

А. ААРНА, Л. МЭЛДЕР, АЙМЕ СУУРПЕРЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИИ 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 углеводов, 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 углеводе 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	
Четыреххлористый углерод	4-Метилфенол	56,6	1,67	-0,57	1,10
		64,4	1,62	-0,70	0,92
	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
	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
1-Гексен	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).

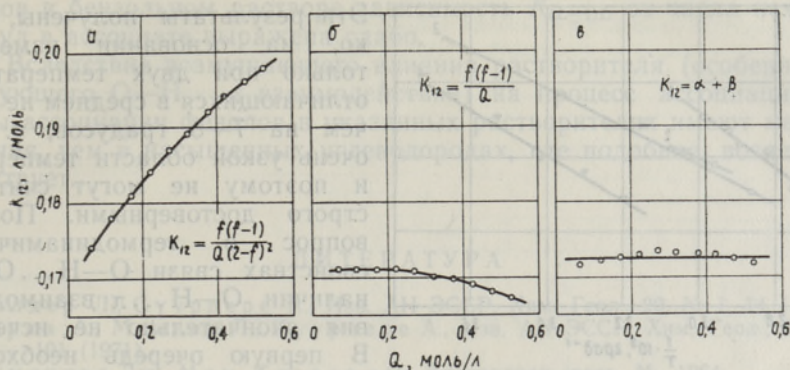


Рис. 1. Зависимость K_{12} от Q для 2-метилфенола в бензоле при $80,5^\circ\text{C}$, предполагая разные схемы ассоциации:

a — протекает только димеризация; *b* — цепочечная ассоциация при постоянстве константы равновесия $K(L-1)L$ для реакции присоединения мономера к цепи разной длины; *v* — 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 $-\Delta H = 2,3$ ккал/моль, в то время как найденное в [5] значение составляет 2,4 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).

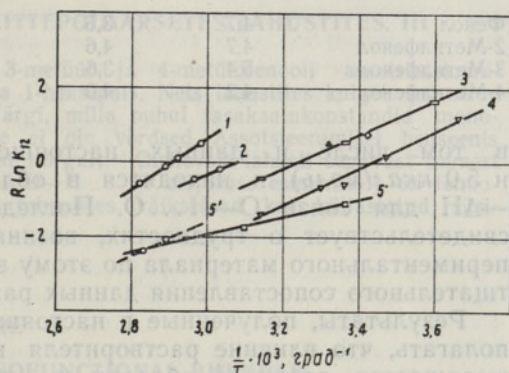


Рис. 2. Температурная зависимость констант димеризации фенола в разных растворителях:

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 [8]; △ — данные из [11].

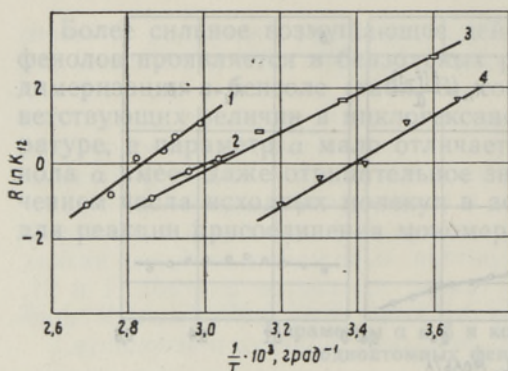


Рис. 3. Температурная зависимость констант димеризации 4-метилфенола в разных растворителях:

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 CCl_4 . 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 CCl_4 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 конкурирующего О—Н...π взаимодействия) на процесс ассоциации константы 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. Вонно 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 assotsiatsioonihelassotsiatsiooni 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 süsivesinikes, 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.