

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИФЕНОЛОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Мусаев Ю.И.*, Мусаева Э.Б.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*musaev41@mail.ru

Методом неводного титрования изучены кислотно-основные свойства дифенолов различного химического строения в изопропиловом спирте, диметилсульфоксиде и смеси трет-бутиловый спирт-диметилсульфоксид.

Ключевые слова: дифенолы, неводное титрование, гомо- и гетерокоординационные системы

ACID-BASE PROPERTIES OF DIPHENOLS IN NON-AQUEOUS MEDIA

Musaev Yu.I., Musaeva E.B.

Kabardino-Balkarian State University

The acid-base properties of diphenols of various chemical structures in isopropyl alcohol, dimethyl sulfoxide, and a mixture of tert.butyl alcohol: dimethyl sulfoxide have been studied by non-aqueous titration.

Keywords: diphenols, non-aqueous titration, homo- and heterocoordination systems

Интерес к полимерной химии не ослабевает, особенно в области процессов, протекающих в органических растворителях при различных условиях, где нуклеофильными реагентами выступают соединения, содержащие –ОН и –О[–] группы, в частности, дифенолы, которые используются в реакциях получения поларилатов и простых ароматических полиэфиров [1–3]. Одним из факторов, определяющих оптимальные условия протекания данных реакций, является влияние химического строения нуклеофильного реагента (дифенола) на ход процесса.

Нами методом неводного титрования изучены кислотно-основные свойства дифенолов различного химического строения в изопропиловом спирте, диметилсульфоксиде и смеси третбутиловый спирт–диметилсульфоксид, что позволило:

- уточнить, какие особенности химического строения производных фенола оказывают наибольшее влияние на локализацию электронной плотности на атомах кислорода –ОН и –О[–] групп;
- рассмотреть влияние различных факторов на стабилизацию электронной плотности на атомах кислороде –ОН и –О[–] групп в результате возможного образования гомо- или гетерокоординационных систем (гомо-взаимодействие между –ОН и –О[–] группами, гетеро-взаимодействие –ОН и –О[–] групп с другими по природе функциональными группами в растворе;
- выяснить, дифференцирующая способность какого из трех исследуемых растворителей (изопропиловый спирт (ИС), смесь третбутиловый спирт: диметилсульфоксид (ТБС:ДМСО) или ДМСО) выше в ряду используемых фенолов;
- определить, кто из них обладает лучшей дифференцирующей способностью относительно первой и второй гидроксильных групп дифенолов.

Кислотно-основные свойства дифенолов (таблица 1) изучались методом неводного потенциометрического титрования в среде безводных растворителей: изопропиловый спирт (ИС), смесь третбутило-

вый спирт/диметилсульфоксид (ТБС + ДМСО в объемных соотношениях 5:1) и диметилсульфоксид (ДМСО) на рН-метре марки рН-340.

Таблица 1 – Дифенолы (пара- и орто- производные фенола)

№	Название	Сокращенное обозначение
<i>пара-производные фенола</i>		
1	1,4-ди(4-оксибензоил)бензол	<i>n</i> -ДОФКБ
2	1,3-ди(4-оксибензоил)бензол	<i>m</i> -ДОФКБ
3	2,2'-ди(4-оксибензоил)дифенил	ДОФКДФ
4	Ди(4-оксифенил)сульфон	ДОФСн
5.	4,4'-азодифенол	АФ
6.	Ди(5-хлор-2-оксифенил)метан	<i>n</i> -ДХДОФМ
7.	3,3-ди(4-оксифенил)фталид	ФФ
8.	Ди(4-оксифенил)сульфид	ДОФСд
9.	3,3-ди(4-оксифенил)фталимидин	ДОФФИ
10	9,9-ди(4-оксифенил)антрон-10	ДОФА
11	2-фенил-3,3'-ди(4-оксифенил)фталимидин	ДОФБФИ
12	Ди(4-оксифенил)дифенилметан	ДОФДФМ
13	9,9-ди(4-оксифенил)флуорен	ДОФФр
14	3,4-ди(4-оксифенил)гексан	Синэстрол
15	2,2-ди(4-оксифенил)бутан	ДОФБ
16	3,3-ди(4-оксифенил)пентан	ДОФПн
17	2,2-ди(4-оксифенил)пропан	ДОФП
18	1,1-ди(4-оксифенил)циклогексан	ДОФЦГ
19	3,9-ди(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксан	Спирол А
20	Ди(4-оксифенил)фенилметан	ДОФФМ
21	Ди(4-оксифенил)метилгептилметан	ДОФМГМ
22	Ди(4-оксифенил)метан	ДОФМ
<i>орто-производные фенола</i>		
23	3,3'-динитро-4,4'-диоксидифениловый эфир	
24	2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)пропан	ТБДФП
25	Ди(3-аллил-4-оксифенил)сульфон	ДАДОФСн
26	Ди(3-хлор-4-оксифенил)метан	ДХДОФМ
27	1,1-ди(3-хлор-4-оксифенил)циклогексан	ДХДФЦГ
28	2,2-ди(3-хлор-4-оксифенил)пропан	ДХДОФП
29	Ди(3-хлор-4-оксифенил)метилгептилметан	ДХДОФМГМ
30	3,3-ди(3-метил-4-оксифенил)фталид	<i>o</i> -КФ
31	3,3-ди(5-изопропил-2-метил-4-оксифенил)фталид	ТФ
32	2,2-ди(3-метил-4-оксифенил)пропан	ДОМФП

Титрование в изопропиловом спирте проводилось с использованием бескарбонатного 0,1N раствора КОН в ИС, а для ТБС: ДМСО и ДМСО применялся 0,1N бензольно-метанольными (8:1) раствор тетрабутиламмониевого основания. Использование этих титрантов в большинстве случаев не вызывало образование осадка во время титрования. Так как гидроокись тетрабутиламмония устойчива лишь в течение короткого времени, ее избыток при титровании стандартным раствором обеспечивал стабильные результаты без флуктуации потенциала.

Выбор указанных растворителей обоснован их высокой дифференцирующей способностью, хорошим растворением анализируемых веществ, отсутствием нежелательных побочных реакций и широкой применимостью при аналитических исследованиях. Потенциал стеклянного электрода в данных растворителях достаточно устойчив и обеспечивает воспроизводимые результаты.

Использование изопропилового спирта при кислотно-основном титровании бисфенолов позволило рассчитать для них pK_a , ΔpK и $\Sigma\sigma$ – константы Гаммета, поскольку в литературе известны значения p -констант для фенола и его замещенных аналогов. Выбор смеси ТБС:ДМСО обоснован тем, что она способна выполнять не только аналитические функции при титровании различных смесей дифенолов (обладая более высокой дифференцирующей способностью в ряду дифенолов по сравнению с ИС и ДМСО), но также предоставляет дополнительную информацию о поведении координационных систем, образуемых дифенолами и их дифеноксидными анионами в ДМСО, при наличии растворителя, содержащего протоны.

В опубликованных работах, посвященных изучению кинетики и механизмов неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе полиарилатов и простых ароматических полиэфиров (полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов) в различных растворителях, подробно рассмотрено влияние на скорость реакции химического строения исходных нуклеофильных реагентов (дифенолов), содержащих в качестве реакционных центров гидроксильные и феноксидные группы. Было показано, что при переходе от одного нуклеофила к другому, более сильному, увеличение логарифма константы скорости в этих реакциях является постоянным и пропорционально наращиванию соответствующей относительной кислотности (ΔpK) нуклеофила.

Известно, что химическое строение исходных и образующихся соединений, а также природа растворителей оказывают существенное влияние на процесс неводного титрования. Величины pK_a и, соответственно, ΔpK фенолов при любой температуре прямо пропорциональны изменениям свободной энергии в реакциях ионизации. Поэтому влияние природы электролита и заместителей в исходных соединениях на величины pK_a и ΔpK часто рассматриваются с учетом принципа линейности свободных энергий (ЛСЭ).

Существует две основные классификации растворителей: 1) по их донорно-акцепторным свойствам, т.е. по характеру участия в процессах кислотно-основного взаимодействия; 2) по признаку их влияния на относительную силу электролитов, т.е. по их способности изменять соотношение в силе электролитов при переходе от растворителя к растворителю [4].

Основными факторами, определяющими влияние химического строения производных фенола на их кислотность, являются полярные, резонансные и стерические эффекты. Литературные данные по физико-химическим свойствам дифенолов, а также величины $\Sigma\sigma_1$ и $\Sigma\sigma_2$ – констант Гаммета для простых и сложных заместителей, включают каждый из этих факторов и в основном отражают изменение электронной плотности на атоме кислорода $-OH$ и $-O^-$ групп, а, следовательно, влияние химического строения орто- и пара- производных фенола на их реакционную способность [5, 6] (таблица 2).

Определены дифференцирующие свойства исследованных растворителей. По дифференцирующей способности относительно дифенолов, включая и *o*-производные, растворители распределились следующим образом: ТБС:ДМСО > ИС > ДМСО (по первой гидроксильной группе) и ТБС:ДМСО > ДМСО > ИС (по второй гидроксильной группе). Впервые было установлено, что порядок дифференцирующей способности одних и тех же неводных растворителей для первой гидроксильной группы дифенолов может не совпадать с порядком их дифференцирующей способности для второй гидроксильной группы. Это свидетельствует о том, что несмотря на значительное сходство между моно- и дифеноксидными анионами, в реакции с их участием могут принадлежать к различным реакционным сериям. Эту особенность необходимо учитывать при интерпретации, относительной последовательности взаимодействия моно- и дифеноксидных анионов, когда используется смесь дифенолов различного строения в реакциях сополиконденсации при синтезе простых полиэфиров в различных АДПР.

Таблица 2 – Физико-химические свойства дифенолов

№	Сокр. обоз.	ΔpK_1	ΔpK_2	ΔpK_1	ΔpK_2	$\Sigma\sigma_1^*$	$\Sigma\sigma_2^*$	pK_1	pK_2	δ_{OH}	pK_1
		ИС		ТБС:ДМСО				ДМСО		ДМСО	H ₂ O
пара-производные фенола											
1	п- ДОФКБ	3,16	3,56	1,97	2,33	0,69	0,57	11,20	12,50	–	8,39
2	м- ДОФКБ	3,16	3,56	1,95	2,28	0,69	0,57	–	–	–	8,39
3	ДОФКДФ	3,22	3,59	2,00	2,40	0,67	0,56	11,30	13,00	–	8,43
4	ДОФСн	3,25	–	2,20	2,74	0,66	–	11,26	13,24	10,52	8,45
5	АФ	4,27	4,72	3,09	–	0,37	0,23	12,00	14,48	–	9,11
6	п-ДХДОФМ	4,37	4,71	–	–	0,34	0,24	–	–	9,80	9,16
7	ФФ	4,82	5,07	4,42	4,82	0,21	0,13	–	–	9,52	9,46
8	ДОФСд	4,97	5,39	–	–	0,16	0,04	12,83	14,77	9,57	9,56
9	ДОФФИ	5,10	5,37	4,52	5,00	0,13	0,05	–	–	9,42	9,64
10	ДОФА	5,13	5,45	4,52	5,01	0,12	0,02	13,00	14,50	9,47	9,63
11	ДОФБФИ	5,16	5,54	4,47	4,90	0,11	0,00	–	–	–	9,68
12	ДОФДФМ	5,65	5,95	5,00	5,47	–0,03	–0,12	–	–	9,22	9,99
13	ДОФФр	5,74	6,06	5,09	5,39	–0,06	–0,15	–	–	9,14	10,05
14	Синэстрол	5,75	5,93	–	–	–0,06	–0,11	–	–	–	10,05
15	ДОФБ	5,79	6,01	5,42	5,69	–0,07	–0,14	–	–	–	10,08
16	ДОФПн	5,92	6,17	5,46	5,88	–0,11	–0,18	13,60	15,50	9,07	10,17
17	ДОФП	5,92	6,22	5,48	5,89	–0,11	–0,20	13,60	15,70	9,10	10,17
18	ДОФЦГ	5,94	6,14	5,35	5,74	–0,12	–0,18	13,65	15,55	9,05	10,18
19	Спирол А	5,98	6,25	5,55	5,89	–0,13	–0,21	13,80	15,70	9,02	10,20
20	ДОФФМ	5,98	6,24	5,50	5,88	–0,13	–0,20	13,75	15,65	9,02	10,21
21	ДОФМГМ	6,00	6,25	–	–	–0,14	–0,21	–	–	9,02	10,23
22	ДОФМ	6,02	6,27	5,39	5,74	–0,14	–0,21	–	–	9,02	10,23
орто-производные фенола											
23	ДОНФО	–	–	0,08	1,48	–	–	9,50	11,20	–	–
24	ТБДФП	2,08	2,49	1,22	1,49	0,84	0,74	9,76	11,42	10,80	–
25	ДАДОФСн	3,49	3,92	–	–	0,48	0,38	–	–	–	–
26	ДХДОФМ	4,11	4,46	–	–	0,34	0,26	–	–	9,93	–
27	ДХДФЦГ	4,30	4,74	3,88	4,34	0,28	0,19	12,09	13,98	9,87	–
28	ДХДОФП	4,40	4,75	3,90	4,35	0,27	0,19	12,11	13,99	9,78	–
29	ДХДОФМГМ	4,60	4,93	–	–	0,23	0,15	–	–	9,69	–
30	о-КФ	5,16	5,35	4,87	5,17	0,09	0,04	–	–	9,43	–
31	ТФ	5,34	5,49	5,18	5,57	0,05	0,01	–	–	–	–
32	ДОМФП	6,36	6,62	6,33	6,59	–0,20	–0,26	14,00	16,09	8,91	–

* $\Sigma\sigma_1 = \Sigma\sigma$ (HO-C₆H₄-M-); $\Sigma\sigma_2 = \Sigma\sigma$ (O-C₆H₄-M-).

При изучении влияния химического строения дифенолов было установлено, что в том случае, когда между фенильными ядрами дифенола расположена алкильная или подобная ей мостиковая группировка, не содержащая свободной орбитали, неподеленной пары электронов или двойной связи, она практически полностью прерывает сопряжение между фенильными ядрами и существенно ослабляет интенсивность передачи электронного влияния заместителей, содержащихся во втором ядре. На это косвенно указывает приблизительно одинаковая разница между pK_2 (ДМСО) и pK_1 (ДМСО). Для таких дифенолов влияние всего комплекса сложного заместителя определяется в основном эффективной электронной плотностью на атоме углерода в *пара*-положении относительно –ОН и –О– групп. Значение $\Sigma\sigma_1$ для диана, приблизительно равно $\Sigma\sigma$ –СН₃ группы в *n*-метилфеноле.

Заместители, содержащие фталидную, фталимидиновую, антроновую группы, превращают сложный заместитель в электроноакцептор, на что указывают положительные значения $\Sigma\sigma_1$. Весь комплекс сложных заместителей в ди-(4-оксифенил)сульфиде и ди-(4-оксифенил)сульфоне обладает электроно-

акцепторными свойствами ($\Sigma\sigma_1 = 0,16$ и $\Sigma\sigma_2 = 0,66$), чему способствует, по-видимому, сопряжение π -электронов бензольных колец с вакантными d -орбиталями атома серы (π - d сопряжение). При этом электроноакцепторные свойства заместителя и π - d сопряжение возрастают при переходе от $-S-$ к $-SO_2-$.

Высокие электроноакцепторные свойства карбонильной группы в молекуле 1,4-ди(4-оксибензоил)бензола обусловлены наличием гетероядерных π -электронных орбиталей, что приводит к общей поляризации молекулы. В таких соединениях наряду с индукционным эффектом существует полярное сопряжение с фенильным ядром.

Существование единой сопряженной системы в таких дифенолах, как 4,4'-азодифенол, ди-(4-оксифенил)сульфид и 3,3'-динитро-4,4'-диоксифениловый эфир за счет азогруппы, неподеленной электронной пары на атоме серы или кислорода мостиковой группы, по всей видимости, будет способствовать усилению интенсивности передачи электронного влияния заместителей, содержащихся во втором ядре. Особенно наглядно это заметно в ДМСО при переходе от $-OH$ к $-O^-$ группе. Резкое усиление электронодонорных свойств заместителя, вызванное наличием эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода за счет специфической сольватации феноксидного аниона в ДМСО, приводит к увеличению эффекта сопряжения с фенильным ядром. С другой стороны, для сопряженных систем повышение электронодонорности заместителя и связанное с последним аномальное понижение кислотности второй гидроксильной группы может быть объяснено возможностью существования равновесия, включающего перенос отрицательного заряда на кислород гидроксильной группы с образованием хиноидной структуры. Наличие единой сопряженной системы в молекулах дифенолов может привести к образованию гомо- и гетерокоординационных систем, влияющих на поликонденсационные процессы [7].

Таким образом, полученный обширный фактический материал по кислотно-основным свойствам дифенолов в неводных средах, особенно в апротонном диполярном растворителе ДМСО, позволяют с высокой степенью полноты описать поведение $-OH$ и $-O^-$ групп при неводном титровании, а также способствовать более глубокому пониманию механизмов реакций неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе полиарилатов и ароматических простых полиэфиров.

Библиография

1. Роговина З.А. Новые поликонденсационные полимеры. М.: Мир, 1969. 295 с.
2. Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriam C.N. Poly(aril Ethers) by Nucleophilic Aromatic Substitution. I. Synthesis and properties // J. Polym. Sci. Part A-1. 1967. V. 5. P. 2375–2393.
3. Mc Grail P.T. Polyaromatics // J. Polym. Int. 1996. V. 41, N 2. P. 103–121.
4. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971. 413 с.
5. Мусаев Ю.И. Зависимость реакционной способности бисфенолов от химического строения при синтезе полиарилатов и полисульфонов неравновесной высокотемпературной поликонденсацией: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. М., 1973. 200 с.
6. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дис. ... док. хим. наук: 02.00.06. Нальчик, 2004. 350 с.
7. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А. Роль реакций образования гомо- и гетерокоординационных связей при синтезе полимеров в диметилсульфоксиде с участием супернуклеофилов // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. 2011. № 3 (41). С. 234–241.