

Л. МЕЛЬДЕР, О. МЕТЛИЦКАЯ, Х. ТАМВЕЛИУС

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ
КОЭФФИЦИЕНТАМИ АКТИВНОСТИ В ФЕНОЛАХ**

L. MÖLDER, O. METLITSKAJA, H. TAMVELIUS. ORGAANILISTE ÜHENDITE FÜSIKALIS-KEEMILISTE PARAMEETRITE SEOS NENDE TERMODÜNAAMILISTE AKTIIVSUSTEGU-RITEGA FENOOLIDES

L. MÖLDER, O. METLITSKAYA, H. TAMVELIUS. RELATIONSHIP BETWEEN PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS OF ORGANIC SOLUTES AND THEIR ACTIVITY COEFFICIENTS IN PHENOLS

(Представил О. Эйзен)

В [1] нами было показано существование явной взаимосвязи экспериментальных коэффициентов активности (γ^∞) органических соединений в одно- и двухатомных фенолах и их эфирах с характеристиками чистых растворенных соединений. При этом использовали известное полипараметрическое линейное уравнение, предложенное в [2] для коррелирующей констант скорости и равновесия химических реакций и включающее в качестве коррелирующих параметров полярность $Y (Y \equiv (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1))$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость), поляризуемость $P (P \equiv (n^2 - 1)/(n^2 + 2))$, где n — показатель преломления), электрофильность E и нуклеофильность B . Это уравнение ((5.23) в [2]) ранее неоднократно и успешно использовалось также для описания взаимосвязи коэффициентов активности и распределения с характеристиками чистых органических соединений. Однако полученные при этом коэффициенты регрессии действительны только в том случае, если рассматривают набор растворенных соединений в данном растворителе или данное растворенное вещество в наборе растворителей.

В настоящей работе показывается, что в растворителях одного гомологического ряда (алкилпроизводных фенола) взаимосвязь $\ln \gamma^\infty$ с характеристиками чистых растворенных соединений можно удовлетворительно описывать с помощью одного набора коэффициентов регрессии, общего для всех растворителей. Такой подход обоснован относительной близостью коэффициентов регрессии, полученных для зависимости $\ln \gamma^\infty$ растворенных соединений в отдельных фенолах.

Действительно, обработка экспериментальных данных $\ln \gamma^\infty$ органических соединений (приведены в [1]) в 2-пропил-, 4-пропил-, 2-вторбутил-, 4-бутил-, 4-вторбутил-, 2,4-ди-трет-бутил- и 4-амилфенолах (всего 101 значение γ^∞) показала, что в любом феноле

$$\ln \gamma_i^\infty = b_0 + b_1 Y + b_2 P + b_3 E + b_4 B + \pi_i \quad (1)$$

где коэффициенты регрессии b_0, b_1, \dots являются общими для всех названных фенолов, а член π_i эмпирически учитывает различия в свойствах растворителей и стандарта, для которого $\pi_i = 0$.

Приняв в качестве стандарта 4-бутилфенол, получили: $b_0 = 1,914 \pm 0,597$, $b_1 = 0,302 \pm 0,574$, $b_2 = -2,704 \pm 2,224$, $b_3 = -0,0582 \pm 0,0152$, $b_4 = -0,0141 \pm 0,0007$ (коэффициент корреляции $r = 0,951$, стандартное отклонение величин $\ln \gamma_i^\infty$ $s_i = 0,490$, $s, \% = 9,80^*$).

* $s, \% = 100s/\Delta \ln \gamma_i^\infty$, где $\Delta \ln \gamma_i^\infty$ — диапазон изменения $\ln \gamma_i^\infty$.

Поскольку стандартные отклонения коэффициентов регрессии (s_b) b_1 и b_2 по сравнению с отклонениями величин самих коэффициентов высоки (т. е. коэффициенты регрессии b_1 и b_2 мало достоверны), были проведены аналогичные расчеты с исключением одного или обоих входных параметров Y и P . Результаты расчетов показали, что хотя $\ln \gamma_i^\infty$ в принципе должен зависеть от всех четырех параметров (Y и P учитывают различие неспецифических сил между одинаковыми и различными молекулами в растворе), в рассматриваемых системах влияние Y и P на избыточную энергию Гиббса является несущественным, и

$$\ln \gamma_i^\infty = b_0 + b_3 E + b_4 B + \pi_i, \quad (2)$$

где $b_0 = 1,283 \pm 0,131$, $b_3 = -0,0552 \pm 0,0141$, $b_4 = 0,0136 \pm 0,0005$ ($r = 0,950$, $s = 0,489$, $s, \% = 9,78$).

Величины π_i , r_i и s_i , полученные по обоим вариантам регрессионного уравнения для отдельных фенолов, представлены в таблице.

Включение данных о $\ln \gamma_i^\infty$ в двух алкоксипроизводных фенола (гваяколе, 2,6-диметоксифеноле) значительно ухудшает корреляцию, что, несомненно, указывает на ограниченность применения изложенного подхода и на необходимость более дифференцированного учета свойств растворителей, чем в настоящем сообщении. Тем не менее включение дополнительных параметров на основании имеющегося относительно небольшого экспериментального материала явно не оправдано.

Авторы считают, что полученные коэффициенты регрессии уравнений (1) и (2) могут быть использованы для приблизительной оценки γ^∞ неэлектролитов в алкилфенолах, если в данном феноле имеется хотя бы одно достоверное значение γ^∞ .

π_i , r_i и s_i для отдельных фенолов

Фенол	Уравнение (1)			Уравнение (2)		
	100 π_i	r_i	s_i	100 π_i	r_i	s_i
2-Пропилфенол *	-3,67	0,956	0,411	-1,11	0,944	0,392
4-Пропилфенол *	7,20	0,958	0,423	9,77	0,948	0,400
2-втор-Бутилфенол	-7,08	0,959	0,580	-6,59	0,959	0,534
4-Бутилфенол	0,0	0,952	0,599	0,0	0,952	0,553
4-втор-Бутилфенол	18,96	0,947	0,667	18,96	0,948	0,601
2,4-ди-трет-Бутилфенол	-28,57	0,944	0,573	-27,81	0,944	0,532
4-Амилфенол	-4,08	0,948	0,576	-4,08	0,947	0,532

* $\Delta \ln \gamma^\infty$ около 1,4; в остальных фенолах около 4,6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельдер Л., Метлицкая О. Корреляция предельных коэффициентов активности неэлектролитов с их свойствами. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 3, 196—200.
2. Koppel, I. A., Palm, V. A. The influence of the solvent on organic reactivity. — In: Advances in Linear Free Energy Relationships, 5. London, New York, 1972, 203—280.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/II 1985

Таллинский политехнический институт