

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544 : 539

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ УГЛОВ ВНУТРЕННЕГО
ВРАЩЕНИЯ РЯДА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ

А. В. КИСЕЛЕВ и Д. Л. МАРКОСЯН

Институт физической химии АН СССР, Москва

Поступило 22 XI 1984

Сравнением газохроматографических определений и молекулярно-статистических расчетов констант Генри на основе атом-атомного приближения определены равновесные углы внутреннего вращения в молекулах бензальдегида, фурфурола, ацетофенона, дифенилового эфира и дифенилкетона.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 19.

Потенциальная энергия Φ взаимодействия молекулы с адсорбентом при адсорбции квазижестких молекул углеводородов разных типов, а также ряда кислородсодержащих соединений (циклических эфиров и кетонов) на плоской однородной поверхности графитированной термической сажи (ГТС) для малых (нулевых) заполнений, сильно зависит от геометрической структуры молекулы. Это создает возможность определения некоторых неизвестных параметров структуры молекул—двугранных углов, конформаций, а для молекул, обладающих внутренним вращением—барьеров и равновесных углов [1—6].

Для молекул, обладающих внутренним вращением, константа Генри адсорбционного равновесия K_1 определяется не только потенциальной энергией взаимодействия адсорбата с адсорбентом, но и потенциальной функцией внутреннего вращения, параметры которой не зависят от межмолекулярного взаимодействия со средой, где находится молекула. От энергии этого взаимодействия, как и от температуры, может зависеть угол α . Однако, как было показано в работах [4—6], в которых определялись равновесные углы молекул стирола, этилбензола, ряда метилпроизводных дифенилов и *o*-, *m*- и *p*-терфенилов, значения эффективного угла $\alpha_{эфф}$ можно оценить на основании экспериментальных значений K_1 и зависимости от угла α значений K_1 , рассчитанных для жесткой модели молекулы по уравнению:

$$K_1 = \frac{1}{4\pi} \iint \left(\frac{2\pi kT}{\Phi_z^*} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right) \sin\theta d\theta d\psi \quad (1)$$

Φ_0 и Φ_z^* —значения потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия Φ молекулы адсорбата с адсорбентом и второй ее производной по расстоянию центра масс молекулы от поверхности адсорбента z

при равновесном расстоянии z_0 . Значения Φ_0 , Φ_z^* и z_0 зависят от углов Эйлера θ и ψ , определяющих ориентацию молекулы относительно поверхности адсорбента. Φ приближенно выражается в виде суммы атомных потенциалов (ААП) каждого атома молекулы с каждым атомом адсорбента.

Значения $\alpha_{\text{эфф}}$ равны значению α , при котором экспериментальные и рассчитанные значения K_1 находятся в согласии. При этом полученные значения $\alpha_{\text{эфф}}$ не зависят от температуры и близки к значениям равновесных углов α_{min} для этих молекул.

В настоящей работе применялись атом-атомные потенциальные функции для атомов С и Н с атомом С графитированной термической сажи, определенные ранее [1—3], а также для атома кислорода эфирной [7] и сопряженной с ароматическим кольцом карбонильной группы с атомом С, обработанной водородом графитированной термической сажи (ОВГТС):

$$\begin{aligned} \Phi_{0(\text{кетон})\dots\text{C(ОВГТС)}} = & -1,17 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,60 \cdot 10^{-5} r^{-8} + \\ & + 0,51 \cdot 10^3 \exp(-35,7r) \end{aligned} \quad (2)$$

где r — расстояние между атомами, нм; а φ выражено в кДж/моль.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента подробно описана в [7]. Адсорбентом служила ГТС Sterling FTFF с удельной поверхностью $11,0 \text{ м}^2/\text{г}$, обработанная водородом при 1000°C , для удаления поверхностных окислов. Газохроматографические измерения удерживаемых объемов $V_{\text{A},1}$ проводились на хроматографе ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором. Применялась колонна длиной 40 см и внутренним диаметром $2,5 \text{ мм}$ с фракцией ОВГТС от $0,3$ до $0,5 \text{ мм}$. Газом-носителем служил азот высокой чистоты. Определяемые величины удерживаемых объемов, благодаря быстрому установлению равновесия в колонне, можно было принять равными соответствующим константам Генри K_1 .

Структура адсорбатов показана на рис. 1.

Обсуждение результатов

В общем случае наличие кратных связей, разделенных одинарной связью в молекулах с внутренним вращением, приводит прежде всего к преимущественному расположению системы сопряженных кратных связей в одной плоскости, которое нарушается при наличии в таких молекулах стерических затруднений, выводящих их из плоскости. Это свойственно как углеводородам, так и кислородсодержащим сопряженным системам [8].

Для молекулы I энергетически выгодной является плоская форма (группа $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ находится в плоскости фенильного кольца), а величина барьера вращения в конформации, когда плоскость, образованная

группой $-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$, перпендикулярна плоскости фенильного кольца, равна

19,5 кДж/моль [9]. Такую же конформацию имеет и молекула II, в которой нет препятствий для нахождения фуранового кольца в одной плоскости с альдегидной группой, причем атомы кислорода находятся в *транс*-положении относительно связи С—С, на что указывает электронографическое исследование, проведенное в работе [10].

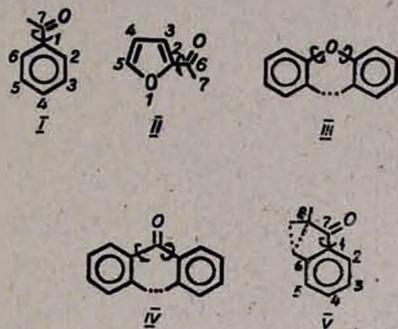


Рис. 1. Структурные формулы адсорбатов: I — бензальдегид; II — фурфурол; III — дифениловый эфир; IV — дифенилкетон, V — ацетофенон. Дугами показаны направления вращения фенильных колец; пунктирная линия указывает место возможного отталкивания атомов.

В таких молекулах как III и IV идеальной является плоская форма, т. к. в ней создаются оптимальные условия для сопряжения фенильных колец. С другой стороны, в плоской конформации слишком велико отталкивание сближенных атомов водорода соседних колец (рис. 1). Компромиссной является конформация с поворотом колец на некоторый угол α .

Теоретический анализ с помощью полуэмпирических методов расчета [11, 12] показал, что энергетически наиболее выгодной конформации отвечает согласованный поворот фенильных колец вокруг связи С—О на $30\text{--}52^\circ$, отвечающий симметрии C_2 , такое же предположение сделано на основании УФ спектров [13]. Из ИК спектров сделан другой вывод—устойчива структура, в которой неподеленные электронные пары атома О и одно из фенильных колец находятся в положении, выгодном для сопряжения, т. е. $\alpha_1 \neq \alpha_2$ [14]. На основании же измерений диэлектрической релаксации пришли к выводу о свободном вращении фенильных колец [15]. Электронографическое исследование этой молекулы показало, что с экспериментом согласуются две модели с $\alpha_1 = \alpha_2$ и с $\alpha_1 \neq \alpha_2$ [16].

Молекула IV исследовалась в работах [17, 18], где на основе теоретического конформационного анализа показано, что углы антисимметричного поворота фенильных колец равны.

На рис. 2 и 3 показаны зависимости, вычисленные по уравнению (1) для квазижестких моделей молекул I—IV, констант Генри от задаваемого угла внутреннего вращения α для одной из температур, при которой производилось экспериментальное определение K_1 . Исходным положением для молекулы II принималось *транс*-положение атомов кислорода, а поворот фенильных колец в молекулах III и IV осуществлялся в разные стороны с $\alpha_1 = \alpha_2$, что соответствует симметрии C_2 .

Как видно из рис. 2, в обоих случаях горизонтальная линия, представляющая экспериментальную величину K_1 , сходится с рассчитанной

для случая, когда фенильное (для молекулы I) и фурановое (для молекулы II) кольца находятся в одной плоскости с карбонильной группой. Молекулы же III и IV (рис. 3) не плоские—фенильные кольца поворачиваются на некоторый угол относительно плоскости СОС и ССС, соответственно. Полученные значения углов для молекул I—IV приведены в таблице. Они близки к соответствующим величинам для свободных молекул, известным из литературы.

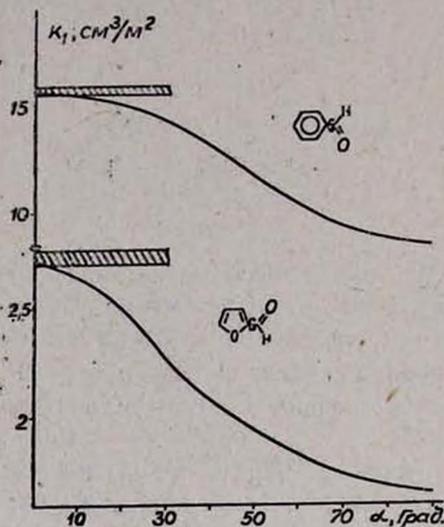


Рис. 2. Зависимость вычисленной константы Генри K_1 для адсорбции на обработанной водородом графитированной термической саже молекул фурфурала и бенальдегида от угла внутреннего вращения α при 380 и 400 К, соответственно (заштрихованная область — экспериментальное значение K_1).

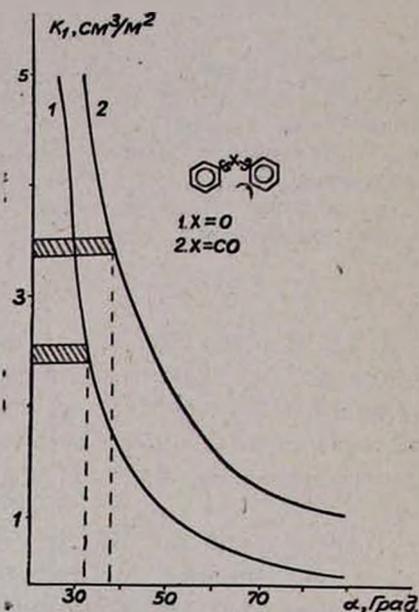


Рис. 3. Зависимость вычисленной константы Генри K_1 для адсорбции на обработанной водородом графитированной термической саже молекул дифенилового эфира и дифенилкетона от угла внутреннего вращения α при 540 и 580 К, соответственно (заштрихованная область — экспериментальное значение K_1).

Данные о конформации для свободной молекулы ацетофенона V в литературе не обнаружены. В связи с этим оценивалось значение угла между фенильным кольцом и плоскостью, где находится группа

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$ на основании экспериментальных значений K_1 и зависимости

рассчитанных значений K_1 от угла поворота α этих плоскостей относительно друг друга. В расчетах один из атомов Н группы CH_3 располагался в заслоненном положении относительно двойной связи $\text{C}=\text{O}$, а в целом группа CH_3 принималась в заторможенном положении.

В плоском состоянии молекулы (наилучшие условия сопряжения) наблюдается сближение атомов Н...Н, которое (2,24 Å) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н (2,32 Å) [8], что может создать отталкивание между валентно-несвязанными атомами Н (см.

рис. 1). Это отталкивание пар атомов уменьшится в результате поворота плоскости фенильного кольца на некоторый угол. А расстояние Н...О (2,55 Å) больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н и О (2,45 Å) [8].

Таблица

Значения полученных углов внутреннего вращения в молекулах бензальдегида, фурфурола, дифенилового эфира, дифенилкетона и сравнение их с литературными данными для свободных молекул

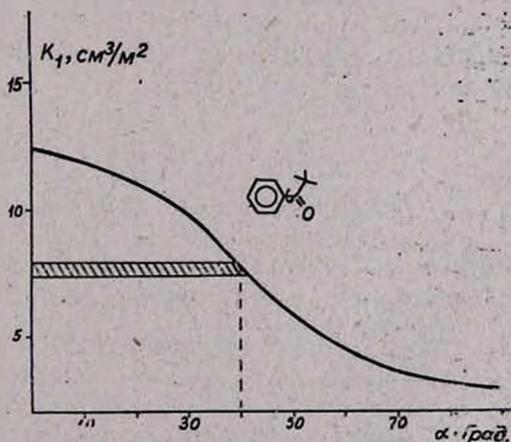
Молекула	α , градусы	Ссылка
I. Бензальдегид	0 ± 4	*
	0	[9]
II. Фурфурол**	0 ± 4	*
	0 (транс)	[10]
III. Дифениловый эфир	33 ± 2	*
	30 ($\alpha_1 = \alpha_2$)	[11]
	52 ($\alpha_1 = \alpha_2$)	[12]
	50 ($\alpha_1 = \alpha_2$)	[13]
	$\alpha_1 \neq \alpha_2$	[14]
	Свободное вращение фенильных колец	[15]
	$42,6 \pm 8,8$ ($\alpha_1 = \alpha_2$)	[16]
$29,4 \pm 8,2$ ($\alpha_1 \neq \alpha_2$)***	[16]	
IV. Дифенилкетон	38 ± 2	*
	40	[17]
	38	[18]

* Значение α , полученное в настоящей работе.

** Расчет для цис-положения дал меньшее значение K_1 (при 380 К K_1 (транс) = 2,75, а K_1 (цис) = 2,51 см³/м²).

*** Настоящий расчет не совпал с экспериментом при использовании значений $\alpha_1 \neq \alpha_2$.

Рис. 4. Зависимость вычисленной константы Генри K_1 для адсорбции на обработанной водородом графитированной термической саже молекулы ацетофенона от угла внутреннего вращения α при 475 К. (заштрихованная область — экспериментальное значение K).



На рис. 4 показана зависимость рассчитанных значений K_1 от угла поворота α фенильного кольца при одной температуре. Видно, что экспериментальному значению K_1 при этой же температуре соответствует угол, величина которого составляет около 40° . При этом расстояния $H...H$ равны 3,07 и 2,19 Å, соответственно, т. е. в этом положении остается отталкивание одной пары $H...H$, которое устраняется поворотом фенильного кольца до 60° . Однако такое дальнейшее увеличение угла поворота, по-видимому, невыгодно из-за еще большего нарушения сопряжения группы $C=O$ с фенильным кольцом.

В отличие от молекулы ацетофенона в молекуле этилбензола этот угол составляет 70° [19], и в этом случае полностью устраняются взаимные отталкивания $H...H$.

ՄԻ ՇԱՐՔ ԹԹՎԱԾԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՆԵՐՔԻՆ ՊՏՏՄԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇԻՌ ԱՆԿՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԳԱՋԱՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻԱԿԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻՑ

Ա. Վ. ԿԻՍԵԼԵՎ և Դ. Լ. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

Համեմատելով Հենրիի հաստատունի գազաքրոմատոգրաֆիական մեթոդով ստացված արժեքներն ատոմ-ատոմային մոտեցմամբ մոլեկուլային-ստատիստիկական համապատասխան հաշվարկների հետ, որոշված են բենզալդեհիդի, ֆուրֆուրոլի, ապետոֆենոնի, դիֆենիլթերի և դիֆենիլկետոնի ներքին պտտման հավասարակշիռ անկյունների մեծությունները:

DETERMINATION OF THE INTERNAL ROTATION EQUILIBRIUM ANGLES OF A NUMBER OF OXYGEN-CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS FROM GAS CHROMATOGRAPHICAL DATA

A. V. KISELEV and D. L. MARKOSYAN

The internal rotation equilibrium angles for benzaldehyde, furfuraldehyde, acetophenone, diphenyl ether, and benzophenone have been determined by a comparison between the values of the Henry constant, obtained by gas chromatography, and the corresponding molecular-statistic calculations, on the basis of atom — atom potentials.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Авуль, А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях, Изд. «Химия», М., 1975, стр. 385.
2. А. V. Kiselev, D. P. Poshkus, Faraday Symposium, 15, 13 (1980).
3. А. В. Киселев, в кн. «Физическая химия. Современные проблемы», Изд. «Химия», М., 1982, стр. 180.
4. А. В. Киселев, Р. С. Петрова, ДАН СССР, 272, 1415 (1983).
5. А. G. Grumadas, A. V. Kiselev, D. P. Poshkus, J. C. S. Faraday 2, 78, 2013 (1982).
6. L. D. Dimitrov, A. V. Kiselev, R. S. Petrova, Chromatographia, 15, 245 (1982).
7. А. V. Kiselev, D. L. Markosyan, Chromatographia, 17, 521 (1983).

8. Л. В. Вилков, В. С. Мاستрюков, Н. И. Садова, Определение геометрического строения свободных молекул, Изд. «Химия», Л., 1978, стр. 224.
9. F. A. Miller, W. G. Fateley, R. E. Witkowski, Spectrochim. Acta, 23A, 891 (1967).
10. G. Schultz, J. Felleguari, M. Kolonito, J. Mol. Struct., 50, 325 (1978).
11. V. Galasso, G. De Alti, A. Bigotto, Tetrah., 27, 6151 (1971).
12. V. A. Zubkov, T. M. Birshstein, I. S. Millevsкая, J. Mol. Struct., 27, 139 (1975).
13. J. E. Katon, W. R. Fearheller, J. E. Lipplcott, J. Mol. Spectrosc., 13, 72 (1964).
14. И. Е. Богатырева, М. В. Шишкина, А. В. Котов, Изв. АН СССР, сер. хим., 4, 806 (1976).
15. K. Higashi Bull. Chem. Soc. Jap., 35, 692 (1962).
16. В. А. Наулов, Р. Н. Зуардинова, ЖСХ, 25, 88 (1984).
17. G. W. Buchanan, Canad. J. Chem., 51, 1053 (1973).
18. R. Hoffmann, I. R. Swenson, J. Phys. Chem., 74, 415 (1970).
19. P. Scharfenberg, B. Rorosndal, I. Harglttal, Z. Naturforsch, 35A, 431 (1980).

Армянский химический журнал, т. 38, № 4, стр. 219—223 (1985 г.)

УДК 541.127

СООКИСЛЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ЭФИРОВ ХОЛЕСТЕРИНА

Р. Л. ВАРДАНЯН и Г. В. ПАРСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 12 I 1984

Изучена кинетическая закономерность совместного окисления двенадцати двухкомпонентных смесей сложных эфиров холестерина. Показано, что скорости их окисления в зависимости от соотношения концентраций компонентов меняются линейно. Для индивидуальных эфиров и их смесей определены кинетические параметры окисления.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 10.

В работах [1, 2] изучен механизм окисления индивидуальных эфиров холестерина. Однако на практике в качестве жидкокристаллических термоминдикаторов используются их двух- и многокомпонентные смеси, поэтому целесообразно также изучение механизма и кинетических закономерностей окисления этих смесей.

Скорость инициированного окисления двухкомпонентных систем при давлениях кислорода, обеспечивающих переход всех радикалов $R\cdot$ в RO_2 , и квадратичном обрыве цепей, согласно [3], описывается формулой:

$$V_{O_2} = \frac{(r_1 [R_1H]^2 + 2 [R_1H] [R_2H] + r_2 [R_2H]^2) V_i^{1/2}}{\{(r_1^2/a_1^2) [RH]^2 + 2\Phi (r_1 r_2/a_1 a_2) [R_1H] [R_2H] + (r_2^2/a_2^2) [R_2H]^2\}^{1/2}} \quad (1)$$

где $a_1 = k_{p11}/k_{i11}^{1/2}$; $a_2 = k_{p22}/k_{i22}^{1/2}$; $r_1 = k_{p11}/k_{p12}$; $r_2 = k_{p22}/k_{p21}$; $\Phi = k_{i12}/(k_{i11} k_{i22})^{1/2}$; V_i — скорость инициирования; k_{p1j} , k_{i2j} — константы скоростей реакций продолжения и обрыва цепей, $[R_1H]$ и $[R_2H]$ — концентрации компонентов.

Анализ уравнения (1) показывает, что в зависимости от величины кинетических параметров соокисления (r_1 , r_2 и Φ) зависимость скорости