

А. ААРНА, А. ВИЙКНА, Л. МЭЛДЕР

САМОАССОЦИАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В CCl_4

Сообщение 1

Введение

Склонность гидроксилсодержащих соединений (в том числе и алифатических спиртов) к самоассоциации хотя и общеизвестна и изучена во многих работах [1-4], до настоящего времени нет единого мнения о схеме самоассоциации и структуре образующихся агрегатов.

Значительная часть авторов [5-10] рассматривает самоассоциацию как последовательный процесс, приводящий к образованию «полимеров» с любым числом исходных молекул. Часто присутствием высших агрегатов пренебрегают и равновесие описывается только с помощью константы димеризации. Предполагаются также модели на основе равновесия мономер-тример [10, 12], мономер-тетрамер [11-13], мономер-димер-тример [14], мономер-димер-тетрамер [12, 15, 16] и мономер-тример-октамер [17]. Относительно структуры этих агрегатов мнения различных авторов также расходятся: некоторые считают, что димеры имеют циклическую структуру (с двумя Н-связями), а высшие агрегаты являются линейными [9, 18, 19], другие предполагают образование открытых димеров [8, 20, 21]. В последнем случае мнения о структуре высших агрегатов также противоречивы. По некоторым данным [20] они обязательно должны быть циклическими (с одинаковыми связями), другие же [21] допускают присутствие полимеров любого строения. В ряде исследований [9, 22] предполагается присутствие обеих форм димеров.

В случае схем мономер-тример или мономер-тетрамер образующиеся агрегаты обычно считают циклическими. В [13], однако, утверждается, что существует равновесие между линейными и циклическими тетрамерами.

В настоящей работе сделана попытка определить схему самоассоциации алифатических спиртов в CCl_4 путем математической обработки полученных методом ИК-спектроскопии данных по различным моделям. Проверка применимости нескольких возможных схем и их сравнение должны уменьшить возможность субъективного истолкования экспериментального материала.

Экспериментальная часть

Очистка веществ. Все использованные спирты очищались по методике, изложенной в [23]. После этого спирты ректифицировались в лабораторной колонне с 70 ТТ. Четыреххлористый углерод (х.ч.) осушался над P_2O_5 и ректифицировался. Степень чистоты веществ проверялась методом газовой хроматографии (хроматограф «Хром 31», неподвижные фазы апнезон L (5%) на хромосорбе G и карбовакс (5%) на хромосорбе G). Следы влаги (не более 0,0075%) определялись методом

Фишера с амперометрическим определением конечной точки. Непосредственно перед использованием CCl_4 дополнительно высушивали цеолитом 4А. Критерием отсутствия влаги считали полное отсутствие поглощения в области $\sim 3700 \text{ см}^{-1}$.

Методика опытов. Спектры алифатических спиртов $\text{C}_3\text{—C}_8$ при различных концентрациях (от 0,0025 до 0,4 моль/л) в CCl_4 снимались на инфракрасном спектрометре UR-20 при температурах 20,5; 25; 35 и 50°C . Детально методика получения спектров и разделение перекрывающихся полос будет опубликована в следующем сообщении [25].

Обработка данных

Общие зависимости. В общем случае, исходя из предположения об образовании самоассоциированным веществом A агрегатов любого состава ($A_1, A_2, A_3, \dots, A_L, \dots$), стехиометрическая концентрация его может быть выражена:

$$Q = \sum_{L=1}^{L=k} L K_{1L} (n_1)^L, \quad (1)$$

где n — концентрация соответствующего агрегата ($n_1 = [A_1]$, $n_L = [A_L]$ и т. д.); $K_{1L} = n_L / (n_1)^L$ — константа образования агрегата A_L ; k — число исходных молекул в агрегате с наибольшим L . Обозначив долю вещества, связанную в агрегат A_L , через $a_L \left(a_L \equiv \frac{L n_L}{Q} \right)$, уравнение (1) можно написать в виде

$$\sum_{L=1}^{L=k} a_L = \sum_{L=1}^{L=k} L \frac{n_L}{Q} = 1. \quad (2)$$

Аналогично уравнению (1) можно написать для фактической молекулярной концентрации N :

$$N = \sum_{L=1}^{L=k} n_L = \sum_{L=1}^{L=k} K_{1L} (n_1)^L. \quad (3)$$

Тогда фактор самоассоциации f определяется

$$f = \frac{Q}{N} = \frac{d \ln N}{d \ln n_1}. \quad (4)$$

Трактовка полосы 3642 см^{-1} в ИК-спектре при различных схемах самоассоциации. Как правило, в ИК-спектре алифатических спиртов наряду с максимумом при $\sim 3642 \text{ см}^{-1}$, характерным для валентного колебания «несвязанной» формы ОН-группы, наблюдаются полосы поглощения при ~ 3515 и 3350 см^{-1} . Их обычно связывают с димерными и «полимерными» формами самоассоциатов. Количественная трактовка полосы поглощения при 3642 см^{-1} , естественно, должна зависеть от соотношений о структуре самоассоциатов.

Если все ассоциативные формы имеют циклическую структуру, то этот максимум полностью обусловлен поглощением мономера, и, согласно закону Ламберта—Бера, оптическая плотность в максимуме полосы 3642 см^{-1} (D_1) связана с Q

$$D_1 = \varepsilon_1^0 a_1 Q l, \quad (5)$$

где ε_1^0 — истинный молярный коэффициент поглощения мономерной ОН-группы; l — толщина кюветы, см; $a_1 = n_1/Q$ — доля мономера.

Обозначив $D_1/l = \bar{D}_1$, легко найти

$$n_1 = Qa_1 = \frac{\bar{D}_1}{\varepsilon_1^0} \quad (6)$$

или

$$n_1 = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1^0} \cdot Q, \quad (7)$$

где ε_1 — кажущийся молярный коэффициент поглощения ОН-группы при максимуме 3642 см^{-1} .

Если же все образующиеся агрегаты являются линейными, то «концевые» ОН-группы должны также иметь поглощение либо точно при максимуме 3642 см^{-1} , либо в непосредственной близости, и величина поглощения характеризует фактическую концентрацию N . Если при этом истинные молярные коэффициенты поглощения при максимуме полосы 3642 см^{-1} для мономерных и «концевых» ОН-групп равны, то

$$\frac{\bar{D}_1}{\varepsilon_1^0} = N \quad \text{и} \quad \frac{Q}{\bar{D}_1} \varepsilon_1^0 = f. \quad (8)$$

В случае существования как линейных, так и циклических форм самоассоциатов количественная обработка возможна лишь при условии, что концентрация одной из форм может быть установлена независимым способом. В настоящей работе такие модели не рассматриваются.

Определение ε_1^0 . Так как истинный молярный коэффициент поглощения несвязанной формы ОН-группы (ε_1^0) в некоторой степени может зависеть от температуры, а также от строения углеводородного радикала спирта, нами ε_1^0 определяется путем экстраполяции значений ε_1 до нулевой концентрации (рис. 1). Для этого экспериментальные данные о концентрационной зависимости ε_1 представляли в виде функций ε_1 от Q :

$$\varepsilon_1 = \beta_0 + \beta_1 Q + \beta_2 Q^2 + \dots + \beta_k Q^k, \quad (9)$$

для которой коэффициенты $\beta_0 \equiv \varepsilon_1^0$, β_1 , β_2 , ..., β_k определяли на ЭВМ «Минск-22» по [24], исходя из критерия минимизации остаточной дисперсии (S_y) функции ε_1 от Q .

Проверка применимости различных схем

Образование одного циклического ассоциата определенного состава (димер, тример и т. д.). В этом случае

$$Q = n_1 + LK_{1L}n_1^L \quad \text{и} \quad (Q - n_1)^{1/L} = (LK_{1L})^{1/L}n_1, \quad (10)$$

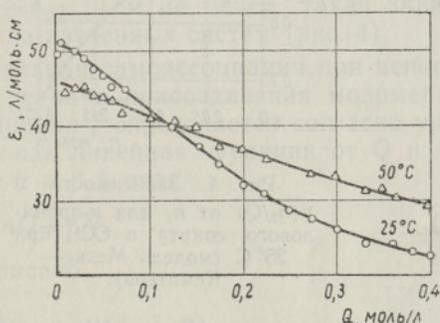


Рис. 1. Зависимость ε_1 от Q для n -пропилового спирта в CCl_4 . Точки — экспериментальные данные, кривые — рассчитаны по уравнению (9).

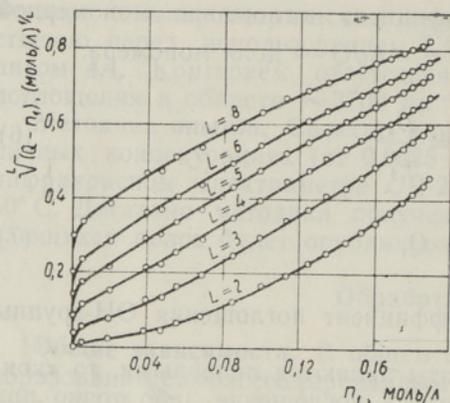


Рис. 2. Зависимость $\sqrt{(Q-n_1)/Q}$ от n_1 для *n*-пропилового спирта в CCl_4 при различных L (25°C).

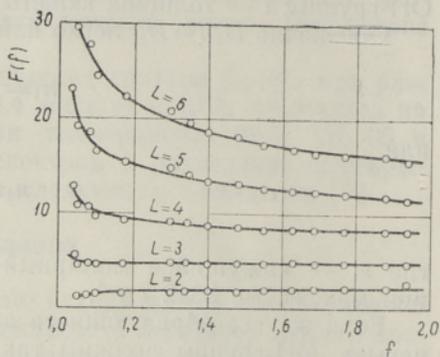


Рис. 3. Зависимость $F(f)$ (уравнение 12) от f для *n*-пропилового спирта в CCl_4 при различных L (25°C).

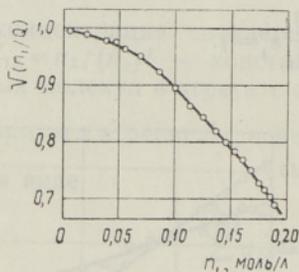


Рис. 4. Зависимость $\sqrt{(n_1/Q)}$ от n_1 для *n*-пропилового спирта в CCl_4 при 25°C (модель Мекке—Кемптера).

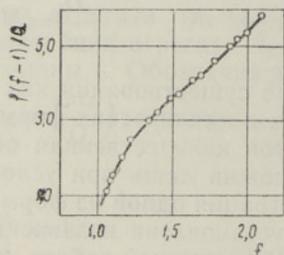


Рис. 5. Зависимость $f(f-1)/Q$ от f для *n*-пропилового спирта в CCl_4 при 25°C (модель Лассетра).

т. е. зависимость $(Q-n_1)^{1/L}$ от n_1 должна описываться прямой, проходящей через начало координат и имеющей тангенс угла наклона $(LK_{1L})^{1/L}$.

Экспериментальные данные, однако, показали, что при любом L такая модель не применима: при $L \geq 3$ кривая явно не может быть описана уравнением прямой, проходящей через точку $(0,0)$, если же $L=2$, то кривизна ее не вызывает сомнений (рис. 2).

Образование одного линейного ассоциата определенного состава

В этом случае константа образования L -мера выражается через Q , f и L :

$$K_{1L} \left[\frac{f(L-1)}{Q} \right]^{L-1} \frac{f-1}{(L-f)^L} \quad (11)$$

Уравнение (10) можно переписать в виде

$$F(f) = \left[\frac{f(L-1)}{Q} \right]^{L-1/L} (f-1)^{1/L} = (K_{1L})^{1/L} (L-f). \quad (12)$$

Таким образом, зависимость $F(f)$ от f должна описываться прямой, пересекающей ось абсцисс в точке $f=L$. Естественно, равноценно этому

является постоянство значений K_{1L} , рассчитанных из экспериментальных данных по уравнению (11).

Возможность применения такой модели (при расчете f по (8)) иллюстрируется рис. 3, который отчетливо показывает несостоятельность схемы с одним линейным самоассоциатом.

Схема Мекке—Кемптера [6] (последовательная самоассоциация при постоянстве константы равновесия для реакции присоединения мономера к циклу). Если $K_{12}=K_{23}=\dots=K_{(L-1)L}=\dots$ и $k=\infty$, то

$$Q = \sum_{L=1}^{\infty} L(K_{12})^{L-1}(n_1)^L = \frac{n_1}{(1 - K_{12}n_1)^2}, \quad (13)$$

$$N = \sum_{L=1}^{\infty} (K_{12})^{L-1}(n_1)^L = \frac{n_1}{(1 - K_{12}n_1)}, \quad (14)$$

где n_1 определяется согласно уравнению (7).

Так как $f = (1 - K_{12}n_1)^{-1}$, то

$$\sqrt{\frac{n_1}{Q}} = 1 - K_{12}n_1, \quad (15)$$

и зависимость $\sqrt{(n_1/Q)}$ от n_1 должна представлять собой прямую с тангенсом угла наклона, равным $-K_{12}$. Тем не менее, такая зависимость не сохраняется ни для одной из изученных систем (рис. 4).

Схема Лассетра [5] (последовательная самоассоциация при непостоянстве константы равновесия для реакции присоединения мономера к цепи). В этом случае фактор ассоциации f определяется согласно уравнению (8) и должен описываться как линейная функция от Q и N с двумя эмпирическими константами α и β в виде

$$f = 1 + \alpha Q + \beta N. \quad (16)$$

Уравнение (16) может быть написано

$$\frac{f(f-1)}{Q} = \beta + \alpha f, \quad (17)$$

из которого легко убедиться, что критерием применимости этой модели является линейность функции $f(f-1)/Q$ от f . Частный случай схемы Лассетра с $\alpha=0$ соответствует схеме последовательной ассоциации, при которой константы равновесия для реакции присоединения мономера к цепи равны ($K_{12}=K_{23}=\dots=K_{(L-1)L}=\dots$); в этом случае $K_{1L}=\beta^{L-1}$ и

$$\frac{f(f-1)}{Q} = \beta = K_{12} = \text{const.} \quad (18)$$

Обработка экспериментальных данных, однако, показала, что зависимость $f(f-1)/Q$ от f не подчиняется описанию с помощью линейной функции (рис. 5).

Общий случай образования циклических самоассоциатов. Если допустить, что могут образоваться любые агрегаты циклического строения и относительно вероятности существования определенных агрегатов нет никаких ограничений, то с учетом (6) уравнение (1) может быть записано в виде

Коэффициенты $b_L = LK_{1L}(e^0)^{1-L}$ уравнения (20), найденные на ЭВМ для *n*-пропилового спирта при 25° С

Предполагаемая схема	$b_2 \cdot 10^1$	$b_3 \cdot 10^2$	$b_4 \cdot 10^3$	$b_5 \cdot 10^4$	$b_6 \cdot 10^5$	$b_8 \cdot 10^7$	S_y	Последовательность по величине S_y
1-2	1,076	—	—	—	—	—	0,7446	9
1-3	—	1,192	—	—	—	—	0,2620	6
1-4	—	—	1,311	—	—	—	0,2288	5
1-5	—	—	—	1,431	—	—	0,5026	7
1-6	—	—	—	—	1,553	—	0,7433	8
1-8	—	—	—	—	—	1,808	1,1174	10
1-2-4	0,2252	—	1,052	—	—	—	0,1348	2
1-2-5	0,4452	—	—	0,881	—	—	0,1250	1
1-2-6	0,5614	—	—	—	0,811	—	0,1395	3
1-2-8	0,6862	—	—	—	—	0,777	0,1895	4

$$Q = \sum_{L=1}^{L=h} LK_{1L} \left(\frac{\bar{D}_1}{\varepsilon_1^0} \right)^L, \quad (19)$$

откуда после несложного преобразования получим

$$\varepsilon_1^0 Q - \bar{D}_1 = \sum_{L=2}^{L=h} LK_{1L} (\varepsilon_1^0)^{1-L} \bar{D}_1^L. \quad (20)$$

Естественно, что в уравнение (20) должны входить только те члены, в которых показатель степени L для \bar{D}_1 соответствует стехиометрии образующихся агрегатов. Таким образом, путем подбора на ЭВМ коэффициентов (аналогично решению (9)) $b_L = LK_{1L} (\varepsilon_1^0)^{1-L}$ для уравнения (20) с помощью минимизации остаточной дисперсии (S_y) функции $(\varepsilon_1^0 Q - \bar{D}_1)$ от \bar{D}_1 можно оценить согласие различных схем с экспериментом. Несомненно, дополнительное условие, помимо минимальной S_y , состоит в том, что все коэффициенты b_L должны быть положительными.

По этому методу на ЭВМ «Минск-22» проверялись все схемы, предполагая образование агрегатов до $L \leq 8$ (например, задавая комбинации L : 1—2, 1—3, 1—4, 1—2—3, 1—2—4, 1—2—3—4 и т. д.). Сравнение результатов расчета с положительными b_L для одной системы приведено в таблице.

Такая обработка показала, что при одновременном учете всех опытов в наилучшем согласии с экспериментальными данными находится схема, при которой основными ассоциативными формами служат димер и тетрамер. Тем не менее, при оценке результатов какой-либо одной серии опытов (для одного спирта при данной температуре) в некоторых случаях наименьшие значения S_y наблюдались при других моделях, значения L в которых близки к 2 и 4 (например 1—3, 1—2—5). Вообще различия в значениях S_y для ряда моделей часто несущественны, вследствие чего наименьшее S_y нельзя считать строгим критерием достоверности именно этой модели.

Таким образом, убедительное доказательство преимущества какой-либо одной схемы по полосе 3642 см^{-1} затруднительно. Тем не менее, проведенное исследование явно показывает несостоятельность большей части проверенных моделей и дает некоторое право считать наиболее вероятной схемой самоассоциации спиртов преимущественное образование димеров и тетрамеров.

Выводы

1. Путем обработки экспериментальных данных ИК-спектроскопии по различным возможным моделям найдено, что наиболее вероятной схемой самоассоциации алифатических спиртов C_3 — C_8 следует считать модель, по которой основными ассоциативными формами являются димеры и тетрамеры.

2. Показано, что методы, основанные на использовании информации только от полосы поглощения валентного колебания несвязанной ОН-группы при 3642 см^{-1} , очень чувствительны к случайным ошибкам и дают возможность некоторого субъективного истолкования экспериментального материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О., Водородная связь, М., 1964.
2. Murty A. S. N., Rao C. N. R., Appl. Spectrosc. Rev. 2, 69 (1968).
3. Бродский А. И., Походенько В. Д., Куц В. С., Успехи химии, 39, 753 (1970).
4. Kollman P. A., Allen L. C., Chem. Revs., 72, 283 (1972).
5. Lassette E. N., J. Am. Chem. Soc., 59, 1383 (1937).
6. Kempter H., Mecke R., Z. Phys. Chem., 46B, 229 (1940).
7. Coggeshall N. D., Saier E. L., J. Am. Chem. Soc., 73, 5414 (1951).
8. Coburn W. C., Grunwald E., J. Am. Chem. Soc., 80, 1318 (1958).
9. Hammaker R. M., Clegg R. M., Patterson L. L., J. Phys. Chem., 72, 1837 (1968).
10. Кардо-Сысоева Л. Г., Комаров Е. В. (Редколлегия «Ж. Физ. химии» АН СССР). М., 1971, № 3162-71. Деп.
11. Dunken H., Fritzsche H., Spectrochim. Acta, 20, 785 (1964).
12. Sounders M., Hynes J. B., J. Chem. Phys., 29, 1319 (1958).
13. Fletcher A. N., Heller C. A., J. Phys. Chem., 71, 3742 (1967).
14. Vanderborgh N. E., Armstrong N. R., Spall W. D., J. Phys. Chem., 74, 1734 (1970).
15. Inskoop R. G., Kelliher J. M., McMahon P. E., Somers B. G., J. Chem. Phys., 28, 1033 (1958).
16. Fletcher A. N., J. Phys. Chem., 75, 1808 (1971).
17. Tucker E. E., Farnham S. B., Christian S. D., J. Phys. Chem., 73, 3820 (1969).
18. Van Ness H. C., Van Winkle J., Richtol H. H., Hollinger H. B., J. Phys. Chem., 71, 1483 (1967).
19. Liddel U., Becker E. D., Spectrochim. Acta, 10, 70 (1957).
20. Ibbitson D. A., Moore L. F., J. Chem. Soc., B, 76 (1967).
21. Berman N. S., A. I. Chem. Eng. J., 14, 497 (1968).
22. Vinogradov S. N., Can. J. Chem., 42, 2932 (1964).
23. Perrin D. D., Armarego W. L. F., Perrin D. R., Purification of laboratory chemicals, Pergamon Press, 1966.
24. Программы для ЭЦВМ «Минск-2». Академия наук Эстонской ССР. Институт кибернетики. Вып. 2. Таллин, 1966.
25. Aarna A., Viikna A., Mõlder L., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол. (в печати).

Таллинский политехнический
институт

Поступила в редакцию
14/XII 1973

A. AARNA, A. VIKNA, L. MÖLDER

ALIFAATSETE ALKOHOLIDE AUTOASSOTSIATSIOON CCl_4 -s

IR-spektroskoopia abil saadud andmete töötlemise tulemusena tehti kindlaks, et alifaatsete alkoholide C_3-C_8 kõige tõenäolisemateks autoassotsiatsioonil tekkivateks assotsiatiivseteks vormideks CCl_4 -s on dimeerid ja tetrameerid. Sedastati, et meetodid, mis põhinevad ainult vaba OH-rühma valentsvõnkeribadest saadud informatsioonil, on juhuslike vigade suhtes väga tundlikud ega võimalda vältida katsematerjali subjektiivset interpretatsiooni.

A. AARNA, A. VIKNA, L. MÖLDER

SELF-ASSOCIATION OF ALIPHATIC ALCOHOLS IN CCl_4

The data of self-association of aliphatic alcohols C_3-C_8 in carbon tetrachloride obtained by infrared spectroscopy, are reported. The experimental data agree best of all with the mode whose main forms are dimer and tetramer. As a rule tetramer has a cyclic structure. It was demonstrated that the methods solely based upon the information from monomer absorbance band at 3642 cm^{-1} are very sensitive to accidental errors and often give a possibility of commenting experimental data subjectively.