

Л. МЭЛДЕР, Х. ТАМВЕЛИУС

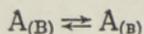
ПРЕДСКАЗАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ МЕЖДУ РАСТВОРИТЕЛЕМ И РАСПРЕДЕЛЯЕМЫМ ВЕЩЕСТВОМ

Во многих работах по равновесию жидкость—жидкость установлена эмпирическая зависимость коэффициента распределения от физических свойств экстрагента и распределяемого вещества. Многократно указано также на роль водородной связи между экстрагентом и распределяемым веществом [1-6], но пока оценка влияния её на равновесие жидкость—жидкость носит скорее всего качественный характер. В настоящей работе на примере распределения фенола и крезолов между водой и простыми эфирами сделана попытка предсказать экстрагирующую способность растворителей на основании их склонности образовывать в неполярном растворителе Н-связи с распределяемым веществом. При этом предполагается, что растворы неассоциированного мономера и соединения фенол—эфир в экстрагенте описываются теорией регулярных растворов.

Распределение фенолов между фазами воды и протоноакцепторного растворителя

Распределение вещества А между водой и протоноакцепторным растворителем В, взаимодействующим с ним посредством Н-связи, можно рассматривать как результат двух равновесных процессов:

1) Распределение не связанного в комплекс мономера

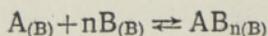


с коэффициентом распределения

$$K_A = \frac{x_{A(B)}}{x_{A(B)}}, \quad (1)$$

где x_A — концентрация (в мол. долях) мономера А, индексы (B) и (B) относятся, соответственно, к фазам растворителя и воды.

2) Комплексообразование посредством Н-связи в органической фазе между А и В



с константой равновесия

$$K_{AB_n} = \frac{a_{AB_n(B)}}{a_{A(B)} \cdot a_{B(B)}^n} = \frac{x_{AB_n(B)} \cdot \gamma_{AB_n(B)}}{x_{A(B)} \cdot x_{B(B)}^n \cdot \gamma_{A(B)} \cdot \gamma_{B(B)}^n}, \quad (2)$$

где a — активность, γ — коэффициент активности, индексы A , B и AB_n относятся, соответственно, к веществам A , B и соединению AB_n .

Суммарный коэффициент распределения P_A выражается

$$P_A = \frac{x_{A(B)} + x_{AB_n(B)}}{x_{A(B)}},$$

откуда с учетом (1) и (2) получим

$$P_A = K_A \left(1 + K_{AB_n} \cdot x_{B(B)}^n \frac{\gamma_{A(B)} \cdot \gamma_{B(B)}^n}{\gamma_{AB_n(B)}} \right). \quad (3)$$

Обычно одноатомные фенолы образуют с простыми эфирами соединения состава AB . Тогда при бесконечном разбавлении распределяемого вещества ($x_{B(B)} \rightarrow 1$, $\gamma_{B(B)} \rightarrow 1$)

$$P_A = K_A \left(1 + K_{AB} \frac{\gamma_{A(B)}}{\gamma_{AB(B)}} \right). \quad (4)$$

По [7] распределение мономерной формы фенола между неполярными растворителями и водой хорошо поддается описанию теорией регулярных растворов при условии, что взаимодействие между распределяемым веществом и водой учитывается путем введения эмпирического значения для параметра растворимости водной фазы. Тогда отклонение от теории (в сторону увеличения P_A), проявляющееся в случае протоноакцепторных растворителей, можно рассматривать как результат образования водородной связи между A и B в органической фазе, и коэффициент распределения мономера (K_A) определяется согласно теории регулярных растворов

$$\lg K_A = \frac{\gamma_{A(B)}}{\gamma_{A(S)}} = \frac{V_A}{2,3 RT} \left[(\delta_B + \delta_B - 2\delta_A) (\delta_B - \delta_B) - RT \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_B} \right) \right] + \lg \frac{V_B}{V_B}, \quad (5)$$

где V — мольный объем, δ — параметр растворимости.

Константа образования H -связи K_{AB} , выраженная через активности, очевидно, связана с «концентрационной» константой равновесия $K'_{AB(S)} \equiv \equiv x_{AB(S)} / x_{A(S)} \cdot x_{B(S)}$, определенной спектроскопическим методом в условиях бесконечного разбавления взаимодействующих веществ в неполярном растворителе S ,

$$K_{AB} = K'_{AB(S)} \frac{\gamma_{AB(S)}}{\gamma_{A(S)} \cdot \gamma_{B(S)}}. \quad (6)$$

Экспериментальная часть и обработка результатов

Использованные в работе растворители перед применением несколько раз промывались водой и ректифицировались. Методика очистки фенолов и определения коэффициентов распределения при бесконечном разбавлении описана в [7]. Температуру в опытах поддерживали при 20 ± 1 °C. Как правило, значения P_A в параллельных опытах не отличались больше, чем на 2—3%.

При расчете K_A по уравнению (5) использовали значения параметра растворимости, найденные в [7]: фенол — 12,60, *m*-крезол — 12,24, *p*-крезол — 12,23, вода — 19,00. Параметры растворимости для эфиров (табл. 1) рассчитывали по [8] из теплот испарения при 20°, полученных по Джакалоне и Ватсону [9] из критических параметров. $T_{кр}$ и $r_{кр}$ рассчитывали методом Герцога [10] по паракхору и температуре кипения.

Для расчета K_{AB} использовали данные работы [11], полученные спектроскопическим методом при бесконечном разбавлении взаимодейст-

Таблица 1

Критические свойства и параметры растворимости (при 20 °С) для симметричных эфиров

Эфир	$T_{кр},$ °К	$P_{кр},$ атм.	$\Delta H_{исп},$ кал/моль	$V_B,$ см ³ /моль	$\delta_B,$ (кал/см ³) ^{1/2}
Пропиловый	528,4	28,42	8840	136,9	7,77
Изопропиловый	496,3	28,42	8070	140,4	7,31
Бутиловый	583,8	23,53	11090	169,2	7,88
Амиловый	629,4	20,17	13230	202,1	7,91
Изоамиловый	590,3	20,17	12120	203,5	7,53
Гексиловый	667,4	17,77	15290	234,7	7,92
Гептиловый	698,5	15,91	17430	263,0	8,00
Октиловый	727,1	14,48	19530	295,6	8,01

вующих веществ в циклогексане. $K'_{AB(S)}$ для эфиров до амилового рассчитывали по уравнению (2) из [11] с помощью средних значений α_i и δ_j , приведенных там же. Для эфиров с более длинной цепью α_i находили по константам E_s и σ^* Тафта [12] по уравнению (10) из [11]. Коэффициенты активности веществ А, В и АВ при бесконечном разбавлении в эфире и циклогексане рассчитывали, предполагая, что раствор подчиняется теории регулярных растворов. Для соединения АВ брали

$$V_{AB} \cong V_A + V_B \text{ и } \delta_{AB} \cong \frac{V_A}{V_{AB}} \delta_A + \frac{V_B}{V_{AB}} \delta_B. \quad (7)$$

За исключением эфиров с разветвленной цепью, результаты расчета удовлетворительно сходятся с экспериментальными значениями P_A (табл. 2). При этом, однако, для крезолов наблюдается небольшое систематическое отступление экспериментальных значений от рассчитанных в сторону увеличения. Нетрудно убедиться, что оно находится в пределах точности определения $K'_{AB(S)}$, δ_A , δ_B и δ_V .

Таким образом, предсказание равновесия жидкость—жидкость в системах с образованием водородной связи между растворителем В и распределяемым веществом А возможно при рассмотрении бесконечно разбавленного неидеального раствора А в В как регулярного трехкомпонентного (А+АВ в В) и неидеального раствора А+В в S как регулярного четырехкомпонентного (А+В+АВ в S).

Выводы

1. Предложен метод для предсказания коэффициентов распределения протонодонорного вещества в системе вода—протоноакцепторный растворитель по параметрам растворимости и константе образования Н-связи в неполярном растворителе.

2. При проверке метода на примере распределения одноатомных фенолов между водой и алифатическими эфирами найдено удовлетворительное согласие теории и эксперимента.

Таблица 2

P_A для фенолов при 20° С

Эфир	Фенол			м-Крезол			п-Крезол		
	$\lg(P_A)_{\text{эксп}}$	$\lg(P_A)_{\text{расч}}$	Δ^*	$\lg(P_A)_{\text{эксп}}$	$\lg(P_A)_{\text{расч}}$	Δ	$\lg(P_A)_{\text{эксп}}$	$\lg(P_A)_{\text{расч}}$	Δ
Пропиловый	2,018	2,000	0,018	2,372	2,376	-0,004	2,383	2,409	-0,026
Изопропиловый	2,310	1,919	0,391	2,739	2,257	0,482	2,764	2,289	0,475
Бутиловый	2,005	2,008	-0,003	2,504	2,381	0,123	2,506	2,412	0,092
Амидловый **	(1,998)	2,011	(-0,013)	(2,494)	2,380	(0,114)	(2,485)	2,413	(0,072)
Изоамиловый	1,806	1,769	0,037	2,318	2,113	0,205	2,309	2,147	0,162
Гексилловый	1,990	1,972	0,018	2,484	2,337	0,147	2,465	2,368	0,097
Гептиловый	1,961	2,019	-0,058	2,450	2,403	0,047	2,462	2,418	0,044
Октиловый	1,985	2,043	-0,058	2,467	2,408	0,059	2,459	2,440	0,019

* $\Delta \equiv \lg(P_A)_{\text{эксп}} - \lg(P_A)_{\text{расч}}$.

** Значения $\lg(P_A)_{\text{эксп}}$ получены интерполяцией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трейбал Р., Жидкостная экстракция, М., 1966.
2. Brown C. P., Mathieson A. R., J. Phys. Chem., 58, 1057 (1954).
3. Sandell K. B., Monatschr. f. Chemie, 89, 36 (1958).
4. Pearson D. E., Levine M., J. Org. Chem., 17, 1356 (1952).
5. Higuchi T., Richards J. H., Davis S. S., Kamada A., Hou J. P., Nakano M., Nakano N. I., Pitman I. H., J. Pharm. Sci. 58, 661 (1969).
6. Коренман И. М., Труды по химии и хим. технологии (Горький), вып. 1, 54 (1970).
7. Мэлдер Л., Тамвелиус Х., Изв. АН Эст. ССР, Хим. Геол., 21, 204 (1972).
8. Hildebrand J. H., Scott R. L., The Solubility of Nonelectrolytes, 3rd Edn, Dover, New York, 1964.
9. Рид Р., Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей, Л., 1971.
10. Herzog R., Ind. Eng. Chem., 36, 997 (1944).
11. Abboud J.-L., Bellon L., Ann. chim., 5, 63 (1970).
12. Тафт Р. У., В кн.: Пространственные эффекты в органической химии, М., 1960, с. 562.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
19/IX 1971

L. MÖLDER, H. TAMVELIUS

JAOTUSKOEFIITSIENTIDE ENNUSTAMINE LAHUSTI JA JAOTUVA AINE
VAHELISE VESINIKSIDEMEGA SÜSTEEMIDES

Esitatakse meetod faasidevahelise jaotumise teoreetiliseks arvutamiseks lahusti ja jaotuva aine lahustuvusparameetrite ning vesiniksideme tekkimise tasakaalukonstandi alusel. Teoria kehtivust kontrolliti hüdroksübenseeni ning 3- ja 4-metüülfenoolide jaotumisel vee ja sümmeetriliste alifaatsete eetrite vahel temperatuuril $20 \pm 1^\circ \text{C}$. Sedastati katseandmete ja teoreetiliselt arvutatud jaotuskoeffitsientide rahuldav kooskõla.

L. MÖLDER, H. TAMVELIUS

PREDICTION OF PARTITION COEFFICIENTS IN SYSTEMS WITH
H-BONDING BETWEEN THE SOLUTE AND ORGANIC SOLVENT

A fundamental equation was deduced to predict partition coefficients (P_A) of a hydrogen-bonding donor substance A between water and a hydrogen-bonding acceptor solvent B from the H-bonding equilibrium constant in a nonpolar solvent and the solubility parameters of A and B. The validity of this treatment was verified by presenting an example of monofunctional phenols. The partition coefficients of phenol and *m*- and *p*-cresols at infinite dilution between aliphatic ethers and an aqueous solution were determined at $20 \pm 1^\circ \text{C}$. The experimental values of P_A and those calculated theoretically are in good agreement.