

Л. МЭЛДЕР, АЙМЕ СУУРПЕРЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИИ ФЕНОЛОВ В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

СООБЩЕНИЕ I

Введение

Растворы органических полярных соединений, молекулы которых способны взаимодействовать друг с другом посредством образования водородной связи, имеют значение не только с точки зрения составления общей модели органических растворов, но играют важную роль и в различных технологических приложениях. Особое место занимают смеси, содержащие в качестве полярного составляющего фенолы. К подобным системам относятся, например, пирогенные смолы, получаемые при переработке твердых топлив, нефтяные фракции при фенольной очистке и др.

В зависимости от природы остальных компонентов раствора гидроксильные группы фенолов и спиртов при образовании водородной связи могут быть как донором, так и акцептором протона. В неполярных растворителях, не взаимодействующих с растворенным веществом, без присутствия других полярных молекул гидроксильные группы взаимодействуют между собой, образуя ассоциаты*, состоящие из различного числа одинаковых молекул.

Склонность фенолов к образованию водородной связи исследована многими авторами и различными методами (см. напр. [1]). Имеющиеся в литературе данные, однако, недостаточны для составления приемлемой модели даже для простейшего раствора, в котором одновременно в равновесии присутствуют ассоциаты и молекулярные соединения. Прежде всего это обусловлено недостаточно полными сведениями о закономерностях ассоциации фенолов. Нет единого мнения даже о схеме ассоциации и структуре образующихся агрегатов. Большинство авторов [2–13] рассматривает ассоциацию фенолов и спиртов как равновесный процесс, в котором могут образоваться «полимеры» с любым числом исходных молекул. Предлагаются также модели на основе равновесия мономер — тример [14, 15], мономер — тетрамер [14, 16] или мономер — димер — тетрамер [17]. Распространено мнение, что димеры фенолов и спиртов имеют циклическую структуру с двумя водородными связями, а высшие полимеры являются линейными [4, 9–12, 18, 19]. Почти так же часто встре-

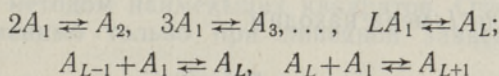
* В настоящей работе ассоциатом названы молекулярные агрегаты, образующиеся посредством водородной связи из одинаковых молекул. Агрегаты, состоящие из молекул различных веществ, названы молекулярными соединениями (комплексами).

чаются предположения о присутствии линейных димеров с одной связью [5, 8, 20–23]. Предлагаются также модели, где наряду с линейными димерами и тримерами присутствуют циклические тетрамеры и высшие ассоциаты [7, 24]. В последние годы опубликованы работы, в которых рассматривается равновесие между линейными и циклическими димерами [25, 26, 27], тримерами [26] и тетрамерами [17].

Расчет констант ассоциации

Образование водородной связи в растворе представляет собой равновесный процесс. В отношении к нему применимы все уравнения термодинамики растворов. Вследствие этого изучение количественных закономерностей ассоциации фактически сводится к определению констант равновесия различных ассоциатов, хотя неоднократно делались попытки вычисления и термодинамических функций водородной связи независимо от констант равновесия, например, из калориметрических данных [12, 28]. Как правило, в любом случае экспериментальные данные дают возможность для непосредственного определения зависимости между стехиометрической концентрацией ассоциирующегося вещества (Q) и концентрацией мономера (n_1) (спектроскопические измерения) или зависимости между Q и фактической молярной концентрацией (N) (криоскопия, эбуллиоскопия, распределение между фазами, измерение диэлектрической постоянной и дипольного момента, равновесие пар — жидкость и др.). Дальнейшая обработка данных зависит от соображений о строении и свойствах изучаемой системы, а также от вида полученной экспериментальной зависимости.

В общем случае равновесие при ассоциации можно описать при помощи следующих реакций:



с константами равновесия соответственно:

$$K_{12} = \frac{n_2}{(n_1)^2}, \quad K_{13} = \frac{n_3}{(n_1)^3}, \dots, \quad K_{1L} = \frac{n_L}{(n_1)^L};$$

$$K_{(L-1)L} = \frac{n_L}{n_1 \cdot n_{L-1}}, \quad K_{L(L+1)} = \frac{n_{L+1}}{n_L \cdot n_1},$$

где L — число исходных молекул в ассоциате, n_L — концентрация ассоциата A_L .

Общая (стехиометрическая) концентрация ассоциирующегося вещества может быть написана в виде

$$Q = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots + Ln_L + \dots = \sum_{L=1}^{L=k} LK_{1L}(n_1)^L \quad (1)$$

и фактическая концентрация

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_L + \dots = \sum_{L=1}^{L=k} K_{1L}(n_1)^L, \quad (2)$$

где k — число исходных молекул в ассоциате с наибольшим L .

При дифференцировании уравнения (2) после преобразований получим фактор ассоциации f (соотношение Q и N), связывающий N и n_1

$$\bar{f} = \frac{Q}{N} = \frac{n_1 dN}{N dn_1} = \frac{d \ln N}{d \ln n_1}. \quad (3)$$

В настоящей работе сделана попытка определить общий тип ассоциации фенолов в неполярных растворителях путем обработки данных эбуллиоскопических измерений, полученных в виде зависимости между N и Q , с учетом следующих возможных схем ассоциации: 1) может образовываться только один ассоциат определенного состава (димер, тример и т. д.); 2) могут образовываться ассоциаты с любым числом исходных молекул (цепочечная ассоциация), но константы равновесия при присоединении мономера к цепи в каждой ступени равны ($K_{12} = K_{23} \dots = K_{(L-1)L} = \dots$); 3) могут образовываться ассоциаты с любым числом исходных молекул, но константы равновесия при присоединении мономера к цепи в разных ступенях неодинаковы.

Образование одного ассоциата определенного состава. В случае образования димера

$$\begin{aligned} Q &= n_1 + 2n_2 = n_1 + 2K_{12}(n_1)^2, \\ N &= n_1 + n_2 = n_1 + K_{12}(n_1)^2. \end{aligned}$$

Учитывая, что

$$\frac{Q}{N} = \bar{f},$$

после преобразования получаем

$$n_1 = \frac{Q(2-\bar{f})}{\bar{f}} \quad \text{и} \quad (4)$$

$$K_{12} = \frac{\bar{f}(\bar{f}-1)}{Q(2-\bar{f})^2}. \quad (5)$$

Аналогично для L -мера находим

$$n_1 = \frac{Q(L-\bar{f})}{(L-1)\bar{f}} \quad \text{и} \quad (6)$$

$$K_{1L} = \left[\frac{\bar{f}(L-1)}{Q} \right]^{L-1} \cdot \frac{\bar{f}-1}{(L-\bar{f})^L}. \quad (7)$$

Цепочечная ассоциация при постоянстве константы равновесия для реакции присоединения мономера к цепи. В данном случае

$$K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots = K_{(L-1)L} = \dots \quad (8)$$

$$K_{1L} = K_{12} K_{23} K_{34} \dots K_{(L-1)L} = (K_{12})^{L-1}. \quad (9)$$

При $L = \infty$

$$Q = n_1 + 2K_{12}(n_1)^2 + 3K_{12}^2(n_1)^3 + \dots = \frac{n_1}{(1-K_{12}n_1)^2} \quad (10)$$

и

$$N = n_1 + K_{12}(n_1)^2 + K_{12}^2(n_1)^3 + \dots = \frac{n_1}{1-K_{12}n_1}. \quad (11)$$

Следовательно,

$$\bar{f} = \frac{1}{1-K_{12}n_1},$$

$$n_1 = \frac{Q}{\bar{f}^2},$$

$$K_{12} = \frac{\bar{f}(\bar{f}-1)}{Q} \quad \text{и} \quad (12)$$

$$K_{1L} = \left[\frac{\bar{f}(\bar{f}-1)}{Q} \right]^{L-1}. \quad (13)$$

Цепочечная ассоциация при непостоянстве константы равновесия для реакции присоединения мономера к цепи. При непостоянстве константы равновесия для реакции присоединения мономера к цепи методы расчета, основанные на последовательном приближении (напр., метод Дункена [29, 30]), слишком громоздки и недостаточно надежны. Поэтому в данной работе в случае неприменимости формул (7) или (12) и (13) зависимость между \bar{f} , Q и N выражалась в виде несложного линейного эмпирического уравнения

$$\bar{f} = 1 + \alpha Q + \beta N, \quad (14)$$

содержащего эмпирические числовые коэффициенты α и β (не зависящие от \bar{f} , Q и N) и описывающего с достаточной точностью экспериментальные данные. Такой подход был предложен Е. Н. Лассетром [2] и использован также Н. Е. Уайтом и М. Килпатриком [31] для установления структуры бензольных растворов амидов по данным криоскопии.

Поскольку

$$\frac{\bar{f}(\bar{f}-1)}{Q} = \alpha \bar{f} + \beta \quad (\text{из уравнения 14}),$$

то коэффициенты α и β могут быть легко определены из опытных данных измерения \bar{f} методом наименьших квадратов. Очевидно, что уравнение (14) применимо только при линейной зависимости $\bar{f}(\bar{f}-1)/Q$ от \bar{f} .

Из (3) и (14) получаем дифференциальное уравнение, связывающее N , n_1 , α и β :

$$\frac{(1-\alpha N)dN}{(1+\beta N)N} - \frac{dn_1}{n_1} = 0. \quad (15)$$

При разложении решения уравнения (15)

$$N = n_1 (\beta N + 1)^{\frac{\alpha + \beta}{\beta}}$$

в степенный ряд Маклорена по n_1 получаем

$$N = \sum_{L=1}^{L=\infty} \frac{(n_1)^L}{L!} \prod_{q=0}^{L-2} [\alpha L + \beta(L-q)] \quad \text{и} \quad (16)$$

$$K_{1L} = \frac{1}{L!} \prod_{q=0}^{L-2} [\alpha L + \beta(L-q)].$$

В частном случае при $\beta=0$

$$K_{1L} = \frac{(\alpha L)^{L-1}}{L!}, \quad (17)$$

при $\alpha=0$

$$K_{1L} = \beta^{L-1} \quad \text{и} \quad (18)$$

$$\beta = K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots = K_{(L-1)L} = \dots = \frac{f(f-1)}{Q}. \quad (19)$$

Очевидно, что частный случай уравнения (14) при $\alpha=0$ соответствует цепочечной ассоциации, при которой константы равновесия для реакции присоединения мономера к цепи в каждой ступени одинаковы (схема 2).

Закономерности ассоциации фенолов

Обработка экспериментальных данных эбуллиоскопических измерений на ЭВМ показала, что в растворителях, в которых образование водородной связи между растворителем и растворенным фенолом исключается (*n*-гексан, циклогексан, гексен-1, *n*-гептан, четыреххлористый углерод), зависимость между Q и N явно не подчиняется схемам ассоциации с предположением образования только одного ассоциата

Константы ассоциации 4-метилфенола в циклогексане при температуре 81,3° С
 $\alpha=1,67$, $\beta=-0,60$

Число исходных молекул в ассоциате (L)	$K_{(L-1)L}$	K_{1L}
2	1,07	1,07
3	1,90	2,02
4	2,34	4,72
5	2,60	12,3
6	2,76	34,0
7	2,90	98,8
8	3,00	296
9	3,08	911
10	3,10	2820

определенного состава или цепочечной ассоциации с одинаковой константой равновесия для реакции присоединения мономера к цепи во всех ступенях, но хорошо описывается уравнением (14). Как правило, для всех изученных систем при любой температуре $\alpha > 0$ и $K_{12} < K_{23} < K_{34} < \dots < K_{(L-1)L} < \dots$, что соответствует цепочечной ассоциации, при которой мономер предпочтительно присоединяется к высшим «полимерам». Обычно увеличение значений $K_{(L-1)L}$ с повышением L происходит монотонно (табл. 1).

Таблица 2

Распределение 4-метилфенола между ассоциатами с различным числом исходных молекул при 81,3°, % от общего

Число исходных молекул в ассоциате (L)	$Q=0,05$ моль/л	$Q=0,20$ моль/л	$Q=0,50$ моль/л
1	90,0	67,5	42,4
2	8,64	19,5	19,2
3	1,10	7,45	11,5
4	0,15	3,14	7,62
5	0,02	1,38	5,26
6	—	0,62	3,70
7	—	0,23	2,66
8	—	0,13	1,92
9	—	0,06	1,41
10	—	0,03	1,03

В табл. 2 в качестве примера приводится распределение молекул 4-метилфенола между наиболее распространенными ассоциативными

формами. Оно показывает, что общая доля молекул фенола, связанных в ассоциаты, значительна уже при небольших концентрациях и сравнительно высокой температуре. При этом наиболее распространенными формами являются ди-, три- и тетрамеры. Несмотря на быстрое увеличение K_{IL} с возрастанием L , доля высших ассоциатов в области концентраций, где проводились измерения (0,05—0,60 моль/л), незначительна. Поэтому расчет констант равновесия для высших ассоциатов по α и β , полученным в сравнительно разбавленных растворах, а также экстраполяция на концентрированные смеси, где доля высших ассоциатов существенна, дают сравнительно малодостоверные результаты. Однако они дают основание для оценки общей склонности (количественно характеризующейся коэффициентом α) мономера присоединяться преимущественно к высшим ассоциатам.

Выводы

1. Приводится математическая зависимость для расчета констант ассоциации из экспериментальных данных, связывающих общую (стехиометрическую) концентрацию Q и фактическую концентрацию N ассоциирующегося вещества, при следующих схемах ассоциации: 1) образование только одного ассоциата определенного состава; 2) цепочечная ассоциация при постоянстве константы равновесия для реакции присоединения мономера к цепи; 3) цепочечная ассоциация при непостоянстве константы равновесия для реакции присоединения мономера к цепи.

2. Установлено, что в неполярных растворителях ассоциация одноатомных фенолов протекает по цепочечной схеме, при которой мономер предпочтительно присоединяется к высшим «полимерам» ($K_{12} < K_{23} < \dots < K_{(L-1)L} < \dots$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О., Водородная связь, М., 1964.
2. Lassetire E. N., J. Am. Chem. Soc., **59**, 1383 (1937).
3. Kempter H., Mecke R., Z. Phys. Chem., **46B**, 229 (1940).
4. Wulf O. R., Jones E. J., J. Chem. Phys., **8**, 745 (1940).
5. Davison J. A., J. Am. Chem. Soc., **67**, 228 (1945).
6. Coggeshall N. D., Saier E. L., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5414 (1951).
7. Coburn W. C., Grunwald E., J. Am. Chem. Soc., **80**, 1318 (1958).
8. Davies J., Pitzer K., Rao C., J. Phys. Chem., **64**, 1744 (1960).
9. Ito M., J. Molec. Spectr., **4**, 125 (1960).
10. Maguire M. M., West R., Spectrochim. Acta, **17**, 369 (1961).
11. Dunken H., Fritzsche H., Spectrochim. Acta, **20**, 785 (1964).
12. Van Ness H. C., Van Winkle J., Richtol J., Richtol H. H., Hollinger H. B., J. Phys. Chem., **71**, 1483 (1967).
13. Stokes R. H., Austr. J. Chem., **21**, 1343 (1968).
14. Sounders M., Hyne J. B., J. Chem. Phys., **29**, 1319 (1958).
15. Griffiths V. S., Socrates G., J. Molec. Spectr., **21**, 302 (1966).
16. Fletcher A. N., Heller C. A., J. Phys. Chem., **71**, 3742 (1967).
17. Inskeep R. G., Kelliher J. M., McMahon P. E., Somers B. G., J. Chem. Phys., **28**, 1033 (1958).
18. Liddel U., Becker E. D., Spectrochim. Acta, **10**, 70 (1957).
19. Becker E. D., Liddel U., Shoolery J. N., J. Molec. Spectr., **2**, 1 (1958).
20. Lassetire E. N., Dickinson R. M., J. Am. Chem. Soc., **61**, 54 (1939).
21. Huggins C. M., Pimentel G. C., Shoolery J. N., J. Phys. Chem., **60**, 1311 (1956).
22. Raczky L., Constant E., Leburn A., J. chim. phys., **64**, 1180 (1967).
23. Smith F. A., Creitz E. C., J. Res. Natl. Bur. Standards, **46**, 145 (1951).
24. Ibbitson D. A., Moore L. F., J. Chem. Soc., B, 76 (1967).

25. Bellamy L. J., Lake R. F., Pace R. J., Spectrochim. Acta, **19**, 443 (1963).
26. Malecki J., J. Chem. Phys., **43**, 1351 (1965).
27. Masschelein W., Spectrochim. Acta, **18**, 1557 (1962).
28. Murakami S., Fujishiro R., Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1784 (1967).
29. Dunken H., Z. Phys. Chem., **45B**, 201 (1940).
30. Wolf K. L., Dunken H., Merkel K., Z. Phys. Chem., **45B**, 287 (1940).
31. White N. E., Kilpatrick M., J. Phys. Chem., **59**, 1044 (1955).

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
20/VII 1970

L. MÖLDER, AIME SUURPERE

FENOOLIDE ASSOTSIAATIOON MITTEPOLAARSETES LAHUSTITES

Esitatakse matemaatilise sõltuvus, mis assotsieeruva aine stõhhiomeetrilist kontsentratsiooni (Q) ja faktilist kontsentratsiooni (N) siduvate katseandmete järgi võimaldab arvutada assotsiatsioonikonstandi järgmiste võimalike assotsieerumisskeemide puhul: 1) moodustub ainult üks kindla koostisega assotsiaat; 2) ahelassotsiatsioon, kus monomeeri assotsiaadile liitumise reaktsiooni tasakaalukonstant on kõikides astmetes võrdne; 3) ahelassotsiatsioon, kus monomeer liitub eelistatult kõrgemale või madalamale assotsiaadile. Leiti, et mittepolaarsetes lahustites kulgeb ühealuseliste fenoolide assotsiatsioon alati ahelreaktsiooni skeemi kohaselt, kus monomeer liitub eelistatult kõrgematele assotsiaatidele ($K_{12} < K_{23} < K_{34} < \dots < K_{(L-1)L} < \dots$).

L. MÖLDER, AIME SUURPERE

ASSOCIATION OF MONOFUNCTIONAL PHENOLS IN NON-POLAR SOLVENTS

Methods for calculating the association constants K from the mathematical relationship between the total (stoichiometric) concentration Q and the apparent concentration N of the polar solute in non-polar solvents are described. Three situations are considered: 1) only one polymer is formed, 2) continuous association occurs with polymers (chain molecules) of all orders formed with equal ease, and 3) continuous association occurs with polymers of all orders, though in this case the tendency to associate depends on the order of the polymers involved. Ebullioscopic measurements of a number of monofunctional phenols in non-polar solvents indicate continuous association with polymers of all orders in which the higher polymers are favoured ($K_{12} < K_{23} < K_{34} < \dots < K_{(L-1)L} < \dots$).