

А. ААРНА, Я. АРРО, Л. МЭЛДЕР

ИССЛЕДОВАНИЕ САМОАССОЦИИИ И ГИДРАТАЦИИ ФЕНОЛОВ В РАСТВОРЕ CCl_4 , НАСЫЩЕННОМ ВОДОЙ

Метод распределения широко используется (см. напр. [1-6]) для установления состава самоассоциатов полярных веществ в органических растворителях. При этом в органической фазе, находящейся в равновесии с водой, всегда содержится определенное количество воды. При трактовке экспериментальных данных о межфазовом равновесии с точки зрения ассоциативных процессов часто пренебрегают наличием воды в органической фазе, что, однако, может привести к значительному искажению полученной информации. О влиянии гидратации распределяющегося вещества на распределение указывается в ряде работ.

В настоящей работе методом распределения исследована самоассоциация и гидратация фенола и крезолов в растворе CCl_4 , насыщенном водой. При этом используется подход, аналогичный развитому в [7-15]. Методом распределения ранее исследована самоассоциация фенола при 25°C, но получены результаты, не согласующиеся между собой. Так, в [7] основными ассоциативными формами считаются димер и гидраты мономера и димера, в [8] — тример, гексамер и их гидраты, в [9] — смешанные агрегаты, состоящие из трех молекул. В [5] гидратация фенола в CCl_4 считается несущественной, вследствие чего ею пренебрегают и рассматривается только тримеризация фенола.

Модель описания распределения. Предполагая, что распределяющийся фенол может образовывать в органической фазе полимеры и гидраты любого состава, концентрацию фенола в равновесной органической фазе (j_P^O) можно выразить в виде суммы концентраций соответствующих молекулярных агрегатов:

$$j_P^O = C_P^O + K_{PW} C_P^O C_W^O + K_{PW_2} C_P^O (C_W^O)^2 + \dots + LK_{PL} (C_P^O)^L + \\ + LK_{PLW_X} (C_P^O)^L (C_W^O)^X + \dots + mK_{Pm} (C_P^O)^m + \\ + mK_{PmW_n} (C_P^O)^m (C_W^O)^n = \sum_{L=1}^m \sum_{X=0}^n LK_{PLW_X} (C_P^O)^L (C_W^O)^X, \quad (1)$$

где C — концентрация; K — константа образования соответствующего агрегата ($K_P \equiv 1$, $K_{PL} \equiv \frac{C_{PL}^O}{(C_P^O)^L}$, $K_{PLW_X} \equiv \frac{C_{PLW_X}^O}{(C_P^O)^L (C_W^O)^X}$ и т. д.); верхние индексы O и W означают органическую и водную фазу, нижний

индекс P — фенол, W — воду, P_2 — димер фенола, PW — моногидрат фенола и т. д.; L и X — количество молекул фенола и воды в агрегате $P_L W_X$; m и n — количество молекул фенола и воды в агрегатах соответственно с наивысшим L и X .

В настоящее время нет единого мнения о молекулярной форме воды, растворенной в органических растворителях (предлагаются схемы на основании равновесия мономер—димер [16, 17] и мономер—тример [18, 19]). Тем не менее, по данным [17–19], в чистых неполярных растворителях типа циклогексана, CCl_4 или бензола константы полимеризации воды настолько низки, что практически вся растворенная вода находится в виде неассоциированного мономера (W). Это дает право объяснить увеличение растворимости воды, наблюдающееся при наличии в системе фенола, как результат гидратации фенола и его агрегатов. В таком случае концентрация мономерной формы воды в органической фазе (C_W^O) при данной температуре является постоянной, независимо от концентрации фенола.

С другой стороны, согласно [20] коэффициент активности фенола в воде также является практически постоянной величиной приблизительно до концентрации $C_P^W = 0,5$ моль/л. Обозначив соотношение C_P^O/C_P^W через K_D , можем для кажущегося коэффициента распределения

D ($D = f_P^O/C_P^W$) написать

$$D = \sum_{L=1}^m \sum_{X=0}^n LK_{P_L W_X} (K_D)^L (C_W^O)^X (C_P^W)^{L-1} \quad (2)$$

или

$$D = a_1 + a_2 C_P^W + a_3 (C_P^W)^2 + \dots + a_L (C_P^W)^{L-1} + \dots + a_m (C_P^W)^{m-1} = \sum_{L=1}^m a_L (C_P^W)^{L-1}. \quad (3)$$

Аналогично уравнению (1), общая концентрация воды в органической фазе может быть выражена в виде суммы концентраций несвязанной воды и количества воды в гидратах

$$\begin{aligned} f_W^O &= C_W^O + K_{PW} C_P^O C_W^O + 2K_{PW_2} C_P^O (C_W^O)^2 + \dots + \\ &+ XK_{P_L W_X} (C_P^O)^L (C_W^O)^X + \dots + nK_{P_m W_n} (C_P^O)^m (C_W^O)^n = \\ &= \sum_{L=0}^m \sum_{X=1}^n XK_{P_L W_X} (C_P^O)^L (C_W^O)^X \end{aligned} \quad (4)$$

или, заменив C_P^O через $K_D C_P^W$,

$$f_W^O = \sum_{L=0}^m \sum_{X=1}^n XK_{P_L W_X} K_D^L (C_P^W)^L (C_W^O)^X \quad (5)$$

и

$$\begin{aligned} f_W^O &= b_0 + b_1 C_P^W + \dots + b_L (C_P^W)^L + \dots + b_m (C_P^W)^m = \\ &= \sum_{L=0}^m b_L (C_P^W)^L. \end{aligned} \quad (6)$$

Естественно, в уравнения (3) и (6) должны входить только те члены, показатели степени в которых соответствуют стехиометрии образующихся агрегатов. Поэтому подбор для уравнений такой формы, которая одновременно находится в наилучшем согласии с экспериментальными данными о распределении фенола и растворимости воды, дает возможность определить стехиометрию самоассоциатов и гидратов исследуемого фенола.

Экспериментальная часть

Использованные в работе фенолы очищались по методике, описанной в [21]. В качестве водной фазы применялся бидистиллят. Четыреххлористый углерод (х. ч.) использовался без дополнительной очистки.

При определении коэффициентов распределения равновесие фаз достигалось путем интенсивного встряхивания смеси растворителя и водного раствора фенола в тщательно закрытых склянках с двумя шлифами и последующего отстаивания в течение не менее чем двух суток. Температура в опытах поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,1$ град.

Вода в равновесной органической фазе определялась методом Фишера с амперометрическим определением конечной точки [22]. Во избежание отстаивания воды вследствие понижения температуры при отборе пробы органической фазы, к ней добавляли ~ 1 мл метанола известной влажности. Фенол (крезолы) в обеих фазах определялся бромометрически по методике, описанной в [21]. Как правило, расхождения в балансе не превышали $\pm 2\%$.

В опытах общая концентрация фенола в водной фазе (C_P^W) не превышала 0,35 моль/л, а крезолов — 0,075 моль/л, что соответствует концентрации в равновесной органической фазе не более 0,5 моль/л.

Обработка результатов

Экспериментальные данные по распределению фенолов (рис. 1) и растворимости воды в равновесной органической фазе (рис. 2) обрабатывались на ЭВМ «Минск-22» по специальной программе. Проверялась

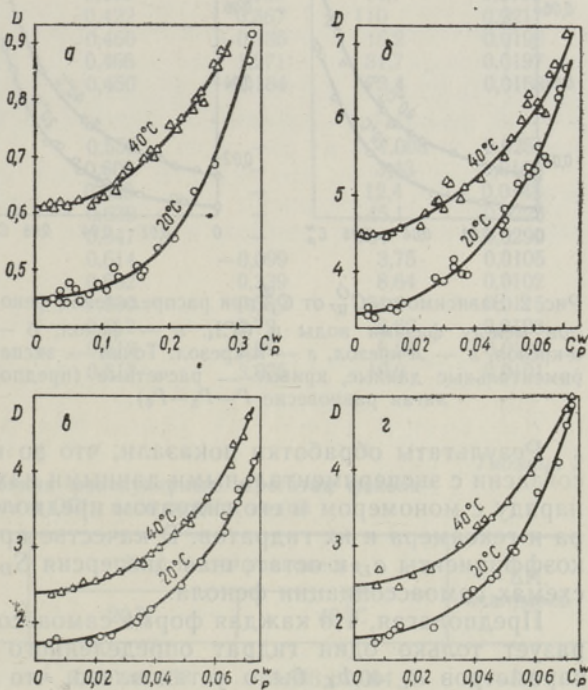


Рис. 1. Зависимость D от C_P^W при распределении фенолов между фазами воды и CCl_4 . а — фенол, б — о-крезол, в — м-крезол, г — п-крезол. Точки — экспериментальные данные, кривые — расчетные (предполагая равновесие $P-P_3-P_6$).

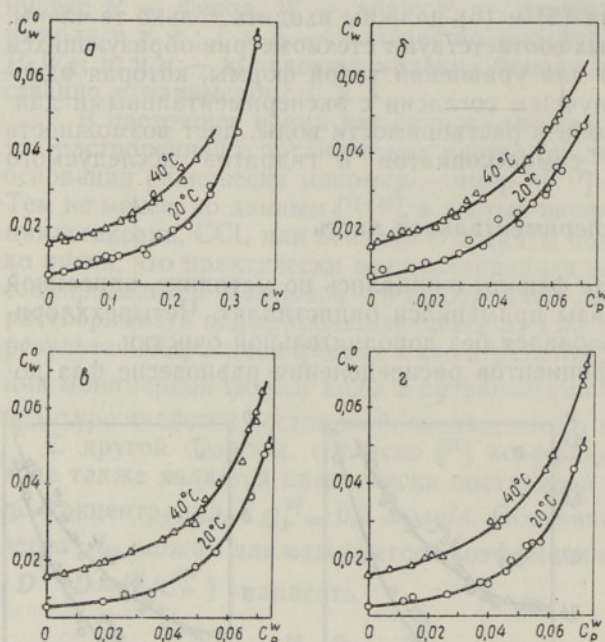


Рис. 2. Зависимость C_W^O от C_D^W при распределении фенолов между фазами воды и CCl_4 . а — фенол, б — о-крезол, в — м-крезол, г — п-крезол. Точки — экспериментальные данные, кривые — расчетные (предполагая равновесие $P-P_3-P_6$).

Результаты обработки показали, что во всех системах в наилучшем согласии с экспериментальными данными находится модель, при которой наряду с мономером и его гидратом предполагается присутствие тримера и гексамера и их гидратов. В качестве примера в табл. 1 приводятся коэффициенты a_L и остаточная дисперсия S_D при различных возможных схемах самоассоциации фенола.

Предполагая, что каждая форма самоассоциата преимущественно образует только один гидрат определенного состава, путем сравнения параметров a_L и b_L было установлено, что гидратам фенолов следует приписать средний состав PW_2 , P_3W_2 и P_6W_3 . Тогда $C_W^O = b_0$, $K_D = \frac{2a_1 - b_1}{2}$ и константы образования соответствующих агрегатов (табл. 2) можно найти из соотношений

$$K_{P_L W_x} = \frac{b_L}{X(K_D)^L (b_0)^x}, \quad (7)$$

$$K_{P_L} = \left(\frac{a_L}{L} - \frac{b_L}{X} \right) \frac{1}{(K_D)^L}. \quad (8)$$

Расчеты показали, что во всех системах гексамерные агрегаты фенолов практически полностью связаны в гидраты (константа образования негидратированного гексамера ничтожно мала). Доля гексамерных агрегатов в общем балансе распределяющегося фенола при столь низких

возможность описания экспериментальных данных, предполагая различные схемы самоассоциации и гидратации фенолов. При этом дополнительными условиями правильности рассматриваемой модели, кроме остаточного стандартного отклонения входного параметра (S_y), принимаются: 1) все параметры a_L и b_L и полученные из них константы образования самоассоциатов и гидратов должны быть положительными; 2) значения $-\Delta H$ для реакции образования соответствующего агрегата $P_L W_x$, рассчитанные из температурной зависимости $K_{P_L W_x}$, должны быть равными энтальпии образования Н-связи.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (3) при различных предполагаемых
схемах самоассоциации фенола

$$(D = a_1 + a_h (C_P^W)^{h-1} + a_m (C_P^W)^{m-1})$$

Схема	k	m	a_1	a_h	a_m	S_D
20±0,1° C						
$P-P_2$	—	2	0,380	—	1,24	0,0620
$P-P_3$	—	3	0,435	—	4,17	0,0330
$P-P_4$	—	4	0,456	—	13,8	0,0198
$P-P_5$	—	5	0,467	—	44,4	0,0223
$P-P_6$	—	6	0,474	—	140,7	0,0292
$P-P_2-P_3$	2	3	0,488	-1,010	7,15	0,0219
$P-P_2-P_4$	2	4	0,463	-1,101	14,7	0,0198
$P-P_2-P_6$	2	6	0,422	0,367	110	0,0217
$P-P_3-P_4$	3	4	0,460	-0,736	16,2	0,0198
$P-P_3-P_5$	3	5	0,456	1,271	31,7	0,0197
$P-P_3-P_6$	3	6	0,450	2,184	73,4	0,0168
40±0,1° C						
$P-P_2$	—	2	0,558	—	1,008	0,0251
$P-P_3$	—	3	0,608	—	3,43	0,0106
$P-P_4$	—	4	0,628	—	12,4	0,0148
$P-P_5$	—	5	0,639	—	45,1	0,0225
$P-P_6$	—	6	0,647	—	164	0,0290
$P-P_2-P_3$	2	3	0,614	-0,099	3,75	0,0105
$P-P_2-P_4$	2	4	0,602	0,339	8,64	0,0102
$P-P_2-P_6$	2	6	0,590	0,589	81,6	0,0115
$P-P_3-P_4$	3	4	0,612	2,72	2,62	0,0103
$P-P_3-P_5$	3	5	0,612	2,99	6,25	0,0102
$P-P_3-P_6$	3	6	0,611	3,075	19,2	0,0101

Таблица 2

Константы образования молекулярных агрегатов фенола
и крезолов в CCl_4 , насыщенном водой

Фенол	Равновесие	Константа равновесия		—ΔH, ккал/моль
		20° C	40° C	
Фенол	$P^{(W)} \rightleftharpoons P^{(O)}$	0,427±0,008	0,593±0,004	-3,0
	$P+2W \rightleftharpoons PW_2$	936±104	122±16	18,8
	$3P \rightleftharpoons P_3$	9,31±1,11	2,52±0,28	11,9
	$3P+2W \rightleftharpoons P_3W_2$	—	(9,59±0,96) 10 ³	—
	$6P+3W \rightleftharpoons P_6W_3$	(3,54±0,77) 10 ⁹	—	—
o-Крезол	$P^{(W)} \rightleftharpoons P^{(O)}$	3,389±0,081	4,358±0,062	-2,3
	$P+2W \rightleftharpoons PW_2$	404±122	117±16	11,3
	$3P \rightleftharpoons P_3$	3,09±0,42	1,52±0,13	6,5
	$3P+2W \rightleftharpoons P_3W_2$	(13,3±4,5) 10 ³	(1,52±0,31) 10 ³	19,8
	$6P+3W \rightleftharpoons P_6W_3$	(4,46±3,37) 10 ⁷	(8,28±3,20) 10 ⁵	36,4
m-Крезол	$P^{(W)} \rightleftharpoons P^{(O)}$	1,665±0,059	2,328±0,040	-3,1
	$P+2W \rightleftharpoons PW_2$	427±261	154±45	9,3
	$3P \rightleftharpoons P_3$	17,14±2,69	6,29±0,66	9,1
	$3P+2W \rightleftharpoons P_3W_2$	(76,6±14,8) 10 ³	(7,55±3,16) 10 ³	21,7
	$6P+3W \rightleftharpoons P_6W_3$	(5,02±2,06) 10 ⁹	(7,94±2,94) 10 ⁷	37,8
n-Крезол	$P^{(W)} \rightleftharpoons P^{(O)}$	1,733±0,076	2,400±0,055	-3,0
	$P+2W \rightleftharpoons PW_2$	498±262	163±33	10,2
	$3P \rightleftharpoons P_3$	16,61±3,74	7,28±0,97	6,8
	$3P+2W \rightleftharpoons P_3W_2$	(68,2±33,4) 10 ³	(8,10±2,20) 10 ³	19,4
	$6P+3W \rightleftharpoons P_6W_3$	(4,65±2,50) 10 ⁹	(5,81±1,81) 10 ⁷	39,9

концентрациях вообще невелика, вследствие чего значения констант образования их носят скорее всего ориентировочный характер.

Таким образом, в растворе CCl_4 , насыщенном водой, образуются преимущественно три- и гексамерные агрегаты фенолов. Хотя полученная информация недостаточна для достоверного установления строения образующихся молекулярных агрегатов, этот факт, по-видимому, свидетельствует о том, что в присутствии воды стабильными являются только замкнутые циклы (тример и дигидрат мономера образуют шестичленный цикл с тремя Н-связями). Цепочечные агрегаты со свободными (концевыми) группами в этих условиях, легко присоединяя воду, преобразуются в гидраты с более стабильной конфигурацией.

Выводы

1. Методом распределения исследована самоассоциация и гидратация фенола и крезолов в растворе CCl_4 , насыщенном водой. Найдено, что в наилучшем согласии с экспериментальными данными находится модель, по которой фенолы находятся в растворе в виде мономера, тримера, гексамера и их гидратов.

2. Установлено, что гидраты фенолов имеют средний состав PW_2 , P_3W_2 и P_6W_3 . Определены константы равновесия и $-\Delta H$ для реакции образования самоассоциатов и гидратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meeussen E., Huyskens P., J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol. **63**, 845 (1966).
2. Dyrssen D., Uppström L., Zangen M., Anal. Chim. Acta, **46**, 49 (1969).
3. Aveyard R., Mitchell R. W., Trans. Far. Soc., **65**, 2645 (1969).
4. Heinonen K., Tommila E., Suomen. Kem., **42**, 113 (1969).
5. Woolley E. M., Travers J. G., Erno B. P., Nepler L. G., J. Phys. Chem., **75**, 3591 (1971).
6. Комаров Е. В., В сб.: Химия и термодинамика растворов, вып. 2, 1968, с. 84.
7. Badger R. M., Greenough R. C., J. Phys. Chem., **65**, 2088 (1961).
8. Johnson J. R., Christian S. D., Affsprung H. E., J. Chem. Soc., **1** (1965)
9. Johnson J. R., Christian S. D., Affsprung H. E., J. Chem. Soc., A, 764 (1967).
10. Christian S. D., Affsprung H. E., Taylor S. A., J. Phys. Chem., **67**, 187 (1963).
11. Lin T. F., Christian S. D., Affsprung H. E., J. Phys. Chem., **71**, 968 (1967).
12. Gregory D. M., Christian S. D., Affsprung H. E., J. Phys. Chem. **71**, 2283 (1967).
13. Johnson J. R., Kilpatrick P. A., Christian S. D., Affsprung H. E., J. Phys. Chem., **72**, 3223 (1968).
14. Dwyne R. V., Taylor S. A., Christian S. D., Affsprung H. E., J. Phys. Chem., **71**, 3427 (1967).
15. Lynch R. J., Christian S. D., Affsprung H. E., J. Phys. Chem., **73**, 3273 (1969).
16. Magnusson L. B., J. Phys. Chem., **74**, 4221 (1970).
17. Masterton W. L., Gendrano M. C., J. Phys. Chem., **70**, 2895 (1966).
18. Christian S. D., Affsprung H. E., Johnson J. R., J. Chem. Soc., 1896 (1963).
19. Johnson J. R., Christian S. D., Affsprung H. E., J. Chem. Soc., A, 77 (1966).
20. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В., Равновесие между жидкостью и паром, т. I, М., 1966.
21. Мэлдер Л., Тамвелнус Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **21**, 204 (1972).
22. Monographien zu «Angewandte Chemie» und «Chemie-Ingenieur-Technik» Nr. 65, E. Eberius, Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim Bergstr. 105, 1958.

Поступила в редакцию
12/X 1973

A. AARNA, J. ARRO, L. MÖLDER

FENOOLIDE AUTOASSOTSIASTSI OON JA HÜDRATATSIOON VEEGA KÜLLASTATUD CCl₄-LAHUSES

Jaotusmeetodil uuriti fenooli ja metüülfenoolide autoassotsiatsiooni ning hüdratatsiooni veeга küllastatud CCl₄ lahuses. Leiti, et eksperimentaalsete andmetega parimas kooskõlas on mudel, mille kohaselt fenoolid esinevad lahuses monomeerina (P), trimeerina (P_3), heksameerina (P_6) ja nende hüdraatidena PW_2 , P_3W_2 ja P_6W_3 (W — vesi). Määrati molekulaaragregaatide tekkimisreaktsioonide tasakaalukonstandid ja $-\Delta H$.

A. AARNA, J. ARRO, L. MÖLDER

SELF-ASSOCIATION AND HYDRATION OF MONOFUNCTIONAL PHENOLS IN CARBON TETRACHLORIDE SATURATED BY WATER

The partition coefficients of phenol, *o*-, *m*- and *p*-cresols between water and carbon tetrachloride, and the solubility of water in solution of phenols in carbon tetrachloride at 20 and 40 °C have been determined.

The best agreement with experimental data has been obtained when the monomer — trimer — hexamer equilibrium is proposed. Equilibrium constants and hydrogen bond enthalpy ($-\Delta H$) for monomer dihydrate, trimer, trimer dihydrate and hexamer trihydrate have been reported.