

А. ААРНА, А. ВИЙКНА, Л. МЭЛДЕР

САМОАССОЦИАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В CCl_4

Сообщение III

В первых двух сообщениях [1, 2] на основании результатов ИК-спектроскопии в области валентного колебания ОН-группы было показано, что в CCl_4 наиболее достоверной схемой самоассоциации алифатических спиртов следует считать равновесие мономер—димер—тетрамер. В настоящей работе приводятся данные о константах равновесия и термодинамических функциях для реакций самоассоциации. Все расчеты, результаты которых изложены ниже, основываются на экспериментальном материале, отраженном в предыдущих сообщениях [1, 2].

Определение коэффициентов поглощения димера (ϵ_2^0) и тетрамера (ϵ_4^0)

Если самоассоциация идет по схеме мономер—димер—тетрамер, то материальный баланс можно выразить согласно уравнению (1) в [1]:

$$Q = \sum_{L=1}^{L=k} Ln_L = n_1 + 2n_2 + 4n_4. \quad (1)$$

Так как

$$n_1 = \frac{\bar{D}_1}{\epsilon_1^0}, \quad n_2 = \frac{\bar{D}_2}{\epsilon_2^0} \quad \text{и} \quad n_4 = \frac{\bar{D}_4}{\epsilon_4^0}, \quad (2)$$

то уравнение (1) можно переписать в виде

$$\frac{Q - \bar{D}_1(\epsilon_1^0)^{-1}}{2} = \frac{\bar{D}_2}{\epsilon_2^0} + 2\frac{\bar{D}_4}{\epsilon_4^0}. \quad (3)$$

Обозначив $\bar{D}_2/[Q - \bar{D}_1(\epsilon_1^0)^{-1}] \equiv Y$ и $\bar{D}_4/[Q - \bar{D}_1(\epsilon_1^0)^{-1}] \equiv X$ (другие обозначения см. в [1]), уравнение (3) даст после несложного преобразования

$$Y = \frac{\epsilon_2^0}{2} - \frac{2\epsilon_2^0}{\epsilon_4^0} X, \quad (4)$$

откуда следует, что зависимость $Y=F(X)$ должна представлять собой прямую, пересекающую оси ординат и абсцисс соответственно в точках $\epsilon_2^0/2$ и $\epsilon_4^0/4$. Таким образом, значения ϵ_2^0 и ϵ_4^0 можно определить из экспериментальных данных \bar{D}_1 , \bar{D}_2 и \bar{D}_4 , если известен ϵ_1^0 .

С другой стороны, ϵ_1^0 , определенный путем экстраполяции значений ϵ_1 до нулевой концентрации, в некоторой степени зависит от температуры (табл. 1). Аналогичная зависимость может наблюдаться также для ϵ_2^0 и ϵ_4^0 , вследствие чего они должны быть определены отдельно для каждой

Таблица 1

Молярный коэффициент поглощения мономера ϵ_1^0
при различных температурах, л/моль·см*

Спирт	20,5 °C	25,0 °C	35,0 °C	50,0 °C
n-Пропиловый	50,9±0,6	49,4±0,8	47,6±0,8	45,8±0,5
n-Бутиловый	—	56,5±0,8	—	—
n-Амиловый	53,8±1,2	52,4±0,6	53,8±0,6	49,9±1,3
n-Гексиловый	—	55,1±0,5	—	—
n-Гептиловый	—	54,9±1,5	—	—
n-Октиловый	53,2±1,3	52,3±0,5	50,8±0,7	49,6±0,8

* ϵ_1^0 измерен при максимуме полосы валентного колебания ОН-группы 3642 см⁻¹.

температуры. Тем не менее, относительно причин температурной зависимости ϵ_1^0 нет единого мнения: некоторые авторы [3-6] объясняют эту зависимость изменением степени взаимодействия спиртов с CCl_4 , другие (например [7]) — изменением диэлектрических свойств системы, третьи [8] — испарением жидкости в кювете или даже ее потерями вследствие негерметичности. Если правильно первое из этих объяснений, то в углеводородных растворителях ϵ_1^0 не должны зависеть от температуры, что действительно найдено в [9].

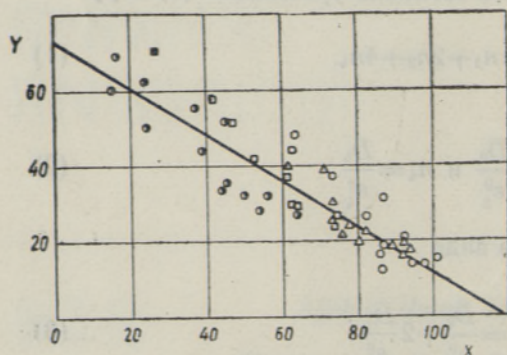


Рис. 1. Определение ϵ_2^0 и ϵ_4^0 из экспериментальных данных для n-октилового спирта. ○ — 20,5 °C, △ — 25 °C, □ — 35 °C, ● — 50 °C.

Зависимость Y от X для n-октилового спирта изображена на рис. 1 (использовали значения ϵ_1^0 , полученные отдельно для каждой температуры). По ней можно убедиться, что разброс опытных точек является скорее следствием неточности эксперимента, нежели систематического отклонения от линейности или температурной зависимости ϵ_2^0 и ϵ_4^0 . Таким образом, в пределах точности изложенного метода ϵ_2^0 и ϵ_4^0 следует считать независимыми от температуры. По мнению авторов, в случае циклических самоассоциатов этот вывод должен быть

вполне правомерным, так как для связанных Н-связью ОН-групп трудно предполагать наличие специфического взаимодействия О—Н...Cl, которое может наблюдаться между ОН-группой мономеров и CCl_4 .

Аналогичная обработка данных об интегральной интенсивности полос (\bar{B}) показала, что зависимость (4) применима также для определения интегральных коэффициентов поглощения ди- и тетрамерных агрегатов.

Если известны ϵ_2^0 и ϵ_4^0 (табл. 2), то легко определить концентрацию каждого агрегата и их долю в общем балансе. Оказалось, что при любой

Таблица 2

Молярные коэффициенты поглощения ди- и тетрамерных агрегатов, л/моль·см

Спирт	ϵ_2^0 при 3515±5 см ⁻¹	ϵ_4^0 при 3350±5 см ⁻¹
n-Пропиловый	109,4± 8,1	495,5± 16,3
n-Амиловый *	125,6± 7,8	573,8± 15,6
n-Октиловый	145,8± 14,8	471,5± 29,6

* Интегральные коэффициенты поглощения A , л/моль·см²: $A_1^0 = 1642 \pm 90$,
 $A_2^0 = 21900 \pm 3900$, $A_4^0 = 138900 \pm 7800$.

температуре во всей области концентраций $Q \geq 0,1$ М доля димеров в общем балансе относительно постоянна (рис. 2). Это объясняется одно-

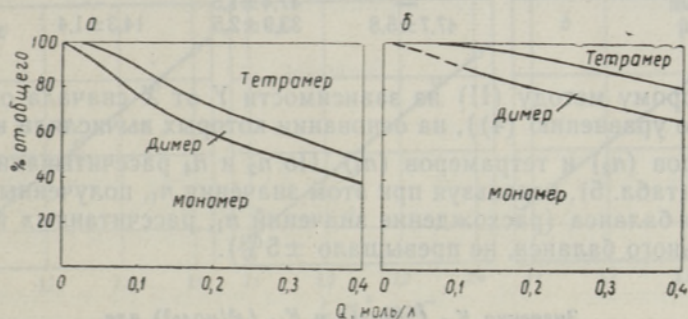


Рис. 2. Распределение n-октилового спирта между различными ассоциативными формами. а — 20,5°С, б — 50°С.

временным протеканием также реакции тетрамеризации, вследствие чего при повышении Q концентрация мономера изменяется почти пропорционально \sqrt{Q} .

Определение констант равновесия и $-\Delta H$ для реакций ди- и тетрамеризации

Константы димеризации (K_{12}) и тетрамеризации (K_{14}) определялись двумя независимыми методами, аналогичными использованным в [10].

По первому методу (I) употребляли только информацию об интенсивности полосы 3642 см⁻¹, исходя из предположения, что после разделения полос 3642, 3515 и 3350 см⁻¹ поглощение при 3642 см⁻¹ обусловлено только мономером, т. е. в полимерах нет «концевых» ОН-групп, поглощающих в области 3642 см⁻¹. Предполагая, что в уравнение (20) в [1] входят только константы b_2 и b_4 , их рассчитывали на ЭВМ по стандартному методу в виде функции $\epsilon_1^0 Q - \bar{D}_1 = b_2(\bar{D}_1)^2 + b_4(\bar{D}_1)^4$. Из b_2 и b_4 легко найти K_{12} и K_{14} (табл. 3 и 4):

$$K_{12} = b_2(\epsilon_1^0)^2/2, \quad K_{14} = b_4(\epsilon_1^0)^3/4. \quad (5)$$

Таблица 3

Значения K_{12} для алифатических спиртов, определенные по методу I, л/моль

Спирт	20,5 °C	25,0 °C	35,0 °C	50,0 °C
<i>n</i> -Пропиловый	0,76±0,23	0,56±0,09	0,98±0,16	0,65±0,07
<i>n</i> -Бутиловый	—	0,85±0,12	—	—
<i>n</i> -Амиловый	0,26±0,16	1,39±0,28	0,11±0,35	0,49±0,15
<i>n</i> -Гексиловый	—	0,16±0,26	—	—
<i>n</i> -Гептиловый	—	0,79±0,09	—	—
<i>n</i> -Октиловый	1,16±0,3	0,87±0,18	0,77±0,12	0,49±0,06

Таблица 4

Значения K_{14} для алифатических спиртов, определенные по методу I, л³/моль³

Спирт	20,5 °C	25,0 °C	35,0 °C	50,0 °C
<i>n</i> -Пропиловый	48,2±3,9	31,7±1,3	10,5±1,7	3,2±0,5
<i>n</i> -Бутиловый	—	41,8±2,0	—	—
<i>n</i> -Амиловый	51,5±2,6	23,5±4,3	29,0±4,73	5,7±1,3
<i>n</i> -Гексиловый	—	43,9±4,2	—	—
<i>n</i> -Гептиловый	—	47,4±1,5	—	—
<i>n</i> -Октиловый	47,7±5,8	33,9±2,5	14,3±1,4	5,8±0,7

По второму методу (II) из зависимости Y от X сначала определяли ϵ_2^0 и ϵ_4^0 (по уравнению (4)), на основании которых вычисляли концентрации димеров (n_2) и тетрамеров (n_4). По n_2 и n_4 рассчитывали значения K_{12} и K_{14} (табл. 5), используя при этом значения n_1 , полученные из материального баланса (расхождение значений n_1 , рассчитанных по \bar{D}_1 и из материального баланса, не превышало $\pm 5\%$).

Таблица 5

Значения K_{12} (л/моль) и K_{14} (л³/моль³) для алифатических спиртов, определенные по методу II

Спирт	K	20,5 °C	25,0 °C	35 °C	50 °C
<i>n</i> -Пропиловый	K_{12}	1,06±0,11	0,92±0,12	0,79±0,08	0,58±0,07
	K_{14}	47,2 ±4,4	29,6 ±2,9	11,8 ±1,2	3,16±0,4
<i>n</i> -Амиловый	K_{12}	1,00±0,11	0,96±0,13	0,76±0,07	0,68±0,03
	K_{14}	45,4 ±7,6	32,0 ±5,1	11,5 ±1,5	4,0 ±0,3
<i>n</i> -Октиловый	K_{12}	0,82±0,13	0,75±0,09	0,68±0,09	0,48±0,06
	K_{14}	66,7 ±8,1	36,9 ±3,4	15,0 ±2,1	4,06±0,53

Сравнение полученных данных показывает, что константы тетрамеризации, полученные обоими методами, находятся в удовлетворительном согласии. В то же время K_{12} , полученные по первому методу, плохо согласуются как между собой, так и со значениями, полученными по второму методу. По мнению авторов, это объясняется тем, что кривизна функции $\epsilon_1^0 Q - \bar{D}_1 = F(\bar{D}_1)$, определяющая соотношение K_{12} и K_{14} , очень сильно зависит от точности определения ϵ_1^0 . Это особенно сказывается в области невысоких Q , где доля ассоциативных форм незначительна, и основными полимерными агрегатами являются димеры. Поэтому более надежным способом определения K_{12} следует считать второй метод, основанный на непосредственном измерении интенсивности полосы 3515 см^{-1} .

За исключением явно недостаточно точных значений K_{12} , определенных по первому методу, зависимость $R \ln K_{1L}$ от $1/T$ хорошо удовлетворяет условию линейности (рис. 3 и 4), что позволяет рассчитать $-\Delta H$, $-\Delta G$ и $-\Delta S$ для реакций ди- и тетрамеризации (табл. 6).

Таблица 6

$-\Delta G^*$ (ккал/моль), $-\Delta H$ (ккал/моль) и $-\Delta S$ (энтр. ед.) для реакций ди- и тетрамеризации спиртов в CCl_4 по методу II

Реакция	<i>n</i> -Пропиловый спирт	<i>n</i> -Амиловый спирт	<i>n</i> -Октиловый спирт
Димеризация	$-\Delta G$ $0,104 \pm 0,18$	$0,13 \pm 0,29$	$0,57 \pm 0,83$
	$-\Delta H$ $3,68 \pm 1,09$	$2,64 \pm 1,10$	$2,92 \pm 1,15$
	$-\Delta S$ $12,44 \pm 0,13$	$8,99 \pm 0,21$	$10,35 \pm 0,60$
Тетрамеризация	$-\Delta G$ $6,76 \pm 0,09$	$6,77 \pm 0,52$	$7,31 \pm 0,42$
	$-\Delta H$ $17,22 \pm 0,50$	$15,83 \pm 1,97$	$17,57 \pm 2,49$
	$-\Delta S$ $51,00 \pm 0,06$	$46,32 \pm 0,36$	$51,63 \pm 0,31$

* $-\Delta G$ рассчитан при $25,0^\circ C$, исходя из K_{1L} в $(л/моль)^{L-1}$.

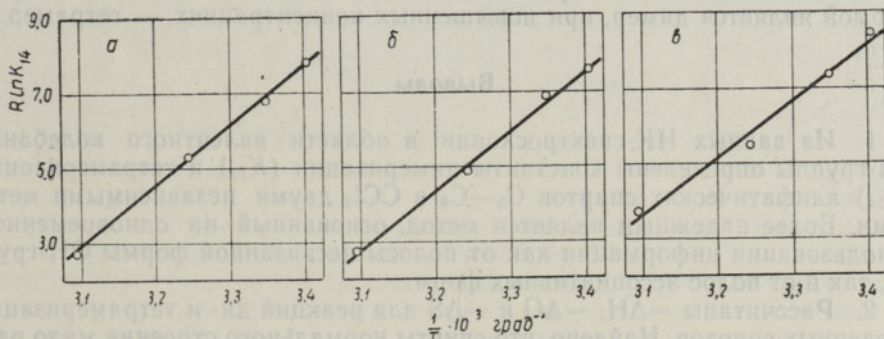


Рис. 3. Зависимость $R \ln K_{14}$ от $1/T$.

a — *n*-пропиловый спирт, *b* — *n*-амиловый спирт, *v* — *n*-октиловый спирт.

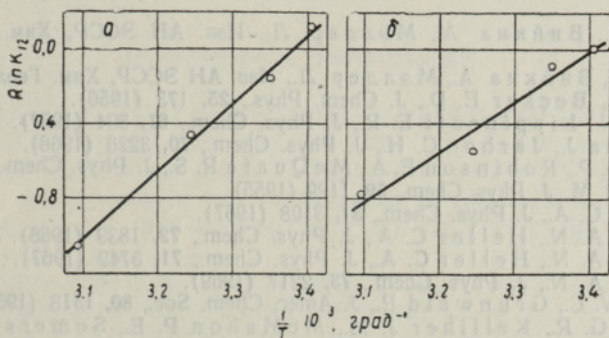


Рис. 4. Зависимость $R \ln K_{12}$ от $1/T$.

a — *n*-пропиловый спирт, *б* — *n*-амиловый спирт.

Полученные значения термодинамических функций удовлетворительно согласуются с результатами тех работ, в которых основными полимерными агрегатами также приняты ди- и (или) тетрамеры [11-17]. Величины

— ΔH для реакции тетрамеризации, рассчитанные на одну Н-связь (3,96—4,39 ккал/моль·Н-связь, предполагая циклический тетрамер), находятся также в области наиболее достоверных значений — ΔH для связи О—Н...О. Но если принять, что димеры также имеют циклическую структуру (с двумя Н-связями), то значения — ΔH на одну Н-связь в димере следует считать несколько заниженными.

Так как доля димеров в общем балансе невысока, то K_{12} определена со сравнительно низкой точностью. Поэтому, по мнению авторов, заниженные значения — ΔH не должны привести к однозначному заключению о структуре димеров.

Сравнение полученных результатов показывает, что исследованные спирты (C_3 — C_8 нормального строения) мало различаются по склонности образовывать полимерные агрегаты. По мнению авторов, это представляется вполне естественным, так как в случае пространственно-незатрудненных спиртов K_{12} должна зависеть, в первую очередь, от полярных констант (σ^*) для заместителей R — в спирте ROH . Последние, однако, в исследованном ряду различаются несущественно.

Таким образом, результаты настоящего исследования подтверждают предположение о преобладающем образовании спиртами ди- и тетрамерных агрегатов, развитое в различных модификациях в работах [11—17]. В области низких концентраций (до 0,075 M) основной ассоциативной формой является димер, при повышенных концентрациях — тетрамер.

Выводы

1. Из данных ИК-спектроскопии в области валентного колебания ОН-группы определены константы димеризации (K_{12}) и тетрамеризации (K_{14}) алифатических спиртов C_3 — C_8 в CCl_4 двумя независимыми методами. Более надежным является метод, основанный на одновременном использовании информации как от полосы несвязанной формы ОН-группы, так и от полос ассоциативных форм.

2. Рассчитаны — ΔH , — ΔG и — ΔS для реакций ди- и тетрамеризации указанных спиртов. Найдено, что спирты нормального строения мало различаются по склонности к самоассоциации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аарна А., Вийкна А., Мэлдер Л. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 23, 299, (1974).
2. Аарна А., Вийкна А., Мэлдер Л. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 24, 49 (1975).
3. Liddel U., Becker E. D., J. Chem. Phys., 25, 173 (1956).
4. Finch J. N., Lippincott E. R., J. Phys. Chem., 61, 894 (1957).
5. Motoyama J., Jarboe C. H., J. Phys. Chem., 70, 3226 (1966).
6. Hoover G. P., Robinson E. A., McQuate R. S., J. Phys. Chem., 73, 4027 (1969).
7. Barrow G. M., J. Phys. Chem., 59, 1129 (1955).
8. Swenson C. A., J. Phys. Chem., 31, 3108 (1967).
9. Fletcher A. N., Heller C. A., J. Phys. Chem., 72, 1839 (1968).
10. Fletcher A. N., Heller C. A., J. Phys. Chem., 71, 3742 (1967).
11. Fletcher A. N., J. Phys. Chem., 73, 2217 (1969).
12. Coburn W. C., Grunwald E., J. Amer. Chem. Soc., 80, 1318 (1958).
13. Inskip G. R., Kelliher J. M., McMahon P. E., Somers B. G., J. Chem. Phys., 28, 1033 (1958).
14. Weltner W. Jr., Pitzer K. S., J. Amer. Chem. Soc., 73, 2606 (1951).
15. Mathews J. F., McKetta J. J., J. Phys. Chem., 65, 758 (1961).
16. Singh S., Rao C. N. R., J. Phys. Chem., 71, 1074 (1967).
17. Bordewijk P., Kunsj M., Rip A., Phys. Chem., 77, 548 (1973).

A. AARNA, A. VIKNA, L. MÖLDER

ALIFAATSETE ALKOHOLIDE ISEASSOTSIATSIOON CCl₄-s. III

OH-rühmade valentsusvõnkeribadest infrapunase spektroskoopia abil saadud katseandmete alusel arvutati kahel sõltumatul meetodil alifaatsete alkoholide C₃—C₈ dimerisatsiooni- (K₁₂) ja tetramerisatsiooni- (K₁₄) reaktsiooni tasakaalukonstandid CCl₄ lahuses. Usaldusväärsemaks osutus meetod, mis põhineb nii vaba OH-rühma kui ka assotsiatiivsete vormide võnkeribadest saadava informatsiooni üheaegsel kasutamisel. Arvutati nimetatud alkoholide di- ja tetramerisatsioonireaktsiooni —ΔG, —ΔH ja —ΔS väärtused. Leiti, et iseassotsiatsioonikalduvuse poolest erinevad alifaatsed alkoholid omavahel vähe.

A. AARNA, A. VIKNA, L. MÖLDER

SELF-ASSOCIATION OF ALIPHATIC ALCOHOLS IN CCl₄. III

Two methods for calculating the self-association constants for the dimerization (K₁₂) and tetramerization (K₁₄) from the IR-spectroscopy data of the aliphatic alcohols C₃—C₈ in CCl₄ are described. More trustworthy results were obtained with the method based upon using the information from all IR-bands at 3350, 3515 and 3642 cm⁻¹. Values of —ΔH, —ΔS and —ΔG were obtained using the Van't Hoff plot for equilibrium constants. Results indicate that the equilibrium constants and thermodynamic parameters do not vary to a very great extent for similar nonsterically hindered alcohols in the CCl₄ solution.