1785	1794	1786	1735	1735	1751
$C_6H_{12}$	0	1779	—	—	1718	—	—
$CCl_4$	0	1766	1789	1789	1714	1735	1745
$C_6H_4CH_3Cl$	38	1763	1793	1782	1715	1738	1760
$C_6H_6$	48	1766	1794	1790	1717	1735	1762
$C_6H_4(CH_3)_2$	68	1765	1795	1791	1721	1735	1763
$C_6H_5NO_2$	67	1756	1785	1772	1710	1760	—
$O=(C_2H_4)_2=O$	237	1758	1759	1767	1732	1738	—
$C_6H_5N(CH_3)_2$	422	1761	1753	1700	1721	1740	—

\* Литературные данные.

группе уменьшает связь в димерах и способствует их молекулярной диссоциации. Однако этот же растворитель, образуя слабую  $\text{OH} \dots \pi$ -связь, не в состоянии оторвать молекулу кислоты от полимера или открытого димера. Растворитель большой основности имеет противоположный эффект. Это подтверждается симбатным с основностью растворителя смещением  $\nu_{\text{CO}}$  димера уксусной кислоты в высокочастотную область, что, по данным [7], связано с увеличением электронной плотности на кислороде карбонила. Возрастание электронной плотности на СО димера увеличивает прочность связи.  $\Delta H$  димеров уксусной и монохлоруксусной кислот в бензоле выше (18,9 и 17,2 кДж/моль), чем в *n*-хлортолуоле (13,2 и 12,2 кДж/моль). Несмотря на сольватацию, количество димеров уксусной и монохлоруксусной кислот в  $\pi$ -сольватирующих растворителях составляет 43—95 %.

В циклогексане уксусная кислота по сравнению с другими растворителями больше всего полимеризована ( $K_2=11,5$ ). Низкая сольватационная способность этого растворителя объясняет малую растворимость моно- и трихлоруксусной кислот, низкие  $\Delta H$  взаимодействия циклогексана с мономерами кислот (5,5—8,8 кДж/моль), высокие  $\Delta H$  димеров кислот (21 кДж/моль), практически такие же, как в  $\text{CCl}_4$ .

Ассоциативное состояние трихлоруксусной кислоты в  $\pi$ -сольватирующих растворителях независимо от их основности нивелировано. Расчет число мономеров кислоты ( $K_1$  трихлоруксусной кислоты во всех растворителях от 14,9 до 25,6). Нивелирование ассоциативного состояния этой кислоты связано с увеличением взаимодействия растворителя с мономерами кислот. Так,  $\Delta H$  взаимодействия *n*-хлортолуола с уксусной кислотой равна 9, монохлоруксусной 10,3, трихлоруксусной 13,1 кДж/моль.

Сольватационные эффекты кислот усложняются в  $\pi$ -сольватирующих растворителях, которые при сольватации могут выступать *n*- и  $\pi$ -электронодонорами. Так, независимо от кислотности кислот, сольватация мономеров проходит с участием *n*-электронов азота или кислорода растворителей с образованием  $\text{H}$ -связей  $\text{OH} \dots \text{N}$  или  $\text{OH} \dots \text{O}$ .  $\nu_{\text{CO}}$  мономеров кислот в этих растворителях смещаются в низкочастотную область так же, как в  $\pi$ -сольватирующем диоксане. Значительно большее взаимодействие мономеров уксусной кислоты с нитробензолом ( $\Delta H=15,1$  кДж/моль) в сравнении с бензолом ( $\Delta H=10,5$  кДж/моль) [4] исключает участие в сольватации  $\pi$ -электронов нитробензола, так как электронная плотность последнего за счет  $-\text{C}$ -эффекта сопряжения нитрогруппы ниже бензола.

Сольватация по  $\text{C}=\text{O}$  димеров кислот происходит избирательно, в зависимости от кислотности кислот. Смещение  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  димеров уксусной кислоты в длинноволновую ( $1721 \text{ см}^{-1}$ ), а в нитробензоле в коротковолновую область ( $1700 \text{ см}^{-1}$ ) определяет участие  $\pi$ -электронов растворителя в сольватации уксусной кислоты, что подтверждается и величинами  $\Delta H$  димеров. В нитробензоле она ниже (14,2 кДж/моль), чем в бензоле (18,9 кДж/моль) в связи с меньшей  $\pi$ -электронной плотностью нитробензола.

Более сильные кислоты, у которых электронная плотность на карбониле ниже, сольватируются по  $\text{C}=\text{O}$  димеров с участием *n*-электронов растворителей. На это указывает смещение  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  димеров моно- и трихлоруксусной кислоты в  $\pi$ -сольватирующих растворителях в высокочастотную область.

Смещение под действием сольватации  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  мономеров в низкочастотную область, а  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  димеров в высокочастотную область приводит к сближению этих полос. В  $\pi$ -сольватирующих растворителях расстояние между  $\text{C}=\text{O}$  димеров и мономеров равно  $52\text{--}60 \text{ см}^{-1}$ , в  $\pi$ -сольватирующих —  $21\text{--}16 \text{ см}^{-1}$ , а полосы трихлоруксусной кислоты в диметиланилине и нитробензоле настолько близки, что образуют одну широкую полосу. Смещение  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  трихлоруксусной кислоты в диметиланилине на  $89 \text{ см}^{-1}$  в область низких частот и появление новой полосы в области  $1629 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют об образовании ионных сольватов.

Вследствие сольватации количество димеров уксусной и монохлоруксусной кислоты в *п*-сольватирующих растворителях понижается до 11—55, а трихлоруксусной — до 3—13 %.

Сольватация кислот *n*-сольватирующим растворителем диоксаном по связи ОН...О приводит к глубокой деполимеризации. В этом растворителе количество димеров уксусной и монохлоруксусной кислот не превышает 1—5 %, а трихлоруксусная кислота находится в мономерном состоянии. Участие двух реакционных центров диметиланилина в сольватации кислот не приводит к такой глубокой мономеризации кислот, как в диоксане, несмотря на то, что основность последнего почти на 200 единиц меньше диметиланилина.

Таблица 5

Уравнения зависимости  $K_{\text{дим}}$  кислот от самоассоциации и сольватации:

$$\ln(1+K) = \ln(1+K_0) + A_1 \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} + A_2 \frac{n^2-1}{n^2+1} + A_3 \delta^2 + A_4 B$$

Кислота	(1+K <sub>0</sub> )	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	-A <sub>3</sub>	-A <sub>4</sub>	R	S
CH <sub>3</sub> COOH	3,8198	8,2743	11,7181	59,5865	0,0123	0,859	0,1214
CH <sub>2</sub> ClCOOH	4,7086	5,321	23,1740	109,970	0,0102	0,911	1,140
CCl <sub>3</sub> COOH	4,0758	-3,3495	10,885	47,7465	0,0067	0,966	1,066

В связи с тем, что константы димеризации кислот зависят от самоассоциации и сольватации, мы нашли вклад этих параметров в величину констант димеризации кислот, используя уравнение Коппеля — Пальма [8]. Найденные коэффициенты регрессии, а также коэффициенты корреляции *R* и среднеквадратичные ошибки в логарифмической форме *S* приведены в табл. 5.

Не для всех кислот корреляция оказалась достаточно высокой. Анализ приведенных коэффициентов регрессии показывает, что коэффициенты основности для всех кислот стабильны. Небольшие их величины связаны с тем, что основность растворителей проявляет двойственное влияние на константы димеризации. Знак коэффициента к слагаемому, связанному с полярностью растворителей  $\varepsilon$ , зависит от кислотности кислот. Рост диэлектрической проницаемости растворителей приводит к увеличению констант димеризации уксусной и монохлоруксусной кислот, что связано с увеличением дипольных моментов кислот, усиливающих ассоциацию менее сильных кислот. Для трихлоруксусной кислоты этот же параметр снижает ассоциацию в димеры.

Коэффициенты к слагаемому, связанному с поляризуемостью, с плотностью энергии когезии остаются стабильными для уксусной и трихлоруксусной кислот и возрастают в 2 раза при замене первого водорода в уксусной кислоте на хлор.

Таким образом, установлено, что основность апротонных растворителей, типы связей в сольватах кислот с учетом их протоно- и электронодонорных свойств определяют количество мономеров, димеров и полимеров кислот в растворах,  $\Delta H$  взаимодействия мономеров кислот с растворителями,  $\Delta H$  димеров, положение  $\nu_{\text{C=O}}$  димеров и мономеров. Найденны уравнения регрессии зависимости констант димеризации кислот от самоассоциации и сольватации, позволяющие рассчитать константы димеризации в других апротонных растворителях.

1. Царевская М. Н., Царевский Н. А. Количественный анализ состояния карбоновых кислот в *п*-сольватирующих апротонных растворителях на основе модельного расчета по криоскопическим данным. — Журн. физ. химии, 1980, 54, № 3, с. 642—645.
2. Царевская М. Н., Царевский Н. А. Количественный анализ состояния карбоновых кислот в *п*-сольватирующих апротонных растворителях на основе модельного расчета по криоскопическим данным. — Там же, с. 646—649.
3. Царевская М. Н. Сольватация кислот и аминов апротонными ароматическими растворителями. — Там же, 1973, 47, № 11, с. 2823—2827.

4. Ващинская В. В., Друпова В. И., Царевская М. Н. Молекулярное состояние карбоновых кислот в циклогексане и *n*-хлортолуоле.— Журн. общ. химии, 1978, 48, № 11, с. 2589—2593.
5. Ващинская В. В. Влияние растворителя на равновесные процессы в системах с карбоновыми кислотами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1974.— 25 с.
6. Царевская М. Н. Образование ЭДА-комплексов при специфической сольватации карбоновых кислот и аминов апротонными ароматическими растворителями и их влияние на силу электролита.— Журн. физ. химии, 1975, 49, № 11, с. 3006.
7. Гинзбург И. М., Тарасов Б. П. Межмолекулярная водородная связь и конформации галогензамещенных уксусных кислот в растворителях.— Журн. общ. химии, 1972, 42, № 12, с. 2740—2745.
8. Koppel J. A., Palm V. A. Advance in linear free energy relation ships. — London: Plenum Press, 1970.— 203 p.

Ворошиловградский  
 медицинский институт

Поступила 18.04.83

УДК 541.141

## ЛОКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ЖЕЛАТИНОВОЙ МАТРИЦЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ГЕЛИЙ-НЕОНОВОГО ЛАЗЕРА

В. И. Лутошкин, С. В. Волков, А. В. Боцман

В работах [1—4] впервые был обнаружен эффект локальной полимеризации винильных мономеров в местах облучения видимым светом. Согласно [1—2], фоточувствительная полимеризационная смесь должна находиться в состоянии истинного полимерного раствора и содержать полимеризующийся винильный мономер, фотовосстанавливающий краситель и восстанавливающий агент, сопряженный с красителем. В случае линейного строения образующегося винильного полимера для получения полимера в виде пространственной сетки в фотополимеризующуюся смесь необходимо добавить объемно-сшивающие агенты. В работе [5] была исследована фотосенсибилизация полимеризации красителем в присутствии восстанавливающего агента и предложен механизм процесса. В [6—8] показано, что подобные системы, благодаря их высокой разрешающей способности, можно использовать не только для записи фотографической информации, но и для формирования голограмм.

Цель настоящей работы — качественно и количественно оценить локальную полимеризацию акриламида в полимерной матрице. Наиболее приемлемым методом для количественной оценки локальности полимеризации является голографический, по частотно-контрастной характеристике голограмм. А использование ИК-спектроскопии позволяет качественно охарактеризовать полимеризацию акриламида в желатиновой матрице.

Предварительные эксперименты позволили выбрать композиционный материал следующего состава: полимерная матрица — желатина, сшивающий агент — амид акриловой кислоты, сенсибилизатор — краситель метиленовый голубой, восстанавливающий агент — триэтанолламин.

Фотополимеризующуюся композицию получали методом последовательного нанесения указанных компонентов на желатиновую пленку, для чего навеску желатины растворяли в воде при 70°, постоянно перемешивая, и добавляли бихромат калия. После этого раствор охлаждали до 40° и из него вытягивали пленки на стеклянных подложках. Пленки отверждали на воздухе, а затем — при повышенной температуре. После этого их обрабатывали акриламидом и метиленовым голубым, затем триэтанолламином. Обработанные таким образом пленки были готовы для записи голограмм.