

**Оценка эффектов
внутримолекулярных
взаимодействий в молекулах органических
неэлектролитов
на основе данных
по межфазному распределению
в системах н-октан - полярный растворитель**

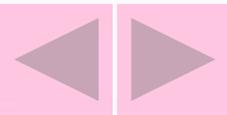
**Научный руководитель
д. х. н., профессор
Лещёв С.М.**

**Выполнила
магистрантка
Зеленковская В.В.**



Цели и задачи:

1. Изучить распределение ряда классов органических веществ, содержащих как один, так и множество заместителей в молекуле, в экстракционных системах н-октан - полярный органический растворитель.
2. Рассчитать инкременты функциональных групп и углеводородных радикалов в данных системах, а также величины ΔlgP для полифункциональных органических неэлектролитов.
3. На основании анализа величин ΔlgP провести сравнение степени влияния внутримолекулярных эффектов на экстракцию в системах с участием воды, этиленгликоля и диметилсульфоксида.



Методика эксперимента:

Расчёт константы распределения:

$$P_{\text{эксп}} = \frac{C_{\text{орг}}}{(C_{\text{исх}} - C_{\text{орг}})} \cdot \frac{V_{\text{пол}}}{V_{\text{орг}}} = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{пол}}} \cdot \frac{V_{\text{пол}}}{V_{\text{орг}}}$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация распределяемого вещества в органической фазе;

$C_{\text{орг}}$ – равновесная концентрация распределяемого вещества в органической фазе;

$C_{\text{пол}}$ – равновесная концентрация распределяемого вещества в полярной фазе.



Константы распределения для систем н-октан – полярный растворитель

Вещество	Вода	ЭГ	ДМСО
нафталин	3 100	12	0,51
фтортолуол	1 000	21	2,0
хлорбензол	380	9,1	1,1
бромбензол	600	8,5	0,89
йодбензол	1 700	10,6	1,6
хлористый метилен	16	1,6	0,21
хлороформ	75	2,1	0,24
четырёххлористый углерод	1 500	17	2,8
1,3,5 - трибромбензол	16 500	24	0,71
фенетол	290	12	0,97



Инкременты функциональных групп для систем н-октан – полярный растворитель

Инкремент функциональной группы	Вода	ЭГ	ДМСО
метиленовая	0,63	0,30	0,22
фенильная	1,98	0,65	-0,12
нафтильная	3,17	0,83	-0,40
сульфоксидная (алифат.)	-6,6	-3,8	-2,7
гидроксильная (алифат.)	-3,7	-3,3	-3,0
гидроксильная (аромат.)	-3,1	-3,0	-2,8
аминогруппа (алифат.)	-3,4	-2,5	-1,2
аминогруппа (аромат.)	-2,1	-1,8	-0,72
йодидная (алифат.)	0,52	0,20	-0,30
йодидная (аромат.)	1,3	0,37	0,31



Оценка эффектов внутримолекулярных взаимодействий

Критерий –
разность логарифмов
экспериментальной и расчетной
констант распределения

$$\Delta \lg P = \lg P_{\text{эксп}} - \lg P_{\text{расч}}$$



Величины $\Delta \lg P$ полифункциональных соединений в системе

н-октан – полярный растворитель

Вещество	Вода	ЭГ	ДМСО
метилсалицилат	4,7	3,0	3,1
бензоин	3,3	2,5	2,5
2,4,6-тринитроанизол	1,1	0,11	0,0
1,3,5 - трибромбензол	0,50	0,19	0,0
хлористый метилен	0,97	0,53	0,32
метилаль	1,7	0,50	0,16
ацетилацетон	2,6	1,0	1,3
диметилфталат	-1,1	-0,23	-0,23
1,2-диметоксибензол	-0,41	-0,29	-0,21



Положительные величины $\Delta \lg P$:

✓ наиболее типичны для о-изомеров, содержащих группы, способных к образованию внутримолекулярных водородных связей.

Вещество	Вода	ЭГ	ДМСО
метилсалицилат	4,7	3,0	3,1
бензоин	3,3	2,5	2,5



Положительные величины ΔI_{gP} :

- ✓ смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей без образования Н-связи (электронный эффект).

Вещество	Вода	ЭГ	ДМСО
2,4,6-тринитроанизол	1,1	0,11	0,0
1,3,5 - трибромбензол	0,50	0,19	0,0



Положительные величины $\Delta \lg P$:

✓ сближение полярных функциональных групп, сопровождающееся их сопряжением.

Вещество	Вода	ЭГ	ДМСО
хлористый метилен	0,97	0,53	0,32
метилаль	1,7	0,50	0,16
ацетилацетон	2,6	1,0	1,3



Отрицательные величины $\Delta I_{\text{ГР}}$:

- ✓ практически исчезают отрицательные орто-эффекты, характерные для некоторых дизамещенных бензолов с полярными группами одинаковой природы, не способных образовывать водородные связи.

Вещество	Вода	ЭГ	ДМСО
диметилфталат	-1,1	-0,23	-0,23
1,2-диметоксибензол	-0,41	-0,29	-0,21



Выводы:

1. Замена воды на полярные органические растворители приводит к существенному уменьшению констант распределения изученных органических неэлектролитов.
2. При переходе от воды к ЭГ и ДМСО имеет место нивелирование величины инкрементов групп, а также ослабление влияния природы углеводородного заместителя на инкременты функциональных групп вплоть до инверсии этого влияния.
3. Для систем н-октан – ЭГ и н-октан – ДМСО характерны существенно меньшие величины $\Delta \lg P$ полифункциональных органических веществ по сравнению с системой н-октан – вода. Это дает основание с меньшей долей осторожности пользоваться аддитивными расчетами при прогнозировании экстракции веществ сложного строения.



**СПАСИБО
ЗА
ВНИМАНИЕ!!!**

