

Л. И. МЕЛЬДЕР, Э. И. КИРЬЯНЕН, Х. Я. ТАМВЕЛИУС

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРЕДЕЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ФЕНОЛАХ С ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И СТРУКТУРОЙ РАСТВОРИТЕЛЯ

В большинстве случаев экспериментальные данные о термодинамическом состоянии сложных смесей, содержащих полярные компоненты, либо отсутствуют, либо получение их очень трудоемко. Поэтому для расчета термодинамических характеристик фазового равновесия в технологических системах нередко необходимо использовать различные методы расчета. Это в полной мере относится и к жидким продуктам термического разложения горючих сланцев (сланцевой смоле, подсмольной воде и др.) и продуктам их переработки, для которых характерно содержание различных фенолов — алкилпроизводных оксибензола и резорцина.

Одним из наиболее прогрессивных методов прогнозирования термодинамического поведения растворов можно считать метод UNIFAC [1—4], основанный на групповой модели раствора. По этому методу молекулы органических соединений рассматривают как агрегаты атомных групп, каждая из которых вносит определенный вклад в избыточную энергию Гиббса  $G^E$ . Вклады отдельных групп  $k$  в  $G^E$  рассчитывают по характеристикам их объема  $R_k$ , поверхности  $Q_k$  и эмпирическим параметрам взаимодействия с другими группами  $m$  —  $a_{km}$ , которые определяют на основании экспериментальных данных. Тем не менее расчеты методом UNIFAC вследствие трудоемкости мало пригодны для прогнозирования свойств систем, круг которых заранее не ограничен исходя из других соображений. Кроме того, сопоставление экспериментальных и расчетных величин коэффициентов активности  $\gamma$  компонентов в фенолсодержащих системах показывает их неравномерное расхождение, увеличивающееся при возрастании неидеальности системы, что требует дополнительной проверки обоих методов (экспериментального и расчетного) получения  $\gamma$ . Одним из возможных способов такой проверки является доказательство наличия (или отсутствия) взаимосвязи  $\gamma$  с характеристиками чистых соединений, взаимосвязь которых с термодинамическими величинами (в данном случае с  $G^E$ ) твердо установлена заранее.

Основная цель настоящей работы — установление взаимосвязи коэффициентов активности, рассчитанных методом UNIFAC, с характеристиками чистых компонентов растворов, содержащих фенолы.

### Расчеты коэффициентов активности

Методом UNIFAC были рассчитаны предельные коэффициенты активности набора органических соединений  $i$  в ряде характерных представителей сланцевых фенолов  $j$  —  $\gamma_{i(j)}^\infty$  и предельные коэффициенты активности  $j$  в  $i$  —  $\gamma_{j(i)}^\infty$ . В набор соединений  $i$  входили представители основных групповых компонентов сланцевой смолы (углеводороды

различного строения, кетоны, простые эфиры), а также некоторые другие соединения, применяемые в технологии обработки смолы и фенолов (спирты, диизопропиловый эфир, бутилацетат, вода и др.). Значения  $\gamma_{i(j)}^\infty$  в некоторых таких системах ранее определены экспериментальным путем и опубликованы в [5—10].

Расчеты  $\gamma^\infty$  при 298,15 К проводили с использованием параметров  $R_k$ ,  $Q_k$  и  $a_{km}$  атомных групп, взятых из [3]. В целях максимально-го сближения экспериментальных и расчетных условий вычисления  $\gamma^\infty$  проводили при концентрации растворенного вещества, равной  $2 \cdot 10^{-4}$  мол. долей, что приблизительно соответствует концентрации в газохроматографической колонке при экспериментальном определении  $\gamma^\infty$ . Естественно, что такая концентрация без особой погрешности может трактоваться как бесконечное разбавление.

### Взаимосвязь между $\ln \gamma^\infty$ и характеристиками растворенных соединений

Ранее было неоднократно (напр., [11, 12]) показано, что существует количественная взаимосвязь между свойствами растворов (в частности, константами скорости и равновесия химических реакций, спектральными характеристиками и др.) и физико-химическими характеристиками чистых растворенных соединений или растворителей. Оказалось [13, 14], что экспериментально определенные коэффициенты активности органических соединений в фенолах и их эфирах также удовлетворительно коррелируют с характеристиками растворенных соединений. В [15] установлена взаимосвязь предельных коэффициентов активности сложных эфиров и кетонов с характеристиками растворителей.

Во многих работах для нахождения корреляции между  $\ln \gamma^\infty$  и параметрами, характеризующими свойства соединений, использовано известное линейное полипараметрическое уравнение Коппеля-Пальма

$$\ln \gamma^\infty = b_0 + \sum_{p=1}^m b_p X_p \quad (1)$$

в которое, согласно [11], в качестве коррелирующих параметров  $X_p$  введены полярность  $Y$  ( $Y \equiv (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$ ), где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость), поляризуемость  $P$  ( $P \equiv (n^2 - 1) / (n^2 + 2)$ ), где  $n$  — показатель преломления  $n_D^{20}$ ), электрофильность  $E$  и нуклеофильность  $B$  ( $p$  — номер параметра,  $m$  — общее число параметров).

Для набора растворенных соединений  $i$  в данном растворителе  $j$  уравнение (1) принимает вид

$$\ln \gamma_{i(j)}^\infty = b_{0j} + b_{1j} Y_i + b_{2j} P_i + b_{3j} E_i + b_{4j} B_i \quad (2)$$

для данного соединения  $j$  в наборе различных растворителей  $i$  — вид

$$\ln \gamma_{j(i)}^\infty = b'_{0j} + b'_{1j} Y_i + b'_{2j} P_i + b'_{3j} E_i + b'_{4j} B_i \quad (3)$$

где индексы  $i$  и  $j$  относятся соответственно к изменяющемуся и не изменяющемуся в данной серии соединению.

Расчеты для коррелирования  $\ln \gamma^\infty$  по уравнениям (2) и (3) проводили с использованием величин  $Y$ ,  $P$ ,  $E$  и  $B$  для компонентов  $i$  (всего

28 соединений), взятых в основном из [11, 16, 17] (табл. 1). Коррелированы данные  $\ln \gamma^\infty$  в системах, содержащих в качестве фенольных компонентов  $i$  следующие производные оксibenзола (фенола) и диоксибензола (резорцина): метил-, диметил-, этил-, пропил- и метилэтил-фенол (-резорцин). Оказалось, что между  $\ln \gamma^\infty$  и характеристиками соединений  $i$  действительно можно обнаружить линейную взаимосвязь, но ее нельзя считать количественно сильной. Как правило, для  $\ln \gamma_{i(i)}^\infty$  коэффициент корреляции  $r$  находится в пределах 0,75—0,86, стандартное отклонение  $s$  — в пределах 0,61—0,89 (что составляет около 17,5% от интервала варьирования), для величин  $\ln \gamma_{i(i)}^\infty$  — соответственно 0,80—0,84 и 1,40—2,45 (около 15,5% от интервала варьирования).

Таблица 1

Характеристики исследованных соединений  $i$   
(данные [11, 16, 17])

Соединение	$Y$	$P$	$E/10$	$B/100$
Гексан	0,1862	0,2288	0	0
Гептан	0,1906	0,2358	0	0
Циклогексан	0,2027	0,2563	0	0
Бензол	0,2306	0,2947	0,21	0,48
Толуол	0,2395	0,2926	0,13	0,58
<i>o</i> -Ксилол	0,2555	0,2968	0,13	0,68
<i>m</i> -Ксилол	0,2390	0,2927	0,13	0,68
<i>p</i> -Ксилол	0,2292	0,2920	0,13	0,68
Этилбензол	0,2424	0,2921	0,13	0,58
Кумол	0,2396	0,2898	0,13	0,56
<i>трет</i> -Бутилбензол	0,2396	0,2905	0,12	0,60
Тетрахлорметан	0,2261	0,2740	0	0
Хлороформ	0,3587	0,2520	0,328	0,14
Дихлорэтан	0,4309	0,2662	0,3	0,4
2-Хлор-2-метилпропан	0,4283	0,2347	0	0,64
Хлорбензол	0,3775	0,3048	0	0,38
Этиловый эфир	0,3449	0,2166	0	2,80
Пропиловый эфир	0,3072	0,2318	0	2,79
Изопропиловый эфир	0,3288	0,2241	0	2,93
Бутиловый эфир	0,2893	0,2407	0	2,85
Амиловый эфир	0,2813	0,2488	0	2,75
Анизол	0,3447	0,3012	0,14	1,55
Тетрагидрофуран	0,4049	0,2465	0	2,87
Ацетон	0,4646	0,2200	0,21	2,24
Бутанон	0,4605	0,2308	0,20	2,09
Ацетофенон	0,4581	0,3100	0,07	2,02
Этилацетат	0,3819	0,2275	0,16	1,81
Вода	0,4907	0,2057	2,18	1,56

Очень большие отклонения наблюдались в системах, содержащих в качестве компонентов  $i$  хлороформ, дихлорэтан, 2-хлор-2-метилпропан (трет-бутилхлорид) и этилацетат. Поэтому расчеты повторяли, исключив из набора  $i$  названные соединения. В результате явно улучшилась корреляция как величин  $\ln \gamma_{i(i)}^\infty$  ( $r$  0,94—0,96,  $s$  около 10% от интервала варьирования), так и  $\ln \gamma_{i(i)}^\infty$  ( $r$  0,93—0,95,  $s$  около 12,5% от интервала варьирования). При этом при переходе от одного фенола к другому коэффициенты регрессии ( $b_{0j}$ ,  $b_{1j}$ , ...) изменяются симбатно с изменением числа атомов углерода в алкильных заместителях ароматического ядра в молекуле фенола, а в некоторых случаях — по отдельности в ряду одноатомных и в ряду двухатомных фенолов — являются приблизительно постоянными.

Учет структуры фенола

Отмеченные закономерности в коэффициентах регрессии, рассчитанные по уравнениям (2) и (3), приводят к очевидному заключению

о возможности описания зависимости  $\ln \gamma^\infty$  для всего набора систем с помощью общего уравнения регрессии, в котором различия в свойствах данного фенола учитываются путем введения нескольких дополнительных членов. Такая корреляция проверялась на величинах  $\ln \gamma_{i(j)}^\infty$  (всего 240 значений). В качестве параметров, учитывающих структуру фенола, использовали количество атомных групп  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{OH}$  (соответственно  $N_{\text{CH}_3}$ ,  $N_{\text{CH}_2}$  и  $N_{\text{OH}}$ ) в заместителях ароматического ядра в молекуле фенола.

В принципе уравнение, описывающее результат взаимодействия двух компонентов раствора, должно включать не только члены первого порядка, но и члены, содержащие некоторые произведения характеристик обоих компонентов. Поэтому при расчетах сначала рассматривали полипараметрическое уравнение с полным набором возможных параметров. На следующих стадиях анализа из этого уравнения, содержащего все двойные произведения характеристик различных компонентов, исключали те параметры, введение которых улучшает корреляцию несущественно (коэффициенты которых мало достоверны).

Регрессионное уравнение для  $\ln \gamma_{i(j)}^\infty$  с полным набором параметров можно записать в общем виде

$$\ln \gamma_{i(j)}^\infty = \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^n b_{[q(m+1)+p]} X_{pi} Z_{qj}, \quad (4)$$

где  $b$  — коэффициент регрессии;  $X$  — параметры, учитывающие характеристики растворенных соединений  $i$ ;  $Z$  — параметры, учитывающие строение молекулы растворителей  $j$ ;  $p$  — номер параметра  $X$ ;  $m$  — общее число параметров  $X$  (в данном случае  $m=4$ );  $q$  — номер параметра  $Z$ ;  $n$  — общее число параметров  $Z$  (в данном случае  $n=3$ ).

Задавая  $X_0=1$ ,  $X_1=Y$ ,  $X_2=P$ ,  $X_3=E$ ,  $X_4=B$  и  $Z_0=1$ ,  $Z_1=N_{\text{CH}_3}$ ,  $Z_2=N_{\text{CH}_2}$ ,  $Z_3=(N_{\text{OH}}-1)^*$ , получим соответствие комбинаций параметров  $X_p Z_q$  и коэффициентов регрессии  $b_{[q(m+1)+p]}$  согласно табл. 2.

Таблица 2

Соответствие комбинаций параметров  $X_p Z_q$  и коэффициентов регрессии  $b_{[q(m+1)+p]}$

$p$	$X_p Z_q$	$b_{[q(m+1)+p]}$	$X_p Z_q$	$b_{[q(m+1)+p]}$
q = 0			q = 2	
0	1	$b_0$	$N_{\text{CH}_2}$	$b_{10}$
1	Y	$b_1$	YN $\text{CH}_2$	$b_{11}$
2	P	$b_2$	PN $\text{CH}_2$	$b_{12}$
3	E	$b_3$	EN $\text{CH}_2$	$b_{13}$
4	B	$b_4$	BN $\text{CH}_2$	$b_{14}$
q = 1			q = 3	
0	$N_{\text{CH}_3}$	$b_5$	$(N_{\text{OH}}-1)$	$b_{15}$
1	YN $\text{CH}_3$	$b_6$	Y $(N_{\text{OH}}-1)$	$b_{16}$
2	PN $\text{CH}_3$	$b_7$	P $(N_{\text{OH}}-1)$	$b_{17}$
3	EN $\text{CH}_3$	$b_8$	E $(N_{\text{OH}}-1)$	$b_{18}$
4	BN $\text{CH}_3$	$b_9$	B $(N_{\text{OH}}-1)$	$b_{19}$

\* При таком определении параметра  $Z_3$  для всех одноатомных фенолов  $(N_{\text{OH}}-1)=0$ , т. е. отсутствуют члены, содержащие этот параметр. Для всех двухатомных фенолов  $(N_{\text{OH}}-1)=1$ .

Анализ коэффициентов регрессии, рассчитанных для уравнения (4) (табл. 3), показывает, что достоверность многих из них (напр.,  $b_8$ ,  $b_9$ ,  $b_{13}$  и др.) очень низкая. Исключение связанных с ними входных параметров  $X_p Z_q$  не должно приводить к существенному ухудшению корреляции. Действительно, поочередное исключение всех параметров, для которых соотношение коэффициента регрессии и его стандартного отклонения  $s_b$  превышает критерий Стьюдента на уровне достоверности 0,95 ( $t_{0,95}$ ), практически не отразилось на коэффициенте множественной корреляции и стандартном отклонении величин  $\ln \gamma^\infty$ .

Таблица 3

Коэффициенты  $b_{[q(m+1)+p]}$  уравнения (4)

Коэффициент	$b \pm s_b$	Коэффициент	$b \pm s_b$
$b_0$	$3,299 \pm 0,346$	$b_{10}$	$-0,628 \pm 0,245$
$b_1$	$-8,215 \pm 0,540$	$b_{11}$	$0,530 \pm 0,385$
$b_2$	$-1,661 \pm 1,213$	$b_{12}$	$1,402 \pm 0,861$
$10b_3$	$0,884 \pm 0,097$	$100b_{13}$	$0,426 \pm 0,693$
$1000b_4$	$-0,388 \pm 0,477$	$1000b_{14}$	$0,212 \pm 0,339$
$b_5$	$-0,790 \pm 0,235$	$10b_{15}$	$0,448 \pm 0,329$
$b_6$	$1,597 \pm 0,368$	$b_{16}$	$-2,835 \pm 0,504$
$b_7$	$0,509 \pm 0,825$	$b_{17}$	$4,711 \pm 1,144$
$100b_8$	$0,107 \pm 0,664$	$10b_{18}$	$-0,312 \pm 0,090$
$1000b_9$	$-0,036 \pm 0,325$	$1000b_{19}$	$0,898 \pm 0,442$

Примечание. Коэффициент корреляции  $r=0,956$ , стандартное отклонение величин  $\ln \gamma^\infty$   $s=0,232$  (7,0% от общего интервала варьирования).

Путем такой обработки было установлено, что значимыми являются лишь входные параметры  $X_1$ ,  $X_3$ ,  $X_0 Z_1$ ,  $X_1 Z_1$ ,  $X_0 Z_2$ ,  $X_1 Z_2$ ,  $X_1 Z_3$ ,  $X_2 Z_3$ ,  $X_3 Z_3$  и  $X_4 Z_3$ . Для большинства из них соотношение  $|b| / s_b$  намного превышает  $t_{0,99}$  и лишь для параметров  $X_1 Z_2$  и  $X_4 Z_3$   $t_{0,99} > |b| / s_b > t_{0,95}$ .

После исключения всех незначимых параметров из уравнения (4) оно приобретает следующий вид (для простоты опущены индексы  $i$  и  $j$ ):

$$\begin{aligned} \ln \gamma^\infty = & b_0 + b_1 Y + b_3 E + b_5 N_{\text{CH}_1} + b_6 Y N_{\text{CH}_3} + \\ & + b_{10} N_{\text{CH}_2} + b_{11} Y N_{\text{CH}_2} + b_{16} Y (N_{\text{OH}} - 1) + \\ & + b_{17} P (N_{\text{OH}} - 1) + b_{18} E (N_{\text{OH}} - 1) + b_{19} B (N_{\text{OH}} - 1), \end{aligned} \quad (5)$$

где коэффициенты регрессии ( $b_0$ ,  $b_1$ , ...) имеют значения, приведенные в табл. 4.

Таблица 4

Коэффициенты  $b_{[q(m+1)+p]}$  уравнения (5)

Коэффициент	$b \pm s_b$	Коэффициент	$b \pm s_b$
$b_0$	$2,879 \pm 0,109$	$b_{10}$	$-0,253 \pm 0,077$
$b_1$	$-8,472 \pm 0,354$	$b_{11}$	$0,622 \pm 0,243$
$10b_3$	$0,947 \pm 0,054$	$b_{16}$	$-2,530 \pm 0,424$
$b_5$	$-0,638 \pm 0,074$	$b_{17}$	$4,667 \pm 0,380$
$b_6$	$1,526 \pm 0,233$	$10b_{18}$	$-0,330 \pm 0,084$
		$1000b_{19}$	$0,630 \pm 0,294$

Примечание. Коэффициент корреляции  $r=0,955$ , стандартное отклонение величин  $\ln \gamma^\infty$   $s=0,230$  (7,0% от общего интервала варьирования).

Анализ парных коэффициентов корреляции между отдельными входными параметрами, содержащимися в уравнении (5), показал наличие сильной связи между  $X_0Z_1$  и  $X_1Z_1$ , а также между  $X_0Z_2$  и  $X_1Z_2$ . В принципе это представляется вполне логичным (параметры  $Z_q$  могут иметь только дискретные значения 0, 1, ...), но с чисто математической точки зрения такое явление указывает на возможность использования вместо двух взаимно связанных входных параметров только одного из них. Однако расчеты, проведенные с поочередным исключением одного из связанных параметров, показали, что такое исключение сопровождается явным уменьшением  $r$  и увеличением  $s$ .

Следует также отметить, что величины  $\ln \gamma^\infty$  в незамещенном диоксибензоле описываются уравнениями (4) или (5) намного хуже, чем в других фенолах.

Нетрудно убедиться, что если в уравнение (4) включить только члены с  $p=0$ ,  $q \geq 0$  и  $p \geq 0$ ,  $q=0$ , то получится линейное полипараметрическое уравнение, не содержащее членов второго порядка (с произведением параметров). Попытка корреляции величин  $\gamma_{i(j)}^\infty$  по этому частному случаю уравнения (4) показала его явную несостоятельность. Такое явление представляется нам вполне естественным, так как в величинах  $\ln \gamma^\infty$  должны отражаться не только свойства молекул отдельных компонентов, но и результат их взаимодействия в растворе.

Итак, предельные коэффициенты активности органических соединений в фенолах  $\gamma_{i(j)}^\infty$ , рассчитанные методом UNIFAC, количественно взаимосвязаны как с физико-химическими характеристиками растворенных соединений, так и со структурой растворителя. Как правило, в регрессионное уравнение входят члены, содержащие произведения характеристик обоих компонентов.

Коэффициенты уравнения (5) могут быть использованы для приблизительного прогнозирования коэффициентов активности широкого набора соединений в алкилфенолах. Аналогичная зависимость, но с намного большей ошибкой, может быть получена также для коэффициентов активности фенолов в растворителях различного характера  $\gamma_{i(j)}^\infty$ .

## Выводы

1. Предложена общая форма регрессионного уравнения, связывающего предельные коэффициенты активности растворенных соединений с их физико-химическими характеристиками и структурой растворителя.
2. Показано, что предельные коэффициенты активности органических соединений в фенолах, рассчитанные методом UNIFAC, удовлетворительно описываются с помощью частного уравнения, включающего в качестве коррелирующих параметров полярность, поляризуемость, электрофильность и нуклеофильность растворенного соединения, а также количество атомных групп  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{OH}$  в заместителях ароматического ядра в молекуле фенола. Уравнение включает также члены, содержащие произведение характеристик обоих компонентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Fredenslund A., Jones R. L., Prausnitz J. M.* Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. — *AIChEJ*, 1975, **21**, N 6, p. 1086—1099.
2. *Rasmussen P., Michelson M. L., Fredenslund A., Prausnitz J. M.* Computerised design of multicomponent distillation columns using the UNIFAC group-contribution method of calculation of activity coefficients. — In: *World Congr. Chem. Engineering*, Amsterdam, Holland, 1976.
3. *Skjold-Jorgensen S., Kolbe B., Gmehling J., Rasmussen P.* Vapor—liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. — *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1979, **18**, N 4, p. 714—722.
4. *Macedo E. A., Weidlich U., Rasmussen P., Gmehling J.* Vapor—liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension 3. — *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1983, **22**, N 4, p. 676—678.
5. *Арро М. А.* Избыточные термодинамические функции смешения органических растворителей с 1,3-диметоксибензолом. — *Тр. / Таллин. политех. ин-т*, 1981, № 509, с. 59—66.
6. *Мельдер Л. И., Метлицкая О. Ф.* Определение коэффициентов активности органических растворителей в одноатомных фенолах. — *Тр. / Таллин. политех. ин-т*, 1983, № 543, с. 3—12.
7. *Арро М. А.* Избыточные термодинамические функции смешения органических соединений с 3,5-диметокситолуолом. — *Тр. / Таллин. политех. ин-т*, 1983, № 543, с. 19—24.
8. *Арро М. А.* Избыточные термодинамические функции смешения органических соединений с резорцином и 5-метилрезорцином. — *Тр. / Таллин. политех. ин-т*, 1983, № 543, с. 25—34.
9. *Метлицкая О. Ф., Якимова Е. Е.* Парциальные избыточные функции органических соединений в бутилфенолах. — *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 1984, **27**, вып. 6, с. 738—739.
10. *Мельдер Л. И., Метлицкая О. Ф.* Предельные коэффициенты активности органических соединений в некоторых фенолах, кетонах и эфирах. — *Ж. прикл. химии*, 1985, **58**, № 8, с. 1928—1930.
11. *Koppel I. A., Palm V. A.* The influence of the solvent on organic reactivity. — In: *Adv. Linear Free Energy Relationships*; Ch. 5. London; New-York, 1972, p. 203—280.
12. *Коппель И. А., Пальм В. А.* Общее уравнение для учета сольватационных эффектов. — *Реакц. способн. орган. соедин. (Тарту)*, 1971, **8**, вып. 1 (27), с. 291—295.
13. *Мельдер Л., Метлицкая О.* Корреляция предельных коэффициентов активности неэлектролитов с их свойствами. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1985, **34**, № 3, с. 196—200.
14. *Мельдер Л., Метлицкая О., Тамвелиус Х.* Взаимосвязь физико-химических характеристик органических соединений с их термодинамическими коэффициентами активности в фенолах. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1986, **34**, № 4, с. 305—306.
15. *Макитра Р. Г., Мельдер Л. И., Пириг Я. Н., Эббер А. В.* Корреляция предельных коэффициентов активности сложных эфиров и кетонов с характеристиками растворителей. — *Укр. хим. журнал*, 1983, **49**, № 4, с. 367—372.
16. *Коппель И. А., Паю А. И.* Параметры общей основности растворителей. — *Реакц. способн. орган. соедин. (Тарту)*, 1974, **11**, вып. 1 (39), с. 121—138.
17. *Коппель И. А., Паю А. И.* Расширенная шкала параметров электрофильности растворителей. — *Реакц. способн. орган. соедин. (Тарту)*, 1974, **11**, вып. 1 (39), с. 139—143.

Представил К. Э. Уров

Поступила в редакцию  
21. 05. 1985

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР  
г. Таллин

RELATIONSHIP BETWEEN LIMITING ACTIVITY COEFFICIENTS  
OF ORGANIC SOLUTES  
AND THEIR PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS  
AND SOLVENT STRUCTURE

A general form of the regression equation which connects the limiting activity coefficient  $\gamma_{i(0)}^\infty$  of organic solutes with their physico-chemical parameters and the structure of a solvent is given. For the compound  $i$  in the solvent  $j$

$$\ln \gamma_{i(0)}^\infty = \sum_{p=0}^m \sum_{q=0}^n b_{[q(m+1)+p]} X_p Z_q$$

where  $b$  is the regression coefficient,  $X$  are parameters of solutes  $i$ ,  $Z$  are parameters characterizing the structure of molecules of solvents  $j$ ,  $p$  is the number of the parameter  $X$ ,  $m$  is the total number of parameters  $X$  ( $X_0 \equiv 1$ ),  $q$  is the number of the parameter  $Z$  and  $n$  is the total number of parameters  $Z$  ( $Z_0 \equiv 1$ ).

The limiting activity coefficients of organic solutes in phenols calculated by the UNIFAC method correlate well with such parameters of a solute, as polarity  $Y$ , polarizability  $P$ , electrophilicity  $E$  and nucleophilicity  $B$ , as well as with the number of atomic groups  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$  and  $-\text{OH}$  (correspondingly  $N_{\text{CH}_3}$ ,  $N_{\text{CH}_2}$  and  $N_{\text{OH}}$ ) in substituents of the aromatic nucleus of the phenol molecule. The respective regression equation is as follows:

$$\ln \gamma_{i(0)}^\infty = b_0 + b_1 Y + b_3 E + b_5 N_{\text{CH}_3} + b_6 Y N_{\text{CH}_3} + b_{10} N_{\text{CH}_2} + b_{11} Y N_{\text{CH}_2} + \\ + b_{16} Y (N_{\text{OH}} - 1) + b_{17} P (N_{\text{OH}} - 1) + b_{18} E (N_{\text{OH}} - 1) + b_{19} B (N_{\text{OH}} - 1).$$

Academy of Sciences of the Estonian SSR,  
Institute of Chemistry  
Tallinn