

ALTERNATIVNÍ VÝKLAD VLIVU BAZICITY PROSTŘEDÍ V KONCEPCI KYSELIN A ZÁSAD

PETR PAVLÁT^a, JAN HLAVÁČ^b a VOJTĚCH BEKÁREK^b

^aKatedra chemie, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu, 708 33 Ostrava, ^bKatedra organické chemie, Univerzita Palackého, Tř. Svobody, 8, 771 46 Olomouc
bekarek@prfnw.upol.cz

Došlo 22.9.04, přepracováno 5.5.05, přijato 19.5.05.

Klíčová slova: vliv prostředí, bazicita, IČ spektra, rovnovážné konstanty

Obsah

1. Úvod
2. Taftova-Abrahamova koncepce kyselin a zásad jako donoru a akceptoru vodíkové vazby
3. Bazicita v této koncepci kyselin a zásad a výklad jejího vlivu na základě výsledků multivariační analýzy
4. Alternativní výklad vlivu bazicity v Taftově-Abrahamově koncepci kyselin a zásad
5. Vztah předloženého výkladu vlivu bazicity a stanovených faktorů multivariační analýzy
6. Závěr

1. Úvod

Pojmy báze (česky často zásada), bazický a bazicita patří v chemii nesporně k těm nejfrekventovanějším. Na otázku po obsahu slova báze se obvykle odkazuje na tři koncepce kyselin a zásad, vyvinuté S. Arrheniem v roce 1887, J. N. Brønstedem a T. M. Lowrym v roce 1923 a G. N. Lewisem v roce 1930. Ovšem první označení báze – a tím vlastně první koncepce kyselin a zásad – pochází z doby kolem roku 1750, kdy Francouz Rouelle použil označení báze (zásady) pro látky, které s kyselinami poskytovaly ve vodě rozpustné soli (za bázi byl považován např. i CaCO_3) a to v tom smyslu, že jde o látky, které mají „zásadní“ význam pro vznik solí z kyselin. Za nejnovější koncepci kyselin a zásad je pak možno považovat práci Tafta, Abrahama a jejich četných spolupracovníků vyvinutou v posledních třiceti letech, přehled viz např. ¹⁻⁴.

2. Taftova-Abrahamova koncepce kyselin a zásad jako donoru a akceptoru vodíkové vazby

V této koncepci jsou za báze považovány látky, které jsou akceptorem vodíku – donorem elektronů – při vzniku vodíkové vazby (HBA – Hydrogen Bond Acceptor) a za kyseliny jsou považovány látky, které jsou donorem vodíku pro vznik vodíkové vazby (HBD – Hydrogen Bond Donor).

Vztah této HBD-HBA koncepce k dřívějším, tedy Brønstedově-Lowryho a Lewisově teoriím lze stručně vyjádřit následovně. Na rozdíl od Brønstedovy-Lowryho koncepce nejde zde o přenos protonu z kyseliny na bázi a vytvoření nové kovalentní vazby mezi bázi a tímto protonem, ale o vytvoření energeticky chudší vodíkové vazby. Z pohledu Lewisovy koncepce je zde báze považována za nukleofil vůči elektrofilnímu vodíku kyselých skupin pro vytvoření vodíkové vazby.

Taft a spolupracovníci zdůvodňovali oprávněnost a užitečnost svého pojetí řadou skutečností. Patří k nim např. to, že reakce protonu s bázemi probíhá přes stadium vytvoření vodíkové vazby a že existuje obrovské množství případů, kdy se kyselý či bazický charakter sloučeniny projevuje na vlastnostech, které nesouvisí s přenosem protonu, jako jsou např. trojrozměrná struktura vody, sekundární struktura proteinů v prostoru a četné interakce v roztocích významné pro chemické, fyzikální a biologické procesy.

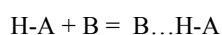
Jeví se proto dnes zcela oprávněně rozlišovat mezi třemi typy bází:

- a) báze jako donor elektronů k vytvoření kovalentní vazby mezi touto bází a protonem
- b) báze jako donor elektronů pro vytvoření kovalentní vazby mezi touto bází a Lewisovou kyselinou – elektrofilem
- c) báze jako donor elektronů pro vytvoření vodíkové vazby mezi touto bází a vodíkem HBD kyseliny.

Každé z těchto pojetí báze pracuje i s pojmem bazicita, a to jako s kvalitativní nebo kvantitativní charakteristikou báze. Jde obvykle o charakteristiku rozsahu interakce báze se zvolenou standardní kyselinou (např. voda, elektrofil) a tak se setkáváme s kvalitativním dělením bází na silné, slabé a velmi slabé, a to jak ve smyslu Brønstedovy-Lowryho koncepce, tak ve smyslu koncepce Lewisovy – silné a slabé nukleofily. Kvantitativními charakteristikami bazicity jsou pak např. konstanty bazicity bází, popř. konstanty acidity jejich konjugovaných kyselin, nebo různé charakteristiky nukleofilnosti. Oprávněnost zavedení koncepce HBD-HBA zdůvodňuje i skutečnost, že mezi kvantitativními charakteristikami bází v jednotlivých koncepcích existují jen velmi hrubé souvislosti, a to často jen v rámci určitých typů bází.

3. Bazicitá v Taftově-Abrahamově koncepci kyselin a zásad a výklad jejího vlivu na základě výsledků multivariační analýzy

HBD-HBA koncepce kyselin a zásad nabídla ve srovnání s předchozími teoriemi pestřejší, jemnější a často jednodušší způsob charakterizace bází. Podobně jako u předchozích koncepcí i zde se usuzovalo na bazicitu z rozsahu interakce mezi bázemi HBA a standardními kyselinami HBD. Protože však vytvoření vodíkové vazby ovlivňuje (a to často velmi výrazně a charakteristicky) četné vlastnosti HBD kyselin (např. IČ, UV-VIS a NMR spektra), byly v průběhu minulých let navrženy i jiné charakteristiky bazicity, které nejsou založeny na rovnovážných konstantách rovnováh:



S přibývajícím počtem navržených a doporučovaných charakteristik bazicity se však začaly objevovat i vzájemné nesrovnalosti a to především v relativních velikostech těchto charakteristik i v pořadí bází vzhledem k jejich proklamované bazicitě. Dále vyvstala např. i problém, nakolik je bazicita látky odlišná v případech, kdy je báze rozpouštědlem a kdy je rozpouštěnou látkou spolu s interagující kyselinou HBD v nějakém prostředí. Problematickým se jevílo chování některých bází, především trialkylaminů, pyridinů a někdy i nitrilů a vyvstala i otázka počtu charakteristik, které jsou třeba ke kvantitativnímu zhodnocení vlivu HBA bazicity. Tyto otázky vyplynuly z dřívějších studií a snah Tafta a spol. (přehled viz např.²⁻⁴) o obecném zhodnocení vlivu prostředí na chemické a fyzikální vlastnosti a procesy v roztocích. Na základě hodnocení obrovského počtu experimentálních dat o vlivu prostředí došli tito autoři k závěru, že na změny vyvolané ve studovaných vlastnostech mají rozhodující vliv polarita a polarizovatelnost molekul prostředí, jejich bazicita a acidita a někdy i další vlastnosti jako např. kohezivní energie rozpouštědla a velikost rozpouštěných molekul. Pro kvantitativní zhodnocení vlivu těchto vlastností prostředí na studovanou vlastnost (XYZ) navrhli rovnici

$$\text{XYZ} = (\text{XYZ})_0 + s \cdot \pi + a \cdot \alpha + b \cdot \beta \quad (1)$$

$(\text{XYZ})_0$ značí studovanou vlastnost ve zvoleném standardním stavu (cyklohexan), π je charakteristikou polarity-polarizovatelnosti (někdy s korekcí na typ rozpouštědla charakterizovaného parametrem δ) charakterizující vliv tzv. nespecifických interakcí a α a β jsou charakteristiky HBD acidity a HBA bazicity prostředí jako charakteristiky tzv. specifických interakcí. Některá selhání a výše uvedené problémy i výsledky zhodnocení vlivu prostředí metodami multivariační analýzy rozsáhlých souborů dat (např.^{5,6}) vyvolaly snahu o revizi rovnice (1) a tím i otázky účinku a počtu charakteristik nutných k zhodnocení jednotlivých typů interakcí v roztocích. Tak metodou hlavních komponent aplikovanou na vlastnosti souboru deseti HBD kyselin v přítomnosti 22 bází⁷ bylo zjištěno, že 95 % variability ve studovaných, na bazicitě závislých vlastnostech (BDP),

vysvětlují dva faktory F_1 a F_2 vlastní každé bázi, takže k zhodnocení vlivu bazicity byla navržena rovnice:

$$\text{BDP} = \text{BDP}_0 + S_1 F_1 + S_2 F_2 \quad (2)$$

Autoři této studie⁷ interpretovali faktory F_1 a F_2 tak, že F_2 zahrnuje elektrostatické efekty při vzniku vodíkové vazby a F_1 je složen z příspěvku elektrostatického a kovalentního. Regresní parametry S_1 a S_2 jsou pak mírou účinku těchto efektů na BDP a autoři dále doporučili jejich poměr, resp. úhel $\Theta = \arctg S_2/S_1$ jako kritérium použitelnosti pouze jediné charakteristiky bazicity při hodnocení celkového vlivu prostředí, např. rovnicí (1). Tento úhel Θ nabýval ve studovaných souborech hodnot v širokém rozmezí od 86 ° do -69 °. V dalších rozsáhlých studiích vlivu bazicity na velké množství rovnovážných a spektrálních dat se zjistilo, že pro většinu studovaných vlastností se Θ pohyboval v rozmezí 64–73 ° a pro zhodnocení vlivu bazicity byla dostačující jediná charakteristika. Pro systémy, u nichž byl Θ vzdálen této oblasti, vykazoval vliv bazicity závislost na typu bází⁸. Autoři ovšem dále výslovně upozornili, že některé báze, hlavně trialkylaminy a pyridiny vykazují často i v rámci této interpretace nevysvětlitelné odchylky. Dosud známé faktory F_1 a F_2 dvaceti dvou bází jsou uvedeny v tabulce IV.

4. Alternativní výklad vlivu bazicity v Taftově-Abrahamově koncepci kyselin a zásad

V této práci navrhuje jinou interpretaci vlivu bazicity na bazicitou ovlivňované vlastnosti (BDP), která vysvětluje i některé přetrvávající nesnáze. Tato interpretace vychází z představy, že studovaná HBD kyselina H-A vytvoří s bázemi B_1, B_2, \dots, B_n v plynném stavu (ideální plyn) komplexy A-H... B_1 , A-H... B_2, \dots , A-H... B_n , jejichž konstanty HBA bazicity $K = [\text{A-H} \dots \text{B}] / [\text{A-H}][\text{B}]$, stejně jako jiné, na bazicitě závislé vlastnosti komplexu A-H...B, jsou ovlivňovány pouze bazicitou bází B_1, B_2, \dots, B_n . Avšak v roztoku, a to i v roztoku této báze (báze jako rozpouštědlo), jsou vlastnosti tohoto komplexu dále ovlivňovány nespecifickými interakcemi s molekulami prostředí – přirozeně za předpokladu, že nejde o rozpouštědlo o větší nebo srovnatelné bazicitě než jakou vykazuje studovaná báze a že nejde o rozpouštědlo amfiprotní. Pro BDP^S stanovenou v takovém roztoku a pro BDP v plynném stavu BDP^g pak lze psát ve smyslu principu lineárních vztahů Gibbových energií (LFER) rovnici:

$$\text{BDP}^S = \text{BDP}^g + p \cdot P \quad (3)$$

P je charakteristika prostředí z hlediska jeho nespecifických interakcí a p je míra citlivosti vlastnosti tohoto komplexu vůči nespecifickým interakcím.

Hodnotu BDP^g obvykle není možno stanovit, ale na její velikost se usuzuje extrapolací z rovnice (3). BDP^g se tak jeví jako ideální charakteristika bazicity, a to pouze z hlediska bazického centra molekuly a nikoliv celé molekuly, jak je tomu u charakteristik získávaných v plynném

Tabulka I

Vliv rozpouštědla na rovnovážné konstanty K tvorby komplexu mezi 4-fluorfenolem a bázemi I až X a výsledky regresní analýzy těchto dat rovnicí (3)

Rozpouštědlo	log K										W_B
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	
Cyklohexan	1,99	2,03	–	2,30	2,56	3,80	0,83	1,00	3,15	1,42	0,49
Tetrachlormethan	1,93	1,88	1,32	2,06	2,53	3,56	0,71	0,79	2,81	–	0,58
Chlorbenzen	1,84	1,60	–	1,74	2,20	3,06	0,55	0,48	2,38	1,06	0,76
1,2-Dichlorbenzen	1,93	1,63	1,02	1,70	2,18	3,06	0,45	0,39	2,61	0,95	0,80
1,2-Dichlorethan	1,70	1,29	0,52	1,27	1,65	2,55	0,09	0,15	2,14	0,72	0,93
Dichlormethan	1,67	1,26	0,50	1,18	1,44	2,37	0,14	–	2,10	–	0,92
$BDP^g = \log K^g$	2,33	2,88	2,75	3,49	3,87	5,33	1,67	2,23	4,16	2,21	0,00
$-p = -d(\log K) / dW_B$	0,65	1,69	2,37	2,38	2,38	3,03	1,62	2,43	2,18	1,57	
Korelační koeficient R	0,879	0,983	0,962	0,982	0,928	0,981	0,969	0,976	0,959	0,994	

Báze: I – triethylamin, II – pyridin, III – cyklohexanon, IV – N,N -dimethylformamid, V – dimethylsulfoxid, VI – hexamethylfosfortriamid, VII – 1,4-dioxan, VIII – benzonitril, IX – 4–(dimethylamino)pyridin, X – 4-brompyridin

stavu interakcí molekul s H^+ např. metodou cyklotronové hmotnostní spektrometrie.

Tento přístup odpovídá i na otázku o počtu charakteristik bazicity nutných k zhodnocení vlivu bazicity na studovanou vlastnost. K tomu, aby v rovnici (1) stačil k zhodnocení vlivu bazicity jediný člen, je třeba, aby hodnoty směrnice p byly pro studované báze blízké a aby bylo použito stejné prostředí. Pro báze, které pro studovanou BDP mají P rozdílné (např. trialkylaminy v souboru s bázemi o vysokém P) pak bude vliv jejich bazicity rozdílný pro případ, kdy budou použity jako rozpouštědlo, nebo jako rozpuštěné látky ve shodném rozpouštědle, a to i tehdy, když by citlivost studované vlastnosti p vůči P byla pro tato prostředí blízká.

Různá hloubka ovlivnění BDP polaritou prostředí pro různé báze, tedy p , se pak projeví i různým pořadím relativní bazicity studovaných bází zjištěných v různých prostředích o rozdílných P . V tabulce I jsou uvedeny log K rovnováhy mezi 4-fluorfenolem a deseti bázemi v šesti prostředích (data převzata z literatury^{9,10}), spolu s hodnotami log K^g odhadnutými rovnicí (3), kdy BDP resp. BDP^g značí log K resp. log K^g , regresním parametrem p a korelačním koeficientem regresní analýzy těchto dat rovnicí (3). V tabulce jsou uvedeny i použité charakteristiky polaritativy prostředí W_B (cit.⁴). Jde o empirické charakteristiky označované jako efektivní Bornovy funkce relativní permitivity, které byly odvozeny z elektronových spekter a které jsou co do svých hodnot pro řadu rozpouštědel blízké Bornovým funkcím relativní permitivity (ϵ_r), $f(\epsilon_r) = (\epsilon_r - 1) / \epsilon_r$ a jsou definovány i pro plynný stav, kdy $W_B = (\epsilon_r - 1) / \epsilon_r = 0$. Z tabulky je patrné, že pro deset studovaných bází se velmi liší jak log K^g , tak citlivost log K vůči prostředí. Pro komplex 4-fluorfenolu s triethylaminem je skoro šestkrát nižší než pro komplex s hexamethylfosfortriamidem. Velmi názorným příkladem ovlivnění pořadí HBA bazicity jednotlivých bází prostře-

dím je srovnání log K pro interakci 4-fluorfenolu s pěti bázemi tohoto souboru, totiž dimethylsulfoxidem (DMSO), N,N -dimethylformamidem (DMF), cyklohexanonem (CHX), pyridinem (Py) a triethylaminem (NEt_3):

Plynný stav DMSO > DMF > Py > CHX > NEt_3
 Tetrachlormethan DMSO > DMF > NEt_3 > Py > CHX
 1,2-Dichlorbenzen DMSO > NEt_3 > DMF > Py > CHX
 1,2-Dichlorethan NEt_3 > DMSO > Py > DMF > CHX

S ohledem na polaritu těchto pěti bází je možno očekávat identické pořadí jako v 1,2-dichlorethanu i pro log K zjištěné v roztocích čistých bází.

Podobně rozdílnou citlivost vůči prostředí vykazují i vlnočty valenčních vibrací vazby O-H fenolu (ν_{O-H}) s různými bázemi stanovené v různých rozpouštědlech. Pro jedenáct těchto komplexů jsou ν_{O-H} stanovené v osmi různých prostředích uvedeny v tabulce II. Vedle těchto experimentálních dat¹¹ jsou v tabulce uvedeny i charakteristiky G použitých prostředí Allerhanda a Schleyera¹², které tito autoři odvodili z vlivu prostředí na IČ spektra pěti sloučenin změřených v souboru rozpouštědel i v plynném stavu a které jsme použili jako charakteristiky polaritativy – polarizovatelnosti prostředí P v rovnici (3). Tyto G charakteristiky jsou definovány i pro plynný stav, $G^g = 0$. V tabulce II jsou dále uvedeny i regresní parametry rovnice (3), kdy BDP^g má význam vlnočtu valenční vibrace O-H vazby fenolu v komplexu s bází v plynném stavu. Z uvedených hodnot $p = d(\nu_{O-H})/dG$ je patrná, podobně jako tomu bylo u rovnovážných konstant, rozdílná citlivost ν_{O-H} komplexů vůči G pro různé báze, pro tetrahydrofuran a dibutylether je např. pětkrát vyšší, než pro hexamethylbenzen.

Ovlivnění infračervených spekter, resp. vibrací některých skupin prostředím se jeví výhodné pro posouzení otázky o vlivu báze jako rozpuštěné látky a jako prostředí. Tak ν_{O-H} fenolu stanovené v určitém prostředí se ve smyslu předloženého modelu skládá ze dvou příspěvků: z vlivu

Tabulka II

Vliv rozpouštědla na vlnočety valenční vibrace vazby O-H fenolu v jeho komplexech s π a n elektrony bázi I až XI ($\nu_{\text{O-H}\dots\text{B}}$) (cm^{-1}), charakteristiky G použitých rozpouštědel Allerhanda a Schleyera¹² a výsledky regresní analýzy $\nu_{\text{O-H}\dots\text{B}}$ s faktory G rovnicí (3)

Rozpouštědlo	$\nu_{\text{O-H}\dots\text{B}} / \text{cm}^{-1}$											G^{12}
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	
Hexan	3546	3524	3520	3570	3564	3563	3505	3463	3394	3351	3355	44
Cyklohexan	3545	3522	3515	3566	3562	3556	3502	3461	3387	3348	3346	49
Tetrachlorethen	3538	3516	3512	3563	3557	3554	3498	3448	3376	3342	3331	64
Tetrachlormethan	3534	3513	3507	3557	3555	3553	3492	3448	3374	3324	3323	69
Sirouhlík	3532	3507	3506	3553	3554	3549	3491	3441	3370	3319	3317	74
Dichlormethan	3528	–	3505	–	–	–	3480	3347	–	3281	3276	100
Chloroform	3519	3495	3503	3545	3541	3535	3476	3425	3340	3272	3264	106
Bromoform	–	–	3496	3542	–	–	3471	3415	3336	3265	3257	118
$(\nu_{\text{O-H}})^g$	3563	3545	3528	3584	3580	3580	3525	3490	3428	3412	3417	0
$p \equiv -d\nu_{\text{O-H}}/dG$	0,39	0,48	0,25	0,37	0,37	0,41	0,46	0,80	0,64	1,28	1,39	
Korel. koeficient R	0,969	0,991	0,940	0,977	0,998	0,978	0,996	0,996	0,995	0,988	0,996	

Báze: I –mesitylen, II –cyklohexen, III –hexamethylbenzen, IV – difenylether (π), V – dibenzylether (π), VI –ethoxybenzen (π), VII – difenylether (n), VIII – dibenzylether (n), IX –ethoxybenzen (n), X –dibutylether, XI – tetrahydrofuran

Tabulka III

Regresní koeficienty S_1 , S_2 a BDP_0 ($\log K_0$) rovnice (2), korelační koeficient R a $\Theta = \arctg S_2/S_1$ závislosti $\log K$ asociace 4-fluorfenolu s bázezi I až VI stanovenými v různých rozpouštědlech na faktorech F_1 a F_2 těchto bázi

Rozpouštědlo	$\log K_0$	S_1	S_2	R	S_2/S_1	Θ
Plynná fáze ^b	2,876	0,914	5,104	0,997	5,58	76
Cyklohexan	1,724	1,418	3,603	0,997	2,54	69
Tetrachlormethan	1,683	1,200	3,347	0,998	2,79	70
Chlorbenzen	1,337	1,401	2,839	0,993	2,03	64
1,2-Dichlorbenzen	1,395	1,353	2,832	0,993	1,95	63
1,2-Dichlorethan	0,957	1,491	2,258	0,995	1,51	57
Dichlormethan	0,901	1,430	1,918	0,994	1,34	53

^aBáze I – VI tab. I, ^b výpočet $\log K^g = \text{BDP}^g$ rovnicí (3)

bazicity, který je roven $\nu_{\text{O-H}\dots\text{B}}^g - \nu_{\text{O-H}}^g$ a z vlivu nespecifických interakcí prostředí na $\nu_{\text{O-H}\dots\text{B}}^g$. Z bázi uvedených v tab. II jsou např. známy faktor G i $\nu_{\text{O-H}\dots\text{B}}$ pro komplex fenolu s dibutyletherem stanovené v čistém dibutyletheru, totiž $G = 61$ a $\nu_{\text{O-H}\dots\text{B}} = 3336 \text{ cm}^{-1}$. Konfrontací se sloupcem X tab. II je patrná velmi dobrá shoda s vlivem ostatních prostředí na tuto $\nu_{\text{O-H}\dots\text{B}}$, kdy 61 i 3336 cm^{-1} spadá výtečně mezi tyto hodnoty pro cyklohexan a tetrachlorethen.

Uvažované $\log K$ a $\nu_{\text{O-H}}$ jsou zajímavé ještě i z hlediska směru vlivu bazicity a nespecifických interakcí na vlastnosti těchto komplexů. Zatímco v případě $\log K$ působí proti sobě – $\log K$ roste s bazicitou báze a klesá

s polaritou prostředí – v případě $\nu_{\text{O-H}}$ jak bazicita, tak nespecifické interakce prostředí s komplexem působí stejným směrem – snižují $\nu_{\text{O-H}}$. Nespecifické interakce tak zde působí jako zesilovač účinku bazicity na $\nu_{\text{O-H}}$.

5. Vztah předloženého výkladu vlivu bazicity a stanovených faktorů multivariační analýzy

Abraham a spol.¹⁰ provedli zhodnocení rovnovážných konstant tvorby komplexu mezi 4-fluorfenolem a šesti bázezi v šesti různých prostředích rovnicí (2). Jejich výsledky jsou uvedeny v tab. III spolu s výsledky korelace

Tabulka IV

Rovnovážné konstanty asociace 4-fluorfenolu s dvacetidvěma bázemi v plynném stavu (K^g) a v tetrachlormethanu (K^{CCl_4}), faktory F_1 a F_2 (cit.⁷) těchto bází a citlivost rovnovážných konstant asociace vůči nespécifickým interakcím s prostředím (p) odhadnuté pomocí rovnic (6) a (7) z faktorů F_1 a F_2 a publikovaných $\log K^{CCl_4}$

Báze	F_1	F_2	$\log K^{CCl_4}$	$\log K^g$		p	
1. Nitrobenzen	-0,89	0,01	0,073	2,11		2,54	
2. Acetonitril	-0,57	-0,01	0,90	2,15		2,19	
3. Diethylkarbonát	-0,52	-0,02	1,00	2,30		2,24	
4. Ethylacetát	-0,44	-0,02	1,09	2,37		2,32	
5. Aceton	-0,37	-0,02	1,18	2,44		2,16	
6. 1,4-Dioxan	-0,37	-0,16	0,71	1,72		1,71	
7. Cyklohexanon	-0,34	0,01	1,32	2,75	(2,75) ^a	2,24	(2,37)
8. Diethylether	-0,29	-0,11	1,01	2,05		1,82	
9. Trimethylfosfát	-0,08	0,24	2,45	4,03		2,84	
10. Tetrahydrofuran	-0,21	-0,04	1,26	2,48		2,01	
11. Dimethylsulfoxid	0,15	0,20	2,53	4,03	(3,87)	2,58	(2,38)
12. Tetramethylmočovina	0,20	0,11	2,30	3,62		2,28	
13. 4-Methylpyridin	0,49	-0,05	2,03	3,07		1,59	
14. 2,6-Dimethylpyridin	0,47	-0,10	2,13	2,80		1,43	
15. 2,4,6-Trimethylpyridin	0,53	-0,07	2,29	3,00		1,50	
16. Pyridin	0,42	-0,08	1,88	2,85	(2,88)	1,53	(1,69)
17. 1-Methyl-2-pyrrolidon	0,15	0,16	2,37	3,83		2,45	
18. <i>N,N</i> -Dimethylformamid	0,05	0,12	2,06	3,53	(3,49)	2,38	(2,38)
19. <i>N,N</i> -Dimethylacetamid	0,18	0,15	2,38	3,81		2,40	
20. Hexamethylfosfortriamid	0,48	0,38	3,56	5,25	(5,33)	2,98	(3,03)
21. <i>N,N</i> -Dimethylanilin	0,11	-0,40	0,45	0,93		0,67	
22. Triethylamin	0,85	-0,28	1,93	2,33	(2,33)	0,71	(0,65)

^a Hodnoty v závorkách jsou výsledky získané z rovnice (3)

hodnot $\log K^g$, které jsme získali extrapolací pro sedm bází rovnic (3) – viz tab. I. Z tabulky je patrný narůstající podíl vlivu faktoru F_2 s klesající polaritou prostředí, přičemž pro plynný stav již vliv F_2 šestkrát převažuje nad vlivem F_1 . Ve smyslu interpretace těchto F faktorů by tedy vodíková vazba mezi 4-fluorfenolem a těmito bázemi měla mít v plynném stavu převážně elektrostatickou povahu a podíl kovalentního charakteru této vazby by měl narůstat s rostoucí polaritou prostředí.

Pro sedm bází z deseti, pro které existují data o vlivu prostředí na jejich $\log K$, jsou známy faktory F_1 a F_2 . Pro soubor těchto sedmi bází jsou mezi těmito faktory F a $\log K^g$ a $d(\log K)/dW_B$ těsné vztahy, jak dokumentují vysoké hodnoty korelačního koeficientu násobné korelace R :

$$F_1 = 0,156 + 0,549 \log K^g + 0,857 d(\log K)/dW_B \quad (4)$$

$$R = 0,986$$

$$F_2 = -0,586 + 0,0991 \log K^g - 0,149 d(\log K)/dW_B \quad (5)$$

$$R = 0,992$$

$$\log K^g = 2,876 + 0,914 F_1 + 5,10 F_2 \quad (6)$$

$$R = 0,997$$

$$p^\circ d(\log K)/dW_B = -2,02 + 0,552 F_1 - 3,223 F_2 \quad (7)$$

$$R = 0,986$$

Tyto vztahy je přirozeně možné použít pro odhad $\log K^g$ a p pro zhodnocení interakce 4-fluorfenolu i s jinými bázemi o známých faktorech F . Naopak by jistě ze stanovených závislostí vlastností komplexů na prostředí bylo možno odhadovat faktory F dalších bází.

Publikované faktory F_1 a F_2 všech dvaceti dvou bází jsme použili pro odhad $\log K^g$ a $p = d(\log K)/dW_B$ těchto bází pro jejich interakci s 4-fluorfenolem. Získané hodnoty jsou v tabulce IV. Pro srovnání s $\log K^g$ jsou v tabulce uvedeny i $\log K$ asociace 4-fluorfenolu s uvedenými bázemi stanovené v roztoku v tetrachlormethanu (tyto $\log K^{CCl_4}$ jsou dodnes známy pro stovky bází a byly doporučeny jako charakteristiky HBA bazicity bází).

Z tabulky IV jsou patrné rozdíly v p pro jednotlivé

báze v jejich interakci s 4-fluorfenolem. Pro hexamethylfosfortriamid je maximální a čtyřikrát vyšší než pro triethylamin. Všechny 22 bází je možné z hlediska p pro tuto interakci rozdělit např. do čtyř skupin, pro $p = 0,6-1,0$ (triethylamin, *N,N*-dimethylanilin), $p = 1,4-1,6$ (pyridiny), $p = 1,8-2,5$ (většina bází souboru) a $p = 2,5-3,1$ (nitrobenzen, fosfáty).

6. Závěr

Zhodnocení vlivu nesespecifických interakcí na rovnovážnou konstantu asociace 4-fluorfenolu s deseti bázemi a na valenční vibraci vazby O-H tohoto fenolu v komplexech s jedenácti bázemi ukázalo, že nesespecifické interakce mají výrazný vliv na obě studované vlastnosti, přičemž tento vliv může být pro jednotlivé asociáty velmi rozdílný, u studovaných systémů jde až o pětinašobné rozdíly. Provedené zhodnocení vlivu nesespecifických interakcí rovnicí (3) umožnilo získat hodnoty rovnovážné konstanty asociace 4-fluorfenolu s bázemi i vlnové valenční vibrace vazby O-H fenolu s bázemi v plynném stavu (BDP^g) jako veličin, jejichž hodnota není ovlivněna prostředím a je určena pouze bazicitou příslušné báze HBA. Tyto BDP^g spolu s citlivostí vlastností komplexů HBD-HBA vůči nesespecifickým interakcím charakterizovanou směrnici p rovnice (3) mají rozhodující význam pro vlastnosti komplexů HBD-HBA v roztocích a dovolují i vysvětlit dosud konstatované nesnáze v problematice hodnocení vlivu HBA bazicity^{8,10}, totiž problém vlivu báze jako rozpouštědla a jako rozpuštěné látky a často pozorované anomální chování některých bází HBA, především trialkylaminů a pyridinů. BDP^g a p stanovené pro asociaci 4-fluorfenolu s deseti bázemi korelují velmi dobře s faktory F_1 a F_2 těchto bází stanovenými multivariační analýzou⁷. Z této korelace (rovnice 6 a 7) bylo možno odhadnout i BDP^g a p asociace 4-fluorfenolu s dalšími bázemi, takže rozdílná citlivost komplexů 4-fluorfenolu s bázemi HBA vůči nesespecifickým interakcím mohla být zhodnocena pro soubor dvacetidvou bazických rozpouštědel.

Práce byla vypracována v rámci projektu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky MSM 6198959216.

LITERATURA

- Abraham M. H., Doherty R. M., Kamlet M. J., Taft R. W.: Chem. Br. 22, 555 (1986).
- Reichardt C.: Chem. Rev. 94, 2319 (1994).
- Reichardt C.: *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim 1988.
- Bekárek V., Nevěčná T.: *Rozpouštědlové vlivy v chemii a jejich hodnocení*. Academia, Praha 1992.
- Pytela O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 53, 1333 (1988).
- Pytela O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 55, 634 (1990).
- Maria P.-C., Gal J.-F., de Franchesi J., Fargin E.: J. Am. Chem. Soc. 109, 483 (1987).
- Abraham M. H., Buist G. J., Grellier P. I., McGill R. A., Prior D. V., Oliver S., Turner E., Morris J. J., Taylor P. J., Nicolet P., Maria P.-C., Gal J.-F., Aboud J.-L. M., Doherty R. M., Kamlet M. J., Shuely W. J., Taft R. W.: J. Phys. Org. Chem. 2, 540 (1989).
- Gurka D., Taft R. W.: J. Am. Chem. Soc. 91, 4794 (1969).
- Abraham M. H., Grellier P. L., Prior D. V., Morris J. J., Taylor P. J., Maria P.-C., Gal J.-F.: J. Phys. Org. Chem. 2, 243 (1989).
- Osawa E., Yoshida Z.: Spectrochim. Acta 23A, 2029 (1967).
- Allerhand A., Schleyer H.: J. Am. Chem. Soc. 85, 371 (1963).
- Abraham M. H., Grellier P. L., Prior D. V., Morris J. J., Taylor P. J.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1990, 521.

P. Pavlát^a, J. Hlaváč^b, and V. Bekárek^b
^aDepartment of Chemistry, Mining School, Technical University, Ostrava, ^bDepartment of Organic Chemistry, Palacký University, Olomouc): **An Alternative Explanation of the Influence of Medium Basicity in the Acid-Base Concept**

A model of influencing chemical and physical properties (equilibria and spectral parameters) of HBD (Hydrogen Bond Donor) acids by HBA (Hydrogen Bond Acceptor) bases, based on the influence of HBD-HBA complexes by nonspecific interactions with the medium, is proposed. The model interprets also current difficulties associated with evaluation of basicity effects, namely (i) the problem of the number of characteristics of bases necessary for interpretation of experiment, (ii) the problem of the effect of base as solvent and solute, (iii) problematic effects of some bases such as trialkylamines and pyridines and (iv) LFER dependences observed only for chemically related bases. The model is applied to evaluation of the basicity effect on the HBD-HBA equilibrium between bases and 4-fluorophenol and on the wavenumbers of OH stretching vibration of complexes of phenol with eleven bases. Relationships are given between basicity factors F^1 , F^2 and decadic logarithms of equilibrium constants of association of 4-fluorophenol with the bases in the gas state ($\log K^g$) and sensitivity of the latter parameter to nonspecific interactions with the medium (p).