

ДИМЕРИЗАЦИЯ ФТАЛАТ-ИОНА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2021 г. В. Г. Носов, К. А. Подрядрова, М. С. Васильева, Н. А. Богачев,
М. Ю. Скрипкин, А. С. Мерещенко*

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
e-mail: a.mereshchenko@spbu.ru

Поступило в Редакцию 3 февраля 2021 г.
После доработки 3 февраля 2021 г.
Принято к печати 18 февраля 2021 г.

Методом электронной спектроскопии поглощения исследованы растворы фталата тетраэтиламмония в неводных растворителях: этаноле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде и ацетонитриле. Показано, что в растворах ацетонитрила и диметилформамида происходит димеризация фталат-аниона за счет π -стекинга, экспериментально определенные константы равновесия составляют 550 ± 50 и 900 ± 50 соответственно. В растворах этанола и диметилсульфоксида димеризация фталат-аниона не наблюдается.

Ключевые слова: фталат тетраэтиламмония, π -стекинг, константа димеризации, электронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044460X21050012

Бензолдикарбоновые кислоты и их соли находят широкое применение в дизайне металлоорганических каркасных структур [1–4], где анионы этих кислот выступают в качестве линкеров. В связи с этим представляется актуальным изучение состояния данных ионов в наиболее распространенных органических растворителях, используемых в качестве реакционной среды при синтезе металлоорганических каркасных структур.

Бензолдикарбоксилат-анионы являются ароматическими соединениями, для которых возможно образование димеров за счет взаимодействия π -систем, так называемого π -стекинга. На протекание данного процесса существенное влияние оказывают свойства растворителя. Так, проведенное В.И. Даниловым с соавторами моделирование методом Монте-Карло структуры растворов азотистых оснований в воде и диметилсульфоксиде [5] показало, что в воде эффекты π -стекинга выражены слабее. Также из результатов квантово-химических расчетов следует [6], что основной вклад в дестабилизацию сэндвичевых димеров гуанина

и цитозина в воде вносят сольватация молекул растворенного вещества и структурированность растворителя. Моделирование димеризации трех полиароматических молекул (нафталина, антрацена и тетрацена) в тетрахлорметане, циклогексане и толуоле методом молекулярной динамики показало [7], что структура растворителя существенным образом влияет на константу ассоциации ароматических молекул. Так, константа ассоциации в циклогексане и толуоле существенно выше, чем в тетрахлорметане. Авторы работы объясняют данный эффект тем, что тетрахлорметан является более объемной молекулой, чем циклогексан и толуол, в связи с чем молекулам циклогексана и толуола легче интеркалировать между двумя молекулами нафталина, антрацена или тетрацена. В работе [8] исследована зависимость константы димеризации бензойной кислоты в смесях бензол–спирт (спирт = октан-1-ол, октан-2-ол) от концентрации последнего. Высокая сольватирующая способность спиртов, большие значения как донорных, так и акцепторных чисел приводит к тому, что при по-

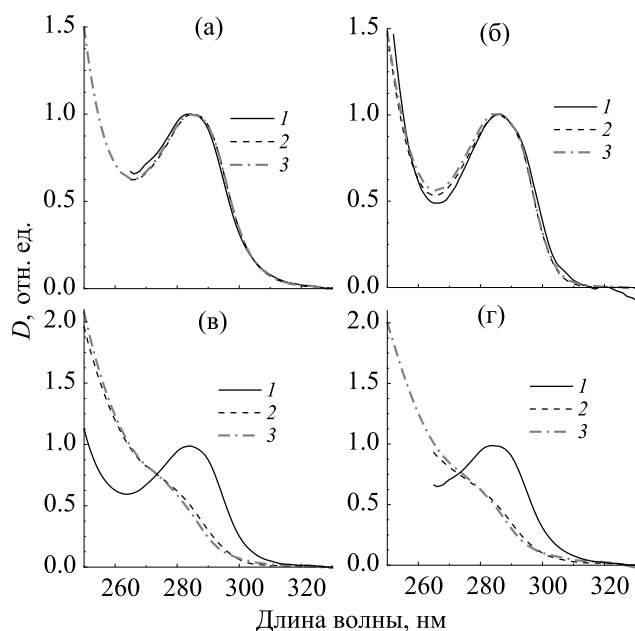


Рис. 1. Нормированные электронные спектры поглощения растворов фталата тетраэтиламмония в диметилсульфоксиде (а), этаноле (б), ацетонитриле (в) и диметилформамиде (г) при концентрации соли 0.5 (1), 20 (2) и 250 мМ. (3).

вышении их концентрации константа димеризации уменьшается, поскольку бензойной кислоте термодинамически более выгодно быть сольватированной большим числом молекул спирта, чем образовать димер. Таким образом, по результатам анализа литературных данных можно сделать заключение о том, что сольватирующая способность растворителя оказывают существенное влияние на π -стекинг: чем большей сольватирующей способностью обладает растворитель, тем менее выгодна в нем димеризация. В настоящей работе представлены результаты систематического экспериментального исследования димеризации фталат-иона в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, ацетонитриле и этаноле.

Для изучения состояния ионов в растворах фталата тетраэтиламмония были измерены электронные спектры поглощения растворов соли в разных растворителях (этанол, ацетонитрил, ДМСО, ДМФА) при концентрациях 0.1–40 мМ. в интервалах длин волн 265–325 (ДМСО, ДМФА) и 240–310 нм (этанол, ацетонитрил). Для примера некоторые спектры приведены на рис. 1. Из приведенных

данных видно, что в растворах в диметилсульфоксиде и этаноле спектры поглощения имеют максимум при 284 нм и не меняют свою форму при изменении концентрации фталата, в то время как в случае растворов в диметилформамиде и ацетонитриле при увеличении концентрации соли форма спектра поглощения меняется. Это может означать, что в ацетонитриле и диметилформамиде происходит либо ассоциация фталат-иона с катионом тетраэтиламмония, либо полимеризация (наиболее вероятно, димеризация) фталат-иона. Дополнительно были измерены электронные спектры поглощения растворов фталата тетраэтиламмония с концентрацией 250 мМ. в тонком слое. Отсутствие новых полос по сравнению с более разбавленными растворами позволяет исключить возможность полимеризации либо ассоциации в этаноле и ДМСО, а также предположить, что в ДМФА и ацетонитриле образуется только одна форма ассоциата – димер фталат-иона $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2]_2$ или ионная пара с катионом $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2^{2-} \cdot \text{NEt}_4^+$.

Для определения полноты протекания диссоциации фталата тетраэтиламмония в этаноле и диметилсульфоксиде была построена зависимость оптической плотности вблизи максимума поглощения (280 нм) и на краю полосы (310 нм) от концентрации фталата тетраэтиламмония (рис. 2). Анализ зависимости оптической плотности от концентрации соли показал, что в диапазоне концентраций 0.1–150 мМ. выполняется закон Бугера–Ламберта–Бера (рис. 2), что говорит о неизменности формы существования фталат-иона в этаноле и в диметилсульфоксиде в исследованном интервале составов, т. е. в этих растворах не наблюдается никаких процессов ассоциации или полимеризации.

Чтобы выяснить, какой из двух указанных процессов (ассоциация с катионом тетраэтиламмония или димеризация фталат-иона) имеет место в ацетонитриле и диметилформамиде, были измерены электронные спектры поглощения 0.5 мМ. фталата тетраэтиламмония с добавкой избытка хлорида тетраэтиламмония (250 мМ.), полностью диссоциирующего в ацетонитриле [9]. Установлено, что электронный спектр поглощения раствора, содержащего 0.5 мМ. фталата и 250 мМ. хлорида тетраэтиламмония является суперпозицией спектров поглощения растворов фталата тетраэтиламмония

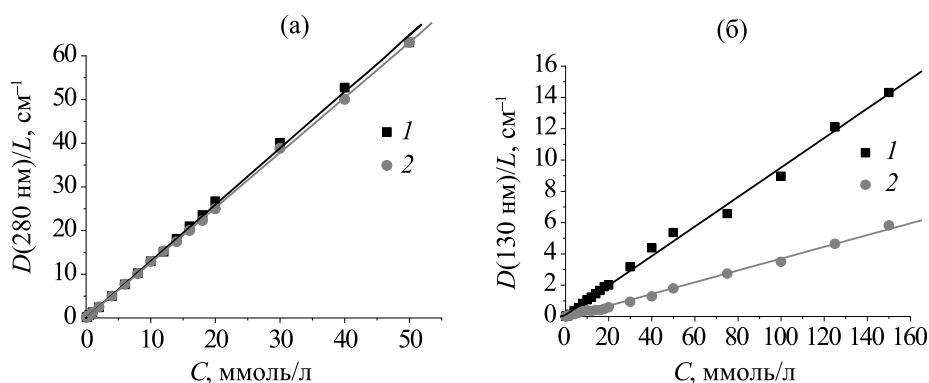


Рис. 2. Концентрационная зависимость нормированной на толщину кюветы оптической плотности растворов фталата тетраэтиламмония в диметилсульфоксиде (1) и этаноле (2) при длине волны 280 (а) и 310 нм (б).

(0.5 мМ.) и хлорида тетраэтиламмония (250 мМ.) (рис. 3). Таким образом, при добавлении большого количества катиона тетраэтиламмония не наблюдается смещения равновесия, что свидетельствует об отсутствии ассоциации фталат-иона и катиона тетраэтиламмония.

Таким образом, наиболее вероятным процессом является димеризация фталат-иона в растворах ацетонитрила и диметилформамида за счет π -стекинга [7]. С помощью хемометрической обработки данных (программа ReactLab Equilibria) были получены индивидуальные электронные спектры поглощения димера фталат-иона в ДМФА и ацетонитриле, фталат-иона во всех четырех использованных растворителях, а также равновесные концентрации мономера и димера. В спектре моно-

мера фталат-иона присутствуют две основные полосы поглощения: с максимумом при 285 нм (ϵ_{285} 1420 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) и с максимумом при < 240 нм (ϵ_{240} 4300 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) (рис. 4). Димер фталат-иона характеризуется интенсивной полосой поглощения с максимумом при < 240 нм (ϵ_{240} 2500 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) нм с плечом при 280 нм (ϵ_{280} 480 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Вид спектров поглощения частиц и коэффициенты экстинкции практически не зависят от природы растворителя. Исходя из равновесных концентраций химических форм были рассчитаны константы димеризации фталат-иона в ДМФА и ацетонитриле: они составили 550 ± 50 и 900 ± 50 в ацетонитриле и диметилформамиде соответственно.

Таким образом, полученные в ходе работы экспериментальные данные показывают, что в эта-

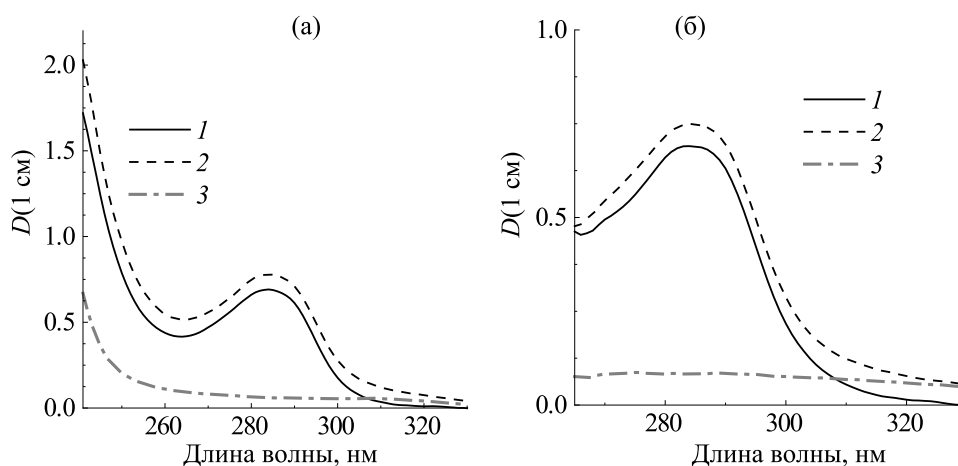


Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов 0.5 мМ. фталата тетраэтиламмония в отсутствие (1) и в присутствии 250 мМ. хлорида тетраэтиламмония (2) и 250 мМ. хлорида тетраэтиламмония (3) в ацетонитриле (а) и диметилформамиде (б). Толщина кюветы – 1 см.

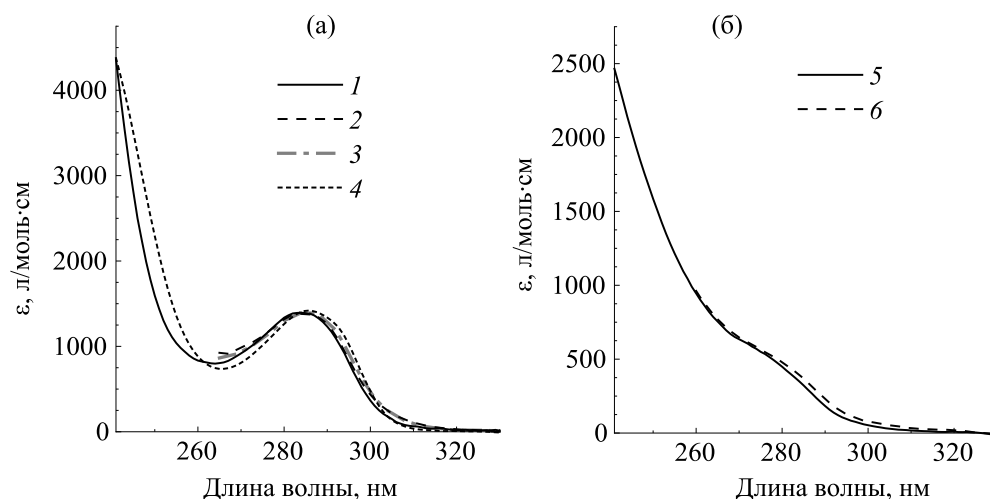


Рис. 4. Электронные спектры поглощения фталат-аниона (а) в ацетонитриле (1), диметилформамиде (2), диметилсульфоксиде (3) и этаноле (4), и димера фталат-аниона (б) в ацетонитриле (5) и диметилформамиде (6), полученные с помощью хемометрической обработки данных (программа ReactLab Equilibria).

ноле и диметилсульфоксиде фталат тетраэтиламмония полностью диссоциирует с образованием фталат-аниона и катиона тетраэтиламмония, причем фталат-ион существует в виде мономера в широком концентрационном диапазоне 0.1–250 мМ. В диметилформамиде и ацетонитриле фталат тетраэтиламмония также полностью диссоциирует с образованием фталат-аниона и катиона тетраэтиламмония. При низких концентрациях фталат-ион существует в виде мономера, однако при повышении концентрации, начиная с 2 мМ., наблюдается образование димера фталат-аниона за счет π -стекинга. Таким образом, выявлено заметное влияние растворителя на процесс димеризации фталат-иона. Наблюдаемый эффект не удается объяснить только донорной или только акцепторной способностью растворителя: по значению донорного числа среди рассматриваемых растворителей выделяется только ацетонитрил, значения акцепторного числа достигают минимума у N,N-диметилформамида (см. таблицу) [10]. Вероятно,

Свойства растворителей [10] и константы димеризации фталат-иона

Растворитель	Акцепторное число	Донорное число	$K_{\text{димер}}$
Этанол	37.1	32.0	–
ДМСО	19.3	29.8	–
ДМФА	16.0	26.6	900±50
Ацетонитрил	18.9	14.1	550±50

условием отсутствия π -стекинга фталат-ионов в растворе являются высокие значения обеих характеристик – как донорного, так и акцепторного числа. Последнее обусловлено неоднократно отмеченной в литературе спецификой сольватации ароматических молекул: они взаимодействуют как с донорными растворителями за счет сопряженной системы вакантных π -разрыхляющих МО, так и с акцепторными растворителями, на которые переносится электронная плотность с π -связывающих МО бензольного ядра [11, 12].

Таким образом, проведенное исследование состояния фталата тетраэтиламмония в ряде неводных растворителей показало, что в растворителях, характеризующихся высокими значениями как донорного, так и акцепторного числа (диметилсульфоксид, этанол), фталат-ион существует исключительно в мономерной форме. Уменьшение как донорной (ацетонитрил), так и акцепторной (N,N-диметилформамид) силы растворителя способствует образованию в растворе димерных форм посредством π -стекинга, константы равновесия димеризации составляют 550±50 и 900±50 соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы следующие реактивы: фталевая кислота (>99.5%, Sigma-Aldrich), гидроксид тетраэтиламмония (35%-ный водный раствор,

Sigma-Aldrich), хлорид тетраэтиламмония (>98%, Sigma-Aldrich), ацетонитрил (ОСЧ, Криохром), диметилсульфоксид (ХЧ, Ленреактив), диметилформамид (ХЧ, Ленреактив), этанол (ХЧ, Ленреактив). Хлорид тетраэтиламмония перед использованием сушили в вакуумном сушильном шкафу при давлении 15 мм рт. ст. и температуре 110°C в течение 24 ч.

Фталат тетраэтиламмония. Фталевую кислоту (8 г) растворяли в 40 мл 2.41 М. водного раствора гидроксида тетраэтиламмония. Полученную соль отфильтровывали и сушили в вакуумном сушильном шкафу при давлении 15 мм рт. ст. и температуре 50°C в течение 24 ч. Выход 51%. Полученный безводный фталат тетраэтиламмония хранили в эксикаторе. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 7.1 д. д (2H, HC_{Ar}, *J*₁ 5.6, *J*₂ 3.2 Гц), 6.9 д. д (2H, HC_{Ar}, *J*₁ 5.6, *J*₂ 3.2 Гц), 3.1 к (16H, CH₃CH₂N, *J* 7.2 Гц), 1.1 т (24H, CH₃CH₂N, *J* 7.2 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 172.6 (CO₂), 127.2 (C_{Ar}), 124.3 (C_{Ar}), 51.8 (CH₃CH₂N), 7.6 (CH₃CH₂N).

В работе использовали растворы фталата тетраэтиламмония в этаноле, диметилсульфоксиде, ацетонитриле и диметилформамиде со следующими концентрациями: 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125, 150 и 250 мМ.; растворы хлорида тетраэтиламмония в диметилформамиде и ацетонитриле с концентрацией 250 мМ., растворы смеси фталата и хлорида тетраэтиламмония в диметилформамиде и ацетонитриле с концентрациями 0.5 и 250 мМ. соответственно, а также растворы фталата тетраэтиламмония в этаноле и диметилсульфоксиде с концентрациями 50, 75, 100, 125 и 150 мМ. Перед проведением спектроскопических измерений растворы выдерживали при постоянной температуре (25°C) в течение 2 ч. Регистрацию спектров поглощения проводили на прецизионном спектрофотометре марки СФ-2000 в кварцевых кюветах толщиной 1, 0.1 и 0.02 см. Представленные в работе оптические плотности нормированы на толщину кюветы, если не указано иное. Обработку результатов осуществляли с помощью программного обеспечения ReactLab Equilibria.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка

СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Вычислительный центр», «Магнитно-резонансные методы исследования».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-70025 «Стабильность»).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martin N.P., März J., Volkringer C., Henry N., Hennig C., Ikeda-Ohno A., Loiseau T.* // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. N 5. P. 2902. doi 10.1021/acs.inorgchem.6b02962
2. *Du M., Jiang X.J., Zhao X.J.* // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. N 10. P. 3984. doi 10.1021/ic062098+
3. *Filippova I.G., Gherco O.A., Simonov Y.A., Deseatnic-Ciloci A.A., Clapco S.F., Tiurina J.P., Baca S.G.* // *Polyhedron.* 2009. Vol. 29. N 3. P. 1102. doi 10.1016/j.poly.2009.11.016
4. *Dai A.-Q., Yan Q., Zhong J., Chen S.-C., He M.-Y., Chen Q.* // *Z. Naturforsch.* 2015. Vol. 70b. N 10. P. 711. doi 10.1515/znb-2015-0027
5. *Данилов В.И., Желтовский Н.В., Слюсарчук О.Н., Альдерфер Дж.Л.* // *Биополимеры и клетка.* 1997. Т. 13. № 1. С. 46. doi 10.7124/bc.000466
6. *Chi H.M.* // *J. Phys. Chem. (B).* 2016. Vol. 120. N 26. P. 6010. doi 10.1021/acs.jpcc.6b01934
7. *Rury A.S., Ferry C., Hunt J.R., Lee M., Mondal D., O'Connell Sean M.O., Mak C.H.* // *J. Phys. Chem.* 2016. Vol. 120. N 41. P. 23858. doi 10.1021/acs.jpcc.6b08292
8. *Hiromichi Y., Kyoko Y., Hiroko W., Genkichi N.* // *Talanta.* 1995. Vol. 42. N 6. P. 789. doi 10.1016/0039-9140(95)01480-Y
9. *Видякина А.А., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю., Мерещенко А.С.* // *ЖОХ.* 2020. Т. 90. № 9. С. 1452; *Vidiakina A.A., Bogachev N.A., Skripkin M.Yu., Mereshchenko A.S.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 9. P. 1703. doi 10.1134/S1070363220090170
10. *Yizhak M.* *Ions in solution and their solvation.* Hoboken: John Wiley & Sons, 2015. P. 82.
11. *Kuchenbecker D., Jansen G.* // *ChemPhysChem.* 2012. Vol. 13. P. 2769. doi 10.1002/cphc.201200164
12. *Kashyap C., Ullah S.S., Mazumder L.J., Guha A.K.* // *Comput. Theor. Chem.* 2018. Vol. 130. P. 134. doi 10.1016/j.comptc.2018.03.023

Dimerization of Phthalate-Ion in Non-Aqueous Solvents

V. G. Nosov, K. A. Podryadrova, M. S. Vasilyeva, N. A. Bogachev,
M. Yu. Skripkin, and A. S. Mereshchenko*

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

**e-mail: a.mereshchenko@spbu.ru*

Received February 3, 2021; revised February 3, 2021; accepted February 18, 2021

Solutions of tetraethylammonium phthalate in non-aqueous solvents (ethanol, dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, and acetonitrile) were studied by electronic absorption spectroscopy. It was shown that in solutions of acetonitrile and dimethylformamide, phthalate anion dimerization occurs due to π -stacking with experimentally obtained dimerization constants of 550 ± 50 and 900 ± 50 , respectively. In ethanol and dimethyl sulfoxide solutions, dimerization of the phthalate anion is not observed.

Keywords: tetraethylammonium phthalate, π -stacking, dimerization constant, solution, electronic spectroscopy