

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ С АТОМОМ УГЛЕРОДА ГРАФИТА ИЗ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ

А. В. КИСЕЛЕВ и Д. Л. МАРКОСЯН

Институт физической химии АН СССР, Москва

Поступило 27 IX 1984

Методом газовой хроматографии определены удерживаемые объемы ряда циклических спиртов жесткой структуры при малых (нулевых) заполнениях поверхности одноатомного адсорбента с однородной плоской поверхностью—графитированной термической сажи. Из сопоставления величин удерживаемых объемов, определенных экспериментально с молекулярно-статистическими расчетами константы Генри для опорной молекулы (*трет*-бутанола) найдены параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия гидроксильной группы с атомом углерода графитированной термической сажи в форме (6,8, exp). Проверена возможность переноса этого потенциала на адсорбцию молекул изомеров метилциклогексанола и ароматических спиртов.

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 14.

Графитированная термическая сажа (ГТС), особенно обработанная водородом вблизи 1000° (ОВГТС), представляет собой неспецифический одноатомный адсорбент с однородной плоской поверхностью. Адсорбция на таком адсорбенте как молекул углеводородов, так и кислородсодержащих органических соединений происходит неспецифически и определяется, в основном, геометрией молекулы и поляризуемостью ее звеньев.

Молекулярно-статистические расчеты константы Генри K_1 , равной равновесной величине удерживаемого объема $V_{A,1}$, отнесенной к единице площади поверхности адсорбента для предельно малой (нулевой) пробы, для адсорбции молекул углеводородов, проведенные в ряде работ [1—4], позволяют предсказывать удерживание молекул с известной структурой и идентифицировать соответствующие компоненты смесей. На основании измеренных величин удерживаемых объемов можно определить некоторые параметры структуры молекул—двугранные углы для жестких молекул, барьеры и равновесные углы в молекулах с внутренним вращением [2—5].

Константа Генри K_1 в молекулярно-статистической теории квазижестких молекул дается уравнением

$$K_1 = \frac{1}{8\pi^2 A} \int \dots \int \left[\exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) - 1 \right] \sin \theta d\theta dx dy dz d\varphi d\psi, \quad [1-4]$$

где A — удельная поверхность адсорбента, x, y, z — декартовы координаты центра масс молекулы, θ, φ, ψ — эйлеровы углы, определяющие ориентацию молекулы относительно поверхности. K_1 связана через кон-

фигурационный интеграл с потенциальной функцией Φ межмолекулярного взаимодействия, которая зависит от координат каждого атома молекулы и эйлеровых углов, определяющих ориентацию молекулы относительно поверхности и приближенно выражается в виде суммы атом-атомных потенциалов (ААП) межмолекулярного взаимодействия каждого атома молекулы с каждым атомом углерода ГТС. В расчетах термодинамических характеристик адсорбции *n*-алканов выбирались в качестве силовых центров как атомы, так и звенья CH_3 и CH_2 [1]. Число таких ААП в случае одноатомного адсорбента наименьшее, что позволяет выявить влияние электронной конфигурации атома на параметры ААП. Они рассчитываются на основании поляризуемостей и диамагнитных восприимчивостей атомов или звеньев молекулы, атомов адсорбента и равновесных расстояний и уточняются путем сопоставления рассчитанных значений K_1 с определенными экспериментально величинами $V_{A,1}$ для немногих опорных молекул. Таким путем были определены ААП межмолекулярного взаимодействия атомов Н и С в разных электронных состояниях молекул углеводородов, звеньев CH_3 и CH_2 с атомом С ГТС [1—3], а также атома О в эфирной и карбонильной группах с атомом С ОВГТС [4], в форме потенциала Бакингема-Корнера (6, 8, exp) [1—3].

В настоящей работе ставилась задача определения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия гидроксильной группы с атомом углерода ОВГТС и проверки возможности переноса этого потенциала на другие подобные молекулы.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента подробно описана в [4]. В качестве адсорбента использовалась ГТС Sterling FTFF, предварительно обработанная в токе водорода при 1000° в течение 22 ч для удаления поверхностных окислов. После такой обработки хроматографические пики исследуемых веществ становятся симметричными, и времена удерживания практически не зависят от величины вводимой малой пробы. В качестве адсорбатов использовались органические спирты с жестким скелетом, не имеющие внутренних вращений и перегруппировок. Газохроматографические измерения $V_{A,1}$ проводились на хроматографе ЛХМ-8МД, приспособленном для физико-химических измерений с пламенно-ионизационным детектором. Применялась стеклянная колонна длиной 40 см и внутренним диаметром 2,5 мм с фракцией ОВГТС от 0,3 до 0,5 мм. Определяемые величины $V_{A,1}$, благодаря быстрому установлению равновесия в колонне и близости к идеальному состоянию газа-носителя, можно было принять равными соответствующим константам Генри K_1 . Ошибка эксперимента составляла 5—6%.

Теплоты адсорбции рассчитывались из зависимостей K_1 от температуры методом наименьших квадратов по формуле $\ln K_1 = A + B/T$, где энтропийная константа A и связанная с дифференциальным молярным изменением внутренней энергии $-\Delta \bar{U}_1$ константа B приняты независимыми от температуры [1, 6].

Обсуждение результатов

При адсорбции полярных молекул спиртов следовало бы учесть в общей энергии межмолекулярного взаимодействия с ОВГТС также вклад электростатического индукционного взаимодействия—поляризации адсорбента диполями адсорбированных молекул. Однако сравнение экспериментальных величин $V_{\Lambda,1}$ для адсорбции разных классов кислородсодержащих молекул (циклических эфиров, кетонов и спиртов [4]) на ОВГТС и соответствующих углеводородных аналогов на ГТС показало, что вклад в общую энергию адсорбции электростатического индукционного взаимодействия, по-видимому, весьма мал по сравнению с дисперсионным взаимодействием.

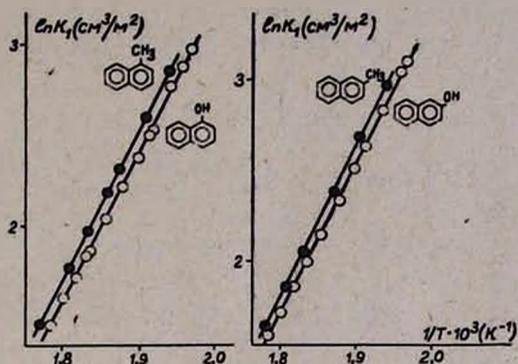


Рис. 1. Экспериментальные зависимости константы Генри K_1 от $1/T$ для адсорбции на ОВГТС α - и β -нафтолов и соответствующих им по структуре α - и β -метилнафталинов. Величины K_1 выражены в $\text{см}^3 \cdot \text{м}^2$. Черные точки — данные, взятые из работы [6].

На рис. 1 представлены зависимости K_1 от температуры для адсорбции двух пар спиртов и соответствующих углеводородов: 1) α -нафтол и α -метилнафталин, 2) β -нафтол и β -метилнафталин. Экспериментальные данные для углеводородов взяты из работы [6]. Из рисунка видно, что α - и β -нафтолы адсорбируются слабее углеводородных аналогов в связи с меньшей поляризуемостью группы ОН по сравнению с CH_3 (поляризуемости групп ОН и CH_3 равны $1,00 \cdot 10^{-30}$ и $2,26 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$, соответственно [7]). Отметим, что температуры кипения α - и β -нафтолов намного выше, чем α - и β -метилнафталинов (так, для α -нафтола она равна 288° , а для α -метилнафталлина — 245°). Подобное соотношение времен удерживания наблюдается при сравнении фенола с толуолом, трет-бутанола с неопентаном и др.

В качестве опорной молекулы для определения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия гидроксильной группы с атомом С ОВГТС была выбрана квазижесткая молекула трет-бутанола (микроволновое исследование этой молекулы проводилось в работе [8]).

В связи с тем, что поляризуемость и диамагнитная восприимчивость группы ОН почти такие же, что и для атома С (для атома С эти величины соответственно равны $0,96 \cdot 10^{-30}$ и $-12,3 \cdot 10^{-36} \text{ м}^3$, а для

группы ОН диамагнитная восприимчивость равна $-12,1 \cdot 10^{-30}$ м³ [9]), можно для определения потенциала $\Phi_{\text{ОН...С(ОВГТС)}}$ принять за основу неуточненные параметры для атома С, находящегося в электронной конфигурации sp^3 [1]:

$$\Phi_{\text{C}(sp^3)\dots\text{C(ГТС)}}^{\dagger} = -1,59 \cdot 10^{-3} \cdot r^{-5} - 2,47 \cdot 10^{-5} \cdot r^{-8} + 2,18 \cdot 10^5 \exp(-35,7r) \quad (1)$$

где расстояние r выражено в нм, а Φ получается в кДж/моль.

Экспериментальные величины $\ln K_1$, определенные при разных температурах для адсорбции молекулы трет-бутанола на ОВГТС, показаны точками, а результат молекулярно-статистического расчета K_1 с использованием потенциала из уравнения (1) и ранее полученных потенциалов для атомов С и Н [1—3] —пунктирной линией (рис. 2).

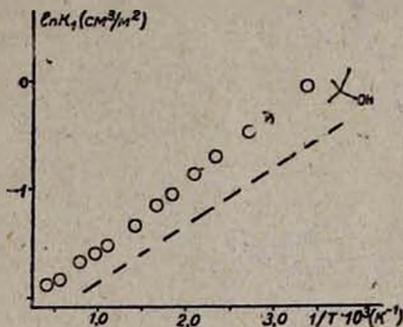


Рис. 2. Рассчитанная (кривая) и опытные (точки) значения константы Генри K_1 (см³/м²) для адсорбции трет-бутанола на ОВГТС. Пунктирная кривая вычислена с использованием потенциала, представленного уравнением (1) и ранее полученных потенциалов для атомов С и Н [1—3].

Рассчитанные этим способом значения K_1 оказались заметно ниже экспериментальных из-за того, что значение равновесного расстояния r_0 ОН...С в расчетах принималось равным значению r_0 С...С (0,382 нм), что, по-видимому, больше величины r_0 ОН...С, которая в литературе не обнаружена.

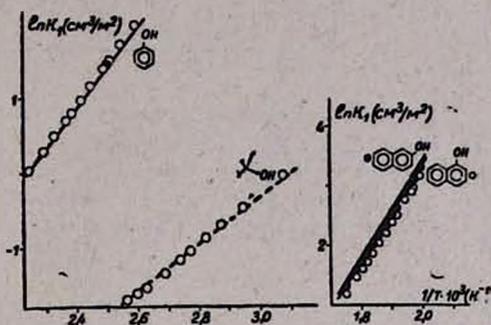
Для того, чтобы расчет удовлетворял экспериментальным данным, следует в значения параметров уравнения (1) ввести соответствующую поправку [1—3]. С учетом поправки, равной 1,61, получаем следующее выражение для потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия гидроксильной группы с атомом С ОВГТС:

$$\Phi_{\text{ОН...С(ОВГТС)}} = -2,56 \cdot 10^{-3} \cdot r^{-6} - 3,98 \cdot 10^{-5} \cdot r^{-8} + 3,51 \cdot 10^5 \exp(-35,7r) \quad (2)$$

Для проверки возможности переноса потенциальной функции, выраженной уравнением (2), были проведены хроматографические измерения и молекулярно-статистические расчеты для адсорбции фенола и α - и β -нафтолов на ОВГТС (структуры этих молекул исследовались в [10, 11]). В расчетах эти молекулы принимались плоскими с углами в бензольном кольце 120° и с длинами связей С—С, С—О, С—Н и О—Н, равными 1,39, 1,36, 1,09 и 0,96 А, соответственно. Для группы ОН применялся потенциал по уравнению (2), а для атомов С и Н—потенциалы, полученные в [1—3].

Зависимости K_1 от температуры для адсорбции этих молекул представлены на рис. 3. Точки представляют экспериментальные данные, а сплошные линии—результаты молекулярно-статистического расчета. Пунктирная линия представляет значения K_1 , вычисленные для опорного вещества—*трет*-бутанола с учетом поправочного коэффициента. Как видно из рисунка, результаты расчета согласуются с соответствующими экспериментальными значениями в пределах погрешности опытных адсорбционных данных. Так как молекулы α - и β -нафтолов плоские, то незначительная разница в величинах удерживаемых объемов объясняется отличием их температур кипения. Расчеты для этих молекул также близки, причем рассчитанные и экспериментальные данные для α -нафтола меньше, чем для β -нафтола.

Рис. 3. Рассчитанные (сплошные кривые) и опытные (точки) значения константы Генри K_1 ($\text{см}^3/\text{м}^2$) для адсорбции фенола и α - и β -нафтолов на ОВГТС. Пунктирная кривая рассчитана для адсорбции опорного вещества—*трет*-бутанола, с использованием потенциала, представленного уравнением (2) и ранее полученных потенциалов для атомов С и Н [1—3]. Для адсорбции фенола черная точка—значение K_1 ($\text{см}^3/\text{м}^2$), взятое из [14].



Определенная выше потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия $\Phi_{\text{ОН...С(ОВГТС)}}$ проверялась также на молекулах *цис*- и *транс*-2-, 3- и 4-метилциклогексанолов. Данные о структурах этих соединений в литературе не обнаружены. Проведенные конформационные исследования в [12] показывают, что эти молекулы находятся в форме кресла. Для *цис*-2- и 4-, а также *транс*-3-метилциклогексанола возможны по два изомера, отличающиеся взаимным, аксиальным или экваториальным расположением групп ОН и СН_3 . В *транс*-2- и 4-метилциклогексанолах и *цис*-3-метилциклогексаноле ОН и СН_3 группы занимают наиболее выгодные экваториальные положения с минимальной энергией [12].

Теоретически возможно и одновременное аксиальное расположение этих групп, что энергетически невыгодно. Поэтому изомер исключен из рассмотрения. В расчетах для рассматриваемых молекул были использованы данные о структурных параметрах молекул метилциклогексана [13] и *трет*-бутанола [8].

На рис. 4 сопоставлены рассчитанные, с использованием тех же потенциалов, и экспериментальные значения K_1 при разных температурах для адсорбции *цис*- и *транс*-2-, 3- и 4-метилциклогексанолов на ОВГТС. Расчеты для адсорбции *цис*-2 и 4-, а также *транс*-3-метилциклогексанолов проведены для двух возможных форм, отличающихся взаимным расположением групп ОН и СН_3 . Как видно из рис. 4, молекулярно-статистические расчеты удовлетворительно описывают экспериментальные данные для адсорбции этих молекул.

Аналитические разделения этих изомеров показаны на рис. 5: *цис*- и *транс*-изомеры метилциклогексанолов на колонне с ОВГТС делятся до нулевой линии.

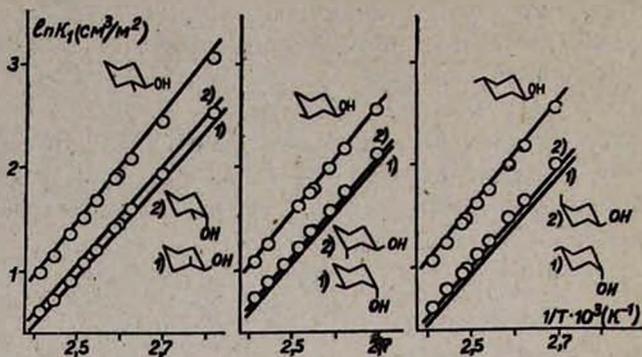


Рис. 4. Рассчитанные (кривые) и опытные (точки) значения константы Генри K_1 ($\text{см}^3/\text{м}^2$) для адсорбции *цис*- и *транс*-2-, 3- и 4-метилциклогексанолов на ОВГТС. Кривые 1) и 2) представляют расчеты K_1 ($\text{см}^3/\text{м}^2$) для адсорбции *цис*-2- и 4-*транс*-3-метилциклогексанолов для двух возможных конформаций с экваториальным и аксиальным расположением группы OH.

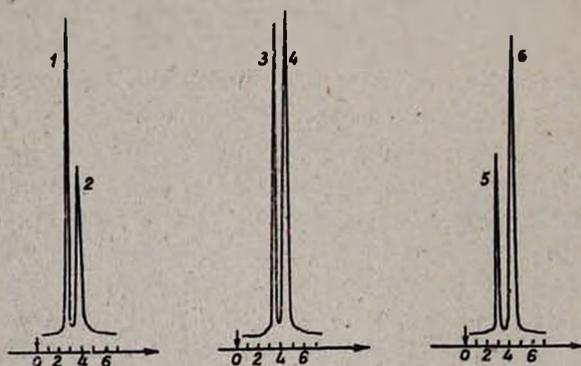


Рис. 5; Хроматограммы смесей на ОВГТС: стеклянная наполненная колонна $40 \text{ см} \times 2,5 \text{ мм}$, скорость газа-носителя (азота) $25 \text{ см}^3/\text{мин}$, температура колонны 120° . 1 — *цис*-2-, 2 — *транс*-2-, 3 — *транс*-3-, 4 — *цис*-3-, 5 — *цис*-4-, 6 — *транс*-4-метилциклогексанол.

Из рис. 4 и 5 видно, что наблюдается увеличение времени удерживания при переходе от *цис*- к *транс*-изомеру для 2- и 4-метилциклогексанолов и от *транс*- к *цис*- для 3-метилциклогексанола вследствие увеличения количества групп, занимающих экваториальные положения, обеспечивающих более благоприятное расположение молекулы на плоской поверхности ОВГТС по сравнению с молекулой, имеющей одну из групп в аксиальном положении, что приподнимает молекулу над плоскостью, увеличивая, тем самым, расстояние каждого атома от поверхности и уменьшая адсорбцию.

Величины удерживаемых объемов $V_{A,1}$ при 120° для адсорбции метилциклогексанолов на ОВГТС приведены в табл. 1. Как видим, *цис*-

2- и 4-метилциклогексанола удерживаются меньше *транс*-3-метилциклогексанола, выгоднее располагающегося на плоскости, чем *цис*-формы, в которых группы OH и CH₃ ориентированы по одну сторону связи C—C или линии, проходящей через атомы C, валентно-несвязанные с этими группами. Далее выходит *транс*-2-метилциклогексанол и потом практически вместе, *цис*- и *транс*-3- и 4-метилциклогексанола. Большее удерживание последних объясняется увеличением числа возможных контактов с поверхностью адсорбента с увеличением симметричности молекулы.

Таблица 1

Удерживаемые объемы $V_{A,1}$, $\text{см}^3/\text{м}^2$ при адсорбции
цис- 2-, 3- и 4-метилциклогексанола на ОВГТС

<i>цис</i> -			<i>транс</i> -		
2-	3-	4-	2-	3	4-
3,35	5,87	3,49	5,42	3,97	5,76

В табл. 2 приведены результаты расчета— $\Delta\bar{U}_1$ для исследованных адсорбатов и соответствующие экспериментальные значения, полученные из линейно-аппроксимированной зависимости $\ln K_1$ от $1/T$ [1, 6]. В пределах погрешности измерений рассчитанные и опытные значения совпадают.

Таблица 2

Рассчитанные и экспериментально полученные значения
дифференциального изменения внутренней энергии при адсорбции
циклических спиртов на ОВГТС (кДж/моль)

Адсорбат	T, °K (средняя)	Расчет	Опыт
<i>трет</i> -Бутанол	363	26,0	26,6
Фенол	415	44,5	46,5
α -Нафтол	535	68,2	68,2
β -Нафтол	535	68,2	68,5
<i>цис</i> -2-Метилциклогексанол (МЦГ)	383	39,7	40,1
<i>транс</i> -2-МЦГ	383	42,7	43,0
<i>цис</i> -3-МЦГ	393	42,4	43,4
<i>транс</i> -3-МЦГ	393	40,0	41,5
<i>цис</i> -4-МЦГ	393	39,6	40,3
<i>транс</i> -4-МЦГ	393	42,1	43,4

Таким образом, приведенные примеры показывают, насколько чувствительна адсорбция на плоской одноатомной поверхности ОВГТС к геометрии молекул спиртов; полученный по опорной молекуле потенциал межмолекулярного взаимодействия $\varphi_{\text{OH...C(ОВГТС)}}$ вместе с потенциалами для атомов C и H молекул углеводородов в пределах ошиб-

ки экспериментальных данных удовлетворительно описывает зависимость K_1 от температуры в широкой области газохроматографических измерений при адсорбции спиртов.

ՀԻԴՐՕՔՍԻԼԱՑԻՆ ԽՄՔԻ ԵՎ ԳՐԱՑԻՏԻ ԱՄԽԱՄՆԻ ԱՏՈՄԻ ՄԻՋՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ ՅՈՒՆԿՑԻԱՑԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԳԱՋԱՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՑԻԱԿԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻՑ

Ա. Վ. ԿԻՍԵԼՅՈՎ և Դ. Լ. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

Գազաքրոմատոգրաֆիական մեթոդով որոշված են մի շարք ցիկլիկ սպիրտների կլանվող ծավալները միատոմ ադսորբենտի՝ գրաֆիտացված ջերմային ածխի, համասեռ, հարթ մակերեսի վրա:

Համեմատելով կլանվող ծավալները և մոլեկուլային-վիճակագրային հաշվարկներով ստացված Հենրիի հաստատունը երրորդային բուտանոլի մոլեկուլի համար, որոշված են հիդրօքսիլային խմբի և գրաֆիտացված ջերմային ածխի ածխածնի ատոմի միջմոլեկուլային փոխազդեցության պոտենցիալ ֆունկցիայի պարամետրերը (6,8, exp) ձևով: Այդ պոտենցիալի աշխատանքի հնարավորությունը ստուգված է մեթիլցիկլոհեքսանոլի իզոմերների և արոմատիկ սպիրտների կլանման օրինակի վրա:

DETERMINATION OF THE PARAMETERS OF THE INTERMOLECULAR INTERACTION OF THE POTENTIAL FUNCTION BETWEEN HYDROXYL GROUPS AND GRAPHITE CARBON ATOMS FROM GAS CHROMATOGRAPHY DATA

A. V. KISELEV and D. L. MARKOSYAN

The retention volumes of a number of cyclic alcohols on a monoatomic adsorbent with a homogeneous flat surface (graphitized thermal carbon black) have been determined by gas chromatography.

A comparison of experimental values of retention volumes with results of molecular-statistical calculation of the Henry constants for a reference molecule (*tert*-butanol) rendered possible the determination of the parameters of the intermolecular interaction potential of hydroxyl groups with carbon atoms of graphitized thermal carbon black in the form of 6.8 exp.

The possibility of the extension of this potential to the adsorption of molecules of methylcyclohexanol isomers and aromatic alcohols has been checked.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях, Изд. «Химия», М., 1975.
2. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Faraday Symposium, 15, 13 (1980).
3. А. В. Киселев, в кн.: «Физическая химия. Современные проблемы», под ред. акад. Я. М. Колотыркина, Изд. «Химия», М., 1982, стр. 180.

4. A. V. Kiselev, D. L. Markosyan, *Chromatographia*, 17, 526 (1983).
5. A. B. Киселев, P. C. Петрова, ДАН СССР, 272, 1415 (1983).
6. E. V. Kalashnikova, A. V. Kiselev, K. D. Shcherbakova, D. P. Poshkus, *Chromatographia*, 12, 799 (1979).
7. B. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Изд. «Химия», Л., 1974, стр. 339.
8. Ч. О. Каджар, Г. А. Абдуллаев, Л. М. Иманов, Изв. АН АзССР, сер. физ.-мат. наук, № 4, 46 (1971).
9. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 341.
10. T. Pedersen, N. Larsen, L. Nygaard, *J. Mol. Struct.* 4, 59 (1969).
11. H. C. Watson, A. Hargreaves, *Acta Crystall.* 11, 556 (1958),
12. Э. Илиз, Н. Аллинжер, С. Энжиал, Г. Моррисон, Конформационный анализ, Изд. «Мир», М., 1969, стр. 80.
13. H. I. Gelse, H. R. Buys, F. C. Mijlhoff. *J. Mol. Struct.*, 9, 447 (1971).
14. Е. Б. Полотнюк, Канд. дисс., М., 1982.

Армянский химический журнал, т. 38, № 1, стр. 37—43 (1985 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952+547.333

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXIX. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ 3,2-ПЕРЕГРУППИРОВКИ СТИВЕНСА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-АЛКЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

С. Т. КОЧАРЯН, В. С. ВОСКАНЯН, В. В. ГРИГОРЯН,
Г. А. ПАНОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VII 1983

Методом ПМР спектроскопии изучена сравнительная скорость термической изомеризации продуктов 3,2-перегруппировки (I—VIII) в продукты 1,2-перегруппировки Стивенса (IX—XIV). Установлено, что заместители в α -положении к азоту ускоряют термическую изомеризацию в порядке: $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$, а β -заместители — $\text{C}_6\text{H}_5 > (\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3$. Показано, что α -заместители электроотрицательного характера по своему влиянию на скорость термической изомеризации располагаются в следующем порядке: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} > \text{CH}_3\text{CO} > \text{COOCH}_3 > \text{CONH}_2 \gg \text{C}\equiv\text{N}$.

Табл. 3, библиограф. ссылки 10.

Продукты 3,2-перегруппировки Стивенса солей аммония, содержащих наряду с фенацильной, ацетонильной или карбалкоксиметильной 3-метил-2-бутенильную или фенилаллильную группу, при нагревании подвергаются термической изомеризации с образованием продуктов 1,2-перегруппировки Стивенса [1—4].

Показано, что наличие метильного [4] или аллильного [5] заместителя в α -положении к азоту в указанных соединениях оказывает благоприятное влияние на ход термической изомеризации.