

УДК 543.544.344.015.5.081.7

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ПРОЦЕССЫ ЭКСТРАКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

© 2008 М. В. Преждо¹, Л. П. Логинова², М. Ягелло³, В. В. Зубкова³

Определены константы распределения 12 замещенных фенолов в двухфазных системах хлорбензол-вода и CCl_4 -вода. Полученные и литературные данные проанализированы на основе модели парных взаимодействий, охарактеризованных потенциалами Лондона-Дебая-Кеезома. Неспецифические взаимодействия молекул в растворах предложено характеризовать с помощью параметра F_α для неполярных и параметра F_μ для полярных экстрагентов. Предложенный подход позволил идентифицировать вклады специфических и неспецифических взаимодействий в распределение фенолов между водой и органическими растворителями. Отмечена чувствительность коэффициентов распределения замещенных фенолов к специфическим взаимодействиям.

1 ВВЕДЕНИЕ

Фенолы относятся к наиболее популярным объектам исследований в области экстракции [1,2]. На примере производных фенола можно проследить, как изменяются характеристики экстракции в рядах гомологов или изомеров, как влияют на экстракцию особенности строения экстрагируемых веществ, такие как характер, число и положение заместителей, многоядерность [2]. С другой стороны, сведения об экстракции фенолов имеют большое практическое значение для технологии, медицины, экологии, поскольку фенолы производятся в больших объемах, широко применяются в промышленности и сельском хозяйстве, становясь при этом наиболее распространенными загрязнителями промышленных сточных и природных поверхностных вод. Контроль содержания фенолов давно стал обязательным шагом при оценке состояния объектов окружающей среды, а необходимая чувствительность и селективность количественного определения фенолов обеспечивается благодаря применению экстракции для извлечения и концентрирования фенолов на этапах пробоподготовки или в сочетании с хроматографическим разделением [3-24]. Данные о распределении фенолов между двумя растворителями представляют также интерес при описании хроматографического поведения фенолов в условиях наиболее распространенного хроматографического метода — высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Эффективность экстракции фенолов из водной фазы в органический растворитель зависит от природы растворителя (экстрагента) и строения молекулы фенола [1-2, 25-27]. Важнейшими факторами, влияющими на константу распределения, являются положение и характер заместителя в ароматическом кольце фенола, количество заместителей и их взаимное расположение в молекуле, стерические эффекты, полярность растворителя и его растворимость в воде.

Для описания зависимостей константа распределения – влияющие факторы и выявления закономерностей широко используется корреляционный анализ, позволяющий получать регрессионные уравнения, обладающие предсказательной силой. Исследована взаимосвязь между логарифмами констант распределения ($\lg P$) фенола и его алкилпроизводных и параметрами растворимости Гильдебранда δ для широкого ряда органических растворителей [26]; отмечен сложный характер зависимости, что связано с особенностями сольватации фенолов в растворителях разной природы [27].

Зависимость констант равновесия от природы растворителя чаще всего объясняют различной полярностью растворителей и описывают с помощью различных эмпирических параметров, равновесных, кинетических, спектроскопических или хроматографических [28]. Широкое распространение получил предложенный Ганчем и Лео эмпирический параметр гидрофобности [29], определяемый как логарифм константы распределения вещества в системе 1-октанол-вода — $\lg K_{o/w}$ или $\lg P_{o/w}$. Показано, что константа распределения органического вещества ме-

¹ Международная компания “Cepheid”, г. Ботелл, штат Вашингтон (США).

² Кафедра химической метрологии, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

³ Институт химии, Университет имени Я. Кохановского, г. Кельце (Польша)

жду этими растворителями является довольно точной мерой участия вещества в липофильных или гидрофильных взаимодействиях [29]. Параметры гидрофобности определены для большого числа органических веществ, являющихся растворителями.

К системе 1-октанол-вода относятся наиболее систематические исследования зависимости константы распределения от строения молекулы распределяемого вещества, в частности, вопросов влияния заместителей. Изучая распределение ароматических соединений в системе 1-октанол-вода, Ганч предложил особый параметр гидрофобности π_x органического заместителя X [30-31], который в случае фенолов определяется соотношением:

$$\pi_x = \lg P_{o/6}^{\text{замещ фенол}} - \lg P_{o/6}^{\text{фенол}} \quad (1)$$

где $\lg P_{o/6}^{\text{фенол}}$ и $\lg P_{o/6}^{\text{замещ фенол}}$ — параметры гидрофобности незамещенного и замещенного фенолов соответственно. Положительная величина π_x означает, что заместитель смещает равновесие распределения вещества в сторону органической фазы. Значения параметра гидрофобности π_x для заместителей в молекулах фенолов приведены в работах [30, 32]. Большой объем данных по гидрофобности заместителей составил основу инкрементных схем расчета параметров гидрофобности, таких как ACDLabs [33].

Для описания данных о распределении одного и того же вещества в разных двухфазных системах используют линейные корреляции типа уравнения Колландера:

$$\lg K_1 = q + p \lg K_2 \quad (2)$$

где K_1 и K_2 — константы распределения вещества в двухфазных системах 1 и 2, соответственно. Такие зависимости дают некоторую информацию о сольватации веществ в разных растворителях: линейная связь между логарифмами констант распределения наблюдается для тех систем вода-органические растворители, в которых вещество взаимодействует с органическими растворителями по похожему механизму (Collander R., Acta Chem. Scand. 5 (1951) 774, ссылка из работы [29]).

Линейные зависимости использованы при описании влияния заместителя в молекуле фенола на характеристики распределения фенолов между водой и кислородсодержащими органическими растворителями (спирты, кетоны, эфиры) [31]:

$$\lg P = a + b \lg P_0 \quad (3)$$

где P и P_0 — константы распределения исследуемого вещества и вещества сравнения соответственно. Близость величин $\lg P$ и $\lg P_0$ свидетельствует о близком составе сольватов двух веществ в данном растворителе. Коэффициент b учитывает влияние заместителя; значение $b = 1$ свидетельствует о сольватации фенола и его гомолога одинаковым количеством молекул органического растворителя. Параметр a зависит от природы экстрагента и экстрагируемого соединения и характеризует относительную стабильность образующихся сольватов и гидратов; полученные значения свидетельствуют об устойчивости гидратов и сольватов фенолов и его *пара*-замещенных. Для систем вода-кетон параметр a возрастает в гомологическом ряду *пара*-алкилфенолов, что свидетельствует о возрастании устойчивости сольватов гомологов с кетонами [31].

Данная работа посвящена изучению распределения замещенных фенолов между водой и органическими растворителями — полярным хлорбензолом и неполярным тетрахлорметаном. В целях поиска новых корреляций между характеристиками распределения органических веществ и свойствами веществ и растворителей нами ранее предложен подход, основанный на модели парных взаимодействий молекул в растворе и вычислении потенциалов Лондона-Дебая-Кеезома [33]. Подход испытан на данных о распределении карбоновых кислот [34-35]; в данной работе он применен для описания эффектов заместителей при распределении замещенных фенолов между водой и полярным или неполярным растворителем.

2 РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Реактивы: фенол (Reactiwul Bukareszt, х.ч.), 2,3-диметилфенол (Light Laboratories Ltd. Colnbrook Busk, England, pure KOCH), *n*-бромфенол, *n*-хлорфенол, *n*-иодфенол, *o*-нитрофенол, пирокатехин, *n*-аминофенол, 2,4-диаминофенол (Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice, ч.д.а.), 2,6-дихлорфенол, 2,5-динитрофенол (Fluka, Buchs SG, Швейцария, ч.), 2-ацетамидофенол (Aldrich, Chemical Company Milwaukee, USA, pure).

Растворители: тетрахлорметан, хлорбензол (Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice, ч.д.а.). Для приготовления исходных растворов фенолов использовалась бидистиллированная вода.

Вспомогательные реагенты: в качестве титранта использовали раствор 0.1 М NaOH, приготовленный из стандарт-титра (Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice, ч.д.а.).

Твёрдые фенолы очищали перекристаллизацией, жидкие, а также растворители, дистилляцией. Степень очистки жидкостей контролировалась измерением показателя преломления (n_D 20 °С) и температуры кипения ($T_{\text{кип}}$, °С), а твёрдых веществ – измерением температуры плавления ($T_{\text{плав}}$, °С). Полученные величины, а также потенциалы ионизации (I_s , эВ), величины дипольных моментов (μ , D) и поляризуемости ($\alpha_s \cdot 10^{-24}$, см³) молекул исследованных веществ представлены в таблице 1.

Оборудование и методика эксперимента. Кондуктометрическое титрование проводили при температуре (25.0 ± 0.1) °С в водном термостате UR-10. Для измерения электропроводности титруемого раствора использовали кондуктометр Radelkis ОК -102/01 с многофункциональным компьютерным устройством ELMETRON CX-732. В качестве титранта использовали раствор 0.1 М NaOH. Результаты кондуктометрического титрования представляли в виде зависимостей проводимости от объёма добавляемого титранта, по которым определяли конечную точку титрования.

Методика эксперимента. Готовили исходные растворы фенола и всех его исследованных производных с молярной концентрацией не выше 0.1 М, точное значение концентрации находили кондуктометрическим титрованием. 20 мл приготовленного раствора вносили в делительную воронку вместимостью 50 мл, добавляли 20 мл соответствующего органического растворителя (экстрагента) и встряхивали двухфазную систему 15 мин. Установление равновесия и полное расслоение длилось 2 ч. После этого отделяли водную фазу и в ней определяли содержание соответствующего фенола методом кондуктометрического титрования.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследованных соединений

Фенолы						
No	Вещество	$T_{\text{плав}}$, °С	I , эВ [36]	μ , D [37]	$\alpha_s \cdot 10^{-24}$, см ³ [38]	
1	Фенол	41	8.500	1.57	11.080	
2	<i>n</i> -Бромфенол	63	8.153	2.12	13.220	
3	<i>n</i> -Хлорфенол	43	8.213	2.31	12.067	
4	<i>o</i> -Нитрофенол	45	9.128	3.10	12.412	
5	Пирокатехин	105	7.959	2.58	11.010	
6	2,3-Диметилфенол	75	7.904	1.25	14.100	
7	2,6-Дихлорфенол	67	8.494	2.21	13.720	
8	2,5-Динитрофенол	108	9.815	1.81	14.409	
9	<i>n</i> -Аминофенол	184	7.106	2.49	11.510	
10	2,4-Диаминофенол	78-80	7.667	1.39	12.600	
11	<i>n</i> -Иодфенол	94	7.920	2.18	15.282	
12	2-Ацетамидофенол	87	9.192	4.94	10.890	
Растворители						
		$T_{\text{кип}}$, °С	n_D при 20°С	I , эВ [36]	μ , D [37]	$\alpha_s \cdot 10^{-24}$, см ³ [38]
	Тетрахлорметан	76.8	1.4604	11.470	0.0	10.323
	Хлорбензол	131.8	1.5248	9.070	1.59	12.145
	Вода	100.0		12.610	1.84	1.427

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение констант распределения замещенных фенолов в системе органический растворитель-вода. Полученные экспериментальные данные по распределению в системах С₆Н₅Сl-вода и ССl₄-вода представлены в таблице 2. Константу распределения находили как отношение концентрации вещества в органической фазе (C_{org}) к концентрации вещества в водной фазе (C_{w}).

Теоретическое обоснование взаимосвязи между константой распределения и характеристиками взаимодействий в экстракционных системах.

Подход основан на предположении о том, что в процессах физической экстракции главную роль играют дисперсионные, индукционные и дипольные взаимодействия экстрагируемого вещества с растворителем, а также параметры структуры раствора. Для их описания использована модель парных взаимодействий молекул в жидкостях, которая в большей мере соответствует современным представлениям и экспериментальным данным о дискретности окружения молекулы в жидкостях, чем модель молекулы, погружённой в непрерывный диэлектрик [39]. Как следует из квантово-химических расчётов [40], для Ван-дер-Ваальсовских димеров имеется большое количество структур, энергия которых составляет 80% от максимального значения, в то время как для донорно-акцепторных комплексов имеется лишь небольшое число энергетически выгодных конфигураций.

Энергию взаимодействия между двумя одинаковыми молекулами в газовой фазе можно описать с помощью потенциалов Лондона-Дебая-Кеезома (ЛДК) [41]:

$$\bar{U}(R_{11})_{gas} = -(0.75I\alpha^2 + 2\mu^2\alpha + \frac{2\mu^4}{3kT}) R_{11}^{-6} \quad (4)$$

где \bar{U} — усреднённая по всем ориентациям энергия притяжения молекул; I — потенциал ионизации; α — поляризуемость; μ — дипольный момент молекул; R_{11} — расстояние между молекулами.

Применительно к многочастичным взаимодействиям молекул в жидкостях уравн.(4) приобретает следующий вид [33]:

$$|\bar{U}_1|_T = (\sum \frac{\bar{Z}_1}{R_{11}^6})_k (\varphi_{disp} 0.75I\alpha^2 + \varphi_{ind} 2\mu^2\alpha + \varphi_{d-d} \frac{2\mu^4}{3kT})_T, \quad (5)$$

где суммирование производится по k координационным сферам, \bar{Z}_1 — среднее число соседей, окружающих данную молекулу в данной координационной сфере; φ_i — коэффициент, учитывающий неаддитивность парных взаимодействий молекул; $(\bar{R}_{11})_k$ — среднее расстояние между молекулами в данной координационной сфере.

Таблица 2. Результаты экстракции фенолов из водных растворов неполярным (CCl_4) и полярным (C_6H_5Cl) растворителями при 25 °С

№	Вещество	C_6H_5Cl			CCl_4		
		Концентрация, ммоль/л		lg P	Концентрация, ммоль/л		lg P
		C_w	C_{org}		C_w	C_{org}	
1	Фенол	20.5	42.0	0.31	36.0	26.0	-0.14
2	<i>n</i> -Бромфенол	5.0	80.0	1.20	09.0	76.0	0.93
3	<i>n</i> -Хлорфенол	9.0	72.0	0.90	10.0	71.0	0.85
4	<i>o</i> -Нитрофенол	8.5	74.0	0.94	11.5	71.0	0.79
5	Пирокатехин	10.5	59.5	0.75	18.0	52.0	0.46
6	2,3-Диметилфенол	2.0	75.5	1.57	7.0	70.5	1.00
7	2,6-Дихлорфенол	7.5	67.0	0.95	3.0	71.5	1.37
8	2,5-Динитрофенол	3.5	80.5	1.07	6.5	77.5	1.36
9	<i>n</i> -Аминофенол	4.5	57.5	1.10	5.0	57.0	1.06
10	2,4-Диаминофенол	7.5	70.5	0.97	10.5	67.5	0.81
11	<i>n</i> -Иодфенол	3.0	69.5	1.36	6.0	66.5	1.05
12	2-Ацетамидофенол	4.0	80.5	1.30	8.5	76.0	0.95

В растворе, состоящем из полярных компонентов, энергию взаимодействия между молекулами представляет уравнение (5):

$$U = \{const \Sigma (\frac{\bar{Z}}{R_{sm}^6}) [\frac{3}{2} \frac{I_s I_m}{I_s + I_m} \alpha_s \alpha_m + \mu_s^2 \alpha_m + \mu_m^2 \alpha_s + \frac{2\mu_s^2 \mu_m^2}{3kT}]\} \quad (6)$$

где $const$ обозначает усреднённый вклад по всем ϕ_i в энергию взаимодействия, индекс m относится к растворённому веществу, индекс s — к растворителю; \bar{Z} — число молекул растворителя, взаимодействующих с молекулами растворённого вещества. Его рассчитывали по уравнению [42] $\bar{Z} = N/V[4\pi/3(R_{sm})^3 - V_m]$, где V — молярный объём растворителя, N — число Авогадро, V_m — объём молекулы растворённого вещества, рассчитанный как сумма объёмов атомов, составляющих молекулу: $V_m = \sum V_{at}$; $\bar{R}_{sm} = \bar{R}_s + \bar{R}_m$, где \bar{R}_i — радиус сферического объёма, занимаемого молекулой в растворе при 25°C.

Если ΔU — разность энергий между состояниями вещества в водной фазе и органическом экстракте, то константа распределения P равна:

$$P = \exp(-\Delta U / RT). \quad (7)$$

Описав энергию взаимодействия молекул вещества с каждым из растворителей двухфазной экстракционной системы через потенциалы ЛДК, получаем следующее выражение для ΔU :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \Delta U_o - \left\{ const \left[\frac{Z_e}{R_{em}^6} - \frac{Z_r}{R_{rm}^6} \right] \left[\left(\frac{3}{2} \frac{I_e I_m}{I_e + I_m} \alpha_e - \frac{I_r I_m}{I_r + I_m} \alpha_r \right) \alpha_m + \mu_m^2 (\alpha_e - \alpha_r) \right] + \alpha_m (\mu_e^2 - \mu_r^2) + \frac{2}{3kT} \mu_m^2 (\mu_e^2 - \mu_r^2) \right\} \quad (8)$$

где индекс m относится к растворённому веществу, e — к органическому растворителю, r — к воде.

В случае экстракции ряда фенолов из водного раствора одним и тем же неполярным растворителем имеем: для молекул веществ при изменении индекса m в ряду фенолов $\mu_m \neq 0$; $\alpha_m \neq const$; $I_m \neq const$; для молекул экстрагента $\mu_e = 0$; $\alpha_e = const$; $I_e = const$; для молекул воды $\mu_r = const$; $\alpha_r = const$; $I_r = const$. Тогда из уравн. (8) следует:

$$\Delta U \sim \left[\frac{Z_e}{R_{em}^6} - \frac{Z_r}{R_{rm}^6} \right] \left[\left(\frac{3}{2} \frac{I_e I_m}{I_e + I_m} \alpha_e - \frac{I_r I_m}{I_r + I_m} \alpha_r \right) \alpha_m + \mu_m^2 (\alpha_e - \alpha_r) - \alpha_m \mu_r^2 - \frac{2}{3kT} \mu_m^2 \mu_r^2 \right] \equiv F_\alpha \quad (9)$$

где F_α — параметр межмолекулярных взаимодействий, изменяющийся в ряду экстрагируемых соединений при использовании одного и того же неполярного растворителя.

В случае экстракции ряда фенолов одним и тем же полярным растворителем имеем: для молекул веществ при изменении индекса m в ряду фенолов $\mu_m \neq 0$; $\alpha_m \neq const$; $I_m \neq const$; для молекул экстрагента $\mu_e \neq 0 = const$; $\alpha_e = const$; $I_e = const$; для молекул воды $\mu_r = const$; $\alpha_r = const$; $I_r = const$. Тогда из уравн. (8) следует:

$$\Delta U \sim \left[\frac{Z_e}{R_{em}^6} - \frac{Z_r}{R_{rm}^6} \right] \left[\left(\frac{3}{2} \frac{I_e I_m}{I_e + I_m} \alpha_e - \frac{I_r I_m}{I_r + I_m} \alpha_r \right) \alpha_m + \mu_m^2 (\alpha_e - \alpha_r) + \alpha_m (\mu_e^2 - \mu_r^2) + \frac{2}{3kT} \mu_m^2 (\mu_e^2 - \mu_r^2) \right] \equiv F_\mu, \quad (10)$$

где F_μ — параметр межмолекулярных взаимодействий, изменяющийся в ряду экстрагируемых соединений при использовании одного и того же полярного растворителя.

Из уравнений (7) и (9-10) следует, что для ряда соединений, экстрагируемых одним и тем же неполярным растворителем, должна наблюдаться линейная зависимость $\lg P$ от параметра F_α , а в случае экстракции полярным растворителем — линейная зависимость $\lg P$ от параметра F_μ .

Исследование зависимостей $\lg P$ - F_α , F_μ Зависимости логарифма константы распределения от расчетных параметров межмолекулярных взаимодействий исследованы на основе полученных в нашей работе данных об экстракции замещенных фенолов из водной фазы неполярным CCl_4 (параметр F_α) и полярным C_6H_5Cl (параметр F_μ). Для сопоставления использованы также литературные данные об экстракции замещенных фенолов этими и другими растворителями: неполярным бензолом и полярным нитробензолом [25]. Построенные зависимости представлены на рис. 1-3. Из них видна общая тенденция увеличения константы распределения с ростом параметров F_α и F_μ , описывающих парные взаимодействия.

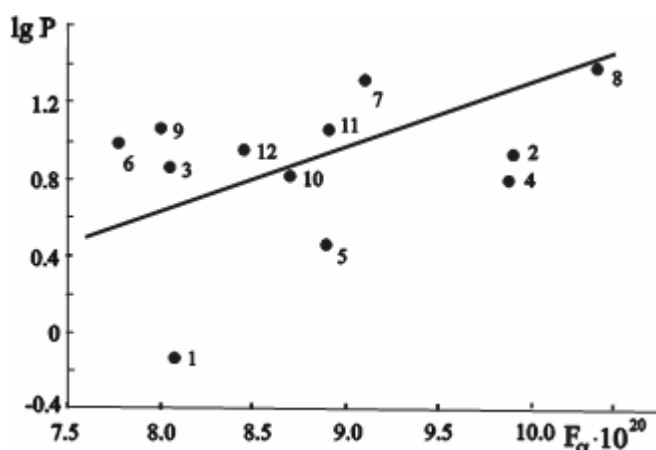


Рис. 1. Зависимость логарифмов констант распределения замещенных фенолов в системе CCl_4 -вода от параметра F_α межмолекулярных взаимодействий. Цифры соответствуют номерам веществ в табл. 1.

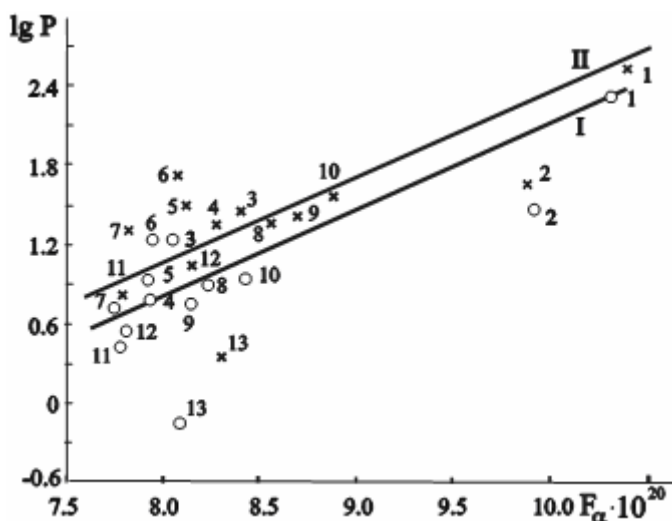


Рис. 2. Зависимость логарифмов констант распределения замещенных фенолов в системах CCl_4 -вода (точки \circ , линия I) и C_6H_6 -вода [25] (точки \times , линия II) от параметра F_α межмолекулярных взаимодействий.

Цифры соответствуют номерам фенолов в табл. 2 работы [25]: 1 – тимол; 2 – *o*-бромфенол; 3 – *o*-хлорфенол; 4 – 2,4-ксиленол; 5 – 2,5-ксиленол; 6 – 2,6-ксиленол; 7 – 3,4-ксиленол; 8 – 3,5-ксиленол; 9 – *o*-крезол; 10 – *n*-этилфенол; 11 – *m*-крезол; 12 – *p*-крезол; 13 – фенол.

Вместе с тем в случае CCl_4 наблюдается значительный разброс точек, относящихся к разным замещенным фенолам (рис. 1). Аналогичный разброс наблюдается при обработке данных других авторов [25] по экстракции замещенных фенолов неполярными растворителями (рис. 2).

Отклонения от линейных зависимостей в случае неполярных растворителей CCl_4 и C_6H_6 свидетельствуют о том, что экстракция фенолов такими растворителями не сводится к модели физической экстракции и включает, наряду с взаимодействиями Ван-дер-Ваальса, дополнительные взаимодействия. Отклонения указанных растворителей от общих зависимостей наблюдалось и при анализе спектроскопических данных [43], что объясняется образованием комплексов молекул растворителей с молекулами растворенных фенолов. Кроме того, известна способность молекул фенолов к самоассоциации за счёт межмолекулярных водородных связей [44].

Данные для полярных растворителей представлены на рис. 3. Судя по разбросу точек, полученных для системы $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ -вода (зависимость I), в этом случае неспецифические взаимодействия не играют определяющей роли в распределении фенолов. Наибольшие отклонения наблюдаются для фенолов, способных к образованию H-связей с нитрогруппой NO_2 и атомом Cl молекул растворителя, а также к образованию H-связей типа $\text{O} - \text{H} \cdots \pi$ [41].

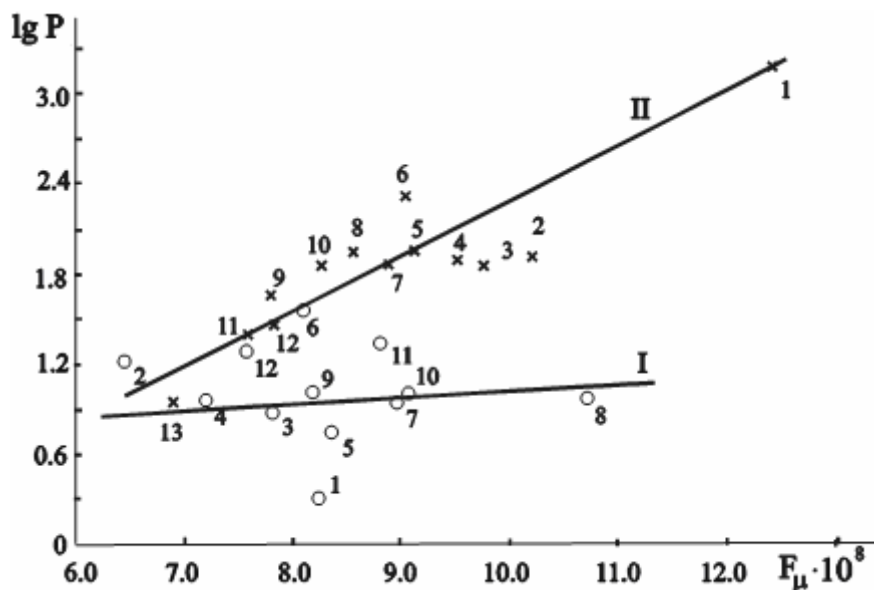


Рис. 3. Зависимость логарифмов констант распределения замещенных фенолов в системах C_6H_5Cl -вода (точки \circ , линия I) и $C_6H_5NO_2$ - вода [25] (точки \times , линия II) от параметра F_μ межмолекулярных взаимодействий. Цифры на зависимости (I) соответствуют номерам фенолов в табл.1, а на прямой (II) – номерам из работы [25], как на рис. 2.

4 ВЫВОДЫ

Экспериментально определены константы распределения 12 замещенных фенолов в системах хлорбензол-вода и тетрахлорметан-вода. Полученные данные и данные других авторов по экстракции фенолов неполярными и полярными растворителями проанализированы на основе модели парных взаимодействий молекул в растворе, описываемых потенциалами Лондона-Дебая-Кеезома. Неспецифические взаимодействия молекул в растворах предложено характеризовать с помощью параметра F_α для неполярных и параметра F_μ для полярных экстрагентов. Такой подход позволил наблюдать те составляющие эффектов заместителей и растворителя, которые обусловлены специфическими взаимодействиями в экстракционных системах, такими как самоассоциация фенолов в органических растворителях и образование водородных связей с молекулами растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коренман И. М. Экстракция фенолов. – Горький: Волго-Вятское изд-во, 1973. – 216 с.
2. Коренман Я.И. // Соросовский образоват. журнал. – 1997.– № 1. – С. 40-44.
3. Manera M., Miro M., Estela J.M., Cedra V. // Anal. Chim. Acta. – 2007. – Vol. 582. P. 41 – 49.
4. Zhang L.H., Zang C.J., Chea X., Wu X.Z. // Electrophoresis. – 2006. – Vol. 27.– P. 3224 – 3232.
5. Zhang L., Zhang L.H., Zhang W.B., Zhang Y.K. // Anal. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 543.– P. 52 – 57.
6. Kostrhounova R., Hrdlicka A., Sommer L. // Microchim. Acta. – 2003. – Vol. 142. – P. 95 – 99.
7. Reitzel L.A., Ledin A. // J. Chromatogr. A. – 2002. – Vol. 972. – P. 175 – 182.
8. Moldoveanu S.C., Kiser M. // J. Chromatogr. A. – 2007. – Vol. 1141. – P. 90 – 97.
9. Lago R.M., Silva A.C.B., Teixeira A.C.M., Augusti R. // Royal Soc. Chemistry. – 2003. – Vol. 128. – P. 884 – 888.

10. Bielecka-Daszkiwicz K., Debicka M., Voelkel A. // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – Vol. 1052. – P. 233 – 236.
11. Insa S., Besalu E., Salvado V., Antico E. // *J. Sep. Sci.* – 2007. Vol. 30. – P. 722 – 730.
12. Bagheri H., Mir A., Babanezhad E. // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 532. – P. 89 – 95.
13. Chen X., Zhang T., Liang P., Li Y. // *Microchim. Acta.* – 2006. – Vol. 155. – P. 415 – 420.
14. Urbanczyk A., Stanieski J., Apostoluk W., Szymanowski J. // *Chem. Anal.* – 2002. – Vol. 47. – P. 669 – 679.
15. Mirmohseni A., Oladegaragoze A. // *Sens. Actuator B-Chem.* – 2004. Vol. 98. P. 28 – 36.
16. Zhang W., Danielson N.D. // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – Vol. 493. – P. 167 – 177.
17. Meyer J., Liesener A., Gotz S., Hayen S., Karst U. // *Anal. Chim.* – 2003. – Vol. 75. – P. 922 – 926.
18. Korenman Y.I., Alymova I.V., Vatutina I.V. // *J. Anal. Chem.* – 2002. – Vol. 57. – P. 31 – 33.
19. Sukhanov P.T., Kalinkina S.P., Korenman Ya. I. // *J. Anal. Chem.* – 2007. – Vol. 62. – P. 1122 – 1125.
20. Evtushenko Y.M., Ivanov V.M., Zaitsev B.E. // *J. Anal. Chem.* – 2002. – Vol. 57. P. 310– 316.
21. Fung Y.S., Long Y.H. // *J. Chromatogr. A.* – 2001. – Vol. 907. – P. 301 – 311.
22. Buszewski B., Buszewska T., Szumski M., Siepak J. // *Chem. Anal.* – 2003. – Vol. 48. – P. 13 – 25.
23. Kasarek P., Pol J., Planeta J., Roth M., Vejrosta J., Wicar S. // *Anal. Chim.* – 2002. – Vol. 74. – P. 4294 – 4299.
24. Farajzadeh M.A., Vardast M.R., Jonsson J.A. // *Chomatographia.* – 2007. – Vol. 66. – P. 415 – 419.
25. Коренман Я.И. // *ЖФХ* – 1972. – Т. 46. – С. 578 – 581.
26. Нефёдова Т.А., Коренман И. М. // *ЖФХ* – 1976. – Т. 50. – С. 1021 – 1026.
27. Коренман И.М. Экстракция органических веществ. – Горький: Издательство Горьковского университета, 1967. – 159 с.
28. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. – М.: Мир, 1991. – 763 с.
29. Hansch C., Leo A. *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology.* – New York: Wiley&Sons, 1979. – 339 p.
30. Fujita T, Iwasa I., Hansch C. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – Vol. 86. – P. 5175 – 5180.
31. Ермолаева Т.Н., Коренман И.М. // *ЖПХ.* – 1994. Т. 67. – С. 1572 – 1579.
32. ACDLabs, www.acdlabs.com
33. Prezhdo V.V., Melnik I.I., Jagiello M., Zubkova V.V., Prezhdo M.V., Bezak-Mazur E. // *Indian J. Chem.* – 2000. Vol. 39A. – P. 802 – 808.
34. Prezhdo V., Jagiello M., Prezhdo M., Dutkiewicz E., Zubkova W. // *Annals of Polish Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 3. – P. 411 – 414.
35. Prezhdo V.V., Jagiello M., Mel'nik I.I., Prezhdo M.V. // *Sep. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 37. – P. 2875 – 2896.
36. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. – 351 с.
37. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971. – 416 с.
38. Верещагин А.Н. Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. М.: Наука, 1982. – 352 с.
39. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Metallurgia, 1990. – 360 с.

40. Зубков В.А., Коллегов Б.И., Бирштейн Б.Е. // Усп. химии. – 1983. – Т. 52. – С. 1057 – 1085.
41. Луцкий А.Е., Преждо В.В. Дегтярёва Л.И. // Усп. химии. – 1982. – Т. 51. – С. 1393 – 1423.
42. Leo A., Hansch C., Elkins D. // Chem. Rev. – 1971. – Vol. 71. – P. 625 – 657.
43. Supran P. // Spectrochim. Acta. – 1972. – Vol. 28. – P. 599 – 600.
44. Луцкий А.Е., Марченко Т.Н. // В кн. Водородная связь. Ред. Соколов Н.Д. М.: Наука, 1981. – С. 50 – 62.

Поступила в редакцию 30 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). Prezhdo M. V., Loginova L. P., Jagiello M., Zubkova V. V. Influence of substitute nature on extraction of phenol derivatives by organic solvents.

The distribution constants of 12 substituted phenols were determined in 2 two-phase systems: chlorobenzene-water and CCl₄-water. Obtained and literature data were analyzed on the basis of model of paired interactions, characterized by London-Debye-Keesom potentials. It was proposed to characterize universal interactions of molecules in solutions by parameter F_{α} for nonpolar and parameter F_{μ} for polar extragents. The proposed approach allowed identifying specific and nonspecific contributions in phenols distribution between water and organic solvents. The sensitivity of distribution coefficients to specific interactions was observed in this work.