

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ

Г. П. НАЛЕТОВА

(Представлено проф. докт. хим. наук Б. В. Троновым)

Введение

Реакции комплексообразования фенолов исследованы в общем довольно полно. Так изучались комплексы фенолов с аминами. Например, методом термического анализа были обнаружены три соединения пирокатехина с этилендиамином: 3:1, 2:1, 1:1 [8]; по максимуму теплоты образования были обнаружены и затем выделены в чистом виде соединения *о*-крезола с пиридином [4] и др. Известны комплексы фенолов с кетонами и альдегидами: резерцин + ацетон (1:1)—найден при определении давления пара [10]; фенол + камфара (1:1, 1:2) [1]; известен ряд комплексных соединений с кислотами [5], со сложными эфирами, углеводородами и так далее.

Известные до настоящего времени комплексные соединения фенолов со спиртами были обнаружены в основном двумя методами: термическим анализом [6] и измерением упругости пара [9, 10]. В нашей лаборатории комплексы как спиртов, так и фенолов с другими органическими соединениями успешно изучались методом Б. В. Тронова и Л. П. Кулева [2, 3]. В настоящей работе этот метод был применен к исследованию спиртово-фенольных смесей. Все системы исследовались в растворах. Из-за малой растворимости гидрохинон не был использован в этой работе. Параллельно с электрохимическим исследованием производилось определение показателя преломления. Кроме того, для ряда систем измерялось повышение температуры при реакции с натрием.

Методика проведения исследований

Электрохимический метод. Измерения проводились в приборе Б. В. Тронова и Л. П. Кулева, где использовался микровольтметр С IV с сопротивлением 942 *ома*, изготовленный Физическим институтом при Ленинградском университете. Электродами служили платиновый тигель и стержень, вырезанный из металлического натрия. Те системы, где в качестве растворителя использовался бензол или ксилол, исследовались при температуре 20—21,5°. Большая часть систем исследовалась в эфирном растворе при температуре 13—14°. Максимальные величины отклонения стрелки микровольтметра откладывались на графике состав—напряжение в виде кривой. Этим методом уже были получены хорошие результаты при исследовании комплексообразования спиртов [3] и фенолов [2] с другими органическими соединениями. Электрохимический метод использовался также для проверки чистоты применяемых спиртов.

Рефрактометрический метод. Применялся уже при изучении комплексообразования фенолов с другими органическими соеди-

нениями [7] и дал положительные результаты. Большая часть систем исследовалась в эфирном растворе. Измерительным прибором служил рефрактометр Аббе. Электрохимические исследования и определение показателя преломления проводились в одинаковых условиях.

Температурные измерения. Определялось повышение температуры при обработке спирто-фенольной смеси металлическим натрием в бензольном или ксилольном растворе; эфирный раствор не дал сколько-нибудь заметного изменения температуры. Для измерений применялся термометр с ценой деления $0,2^{\circ}\text{C}$, который помещался в спирто-фенольную смесь до обработки ее натрием. После установления постоянной температуры в смесь помещался свежесрезанный стерженок металлического натрия диаметром 10 мм, высотой 7 мм. Температура замерялась через каждую минуту; определялось максимальное повышение температуры испытуемой смеси. Полученные результаты наносились на график в координатах градусы — состав %.

Подробные результаты исследования системы фенол — $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ приведены в табл. 1 (а, б, в). Результаты всех электрохимических и температурных измерений даны в сводных таблицах 2 и 3, где приведены молекулярные отношения спиртов и фенолов, соответствующие максимуму на кривых состав—свойство. Для некоторых систем даются полные диаграммы состав—свойство (рис. 1, 3).

Результаты рефрактометрического исследования

Показатель преломления определялся для 31 системы. В 5 из них не было обнаружено заметных отклонений от аддитивности. Особые точки были найдены в следующих системах.

Фенол + триметилкарбинол.	Дихлорфенол + циклогексанол.
Фенол + бензиловый спирт.	Пирокатехин + н-бутиловый спирт.
Фенол + циклогексанол.	Пирокатехин + изобутиловый спирт.
2-нафтол + циклогексанол.	Пирокатехин + циклогексанол.
2-нафтол + изобутиловый спирт.	

На рис. 2 приведены диаграммы состав—свойство для систем, где показатель преломления указывал на наиболее сильное взаимодействие.

Таблица 1 а
Исследование системы фенол—изоамиловый спирт

№	Мольн. % фенола	Мл. р-ра фенола	Но м е р а о п ы т о в						Средн., μν
			1		2		3		
			μν	время, мин.	μν	время, мин.	μν	время, мин.	
1	100	4,0	0,0	—	0,0	—	0,0	—	0,0
2	90	3,6	0,1	3,0	0,2	3,0	0,5	3,0	0,3
3	80	3,2	1,2	2,6	1,3	2,5	1,4	2,5	1,3
4	70	2,8	2,1	2,5	2,2	2,5	2,5	2,5	2,3
5	60	2,4	3,6	2,0	4,3	2,0	3,8	2,0	4,0
6	50	2,0	7,9	1,5	8,8	1,0	8,2	1,0	8,3
7	45	1,8	1,9	1,5	1,8	1,5	2,0	1,5	1,9
8	40	1,6	2,3	2,0	2,8	2,0	2,6	2,0	2,6
9	35	1,4	2,9	2,0	2,9	2,0	3,2	2,0	3,0
10	30	1,2	1,8	2,5	2,0	2,0	1,9	2,5	1,9
11	20	0,8	1,8	2,5	1,6	2,5	1,6	2,5	1,7
12	10	0,4	1,5	3,0	1,4	3,0	1,5	3,0	1,5
13	0	0,0	1,2	3,0	1,4	3,0	1,3	3,0	1,3

Электроды—натрий-платина

Растворитель—бензол

Концентрация $3,33 \frac{\text{г-м}}{\text{л}}$

Температура $21,0-22,0^{\circ}\text{C}$

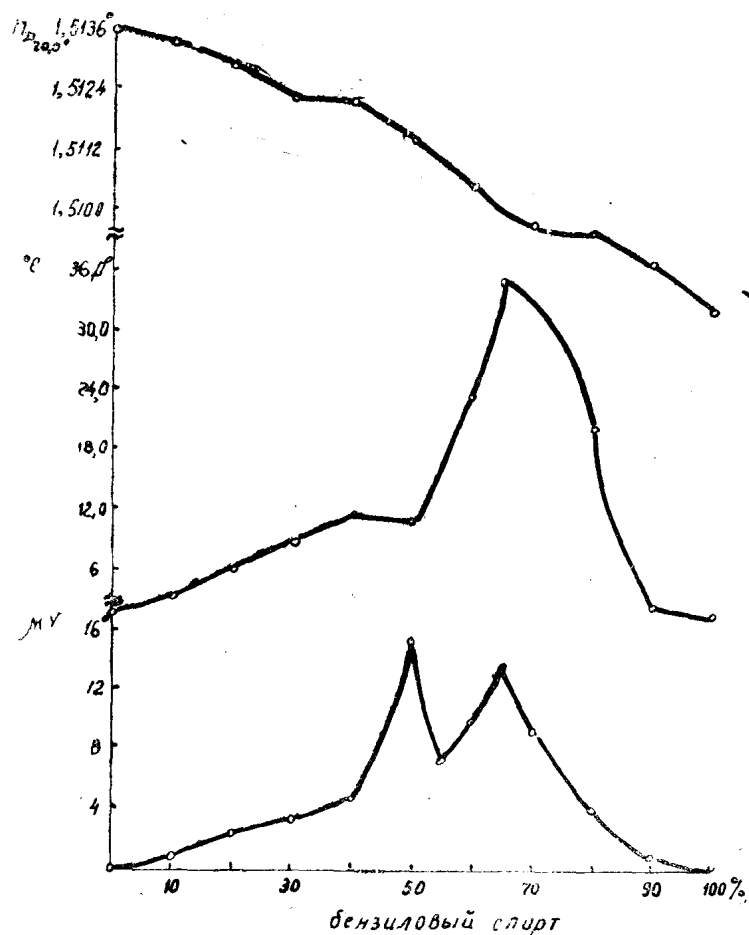


Рис. 1. Фенол + бензиловый спирт, концентрация $3,3 \frac{\text{г}-\text{м}}{\text{л}}$, растворитель — ксилол.

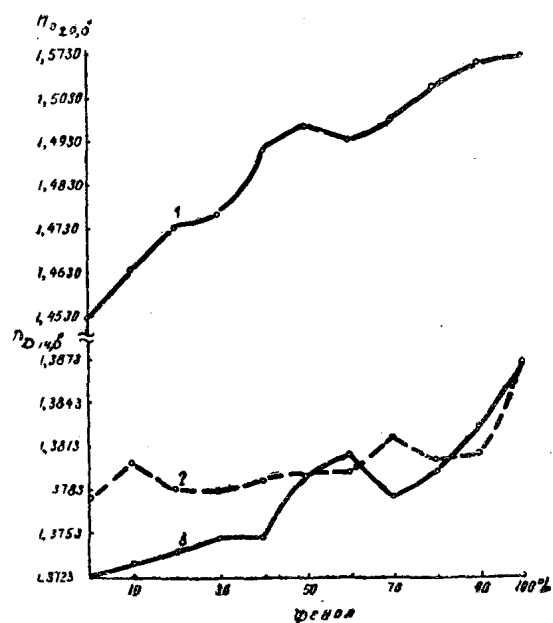


Рис. 2. Рефрактометрическое исследование.
1 — фенол + триметилкарбинол $3,3 \frac{\text{г}-\text{м}}{\text{л}}$, растворитель — бензол; 2 — фенол + бензиловый спирт, $1,0 \frac{\text{г}-\text{м}}{\text{л}}$, растворитель — эфир; 3 — фенол + циклогексанол, $1,0 \frac{\text{г}-\text{м}}{\text{л}}$, растворитель — эфир.

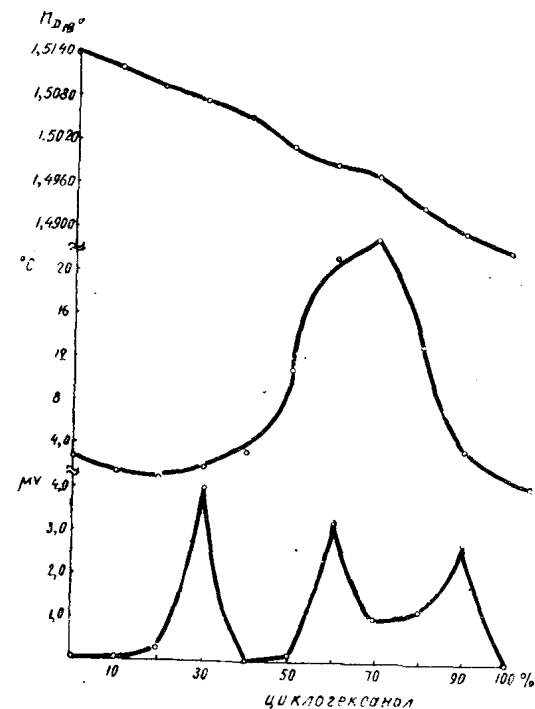


Рис. 3. Фенол + циклогексанол, $3,0 \frac{\text{г}-\text{м}}{\text{л}}$, растворитель — ксилол.

Таблица 1 б

№	Мольн. % фенола	Мл. р-ра фенола	Но м е р а о п ы т о в						Средн., Δt°С
			1		2		3		
			Δt°С	время, мин.	Δt°С	время, мин.	Δt°С	время, мин.	
1	100	4,0	3,1	4,5—3,0	3,0	4,5—3,0	3,1	4,5—3,0	3,1
2	90	3,6	2,5		2,2		3,3		2,6
3	80	3,2	3,8		4,0		3,9		3,9
4	70	2,8	4,9		5,0		5,0		5,0
5	60	2,4	6,6		6,0		7,5		6,7
6	50	2,0	11,5		12,0		10,5		11,7
7	40	1,6	20,0		19,5		18,9		19,3
8	30	1,2	18,0		19,0		16,6		17,8
9	20	0,8	15,6		15,0		16,5		15,7
10	10	0,4	11,7		11,5		12,2		11,8
11	0	0,0	1,9		2,5		2,7		2,3

Растворитель—бензол

Температура—21,0—22,0°C

Концентрация—3,33 $\frac{\text{г-м}}{\text{л}}$

Таблица 1 в

№	Мольн. % фенола	Мл. р-ра фен.	Н о м е р а о п ы т о в		Средн. $n_{D20^{\circ}}$
			1	2	
			$n_{D20^{\circ}}$	$n_{D20^{\circ}}$	
1	100	4,0	1,5126	1,5129	1,5127
2	90	3,6	1,5085	1,5101	1,5093
3	80	3,2	1,5054	1,5062	1,5058
4	70	2,8	1,5022	1,5015	1,5018
5	60	2,4	1,4984	1,5005	1,4994
6	50	2,0	1,4956	1,4920	1,4938
7	40	1,6	1,4915	1,4865	1,4890
8	30	1,2	1,4879	1,4887	1,4883
9	20	0,8	1,4847	1,4790	1,4807
10	10	0,4	1,4817	1,4760	1,4783
11	0	0,0	1,4770	1,4720	1,4745

Растворитель—бензол

Концентрация—3,33 $\frac{\text{г-м}}{\text{л}}$

Таблица 2

Результаты электрохимического исследования

№	С и с т е м а	Сост. соед.	Раствори- тель	Конц. в $\frac{\text{г-м}}{\text{л}}$	Макс. напряж. в μv		
					фенол	спирт	соедине- ние
1	Фенол+метил. спирт	2:1	бензол	2,50	0	1,5	28,5
2	Фенол+метил. спирт	1:4	бензол	2,50	0	1,5	100
3	" + метил. спирт	1:4	ксилол	2,50	0	0,5	100
4	" + метил. спирт	2:3	ксилол	2,50	0	0,5	100
5	" + метил. спирт	2:3	эфир	1,0	6,5	0	11,5
6	" + этилов. спирт	2:3	бензол	2,50	0	0	4,5
7	" + этилов. спирт	1:2	бензол	2,50	0	0	5,5
8	" + н-пропилов. спирт	3:2	ксилол	2,50	0,1	0	24,5
9	" + изопрпилов. спирт	3:2	ксилол	2,50	0	0	23,0
10	" + изопрпилов. спирт	1:2	ксилол	2,50	0	0	11,0
11	" + изобутилов. спирт	1:1	ксилол	3,33	2,0	0	55,0

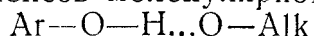
№	Система	Сост. соед.	Растворитель	Конц. в г-м л	Макс. напряж. в рр		
					фенол	спирт	соединение
12	фенол + изобутилов. спирт	4:1	ксилол	3,33	2,0	0	10,0
13	" + триметилкарб.	3:2	бензол	3,33	0	0	6,5
14	" + триметилкарб.	1:9	бензол	3,33	0,0	0	5,2
15	" + циклогексанол	3:2	ксилол	3,33	0	0	9,0
16	" + циклогексанол	2:1	ксилол	3,00	0	0	4,0
17	" + циклогексанол	2:3	ксилол	3,00	0	0	3,2
18	" + циклогексанол	1:9	ксилол	3,00	0	0	2,8
19	" + бензилов. спирт	1:2	эфир	1,00	6,5	0	12,0
20	" + бензилов. спирт	1:1	эфир	1,00	6,5	0	7,2
21	" + бензилов. спирт	1:4	ксилол	3,33	0	0	17,0
22	" + бензилов. спирт	1:1	ксилол	3,33	0	0	21,0
23	" + бензилов. спирт	2:3	бензол	3,33	0	0	23,4
24	" + бензилов. спирт	3:2	бензол	3,33	0	0	20,0
							47,0
25	1-нафтол + метилов. спирт	1:4	эфир	1,00	3,5	0	(21,0)
							5,5
26	" + метилов. спирт	3:2	эфир	1,00	3,5	0	(21,0)
27	" + этилов. спирт	1:3	эфир	0,50	0	0	21,0
28	" + изобутилов. спирт	3:1	эфир	1,00	2,0	0	12,0
29	" + изобутилов. спирт	1:2	эфир	1,00	2,0	0	13,5
30	" + триметилкарб.	1:2	эфир	1,00	2,0	0	7,0
31	" + циклогексанол	1:9	эфир	1,00	2,0	0	12,0
32	" + циклогексанол	1:2	эфир	1,00	2,0	0	12,5
33	" + циклогексанол	1:2	эфир	1,00	2,0	0	16,0
34	2-нафтол + метилов. спирт	1:1	эфир	1,00	7,0	0	25,0
35	" + метилов. спирт	1:3	эфир	1,00	7,00	0	41,0
36	" + метилов. спирт	1:2	эфир	1,00	3,00	0	18,0 при
37	" + метилов. спирт	1:1	эфир	1,00	3,00	0	18,5 21,5
38	" + метилов. спирт	9:1	эфир	1,00	3,0	0	8,0
39	" + этилов. спирт	1:1	эфир	1,00	7,0	0	26,0
40	" + этилов. спирт	1:1	эфир	2,00	100	0	100
41	" + этилов. спирт	3:1	эфир	2,00	100	0	76,0
42	" + н-бутилов. спирт	1:1	эфир	1,00	7,0	0	37,0
43	" + н-бутилов. спирт	1:3	эфир	1,00	7,0	0	19,0
44	" + изобутилов. спирт	3:2	эфир	1,00	7,0	0	16,0
45	" + изобутилов. спирт	1:3	эфир	1,00	7,0	0	18,0
46	p-хлорфенол + метилов. спирт	9:1	эфир	0,50	12,0	0	60,0
47	" + метилов. спирт	3:2	эфир	0,50	12,0	0	100
48	" + н-бутилов. спирт	2:3	эфир	0,50	12,0	0	53,0
49	" + н-бутилов. спирт	9:1	эфир	0,50	12,0	0	88,0
50	" + изобутилов. спирт	2:1	эфир	0,50	12,0	0	18,5
51	" + изобутилов. спирт	2:3	эфир	0,50	12,0	0	18,5
52	2-4-дихлорфен + метилов. спирт	1:1	эфир	1,00	2,5	0	17,0
53	" + метилов. спирт	1:2	эфир	1,00	2,5	0	17,5
54	3-2-5-трихлорфен. + метилов. спирт	1:3	эфир	1,00	1,0	0	18,5
55	2-3-5-трихлорфен. + н-бутиловый спирт	1:3	эфир	1,00	1,0	0	11,5
56	Резорцин + метилов. спирт	1:2	эфир	1,00	1,5	0	8,0
57	" + метилов. спирт	3:2	эфир	1,00	1,5	0	11,2
58	" + этилов. спирт	4:1	эфир	5,20	12,0	0	30,0
59	" + этилов. спирт	1:1	эфир	5,20	12,0	0	67,5
60	" + н-бутилов. спирт	4:1	эфир	1,00	1,5	0	22,5
61	" + н-бутилов. спирт	1:2	эфир	1,00	1,5	0	11,0
62	" + изобутилов. спирт	3:2	эфир	1,00	1,5	0	16,7
63	пирокатехин + метилов. спирт	3:2	эфир	0,50	58,0	0	20,0
64	" + этилов. спирт	1:1	эфир	0,75	99,0	0	27,0
65	" + этилов. спирт	5:1	эфир	0,75	99,0	0	100
66	" + н-бутилов. спирт	Не обнаружено	эфир	0,50	58,0	0	—
67	" + циклогексанол	3:2	эфир	0,75	99,0	0	66,0

Результаты температурного исследования

№	Система	Сост. соед.	Раствор	Конц. в $\frac{\text{г-м}}{\text{л}}$	Макс. Δt° при обраб. Na		
					фенол	спирт	соед.
1	Фенол+метил. спирт	1:1	бензол	2,50	1,5	15,8	30,3
2	" +н-пропил. спирт	1:4	ксилол	2,50	2,2	18,5	24,5
3	" +изопропил. спирт	1:2	ксилол	2,50	2,2	10,0	26,5
4	" +изобутил. спирт	2:3	ксилол	3,33	3,1	17,0	34,0
5	" +триметилкарб.	2:3	бензол	3,33	2,0	1,5	25,5
6	" +изоамил. спирт	2:3	бензол	3,33	2,0	1,4	23,2
7	" +изоамил. спирт	2:3	ксилол	3,33	3,1	2,7	20,0
8	" +циклогексанол	1:2	ксилол	3,00	2,0	0,1	23,3
9	" +бензил. спирт	1:4	ксилол	3,33	3,2	25,7	35,5

Обсуждение результатов

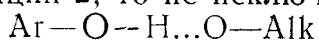
Строение комплексов спиртов с фенолами. Как показывает общее сравнение химических свойств спиртов и фенолов, у фенолов ярче выражен кислотный характер. Следовательно, при образовании рассматриваемых в этой работе комплексных соединений фенолы должны функционировать как электроноакцепторы, притягиваясь своим водородом к неподеленным парам спиртов. Таким образом, строение комплексов молекулярного состава 1:1 должно соответство-



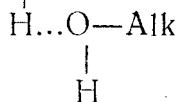
вать формуле



. Другие соотношения можно объяснить участием в комплексообразовании ассоциированных молекул спирта, фенола или обоих вместе. При этом степень ассоциации может меняться благодаря возникновению комплексной связи с другим компонентом системы. Так, если, например, спирт сам по себе имеет коэффициент ассоциации 2, то не исключена возможность, что у комп-



лексной молекулы—



свободный водород на-

столько повысит свою активность под влиянием водорода фенольного гидроксила, что сможет притянуть еще молекулу спирта и образует более сложное соединение.

Влияние состава и строения спиртов и фенолов на их комплексообразование. Из использованных в этой работе методов исследования только определение показателя преломления прямо свидетельствует о силе взаимодействия изучаемых соединений. Этот метод показал, что наиболее резко выражено комплексообразование в 9 системах. Не обнаружено комплексообразование в 5 системах. В остальных случаях на кривой показатель преломления—состав наблюдалось более или менее заметное отклонение от аддитивности. Однако данный метод мало чувствителен. Наиболее полные результаты получены при электрохимических измерениях, где определяется собственно не интенсивность самого процесса комплексообразования, а активность уже полученного комплекса по отношению к натрию. Эти результаты показывают прежде всего, что наиболее активны по отношению к металлу комплексы с метиловым спиртом. Комплексы

фенолов с этиловым спиртом в большинстве случаев оказались менее активными. Комплексы с пропиловым и изопропиловым спиртами дали почти одинаковое повышение напряжения, хотя сам по себе изопропиловый спирт значительно уступает по активности пропиловому [3]. Изобутиловый спирт в комплексе с фенолом значительно уступает по активности обоим пропиловым спиртам, но значительно превосходит триметилкарбинол. Последний, однако, заметно превосходит изоамиловый спирт, что тоже резко противоречит результатам опытов с этими спиртами без прибавления фенола. Можно думать, что у вторичных и третичных спиртов комплексообразование с фенолом идет интенсивнее и приводит к большой концентрации комплексов в растворе, а комплекс обладает большей реакционной способностью по отношению к натрию, чем компоненты комплекса по отдельности.

Фенольные комплексы циклогексанола и бензилового спирта, из которых последний более активен, по своей реакционной способности стоят между изобутиловым спиртом и триметилкарбинолом. О комплексообразовании нафтолов, диоксибензолов и хлорпроизводных фенола можно судить по результатам опытов с эфирными растворами. Сравнение активности 1- и 2-нафтолов в комплексах с разными спиртами приводит к неопределенным результатам. Пара-хлорфенол показал значительно большую активность, чем фенол, но введение второго и третьего атомов хлора резко снижает реакционную способность. Резорцин в опытах с метиловым спиртом и циклогексанолом не показал заметной разницы в активности по сравнению с фенолом. У пирокатехина замечено резкое снижение активности при добавлении спиртов, вероятно, за счет возникновения внутримолекулярной водородной связи.

Сравнение методов исследования. Самые хорошие результаты в применении к исследованным системам показал электрохимический метод Б. В. Тронова и Л. П. Кулева. Он позволил обнаружить в 31 системе 60 соединений. 8 систем было исследовано температурным методом; в них было обнаружено 8 соединений. При этом 3 соединения полностью совпали по составу с данными электрохимического метода, 3 показали неполное совпадение, а в 1 системе наблюдалось расхождение. В этих же системах электрохимическим путем было найдено 20 соединений, из которых 14 не замечены при температурном методе. Определение показателя преломления проводилось для 31 спиртово-фенольной системы; не показали отклонений от аддитивности 5 систем, а в 9 системах были обнаружены особые точки, которые соответствовали 16 соединениям. Методом Б. В. Тронова и Л. П. Кулева в этих системах было найдено 16 соединений: полностью совпадает состав 4 соединений, не полностью 4. С помощью показателя преломления открыто в точках, где электрохимический метод не дал ни максимума, ни минимума, 8 соединений.

Выводы

1. Изучено комплексообразование 31 спиртово-фенольной системы
2. Исследование велось тремя методами:
 - а) электрохимическим (Б. В. Тронова и Л. П. Кулева);
 - б) рефрактометрическим;
 - в) путем измерения повышения температуры.
3. Высказаны соображения о строении комплексов, образующихся в изученных системах, и о влиянии природы взятых соединений на реакцию комплексообразования и на активность комплексов по отношению к натрию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ефремов Н. Н. ЖРХО 45, 353, 1913.
 2. Тронов Б. В., Глуховская Р. Д. Труды ТГУ 26, 1231, 1955.
 3. Тронов Б. В., Кулев Л. П., ЖОХ 5, 1233—39, 1935.
 4. Bramley, J. J. Chem. Soc. 109, 469, 1916.
 5. Kendall, J. Am. Chem. Soc. 38, 1309, 1916.
 6. Kremann, Wlk, Mh. f. Chemie 40, 208—21, 1919.
 7. Matavulyi, Puschin, Z. physik Ch. A 158, 290—6, 1932.
 8. Puschin, Sladovich, J. Chem. Soc. 241, 1928.
 9. Weissenberger, Z. anorg. Ch. 152, 336, 1924.
 10. Weissenberger, Henke, Bregmann, Mh, f. Chemie 46, 471, 1926.
-