

## POZNÁMKA K HODNOCENÍ VLIVU BAZICKÝCH ROZPOUŠTĚDEL

PETR PAVLÁT<sup>a</sup>, JAN HLAVÁČ<sup>b</sup>  
a VOJTĚCH BEKÁREK<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Katedra chemie, Vysoká škola báňská – Technická univerzita, tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava, <sup>b</sup>Katedra organické chemie, Univerzita Palackého, 771 46 Olomouc

Došlo dne 4.X.2001

Klíčová slova: vliv prostředí, specifické interakce, bazicita rozpouštědel, IČ spektra

### Úvod

Běžný postup posuzování způsobilosti chemických sloučenin k intermolekulárním interakcím s prostředím spočívá ve studiu jejich vlastností v řadě rozpouštědel, která se navzájem liší co do povahy a intenzity těchto intermolekulárních interakcí se studovanou látkou. Obvykle se tyto interakce rozdělují na nespecifické a specifické, přičemž v případech specifických jde nejčastěji o protondonorové a protonakceptorové interakce. Pro každý typ interakcí byla v minulém století pro rozpouštědla publikována řada kvantitativních charakteristik. Tak jsou známy charakteristiky polarizovatelnosti (nespecifické interakce) a charakteristiky bazicity a acidity (specifické interakce) velkého počtu rozpouštědel, a ty se pak používají pro zmíněné kvantitativní posuzování povahy a rozsahu interakcí studovaných chemických sloučenin. Na způsobilost aktivovaného komplexu k interakcím s prostředím se pak podobně usuzuje z vlivu prostředí na rychlost chemických reakcí. Přehledně je problematika vlivu prostředí na chemické vlastnosti a procesy zpracována v řadě monografií a přehledných referátů<sup>1–5</sup> a v různém rozsahu je zmiňována i v učebnicích, především organické a fyzikální chemie<sup>6–8</sup>.

Účelem této práce je zmínit jednu okolnost této problematiky, která může vést k rozporům při posuzování vlivu bazicity prostředí a je patrně jedním z důvodů někdy i velmi odlišných hodnot publikovaných charakteristik bazicity prostředí.

### Výsledky a diskuse

Charakteristik bazicity rozpouštědel byla publikována řada, a to s rozpouštědly vyvolanými změnami v různých, nejčastěji spektrálních vlastnostech. Ze spektrálních metod byly použity především UV-VIS a IČ spektrometrie, u nichž je známa výrazná závislost excitační energie některých sloučenin na existenci vodíkové vazby. Použití spektrálních metod k nastavení charakteristik bazicity je založeno na dvou předpokladech. Prvním je, že bazicita rozpouštědla je v lineárním vztahu ke změnám vyvolaným ve spektrech vznikem vodíkové vazby mezi indikátorem bazicity a bazickým rozpouštědlem, a druhým pak, že vliv nespecifických interakcí na studo-

Tabulka I

Vliv prostředí na vlnočty valenční vibrace O–H vazby fenolu ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) a v jeho komplexech s difenyletherem (I), fenetolem (II), dibenzyletherem (III), dibutyletherem (IV) a tetrahydrofuranem (V) ( $\nu_{\text{O-H...B}}$ )

| Rozpouštědlo             | $\nu_{\text{O-H}}$<br>volná | $\nu_{\text{O-H...B}}$ |      |      |      |      | $G^a$ |
|--------------------------|-----------------------------|------------------------|------|------|------|------|-------|
|                          |                             | I                      | II   | III  | IV   | V    |       |
| Hexan                    | 3620                        | 3505                   | 3463 | 3394 | 3351 | 3355 | 44    |
| Cyklohexan               | 3616                        | 3502                   | 3461 | 3387 | 3348 | 3346 | 49    |
| Tetrachlorethen          | 3611                        | 3498                   | 3448 | 3376 | 3342 | 3331 | 64    |
| Tetrachlormethan         | 3611                        | 3492                   | 3448 | 3374 | 3324 | 3323 | 69    |
| Sirouhlík                | 3591                        | 3491                   | 3441 | 3370 | 3319 | 3317 | 74    |
| Dichlormethan            | 3584                        | 3480                   | –    | 3347 | 3281 | 3276 | 100   |
| Chloroform               | 3598                        | 3476                   | 3425 | 3340 | 3272 | 3264 | 106   |
| Bromoform                | 3578                        | 3471                   | 3415 | 3336 | 3265 | 3257 | 118   |
| Plynný stav <sup>b</sup> | 3654 <sup>c</sup>           | 3525                   | 3490 | 3428 | 3408 | 3408 | 0     |

<sup>a</sup>  $G$  – rozpouštědlová charakteristika dle cit.<sup>11</sup>, <sup>b</sup> extrapolace metodou Allerhanda a Schleyera, <sup>c</sup> experimentální hodnota<sup>10</sup>

vanou vlastnost je stejný pro všechny komplexy vytvořené vodíkovou vazbou mezi rozpouštědly a studovanou látkou a pro studovanou látku, která je „volná“, tzn. vodíkovou vazbou nevázaná. První předpoklad je všeobecně akceptován, platnost druhého je diskutabilní, nutně se jeví jako odvážný a jeho neoprávněnost dokazují výsledky některých studií. Velmi instruktivní je v tomto ohledu práce Osawy a Yoshidy<sup>9</sup>, kteří proměřili vliv rozpouštědel interagujících pouze nespecificky na vlnočty valenční vibrace O–H vazby komplexů vytvořených mezi fenolem a jedenácti elektronodory. Z této práce jsou v tabulce I uvedeny vlnočty valenční vibrace O–H vazby fenolu ( $\nu_{\text{O-H}}$ ) v  $n$ -komplexech s difenyletherem (I), fenetolem (II), dibenzyletherem (III), dibutyletherem (IV) a tetrahydrofuranem (V), změřené v osmi rozpouštědlech. V tabulce jsou dále uvedeny vlnočty valenční vibrace O–H vazby fenolu zjištěný v plynném stavu<sup>10</sup> a v osmi rozpouštědlech, u nichž lze předpokládat pouze nespecifické interakce, rozpouštědlové charakteristiky  $G$  nespecifických interakcí rozpouštědel Allerhanda a Schleyera<sup>11</sup> a vlnočty valenční vibrace O–H vazby fenolu v těchto komplexech v plynném stavu získané Osawou a Yoshidou<sup>9</sup> extrapolací metodou Allerhanda a Schleyera. Z tabulky I jsou patrné následující čtyři skutečnosti:

1. Se zvyšující se schopností uvedených osmi rozpouštědel k nespecifickým interakcím (zde hodnoceno  $G$  parametry Allerhanda a Schleyera) dochází k posunu valenční vibrace O–H vazby fenolu k nižším vlnočtům, a to jak pro „volnou“, tak pro v uvedených pěti komplexech vázanou OH skupinu.
2. Tento posun je pro různé komplexy různý. Nejnižší je pro komplex s difenyletherem, a to dokonce nižší než pro volný fenol, a nejvyšší, téměř třikrát vyšší než pro difenylether, je pro komplex s tetrahydrofuranem.

Tabulka II  
Srovnání sedmi charakteristik bazicity pěti vybraných rozpouštědel

| Rozpouštědlo    | Taft-Kamlet | Swain           | Koppel          | Pytela           |                  |                   | Gutmann                  | $\nu_{\text{O-H}}$<br>fenol <sup>10</sup> |
|-----------------|-------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------|--------------------------|---|
|                 | $\beta^4$   | B <sup>17</sup> | B <sup>13</sup> | BP <sup>14</sup> | PB <sup>15</sup> | PBC <sup>16</sup> | DN <sup>12</sup>         |   |
| Cyklohexan      | 0,00        | 0,06            | 0               | -0,251           | 0,036            | 0,028             | 0,0                      | 3616                                      |
| Dibutylether    | 0,46        | 0,28            | 285             | 0,132            | 0,338            | 0,319             | 19,2 (Et <sub>2</sub> O) | 3336                                      |
| Tetrahydrofuran | 0,55        | 0,67            | 287             | 0,126            | 0,611            | 0,587             | 20,0                     | 3287                                      |
| Triethylamin    | 0,71        | 0,19            | 650             | 0,724            | 0,425            | 0,359             | 61,0                     | 3100                                      |
| Pyridin         | 0,64        | 0,96            | 472             | 0,373            | 0,772            | 0,694             | 33,1                     | 3000                                      |

3. S předpokládaným zvyšováním energie vodíkové vazby mezi fenolem a těmito bazemi od difenyletheru k tetrahydrofuranu vzrůstá i rozdíl mezi vlnočtem valenční vibrace O–H vazby ve volném fenolu a fenolu v těchto komplexech. Tento rozdíl závisí také na rozsahu nespécifických interakcí a roste od fenolu v plynném stavu k roztokům v chloroformu.

4. Do posloupnosti vlivu nespécifických interakcí mezi rozpouštědlem a vytvořenými komplexy se dobře řadí i experimentální hodnoty vlnočtu valenční vibrace O–H vazby fenolu změřené v čistém dibutyletheru (3336 cm<sup>-1</sup>) a tetrahydrofuranu (3287 cm<sup>-1</sup>) (cit.<sup>10</sup>), uvedené v tabulce II, protože charakteristiky jejich nespécifických interakcí spadají pro dibutylether mezi cyklohexan a tetrachlorethen a pro tetrahydrofuran mezi sirouhlík a dichlormethan.

V čistém elektronodonorovém rozpouštědle je tedy změna ve vlnočtu valenční vibrace fenolické O–H vazby působena jednak vytvořením vodíkové vazby mezi OH vodíkem a molekulou tohoto rozpouštědla, ale dále i ovlivněním této vibrace vzniklého komplexu nespécifickými interakcemi s dalšími, okolními molekulami rozpouštědla. Obecně je tak nutno uvažovat, že vibrace O–H vazby v každém komplexu s konkrétním rozpouštědlem bude ovlivňována těmito nespécifickými interakcemi rozdílně. Aplikace metod pro zkoumání rozpouštědlových vlivů i odvozování charakteristik bazicity však apriori nepředpokládá, nebo spíše vůbec neuvažuje tuto možnost. Přitom se nedá vůbec přijmout častý povrchní argument o nesrovnatelně výraznějším vlivu specifických interakcí na většinu vlastností rozpuštěných látek ve srovnání s vlivem interakcí nespécifických. Toto rozdílné ovlivnění studované vlastnosti různých, na bázi vodíkové vazby vzniklých komplexů či asociátů nespécifickými interakcemi s molekulami rozpouštědla komplikuje hodnocení vlivu prostředí i z pohledu studovaných vlastností. Pro každou studovanou vlastnost může být poměr příspěvků nespécifických a specifických interakcí různý. Potíže působené těmito okolnostmi se projevují zejména při vyhodnocování vlivu rozpouštědel s relativně rozdílnými účinky nespécifických a specifických interakcí, zde bazicity. Takovými rozpouštědly jsou např. dvojice O-bazí dibutylether a tetrahydrofuran nebo N-bazí triethylamin a pyridin. V tabulce II je provedeno srovnání nejnámějších charakteristik bazicity těchto rozpouštědel, navržených různými autory. Vedle zmíněných rozpouštědel jsou pro srovnání uvedeny charakteristiky bazicity cyklohexanu jako standardního nebazického rozpouštědla. Srovnáním těchto sedmi škál pro uvedených pět rozpouštědel se jeví, že Gutmannovy DN parametry<sup>12</sup> obsahují nejnižší podíl vlivu nespécifických interakcí a že příspěvek

nespecifických interakcí v charakteristikách „bazicity“ stoupá postupně přes Koppelovy B (cit.<sup>13</sup>), Pytelovy BP (cit.<sup>14</sup>), Taftovy  $\beta$  (cit.<sup>4</sup>), Pytelovy PB a PBC (cit.<sup>15,16</sup>) ke Swainovým B charakteristikám<sup>17</sup>, přičemž tyto Swainovy charakteristiky bazicity je možné považovat za charakteristiky nespécifických interakcí uvedených rozpouštědel. Za zmínku zde jistě stojí to, že Taft a spol.<sup>4</sup> stanovili  $\beta$  parametr dibutyletheru z vlivu tohoto rozpouštědla na elektronová spektra jedenácti sloučenin, tedy jako průměrnou hodnotu z jedenácti hodnot, které byly v širokém intervalu 0,33–0,53. Z uvažovaných sedmi charakteristik bazicity byly Pytelovy charakteristiky stanoveny metodou multivariační analýzy 385 souborů dat o vlivu prostředí na různé vlastnosti. Autor zjistil s použitím čtyř- a tříparametrové rovnice dodnes nejlepší korelační účinnost takto získaných rozpouštědlových charakteristik a v případě PB a PBC parametrů konstatoval výrazný příspěvek polarity rozpouštědel v jejich hodnotách.

Přijatý model o vlivu bazických rozpouštědel na vlastnosti látek v roztoku, který uvažuje rozdílné ovlivnění vlastností asociátů vzniklých mezi solutem a molekulou elektronodonorového rozpouštědla nespécifickými interakcemi s tímto rozpouštědlem, jednak omlouvá pozorované odchylky či dokonce selhání těchto solvatochromních metod hodnocení vlivu prostředí, jednak ale může i zpochybnit závěry těchto studií, popř. i vyvolat otázku oprávněnosti těchto metod hodnocení vlivu prostředí. Na druhé straně se však nedomníváme, že by tato interpretace nemohla přinést do studií rozpouštědlových vlivů prováděných pomocí rozpouštědlových charakteristik pokrok, a to i co do nových informací o roztocích.

## Závěr

Přehledné práce věnované hodnocení vlivu prostředí na chemické vlastnosti a procesy obvykle v závěru konstatují, že tato problematika není dosud uspokojivě zvládnuta, protože se často setkáváme s nečekanými výsledky i selháním existujících metod, nehledě na často výrazné rozdíly v rozpouštědlových charakteristikách doporučených různými autory. V tomto příspěvku jsme chtěli upozornit na jeden možný zdroj pozorovaných nesnází, a to v případě hodnocení bazicity prostředí. Apriorní předpoklad postupů užitých ke stanovení charakteristik bazicity rozpouštědel, že totiž vlastnosti solutu v asociátech vzniklých prostřednictvím vodíkové vazby mezi bazickými rozpouštědly a tímto solutem jsou ovlivňovány pouze energií vytvořené vodíkové vazby a že jsou aditivní

k vlivu nespecifických interakcí rozpouštědel na tyto vlastnosti solutu, je mylný. Jak ukazují diskutovaná experimentální data, každý mezi solutem a bazickým rozpouštědlem vzniklý asociát je rozdílně ovlivňován nespecifickými interakcemi se zbylým rozpouštědlem (jde o roztok tohoto asociátu v asociujícím rozpouštědle) a přirozeně je i odlišně ovlivňován ve srovnání s neasociovaným solutem. Tuto skutečnost dobře demonstruje srovnání charakteristik bazicity především u rozpouštědel lišících se schopností k nespecifickým interakcím, tak jak byly publikovány různými autory v minulých třiceti letech. Navržené charakteristiky bazicity tak obsahují větší či menší podíl příspěvku vlivu nespecifických interakcí. Tato skutečnost se přirozeně nevyhnula ani charakteristikám bazicity získaným statistickým zpracováním menších či velkých souborů dat a nelze ji vyloučit ani v případě charakteristik bazicity získaných ze studia elektrondonorových vlastností bazických rozpouštědel změřených v jediném rozpouštědle (např. Gutmannovy DN parametry). Nelze zde totiž vyloučit rozdílný rozsah nespecifických interakcí mezi tímto rozpouštědlem a vzniklými komplexy elektronaceptorového solutu s různými elektrondonorovými rozpouštědly.

## LITERATURA

1. Reichardt C.: Chem. Rev. 94, 2319 (1994).
2. Bekárek V., Nevěčná T.: *Rozpouštědlové vlivy v chemii a jejich hodnocení*. Academia, Praha 1992.
3. Reichardt C.: *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim 1988.
4. Kamlet M. J., Abboud J. L. M., Taft R. W.: Prog. Phys. Org. Chem. 13, 485 (1981).
5. Pytela O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 53, 1333 (1988).
6. Solomons T. W. G., Fryhle C. B.: *Organic Chemistry*. Wiley, New York 1998.
7. Brown W. H.: *Organic Chemistry*. Saunders College Publ., New York 1995.
8. Isaacs N. S.: *Physical Organic Chemistry*. Longman, Essex 1995.
9. Osawa E., Yoshida Z.: Spectrochim. Acta 23A, 2029 (1967).
10. Bellamy L. J., Williams R. L.: Proc. Roy. Soc. (London) A254, 119 (1960).
11. Allerhand A., Schleyer H.: J. Am. Chem. Soc. 85, 371 (1963).
12. Gutmann V.: *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*. Plenum Press, New York 1978.
13. Koppel I. A., Paju A. L.: Org. React. (Tartu) 11, 137 (1974).
14. Svoboda P., Pytela O., Večeřa M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 48, 3287 (1983).
15. Pytela O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 54, 136 (1989).
16. Pytela O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 55, 634 (1990).
17. Swain C. O., Swain M. S., Powell A. L., Alunni S.: J. Am. Chem. Soc. 105, 502 (1983).

**P. Pavlát<sup>a</sup>, J. Hlaváč<sup>b</sup>, and V. Bekárek<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>Department of Chemistry, Mining Technical University, Ostrava, <sup>b</sup>Department of Organic Chemistry, Palacký University, Olomouc):  
**A Note on the Evaluation of Medium Basicity**

Problems that may be encountered in the application of solvent basicity characteristics in estimation of solute interactions are considered. A model of interactions of acid solutes with basic solvents through hydrogen bonding was developed and confirmed by experimental data on the solvent effect on O–H stretching vibration of phenol. The properties of the associates formed between acid solutes and basic solvents are differently affected by nonspecific interactions with the solvent and this is probably the proper source of problems in evaluation of medium effects.