

УДК 546.296+541.123.4+311.16

Орися МАЙКУТ<sup>1</sup>, Олена ПАЛЬЧИКОВА<sup>1</sup>,  
Жанна БРИК<sup>2</sup>, Роман МАКІТРА<sup>3</sup>

**ЗАЛЕЖНОСТІ РОЗПОДІЛУ ОДНОАТОМНИХ ФЕНОЛІВ  
МІЖ ВОДОЮ ТА ОРГАНІЧНИМИ РІДИНАМИ**

<sup>1</sup>Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,  
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

<sup>2</sup>Львівська обласна госпрозрахункова поліклініка

<sup>3</sup>Відділення фізико-хімії горючих копалин

Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка, Львів

Дані по константах розподілу одноатомних фенолів між органічними рідинами та водою можуть бути надійно узагальнені з допомогою лінійних багатопараметричних рівнянь. Процес розподілу визначається, насамперед, основністю екстрагентів, але на нього також впливають їхня полярність та самоасоціація.

*Ключові слова:* феноли, розподіл, екстракція з води, багатопараметричні рівняння, основність екстрагентів, водневі зв'язки.

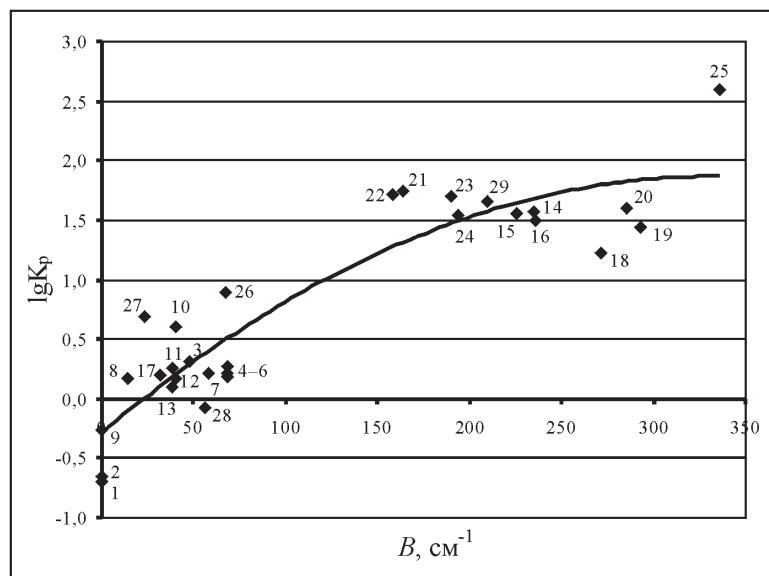
Феноли належать до найбільш небажаних забрудників поверхневих та підземних вод, через свою безпосередню токсичність і можливість перетворення в інші шкідливі для довкілля сполуки. Фенол викликає опіки шкіри, а при тривалому контакті з ним та ураженні понад 0,25 % поверхні тіла може призвести до летального наслідку. Його гранично допустима концентрація в повітрі становить 0,005 мг/дм<sup>3</sup>, у воді – 0,001 мг/дм<sup>3</sup>. Феноли легко поглинають кисень, що веде до порушень кисневого балансу водою і загибелі організмів, що там існують. М'ясо риб, які заселяють такі водойми, – неїстівне, а за концентрації фенолу у воді вище ніж 0,02 мг/дм<sup>3</sup> відчутний уже його присмак. Тривала дія фенолу на організм призводить до пошкодження нирок та шлункових розладів. Усе це стосується й фенолів, у т. ч. двоатомних – так, гідрохінон є більш токсичним, ніж фенол. Водночас слід згадати, що феноли та їхні похідні мають антисептичну дію і тому їх довгий час застосовували в медицині для дезінфекції ("карболка"). Відповідно активність алкілфенолів зростає із збільшенням довжини алкільного замісника (Дженкінс, Хартунг, 1949).

Основним джерелом фенольних забруднень є стічні води коксо-, нафто- і лісохімічних виробництв. Проте не можна нехтувати і такими явищами, як вимивання фенолів з імпрегнованої креозотом деревини, повільний розклад фенолформальдегідних полімерів, а також утворення фенолів (особливо

двохатомних) при окисненні залишків рослин чи їхня наявність у торфових або нафтових водах (Харлампович, Чуприн, 1974).

Визначення вмісту фенолів як у промислових стічних, так і природних водах дуже важливе. Часто, унаслідок відносно незначного вмісту, виникає потреба їхнього концентрування для аналізу, що, зазвичай, роблять екстракцією органічними розчинниками. Підбір оптимальних екстрагентів та умов самого процесу здійснюють експериментально. Отже, виникає питання, чи існує залежність між константами розподілу  $K_p$  фенолу, між органічними рідинами і водою та фізико-хімічними властивостями екстрагента? Оскільки феноли мають слабкі кислотні властивості (константа кислотної дисоціації фенолу у воді за температури 25 °С –  $K = 10,0 \cdot 10^{-11}$  і відповідно  $pK = 10,0$ ), можна припустити, що найкращими екстрагентами будуть рідини з основними властивостями. Для перевірки цього припущення на основі робіт (Харлампович, Чуприн, 1974; Коренман, 1973, 1992) ми навели дані (таблиця) з розподілу деяких одноатомних фенолів між органічними рідинами і водою –  $K_p$ , а також основність цих органічних розчинників, за Пальмом (Коппель, Паю, 1974), –  $B$ , тобто зсуви в ІЧ-спектрі фенолу смуги ОН у присутності цих розчинників. На рисунку наведено співвідношення між  $\lg K_p$  та  $B$  розчинників для фенолу. Як бачимо, дійсно, із ростом основності екстрагента збільшуються і значення  $\lg K_p$ , але прямолінійної залежності між цими величинами немає. Така сама залежність спостерігається і для інших фенолів. Це можна було б пояснити додатковим впливом на процес розподілу фенолів між двома фазами водневого зв'язку, який зумовлений взаємодією фенолів з основними групами екстрагентів, а також деякими іншими чинниками. Таке припущення підтверджує і частковий перехід фенолу з води в такі екстрагенти, як алкани чи хлороформ, які не здатні до утворення водневого зв'язку.

У роботі (Коренман, 2002) проведено зіставлення значень  $\lg K_p$  деяких алкілфенолів з такими характеристиками екстрагентів, як діелектрична про-



Співвідношення між  $\lg K_p$  фенолу та основністю екстрагентів. Нумери точок на рисунку відповідають порядковим номерам екстрагентів у таблиці.

никність  $\varepsilon$  чи міжфазний натяг  $\sigma$ . Проте в першому випадку співвідношення має нечіткий параболічний характер, а в другому – лінійна взаємозалежність дійсна лише для поодиноких груп фенолів.

У монографії (Makitra et al., 2004) показано, що процес розподілу речовин між водою і органічними рідинами залежить від одночасного енергетичного впливу різних сольватаційних ефектів, а також затрати енергії на утворення порожнини в структурі реагенту для розміщення сторонньої молекули, тобто на переборення сил когезії. Тому задовільне узагальнення даних по  $\lg K_p$  можна одержати лише при сумарному врахуванні всіх цих чинників

**Основності органічних екстрагентів та константи розподілу  $K_p$  фенолів між органічними рідинами та водою**

№ з/п	Екстрагент	В	Константа розподілу ( $K_p$ )						
			Фенол	о-Крезол	4-Етилфенол	3,5-Ксиленол	2-Метоксифенол	4-Метоксифенол	Резорцин
1	Гексан	0	0,20	1,90	1,95	2,30	2,30	0,16	–
2	Циклогексан	0	0,22	0,72	2,15	2,40	2,88	0,22	–
3	Бензол	48	2,07	13,8	24,0	21,0	21,0	1,70	0,10
4	о-Ксилол	68	1,88	10,2	18,6	20,0	14,0	1,10	–
5	м-Ксилол	68	1,62	10,1	17,5	18,8	14,0	1,05	–
6	п-Ксилол	68	1,54	10,2	18,0	18,3	17,0	1,00	–
7	Толуол	58	1,65	15,5	19,1	19,6	18,0	1,20	–
8	Хлороформ	14	1,50	17,0	30,0	38,0	0,30	–	0,40
9	Тетрахлорметан	0	0,55	4,70	6,80	6,60	9,50	0,46	–
10	1,2-Дихлоретан	40	4,00	23,0	47,0	47,0	42,0	3,00	–
11	Хлорбензол	38	1,80	11,8	20,0	18,4	15,4	–	–
12	Бромбензол	40	1,50	10,5	19,0	14,8	12,0	1,00	–
13	Йодбензол	38	1,25	8,60	15,1	12,1	–	0,96	–
14	п-Пентанол	235	36,8	95,2	245	250	29,0	39,8	8,40
15	п-Гексанол	226	35,6	150	225	236	26,8	34,8	7,30
16	п-Октанол	236	31,3	111	180	205	17,0	29,8	5,60
17	Бромформ	32	1,60	14,5	19,0	21,0	1,52	1,52	–
18	Діетиловий етер	271	17,0	–	–	–	22,9	22,9	–
19	Диізопропіловий етер	293	27,8	–	–	–	–	–	–
20	Дибутиловий етер	285	39,7	–	–	–	–	–	–
21	Етилацетат	164	55,0	–	–	390	–	–	9,10
22	п-Бутилацетат	158	51,9	175	280	323	28,5	35,7	6,40
23	п-Амілацетат	190	49,5	121	245	390	26,5	32,5	4,80
24	ізо-Амілацетат	194	35,0	–	–	–	–	–	3,60
25	Трибутилфосфат	336	400	1150	1600	1650	130	340	54,8
26	Нітробензол	67	7,90	47,5	72,0	80,0	42,5	5,60	–
27	Дихлорметан	23	4,90	–	–	–	–	–	–
28	п-Бутилбензол	56	0,85	7,90	13,2	33,5	–	–	–
29	2-Гексанон	210	45,1	–	–	–	–	–	8,60

Примітка: “–” – літературні дані відсутні.

з допомогою лінійних багатопараметричних рівнянь. Ми узагальнили дані таблиці для семи фенолів і відобразили це з допомогою шестипараметричних рівнянь, які враховують такі фактори: 1) поляризованість, пропорційна до функції показника заломлення  $n - (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$  та 2) полярність, пов'язана з функцією Кірквуда  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  розчинників, які визначають ефекти неспецифічної сольватації; 3) основність ( $B$ ), за Пальмом, і 4) електрофільність ( $E_T$ ), за Райхардтом, що визначають здатність розчинників до специфічної (кислотно-основної) взаємодії; 5) параметр розчинності ( $\delta^2$ ), за Гільдебрандом, пропорційний до енергії когезії рідин; та 6) мольний об'єм ( $V_M$ ):

$$\lg K_p = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\epsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M.$$

В усіх випадках застосування шестипараметричного рівняння дало можливість узагальнити експериментальні дані з високим ступенем надійності – їхні коефіцієнти множинної кореляції  $R$  для шести моноатомних фенолів, зазвичай, вищі ніж 0,95. Проте аналіз одержаних рівнянь, згідно з рекомендаціями секції з кореляційного аналізу в хімії при IUPAC (Announcement-Recommendations..., 1981), показав, що деякі з членів цих рівнянь малозначимі і їх можна виключити з розгляду без суттєвого зниження величини  $R$ . Водночас фактором, що визначає їхній перехід в певний органічний розчинник, є кислотно-основна взаємодія з екстрагентами – парний коефіцієнт кореляції  $r_B$  між  $\lg K_p$  та їхньою основністю  $B$  дорівнює 0,9 і вище. Додаткове врахування полярності  $f(\epsilon)$  суттєво покращує кореляцію. За таким міркуванням, когезія екстрагентів протидіє (хоч і незначно) переходу фенолів в органічну рідину – в усіх шести рівняннях член з  $\delta^2$  виступає зі знаком “мінус”, тобто понижує величину  $K_p$ .

Далі наведені одержані внаслідок розрахунків на ЕВМ узагальнювальні рівняння для шести одноатомних фенолів, їхні значення  $R$  та парного коефіцієнта кореляції між  $\lg K_p$  та  $B - r_B$ , а також спрощені форми рівнянь, отримані без малозначущих членів.

*Фенол.* Для кількості розчинників  $N = 29$ ,  $R = 0,948$ ; після вилучення з розгляду даних для діетилового етеру при  $N = 28$ ,  $R = 0,957$ ,  $r_B = 0,906$ :

$$\begin{aligned} \lg K_p &= 0,169 - 1,364 f(n^2) + 4,069 f(\epsilon) + 0,0065 B - 0,020 E_T - 0,0003 \delta^2 - 0,0024 V_M; \\ \lg K_p &= -0,833 + 4,101 f(\epsilon) + 0,0059 B - 0,001 \delta^2 & R = 0,955; \\ \lg K_p &= -1,020 + 3,140 f(\epsilon) + 0,0063 B & R = 0,951; \\ & \text{середньоквадратична похибка} & S = \pm 0,262. \end{aligned}$$

*o-Крезол.* Для  $N = 22$ ,  $R = 0,962$ ;  $r_B = 0,894$ :

$$\begin{aligned} \lg K_p &= 0,757 + 4,305 f(n^2) + 4,547 f(\epsilon) + 0,0081 B - 0,013 E_T - 0,0042 \delta^2 - 0,0075 V_M; \\ \lg K_p &= -0,457 + 3,194 f(n^2) + 4,441 f(\epsilon) + 0,0058 B - 0,0031 \delta^2 - 0,0024 V_M & R = 0,952; S = \pm 0,222. \end{aligned}$$

Після додаткового вилучення членів з  $f(n^2)$   $R$  знижується до 0,947.

*4-Етилфенол.* Для  $N = 22$ ,  $R = 0,975$ ;  $r_B = 0,905$ :

$$\begin{aligned} \lg K_p &= 1,323 + 4,555 f(n^2) + 4,032 f(\epsilon) + 0,0088 B - 0,011 E_T - 0,0043 \delta^2 - 0,010 V_M; \\ \lg K_p &= 0,446 + 3,802 f(\epsilon) + 0,0052 B - 0,0017 \delta^2 & R = 0,953; S = \pm 0,216. \end{aligned}$$

*3,5-Ксиленол (3,5-Диметилфенол).* Для  $N = 23$ ,  $R = 0,956$ ;  $r_B = 0,900$ :

$$\begin{aligned} \lg K_p &= 1,749 + 2,093 f(n^2) + 4,488 f(\epsilon) + 0,0079 B - 0,027 E_T - 0,0032 \delta^2 - 0,0063 V_M; \\ \lg K_p &= 1,458 + 3,791 f(\epsilon) + 0,0066 B - 0,0031 \delta^2 - 0,005 V_M & R = 0,980; S = \pm 0,231. \end{aligned}$$

Після додаткового вилучення члена з  $E_T$   $R$  знижується до 0,944.

*Гваякол* (2-Метоксифенол). У цьому випадку отримано суттєво гірші результати при узагальненні даних для 21 розчинника –  $R = 0,668$  і для досягнення задовільної кореляції з  $R > 0,95$  необхідно вилучити з розгляду п'ять розчинників – дихлоретан, бромформ, бутилацетат, хлорбензол та нітробензол, тобто 25 % від загальної кількості. Можливою причиною таких відхилень та складної формули рівняння є наявність електродонорної метоксильної групи та можливість утворення нею з гідроксильною групою (ОН) внутрішньомолекулярної циклічної структури через водневий зв'язок, проте цьому перечить здатність екстрагентів до електрофільної сольватації. Для екстрагентів  $N = 16$ ,  $R = 0,959$  та  $r_B = 0,694$ :

$$\begin{aligned} \lg K_p &= 2,286 + 1,333 f(n^2) - 3,015 f(\epsilon) + 0,0084 B - 0,153 E_T + 0,0099 \delta^2 + 0,006 V_M; \\ \lg K_p &= 2,760 - 2,757 f(\epsilon) + 0,0083 B - 0,168 E_T + 0,0108 \delta^2 + 0,0071 V_M; \\ &R = 0,958; S = \pm 0,166. \end{aligned}$$

Після вилучення члена  $f(\epsilon)$   $R$  знижується до 0,948, а члена з  $V_M$  – до 0,937.

*4-Метоксифенол* водночас відрізняється від орто-ізомеру, проте процес його екстракції подібний до інших одноатомних фенолів. Для  $N = 21$  екстрагентів  $R = 0,911$ , але після вилучення з розрахунків даних, які відхиляються, для хлороформу при  $N = 20$ ,  $R = 0,968$  і  $r_B = 0,940$ :

$$\begin{aligned} \lg K_p &= -0,806 - 0,222 f(n^2) + 3,611 f(\epsilon) + 0,0066 B - 0,017 E_T - 0,0002 \delta^2 + 0,0015 V_M; \\ \lg K_p &= -1,042 + 2,672 f(\epsilon) + 0,0067 B \end{aligned} \quad R = 0,967; S = \pm 0,231.$$

Одержані рівняння для моноатомних фенолів адекватно узагальнюють наявні експериментальні дані, що дає можливість з достатнім ступенем імовірності вираховувати з їхньою допомогою  $K_p$  фенолів для інших недосліджених розчинників. Аналіз одержаних рівнянь дозволяє дійти висновку, що найбільший ступінь екстракції буде спостерігатися для розчинників з високою основністю та полярністю.

*Резорцин* (1,3-Диоксибензол). Для  $N = 11$ ,  $R = 0,991$ ;  $r_B = 0,907$ .

Відповідно до високого значення парного коефіцієнта кореляції  $r_B$ , залежності його переходу з води в органічний розчинник нагадують екстракцію моноатомних фенолів:

$$\begin{aligned} \lg K_p &= 2,823 - 14,823 f(n^2) - 9,253 f(\epsilon) + 0,0112 B - 0,295 E_T - 0,065 \delta^2 - 0,025 V_M; \\ \lg K_p &= 4,462 - 19,294 f(n^2) + 0,0054 B \end{aligned} \quad R = 0,983; S = \pm 0,133.$$

Отже, хоча розподіл фенолів між органічними рідинами та водою визначається, насамперед, основністю екстрагента, проте на величину  $K_p$  впливає також його полярність та самоасоціація. Задовільне узагальнення даних по  $K_p$  можна одержати лише врахувавши всі ці чинники, застосовуючи лінійні багатопараметричні рівняння, оскільки одержані рівняння характеризуються високими коефіцієнтами кореляції, з їхньою допомогою можна надійно вирахувати  $K_p$  для інших органічних розчинників.

Аналіз наведених у таблиці експериментальних даних і отриманих на їхній основі рівнянь підтверджує те, що для концентрування фенолів методом екстракції для їхнього аналітичного визначення з водних розчинів є нецільно використовувати вуглеводневі екстрагенти – набагато кращі результати одержують з такими полярними розчинниками з високою основністю, як вищі спирти, етери та естери, а особливо трибутилфосфат,  $K_p$  для яких є на 1–2 порядки вищим.

Дженкинс Г., Хартунг Ч. Химия органических лекарственных препаратов. – М. : ИЛ, 1949. – С. 114–132.

Коппель И. А., Паю А. И. Параметры общей основности растворителей // Реакционная способность органических соединений. – 1974. – Т. 11. – № 1. – С. 121–138.

Коренман Я. И. Экстракция фенолов. – Горький : Волго-Вятское изд-во, 1973. – 216 с.

Коренман Я. И. Коэффициенты распределения органических соединений. – Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1992. – 336 с.

Коренман Я. И. Экстракция органических соединений – общие закономерности и применение в анализе // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57. – № 10. – С. 1064–1071.

Харлампович Г. Д., Чуприн Ю. В. Фенолы. – М. : Химия, 1974. – 376 с.

*Announcement-Recommendation for Reporting the Results of correlation analysis in chemistry of solutions using Regression analysis* // Quant. Struct.-Act. Relat. – 1981. – Vol. 4. – P. 29.

Makitra R. G., Turovsky A. A., Zaikov G. E. Correlation analysis in chemistry of solutions. – Utrecht ; Boston, 2004. – 320 p.

Стаття надійшла  
28.01.10

**Orysia MAIKUT, Olena PALCHYKOVA,  
Zhanna BRYK, Roman MAKITRA**

#### **DEPENDENCIES OF MONOATOMIC PHENOLS DISTRIBUTION BETWEEN WATER AND ORGANIC LIQUIDS**

Phenols are one of the most widespread and toxic pollutions of natural and industrial waters. Therefore the problem of their analytical determination is of great importance. In case of their very little concentration one employs the preliminary concentration of samples by means of extraction. In that way the problem of selection of optimal extragents becomes important as well as the prognosis of phenols passage from water into organic phase. Widespread is the opinion that the decisive factor which determines the equilibrium constant of phenols distribution between two phases  $K_p$  is the interaction of acidic phenols with the basic groups of extragents. However we stated that the interdependence between the logarithm values of phenol acidic dissociation constants in various solvents and their basicity  $B$  according to Koppel–Palm (change of OH-band in phenol IR-spectrum) is not linear. This disagreement is caused evidently by the influence of some other factors on the distribution process. With the view to obtain a quantitative interdependence between the phenol  $K_p$  values and physico-chemical extragent properties we generalized the present  $K_p$  data for phenol between water and 29 organic extragents on the basis of free energies linearity principle by means of a sixparameter equation which takes into account a series of extragent characteristics. It turns out that although the  $K_p$  value, the very determining factor, is the extragent basicity (the value of pair correlation coefficient  $r = 0.906$ ), but for receiving of an adequate equation with  $R = 0.957$  it is necessary to take into account the influence of extragents polarity too, which favours the transition of phenol into organic phase, the resembling dependencies were also obtained for 6 other monoatomic phenols and for resorcin. Such approach permits not only the interpretation of the chemism of phenols distribution between organic and water phases, but sufficiently reliable prevision of  $K_p$  values in the case of other non-investigated extragents and the optimization of their selection too.