

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАНОЛА С БЕНЗОЛОМ И ФЕНАНТРЕНОМ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР  $^1\text{H}$ 

© 2008 Р.С. Кумеев, М.Ю. Никифоров, Е.Д. Тотчасов\*, Г.А. Альпер

Институт химии растворов РАН, Иваново

Статья поступила 5 июля 2007 г.

С доработки — 29 февраля 2008 г.

Измерены химические сдвиги (ХС) ядер  $^1\text{H}$  метанола для систем метанол—бензол и метанол—фенантрен. Предложен метод определения константы равновесия реакции молекулярной ассоциации по данным ЯМР спектроскопии для систем с низкой растворимостью вещества, когда зависимость ХС от состава близка к прямой линии. Определены константы равновесия образования молекулярных комплексов для систем метанол—бензол и метанол—фенантрен.

**Ключевые слова:** растворы неэлектролитов, молекулярная ассоциация, спектроскопия ЯМР, полиароматические углеводороды.

Разрешение проблемы экстракции полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ) невозможно без знания базовых термодинамических параметров моделей неэлектролитов, описывающих растворимость ПАУ. Одним из теоретических подходов, способных предсказывать растворимость твердых неэлектролитов, является модель молекулярной ассоциации [1]. Основными параметрами таких моделей служат константы равновесия реакции ассоциации.

Признанным и эффективным способом определения констант равновесия реакций молекулярной ассоциации считают метод ЯМР спектроскопии. Экспериментальная зависимость ХС ЯМР от состава раствора  $\delta(x)$  подвергается обработке процедурой метода наименьших квадратов с целью извлечения параметров — констант равновесия реакций образования ассоциатов ( $K_i$ ) и соответствующих ХС ЯМР ядер атомов, непосредственно участвующих в ассоциации ( $\delta_i$ ). Очевидно, что если  $\delta(x)$  близка к прямой линии, то корректное определение варьируемых параметров в минимизационной процедуре невозможно даже для одного равновесия ( $A_1 + B_1 = A_1B_1$ ,  $M_c = K_{AB}M_{A_1}M_{B_1}$ ,  $\delta = \delta_f M_f / M_A + \delta_c M_c / M_A$ ), поскольку требуется найти три параметра: ХС ядер свободных (несвязанных) атомов  $\delta_f$ , ХС ядер связанных атомов  $\delta_c$  и константу равновесия  $K_{AB}$ .

В настоящей работе изучена возможность определения константы равновесия образования молекулярных комплексов за счет сокращения числа варьируемых параметров на примере системы метанол—фенантрен, для которой  $\delta(x)$  близка к прямой линии из-за малой растворимости фенантрена. С этой целью для оценки ХС ( $\delta_c$ ) ядер  $^1\text{H}$  молекул метанола, участвующих в образовании водородной связи с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца, проведены измерения ХС в системе метанол—бензол.

**Экспериментальная часть.** На спектрометре ЯМР Bruker AC-200 измерены ХС ядер  $^1\text{H}$  гидроксильной группы метанола для систем метанол—бензол (во всем диапазоне составов смеси) и метанол—фенантрен (в диапазоне растворимости фенантрена — от 0 до 0,2113 м). Зависимости  $\delta(x)$  получены в интервале температур 283,15—313,15 К для системы метанол—бензол (рис. 1, а и б) и 293,15—313,15 К для системы метанол—фенантрен (рис. 2). В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. Точность поддержания температуры с использованием температурной приставки Bruker BVT 3000 составила 0,1 К.

\* E-mail: gaa@isc-ras.ru

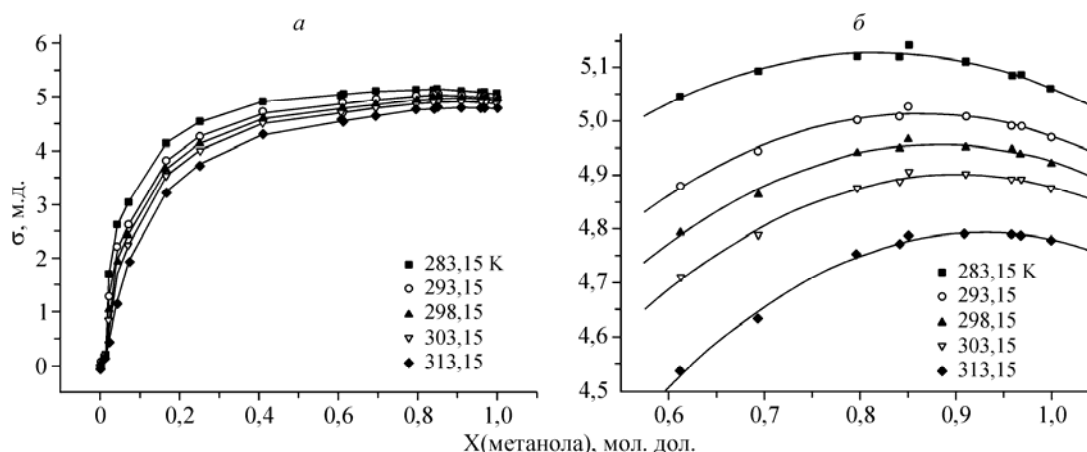
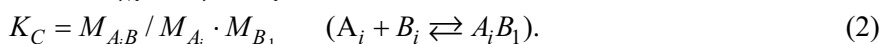
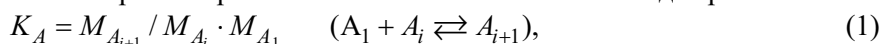


Рис. 1. Зависимость  $\delta(x)$   $O^1H$  в системе метанол—бензол: *a* — во всем диапазоне составов, *б* — в диапазоне концентраций 0,38—1,00 м.д. метанола

Использовали фенантрен (Sigma) >96 % HPLC. Растворители — метанол (Aldrich, 99,9 %) и бензол (ч.д.а. ГОСТ 5955-75) — очищали по стандартным методикам [2]. Остаточное содержание воды, контролируемое по методу Фишера, не превышало 0,1 %.

**Результаты и их обсуждение.** Графики зависимости ХС ЯМР ядер  $^1H$  гидроксильной группы метанола от состава  $\delta(x)$  для системы метанол—бензол представляют собой кривые, которые сначала быстро возрастают с увеличением содержания метанола в смеси, затем, пройдя слабо выраженный максимум, несколько уменьшаются при приближении к чистому метанолу. Наличие максимума, практически незаметного на рис. 1, *a*, иллюстрирует рис. 1, *б*, на котором приведен фрагмент зависимости  $\delta(x)$  в диапазоне концентраций 0,38—1,00 м.д. метанола (погрешность измерений  $\delta(x)$  на спектрометре АС-200 составляет  $s = 0,0025$  ppm). Присутствие этого максимума и является характерным отличием полученных в работе графиков зависимости от тех, которые наблюдаются для  $\delta(x)$   $O^1H$  в системах алифатический спирт—инертный растворитель [3, 4]. Логично предположить, что появление максимума на кривых  $\delta(x)$  для системы метанол—бензол связано с образованием молекулярных комплексов метанола с бензолом при участии группы ОН метанола и  $\pi$ -электронной системы бензольного кольца. Тогда набор ассоциативных равновесий в рассматриваемой системе включает в себя два равновесия:



Первое из них описывает образование цепочечных ассоциатов метанола ( $i = 1, 2, \dots, \infty$ ), а второе — присоединение к этим ассоциатам одной молекулы бензола. Вместе с соответствующими уравнениями материального баланса

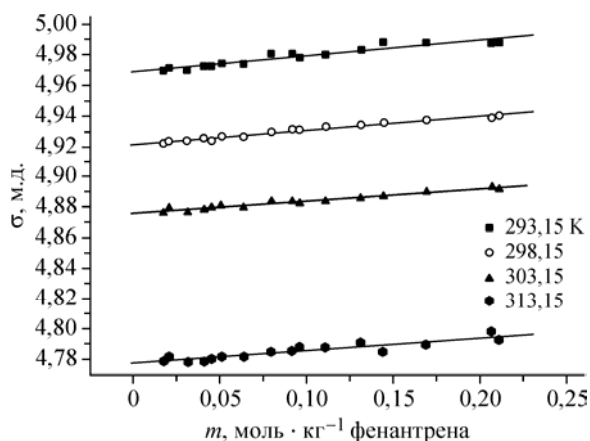


Рис. 2. Зависимость  $\delta(x)$   $O^1H$  в системе метанол—фенантрен от молярности (*m*) фенантрена в растворе

Параметр  $\delta_c$  и константы  $K_c$  для систем метанол—бензол и метанол—фенантрен

T, К	$\delta_c$	$K_c$	
		Метанол—бензол	Метанол—фенантрен
283,15	4,723	9,24	—
293,15	4,576	7,65	1,63
298,15	4,454	6,31	1,32
303,15	4,291	5,32	1,05
313,15	4,053	3,98	0,92

$$\frac{M_{A_1}}{(1 - K_A M_{A_1})^2} \cdot (1 + K_C M_{B_1}) = M_A, \quad (3)$$

$$M_{B_1} + \frac{K_C M_{A_1} M_{B_1}}{(1 - K M_{A_1})} = M_B \quad (4)$$

и соотношением для ХС ЯМР О<sup>1</sup>Н

$$\delta = \delta_f \cdot \frac{M_f}{M_A} + \delta_B \cdot \frac{M_B}{M_A} + \delta_c \frac{M_c}{M_A}, \quad (5)$$

где

$$M_f = \sum M_{A_i} = \frac{M_{A_1}}{(1 - K_A M_{A_1})}, \quad (6)$$

$$M_B = \sum (i-1)(M_{A_i} + M_{A_i B_1}) = \frac{K_A M_{A_1}}{(1 - K_A M_{A_1})^2} \cdot (1 + K_C \cdot M_{B_1}), \quad (7)$$

$$M_C = \sum M_{A_i B_i} = \frac{K_C M_{A_1} M_{B_1}}{(1 - K_A M_{A_1})}, \quad (8)$$

эти уравнения образуют систему уравнений, которая должна быть подвергнута процедуре минимизации.

Определение столь большого числа параметров — пяти ( $\delta_f$ ,  $\delta_b$ ,  $\delta_c$ ,  $K_A$  и  $K_C$ ) путем обработки зависимости ХС ЯМР от состава смеси при помощи минимизационной процедуры — задача заведомо некорректная. Уменьшение числа параметров может быть достигнуто с использованием имеющихся в литературе данных ЯМР для систем метанол—инертный растворитель. В работе [4] приведены не только значения констант ассоциации  $K_A$  в метаноле при различных температурах, но и первичные данные измерений ХС ЯМР, что позволяет восстановить параметры  $\delta_b(T)$ . Величины  $K_A$  и  $\delta_b$  (см. таблицу), определенные на основании результатов [4], использованы в настоящей работе без их варьирования в процедуре минимизации.

Параметры комплексообразования для системы метанол—бензол были определены с использованием процедуры минимизации  $\sum_i (\delta - \delta_i)^2$  по методу Марквардта и представлены

в таблице. Процедуре обработки подвергали диапазон концентраций от 0,6 до 1 м.д. метанола, где наблюдается максимум на кривой зависимости  $\delta(x)$ . Практика расчетов показала, что значения  $\delta_c$ , получаемые в минимизационной процедуре, обладают высокой устойчивостью при произвольном варьировании других параметров ( $\delta_f$ ,  $K_A$ ) в широком интервале значений.

Высокая устойчивость по отношению к параметру  $\delta_c$  позволяет предположить, что величина  $\delta_c$  определяется условиями образования водородной связи молекул спирта ОН...π с π-электронной системой бензольного кольца и слабо зависит от химической природы ароматического соединения. Значения  $\delta_c$  были использованы для определения константы равновесия  $K_c$  в сис-

теме метанол—фенантрен (см. таблицу). Погрешность в определении констант равновесия оценивается в 5 %, энтальпии образования комплексов — в 10 % .

Константы равновесия образования комплексов метанола с фенантреном в несколько раз меньше, чем соответствующие константы для метанола с бензолом, что можно объяснить стерическими препятствиями, возникающими при образовании комплексов в случае полядерных ароматических углеводородов. Энтальпия образования комплексов ( $\Delta H^0$ ) примерно одинакова для бензола и фенантрена и составляет 21,2 и 20,0 кДж/моль соответственно. Эти значения хорошо согласуются с оценкой энтальпии образования комплексов метанола с бензолом (19,4 кДж/моль), которую можно сделать на основании данных, приведенных в работе [5]. Близость значений  $\Delta H^0$  для комплексов метанола с бензолом и фенантреном также допустимо рассматривать как подтверждение тезиса о слабой зависимости межчастичных взаимодействий во фрагменте О—Н... $\pi$  от природы ароматического углеводорода.

Показана возможность определения констант равновесия реакций комплексообразования полиароматических углеводородов с молекулами растворителей-протонодоноров для систем с низкой растворимостью по данным ЯМР спектроскопии. Определены константы равновесия образования молекулярных комплексов для систем метанол—бензол и метанол—фенантрен.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тотчасов Е.Д., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 519 – 523.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976.
3. Fujiwara H., Ikenoue T. // J. Chem. Soc. Faraday. Trans. I. – 1976. – **72**, N 10. – P. 2375 – 2380.
4. Лукьянчикова И.А. Межмолекулярные взаимодействия в растворах неэлектролитов на основе спиртов, углеводородов и их галогензамещенных по данным визкозиметрии и ЯМР-спектроскопии. – Дисс. ... канд. хим. наук. – Иваново, 1995.
5. Brandani V., Evangelista F. // Fluid Phase Equilibria. – 1984. – **17**. – P. 281 – 302.