

УДК 541.122:537.56:[547.752+547.831+547.835]

## КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ПОТЕНЦИАЛАМИ ИОНИЗАЦИИ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ ДИФЕНИЛА

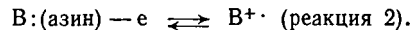
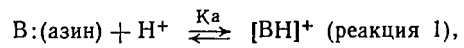
П. Б. КУРАПОВ, Н. А. КЛЮЕВ, И. И. ГРАНДБЕРГ  
(Кафедра органической химии)

Исследована взаимосвязь между кислотно-основными свойствами и потенциалами ионизации гетероаналогов дифенила. Установлено наличие линейной корреляции между этими величинами. Предложен простой метод оценки направления и величины смещения  $\pi$ -электронной плотности от одного ядра к другому в молекулах, построенных по типу дифенила.

Взаимосвязь, обнаруженная при изучении характера взаимодействия (сопряжение) между ядрами в молекулах типа дифенила и их пространственного строения в различных агрегатных состояниях [2, 4—8], хорошо описывается в рамках концепции  $\pi$ -избыточности и  $\pi$ -дефицитности [10, 11]. С этих позиций у симметричных гетероаналогов дифенила (дипиридилы, дихинолилы, дипиразолы) основность гетероатомов ниже, чем у составляющих их гетероциклов, за счет взаимной электроакцепторности ядер [2, 4]. В случае несимметричных систем (пиридил-, хинолил- и акридилиндолов) основность азота азинового ядра и соответственно кислотность протона NH-группы индольного ядра возрастают [5—7], что связано со смещением  $\pi$ -электронной плотности от я-донора (индола) к  $\pi$ -акцептору (азину).

Общая  $\pi$ -донорность гетероцикла характеризуется энергией верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) [10, 11]. Строгим методом оценки энергии ВЗМО является измерение первого адиабатического ионизационного потенциала соединения (ПИО [12].

Таким образом, прослеживается логическая связь между кислотно-основными свойствами гетариллов типа дифенила (реакция 1), определяемая электронной плотностью на гетероатоме, и значением ПИ<sub>1</sub> (реакция 2).



Согласно существующим представлениям,  $\pi$ -электронное взаимодействие между ядрами в рассматриваемой системе (сопря-

Таблица 1

Потенциалы ионизации и величина двугранного угла между плоскостями циклов у аналогов дифенила (газовая фаза)

Соединение	$\theta$ , град	Литература	ПИ <sub>1</sub> эВ		$\Delta$ ПИ, эВ	Литература
			система дифенила	арил, гетарил		
Симметричные соединения						
Дифенилен	0	[1]	7,53	9,25	1,72	[16]
Флоурен	0	[1]	7,93	9,25	1,32	[16]
9,10-Дигидрофенантрен	20	[17]	7,55	9,25	1,70	[16]
3,3'-Дитиофен	30	[1]	8,20	8,87	0,67	[16]
4,4'-Дипиридил	37	[1]	9,10	9,66	0,56	[16]
			9,18	9,66	0,48	[4]
2,2'-Дипиридил	48	[1]	9,17	9,32	0,15	[16]
R = R' = H	42	[3]	7,95	9,25	1,30	[16]
R = R' = 4 — F	44±5	[3]	8,00	9,11	1,11	[17]
R = R' = 2 — F	60±5	[3]	8,35	9,11	0,76	[16]
R = R' = 2 — Cl	74	[3]	8,20	9,07	0,87	[16]
Перфтордифенил	70±2	[3]	9,40	9,82	0,42	[16]
R = R' = 2 — CH <sub>3</sub>	72	[3]	8,05	8,82	0,77	[16]
R = R' = 2 — Br	75±10	[3]	8,40	8,99	0,59	[16]
Гексафенилбензол	90	[1]	8,47	9,25	0,78	[16]
Несимметричные соединения						
R = 4 — CH <sub>3</sub> , R' = H	43	[17]	7,80	8,82	1,02	[16]
R = 2 — OH, R' = H	52	[17]	7,80	8,37	0,57	[16]
R = 2 — F, R = H	49±5	[3]	8,20	9,11	0,91	[16]
R = 2 — Cl, R' = H	66	[17]	8,20	9,07	0,87	[16]
R = 2 — CH <sub>3</sub> , R' = H	72	[3]	8,10	8,82	0,72	[16]

## Потенциалы ионизации и основность несимметричных гетероаналогов дифенила

Соединение	рK <sub>a</sub> (50 %-ный этанол)	Δ рK <sub>a</sub> <sup>*</sup>	ΠI <sub>1</sub> <sup>**</sup> , эВ		δΠI <sub>1</sub> , эВ
			азин	азол, арил	
3-(пиридил-4')индол	5,91	1,41	9,66 (пиридин)	7,75 (индол)	1,91
3-(хинолил-4')индол	4,83	0,84	8,62 (хинолин)	7,75 (индол)	0,87
3-(хинолил-4')-N-метилиндол	4,89	0,90	8,62 (хинолин)	7,74 (N-метилиндол)	0,88
3-(акридил-9')индол	4,65	0,17	7,80 (акридин)	7,75 (индол)	0,05
3-хинолил-2')индол	5,08	1,09	8,62 (хинолин)	7,75 (индол)	0,87
3-(хинолил-2')-N-метилиндол	4,97	0,98	8,62 (хинолин)	7,74 (N-метил-индол)	0,88
2-(хинолил-2')-N-метилиндол	4,91	0,92	8,62 (хинолин)	7,74 (N-метил-индол)	0,88
9-(n-N, N-диметиламинофенил)-акридин	4,96	0,48	7,80 (акридин)	7,13 (N, N-диметил-анилин)	0,67
9-(n-N-метиламинофенил)-акридин	5,15	0,67	7,80 (акридин)	7,27 (N-метил-анилин)	0,53
9-(n-аминофенил)акридин	4,70	0,22	7,80 (акридин)	7,70 (анилин)	0,10
9-(n-амино-3-метилфенил)акридин	4,89	0,41	7,80 (акридин)	7,44 (2-метил-анилин)	0,36
9-(n-оксифенил)акридин	4,32	-0,16	7,80 (акридин)	8,37 (фенол)	-0,57
9-фенилакридин	3,88	-0,60	7,80 (акридин)	9,25 (бензол)	-1,45
9-(3,4-диаминофенил)акридин	4,63	0,15	7,80 (акридин)	7,69 (1,2-диамино-бензол)	0,11

\* Для пиридина, хинолина, акридина значения рK<sub>a</sub> в 50 %-ном этаноле соответственно 4,47; 3,99; 4,48.

\*\* Значения ΠI<sub>1</sub> взяты из работы [16].

жение) должно характеризоваться степенью планарности молекулы, т. е. величиной двугранного угла между плоскостями циклов (Θ). Эта зависимость обычно выражается формулами Браудле [14]  $M = M_0 \cos^2 \Theta$  или Катрицкого [15]  $M = A_1 \cos \Theta$ , где  $M_0$  — максимальное сопряжение при  $\Theta = 0$ . В таком случае у симметричных гетероаналогов дифенила по сравнению с незамещенными гетероциклами величины снижения потенциала ионизации (ДПИ) и основности (ДрK<sub>a</sub>) должны быть функцией угла 0. Кроме того, направление смещения электронной плотности в несимметричных молекулах будет также определяться значениями потенциалов ионизации составляющих ее гетероциклов. Ядро с большим потенциалом ионизации будет выступать как акцептор, а с меньшим — как донор электронов.

В табл. 1 представлены значения ДПИ и Θ (газовая фаза) симметричных и несимметричных аналогов дифенила (данные получены в различных лабораториях при использовании независимых методов).

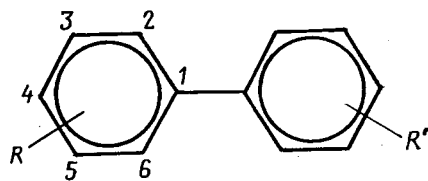


Схема.

Как следует из табл. 1, в гетероаналогах дифенила значение ΠI<sub>1</sub> всегда на 10—20 % меньше, чем ΠI<sub>1</sub> составляющих ядер. В этом случае, однако, нами не была обнаружена корреляция между значениями ΔΠI<sub>1</sub> = ΠI<sub>1</sub> (арила) — ΠI<sub>1</sub> (диарила), % (снижения) ΠI<sub>1</sub> = [ΠI<sub>1</sub> (диарила) × 100] / ΠI<sub>1</sub> (арила) и значением 0. Найденные коэффициенты корреляции (r) для функций ΔΠI<sub>1</sub> = f(cos<sup>2</sup> Θ), r = 0,589, % ΠI<sub>1</sub> = f(cos Θ), r = 0,496; % ΠI<sub>1</sub> = f(cos<sup>2</sup> Θ), r = 0,599; % ΠI<sub>1</sub> = f(Θ),

Потенциалы ионизации и основность дипиридилов (ДП)

Соединение	$pK_a$ ( $H_2O$ )	$\Delta pK_a^*$	$PI_1$ (бис-сис-темы)	$\Delta PI_1$	Литература
2,2'-ДП	4,44	-0,77	8,54	-1,12	[4, 6, 9]
2,3'-ДП	4,42	-0,79	8,58	-1,08	[4, 6, 9]
2,4'-ДП	4,47	-0,74	—	—	[9]
3,у'-ДП	4,60	-0,61	8,46	-1,2	[4, 6, 9]
3,4'-ДП	4,85	-0,36	—	—	[9]
4,4'-ДП	4,82	-0,39	9,18	-0,48	[4, 6, 9]

\* Для пиридина  $pK_a$  ( $H_2O$ ) = 5,21 [91];  $PI_1$  = 9,66 [16].

$r = 0,581$  свидетельствовали о значительном отклонении от прямолинейной зависимости. Этот неожиданный, на первый взгляд, вывод согласуется с выдвинутым нами на основании изучения потенциальных функций внутреннего вращения дифенила [8] положением —  $\pi$ -электронное взаимодействие (сопряжение) в молекулах дифенила мало зависит от угла разворота ядер при  $|\Theta| < 60^\circ$ , что неоднократно подтверждалось отсутствием разрыва межъядерной связи под действием электронного удара в гетероаналогах дифенила [4, 5, 7, 13].

Следовательно, при рассмотрении зависимости между потенциалами ионизации и кислотно-основными свойствами в ряду гетероаналогов дифенила влиянием угла  $\Theta$  на эти величины можно пренебречь.

В табл. 2 приведены значения  $PI_1$  для ряда аренов и гетаренов, значения  $\delta PI_1 = PI_1$  (азина) —  $PI_1$  (азола или арена) и  $pK_a$  данных соединений и их разность ( $\Delta pK_a$ ). В качестве  $\pi$ -донора выступает гетарен с меньшим  $PI_1$ , а гетарен с большим  $PI_1$  является  $\pi$ -акцептором электронов, причем направление этого смещения не зависит от местоположения межъядерной связи.

$\Delta pK_a$  и  $\Delta PI_1$  изменяются симбатно. Зависимость  $\Delta PI_1 = f(\Delta pK_a)$  выражается регрессивным уравнением (3) с высоким коэффициентом корреляции, хотя значения  $PI_1$  получены в различных лабораториях и различными методами [16].

$$\delta PI_1 = -0,32 + 1,41 \Delta pK_a; r = 0,969. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что прямая линейной зависимости  $\delta PI_1$  и  $\Delta pK_a$  в ряду несимметричных и симметричных гетероаналогов дифенила не проходит через начало координат.

В табл. 3 приведены значения  $pK_a$ ,  $\Delta pK_a$ ,  $PI_1$  и  $\delta PI_1$  изомерных дипиридилов. Анализ полученных результатов показывает, что сопряжение в дипиридилах приводит к изменению как основности, так и потенциалов ионизации. Значения  $\Delta pK_a$  у изомеров дипиридила близки ( $-0,36$  —  $-0,79$  единицы рН) и сравнимы со значением  $\Delta pK_a = -0,35$ , полученным при  $\delta PI_1 = 0$  для несимметричных аналогов (табл. 2; уравнение 3).

Известно, что значение  $pK_a$  в какой-то мере определяет реакционную способность соединений данного ряда. Поэтому выявление линейной зависимости между  $pK_a$  и  $PI_1$  у органических соединений, построенных по типу дифенила, позволяет достоверно оценить значения  $pK_a$  на основании данных фотоионизации (и наоборот). Использование показателя  $PI_1$  весьма перспективно, так как значения  $PI_1$  не зависят от внешних факторов (растворимости, полярности среды и т. д.), что позволяет вести оценку  $pK_a$  в рамках целого класса соединений.

### Экспериментальная часть

Значения  $pK_a$  сопряженных кислот определяли спектрофотометрическим методом в 50 %-ном этаноле (донором оксоний-ионов служила  $HCl$ ). Значение рН определяли на титри-рН-метре ОР-401/1 со стеклянными и каломельным электродами при температуре 25. Спектры поглощения растворов получены на спектрофотометре «Hitachi EPS-3T». Все измерения делали многократно (6—7 параллельных измерений). Ошибка при определении  $pK_a$  составляла  $\pm 0,02$  единицы рН, а  $PI_1 \pm 0,01$ — $0,03$  эВ [16]. Для приготовления водных растворов использовали бидистиллат.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Вилков Л. В., Мاستрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. — Л.: Химия, 1978. — 2. Грандберг И. И. О взаимной электронодонорности сопряженных ароматических систем. — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 504. — 3. Кларк А. Г. Электрографическое исследование поворотной изомерии. — В сб.: Внутреннее вращение молекул. М.: Наука, 1977, с. 267—316. — 4. Ключев Н. А., Шейкман А. К., Смирнов А. Н. Потенциалы ионизации

- дипиридилов и дихинолинов. — ХГС, 1976, № 6, с. 812. — 5. Ключев Н. А., Шейкман А. К., Хмельницкий Р. А. и др. О сопряжении между ядрами в индолихнолинах. — ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1079. — 6. Курапов П. Б., Ключев Н. А., Грандберг И. И. О взаимном влиянии ядер в индолихнолинах и индолиагридинах. — Изв. ТСХА, 1979, вып. 5, с. 150. — 7. Курапов П. Б., Ключев Н. А., Чухин О. Н. и др. О сопряжении в системе 9-(4-аминофенил) акридина. — ЖОрХ,

1981, т. 17, № 1, с. 141. — **8.** Куратов П. Б. Сопряжение в гетероаналогах дифенила. — Автореф. канд. дис. М., 1982. — **9.** Мельников Н. Н., Новиков Е. Г., Хаскин Б. А. Химия и биологическая активность дипиридилов и их производных. — М.: Химия, 1975. — **10.** Пожарский А. Ф. Концепция  $\pi$ -избыточности в химии гетероароматических соединений, — ХГС, 1977, № 6, с. 723, — **11.** Пожарский А. Ф. Концепция  $\pi$ -дефицитности в химии гетероароматических соединений. — ХГС, 1979, № 9, с. 1155. — **12.** Стрейтвизер Э. Ионизационные потенциалы в органической химии. — В кн.: Современные проблемы физической органи-

ческой химии / Под ред. М. Е. Вольпина. М.: Мир, 1967, с. 9—32. — **13.** Хмельницкий Р. А., Ключев Н. А., Терентьев П. Б. Масс-спектры и строение дипиридилов. — ЖОрХ, 1971, т. 7, с. 395. — **14.** Braude E. A. — Nature, Lond., 1954, vol. 173, p. 117. — **15.** Katritsky A. R., Topson R. D. — Angew. Chem., 1970, vol. 82, p. 106. — **16.** Levin R. D., Lias S. G. — Ionization potential and appearance potential measurements, 1971—1981, U.S. Der. Commer., Nat. Bur. Stand., 1982. — 17. M a i e r J. P., T u r n e r D. W. — Faraday Discuss. Chem. Soc., 1972, N 54, p. 149.

*Статья поступила 26 февраля 1986 г.*

## SUMMARY

Correlation between acidic-basic properties and values of ionization potentials in biphenyl heteroanalogs has been studied. It is shown that there exists linear correlation between these values. A simple technique is suggested for estimating direction and value of  $\pi$ -electron density shift from one nucleus to another in molecules with the structure like that of biphenyl.