

Теплота розчинення у неполярних розчинниках майже у 2 рази менша, ніж у полярних. Оскільки, електрофільність і нуклеофільність  $CCl_4$  дорівнює нулю, то на перший план виходить такий фактор, як поляризованість розчинника. І дійсно, існує кореляція між поляризованістю Р толуолу і  $CCl_4$  (відповідно 0.38285 та 0.36152) та теплотами розчинення (16.0 та 15.4).

#### Експериментальна частина

2,6ДТБФ очищали перекристалізацією, розчинники очищали за стандартними методиками [3].

Розчинність вивчали методом ізотермічного насичення [4]. Математичну обробку експериментальних даних проводили згідно [5].

#### РЕЗЮМЕ

*Встановлено залежність між властивостями середовища і розчинністю 2,6-ди-трет-бутилфенолу. Розраховано ентальпії розчинення діалкілфенолу в метанолі, етанолі, пропанолі-2, толуолі та тетрахлорметані.*

#### РЕЗЮМЕ

*Установлена зависимость между свойствами среды и растворимостью 2,6-ди-трет-бутилфенола. Вычислены энтальпии растворения диалкилфенола в метаноле, этаноле, пропанолі-2, толуоле и тетрахлорметане.*

#### SUMMARY

*It was determined that dependence between properties of medium and solubility of 2,6-di-tert-butylphenol. The enthalpy of dialkylphenol in methanol, ethanol, propanol-2, toluol, tetrachlormethan was counted.*

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. – 360 с.
2. Коппель И. А., Пальм В. А. // Реакц. способн. орг. соед. – 1971. – Т. 8. – Вып. 1. – С. 291-295.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – 275 с.
4. Городецкий Е. Т., Гарун Я. Е. Исследование растворимости п-крезола в некоторых органических растворителях. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1977. – № 11. – С. 31, 32.
5. Янчук Н. И., Грод И. Н. Влияние среды на некаталитическое образование тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70. – Вып. 9. – С. 1499-1502.

*Поступило до Редакції 21.11.2002 р.*

**М.І. Янчук, Л.М. Іванець, С.М. Янчук**

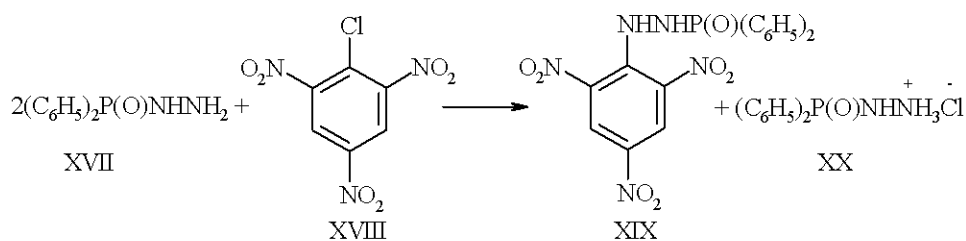
УДК 547.234.1:547.241:541.127

## ВПЛИВ РОЗЧИННИКІВ НА ПРОЦЕС УТВОРЕННЯ ФОСФОРОВМІСНИХ ПІКРИЛГІДРАЗІДІВ

Вплив середовища на реакції нуклеофільного ароматичного заміщення в ряду активованих похідних бензолу і заміщених гідразину до сьогоденного часу не досліджено.

В зв'язку з цим, а також з метою вивчення механізму сольватації нами досліджена кінетика реакцій гідразиду дифенілфосфінової кислоти з пікрилхлоридом в різних розчинниках (I-XVI) при 25°C (див. таблицю).

Нами встановлено, що реакція гідразиду дифенілфосфінової кислоти (XVII) з пікрилхлоридом (XVIII) у використаних розчинниках відбувається необоротно з утворенням відповідного пікрилгідразиду (XIX):



Кінетика даної реакції описується рівнянням другого порядку, про що свідчить лінійна залежність оберненого значення текучої концентрації від часу. Константи швидкості  $k$  [л/(моль·с)], розраховані за рівнянням реакцій другого порядку, не змінюються на протязі реакції. Значення констант швидкості і параметри розчинників наведені в таблиці. Як видно із таблиці, найнижча швидкість реакції спостерігається в насичених вуглеводнях та їх галагенопохідних (I-IV). Відомо, що ці розчинники відносяться до протоінертних і малополярних розчинників, які практично не володіють сольватаційними властивостями. Найбільш висока швидкість реакції спостерігається в оксиген- і нітрогеномісних розчинниках (VIII-XVI) (сульфоксида, аміди, складні і прості ефіри), які відносяться до електронодонорних і є хорошими акцепторами атомів гідрогену при утворенні водневих зв'язків в донорно-акцепторних комплексах. Утворення достатньо міцних водневих зв'язків типу N—H···O(N) підвищує електронну густину на атомі нітрогену аміної групи гідразиду, а, відповідно, і його нуклеофільної здатності, що і забезпечує найбільш високі швидкості реакції в цих розчинниках. Бензольне ароматичне ядро, як відомо, здатне проявляти нуклеофільні властивості і брати участь в утворенні слабких водневих зв'язків з протонодонорами. Однак, оскільки специфічна сольватація ароматичними вуглеводневими розчинниками (V-VII) не так ефективна, як в оксиген- і нітрогеномісних розчинниках (VIII-XVI), швидкість реакції в бензолі (V), толуолі (VI) і мезитилені (VII) нижча, ніж у вищевказаних розчинниках і вища, ніж в протоінертних розчинниках (I-IV).

Для реакцій за участю нейтральних полярних молекул, до яких відноситься і дана реакція, при наявності між молекулами реагентів і розчинника лише електростатичної взаємодії звичайно спостерігається лінійна залежність між логарифмами констант швидкості і величинами  $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$ , які є мірою сольватуючої здатності розчинника з урахуванням лише фізичної сольватації [1]. Однак, для реакції утворення пікрілгідразидів у вивчених розчинниках, як впливає із даних таблиці, така залежність відсутня. В той же час рівняння Кірквуда добре описує вплив неспецифічних розчинників (I-IV):

$$\lg k = (-2.16 \pm 0.03) + (2.55 \pm 0.16)[(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)];$$

n 4, r 0.996, s 0.005. (1)

Порівняно мала величина константи чутливості (2.55) в рівнянні (1) свідчить про незначний вплив полярності розчинника на швидкість реакції. Невеликий позитивний нахил кірквудівської прямої свідчить про те, що структура перехідного стану в даній реакції, у відповідності з уявленнями Брюса [2], близька до вихідних реагентів.

Таблиця

**Константи швидкості (k) реакції гідразиду дифенілфосфінової кислоти з пікрілхлоридом в різних розчинниках при 25°C і параметри розчинників**

№	Розчинник	k, л/(моль·с)	S	$\epsilon$ [4, 5]	$\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$	pK <sub>НВ</sub> [1]	DN [5,6]	B [4, 7,8 ]	k <sub>s</sub> , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)
I	Гексан	0.0201±0.0003	—	1.89	0.186	—	0	0	0
II	Гептан	0.0205±0.0002	—	1.92	0.190	—	0	0	0
III	Циклогексан	0.0223±0.0002	—	2.02	0.202	—	0	0	0
IV	Тетрахлоретан	0.0255±0.0022	—	2.24	0.226	—	0	0	0
V	Бензол	0.0418±0.0013	0.20	2.28	0.230	-0.29	0.1	48	0.00134
VI	Толуол	0.0489±0.0009	0.24	2.38	0.239	—	—	58	0.00220
VII	Мезитилен	0.0573±0.0017	0.33	2.28	0.230	—	—	77	0.00426

VIII	Анізол	0.112±0.002	0.33	4.33	0.345	0.02	—	155	0.00647
IX	Метилацетат	0.143±0.007	0.31	6.68	0.396	1.00	16.5	170	0.00570
X	Діетиловий ефір	0.217±0.012	0.61	4.34	0.345	1.01	19.2	280	0.0171
XI	Етилацетат	0.250±0.009	0.58	6.02	0.385	1.09	17.1	181	0.0180
XII	Тетрагідрофуран	0.381±0.014	0.71	7.39	0.405	1.26	20.0	287	0.0248
XIII	N,N- Диметилацетамід	0.623±0.019	0.73	37.8	0.480	2.38	27.8	343	0.0472
XIV	Трибутилфосфат	0.948±0.021	1.12	6.78	0.397	2.24	23.7	336	0.239
XV	Диметилсульфоксид	1.34±0.06	1.05	48.9	0.485	2.53	29.8	362	0.0870
XVI	Гексаметилфосфо- триамід	2.62±0.09	1.37	29.6	0.475	3.60	38.8	471	0.438

Відсутність єдиної залежності Кірквуда для всіх розчинників свідчить про те, що на дану реакцію здійснює вплив специфічна сольватація. В донорних розчинниках (V-XVI) процес проходить значно ефективніше, ніж слід було б чекати, виходячи із їх величин діелектричної проникності ( $\epsilon$ ).

Таким чином, відмінності у швидкостях реакції в різних середовищах обумовлені в основному не полярністю розчинників, а їх здатністю вступати чи не вступати в специфічні взаємодії з реагентами. Слід відмітити, що специфічна взаємодія в подібних реакціях, як було показано раніше [3], обумовлена утворенням донорно-акцепторних комплексів за рахунок водневих зв'язків між атомами гідрогену гідразиду і нуклеофільними центрами молекул розчинника. Як кількісний критерій специфічної сольватації донорних розчинників у вивченій реакції ми використали параметр розчинника  $S$ , який чисельно дорівнює логарифму відношення константи швидкості реакції в донорному розчиннику до константи швидкості цього ж процесу в неспецифічному протоінертному розчиннику, який має таку ж величину діелектричної проникності, що і донорний розчинник. Необхідні константи швидкості реакцій в неспецифічних розчинниках з відповідними величинами діелектричної сталої вираховували за рівнянням Кірквуда (1). Величини  $S$  наведені в таблиці. Як видно із наведених даних, величина специфічної сольватації гексаметилфосфотриаміду (XVI) в 6.85 рази перевищує аналогічну величину бензолу (V). Таким чином, сольватуюча здатність донорних розчинників зростає з підвищенням електронної густини на їх нуклеофільному центрі.

Для розкриття фізичної суті параметра  $S$  важливим було встановити конкретні залежності між величинами  $S$  і властивостями розчинників. Відомо, що основним видом специфічної сольватації є утворення водневих зв'язків. Аналіз даних показав, що значення параметра  $S$  донорних розчинників змінюється симбатно здатності розчинників до утворення водневого зв'язку, яка характеризується величиною  $pK_{\text{НВ}}$  [1]. Вказана залежність добре описується рівнянням (2):

$$S = (0.260 \pm 0.076) + (0.297 \pm 0.041)pK_{\text{НВ}}; \\ n 10, r 0.932, s 0.146. \quad (2)$$

Для розчинників — донорів електронних пар — Гутман [6] запропонував в ролі параметра льюїсівської основності так зване донорне число (DN), яке характеризує загальну величину взаємодії розчинника з акцепторною молекулою. Залежність величин  $S$  від донорних чисел розчинників описується лінійним рівнянням (3):

$$S = (0.0676 \pm 0.1461) + (0.0314 \pm 0.0062)DN; \\ n 9, r 0.888, s 0.187. \quad (3)$$

Кількісною характеристикою нуклеофільної сольватуючої здатності розчинників може служити їх загальна основність за Коппелем-Пальмом, яка виражається величиною  $B$  [7, 9]. Як і слід було б чекати, спостерігається також лінійна залежність між величинами  $S$  і константами загальної основності  $B$ :

$$S = (0.0227 \pm 0.0805) + (0.00264 \pm 0.00030)B; \\ n 12, r 0.940, s 0.137. \quad (4)$$

Таким чином, спостерігається один і той же характер зміни швидкості реакцій як від величин DN і  $B$ , так і від  $pK_{\text{НВ}}$ . Це свідчить про те, що вплив розчинників на процес утворення фосфоровмісних пікрілгідразидів визначається їх електронодонорними властивостями, і, головним чином, їх здатністю до утворення водневих зв'язків.



для реакцій в донорних розчинниках наведені в таблиці. Підтвердженням цьому є факт, що між значеннями параметра  $S$ , які характеризують специфічний вплив донорного розчинника, і логарифмами каталітичних констант швидкості  $k_s$ , які також характеризують специфічну взаємодію донорних розчинників з гідразидом, існує лінійна залежність. Дана кореляція описується рівнянням (10):

$$S = (1.46 \pm 0.06) + (0.477 \pm 0.029) \lg k_s; \\ n 12, r 0.982, s 0.076. \quad (10)$$

Утворенню нового зв'язку C—N, а, отже, розриву зв'язків C—Cl і N—H в лімітуючій стадії (6) сприяє утворення між атомами водню і хлору, що відщеплюються, водневого зв'язку H...Cl в циклічному чотиричленному перехідному стані (XXII). В середовищі донорного розчинника атом водню аміногрупи гідразиду внаслідок його більш кислого характеру за рахунок водневого зв'язку з основою-розчинником (H...D) буде зв'язаний з відхідною групою більш міцним водневим зв'язком, ніж це має місце в середовищі протінертного розчинника, що сприяє тим самим розриву зв'язку C—Cl.

Таким чином, прискорюючий вплив донорних розчинників на швидкість реакції гідразиду дифенілфосфінової кислоти з пікрілхлоридом, цілком імовірно, обумовлений специфічною сольватацією атома водню аміногрупи вихідного гідразиду.

### Експериментальна частина

Розчинники очищали стандартними методами [11,12]. Гідразид дифенілфосфінової кислоти синтезували із відповідного хлорангідриду і гідразин-гідрату в безводному бензолі [13, 14]. Пікрілхлорид очищали як описано в методиці [15]. Всі використані речовини мали фізико-хімічні константи, що відповідають літературним даним.

Контроль за кількісним протіканням реакцій здійснювали за описаними раніше методиками [16]. Кінетичні вимірювання проводили при  $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ . Вихідна концентрація реагентів (моль/л): гідразиду дифенілфосфінової кислоти  $1.25 \cdot 10^{-3}$ , пікрілхлориду  $0.625 \cdot 10^{-3}$ . Оцінку точності одержаних результатів здійснювали методами математичної статистики (довірлива імовірність 0.95) [17].

### РЕЗЮМЕ

Визначено параметр  $S$  як кількісну міру впливу специфічної сольватації донорних розчинників на швидкість утворення пікрілгідразидів, який лінійно корелює із здатністю розчинників до утворення водневих зв'язків ( $pK_{\text{HB}}$ ), з донорними числами Гутмана (DN) і загальною основністю розчинників Коппеля-Пальма (B).

### РЕЗЮМЕ

Определён параметр  $S$ , являющийся количественной мерой влияния специфической сольватации донорных растворителей на скорость образования пикрилгидразидов, который линейно коррелирует со способностью растворителей к образованию водородных связей ( $pK_{\text{HB}}$ ), с донорными числами Гутмана (DN) и общей основностью растворителей Коппеля-Пальма (B).

### SUMMARY

The parameter  $S$ , which is a quantitative measure of the influence of specific solvating of donor solvents on the formation rate of picrilhydrazides, which correlate with the ability of solvents to form hydrogen bonds ( $pK_{\text{HB}}$ ), with Gutman donor numbers (DN) and general basicity of Coppel-Palm solvents (B) have been defined.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Янчук Н.И. Кинетика реакций гидразида дифенилфосфиновой кислоты с фенилизотиоцианатом в различных растворителях // Журн. общ. химии. – 1995. – Т. 65. – Вып. 2. – С. 244-250.
2. Олейник Н.М., Литвиненко Л.М., Садовский Ю.С., Иголкина Б.Г., Попкова А.А., Терехова С.Е. О механизме каталитического действия оснований в реакции 2,4-динитрофенилацетата с аминами // Доклады АН СССР. – 1973. – Т. 213, № 2. – С. 390-393.
3. Янчук Н.И. Исследование влияния среды на процесс образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // Журн. общ. химии. – 1994. – Т. 64. – Вып. 10. – С. 1625-1628.
4. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. – 360 с.
5. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Взаимозависимость между основностью донорных растворителей и теплотами их смешения с хлороформом // Укр. хим. журн. – 1980. – Т.46, № 1. – С. 83-88.
6. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. – 222 с.
7. Коппель И.А., Паю А.И. Параметры общей основности растворителей // Реакц. способн. орган. соедин. – 1974. – Т.11. – Вып. 1. – С. 121-138.
8. Макитра Р.Г., Васютын Я.М., Жуковский В.Я. Некоторые новые значения основностей // Реакц. способн. орган. соедин. – 1984. – Т. 21. – Вып. 2. – С. 198-202.

9. Koppel I.A., Palm V.A. // *Advances in Linear Free Energy Relationships*. London; New York: Plenum Press, 1972. – P. 203-280.
10. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Строение и реакционная способность производных гидразина. XXXII. Кинетика реакций гидразидов диарилфосфиновых кислот с пикрилхлоридом в бензоле // *Журн. общ. химии*. – 1973. – Т. 43. – Вып. 10. – С. 2198-2202.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупе Э. *Органические растворители*. М.: ИЛ, 1958. – 520 с.
12. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, 1976. – 541 с.
13. Шандрук М.И., Янчук Н.И., Греков А.П. Гидразиды фосфиновых и фосфорных кислот // *Журн. общ. химии*. – 1973. – Т. 43. – Вып. 10. – С. 2194-2198.
14. Kreuzkamp N., Schindler H. // *Arch. Pharm.* – 1960. – Bd 293, N 3. – S. 296-305.
15. Янчук Н.И. Общий основной катализ органическими основаниями реакции гидразида дифенилфосфиновой кислоты с пикрилхлоридом в бензоле // *Журн. общ. химии*. – 1996. – Т. 64. – Вып. 10. – С. 1661-1665.
16. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов // *Журн. общ. химии*. – 1984. – Т. 45. – Вып. 12. – С. 2663-2669.
17. Доерфель К. *Статистика в аналитической химии*. М.: Мир. 1969. – 248 с.

*Поступило до Редакції 1.11.2002 р.*

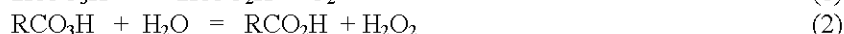
**М.Є.Блажеєвський**

**Національна фармацевтична академія України, м. Харків**

УДК 541.134

## ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ПЕРОКСИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ ТА ЙОГО ЗАЛЕЖНІСТЬ ВІД pH СЕРЕДОВИЩА

Вивченню оксидаційних властивостей пероксикарбонových кислот методом оксредметрії присвячена невелика кількість робіт [1–3]. Це обумовлено, мабуть, особливостями поведінки пероксикарбонových кислот у водних розчинах і, перш за все, – їх вираженою термодинамічною нестійкістю, а також ускладненнями, пов'язаними із реалізацією рівноважного стану на індикаторному електроді. Внаслідок самочинного перебігу реакцій диспропорціонування (1) та гідролізу (2) водні розчини пероксикислот містять вільний кисень, пероксид водню і відповідні карбонові кислоти:



Тому у водних розчинах пероксикарбонových кислот поряд із пероксикислотою можуть додатково співіснувати ще декілька редокс-систем, утворених між продуктами їх розкладення. Очевидно, три побічних катодних процеси можуть ускладнювати досягнення рівноваги на індикаторному електроді і приводити до встановлення змішаного (компромісного) потенціалу: відновлення кисню до пероксиду водню, а відтак – до води, а також кисню до води, причому пероксид водню може приймати участь водночас і в анодному процесі. У випадку гладких платинових електродів у розбавлених розчинах пероксикислот спостерігаються ознаки порушення рівноваги на електроді: збільшення розкиду показань, повільне встановлення стійких значень потенціалів, їх залежність від умов перемішування розчину, а також стану поверхні електроду. Проте слід зазначити, що розглянуті процеси самочинного розкладення пероксикарбонových кислот у нормальних умовах кінетично загальмовані і перебігають настільки повільно, що ними можна знехтувати. У щойно виготовлених розчинах пероксикислот утворення пероксиду водню спостерігається лише у сильноокислих чи сильнолужних розчинах, а вміст кисню знаходиться на рівні величини його фонового значення ( $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  М).

За рахунок вибору відповідного електродного матеріалу та створення належних умов, сприятливих для забезпечення кінетичної стійкості хімічної рівноваги, вдається досягнути стабільних значень стаціонарного потенціалу із задовільною репродуктивністю. Потенціал електроду за своєю природою, напевне, є змішаним, який виникає в результаті компенсації катодного струму реакції відновлення пероксикислоти анодним струмом реакції окиснення води.