

$\ll \Delta H_{\lambda_0}^{\pm}$, то есть $\Delta H_{\lambda_0}^{\pm}$ определяется $\Delta H_{\lambda_0\eta}^{\pm}$ [11]. В то время, как величины $\Delta H_{\lambda_0}^{\pm}$ настолько велики, что противоречат физической модели ионной миграции в рамках теории [10], величины $\Delta H_{\lambda_0\eta}^{\pm}$ полностью согласуются с этой моделью.

Зависимости $\Delta H_{д,Т}$ от $\Delta S_{д,Т}$ для обеих солей и всех изученных растворителей укладываются на прямые с $r=1$. Для *n*-толуолсульфоната бутилтриоктиламмония $\Delta H_{д,Т} = -15,246 - 1535,96 \Delta S_{д,Т}$ кДж/моль, для *n*-толуолсульфоната триоктиламмония $\Delta H_{д,Т} = 11,997 - 430,299 \Delta S_{д,Т}$ кДж/моль.

Зависимости $\Delta H_{\lambda_0\eta}^{\pm}$ от $\Delta S_{\lambda_0\eta}^{\pm}$ для данных электролитов также укладываются на прямые с $r=1$. Для *n*-толуолсульфоната бутилтриоктиламмония $\Delta H_{\lambda_0\eta}^{\pm} = 0,2757 - 213,028 \Delta S_{\lambda_0\eta}^{\pm}$ кДж/моль; для *n*-толуолсульфоната триоктиламмония $\Delta H_{\lambda_0\eta}^{\pm} = 3,373 + 573,135 \Delta S_{\lambda_0\eta}^{\pm}$ кДж/моль.

Линейность этих компенсационных зависимостей указывает на единую природу миграции ионов в этих системах, а также на единый механизм диссоциации данных электролитов, зависящий от свойств электролита.

1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов.— М.: Химия, 1976.— 575 с.
2. Органические растворители: Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 518 с.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.— М.: Мир, 1976.— 541 с.
4. Кулинич Н. И. Физико-химический анализ двойных жидких систем *n*-толуолсульфонат бутилтриоктиламмония — индифферентный растворитель.— Киев, 1979.— 20 с.— Рукопись деп. в Укр. НИИНТИ 25.06.79, № 1542-Деп.
5. Fuoss R. M., Onsager L., Schinner I. F. The Conductance of Symmetrical Electrolytes.— J. Phys. Chem., 1965, 69, N 8, p. 2581—2583.
6. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов.— Л.: Химия, 1973.— 376 с.
7. Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. Электролитическая диссоциация триоктилметиламмонийсульфата в неводных растворителях.— Журн. физ. химии, 1975, 49, № 9, с. 2412—2413.
8. Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л. Влияние диэлектрической проницаемости на термодинамические характеристики равновесий в растворах.— Там же, 1979, 53, № 4, с. 885—887.
9. Житомирский А. Н., Эйчис В. Н. Влияние температуры и природы растворителя на подвижность ионов. Методы анализа экспериментальных данных.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 3, с. 237—241.
10. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций.— М.: Изд-во иностр. лит., 1948.— 585 с.
11. Влияние растворителя на квазитермодинамические характеристики ионной миграции / Ю. Я. Фиалков, В. Л. Чумак, А. А. Квитка, В. П. Ковальская.— Журн. физ. химии, 1980, 54, № 7, с. 1829—1832.
12. Дипольные моменты и ассоциация три-*n*-октиламмония в растворах / Н. М. Синицын, Т. М. Буслаева, Г. Н. Карцев и др.— Теорет. и эксперим. химия, 1978, 14, вып. 3, с. 384—391.
13. Klofutar S., Paljk S. Dielectric Properties of Benzene Solutions of Fri-*n*-Octilammonium Halides at 298, 15 K.— Vest. Slov. Kem. Druss., 1982, 29, N 1, p. 13—22.

Киевский
политехнический институт

Поступила 26.04.83

УДК 532.77+541.8

ОСНОВНОСТЬ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ КАК КОЛИЧЕСТВЕННАЯ МЕРА ИХ СОЛЬВАТАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К АМИНАМ

М. Н. Царевская, З. И. Акимова, А. А. Андреева, В. И. Друпова,
Л. И. Деревянко, Н. А. Царевский

Различная электронная плотность отдельных участков молекул апротонных растворителей определяет возможность образования при сольватации как межмолекулярных Н-связей, так и электронодонорных комплексов. В связи с одинаковым механизмом их образования

количественная характеристика сольватационной способности растворителей может быть единой. Это подтверждается линейной зависимостью констант равновесия толуидинов с иодом (среда CCl_4) [1] и толуидинов с буганолом (среда C_6H_6) [2]. Количественной мерой специфической сольватации апротонных растворителей может быть их основность B (нуклеофильность) [3].

В данной работе проведено сопоставление сольватационной способности апротонных растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью ϵ : бензола, *n*-хлортолуола, *n*-ксилола, нитробензола, диметиланилина, а также циклогексана и диоксана. Основность выбранных растворителей варьируется в диапазоне от 0 до 422 единиц [3].

Малоактивные заместители в производных бензола определяют единственный реакционный центр, связанный с π -электронами. Это π -сольватирующие растворители (бензол, *n*-хлортолуол, *n*-ксилол). При высоких электронодонорных свойствах заместителей реакционный центр, участвующий в сольватации, перемещается. Растворитель из π становится *n*-донором электронов. Однако и π -электроны не теряют своей способности участвовать в сольватации. Эти растворители мы назвали πn -сольватирующими. К таким растворителям относится диметиланилин, нитробензол. Сольватационная способность диоксана связана с неподеленными *n*-электронами кислорода, что определяет его как *n*-сольватирующий растворитель. Специфическая сольватация насыщенных алканов и циклоалканов крайне мала. Их основность равна нулю.

Сольватация апротонными растворителями ароматических аминов протекает с участием π - и *n*-электронов аминов. Первичные и вторичные амины с растворителями, помимо ЭДА, могут образовать и H-комплексы с возможными типами связей: $\pi \dots \pi$, $\pi \dots N$, $\pi \dots NN$, $N \dots \dots NN$, $\pi \dots n$, $n \dots NN$. Третичные амины способны сольватироваться с образованием только комплексов ЭДА.

Сольватация аминов растворителями устанавливалась по ассоциативному состоянию аминов [4], которое зависит от самоассоциации и их сольватации. По факторам ассоциации ($f_{ac} = M_{экс}/M_{теор}$) и принятой модели [5, 6] были рассчитаны проценты мономеров, димеров и полимеров аминов в зависимости от концентрации, а также их константы димеризации K_1 и полимеризации K_2 (табл. 1).

Таблица 1

Константы димеризации K_1 и полимеризации K_2 (1 кг растворителя/моль) аминов в растворителях

Растворитель	В растворителе	K_1					K_2				
		Анилин	Метиланилин	Диметиланилин	Диэтил-амин	Триэтил-амин	Анилин	Метиланилин	Диметиланилин	Диэтил-амин	Триэтил-амин
C_6H_{12}	0	1,58	0,821	0,150		0,604	0,236	0,193	0,002	0,003	
$C_6H_4CH_3$	38				Все амины в мономерном состоянии						
C_6H_6	48	0,993	0,072	—	Мономерное состояние		0,1	0,033	Мономерное состояние		
$C_6H_4(CH_3)_2$	68	0,380	0,213	0,170	0,050	0,123	0,375	0,150	0,004	0,050 0,111	
$C_6H_5NO_2$	67	Мономерное состояние			0,780	0,289	Мономерное состояние		0,003	0,285	
$C_6H_5N(CH_3)$	422	0,096	0,066	—	0,131	0,177	0,07	0,020	—	0,130 0,152	
$O=(C_2H_4)_2=O$	237	0,053	0,050	0,135	0,120	0,230	0,002	0,002	0,004	0,019 0,130	

С ростом основности π -сольватирующих растворителей от *n*-хлортолуола к *n*-ксилолу наблюдается закономерное изменение ассоциативного состояния ароматических аминов. В *n*-хлортолуоле ($B=38$) из-за большой разницы π -электронных плотностей растворителя и амина образуются прочные $\pi \dots \pi$ -связи, и все ассоциаты аминов переходят в мономерное состояние. С увеличением π -электронной плотности у бензола ($B=48$), при полной полимеризации диметиланилина, метилани-

лин и анилин остаются частично ассоциированными. Их K_1 равны 0,072 и 0,993, K_2 — 0,033 и 0,1. В *n*-ксилоле (B-68) ассоциативное состояние всех ароматических аминов возрастает и нивелируется. Увеличение π -электронной плотности растворителя при сольватации [7], с одной стороны, приводит к росту *n*-электронной плотности на азоте аминов, что усиливает самоассоциацию, с другой стороны, — способствует образованию $\pi \dots \text{NH}$ -связей в сольватах первичных и вторичных аминов, разукрупняющих ассоциаты. Эти два взаимопротивоположных процесса и уравнивают ассоциацию аминов. Их K_1 и K_2 одного порядка и лежат в области 0,38—0,5 (кроме K_2 диметиланилина).

п-Сольватирующие — диметиланилин (B-422) и нитробензол (B-67) — ведут себя по отношению к ароматическим аминам как π -сольватирующие растворители с +С и —С-эффективными заместителями. В нитробензоле все ароматические амины мономеризованы; ассоциативное состояние анилина и метиланилина в диметиланилине нивелировано (K_1 и K_2 лежат в области 0,036—0,02). Большая основность диметиланилина как растворителя, повышающая возможность образования связей $\text{NH} \dots \pi$ и $\text{NH} \dots \text{N}$, снижает K_1 аминов в 3—4, а K_2 в 5—7 раз по сравнению с *n*-ксилолом. *n*-Сольватирующий растворитель диоксан (B-237) образует $\text{NH} \dots \text{O}$ -связи с анилином и метиланилином и переводит их в мономерное состояние. В отличие от этих аминов, диметиланилин в диоксане ассоциирован почти так же, как в циклогексане (K_1 в диоксане 0,135, в циклогексане 0,150). В циклогексане — самом инертном растворителе, *B* которого равно нулю, ароматические амины ассоциированы больше всего. Их величины K_1 и K_2 уменьшаются симбатно числу атомов водорода в молекуле аминов, способных образовать межмолекулярные Н-связи при самоассоциации.

Таким образом, ассоциативное состояние ароматических аминов в π - и *п*-сольватирующих растворителях с $\epsilon \leq 6$ зависит от разности основности амина и растворителя (ΔB). Анализ полученных данных ассоциативного состояния аминов показывает, что третичные амины полностью мономеризованы за счет сольватации при $\Delta B \geq 370$. Мономерное состояние для вторичных аминов наблюдается при $\Delta B \geq 414$, а первичных — при $\Delta B \geq 306$. Растворители, для которых ΔB меньше указанных значений, не разрушают полностью самоассоциатов.

Сольватация ароматических аминов *n*-сольватирующими растворителями требует меньшей разности основностей аминов и растворителей для перевода аминов в мономерное состояние. ΔB для первичных аминов составляет не менее 109, для вторичных — 215. Граничные значения ΔB для третичных аминов в этих растворителях сохраняются такими же, как и в π -сольватирующих растворителях. Повышение ϵ растворителей изменяет граничные значения ΔB для перевода аминов за счет сольватации в мономерное состояние. Так, в нитробензоле все ароматические амины полностью мономеризованы, хотя ΔB для всех аминов ниже граничных значений для π - и *п*-сольватирующих растворителей. Это можно объяснить тем, что основность нитробензола дана с учетом реакционного центра на нитрогруппе, а сольватация аминов протекает с участием π -электронов растворителя (группа NO_2 обладает —С-эффектом сопряжения).

Аналогичное влияние π -сольватирующих растворителей прослеживается и в отношении алифатических аминов. В *n*-хлортолуоле и бензоле диэтиламин и триэтиламин находятся в мономерном состоянии. Незначительная π -электронная плотность этих растворителей обуславливает прочные связи в сольватах, приводящие к деполимеризации. *n*-Ксилол оставляет небольшие количества ассоциатов как диэтиламина (K_1 и $K_2 = 0,05$), так и триэтиламина ($K_1 = 0,123$, $K_2 = 0,111$). Несколькo больше димеров этих аминов в диметиланилине. А в циклогексане практически все ассоциаты триэтиламина представлены димерами ($K_1 = 0,604$.) Однако, в отличие от ароматических аминов, триэтиламин во всех растворителях (кроме нитробензола) ассоциирован сильнее диэтиламина. Неожиданно в нитробензоле алифатические ами-

ны значительно ассоциированы (K_1 диэтиламина 0,78; K_1 и K_2 триэтиламина 0,289 и 0,285). Это, вероятно, связано с тем, что сольватация нитробензолом алифатических аминов протекает с участием n -электронов. Тогда этот растворитель усиливает связь в ассоциатах аминов. Анализ ассоциативного состояния алифатических аминов в апротонных растворителях с $\epsilon \leq 6$ во всех изученных растворителях показал, что для диэтиламина величина $\Delta B \geq 587$, а для триэтиламина $\Delta B \geq 602$ определяет их мономерное состояние.

Поскольку константы димеризации аминов зависят как от самоассоциации, так и от сольватации, мы расчленили влияние этих факторов на K_1 , применив несколько видоизмененное уравнение Копелля—Пальма [7] (вместо $\ln K$ использовали $\ln(K+1)$).

$$\ln(K+1) = \ln(K_0+1) + A_1 2 \frac{\epsilon-1}{\epsilon+1} + A_2 \frac{n^2-1}{n^2+1} + A_3 \delta^2 + A_4 B + A_5 E.$$

Слагаемые, связанные с ϵ , n , δ^2 , определяют неспецифическое, а с B и E — специфическое взаимодействие. Коэффициенты регрессии, принятой для расчета, определяли по методу наименьших квадратов, используя K_1 аминов в различных растворителях с учетом их физико-химических параметров. Для каждого амина были рассчитаны коэффициенты корреляции R и S — среднеквадратичные ошибки в логарифмической форме. Найденные коэффициенты регрессии представлены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты регрессии зависимости $K_{\text{дим}}$ аминов от самоассоциации и сольватации $\ln(1+K_1) = \ln(1+K_0) + A_1 2 \frac{\epsilon-1}{\epsilon+1} + A_2 \frac{n^2-1}{n^2+1} + A_3 \delta^2 + A_4 B$

Амины	$\ln(1+K_0)$	$-A_1$	A_2	A_3	A_4	R	S
Анилин	0,9478	2,0795	2,2623	-9,3349	-0,0005	0,9634	0,0784
Метиланилин	0,5994	0,7507	0,6078	-5,0898	-0,0001	0,9636	0,0350
Диметиланилин	0,1398	0,3580	0,3559	-1,4937	0,0005	0,8684	0,0070
Триэтиламин	0,4725	0,0410	-1,0471	+1,2921	-0,0001	0,9060	0,0473

Анализ приведенных уравнений для ароматических аминов показывает, что основность растворителей для первичных и вторичных аминов уменьшает, а для диметиланилина — увеличивает константы димеризации. Кроме того, основность растворителей дает на порядок меньший вклад в константы димеризации, чем другие слагаемые. Это связано с тем, что увеличение основности, с одной стороны, способствует образованию $\text{NH} \dots \pi$ -связей, приводящих к разукрупнению димеров, с другой, — увеличению n -электронной плотности на азоте аминогруппы. Два противоположных эффекта дают суммарный вклад этого параметра, понижающий константы димеризации. Для диметиланилина этот член регрессии имеет положительное значение, увеличивающее K_1 .

Что касается членов регрессии, характеризующих вклад неспецифической сольватации, то замещение первого и второго водорода в аминогруппе радикалом вносит почти одинаковое уменьшение коэффициента, связанного с полярностью ϵ . Коэффициенты к полярности (n) и плотности энергии когезии (δ^2) изменяются неодинаково. Для коэффициента к n более чувствительным является первое замещение, а для δ^2 — второе. Для триэтиламина в отличие от ароматических аминов коэффициенты к членам, характеризующим полярность и полярность, имеют противоположный знак.

Таким образом, в результате исследований установлена сольватационная способность апротонных растворителей по отношению к ами-

нам, зависящая от их основности и типа связи в сольватах. Определены граничные значения разностей основности аминов и растворителей, приводящие к полной мономеризации аминов, и найдены уравнения регрессии зависимости констант димеризации аминов от самоассоциации и сольватации, позволяющие рассчитать константы в других апротонных растворителях.

1. Иванова А. Г., Кругликовская Е. А. Спектрофотометрическое изучение молекулярных комплексов вода с анилинами в четыреххлористом углероде.— В кн.: Тр. Том. ун-та, 1975, т. 264, с. 40.
2. Красовицкий Б. М., Вайль Е. И., Савченко О. М. Исследование взаимодействия между аминами и спиртами криоскопическим методом.— Укр. хим. журн., 1956, 22, № 3, с. 330—334.
3. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977.— 359 с.
4. Царевская М. Н. Сольватация кислот и аминов апротонными ароматическими растворителями.— Журн. физ. химии, 1973, 47, № 11, с. 2823—2827.
5. Царевский Н. А., Царевская М. Н. Количественная характеристика самоассоциации триэтиламина и диэтиламина в апротонных растворителях по криоскопическим данным, обработанным на ЭВМ.— Там же, 1979, 53, № 8, с. 1967—1971.
6. Царевская М. Н., Царевский Н. А. Количественная характеристика самоассоциации ароматических аминов в апротонных растворителях по обработанным на ЭВМ криоскопическим данным.— Там же, с. 1972—1975.
7. Koppel I. A., Palm V. A. Advances in linear free energy relation ships.— London: Plenum Press, 1970.— 203 p.

Ворошиловградский
медицинский институт

Поступила 18.04.83

УДК 541.183

КЛАСТЕРНЫЕ МОДЕЛИ γ -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В. М. Гунько, Л. М. Росв

Известно [1], что γ - Al_2O_3 имеет структуру дефектной шпинели с ионами алюминия в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Квантовохимические расчеты кластеров оксида алюминия проводили методами X_α -РВ [2—5] и Малликена—Рюденберга [6—8]. В расчетах методом X_α -РВ оксид моделировался в основном одной ячейкой

Параметры электронной структуры кластеров оксида алюминия

Номер кластера	Кластер	Полная энергия	$-E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НВМО}}$	$E_{\text{ВМО}2}$
1	$\text{Al}(\text{OAl}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_3)_3\text{OAl}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_3$	-12947,3	6,1	+3,35	+5,03
2	$\text{Al}(\text{OAl}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_3)_3$	-9707,3	7,9	+3,40	+4,60
3	$\text{Al}(\text{OAl}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_3)_2\text{OAl}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_2$	-9707,5	7,8	+1,59	+2,75
4	$\text{HOAl}(\text{OAl}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_3)_2\text{OAl}(\text{OH}_2)_3(\text{OH})_2$	-10249,8	7,7	+2,92	+4,56
5	$\text{HOAl}(\text{OAl}(\text{OH})_3)_2\text{OAl}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$	-7001,0	13,1	-2,43	-0,73
6	$\text{HOAl}(\text{OAl}(\text{OH})_3)_2\text{OAl}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$	-7006,8	12,8	-3,47	-2,03
7	$\text{Al}(\text{OAl}(\text{OH})_3)_3$	-6465,8	13,9	-4,22	-0,74
8	$\text{Al}(\text{OAl}(\text{OH})_2)_3$	-4839,7	14,3	-2,41	-1,15
9	$\text{Al}(\text{OAl}(\text{OH})_2)_2\text{OAl}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$	-5387,6	13,2	-1,94	-0,96
10	$\text{Al}(\text{OAl}(\text{OH})_2)_2\text{OAl}(\text{OH}_2)_3(\text{OH})_2$	-6473,1	11,5	-1,09	-0,35
11	$\text{HOAl}(\text{OAl}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O})_2\text{OAl}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2$	-6998,2	10,3	-0,20	+2,32
12	$\text{Al}(\text{OAl}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_3)_3$	-6459,6	12,4	+0,22	+1,99
13	$\text{Al}_5\text{O}_{14}\text{H}_{13}$	-7542,5	13,1	-2,83	-1,37
14	$\text{AlOAl}(\text{OH})_2(\text{OAl}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O})_3$	-8048,4	9,4	+0,76	+1,69
15	Al_8O_{12}	-6451,8	13,8	-3,14	-1,60