

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 20

ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1971, № 3

УДК 541.571.9:547.561

А. ААРНА, Л. МЭЛДЕР, АЙМЕ СУУРПЕРЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИИИ ФЕНОЛОВ
В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Сообщение III

Как правило, константы равновесия и термодинамические функции реакции ассоциации полярных органических веществ с ОН-группой в растворах сильно зависят от химической природы растворителя. Вследствие этого закономерности ассоциации одноатомных фенолов в растворах предельных углеводородов, обсужденные авторами в предыдущих сообщениях [1, 2], в растворителях другого строения могут не соблюдаться, особенно в случае растворителей с π -связями. Последние могут в растворе взаимодействовать с гидроксилсодержащими соединениями, образуя связи между гидроксильной группой и π -электронами. Поэтому растворителей с π -связями в принципе нельзя считать инертными, хотя во многих работах их считают таковыми.

Кроме этого, даже в одном и том же растворителе разными авторами получены сильно расходящиеся результаты, особенно при использовании различных методов (см. [3]). Поэтому термодинамические характеристики реакции ассоциации одноатомных фенолов, приведенные в [2], непосредственно не сопоставимы с результатами других авторов, полученными другими методами и в других растворителях. Их следует дополнить данными измерений в растворителях, обычно применяемых в подобных исследованиях (CCl_4 , бензол).

В настоящем сообщении приводятся результаты, полученные эбуллиоскопическими измерениями в бензоле, четыреххлористом углероде и 1-гексене. Последний, как представитель алкенов, включен с целью получить представление о возможном влиянии О—Н... π взаимодействия на образование «чистой» (О—Н...О) водородной связи в подобных системах.

Методика очистки фенолов, использованных в настоящей работе, описана в [2]. Бензол (криоскопический) очищался путем многократного вымораживания. CCl_4 промывался концентрированной серной кислотой, щелочью и водой. После сушки все растворители ректифицировались в лабораторной колонке с 70 ТТ. Чистота очищенных препаратов проверялась методом газовой хроматографии.

Эбуллиоскопические измерения проводились как описано ранее [2]. При помощи математической обработки экспериментальных данных на ЭВМ (как описано в [1]) проверялись следующие схемы ассоциации: 1) образование только одного ассоциата определенного состава (димера, тримера и т. д.); 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.

Оказалось, что в гексене и четыреххлористом углероде ассоциация идет по той же закономерности, что и в насыщенных углеводородах, т. е. образуются ассоциаты с любым числом исходных молекул, но мономер предпочтительно присоединяется к высшим «полимерам» (α в уравнении (15) положительна [1]). По сравнению с ассоциацией в насыщенных углеводородах, влияние растворителя выражается в более низких значениях констант ассоциации, а также параметра α (табл. 1 и 2), указывающего на меньшую зависимость константы для реакции присоединения мономера к цепи от числа исходных молекул в ассоциате.

Таблица 1

Параметры α и β и константы димеризации для одноатомных фенолов в 1-гексене и четыреххлористом углероде

| Растворитель | Фенол | Температура, °C | α | β | K_{12} , л/моль |
|--------------------------|--------------|-----------------|----------|---------|-------------------|
| 1-Гексен | Фенол | 56,7 | 1,44 | -0,54 | 0,90 |
| | | 64,1 | 1,32 | -0,52 | 0,80 |
| | 2-Метилфенол | 56,8 | 0,77 | -0,11 | 0,66 |
| | | 64,6 | 0,72 | -0,12 | 0,60 |
| | 3-Метилфенол | 56,6 | 1,72 | -0,66 | 1,06 |
| | | 64,3 | 1,49 | -0,52 | 0,97 |
| | 4-Метилфенол | 56,6 | 1,67 | -0,57 | 1,10 |
| | | 64,4 | 1,62 | -0,70 | 0,92 |
| Четыреххлористый углерод | 2-Метилфенол | 76,7 | 1,23 | -0,65 | 0,58 |
| | 3-Метилфенол | 76,2 | 1,31 | -0,78 | 0,53 |
| | 4-Метилфенол | 76,5 | 0,63 | -0,24 | 0,39 |

Таблица 2

Константы равновесия для реакции присоединения мономера одноатомных фенолов к цепочечным ассоциатам разной длины

| Растворитель | Фенол | Температура, °C | $K_{(L-1)L}$, л/моль | | | | | | | | |
|--------------------------|--------------|-----------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | | $L=2$ | $L=3$ | $L=4$ | $L=5$ | $L=6$ | $L=7$ | $L=8$ | $L=9$ | $L=10$ |
| 1-Гексен | Фенол | 56,7 | 0,90 | 1,62 | 1,99 | 2,22 | 2,37 | 2,48 | 2,56 | 2,63 | 2,67 |
| | | 64,1 | 0,80 | 1,45 | 1,80 | 2,00 | 2,14 | 2,24 | 2,31 | 2,36 | 2,43 |
| | 2-Метилфенол | 56,8 | 0,67 | 1,05 | 1,26 | 1,39 | 1,47 | 1,55 | 1,59 | 1,63 | 1,67 |
| | | 64,6 | 0,61 | 0,97 | 1,16 | 1,28 | 1,37 | 1,42 | 1,47 | 1,51 | 1,53 |
| | 3-Метилфенол | 56,6 | 1,10 | 1,94 | 2,37 | 2,63 | 2,83 | 2,95 | 3,05 | 3,11 | 3,20 |
| | | 64,3 | 0,97 | 1,72 | 2,10 | 2,34 | 2,49 | 2,61 | 2,70 | 2,77 | 2,83 |
| | 4-Метилфенол | 56,6 | 1,06 | 1,92 | 2,36 | 2,62 | 2,82 | 2,95 | 3,05 | 3,12 | 3,19 |
| | | 64,4 | 0,92 | 1,73 | 2,15 | 2,40 | 2,57 | 2,69 | 2,77 | 2,86 | 2,90 |
| Четыреххлористый углерод | 2-Метилфенол | 76,5 | 0,39 | 0,70 | 0,87 | 0,97 | 1,04 | 1,08 | 1,12 | 1,14 | 1,17 |
| | 3-Метилфенол | 76,2 | 0,53 | 1,19 | 1,50 | 1,69 | 1,81 | 1,90 | 1,97 | 2,02 | 2,06 |
| | 4-Метилфенол | 76,7 | 0,58 | 1,19 | 1,50 | 1,68 | 1,80 | 1,88 | 1,95 | 2,00 | 2,04 |

Более сильное возмущающее действие растворителя на ассоциацию фенолов проявляется в бензольных растворах. Как правило, константы димеризации в бензоле (табл. 3) составляют только 35—40% от соответствующих величин в циклогексане (табл. 2 в [2]) при той же температуре, а параметр α мало отличается от нуля. В случае 2-метилфенола α имеет даже отрицательное значение. Это означает, что с увеличением числа исходных молекул в ассоциате (L) константа равновесия для реакции присоединения мономера к цепи ($K_{(L-1)L}$) уменьшается.

Таблица 3

Параметры α и β и константы ассоциации
одноатомных фенолов в бензоле

| Фенол | Температура, °C | α | β | $K_{(L-1)L}$, л/моль | | | |
|--------------|--------------------|----------|---------|-----------------------|-------|-------|-------|
| | | | | $L=2$ | $L=3$ | $L=4$ | $L=5$ |
| Фенол | 73,1 | 0,29 | 0,06 | 0,35 | 0,49 | 0,57 | 0,62 |
| | 80,4 | 0,12 | 0,18 | 0,30 | 0,36 | 0,40 | 0,43 |
| 2-Метилфенол | 73,1 | -0,11 | 0,40 | 0,29 | 0,23 | 0,19 | 0,15 |
| | 80,5 | -0,15 | 0,40 | 0,25 | 0,18 | 0,12 | 0,04 |
| 3-Метилфенол | 73,0 | 0,24 | 0,16 | 0,43 | 0,56 | 0,64 | 0,70 |
| | 80,0 | 0,20 | 0,16 | 0,36 | 0,46 | 0,52 | 0,55 |
| 4-Метилфенол | 73,0 | 0,28 | 0,15 | 0,43 | 0,55 | 0,66 | 0,71 |
| | 80,9 | 0,20 | 0,18 | 0,38 | 0,48 | 0,54 | 0,58 |

Не вполне четко выраженная зависимость $K_{(L-1)L}$ от L указывает на необходимость тщательной проверки возможности образования в бензоле ассоциатов по какой-нибудь другой схеме. Результаты обработки экспериментальных данных с предположением ассоциации по разным возможным схемам (табл. 4), однако, показывают, что третья схема

Таблица 4

Константы димеризации 2-метилфенола в бензоле, рассчитанные
при предположении ассоциации по разным схемам

| Схема ассоциации | Формула для K_{12} | При 73,1° C | | При 80,5° C | |
|---|---------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
| | | K_{12} , л/моль | σ , % от K_{12} | K_{12} , л/моль | σ , % от K_{12} |
| 1. Димеризация | $\frac{f(f-1)}{Q(2-f)^2}$ | 0,328 | 7,5 | 0,272 | 5,4 |
| 2. Цепочечная ассоциация при постоянстве $K_{(L-1)L}$ | $\frac{f(f-1)}{Q}$ | 0,274 | 3,5 | 0,236 | 3,6 |
| 3. Цепочечная ассоциация при непостоянстве $K_{(L-1)L}$ | $\alpha + \beta$ | 0,288 | 1,1 | 0,249 | 1,3 |

явно описывает ассоциацию более точно, чем остальные. Кроме меньших значений среднеквадратической ошибки (σ) для третьей схемы, это подтверждается также систематическим изменением значений K_{12} при увеличении концентрации фенола (Q) для первой и второй схем и относительным постоянством для третьей схемы (рис. 1).

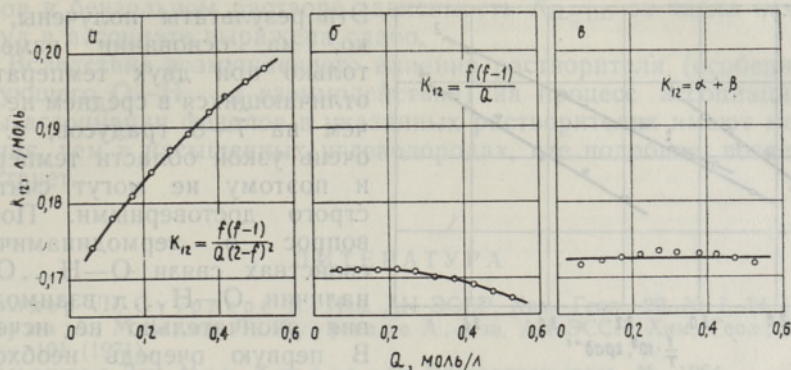


Рис. 1. Зависимость K_{12} от Q для 2-метилфенола в бензоле при $80,5^\circ\text{C}$, предполагая разные схемы ассоциации:

а — протекает только димеризация; б — цепочечная ассоциация при постоянстве константы равновесия $K(L-1)L$ для реакции присоединения мономера к цепи разной длины; в — цепочечная ассоциация при непостоянстве $K(L-1)L$.

Низкие константы ассоциации в бензоле и гексене по сравнению с растворами в насыщенных углеводородах объясняются, по-видимому, взаимодействием $\text{O}-\text{H}\dots\pi$ между фенолом и растворителем, конкурирующим с ассоциацией молекул фенола между собой. При ассоциации фенолов в CCl_4 аналогичное уменьшение констант ассоциации обусловлено специфичным донорно-акцепторным взаимодействием, обнаруженным также другими авторами [4] при ассоциации аминов.

На рис. 2 и 3 изображена температурная зависимость констант димеризации фенола и 4-метилфенола в разных растворителях, включая и данные некоторых авторов. Она показывает, что результаты, полученные нами в растворе бензола, достаточно хорошо совпадают с данными Е. Н. Лассетра и Р. М. Дикинсона [5] (при температуре 25°C почти такая же величина K была получена еще некоторыми авторами [6, 7]). Расчет $-\Delta H$ для реакции димеризации, исходя из результатов Е. Н. Лассетра и Р. М. Дикинсона [5] и авторов настоящей работы, дает $-\Delta H = 2,3 \text{ ккал/моль}$, в то время как найденное в [5] значение составляет $2,4 \text{ ккал/моль}$. Указанная величина, однако, намного меньше обычной для связи $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$.

По всей вероятности, она представляет собой суммарный результат двух конкурирующих взаимодействий $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}\dots\pi$, т. е. не является термодинамической характеристикой только связи $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$. С другой стороны, расчет $-\Delta H$ только по результатам авторов настоящей работы дает вполне реальные значения (табл. 5).

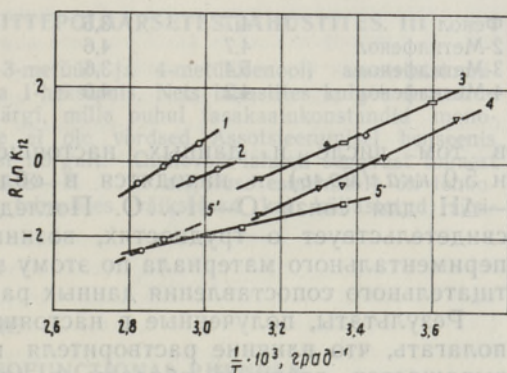


Рис. 2. Температурная зависимость констант димеризации фенола в разных растворителях:

1 — предельные углеводороды; 2 — гексен-1; 3 и 4 — четыреххлористый углерод; 5 и 5' — бензол.

○ — наши данные; □ — данные из [5]; ◻ — данные из [6]; ∇ — данные из [7]; ◇ — данные из [9]; △ — данные из [11].

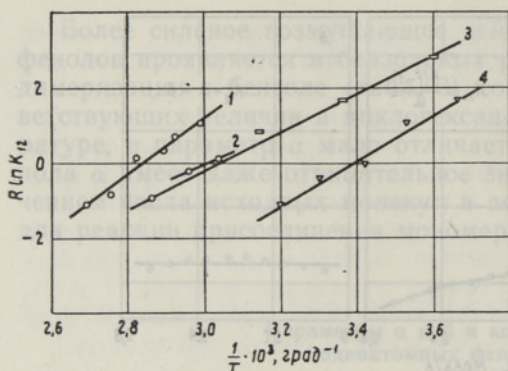


Рис. 3. Температурная зависимость констант димеризации 4-метилфенола в разных растворителях:

1 — предельные углеводороды; 2 — гексен-1;
3 и 4 — четыреххлористый углерод.
Обозначения точек см. рис. 2.

Таблица 5

—ΔН для реакции димеризации фенолов
в бензоле и 1-гексене, ккал/моль

| Фенол | Растворитель | |
|--------------|--------------|----------|
| | бензол | 1-гексен |
| Фенол | 4,7 | 3,6 |
| 2-Метилфенол | 4,7 | 4,6 |
| 3-Метилфенол | 5,4 | 3,6 |
| 4-Метилфенол | 4,2 | 4,0 |

в том числе и данных настоящей работы (соответственно 4,4 и 5,0 ккал/моль) и находятся в области вполне реальных значений —ΔН для связи О—Н...О. Последнее обстоятельство лишний раз свидетельствует о трудностях, возникающих при интерпретации экспериментального материала по этому вопросу, а также о необходимости тщательного сопоставления данных различных авторов.

Результаты, полученные в настоящей работе, дают основание предполагать, что влияние растворителя на процесс ассоциации фенолов выражается главным образом в уменьшении констант ассоциации вследствие конкурирующих реакций между растворителем и растворенным веществом, в частности вследствие взаимодействия О—Н...π в бензоле и ненасыщенных углеводородах, а также специфичного донорно-акцепторного взаимодействия в CCl₄. Общая схема ассоциации при этом, по всей вероятности, не изменяется.

Выводы

1. Определены константы ассоциации фенола и метилфенолов в четыреххлористом углероде, бензоле и 1-гексене. Во всех растворителях ассоциация протекает по цепочечной схеме при непостоянстве константы равновесия для реакции присоединения мономера к цепи, хотя для

Эти результаты получены, однако, на основании измерений только при двух температурах, отличающихся в среднем не более чем на 7—8 градусов, т. е. в очень узкой области температур, и поэтому не могут считаться строго достоверными. Поэтому вопрос о термодинамических свойствах связи О—Н...О при наличии О—Н...π взаимодействия окончательно не исчерпан. В первую очередь необходимо провести сравнительные измерения в более широком интервале температур.

Найденные нами константы ассоциации в CCl₄ сильно отличаются от данных, полученных М. М. Магуйр и Р. Вестом [9] методом ИК-спектроскопии, но совпадают с результатами других авторов [8—11], полученными методами ядерного магнитного резонанса, измерения диэлектрической постоянной, а также ИК-спектроскопии. В то же время значения —ΔН, приведенные М. М. Магуйр и Р. Вестом (4,9 ккал/моль для фенола и 6,1 ккал/моль для 4-метилфенола), сравнительно мало отличаются от данных других авторов,

фенолов в бензольном растворе зависимость $K_{(L-1)L}$ от числа исходных молекул в ассоциате выражена слабо.

2. Вследствие возмущающего влияния растворителя (особенно кон-
курирующего О—Н... π взаимодействия) на процесс ассоциации кон-
станты ассоциации фенолов в указанных растворителях имеют меньшие
значения, чем в насыщенных углеводородах, где подобное воздействие
отсутствует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мэлдер Л., Суурпере А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **20**, № 1, 14 (1971).
2. Аарна А., Мэлдер Л., Суурпере А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **20**, № 2, 101 (1971).
3. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О., Водородная связь, М., 1964.
4. Wolff H., Wurtz R., Ber. Bunsenges, Phys. Chem., **72**, 101 (1968).
5. Lassettre E. N., Dickinson R. M., J. Am. Chem. Soc., **61**, 54 (1939).
6. Губанов А. И., Ж. эксп. теорет. физики, **16**, 523 (1946).
7. Philbrick F. A., J. Am. Chem. Soc., **56**, 2581 (1934).
8. Raczky L., Constant E., Leburn A., J. chim. phys., **64**, 1180 (1967).
9. Maguire M. M., West R., Spectrochim. Acta, **17**, 369 (1961).
10. Вино М. Д., Compt. Rend., **242**, 637 (1956).
11. Huggins C. M., Pimentel G. C., Shooley J. N., J. Phys. Chem., **60**, 1311 (1956).

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
1/X 1970

A. AARNA, L. MÖLDER, AIME SUURPERE

FENOOLIDE ASSOTSIAATIOON MITTEPOLAARSETES LAHUSTITES. III

Määrati hüdroksübenseeni, 2-metüül-, 3-metüül- ja 4-metüülфенооли assotsiatsioonikonstandid tetraklorometaanis, benseenis ja 1-hekseenis. Neis lahustites kulgeb fenoolide assotsiatsioon ahelassotsiatsiooni skeemi järgi, mille puhul tasakaalukonstandid monomeeri liitumisel erineva pikkusega ahelale ei ole võrdsed. Assotsieerumisel benseenis väljendub $K_{(L-1)L}$ sõltuvus ahela pikkusest nõrgalt. Olenevalt lahusti segavast toimest assotsiatsiooniprotsessile (eriti konkureeriva О—Н... π mõjutuse esinemisel) on fenoolide assotsiatsioonikonstandid kõnesolevais lahustites väiksemad kui küllastatud süsi-
vesinikes, kus lahusti mõju on minimaalne.

A. AARNA, L. MÖLDER, AIME SUURPERE

ASSOCIATION OF MONOFUNCTIONAL PHENOLS IN NON-POLAR SOLVENTS. III

Self-association constants calculated from ebullioscopic data for phenol, *o*-, *m*- and *p*-cresol in carbon tetrachloride, benzene and 1-hexene solution are presented. In these systems continuous association occurs with polymers of all orders, while association constants for joining a monomer to chain molecules of different size are not equal. In benzene solution the dependence of $K_{(L-1)L}$ on the length of chain molecules is not clearly expressed. Because of a solvent effect (particularly in the case of the competing О—Н... π interaction), the self-association constants of phenols in the solvents named are smaller than in saturated hydrocarbons, where the solvent effect is negligible.