EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 23. KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1974, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 23
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1974, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1974.4.03

УДК 541.571.9 : 547.26

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 апиезон *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 4*A*. Критерием отсутствия влаги считали полное отсутствие поглощения в области ~ 3700 *см*$^{-1}$.

Методика опытов. Спектры алифатических спиртов C_3—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° С. 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, ... A_L, ...), стехиометрическая концентрация его может быть выражена:

$$Q=\sum_{L=1}^{L=k} LK_{1L}(n_1)^L, \tag{1}$$

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 $a_L\left(a_L\equiv\frac{Ln_L}{Q}\right)$, уравнение (1) можно написать в виде

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

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

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

Тогда фактор самоассоциации f определяется

$$f=\frac{Q}{N}=\frac{d\ln N}{d\ln n_1}. \tag{4}$$

Трактовка полосы 3642 *см*$^{-1}$ в ИК-спектре при различных схемах самоассоциации. Как правило, в ИК-спектре алифатических спиртов наряду с максимумом при ~ 3642 *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 соображений 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

$$D_1=\varepsilon_1^0 a_1 Ql, \tag{5}$$

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

$$n_1 = Qa_1 = \frac{\bar{D}_1}{\varepsilon_1^0} \tag{6}$$

или

$$n_1 = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1^0} \cdot Q, \tag{7}$$

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

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

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:

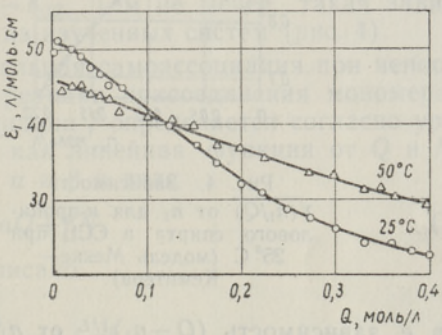

Рис. 1. Зависимость ε_1 от Q для *н*-пропилового спирта в CCl_4.
Точки — экспериментальные данные, кривые — расчитаны по уравнению (9).

$$\varepsilon_1 = \beta_0 + \beta_1 Q + \beta_2 Q^2 + \ldots + \beta_k Q^k, \tag{9}$$

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

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

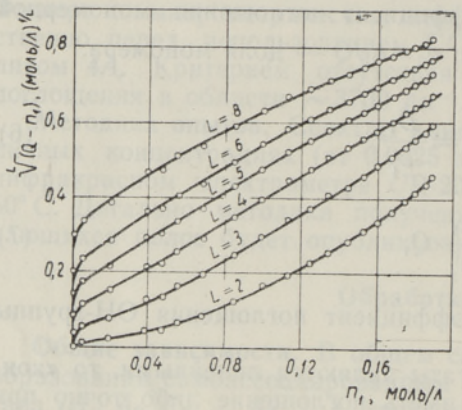

Рис. 2. Зависимость $\sqrt[L]{(Q-n_1)}$ от n_1 для *н*-пропилового спирта в CCl_4 при различных L (25° С).

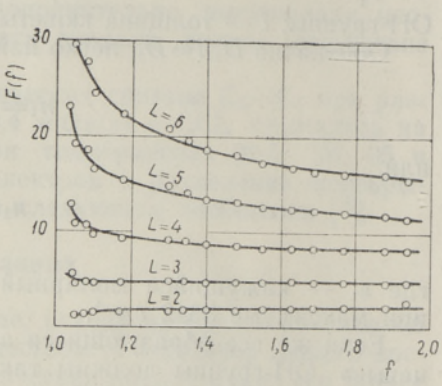

Рис. 3. Зависимость $F(f)$ (уравнение 12) от f для *н*-пропилового спирта в CCl_4 при различных L (25° С).

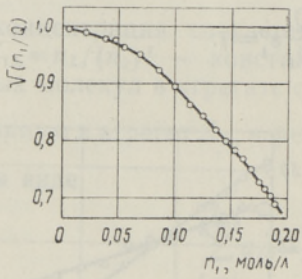

Рис. 4. Зависимость $\sqrt{(n_1/Q)}$ от n_1 для *н*-пропилового спирта в CCl_4 при 25° С (модель Мекке—Кемптера).

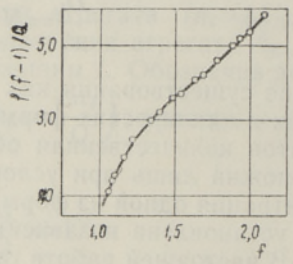

Рис. 5. Зависимость $f(f-1)/Q$ от f для *н*-пропилового спирта в CCl_4 при 25° С (модель Лассетра).

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 $L \geqslant 3$ 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:

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

Уравнение (10) можно переписать в виде

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

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}, расчитанных 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 $K_{12}=K_{23}=\ldots=K_{(L-1)L}=\ldots$ и $k=\infty$, то

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

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

где n_1 определяется согласно уравнению (7).

Так как $f=(1-K_{12}n_1)^{-1}$, то

$$\sqrt{\frac{n_1}{Q}}=1-K_{12}n_1, \tag{15}$$

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

$$f=1+\alpha Q+\beta N. \tag{16}$$

Уравнение (16) может быть написано

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

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 ($K_{12}=K_{23}=\ldots=K_{(L-1)L}=\ldots$); в этом случае $K_{1L}=\beta^{L-1}$ и

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

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 $b_L = LK_{1L}(\varepsilon_1^0)^{1-L}$ уравнения (20), найденные на ЭВМ для *н*-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

$$Q=\sum_{L=1}^{L=k} LK_{1L}\left(\frac{\overline{D}_1}{\varepsilon_1^0}\right)^L, \qquad (19)$$

откуда после несложного преобразования получим

$$\varepsilon_1^0 Q-\overline{D}_1=\sum_{L=2}^{L=k} LK_{1L}(\varepsilon_1^0)^{1-L}\overline{D}_1^L. \qquad (20)$$

Естественно, что в уравнение (20) должны входить только те члены, в которых показатель степени L для $\overline{D}_1$ 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 ($\varepsilon_1^0 Q-\overline{D}_1$) от $\overline{D}_1$ 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 $L\leqslant 8$ (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. Lassettre 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., Hyne 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., Amstrong N. R., Spall W. D., J. Phys. Chem., **74**, 1734 (1970).
15. Inskeep 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. Аарна А., Вийкна А., Мэлдер Л., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол. (в печати).

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию 14/XII 1973

A. AARNA, A. VIIKNA, L. MÖLDER

ALIFAATSETE ALKOHOLIDE AUTOASSOTSIATSIOON CCl_4-s

IP-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. VIIKNA, 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.