

А. ААРНА, А. ВИЙКНА, Л. МЭЛДЕР

САМОАССОЦИАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В CCl_4

Сообщение II

В первом сообщении [1] приведены результаты обработки экспериментальных данных о самоассоциации алифатических спиртов в CCl_4 , основанные на измерении только полосы валентного колебания несвязанной формы ОН-группы при 3642 см^{-1} . В настоящей работе сделана попытка использовать одновременно информацию также от полос, обусловленных валентными колебаниями ассоциативных форм (~ 3515 и $\sim 3350 \text{ см}^{-1}$).

Экспериментальная часть

Методика опытов. Очистка алифатических спиртов $\text{C}_3\text{—C}_8$ и CCl_4 , использованных в настоящей работе, описана в [1]. Во избежание попадания влаги в CCl_4 все операции во время изготовления растворов спиртов были выполнены в изолированной от атмосферы системе. Концентрация растворов (23 в каждой серии) варьировала в интервале от 0,0025 до 0,40 моль/л; она выражалась с учетом температурной зависимости плотности.

Спектры снимались на двухлучевом спектрометре UR-20 с призмой из LiF, причем использовались термостатированные ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) сборные кюветы с окошками из КВг, при скорости сканирования (v) $25 \text{ см}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ и постоянной времени (τ) 2 сек. При таком выборе v и τ выполняется условие $v \cdot \tau < 0,1$ ширины самой узкой полосы [2]. Во время снятия спектров для полос поглощения при 3350 и 3515 см^{-1} применялось двукратное, а для полосы при 3642 см^{-1} — десятикратное растяжение шкалы записывающего прибора. Толщина кюветы варьировала от 0,0259 до 1,00 см, исходя из условия $20 \leq T(\%) \leq 70$. При каждой толщине слоя проверялась нулевая линия (в обеих кюветах CCl_4).

Обработка ИК-спектров. Полученные ИК-спектры, записанные в виде зависимости T (%) пропускания) от волнового числа ν , переводили в шкалу оптических плотностей (D). В интервале от 3000 до 3590 и от 3680 до 3800 см^{-1} T измеряли через каждые 10 см^{-1} , в интервале от 3590 до 3680 см^{-1} — через 1 см^{-1} . Как правило, воспроизводимость результатов измерения была не хуже, чем $\pm 0,1\%$ по шкале T . Из-за большого количества цифровых данных (140 точек для каждого спектра) спектр в координатах $D=f(\nu)$ рассчитывался на ЭВМ «Наири-2» и был графически воспроизведен с пятикратным увеличением.

Разделение перекрывающихся полос в спектре. Типичный вид спектра в области валентного колебания ОН-группы показан на рис. 1. В нем отчетливо видны три перекрывающиеся полосы соответ-

ственно при $\sim 3350 \text{ см}^{-1}$ («полимеры»), ~ 3515 («димеры») и $\sim 3642 \text{ см}^{-1}$ («свободная» ОН-группа). Полосы разделяли графически, предполагая соблюдение следующих условий: 1) известен контур каждой полосы (например, задается уравнением Гаусса или Лоренца^[3]), 2) полосы, обусловленные только одинаковыми формами Н-связи, должны быть симметричными. Оказалось, что независимо от температуры и концентрации спирта для всех трех полос в пределах точности графического разделения соблюдаются эти условия, если принять расположение центров полос «полимеров» и «свободной» ОН-группы соответственно при $3350 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ и $3642 \pm 1 \text{ см}^{-1}$. При таком допущении сначала восстанавливали левое «крыло» полосы 3642 см^{-1} и правое «крыло» полосы 3350 см^{-1} , затем получали контур для «димерной» полосы с центром при $3515 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. Опыт разделения большого числа спектров (более 350) показал, что при такой методике их обработки при $3625 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ должна находиться еще одна малоинтенсивная, но (в пределах точности графического разделения) симметричная полоса. Интенсивность этой полосы пропорциональна интенсивности полосы 3642 см^{-1} . По мнению авторов, она соответствует «связанной с растворителем» форме ОН-группы, аналогично найденной в [4] в области обертонов. Из-за малой интенсивности этой полосы в общем балансе поглощения ею можно пренебречь.

Определение интегральной интенсивности полос. Для дополнительной проверки правильности разделения полос путем графического интегрирования функции $D_L(\nu)$ по ν для *n*-амилового спирта при температурах 20,5, 25, 35 и 50° определялись также интегральные

интенсивности разделенных полос $\bar{B}_L \left(\bar{B}_L = \frac{1}{l} \int_{\nu_1}^{\nu_2} D_L(\nu) d\nu \right)$. Сравнение

полученных результатов со значениями \bar{D}_L при максимуме поглощения соответствующей полосы показало, что для всех полос в пределах погрешности опыта сохраняется пропорциональность \bar{B} и \bar{D} (коэффициенты пропорциональности для полос 3642, 3515 и 3350 см^{-1} соответственно 31,5; 174,0 и 242,0. Таким образом, аналогично [5], для определения концентрации различных агрегатов наравне с интегральной интенсивностью полос можно использовать оптическую плотность при максимуме поглощения.

Установление схемы самоассоциации

Взаимосвязь между интенсивностями полос. Соблюдение постоянства расположения центров и симметричности полос для «полимерных» и «димерных» форм ОН-группы независимо от температуры и концентрации указывает на возможность, что эти полосы действительно обусловлены валентным колебанием ОН-групп, находящихся только в определенных формах самоассоциатов. Кроме того, при обработке данных об интенсивности полосы 3642 см^{-1} методом подбора коэффициентов степенного ряда (уравнение (20) в [1]) было найдено, что экспериментальные данные лучше всего согласуются с моделью, в которой наряду с мономером содержатся только две ассоциативные формы. Поэтому в первую очередь проверялось согласие этого предположения с данными об интенсивности других полос.

Обозначим: n_L — концентрация *L*-мера ($n_1 = [A_1]$, $n_L = [A_L]$ и т. д.), ϵ_L^0 — истинный молярный коэффициент поглощения *L*-мера на максимуме соответствующей ей полосы (при частоте ν_L), D_L — обусловленная агрегатом A_L оптическая плотность при ν_L , l — толщина слоя, $\bar{D}_L = D_L/l$. Тогда для константы равновесия *L*-мера можем написать

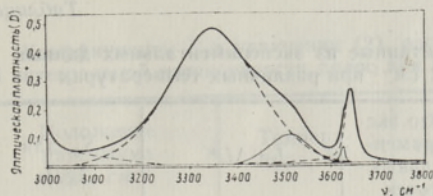


Рис. 1. ИК-спектр *n*-пропилового спирта в CCl_4 при 25° (концентрация — 0,3988 моль/л, толщина слоя — 0,0259 см).

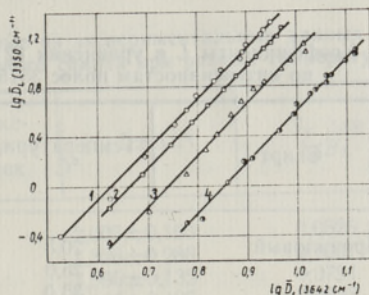


Рис. 2. Зависимость $\lg \bar{D}_L$ при 3350 см^{-1} от $\lg \bar{D}_1$ при 3642 см^{-1} для *n*-пропилового спирта. 1 — $20,5^\circ$, 2 — 25° , 3 — 35° , 4 — 50° .

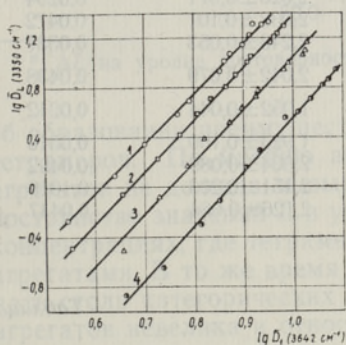


Рис. 3. Зависимость $\lg \bar{D}_L$ при 3350 см^{-1} от $\lg \bar{D}_1$ при 3642 см^{-1} для *n*-октилового спирта. 1 — $20,5^\circ$, 2 — 25° , 3 — 35° , 4 — 50° .

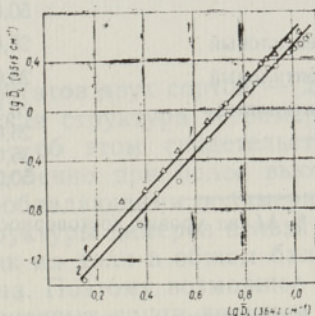


Рис. 4. Зависимость $\lg \bar{D}_L$ при 3515 см^{-1} от $\lg \bar{D}_1$ при 3642 см^{-1} для *n*-октилового спирта. 1 — 35° , 2 — 50° .

$$K_{1L} = \frac{n_L}{(n_1)^L} = \frac{\bar{D}_L(\epsilon^0)^L}{\epsilon_L^0 (\bar{D}_1)^L} \quad (1)$$

или

$$\lg \bar{D}_L = \lg C_L + L \lg \bar{D}_1, \quad (2)$$

где $C_L = K_{1L} \epsilon_L^0 (\epsilon^0)^{-L}$.

Таким образом, если каждая из полос (при 3350 , 3515 и 3642 см^{-1}) обусловлена наличием агрегатов только одного сорта, то взаимосвязь между $\lg \bar{D}_L$ и $\lg \bar{D}_1$ должна описываться уравнением прямой, угловой коэффициент которой равен L . Естественно, что это условие может выполняться только в случае образования циклических самоассоциатов, так как при наличии концевых групп в полимерных агрегатах полоса 3642 см^{-1} уже не является «мономерной».

Обработка экспериментальных данных показала, что для всех изученных спиртов и при любой температуре между интенсивностями полос 3642 и 3350 см^{-1} , а также 3642 и 3515 см^{-1} действительно соблюдается линейная зависимость (рис. 2—4). При этом угловые коэффициенты прямых, изображающих зависимость $\lg \bar{D}_L$ при 3515 см^{-1} от $\lg \bar{D}_1$ при 3642 см^{-1} , оказались в пределах точности опыта равными 2,0 (табл. 1); аналогичные прямые для зависимости между $\lg \bar{D}_L$ при 3350 см^{-1} и $\lg \bar{D}_1$

Таблица 1

Коэффициенты L в уравнении (2), рассчитанные из экспериментальных данных по интенсивностям полос 3515 и 3642 см^{-1} при различных температурах

Спирт	Температура, °C	Число экспериментальных точек	$L \pm \Delta L^*$	S_y для $\lg \bar{D}_L$
н-Пропиловый	20,5	19	$1,978 \pm 0,069$	0,0377
	25,0	19	$1,944 \pm 0,077$	0,0448
	35,0	19	$1,965 \pm 0,045$	0,0268
	50,0	24	$1,982 \pm 0,046$	0,0298
н-Бутиловый	25,0	19	$2,005 \pm 0,058$	0,0323
н-Амиловый	20,5	14	$1,910 \pm 0,177$	0,0316
	25,0	11	$2,020 \pm 0,071$	0,0204
	35,0	16	$2,038 \pm 0,101$	0,0472
	50,0	12	$2,243 \pm 0,053$	0,0337
н-Гексиловый	25,0	19	$2,042 \pm 0,079$	0,0438
н-Гептиловый	25,0	19	$1,952 \pm 0,044$	0,0242
н-Октиловый	20,5	19	$1,923 \pm 0,100$	0,0516
	25,0	19	$2,004 \pm 0,089$	0,0492
	35,0	18	$2,151 \pm 0,206$	0,1019
	50,0	18	$2,126 \pm 0,084$	0,0447

* ΔL на уровне достоверности 0,95.

Таблица 2

Коэффициенты L в уравнении (2), рассчитанные из экспериментальных данных по интенсивностям полос 3350 и 3642 см^{-1} при различных температурах

Спирт	Температура, °C	Число экспериментальных точек	$L \pm \Delta L^*$	S_y для $\lg \bar{D}_L$
н-Пропиловый	20,5	15	$4,058 \pm 0,132$	0,0336
	25,0	13	$4,061 \pm 0,064$	0,0101
	35,0	13	$4,116 \pm 0,244$	0,0434
	50,0	17	$4,134 \pm 0,137$	0,0256
н-Бутиловый	25,0	14	$4,127 \pm 0,173$	0,0343
н-Амиловый	20,5	18	$3,879 \pm 0,167$	0,0422
	25,0	12	$3,987 \pm 0,180$	0,0336
	35,0	13	$4,375 \pm 0,420$	0,0925
	50,0	10	$4,139 \pm 0,321$	0,0358
н-Гексиловый	25,0	14	$4,188 \pm 0,140$	0,0275
н-Гептиловый	25,0	11	$4,168 \pm 0,184$	0,0152
н-Октиловый	20,5	17	$4,037 \pm 0,169$	0,0599
	25,0	14	$4,144 \pm 0,074$	0,0145
	35,0	13	$4,209 \pm 0,385$	0,0483
	50,0	13	$4,367 \pm 0,183$	0,0346

* ΔL на уровне достоверности 0,95.

при 3642 см^{-1} имели угловые коэффициенты около 4,0 (табл. 2). Естественно, такие же значения L получаются при сравнении интегральных интенсивностей (\bar{B}) соответствующих полос (табл. 3).

Таким образом, сравнение интенсивностей отдельных полос валентного колебания ОН-группы в ИК-спектре подтверждает предположение

Таблица 3

Коэффициенты L в уравнении (2), рассчитанные из экспериментальных данных об интегральной интенсивности полос для n -амилового спирта при разных температурах

Положение максимума (ν_L), см^{-1}	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Число экспериментальных точек	$L \pm \Delta L^*$	S_y для $\lg B_L$
3515	20,5	19	$2,005 \pm 0,163$	0,0525
	25,0	19	$1,826 \pm 0,286$	0,1007
	35,0	13	$1,995 \pm 0,132$	0,0791
	50,0	15	$2,165 \pm 0,125$	0,0628
3350	20,5	10	$3,974 \pm 0,639$	0,0979
	25,0	11	$4,031 \pm 0,584$	0,1148
	35,0	12	$4,192 \pm 0,510$	0,0744
	50,0	7	$3,903 \pm 1,014$	0,0771

* ΔL на уровне достоверности 0,95.

об образовании преимущественно только агрегатов двух сортов — ди- и тетрамеров. По мнению авторов, циклическая структура тетрамерных агрегатов не должна вызывать сомнений — об этом свидетельствует постоянство значений L в уравнении (2), особенно при более высоких концентрациях, где тетрамеры являются преобладающими полимерными агрегатами. В то же время относительно структуры димеров нельзя сделать столь категорических выводов, так как их доля в общем балансе агрегатов невелика и относительно постоянна. Поэтому возможное присутствие открытых димеров, поглощение конечных групп которых располагается около 3642 см^{-1} , еще не приводит к сколько-нибудь серьезному нарушению отношения интенсивностей полос 3515 см^{-1} и 3642 см^{-1} . По-видимому, дополнительные сведения о структуре димеров могут быть получены на основании термодинамических функций для реакции димеризации.

Выводы

1. С целью использования информации от полос, обусловленных ассоциативными формами, проанализировано более 350 ИК-спектров алифатических спиртов в CCl_4 в области валентного колебания ОН-группы.

2. Путем сравнения интенсивностей полос «полимеров» (3350 см^{-1}), «димеров» (3515 см^{-1}) и несвязанной ОН-группы (3642 см^{-1}) установлено, что основными ассоциативными формами алифатических спиртов являются димеры и циклические тетрамеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аарна А., Вийкна А., Мэлдер Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 23, № 4 (1974).
2. Дмитриевский О. Д., Никитин В. А., Опт. и спектроскоп., 8, 120 (1960).
3. Young R. P., Jones R. N., Chem. Rev., 71, 219 (1971).
4. Fletcher A. N., J. Phys. Chem., 73, 2217 (1969).
5. Motajama I., Jarboe C. H., J. Phys. Chem., 70, 3226 (1966).

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
14/XII 1973

A. AARNA, A. VIKNA, L. MÖLDER

ALIFAATSETE ALKOHOLIDE AUTOASSOTSIIATSIIOON CCl_4 -s

Eesmärgil kasutada kõikidest assotsiatiivsetest vormidest tingitud OH-rühma valentsvõnkeribade informatsiooni, analüüsiti üle 350 alkoholide IR-spektri. «Polümeeride» (3350 cm^{-1}), «dimeeride» (3515 cm^{-1}) ja vabade OH-rühmade valentsvõnkumiste neeldumisribade intensiivsusi võrreldes leiti, et alifaatsete alkoholide $\text{C}_3\text{—C}_8$ autoassotsiatsiooniil CCl_4 -s on põhilisteks assotsiatiivseteks vormideks dimeerid ja tsüklilised tetrameerid.

A. AARNA, A. VIKNA, L. MÖLDER

SELF-ASSOCIATION OF ALIPHATIC ALCOHOLS IN CCl_4

In order to use information from all IR-bands which corresponds to the stretching vibration of the OH-group: "monomer", "dimer" and "polymer", accordingly, at 3642, 3515 and 3350 cm^{-1} , more than 350 IR-spectres were analysed. Comparing intensities of these bands it was demonstrated that the main associative forms for aliphatic alcohols $\text{C}_3\text{—C}_8$ in CCl_4 are dimer and cyclic tetramer.