

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ С КЕТОНАМИ

А. ААРНА,

член-корреспондент Академии наук Эстонской ССР

Л. МЭЛДЕР,

кандидат технических наук

В наших предыдущих работах [1] исследовано взаимодействие фенола,  $\alpha$ -нафтола,  $\beta$ -нафтола и пирокатехина с простыми и сложными эфирами, аминами и спиртами. Было показано, что взаимодействие молекул фенольного характера с молекулами различных акцепторов протона приводит к образованию молекулярного комплекса при помощи водородной связи.

Молекулярные соединения фенолов с кетонами и хинонами известны уже давно [2-6]. Однако в более ранних работах ограничивались главным образом только физико-химическим анализом соответствующих систем с определением температуры плавления, вязкости и давления пара, не раскрывая истинной сущности явлений. Только Шмидлин и Ланг [7] в своей работе рассматривают процесс образования молекулярного соединения как первую ступень реакции конденсации фенолов с кетонами.

Наконец, в течение последнего десятилетия появлялись многочисленные работы, посвященные теоретическому рассмотрению данного вопроса [8-13].

Группа французских химиков исследовала изменения в инфракрасном спектре и спектре комбинационного рассеяния, обусловленные образованием молекулярного соединения [14-17]. При помощи измерения поглощения карбонильной группы им удалось доказать присутствие целого ряда соединений типа фенол-кетон в растворе.

По теории, предложенной Цубомура [18], энергия молекулярного комплекса, обусловленного водородной связью, состоит из алгебраической суммы, слагаемыми которой являются: 1) электростатическая энергия, 2) дисперсионные силы, 3) силы отталкивания, 4) делокационная энергия, обусловленная переносом электрона от акцептора протона к донору протона.

Жербиер [13] утверждает, что для образования прочной водородной связи необходима близость колебательных уровней тех групп, которые находятся рядом с водородной связью. Например, частота колебания связи  $C=O$  примерно дважды меньше частоты колебания связи  $O-H$ . Доказательством такого положения является открытие донорно-акцепторного взаимодействия между ацетоном и спиртами [23].

Уайдом, Филипп и Хопс [19] предложили оригинальный метод для определения константы равновесия в растворе для систем фенол-кетон по инфракрасным спектрам.



Мицushima и др. [20] исследовали изменение ультрафиолетового спектра поглощения фенола, обусловленное образованием молекулярного комплекса, и определили константу равновесия и энергию связи соединения фенол-ацетон.

Изучение систем фенол-кетон представляет не только теоретический, но и практический интерес, так как во многих технических продуктах (например, в сланцевой смоле) фенолы и кетоны являются главными компонентами и знание их взаимодействия может быть основой усовершенствования технологических процессов. В литературе уже предложен ряд методов для обесфеноливания при помощи кетонов и «декетонизации» при помощи двухатомных фенолов [21, 22].

В настоящей работе исследовались константы равновесия и энергии связи некоторых систем фенол-кетон.

### Экспериментальная часть

Методы очистки фенолов и растворителей нами описаны ранее [1].

Ацетон насыщали при 25°С сухим йодистым натрием, после чего жидкость сливали с осадка и охлаждали до — 15°; маточный раствор отделяли от кристаллов фильтрованием. Охлажденную соль переносили в колбу и нагревали до 35°. Жидкость помещали в перегонную колбу и перегоняли. Полученный продукт высушивался безводным поташом и дважды перегонялся в ректификационном аппарате.

Метилэтилкетон обрабатывали насыщенным раствором бисульфита натрия до полного выделения продукта присоединения, смесь охлаждали до 0° и фильтровали, осадок дважды промывали эфиром и сушили. Из высушенного соединения кетон отгоняли с водяным паром. Кетон высаливали из дистиллята поташом, обрабатывали едким калием и высушивали безводным поташом. Сухой продукт дважды перегоняли в ректификационном аппарате.

Циклогексанон очищали через бисульфитное соединение, которое разлагали карбонатом натрия, кетон перегоняли с водяным паром, высушивали безводным поташом и дважды перегоняли в ректификационном аппарате в вакууме.

Пинаколин сушили безводным поташом и дважды фракционировали.

Метилбутилкетон обрабатывали перманганатом калия и несколько раз насыщенным раствором поташа (с целью удаления кислых примесей). После высушивания над безводным поташом продукт дистиллировали.

o-Метилциклогексанон обрабатывали насыщенным раствором поташа, высушивали безводным поташом и фракционировали в вакууме.

Чистота препаратов проверялась по перманганатной пробе (чувствительность 0,003%), кислотности (чувствительность 0,001%); температуре кипения, плотности и показателю преломления.

Определение содержания воды в кетоне по инфракрасному спектру затруднено, так как первый обертона валентного колебания карбонильной группы почти совпадает с полосом поглощения гидроксильной группы в воде. Возможна лишь проверка постоянства коэффициента поглощения кетонов в интервале 2,73—3,10  $\mu$  в зависимости от метода очистки.

Методика определения констант равновесия, изменения изобарного потенциала и энергии связи по ультрафиолетовым спектрам поглощения нами описана ранее [1]. Константы равновесия вычислены по величинам



поглощения комплекса при 2800 Å, 2840 Å, 3230 Å и 3320 Å соответственно для фенола, пирокатехина, α-нафтола и β-нафтола. Вполне возможно, но менее точно измерение при некоторых других длинах волн.

Таблица 1

**Влияние концентрации акцептора протона на константу равновесия**

1. Фенол-метилбутилкетон в изооктане.  
Концентрация фенола  $2,50 \cdot 10^{-4}$  моль/л

| Температура, °C | Концентрация кетона, моль/л |         | Константа равновесия $K$ |
|-----------------|-----------------------------|---------|--------------------------|
|                 | $C_A^*$                     | $C_A^*$ |                          |
| 20              | 0,020                       | 0,060   | 34,0                     |
| 20              | 0,020                       | 0,120   | 33,0                     |
| 20              | 0,060                       | 0,120   | 31,7                     |
| 30              | 0,020                       | 0,060   | 27,2                     |
| 30              | 0,020                       | 0,120   | 27,1                     |
| 30              | 0,060                       | 0,120   | 26,6                     |
| 40              | 0,020                       | 0,060   | 20,9                     |
| 40              | 0,020                       | 0,120   | 20,9                     |
| 40              | 0,060                       | 0,120   | 21,4                     |

2. α-Нафтол-метилэтилкетон в изооктане.  
Концентрация α-нафтола  $1,50 \cdot 10^{-4}$  моль/л

|    |       |       |      |
|----|-------|-------|------|
| 20 | 0,045 | 0,135 | 17,7 |
| 20 | 0,045 | 0,270 | 18,0 |
| 20 | 0,090 | 0,270 | 16,8 |
| 40 | 0,045 | 0,135 | 10,2 |
| 40 | 0,045 | 0,270 | 10,4 |
| 40 | 0,090 | 0,270 | 10,6 |

3. β-Нафтол-циклогексанон в изооктане.  
Концентрация β-нафтола  $1,69 \cdot 10^{-4}$  моль/л

|    |       |       |      |
|----|-------|-------|------|
| 20 | 0,035 | 0,105 | 29,6 |
| 20 | 0,035 | 0,210 | 30,0 |
| 20 | 0,070 | 0,210 | 28,9 |
| 40 | 0,035 | 0,105 | 20,9 |
| 40 | 0,035 | 0,210 | 20,1 |
| 40 | 0,070 | 0,210 | 19,0 |

\* См. [4].

Данные в табл. 1 показывают, что константа равновесия не зависит от концентрации акцептора протона (в пределах  $0,015$ — $0,210$  моль/л).

В табл. 2 приведены константы равновесия при разных температурах, соответствующие им изменения изобарного потенциала и энергии связи для комплексов фенол-кетон, α-нафтол-кетон, β-нафтол-кетон и пирокатехин-кетон.

Как видно из табл. 2, комплексы ацетона с одноатомными фенолами

Измерения проводились при температурах  $20,0^\circ$  и  $40,0^\circ$ . У некоторых систем проверена линейность функции  $R \ln K$  относительно  $\frac{1}{T}$  при 15, 20, 25, 30, 35 и  $40^\circ$ .

Константы равновесия вычислены не менее чем по восьми значениям величин поглощения.

Все акцепторы протона в достаточной мере растворимы в насыщенных углеводородах без нагревания, однако имеют широкую полосу поглощения в спектральном интервале до 3000 Å. Для компенсации фона, обусловленного кетоном, необходимо, чтобы концентрации акцептора протона в рабочем растворе и эталоне были точно равными. Но все же при концентрациях кетона от  $0,020$  до  $0,120$  моль/л необходимо работать с шириной щели спектрального прибора не менее  $0,40$ — $0,50$  мм в интервале  $2700$ — $2900$  Å и не менее  $0,30$ — $0,35$  мм в интервале  $3100$ — $3300$  Å. Такое обстоятельство снижает разрешающую силу и тем самым уменьшает точность полученных результатов. Расхождения в величине  $K$  для систем фенола и пирокатехина не составляли более 20%, а для систем α-нафтола и β-нафтола — не более 10%. Следовательно,  $\Delta H$  определена соответственно с точностью  $\pm 3,4$  ккал/моль и  $\pm 1,7$  ккал/моль.

Константы равновесия при различных концентрациях акцептора протона для некоторых систем приведены в табл. 1.



Таблица 2

Константы равновесия, изменения изобарного потенциала и энергии связи систем фенол-кетон

| № п/п. | Фенол            | Кетон                | Константа равновесия $K$ |                | Изменение изобарного потенциала $\Delta Z^\circ$ , ккал/моль |                | Энергия связи $\Delta H$ , ккал/моль |
|--------|------------------|----------------------|--------------------------|----------------|--|----------------|--------------------------------------|
|        |                  |                      | $t=20,0^\circ$           | $t=40,0^\circ$ | $t=20,0^\circ$   | $t=40,0^\circ$ |                                      |
| 1      | Фенол            | Ацетон               | 32,2                     | 16,9           | -2,02  | -1,82          | -5,9                                 |
| 2      |                  | Метилэтилкетон       | 30,1                     | 16,7           | -1,98  | -1,82          | -5,4                                 |
| 3      |                  | Метилбутилкетон      | 32,9                     | 21,1           | -2,03  | -1,97          | -4,1                                 |
| 4      |                  | Пинаколин            | 28,5                     | 18,0           | -1,95  | -1,86          | -4,4                                 |
| 5      |                  | Циклогексанон        | 30,5                     | 18,0           | -1,98  | -1,86          | -4,8                                 |
| 6      |                  | о-Метилциклогексанон | 18,0                     | 10,0           | -1,68  | -1,48          | -5,4                                 |
| 7      | $\alpha$ -Нафтол | Ацетон               | 21,4                     | 10,8           | -1,78  | -1,53          | -6,3                                 |
| 8      |                  | Метилэтилкетон       | 17,5                     | 10,4           | -1,66  | -1,51          | -4,7                                 |
| 9      |                  | Метилбутилкетон      | 24,6                     | 16,1           | -1,86  | -1,79          | -3,9                                 |
| 10     |                  | Пинаколин            | 20,1                     | 10,8           | -1,75  | -1,53          | -5,7                                 |
| 11     |                  | Циклогексанон        | 45,0                     | 26,7           | -2,22  | -2,12          | -4,8                                 |
| 12     |                  | о-Метилциклогексанон | 33,2                     | 24,4           | -2,04  | -2,06          | -2,8                                 |
| 13     | $\beta$ -Нафтол  | Ацетон               | 26,4                     | 11,9           | -1,91  | -1,60          | -7,2                                 |
| 14     |                  | Метилэтилкетон       | 25,3                     | 13,1           | -1,90  | -1,66          | -6,0                                 |
| 15     |                  | Метилбутилкетон      | 25,2                     | 16,5           | -1,90  | -1,81          | -3,9                                 |
| 16     |                  | Пинаколин            | 22,1                     | 11,9           | -1,81  | -1,60          | -5,7                                 |
| 17     |                  | Циклогексанон        | 29,5                     | 20,0           | -1,97  | -1,93          | -3,6                                 |
| 18     |                  | о-Метилциклогексанон | 26,5                     | 18,5           | -1,91  | -1,89          | -3,3                                 |
| 19     | Пирокатехин      | Ацетон               | 111                      | 57,4           | -2,73  | -2,62          | -6,0                                 |
| 20     |                  | Метилэтилкетон       | 123                      | 67,4           | -2,80  | -2,71          | -5,5                                 |
| 21     |                  | Метилбутилкетон      | 140                      | 72,2           | -2,87  | -2,76          | -6,1                                 |
| 22     |                  | Пинаколин            | 123                      | 66,9           | -2,80  | -2,71          | -5,5                                 |
| 23     |                  | Циклогексанон        | 236                      | 120            | -3,17  | -3,08          | -6,2                                 |
| 24     |                  | о-Метилциклогексанон | 187                      | 75,4           | -3,04  | -2,76          | -8,3                                 |

имеют наибольшую энергию связи по сравнению с другими алифатическими кетонами.

У комплексов циклогексанона константа равновесия всегда больше, чем у метилциклогексанона. По всей вероятности при замещенных циклах пространственные факторы оказывают влияние. Из четырех фенолов наибольшей протонодонорной способностью обладает пирокатехин. Это полностью подтверждается большей склонностью двухатомных фенолов вступать в реакции конденсации с кетонами.

### Сводка

1. Спектроскопическим методом определены для молекулярных комплексов фенол-кетон константы равновесия, изменения изобарного потенциала и энергии связи.

2. Константы равновесия комплексов одноатомных фенолов с кетонами при  $20^\circ$  находятся в пределах от 15 до 50, двухатомных фенолов — от 110 до 250.

3. Одноатомные фенолы обладают почти одинаковыми протонодонорными свойствами, но всегда меньшими, чем двухатомные фенолы.

4. Энергия связи у всех систем в пределах от  $-3$  до  $-8$  ккал/моль.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Аарна А. Я., Мэлдер Л. И., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, сер. А, 1960, № 185, стр. 304; 1960, № 185, стр. 317; 1962, № 195, стр. 15; 1962, № 195, стр. 21.
2. Meyer K. H., Ber., Bd. 42, 1909, S. 1149; Bd. 43, 1910, S. 157.



3. Kremann R., Marktl H., Monatshefte, Bd. 41, 1920, S. 43.
4. Kremann R., Sutter S., Sitte F., Strzelba H., Dobotzky A., Monatshefte, Bd. 43, 1922, S. 270.
5. Weissenberger G., Henke R., Bregmann L., Monatshefte, Bd. 46, 1925, S. 471.
6. Weissenberger G., Schuster F., Monatshefte, Bd. 45, 1925, S. 437.
7. Schmidlin J., Lang R., Ber., Bd. 43, 1910, S. 2806.
8. Sarna H. R., Treban P. N., Singh S., Res. Bull. Panjab. Univ., vol. 83, 1956, p. 4.
9. Сато И., Харакура С., РЖХ, 10905, 1957.
10. Suzuki K., Seki S., Bull. Chem. Soc. Japan, vol. 26, 1953, p. 372.
11. Wallwork S. C., Harding T. T., Nature, vol. 171, No. 4340, 1953, p. 40.
12. Lee J. D., Wallwork S. C., Acta Cryst., vol. 12, 1959, p. 210.
13. Gerbier M.-M., Gerbier J., C. r. Acad. Sci., vol. 248, 1959, p. 669.
14. Taboury F. J., Queuille J., Bull. soc. chim. France, vol. 14, 1947, p. 772.
15. Taboury F. J., Lestrade M., Bull. soc. chim. France, vol. 14, 1947, p. 1026.
16. Lecomte J., Gray E., Taboury F. J., Bull. soc. chim. France, vol. 14, 1947, p. 774.
17. Gray E., Ann. chim., vol. 12, 1948, p. 355.
18. Tsubomura H., Bull. Chem. Soc. Japan, vol. 27, 1954, p. 445.
19. Widom J. M., Philippe R. J., Hobbs, M. E., J. Amer. Chem. Soc., vol. 79, 1957, p. 1383.
20. Mizushima S., Tsuboi M., Shimanouchi T., Tshuda Y., Spectrochim. acta, vol. 7, 1955, p. 100.
21. Kowalski J., Szczurek B., Koks, smola, gas, vol. 3, 1958, p. 143.
22. Kubička R., Kvapil Z., Chem. Techn., Bd. 9, 1957, S. 661.
23. Puranik P. G., Proc. Indian Acad. Sci., 1953, A 37, p. 499.

Tallinский политехнический институт

Поступила в редакцию  
29. V 1962

## MÕNE FENOOLI JA KETOONIDE VAHELISEST TOIMEST

A. Aarna,

Eesti NSV Teaduste Akadeemia korrespondentliige

L. Mölder,

tehnikateaduste kandidaat

### Resümee

Lähedases ultraviolettpiirkonnas tehtud spektroskoopiliste mõõtmiste abil uuriti ternaarseid süsteeme, mis inertses lahustis (isooktaan) sisaldavad vähesel hulgal prootondoonorit ja prootonaktseptorit. Prootondoonoritena kasutati fenooli,  $\alpha$ -naftooli,  $\beta$ -naftooli ja pürokatehiini, prootonaktseptoritena atsetooni, metüületüülketooni, metüülbutüülketooni, pinakoliini, tsükloheksanooni ja o-metüülsükloheksanooni. Vesiniksideme abil tekkinud kompleksidele määrati tasakaalukonstant  $K$  temperatuuridel 20°C ja 40°C. Tasakaalukonstandi temperatuursõltuvusest arvutati ühendi sideme energia  $\Delta H$ .

Tallinna Polütehniline Instituut

Saabus toimetusse  
29. V 1962

## A STUDY OF THE INTERACTION OF SOME PHENOLS WITH SEVERAL KETONES

A. Aarna,

Corresponding Member of the Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.

L. Mölder

### Summary

Measurements of near ultraviolet absorption were made with ternary systems containing small amounts of the proton donor and the acceptor in an inert solvent such as isooctane. Phenol,  $\alpha$ -naphthol,  $\beta$ -naphthol and catechol were used as the proton donor, and acetone, butanone-2, hexanone-2, pinacolin, cyclohexanone and o-methylcyclohexanone as the proton acceptor. The equilibrium constants  $K$  of hydrogen-bonded complexes have been determined by means of measurements carried out at 20°C and 40°C. The hydrogen bonding energy  $\Delta H$  has been determined by measuring the temperature dependence of the equilibrium constant.

Polytechnical Institute  
of Tallinn

Received  
May 29th, 1962