

РЕЗЮМЕ. Синтезовано нові сполуки С-2-тіофен-*N*-метилнітрон та С-2-фуран-*N*-метилнітрон. Встановлено будову отриманих сполук у кристалічній фазі та розчинах за допомогою рентгеноструктурного аналізу та ПМР-спектроскопії відповідно.

SUMMARY. The new ligands C-2-thiophene-*N*-methylnitro and C-2-furyl-*N*-methylnitro have been prepared. Their structure was confirmed by ¹H NMR and IR spectroscopy as well as by X-ray crystallographic study. Moreover, lanthanide shifting reagents technique was employed to determine of ligands conformations in the solution.

1. Скопенко В.В. // Тез. докл. XXI междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. -Киев, 2003. -С. 20—21.
2. Распертова И.В., Жигалко М.В., Шишкин О.В., Лампека Р.Д. // Журн. структур. химии. -2003. -44, № 6. -С. 1161—1164.
3. Tufariello J.J. 1.3-Dipolar Cycloaddition Chemistry. -New York: J. Wiley, 1984. -P. 83.
4. Jensen K.B., Hazell R.G., Jorgensen K.A. // J. Org.

- Chem. -1999. -64, № 7. -P. 2353—2360.
5. West D.X., Sivasubramanian S., Manisankar P. et al. // Trans. Met. Chem. -1983. -№ 8. -P. 317—322.
6. Распертова И.В., Осецька О.В., Лампека Р.Д. // Доп. АН України. -2002. -С. 144—147.
7. Watkin D.J., Prout C.K., Carruthers J.R., Betteridge P.W. CRYSTALS, Issue 10. Chem. Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford, 1996.
8. Carruthers J.R., Watkin D.J. // Acta Cryst. (A). -1979. -35, № 8. -P. 698, 699.
9. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Ibid. -1968. -24, № 2. -P. 351—359.
10. Sheldrick G.M. SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structure. -Univ. of Gottingen, Germany, 1997.
11. Sheldrick G.M. SHELXL97. Program for the Refinement of crystal Structures. Univ. of Gottingen, Gottingen, Germany
12. Общая органическая химия / Под. ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. -Т. 9. Кислородсодержащие, серусодержащие и другие гетероциклы / Под. ред. П.Г. Сэммса. -Пер. с англ. / Под. ред. Н.К. Кочеткова. -М.: Химия, 1985.
13. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. -М.: Мир, 1988. -Т. 2.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, Киев

Поступила 30.05.2005

УДК 547.581.2

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек

ПРОТОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ

На основании анализа измеренных энтальпий образования 9 комплексов бензойной, *n*-аминобензойной, *n*-нитробензойной кислот и литературных данных показана хорошая применимость к комплексам бензойной кислоты мультипликативной схемы В.А. Терентьева. Уточнены константы акцепторности ацетона, диметилсульфоксида, бензойной кислоты. Определены константы акцепторности *n*-аминобензойной и *n*-нитробензойной кислот.

Бензойная кислота и ее производные широко используются в разных областях промышленного и сельскохозяйственного производства, в медицине, в научных исследованиях. В последнее время эти соединения, в частности *n*-аминобензойная кислота, стали использоваться для производства биостимуляторов [1]. Для лучшего понимания особенностей их взаимодействия с живыми организмами необходимо обстоятельнее изучить свойства входящих в состав препаратов компонентов. В настоящей работе продолжено изучение протонодонорной способности бензойной кислоты (I), оценена протонодонорная способность *n*-амино-

бензойной (II) и *n*-нитробензойной (III) кислот. Необходимость в изучении этого свойства обусловлена тем, что оно связано с интенсивностью воздействия кислот на многие клеточные рецепторы.

Методики регистрации спектров были те же, что и ранее [2]. Методика калориметрических измерений была та же, что и в работе [3], погрешность измерения тепловых эффектов — порядка 5 %. В процессе обработки результатов принималось, что бензойная кислота в концентрированных бензольных растворах и в растворах CCl₄ практически нацело связана в кольцевые димеры. Энтальпии Н-связей в димерах приняты равными

© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, 2006

4.4 ккал/моль [4—7]. Комплексы готовили непосредственным смешением кислот и оснований. В тех случаях, когда смеси имели температуры плавления больше 20 °С, смешения производили при повышенных температурах.

Учитывая, что клеточными рецепторами могут быть разные функциональные группы, жела-

тельно было представить протонодонорные способности кислот в виде корреляций, охватывающих основания разных классов. Литературный поиск дал значительное количество данных для построения такой корреляции для бензойной кислоты (таблица). Анализируя эти данные, мы учитывали, что энтальпии образования комплексов

Энтальпийные характеристики эквимольных комплексов бензойной кислоты с различными основаниями по ранее опубликованным и нашим данным

Комплекс	Основание	Среда	Метод	$-\Delta H$, E , ккал/моль	Литература	$\Delta H_{\text{д}}$
1	C_6H_6	C_6H_6	Калориметрия	2.3	[8]	0.72
		CCl_4	$\Delta A(\text{OH})$	1.7	[9]	
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Калориметрия	4.3	[10]	0.93
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	Калориметрия	4.8	[10]	1.29
4	CH_3CN	CCl_4	$\Delta\nu(\text{OH})$, $\Delta A(\text{OH})$	5.3	[11]	1.49
		CCl_4	$k(T)$	5.4	[11]	
		CCl_4	$k(T)$	3.4	[12]	
		CH_3CN	Калориметрия	5.5	[8]	
5	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Калориметрия	6.7	[10]	1.72
		CCl_4	$\Delta\nu(\text{OH})$, $\Delta A(\text{OH})$	6.0	[11]	
6	$n\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	CCl_4	Корреляционный анализ	6.2	[13]	1.84
		$n\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Калориметрия	6.7	[10]	
		$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	Калориметрия	7.0	[10]	
7	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	Калориметрия	7.0	[10]	1.96
		$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	$\Delta\nu(\text{OH})$	6.8	Наши данные	
8	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{O}$	CCl_4	$k(T)$	4.3	[12]	2.02
9	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	Калориметрия	7.5	[10]	2.18
10	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$	CCl_4	$\Delta\nu(\text{OH})$, $\Delta A(\text{OH})$	8.4	[11]	2.36
		$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$	Калориметрия	8.6	[8]	
11	$2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	$2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	Калориметрия	8.5	Наши данные	2.37
12	$(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$	CCl_4	$k(T)$	8.8	[11]	2.5
		CCl_4	$k(T)$	7.8	[12]	
		$(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$	Калориметрия	9.0	[8]	
13	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	CCl_4	Корреляционный анализ	8.5	[13]	2.55
		CCl_4	$\Delta A(\text{OH})$	~10.5	[9]	
14	$(\text{CH}_3)_3\text{NO}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Калориметрия	9.0	Наши данные	—
		CH_2Cl_2	$\Delta\nu(\text{OH})$, $\Delta A(\text{OH})$	15.3	[14]	
15	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$	CCl_4	$\Delta\nu(\text{OH})$, $\Delta A(\text{OH})$	10.9	[11]	2.77
		Бинарная смесь	$\Delta\nu(\text{OH})$	10.0	Наши данные	
		Бинарная смесь	$\Delta\nu(\text{NO})$	9.9	Наши данные	
16	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	C_6H_6	$k(T)$	11.0	[15]	3.19
		C_6H_6	Калориметрия	15.0 ¹	[16]	
		C_6H_6	Калориметрия	11.3	Наши данные	
17	$n\text{-(C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$	C_6H_6	Калориметрия	12.9	[16]	3.25

П р и м е ч а н и я. $\Delta\nu(\text{OH})$ определено по сдвигу частоты валентных колебаний группы OH ; $\Delta\nu(\text{NO})$ — по сдвигу частоты валентных колебаний группы NO ; $\Delta A(\text{OH})$ — по изменению интегральной интенсивности полосы поглощения колебания $\nu(\text{OH})$ в ИК-спектре; $k(T)$ — по изменению константы равновесия комплексообразования в интервале температур; E — энергия водородной связи, до $-\Delta H$ 10—12 ккал/моль величины E и $-\Delta H$ достаточно хорошо совпадают; ¹ последние результаты в серии опубликованных авторами данных [16—18].

из свободных молекул в разных средах обычно совпадают в пределах ошибок опытов [5]. В свете этого была констатирована низкая точность измерений в работе [12]. Ее результаты для комплекса 4 не согласовались с совпадающими результатами трехкратных измерений $-\Delta H$ комплекса другими авторами, данные для комплекса 6 тоже не согласовались с данными двух других независимых измерений. По этой причине мы исключили результаты работы [12] из дальнейшего рассмотрения. Сильно расходились также данные для комплекса 16. Мы повторили калориметрические измерения энтальпии образования этого комплекса в бензоле и получили величину $-\Delta H$, близкую к данным работы [15] (таблица). Результаты работы [16] соответственно нами далее также не рассматривались. Представлялись завышенными данные для комплексов 14, 15. Авторы производили расчеты по уравнению, мало отличающемуся от уравнения Иогансена–Рассадина [19]:

$$(-\Delta H)^2 = 0.11[\Delta\nu(\text{OH}) - 40]. \quad (1)$$

Ранее [2] нами было показано, что для прочных водородных связей расчеты по этому уравнению лучше проводить с учетом одновременного воздействия на $\nu(\text{OH})$ в карбоновых кислотах межмолекулярной водородной связи и внутримолекулярной Н-связи с карбонилем ($-\Delta H=3.5$ ккал/моль). Мы определили частоту максимума поглощения колебания $\nu(\text{OH})$ в расплавленном комплексе 15 (1910 см^{-1}) и рассчитали $-\Delta H$ по этой методике (таблица), приняв частоту колебания свободного от Н-связей гидроксила 3610 см^{-1} [20]. Одновременно мы независимо определили энтальпию Н-связи по измеренному сдвигу полосы $\nu(\text{NO})$ (55 см^{-1}) и предложенной ранее [21] корреляции $\nu(\text{NO}) - \Delta H$. Были получены совпадающие результаты, отличающиеся от результатов работы [11]. Пересчет данных авторов для комплекса 14 тоже дал меньшую величину $-\Delta H$: 12.4 ккал/моль. Этот результат также нуждается в независимом подтверждении. Существенно различались данные для комплекса 13. Наши калориметрические измерения дали величину $-\Delta H$, более близкую к результатам работы [13]. В работах [8, 10] величины $-\Delta H$ определялись на основе тонкого анализа составляющих тепловых эффектов. Результаты таких анализов обычно близки к результатам измерений $-\Delta H$ традиционными способами. Рассмотренные данные мы также дополнили результатами собственных измерений для комплексов бензойной кислоты с 2,6-лутидином и ацетоном.

Энтальпии образования комплексов мы сопоставили на рис. 1 с константами донорности молекул оснований ($\Delta H_{\text{Д}}$) в мультипликативной схеме расчета $-\Delta H$ В.А. Терентьева [20]:

$$-\Delta H = \Delta H_{\text{Д}} \cdot \Delta H_{\text{А}}, \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{А}}$ — константа акцепторности молекулы кислоты.

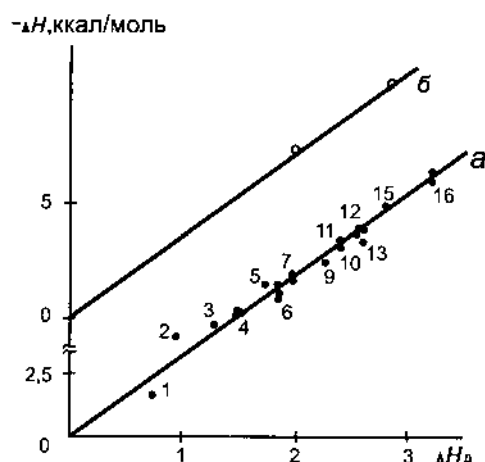


Рис. 1. Зависимость энтальпии образования эквимольного комплекса от константы донорности молекулы основания: а — комплексы бензойной кислоты, б — *n*-аминобензойной и *n*-нитробензойной кислот.

Определенную с невысокой точностью (± 0.23) $\Delta H_{\text{Д}}$ диметилсульфоксида мы уточнили с использованием данных о $\Delta\nu(\text{OH})$ комплекса этого основания со стандартной кислотой — фенолом в более поздней сводке [22] и уравнения (1). $\Delta H_{\text{Д}}$ ацетона была уточнена с использованием результатов более поздних калориметрических измерений энтальпии образования его комплекса с фенолом в работе [10]. По условию зависимость $-\Delta H - \Delta H_{\text{Д}}$ должна быть линейной и проходить через начало координат. Варьируя угол наклона зависимости с "шагом" 1° , мы получили прямую, показанную на рис. 1. Среднее отклонение энтальпий от нее лишь незначительно превышает 0.2 ккал/моль, среднеквадратичное отклонение составляет 0.35 ккал/моль. Хорошее соблюдение зависимости позволило нам в очередной раз заключить, что распространенное пессимистическое отношение к зависимости (1), являющейся из предлагавшихся подобных зависимостей [20, 23—25] наиболее простой, часто базируется на неточных экспериментальных данных и не вполне обоснованно. Тангенс угла наклона зависимости равен $\Delta H_{\text{А}}$ бензойной кислоты (3.51). В книге [20]

приведено значение этой константы: 3.55 ± 0.12 .

Для оценки прочности водородных связей, образованных разными основаниями с кислотами II, III, в свете изложенного достаточно располагать для каждого ряда по одному надежно установленному значению $-\Delta H$. Мы определили частоты $\nu(\text{OH})$ в ИК-спектрах комплексов кислот I—III с ацетоном в среде ацетона (2610, 2480, 2515 cm^{-1}) и с N-оксидом пиридина в бинарных смесях (1910, 1830, 1850 cm^{-1}). Величины $-\Delta H$ получены равными 6.8, 7.5, 7.3 ккал/моль и 10.0, 10.3, 10.2 ккал/моль. Для комплексов соединений II, III

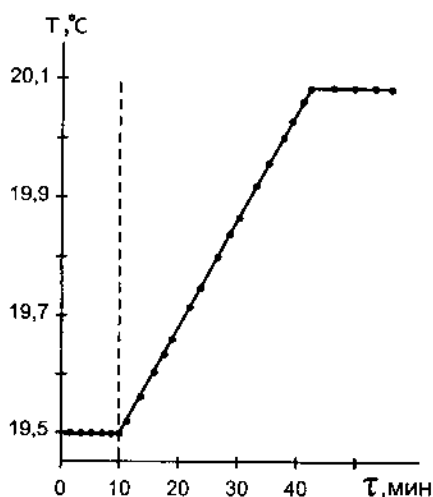


Рис. 2. Изменение температуры в калориметре после смешения растворов 0.00206 М N-оксида пиридина и 0.00189 М бензойной кислоты в CCl_4 , вес растворителя 52.2 г. Пунктир — момент смешения.

они хорошо согласуются между собой и тоже удовлетворяют условию прохождения зависимостей через начало координат (рис. 1). Коэффициенты наклона зависимостей (тождественные величинам ΔH_A) оказались очень близкими: 3.77 и 3.70. Различия между этими значениями и ΔH_A бензойной кислоты соответствуют полученным ранее данным для других ароматических соединений. Например, различие ΔH_A фенола и *n*-фторфенола составляет 0.3, фенола и *n*-хлорфенола — 0.15 [20]. С другой стороны, с точки зрения электронных влияний [26] несколько неожиданно, что обе кислоты оказались протонодонорами примерно равной силы.

При попытках калориметрического определения энтальпии образования комплекса 15 в CCl_4 мы столкнулись с медленным установлением равновесия в растворах, что не соответствует традиционным представлением о том, что равновесие в подобных системах достигается практически мгновенно. На рис. 2 показана одна из диаграмм установления температуры в калориметре. Окончательно равновесие установилось приблизительно лишь через 30 мин. Степень термической диссоциации комплекса составляла около 8%. Промежуточные концентрации описывались уравнениями реакций нулевого порядка.

Резюме. На основі аналізу вимірювань ентальпії утворення 9 комплексів бензойної, пара-амінобензойної, пара-нітробензойної кислот та літературних даних показано добре пристосування до комплексів бензойної кислоти мультиплікативної схеми В.А. Терентьєва. Уточнені константи акцепторності ацетону, диметилсульфоксиду, бензойної кислоти. Визначені константи акцепторності *p*-амінобензойної та *p*-нітробензойної кислот.

SUMMARY. On base of the analysis measurements enthalpy of formation of 9 complexes benzoic, *p*-aminobenzoic, *p*-nitrobenzoic acids and the literary date is shown good applicability to complexes of benzoic acids of multiplication scheme of V.A. Terentyev. The constants of acceptor function of acetone, dimethyl-sulfoxide, benzoic acids make more accurated. Determinated the constants acceptor function of *p*-aminobenzoic, *p*-nitrobenzoic acids.

1. Пономаренко С.П. Регуляторы роста растений. - Киев: Интертехнодрук, 2003.

2. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Журн. общ. химии. -2003. -73, вып. 11. -С. 1867—1872.
3. Боровиков Ю.Я., Егоров Ю.П., Матей А.А. // Там же. -1975. -45, вып. 11. -С. 2600—2606.
4. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. -М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
5. Сечкарев А.В., Петров А.К. // Применение молекулярной спектроскопии в химии. -М.: Наука, 1966. -С. 209—215.
6. Hanrahan E.S., Bruce B.D. // Spectrochim acta. -1967. -A23, № 9. -P. 2497—2503.
7. Жукова В.А., Тарасова Л.И., Шейх-Заде М.Н. // Теорет. и эксперим. химия. -1978. -14, № 3. -С. 396—398.
8. Бреус В.А., Хафизов Ф.Т., Соломонов Б.Н., Коновалов А.Н. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по термодинамике орг. соединений. -Куйбышев, 1987. -С. 158.
9. Одинокоев С.Е., Дзизенко А.К. // Докл. АН СССР. -1975. -220, № 5. -С. 1130—1132.
10. Бреус В.А., Хафизов М.Д., Борисов М.Д. и др. // Журн. общ. химии. -1990. -60, вып.5. -С. 1147—1151.
11. Машковский А.А., Глазунов В.П., Одинокоев С.Е. // Журн. прикл. спектроскопии. -1974. -20, вып. 5. -С. 852—856.
12. Денисов Г.С., Шейх-Заде М.Н. // Теорет. и эксперим. химия. -1978. -14, № 3. -С. 398—401.
13. Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1987. -53, № 7. -С. 755—758.

14. Глазунов В.П., Машковский А.А., Одинокоев С.Е. // Журн. прикл. спектроскопии. -1975. -**22**, вып. 4. -С. 696—702.
15. Devis M.M., Raabo M. // J. Amer. Chem. Soc. -1960. -**82**, № 19. -Р. 5081—5084.
16. Перепелкова Т.И. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -М., 1975.
17. Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н., Перепелкова Т.И. // Журн. общ. химии. -1972. -**42**, вып. 9. -С. 2091—2098.
18. Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н., Перепелкова Т.И. // Докл. АН СССР. -1972. -**207**, № 3. -С. 636—639.
19. Иогансен А.В., Рассадин Б.В. // Журн. прикл. спектроскопии. -1969. -**11**, вып. 5. -С. 828—836.
20. Терентьев В.А. Термодинамика водородной связи. -Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1973.
21. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Пивоварова Н.С и др. // Журн. общ. химии. -1993. -**63**, вып. 8. -С. 1872—1878.
22. Коппель И.А., Паю А.И. // Реакционная способность органических соединений. -1974. -**11**, вып. 1. -С. 121—128.
23. Иогансен А.В. // Теорет. и эксперим. химия. -1971. -**7**, № 3. -С. 302—311.
24. Drago R., Vogel G., Needhann T. // J. Amer. Chem. Soc. -1971. -**93**, № 23. -Р. 6014—6026.
25. Мартынов И.В., Раевский О.А. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Менделеева. -1983. -**28**, № 6. -С. 116—117.
26. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. -Л.: Химия, 1977.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 03.03.2005