

В. В. Ремез, студент; Е. И. Грушова, доцент;
А. И. Юсевич, ст. преподаватель; А. В. Кучук, ассистент

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В СИСТЕМЕ «ФЕНОЛ – АПРОТОННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ»

Investigation of hydrogen bonds in the system phenol-aprotic solvent.

Одной из актуальных проблем химической технологии является создание общей теории разделения сложных углеводородных смесей, лежащих в основе процессов жидкостной экстракции, абсорбции, экстрактивной и азеотропной ректификации. С помощью этих процессов в химической промышленности получают миллионы тонн химически чистых ароматических и непредельных углеводородов – основного сырья для производства пластмасс, синтетических волокон и каучуков, а также осуществляют селективную очистку нефтяных фракций при производстве топлив и масел. Общим для всех этих процессов разделения является использование полярных апротонных органических растворителей, образующих с углеводородами растворы различной степени неидеальности. Поэтому одним из основных путей интенсификации указанных процессов является разработка научных принципов подбора эффективных растворителей на основе детального изучения их физико-химических и разделяющих свойств. Особый интерес представляет использование растворителей смешанного типа. Преимущество последних связано с возможностью регулирования в широких пределах физико-химических и экстракционных свойств разделяющих агентов. Однако исследование свойств данных растворителей является трудоемким и длительным процессом. Поэтому стремительное развитие промышленных вариантов процессов химической технологии резко опережает уровень их теоретического обоснования, на базе которого можно было бы строить теорию жидкого состояния, позволяющего объяснить с единой точки зрения все наблюдаемые в растворах явления и предсказать новые.

Строение и свойства жидких систем зависят от взаимодействий между молекулами. Одним из видов межмолекулярного взаимодействия является близкодействующая Н-связь, которая является объектом данного исследования. Взаимодействие молекул при образовании Н-связей характеризуется определенной энергией, ее можно выразить через изменение энтальпии ΔH или внутренней энергии системы ΔU .

Для анализа изменения энтальпии системы известно использование УФ-, ИК-спектроскопии, определение второго вириального коэффициента [1]. Однако первый метод обладает небольшой точностью и применим не ко всем системам, а третий сложен в аппаратном оформлении и в техническом исполнении. Этими недостатками не обладает ИК-спектроскопия – наиболее распространенный, изученный и относительно простой метод исследования Н-связи. Он основан на том, что при образовании связи О–Н...Х частота валентного колебания ν_s связи О–Н уменьшается, а частота первого обертона деформационного колебания $2\nu_b$ той же связи возрастает, и уровни ν_s и $2\nu_b$ сближаются тем больше, чем прочнее Н-связь. В результате возникает ферми-резонанс, вместо одной полосы ν_s наблюдаются две [2].

Существует много литературных данных по анализу термодинамических параметров Н-связи исходя из анализов области валентных колебаний, связанных с резонансом Ферми, и, в частности, для систем «фенол – основание» [3–7]. При этом используются различные способы получения спектра фенола с основаниями. Например, Б. В. Рассадиным и А. В. Иогансенем предложено проводить снимки раствора фенола в чистом основании [3, 4], И. С. Перельгин выполнял снимки спектров фенола с основанием в тетрахлолметане или дисульфиде углерода [5]. В обоих случаях в качестве сравнения использовали снимок раствора фенола в тетрахлолметане. Для достижения более точного результата эксперимента количество (концентрация) фенола не превышала значения, при котором возможно образование Н-связи между молекулами фенола, так как это может привести к экранированию полосы водородной связи между фенолом и основанием.

Объектами исследования в данной работе служили системы фенол-*N*-метилпирролидон (*N*-МП), диметилсульфоксид (ДМСО), тетраметиленсульфон (сульфолан), представляющие интерес для экстракции.

Подготовка растворителей к исследованию осуществлялась по известным методикам [8, 9]. Особое внимание при подготовке проб уделя-

лось удалению воды, так как аппаратура очень чувствительна к влаге, и это может исказить результаты анализа. Фенол марки ч.д.а. перегоняли под вакуумом над молекулярными ситами NaA с отбором средней фракции. Очистка других растворителей (N-МП, сульфолана, ДМСО) осуществлялась подобным образом. Растворитель тетрахлорметан перегоняли и сушили над молекулярными ситами NaA. Приготовленные растворы хранились в эксикаторе над хлоридом кальция под вакуумом. Отсутствие воды в гигроскопичном растворе подтверждается отсутствием характеристических пиков на спектре в области 3200–3600 см⁻¹.

Пробы для анализа представляли собой растворы апротонных растворителей разных концентраций – 0,01, 0,05 и 0,1 моль/л в 0,03 М растворе фенола в тетрахлорметане. Спектры снимались на спектрографе «Nexus» с призмой из CsJ (разрешение – 0,5 см⁻¹, точность по волновому числу – 0,01 см⁻¹) в области 2500–4000 см⁻¹ с обработкой данных на ЭВМ. Толщина кюветы была выбрана экспериментально и составила 0,217 см.

Полученные в данной работе спектры трех систем, указанных выше, представлены на рис. 1–3.

Для оценки значений энергий водородных связей со спектров снимались и рассчитывались: частота максимума поглощения ν ; смещение пика $\Delta\nu$; полуширина пика $\Delta\nu_{1/2} = \nu_{1/2}^{\text{комплекса}} - \nu_{1/2}^{\text{свободного фенола}}$; приращение квадратного корня из интегральной интенсивности $\Delta B^{1/2} = 0,146(\Delta\nu)^{1/2} - 0,46$. Указанные параметры представлены в таблице.

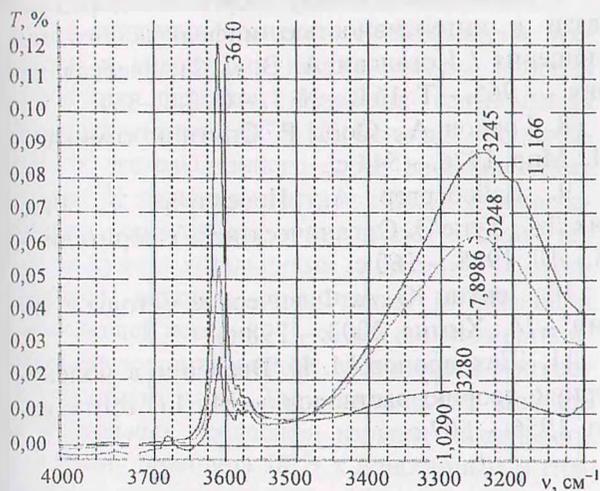


Рис. 1. Спектры раствора фенола с ДМСО

Для расчета значений изменения энтальпии при образовании Н-связей использовали эмпирические уравнения (1) – (3), которые были предложены в работах [4, 6, 10].

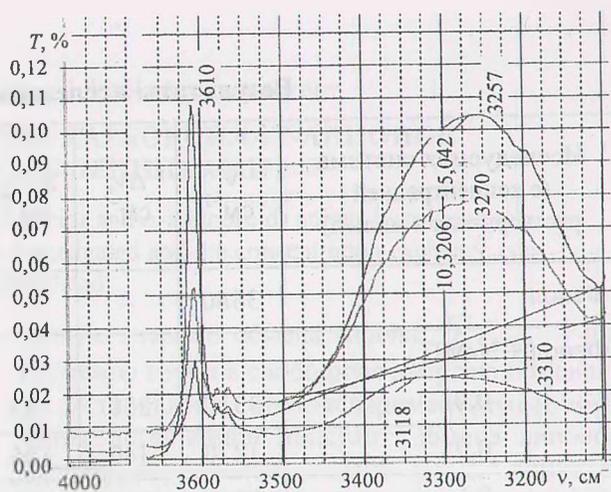


Рис. 2. Спектры раствора фенола с N-МП

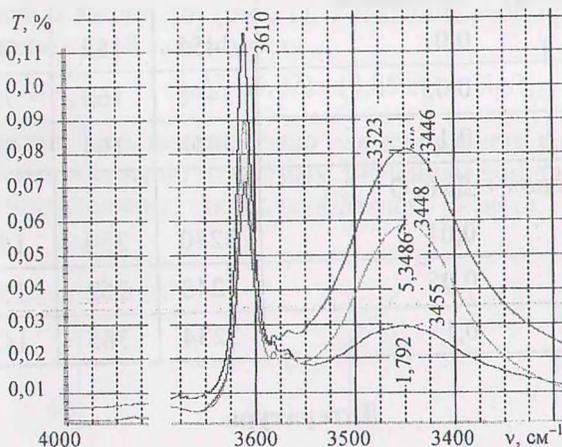


Рис. 3. Спектры раствора фенола с сульфоланом

$$-\Delta H_1 = 0,125 \cdot \Delta\nu_{1/2}; \quad (1)$$

$$-\Delta H_2 = 0,63 + 0,016 \Delta\nu; \quad (2)$$

$$-\Delta H_3 = 2,91 \Delta B^{1/2}. \quad (3)$$

Анализ полученных данных показал, что они несколько расходятся с представленными в литературных источниках. Однако имеющее место расхождение в значениях ΔH наблюдается и при сравнении данных различных авторов. Это, по-видимому, обусловлено использованием как различных методов расчета, так и принятыми допущениями. Лучшая сходимость наблюдается при расчете ΔH на основании интегральной интенсивности (ΔB).

Сравнение значений энергий водородных связей системы «фенол – фенол» и систем «фенол – апротонный растворитель» показывает, что в последнем случае величины ΔH больше. Следовательно, введение в фенол апротонных растворителей приводит к образованию более структурированных систем, что определенным образом должно повлиять на экстракционные свойства разделяющего агента.

Результаты исследования водородных связей

Исследуемая система (с концентрацией растворителя в моль/л)	ν , см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}	$\Delta B^{1/2} \cdot 10^4$, $(1/\text{см})(\text{л/моль})^{1/2}$	$-\Delta H$, рассчитанное по формуле, кДж/моль			Лите- ратур- ные данные
					1	2	3	
Фенол	3360	—	—	—	—	—	—	14,6 18,2 [11]
Фенол + N-МП								24,93 [4]
0,01	3310	300	185	2,069	23,13	22,75	25,23	
0,05	3270	340	185	2,232	23,13	25,43	27,21	
0,1	3257	353	185	2,283	23,13	26,30	27,84	
Фенол + Сульфолан								—
0,01	3455	155	78	1,358	9,75	13,03	16,56	
0,05	3448	162	78	1,398	9,75	13,50	17,02	
0,1	3446	164	84	1,410	10,50	13,63	17,19	
Фенол + ДМСО								28,11 [6]
0,01	3280	330	164	2,192	20,50	24,76	26,73	
0,05	3248	362	154	2,318	19,25	26,91	28,26	
0,1	3234	365	142	2,329	17,75	27,11	28,40	

Литература

1. Пиментел Дж., Мак-Клееллан О. Водородная связь. — М.: Мир, 1964. — 462 с.
2. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. — М.: Химия, 1976. — 385 с.
3. Спектральные исследования водородной связи трет-бутанола и фенола с некоторыми электронодонорными растворителями / Рассадин Б. В. и др. // Журнал прикладной спектроскопии. — 1972. — Т. 17. — № 5. — С. 1037–1042.
4. Интенсивность инфракрасных полос и водородная связь / Иогансен А. В., Рассадин Б. В. // Журнал прикладной спектроскопии. — 1967. — Т. 6. — № 4. — С. 492–500.
5. Спектроскопическое определение энергии водородных связей в комплексах с некоторыми хлорзамещенными фенолами ацетона и диметилформамида / Перельгин И. С., Аху-

нов Г. Ф. // Журнал прикладной спектроскопии. — 1973. — Т. 18. — № 4. — С. 696–700.

6. Рассадин Б. В. Инфракрасные спектры и энергии водородной связи в некоторых NH-кислотах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 03.06.01 / ГИАП. — М., 1969. — 19 с.

7. Зависимость между энергией водородной связи и интенсивностью инфракрасного поглощения / Иогансен А. В. // Физическая химия. — 1965. — Т. 164. — № 3. — С. 342–351.

8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 544 с.

9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. — М.: ИЛ, 1958. — 560 с.

10. Левтин Ю. А. Физические методы в химии. — М.: Химия, 2003. — 298 с.

11. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. — М.: Гостоптехиздат, 1956. — 507 с.