

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 542.061

С. М. ЛЕЩЕВ¹, А. В. ЗАЙДЕЛЬ¹, В. С. КОНДРЕВ¹,
В. В. АНТОНЧИК², Д. Т. КОЖИЧ³РОЛЬ ПРИРОДЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА
ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИДРАТАЦИИ
ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП¹Белорусский государственный университет,²Республиканский центр аналитического контроля в области охраны окружающей среды,³Белорусский государственный аграрный технический университет

(Поступила в редакцию 13.03.2015)

Принцип аддитивности энергии Гиббса распределения, или метод инкрементов успешно применяется для прогнозирования констант распределения органических неэлектролитов и выбора оптимальных условий их экстракционного разделения. Логарифм константы распределения при этом может быть представлен в виде суммы инкрементов углеводородного радикала и функциональной группы ($I_{\text{ф}}$). Известно, что величина инкремента функциональной группы органического неэлектролита в экстракционной системе *n*-октан – вода является мерой ее сродства к водной фазе указанной системы [1, 2]. В литературе имеются отрывочные данные о влиянии природы углеводородного радикала на величины инкремента функциональной группы различных классов органических веществ [3, 4]. Анализ этих данных показывает, что влияние природы углеводородного радикала на величины $I_{\text{ф}}$ может быть весьма значительным. С другой стороны, остаются не до конца выясненными вопросы о влиянии на величину $I_{\text{ф}}$ как природы самой группы, так и числа, и природы углеводородных радикалов, связанных с ней. Решение данных проблем позволит как расширить банк инкрементов групп с целью описания и прогнозирования экстракции органических неэлектролитов, так и систематизировать данные по влиянию природы углеводородного радикала на величины $I_{\text{ф}}$.

Экспериментальная часть. В экстракционной системе *n*-октан–вода было изучено распределение органических неэлектролитов различных классов: углеводороды, азот-, кислород-, галоген- и серосодержащие вещества. N, N-диметил-1-нафтиламин, 1-метоксинафталин, 2-метоксинафталин, винилацетат, метилакрилат, метилэтилкетон, метил- α -нафтилкетон, 9-ацетилантрацен, метилвинилкетон и серосодержащие вещества были марки puriss (Sigma-Aldrich), диэтиловый эфир и этилацетат были марки «х. ч.» (поставщик «Пять океанов»). Остальные вещества были нами синтезированы по стандартным методикам и очищены с помощью перекристаллизации или перегонки.

Функциональные группы в изученных соединениях были соединены с различными типами углеводородных заместителей: *n*-алкильным, аллильным, бензильным, винильным, фенильным, α - и β -нафтильным и 9-антрильным. Были рассчитаны инкременты функциональных групп органических неэлектролитов $I_{\text{ф}}$. Методика эксперимента и расчета инкрементов описана в работе [5]. Величины погрешности расчетов $I_{\text{ф}}$ не превышали $\pm 0,1$.

Результаты и их обсуждение. Рассмотрим полученные результаты (табл. 1). Из табл. 1 видно, что природа углеводородного радикала в пределах погрешности опыта не оказывает влияния

Т а б л и ц а 1. Инкременты однозамещенных функциональных групп, связанных с различными углеводородными заместителями, для экстракционной системы *n*-октан–вода

Функциональная группа	Углеводородный заместитель							
	алкильный	аллильный	бензильный	винильный	фенильный	1-нафтильный	2-нафтильный	9-антрильный
—F	-1,15	—	-0,81	—	0,39	—	—	—
—Cl	-0,21	0,10	0,09	0,50	0,80	1,11	—	—
—Br	0,01	0,30	0,25	0,65	0,90	1,32	—	—
—I	0,52	0,80	0,80	—	1,25	—	—	—
—CN	-1,87	-1,85	-1,85	-1,65	-0,80	—	—	—
—OH	-3,73	-3,48	-3,33	—	-3,13	-2,63	-2,91	—
—CHO	-1,57	-1,50	—	-1,39	-0,86	—	—	-0,70
—COOH	-3,89	-3,60	-3,60	-3,50	-3,05	-2,92	—	—
—NH ₂	-3,34	-3,00	-2,96	—	-2,1	-1,87	-2,1	—
—NO ₂	-1,39	—	-1,30	—	-0,5	-0,30	—	-0,19
—SH	-0,82	—	—	—	0,30	—	—	—
—C ₆ H ₅	1,98	1,98	1,98	1,98	2,48	—	—	—
—CH=CH ₂	1,05	1,10	1,10	1,10	1,10	—	—	—
—C≡CH	-0,04	—	—	—	0,68	—	—	—

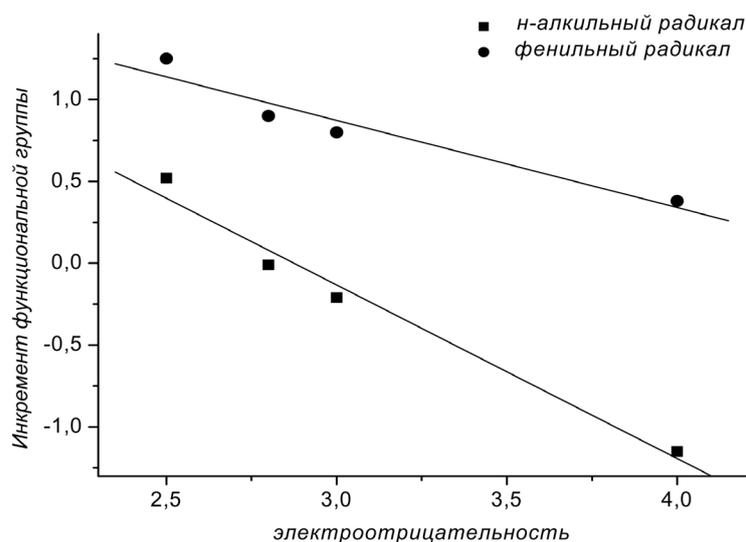
на инкремент винильной группы, которая не имеет подвижных электронных пар и значительных зарядов на входящих в ее молекулу атомах. В то же время у фенильной группы, которая более склонна к поляризации по сравнению с винильной, имеет место рост I_{ϕ} на 0,5 единицы при присоединении к ней фенильного заместителя. Этот рост связан, очевидно, с дополнительной делокализацией электронной плотности на атомах углерода фенильной группы.

Все функциональные группы, представленные в табл. 1, имеют наименьшие значения I_{ϕ} , когда они соединены с *n*-алкильным углеводородным радикалом, обладающим небольшим положительным индуктивным эффектом [6]. В результате происходит незначительно выраженная накачка электронной плотности на группы и усиливается их сольватация протонами молекул воды. С увеличением электроотрицательности углеводородного радикала в силу падения плотности отрицательного заряда на группах имеет место значительный рост величины I_{ϕ} . Так, при замене алкильного радикала на фенильный, инкремент хлора, аминной и сульфгидрильной группы увеличивается соответственно на 1,01, 1,23 и 1,12 единицы. Этот рост усиливается в ряду, симбатном увеличению отрицательного индуктивного эффекта углеводородного радикала [7]: *n*-алкил < аллил ≈ бензил < винил < фенил ≈ β-нафтил < α-нафтил ≈ 9-антрил.

Заслуживает внимания примерно одинаковая величина роста I_{ϕ} , вызываемая аллильным и бензильным углеводородными радикалами, для хлоридной, бромидной, йодидной, цианидной, гидроксидной, карбоксильной и аминной групп. Для винильного и фенильного радикалов, характеризующихся гораздо большей электроакцепторной способностью, похожая картина имеет место для хлоридной и бромидной групп. Влияние же фенила по сравнению с винилом на I_{ϕ} других групп выражено заметно сильнее.

Вместе с тем обращает на себя внимание существенная разница в поведении одноатомных галоидных групп и многоатомных однозамещенных групп с сильно поляризованными связями. Если в первом случае влияние на них винильного и фенильного радикалов, обладающих близкими величинами отрицательных индуктивных эффектов, сопоставимо (при замене винила на фенил инкременты хлора и брома увеличиваются соответственно на 0,25 и 0,30 единицы), то во втором – фенильный радикал вызывает гораздо более выраженный рост I_{ϕ} , достигающий 1,24 единицы у аминной группы. Это может быть обусловлено более эффективной делокализацией зарядов на сильнополярных группах. Причины этого явления требуют отдельного исследования.

Сравнение инкрементов галогенных групп позволяет выявить следующую закономерность: чем больше электроотрицательность органического радикала, тем меньше различие между инкрементами галогенных групп. Так, разница между величиной I_{ϕ} йода и фтора, когда они соединены



Зависимость инкремента галогенной группы от природы радикала

с алкильным радикалом, составляет 1,67 единицы, а когда они соединены с фенольным радикалом — 0,86 единицы. Также наблюдается удовлетворительная корреляция величины $I_{\text{ф}}$ с электроотрицательностями галогенов в рядах их алкильных и фенольных производных (рисунок).

В целом увеличение $I_{\text{ф}}$ при переходе от алкильного к арильному заместителю для монозамещенных групп колеблется в пределах 0,6–1,2 единицы; исключение составляет фтор, для которого характерен максимальный рост — 1,5 единицы.

Переход от фенольного к нафтильному и 9-антрильному радикалам приводит, как правило, к дальнейшему росту $I_{\text{ф}}$, но он весьма незначителен. Для брома он составляет 0,42 единицы, для гидроксильной группы — 0,5, а для остальных — менее 0,3 единицы. Интересно, что 1-нафтильный заместитель практически идентичен 9-антрильному, а 2-нафтильный — фенольному.

Поведение полизамещенных функциональных групп наиболее удачно описывается на примере отдельных соединений (табл. 2). Для двузамещенных функциональных групп эффекты увеличения $I_{\text{ф}}$ при введении одного электроотрицательного заместителя в целом близки к таковым для монозамещенных групп. Так, введение винила приводит к росту инкремента кетонной группы на 0,29 единицы (пара соединений метилвинилкетон и метиэтилкетон), а альдегидной — на 0,26 единицы. Интересно, что эфирная группа, как и галоидные группы, достаточно чувствительна к бензильному и особенно винильному и фенольному заместителям, причем действие двух последних примерно одинаково по величине и приводит в среднем к росту $I_{\text{ф}}$ на 1,3 единицы (диэтиловый эфир и фенетол, табл. 2). Значительно менее полярная сульфидная группа в такой же мере чувствительна к фенольному заместителю в силу наличия на ней подвижных электронных пар и вакантных d -орбиталей атома серы (диэтил- и дифенилсульфиды).

Аналогично однозамещенным группам, содержащим поляризованные кратные связи, кетонная группа малочувствительна к введению бензильного и винильного радикалов: различие в $I_{\text{ф}}$ для бензилэтилкетона и метилэтилкетона составляет всего 0,02 единицы. Однако она достаточно чувствительна к фенольному, α -нафтильному и 9-антрильному радикалам: $I_{\text{ф}}$ кетонной группы в ацетофеноне на одну единицу больше, чем в бензилэтилкетоне. Вероятно, это связано с тем, что кислород кетонной группы в определенной степени «защищен» положительно заряженным атомом углерода. Это подтверждается тем, что $I_{\text{ф}}$ сложноэфирной группы заметно зависит от того, к какому ее атому присоединен электроотрицательный заместитель (см. инкременты сложноэфирной группы у этилацетата, винулацетата и метилакрилата). Видно, что в случае наличия электроакцепторного заместителя у атома кислорода инкремент сложноэфирной группы в винулацетате на 0,3 единицы больше, чем при введении того же заместителя со стороны карбонильной группы (метиакрилат). Иными словами, винильный заместитель у атома кислорода вызывает рост $I_{\text{ф}}$ на 1,0 единицы, если же он присоединен к углероду, то на 0,7 единицы.

Таблица 2. Инкременты полизамещенных функциональных групп (I_{Φ}), связанных с различными углеводородными заместителями, для экстракционной системы *n*-октан–вода

Соединение	I_{Φ}	Соединение	I_{Φ}
Диэтиламин	-3,71	Винилацетат	-1,17
Триэтиламин	-3,69	Метилакрилат	-1,51
α -фенилэтиламин	-2,96	Фенилбензоат	-0,04
Аллилметиламин	-2,96	Метилэтилкетон	-2,72
Бензилметиламин	-3,01	Метилвинилкетон	-2,43
Дибензиламин	-2,52	Бензилэтилкетон	-2,74
N-бутиланилин	-1,98	Ацетофенон	-1,75
Дифениламин	-1,01	Бензофенон	-0,85
Трифениламин	0,01	Метил- α -нафтилкетон	-1,52
Диметиланилин	-1,56	9-ацетилантрацен	-1,52
N, N-диметил-1-нафтиламин	-1,60	Диэтилсульфид	-0,98
Диэтиловый эфир	-2,36	Дибензилсульфид	-0,5
Бензилэтиловый эфир	-1,86	Фенилметилсульфид	0,13
Винилэтиловый эфир	-0,95	Дифенилсульфид	0,70
Фенетол	-1,10	Дибутилсульфоксид	-6,57
Дибензиловый эфир	-1,65	Гексилбензилсульфоксид	-5,95
Дифениловый эфир	-0,26	Дифенилсульфоксид	-3,05
1-метоксинафталин	-0,36	Дибутилсульфон	-5,5
2-метоксинафталин	-0,91	Дифенилсульфон	-2,39
Этилацетат	-2,19		

Очевидно, что полизамещенные группы в ряде случаев более чувствительны к природе углеводородного радикала, чем однозамещенные. Так, замена одного алкильного радикала в третичной аминогруппе на бензильный приводит к росту I_{Φ} на 0,8 логарифмических единиц (триэтиламин и дибензиламин), а на фенильный – более чем на 2 логарифмические единицы (триэтиламин и трифениламин). Для первичной аминогруппы (табл. 1) эти величины составляют 0,4 и 1,2 единицы. Это обусловлено тем, что первичная аминогруппа содержит протоны, частичный положительный заряд на которых увеличивается при введении электроноакцепторного бензильного или фенильного радикала в аминогруппу. Это частично компенсирует рост I_{Φ} , вызванный сопряжением электронных пар азота с бензольным кольцом. В третичной же аминогруппе такой тип компенсации невозможен. Интересно, что вторичная аминогруппа по характеру влияния природы углеводородного радикала на I_{Φ} занимает промежуточное положение между первичной и третичной аминогруппами.

С ростом числа электроотрицательных заместителей величина I_{Φ} претерпевает дальнейший рост, который закономерно замедляется с увеличением числа заместителей. При этом для таких функциональных групп, как третичная аминная и сложноэфирная, величина I_{Φ} становится близкой к нулю (трифениламин и дифениловый эфир, табл. 2), а сама величина роста достигает 3,7 логарифмических единиц.

Таким образом, увеличение электроотрицательности углеводородного радикала всегда ведет к росту I_{Φ} . Причем величина этого роста не коррелирует с гидрофильностью функциональной группы, а в большей мере определяется полярностью связей между атомами функциональной группы, наличием на ней подвижных электронных пар, а также природой и числом углеводородных заместителей. В целом влияние природы радикала на величину I_{Φ} может быть очень значительным, а наблюдаемые эффекты роста I_{Φ} легко поддаются качественной интерпретации и обобщению.

Литература

1. Leo A., Hansch C., Elkins D. // Chem. Rev. 1971. Vol. 71, N 6. P. 525–616.
2. Лецев С. М. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76, № 10. С. 1597–1603.
3. Лецев С. М., Онищук В. И. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 61, № 12. С. 1796–1801.

4. *Rekker R., Mannhold R.* // Calculation of drug lipophilicity. VCH: Weinheim. 1992. 112 p.
5. *Leschev S. M.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. 2001. Vol. 15. P. 295–330.
6. *Adcock W., Khor T.* // J. Org. Chem. 1978. Vol. 43, N 6. P. 1272–1275.
7. *Hansch C., Leo A., Taft R. W.* // Chem. Rev. 1991. Vol. 91, N 2. P. 165–195.

S. M. LESCHEV, A. U. ZAIKEL, V. S. KONDREV, V. U. ANTONCHIK, D. T. KOZHICH

**THE ROLE OF HYDROCARBON CHAIN NATURE IN ORGANIC NON-ELECTROLYTES
IN THE EFFICIENCY OF THEIR FUNCTIONAL GROUPS' HYDRATION**

Summary

A comparative analysis of n-octane – water functional group increments (I_f) of organic non-electrolytes (hydrocarbons, nitrogen-, oxygen-, halogen- and sulphur-containing compounds containing n-alkyl, allyl, benzyl, vinyl, phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl and 9-anthryl groups) has been performed. It has been determined that increasing the hydrocarbon chain electronegativity increases I_f by up to 3,7 units. For all monosubstituted groups except fluoride, replacing the alkyl group by the aryl one increases I_f by 0,6–1,2 units. It has been found that the most important factors determining the increase in I_f are the nature and number of hydrocarbon chains, bond polarity in the functional group and its possession of mobile electron pairs.