

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

Лаборатория физико-химических основ хроматографии и
хроматомасс-спектрометрии

Научно-образовательный центр

Федеральное агентство по образованию
Самарский государственный университет
Кафедра органической химии

**А.К. Буряк, В.П. Гарькин,
Н.А. Редькин, Т.М. Сердюк, А.В. Ульянов**

**МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
АДСОРБЦИИ ИЗОМЕРОВ**

Учебное пособие

Самара
Издательство «Универс групп»
2008

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Научно-образовательного центра
Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина*

УДК 543.544:544.187.2

ББК 24.53

Б 91

Буряк, А.К.

Б 91 Молекулярно-статистические расчеты термодинамических характеристик адсорбции изомеров : учебное пособие / А.К. Буряк [и др.]. – Самара : Изд-во «Универс групп», 2008. – 142 с.

ISBN 978-5-467-00182-1

В настоящее учебном пособии отражены особенности полуэмпирического метода для расчета термодинамических характеристик адсорбции изомеров. Пособие предназначено студентам и аспирантам, выполняющим курсовые, дипломные (специальность 030301.65 Химия) и диссертационные (02.00.02 Аналитическая химия, 02.00.04 Физическая химия, 05.11.11 Хроматография и хроматографические приборы) работы по аналитической химии, физической химии и хроматографии. Может быть полезным для специалистов в области современных методов физико-химических исследований.

УДК 543.544:544.187.2

ББК 24.53

ISBN 978-5-467-00182-1 © Буряк А.К., Гарькин В.П., Редькин Н.А.,
Сердюк Т.М., Ульянов А.В., 2008

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	4
II. Методика проведения молекулярно-статистических расчетов	6
III. Сравнительный анализ известных методов введения поправок в параметры ААП	12
III.1. Сопоставление результатов уточнения параметров атом- атомных потенциалов разными методами	18
III.2 Уточнение параметров ААП без сопоставления с экспериментальными данными.....	22
IV. Расчеты основных термодинамических характеристик адсорбции для изомеров разного типа	24
IV.1. Жесткие молекулы.....	24
IV.1.1 Фторбензолы	24
IV.1.2. Хлорбензолы	30
IV.1.3 Хлорнафталины.....	42
IV.1.4. Полихлордибензодиоксины	54
IV.1.5. Бромбензолы	58
IV.1.6. Хлордibenзофураны и дибензотиофены	66
IV.1.7. Галогенпроизводные адамантана	70
IV.2. Молекулы, обладающие способностью к внутреннему вращению (квазижесткие молекулы)	76
IV.2.1. Хлорфенилциклопропаны	76
IV.2.2. Монохлордифенилы	89
IV.2.3 Теллуриорганические соединения.....	92
IV.3. Проведение расчетов для молекул, геометрическая структура которых не определена экспериментально	102
IV.3.1. Оценка углов внутреннего вращения из адсорбционных данных	102
IV.3.2. Метод оценки значимости углов внутреннего вращения	114
Список литературы	130

I. ВВЕДЕНИЕ

Молекулярно-статистические расчеты термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) к настоящему времени проведены для адсорбентов разного типа и широкого круга адсорбатов. Известны расчеты ТХА инертных газов, простейших полярных молекул и углеводородов на пористом кристаллическом кремнеземе – силикалите [1 - 4] и на цеолитах разного типа [1]. Наибольшее развитие молекулярно-статистические расчеты получили для системы графитированная термическая сажа (ГТС) – углеводороды и их производные [5]. Интерес к этому адсорбенту объясняется тем, что ГТС имеет однородную, плоскую поверхность, геометрия и химия которой достаточно подробно изучены. На ГТС, являющейся хорошим модельным сорбентом, накоплен обширный экспериментальный материал по адсорбции органических соединений разных классов [6,7]. Главной причиной развития и совершенствования молекулярно-статистических расчетов на ГТС является то, что адсорбция на ее поверхности чрезвычайно чувствительна к структуре молекул и позволяет разделять геометрические изомеры [8,9]. Сочетание молекулярно-статистических расчетов и данных хромато-масс-спектрометрических исследований в большинстве случаев позволяет однозначно идентифицировать отдельные изомеры в их сложных смесях [8].

Полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции, предложенная в [5], основывается на атом-атомном приближении для потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия адсорбат-адсорбент. Атом-атомный потенциал (ААП) для взаимодействия атома адсорбата с атомом адсорбента выбран в форме Бакингема-Корнера. Константа Генри рассчитывается в предположении свободного движения вдоль математически однородной поверхности и гармонического колебания перпендикулярно поверхности. Другие ТХА рассчитываются из константы Генри в предположении двумерного идеального газа. В рамках этой теории параметры атом-атомных потенциальных функций межмолекулярного взаимодействия адсор-

бат – адсорбент, используемых для расчетов ТХА, определяют из свойств адсорбата и адсорбента, взятых в отдельности по приближенным квантово-механическим формулам. Полученные так (ААП) для взаимодействия атомов, составляющих молекулу адсорбата с атомами углерода графита, составляющих адсорбент, ГТС, уточняют, сопоставляя теоретически рассчитанные и определенные экспериментально значения константы Генри K_1 для адсорбции одного или нескольких представителей исследуемого класса молекул, так называемых опорных молекул. Определены ААП для водорода, углерода и элементов главных подгрупп 6 и 7 группы [5, 10, 11-14]. Все эти потенциалы позволяют получить удовлетворительное согласие эксперимента и расчета. В настоящем методическом пособии проведено рассмотрение возможных способов введения поправок в параметры ААП и выбраны методы, позволяющие получить такие исправленные ААП, которые будут надежно предсказывать ТХА молекул разных классов на ГТС.

II МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

В работах А.В. Киселева и Д.П. Пошкус [5, 6, 7] разработан полуэмпирический молекулярно-статистический метод расчета термодинамических характеристик физической адсорбции газов на графитированной термической саже (ГТС) при предельно низких заполнениях поверхности. Согласно этому методу расчеты константы Генри K_1 для адсорбции квазижестких молекул проводятся по уравнению:

$$K_1 = \frac{1}{4\pi} \iint \left(\frac{2\pi kT}{\Phi''_z} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right) \sin \Theta d\Theta d\psi \quad (1)$$

где Φ''_z и Φ_0 – значения потенциальной функции Φ межмолекулярного взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом и второй ее производной по расстоянию z центра масс молекулы от поверхности адсорбента при равновесном расстоянии z_0 .

Значения Φ''_z , Φ_0 и z_0 зависят от углов Эйлера Θ и ψ , определяющих ориентацию молекулы относительно поверхности адсорбента. Потенциальная функция Φ представляется в виде суммы атом-атомных потенциалов (ААП) межмолекулярного взаимодействия каждого атома (А) молекулы с каждым атомом углерода (С) ГТС.

$$\Phi = \sum_a \sum_{c(\text{ГТС})} \Phi_{a...c(\text{ГТС})} \quad (2)$$

Для $\Phi_{a...c(\text{ГТС})}$ принимается форма Бакингема-Корнера (6, 8, exp)

$$\Phi_{a...c(\text{ГТС})} = -C_6 r^{-6} - C_8 r^{-8} + B \exp(-qr) \quad (3)$$

где C_6 , C_8 – параметры сил диполь-дипольного и диполь-квадрупольного дисперсионного притяжения, B и q – параметры сил отталкивания. Параметры C_8 и C_6 оцениваются с помощью приближенных квантово-механических формул. Для параметра C_6 использовалась формула Кирквуда-Мюллера:

$$C_6 = -6m_e c^2 \frac{\alpha_a \alpha_b}{(\alpha_a / \chi_a) + (\alpha_b / \chi_b)} \quad (4)$$

где c – скорость света, χ_a и χ_b – диамагнитные восприимчивости атомов a и b , α_a , α_b – поляризуемости атомов a и b , (m_e – масса электрона).

Параметр C_8 оценивается по формуле:

$$C_8 = \frac{45h^2}{32\pi^2 m_e} \alpha_a \alpha_b \left[\frac{1}{2\left(\frac{\alpha_b/\chi_b}{\alpha_a/\chi_a} + 1\right)} + \frac{1}{2\left(\frac{\alpha_a/\chi_a}{\alpha_b/\chi_b} + 1\right)} \right] \quad (5)$$

где h – постоянная Планка.

Параметр сил отталкивания B выражается через равновесное расстояние r_0 и остальные параметры ААП, используя условие равновесия всех составляющих сил притяжения и отталкивания при $r = r_0$, т.е. по формулам:

$$\left(\frac{d\phi}{dr}\right)_{r=r_0} \quad (6)$$

$$B = \frac{6C_6 \exp(qr_0)}{qr_0^7} \left(1 + \frac{4C_8}{3C_1 r_0^2}\right) \quad (7)$$

Параметр q принимается равным $35,7 \text{ нм}^{-1}$. Равновесное расстояние r_0 обычно оценивается из кристаллохимических данных или из данных по межмолекулярному взаимодействию. В частности, для r_0 , С...С(ГТС) было принято значение $0,382 \text{ нм}$, полученное из свойств решетки графита. Для r_0 , Н...С(ГТС) было принято значение $0,341 \text{ нм}$. Суммирование ϕ по атомам С (ГТС) над базисной гранью графита проводилось при использовании приближения Крауэлла [5], т.е. потенциальная функция Φ взаимодействия атома i молекулы с базисной гранью графита рассчитывалась по выражению:

$$\Phi_i = C_{6,i} \frac{\pi\vartheta}{2d^4} \xi\left[\frac{z_i}{d}, 4\right] - C_{8,i} \frac{\pi\vartheta}{3d^6} \xi\left[\frac{z_i}{d}, 6\right] + \frac{2B_i \pi\vartheta}{q^2} [qz_i + 1] e^{-qz} \quad (8)$$

где d – межплоскостное расстояние, равное $0,356 \text{ нм}$, $\vartheta = 0,382 \cdot 10 \text{ нм}^{-2}$ – число атомов углерода, приходящееся на 1 см^2 базисной плоскости графита, z_i – расстояние рассматриваемого атома i от поверхности твердого тела (от плоскости, проходящей через центры атомов наружного атомного слоя графита), $\xi(\vartheta, n)$ – дзета функция Римана. Вы-

ражение (8) учитывает вклад в энергию отталкивания только от наружного атомного слоя графита.

Расчеты дифференциальных мольных изменений внутренней энергии ΔU_1 и энтропии ΔS_1 при адсорбции проводилось по формулам:

$$\Delta U_1 = RT^2 \frac{d \ln K_1}{dT}, \quad (9)$$

$$\Delta S_1/R = \ln K_1 + T \frac{d \ln K_1}{dT} - 1. \quad (10)$$

На основе уравнения (11):

$$\ln K_1 \approx - \Delta U_1/(R \cdot T) + (\Delta S_1 + R)/R, \quad (11)$$

$$\ln K_1 = A + B/T,$$

где $A = (\Delta S_1 + R)/R$ – энтропийная константа и $B = - \Delta U_1/R$ константа, связанная с дифференциальным мольным изменением энергии, принятые в этом случае не зависящими от температуры.

Для расчетов ТХА использовалась программа, написанная на языке Алгол-60 [16] и транслированная в Фортран. Параметр C_6 сначала оценивался также по формуле (4). Однако, рассчитанные таким путем значения K_1 и ΔU_1 заметно отличаются от соответствующих экспериментальных значений [5]. Поэтому далее, используя формулы (1) - (8) и экспериментальные значения K_1 для одного-двух простейших представителей рассматриваемого класса соединений, определены уточненные ААП межмолекулярного взаимодействия $\phi_{H...C(GTC)}$ и $\phi_{C...C(GTC)}$ для атома молекулы в разных валентных состояниях. Уточнение $\phi_{H...C(GTC)}$ и $\phi_{C(sp^3)...C(GTC)}$ проводилось, используя предположения о том, что параметры C_8/C_6 , r_0 и q , оцененные на основании свойств адсорбата и адсорбента взятых в отдельности, близки к точным и что отношение параметров $C_{6, H...C}$ дается формулой (4) Кирквуда-Мюллера, т.е.

$$\frac{C_{6, C...C}}{C_{6, C...H}} = \frac{C_{6, C...C}^{KM}}{C_{6, C...H}^{KM}} \quad (12)$$

где $C_{6, C...C}^{KM}$ и $C_{6, C...H}^{KM}$ значения параметра C_6 , оцененного по формуле Кирквуда-Мюллера. При справедливости этих допущений уточнен-

ные потенциальные функции ϕ связаны с приближенным ϕ^* следующими соотношениями:

$$\phi = \beta \phi^*, \quad (13)$$

$$\Phi = \Sigma \Sigma \phi = \beta \Sigma \Sigma \phi^* = \beta \Phi^*, \quad (14)$$

где коэффициент β равен:

$$\frac{C_{6,C...C}}{C_{6,C...C}^{KM}} = \frac{C_{6,C...H}}{C_{6,C...H}^{KM}} \quad (15)$$

$C_{6, H...C}$ и $C_{6, C...C}$ – значения параметров, удовлетворяющие экспериментальным данным. Обычно β определяют, сопоставляя рассчитанные на основании Φ^* и экспериментальные значения K_1 . Уточненные таким образом потенциалы для взаимодействия атомов молекул алканов с ГТС даются уравнениями:

$$\phi_{C(sp^3)...C(ГТС)} = -1,386 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 2,148 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 1,89 \cdot 10^5 \exp(-35,7r) \quad (16)$$

$$\phi_{H...C(ГТС)} = -0,498 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 0,950 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 3,60 \cdot 10^4 \exp(-35,7r) \quad (17)$$

Рассчитанные с помощью этих потенциалов величины K_1 и ΔU_1 для алкенов с известной молекулярной структурой близки к экспериментальным значениям. Предполагая, что потенциал $\phi_{H...C(ГТС)}$ для атома водорода в молекулах углеводородов не зависит от валентного состояния атома углерода 37 в этом приближении и, считая, что параметры r_0 и q одинаковы для углерода во всех валентных состояниях, получили:

$$\phi_{C(sp^2)...C(ГТС)} = \delta \phi_{C(sp^3)...C(ГТС)} \quad (18)$$

где δ – параметр, зависящий от валентного состояния атома С молекулы.

Используя опытные значения K_1 для этилена получили:

$$\phi_{C(sp^2)...C(ГТС)} = -1,48 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 2,30 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 2,026 \cdot 10^5 \exp(-35,7 r) \quad (19)$$

При использовании экспериментальных значений K_1 для адсорбции ацетиленов был определен также потенциал $\phi_{C(sp)...C(ГТС)}$. При использовании этих потенциалов были рассчитаны ТХА для большого числа углеводородов на ГТС: алканов, циклоалканов, алкенов, алкинов, ароматических углеводородов. Для всех рассмотренных углево-

дородов, для которых достаточно хорошо известна молекулярная структура, рассчитанные таким путем значения ТХА совпадают с соответствующими экспериментальными значениями в пределах их погрешности [16-20].

Используя описанную выше методику, были определены ААП для взаимодействия атома углерода графита и атомов кислорода в двух валентных состояниях (в эфирах и в кетонах) [21], а так же проведены расчеты ТХА для ряда кислородсодержащих органических соединений на ГТС [22].

В работах Гьюшона с сотрудниками был также применен молекулярно-статистический метод расчета ТХА различных углеводородов и их хлорпроизводных [23, 24], однако эти расчеты производились при использовании не уточненных ААП, поэтому рассчитанные и экспериментальные значения ТХА заметно расходятся. В случае сложных сопряженных молекул при расчетах потенциала Φ делались попытки учесть анизотропию поляризуемости графита [25]. Для хлорпроизводных ароматических углеводородов было установлено, что порядок выхода изомеров лучше описывает модель, не учитывающая электростатическое взаимодействие молекулы адсорбата с поверхностью адсорбента, чем модель, учитывающая это взаимодействие [24].

Кроме описанных выше, на ГТС изучалась адсорбция благородных газов [5, 26], азот- [27], серу- и селенсодержащих [28]. Известные к настоящему моменту и используемые в данной работе, ААП приведены в таблице 1. Использование этих ААП позволяет получить удовлетворительное согласие экспериментов и расчетов в тех случаях, когда взаимное влияние атомов адсорбированной молекулы невелико. При значительном взаимном влиянии атомов (орто-эффект) необходимо вводить поправки в ААП. Кроме того, продолжается исследование адсорбции соединений, для которых в силу разных причин не удается осуществить расчет с удовлетворительной точностью [11, 29]. В ряде случаев проведение расчетов затруднено отсутствием надежных значений структурных параметров молекул сорбатов [30]

Таблица 1

Значения параметров ААП для различных атомов

Элемент	Вид	Параметры ААП			β	Литература
		C_6	C_8	B		
Фтор		-0,9775	-0,07000	2903,800	0,85	[12]
Углерод	sp3	-1,5750	-0,14530	8491,000		[5]
	sp2	-1,6853	0,15547	9085,370		[5]
Хлор		-4,2180	-0,38000	31189,489	0,95	[13]
	орто-	-4,0848	-0,36800	30204,558	0,92	[11]
	орто-орто	-3,9516	-0,35600	29219,626	0,89	[11]
Кислород		-1,1194	-0,11005	3250,015		[10]
		-1,7519	-0,17223	5086,273	1,565	*
Сера		-3,8672	-0,45069	26759,806		[13]
Бром		-5,0740	-0,45060	37501,136	0,76	[14]
	орто-	-4,9404	-0,43878	36514,270	0,74	[14]
Азот		-1,6318	-0,26445	6194,358		[27]

* – уточнен в настоящей работе, опираясь на данные [10].

Таким образом, рассчитанные и экспериментальные значения ТХА для всех исследованных соединений, для которых молекулярная структура известна достаточно хорошо, согласуются с соответствующими экспериментальными значениями в пределах их погрешности, если при расчетах Φ использовать уточненные ϕ . Уточненные для взаимодействия атомов галогенов с атомом С ГТС до начала наших работ не были получены. Поэтому представляло интерес определить уточненные ϕ для взаимодействия атомов галогенов с углеродом графита, так как это позволило бы провести расчет ТХА для ряда галогенпроизводных углеводородов и проверить приемлемость полуэмпирических молекулярно-статистических расчетов к этому классу соединений. В случае совпадения эксперимента и расчета для молекул с достаточно хорошо известной структурой полученные потенциалы можно было бы использовать для уточнения геометрии молекул с неизвестной структурой и для предсказания величин удерживания при хроматографическом разделении сложных смесей.

III. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗВЕСТНЫХ МЕТОДОВ ВВЕДЕНИЯ ПОПРАВОК В ПАРАМЕТРЫ АТОМ-АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

К настоящему времени разработано несколько методов введения поправок в параметры ААП.

1. Традиционный метод

В рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории [6] параметры ААП определяют по приближенным квантовомеханическим формулам. Используются поляризуемости, диамагнитные восприимчивости и равновесные расстояния для атомов адсорбата и адсорбента. Полученные так атом-атомные потенциалы (ААП) для взаимодействия атомов, составляющих молекулу адсорбата, с атомами углерода графита, составляющих адсорбент ГТС, уточняют, сопоставляя теоретически рассчитанные и определенные экспериментально значения константы Генри K_1 для адсорбции одного из представителей исследуемого класса молекул. Для такого уточнения используют так называемые опорные молекулы, адсорбция которых исследована наиболее подробно. При этом предполагается, что полученные ААП будут обладать переносимостью, т.е. правильно предсказывать ТХА для всех молекул, содержащих соответствующие атомы. Таким образом, определены и уточнены параметры ААП для адсорбции алканов, алкенов, алкинов и ароматических углеводородов на ГТС, а в качестве опорных молекул взяты метан и этан, этилен, ацетилен и бензол, соответственно. Поэтому, первым из известных методов уточнения параметров ААП можно считать метод, предложенный разработчиками полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции [5], основанный на получении индивидуальных ААП, с помощью опорных молекул, для атомов, составляющих исследуемую молекулу, в том числе и для атомов одного сорта, но в разных валентных состояниях. Получены три ААП для атома углерода с sp^3 , sp^2 и sp^1 гибридизациями, отличающиеся между собой только значением поправочного множителя, равного, соответственно,

1.00, 1.07 и 1.27. Таким же образом определены два ААП для атома кислорода в эфирах и кетонах, различающиеся значением такого множителя, равного соответственно 0.72 и 0.92 [21]. Определены ААП для серы, селена, фтора, хлора и брома [10, 11 - 14], где поправочные множители составляют, соответственно, 0.87, 0.89, 0.85, 0.95, 0.76. Фактически этот подход близок к способам, используемым для расчетов поляризуемостей, диамагнитных восприимчивостей и дипольных моментов молекул по аддитивным схемам [31]. Определенные таким способом ААП, позволили предсказать ТХА для ряда углеводородов и их производных в хорошем согласии с экспериментом [19, 20, 25]. Однако, для целого ряда молекул не удастся правильно предсказать ТХА. Различия наблюдаются не только для молекул с напряженной структурой, объемными заместителями, несколькими гетероатомами и их необычными сочетаниями, но и для достаточно простых молекул: орто-галогенбензолов [14], пергидроантраценов и пергидрофенантронов [7], гетероциклических азотсодержащих соединений [32].

Основные недостатки этого метода заключаются в следующем: для каждого валентного состояния, а в общем случае, для каждого типа ближайшего окружения атома необходимо иметь свой ААП, уточнив его на основании экспериментальных данных для опорных молекул. Как видно, например, из схем для расчета поляризуемостей, таких ААП, особенно для атомов углерода, кислорода и азота будет слишком много, что затруднит и расчет, и уточнение этих потенциалов. Кроме того, данный способ не учитывает изменения ААП из-за взаимного влияния валентно не связанных атомов.

2. Метод, основанный на зависимостях параметров ААП для атомов, составляющих молекулу сорбата, от валентных углов образуемых этими атомами

Предложенный авторами [33] способ, основывается на учете влияния изменения геометрических параметров молекулы на гибридизацию атома углерода и, соответственно, параметры ААП. В этих работах предложена зависимость степени отклонения валентных уг-

лов, образуемых атомами углерода, от идеальных, соответствующих sp^3 , sp^2 и sp^1 гибридизациям и, определенных ранее для этих гибридизаций, параметрам ААП по которой можно уточнить значения ААП для неидеальных значений валентных углов. На основании предложенного метода, авторам удалось получить хорошее согласие эксперимента и расчета для ряда молекул с напряженной структурой - производных циклопропана и некоторых бициклических соединений. Важным примером эффективности предлагаемого метода является предсказание правильного, подтвержденного экспериментально, порядка выхода из колонны с ГТС изомеров C_8H_{12} - дициклобутадиена и бицикло(3.3.0)октена 1,5, который не удавалось получить без введения поправок. Вместе с тем, данный метод имеет и существенные ограничения: во-первых, может быть использован только для молекул с известной геометрией, поскольку поправки определяются именно на основании различий в структуре; во-вторых, для определения поправки необходимо иметь как минимум два граничных потенциала, поскольку поправка дает некоторое промежуточное значение параметров ААП и, в-третьих, данный метод не позволяет уточнять параметры ААП при их изменении в случае влияния валентно не связанных атомов, не приводящего к изменению в геометрической структуре молекулы.

Подобные зависимости могут быть построены и для многих других пар параметры ААП – свойства атома, в частности, поляризуемости, эффективного заряда, константы экранирования, однако и для этих зависимостей будут характерны вышеуказанные недостатки.

3. Метод, основанный на варьировании параметров ААП

Представляет интерес способ варьирования параметров ААП для получения согласия эксперимента и расчета для группы молекул. Такое варьирование проводится с целью минимизации расхождения экспериментальных и расчетных данных для всех молекул из рассматриваемой группы и может быть выполнено, например, методом регуляризации [34]. Можно варьировать и один параметр, как сделано в [14] для равновесного расстояния атома углерода графита с атомом

брома. Таким образом, удалось получить удовлетворительное согласие эксперимента и расчета для ряда бромбензолов [14]. Более подробно этот метод описан в разделе 5 главы IV.

Однако данный метод позволяет добиваться оптимального согласия эксперимента и расчета только для рассматриваемой группы молекул. Расширение этой группы, т.е. перенесение уточненных для этой группы молекул параметров, на другие, даже родственные молекулы, обычно приводит к расхождению эксперимента и расчета для новых молекул. Например, ААП, уточненные в [14], путем варьирования равновесного расстояния углерод графита галоген, позволяют получить хорошее согласие эксперимента и расчета только для молекул галогенбензолов, не содержащих орто-расположенных атомов галогена. Для орто-замещенных молекул расчеты, выполненные с такими ААП, не позволяют описывать экспериментальные данные с удовлетворительной точностью, которая может быть достигнута только при введении дополнительных поправок на орто-эффекты.

4. Метод введения поправок в исходные данные для расчета ААП

Известно [35], что взаимное влияние атомов может изменять их поляризуемость. При расчетах ТХА учитывать такое изменение можно либо вводя дополнительные поправки в ААП, как это сделано, например, в [14] так и используя для расчетов уточненные поляризуемости. С нашей точки зрения, такой подход наиболее продуктивен для расчета ТХА пергалогенированных соединений, в первую очередь, фреонов, для которых затруднительно выбрать изоструктурные фрагменты или их получается слишком много. Теплоты адсорбции [36] таких соединений в пределах ошибки опыта удовлетворительно описываются и без введения каких-либо поправок, однако, для предсказания констант Генри поправки для ААП необходимы. Способ уточнения ААП путем использования для расчета их параметров уточненных исходных данных, в первую очередь поляризуемостей и диамагнитных восприимчивостей представляет несомненный интерес еще и потому, что к настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал и разработаны подробные аддитивные схемы рас-

чета поляризуемостей в молекулах разных классов [35], особенно для пергалогенированных соединений.

Ограничением данного подхода является необходимость измерения поляризуемостей при отсутствии их экспериментальных значений, для чего необходимо значительное количество образца. Другим недостатком является то, что использование значений поляризуемостей, рассчитанных по аддитивным схемам, из-за их невысокой точности [37, 38] может приводить к увеличению погрешности при расчетах ТХА.

5. Введение поправок на «эффекты»

Взаимное влияние атомов, в частности, при их орто-расположении [39], вызывает изменение параметров ААП. Варьируя эти параметры, можно добиться согласия эксперимента и расчета для орто-замещенной молекулы, для которой известны экспериментальные ТХА. В дальнейшем, такие уточненные ААП могут быть использованы для расчетов ТХА других молекул с орто-расположенными атомами. Применимость такого подхода (введение поправок на орто-эффект) показана на примере галогенбензолов в [14]. Фактически этот метод уточнения ААП близок к методу опорных молекул, но распространяется на более узкую группу молекул и, соответственно, имеет те же недостатки. В ряде случаев для достижения согласия эксперимента и расчета необходимо вводить дополнительные поправки, например на орто-орто-эффект [11, 14].

6. Метод «изоструктурных фрагментов»

Метод изоструктурных фрагментов (ИФ) основывается на использовании ААП, уточненных для молекулы или ее фрагмента, при расчетах других молекул, содержащих такой фрагмент. Уточнение ААП проводится, сопоставляя эксперимент и расчет методом наименьших квадратов, для содержащей изоструктурный фрагмент молекулы, добиваясь их согласия, путем варьирования поправочного множителя. При этом варьируются ААП для атомов одного сорта для уменьшения общего количества ААП, используемых для расчетов. Выбор изоструктурных фрагментов проводится на основе сопостав-

ления геометрической структуры ИФ и исследуемой группы молекул. Такое сопоставление проводят на основании электронографических данных, закономерностей в изменении валентных углов и длин связей в группах родственных молекул или с помощью квантовомеханических расчетов. Обычно в качестве изоструктурного фрагмента выбирают молекулы, имеющие геометрическую структуру или ее фрагмент, подобный структуре исследуемого класса молекул, например, для производных циклопропана это циклопропан, для ортозамещенных хлорбензолов и нафталинов – 1,2-дихлорбензол.

Фактически метод изоструктурных фрагментов позволяет преодолеть ограничения атом-атомного приближения и учитывает взаимное влияние атомов и групп атомов друг на друга, включающее в себя изменение поляризуемостей и геометрических параметров взаимодействующих фрагментов.

Проведенное сопоставление известных и принципиально возможных методов введения поправок в параметры ААП позволяет утверждать, что наибольшее значение имеют следующие методы: введение поправок в исходные данные для расчета параметров ААП, в первую очередь в поляризуемость; введение поправок на орто-эффекты и метод ИФ. Представляет интерес провести количественное сопоставление результатов расчетов констант Генри выполненных для ряда молекул с ААП, уточненными этими методами.

Важным преимуществом полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции является использование геометрической структуры молекул при расчете их ТХА. Вместе с тем, это является еще одним ограничением, поскольку надежные параметры структуры молекул определены для ограниченного круга веществ и обычно отсутствуют для большинства изомеров, реально получающихся при синтезе или трансформации в окружающей среде.

Альтернативой уточнению ААП является варьирование геометрических параметров молекул, как сделано в [40] при предсказании удерживания пергидроантраценов и пергидрофенантронов. Используя такое варьирование, удалось получить совпадающий с экспериментом

порядок выхода изомеров из колонны с ГТС, однако, варьирование геометрии, особенно для молекул с неизвестной структурой, правомерно только при количественном сопоставлении с экспериментальными данными и, естественно, не позволяет оценивать изменений в ААП. Вместе с тем представляет интерес сопоставить результаты расчетов, полученные для ряда молекул после варьирования их геометрии с расчетами, полученными с помощью разных методов уточнения ААП.

III.1. Сопоставление результатов уточнения параметров атом-атомных потенциалов разными методами

Для сравнительной оценки разных способов введения поправок в ААП выполнены расчеты констант Генри с помощью ААП, уточненных разными способами, и проведено сопоставление полученных результатов для ряда хлорбензолов разной степени замещения. В [11, 13] показано, что согласие эксперимента и расчета для величин констант Генри даже для молекул, не содержащих фрагментов с напряженной структурой или орто-расположенных атомов, может быть получено только при введении поправки в ААП с помощью опорных молекул. В связи с этим, все поправки в параметры ААП вводили уже в такой уточненный потенциал, значение которого на 5% меньше исходного, т.е. значение поправки, определенное с помощью опорной молекулы, составляет для атома хлора 0.95. Из всех возможных ТХА, которые могут быть рассчитаны с помощью полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции, выбраны константы Генри, как наиболее чувствительные к изменениям в параметрах ААП и геометрической структуре молекул [6]. Ряд хлорбензолов выбран в качестве модельного, поскольку состоит из гомологов и изомеров, порядок выхода которых из колонны с ГТС является важным критерием надежности расчетов. Кроме того, для этих молекул имеется достаточное количество экспериментальных и расчетных ТХА, полученных разными методами [24, 11, 14, 41].

Результаты расчетов, выполненные с ААП, уточненные на основании экспериментальных данных ($\ln K_1$) для опорной молекулы, 1,4-дихлорбензола, взяты из [13] либо рассчитаны в настоящей работе и приведены в таблице 2, 1 колонка.

Таблица 2

Сопоставление значений констант Генри $\ln K_1$ ($\text{см}^3/\text{м}^2$) при 473 К для адсорбции хлорбензолов на ГТС, рассчитанных с помощью ААП, уточненных разными методами: 1 – с помощью опорных молекул, 2 – введение поправок в поляризуемость, 3 – введение поправок на орто-эффекты, 4 – метод ИФ, 5 – варьирование геометрии в сравнении с экспериментальными данными [11]

Молекула	Эксперимент	Расчет				
		1	2	3	4	5
Хлорбензол	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44	-0,44
1,3- Дихлорбензол	0,93	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
1,2- Дихлорбензол	1,01	1,15	1,10	1,01	1,01	1,08
1,4- Дихлорбензол	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06
1,3,5- Трихлорбензол	2,23	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
1,2,4- Трихлорбензол	2,41	2,59	2,54	2,44	2,44	2,50
1,2,3- Трихлорбензол*	2,42	2,82	2,74	2,52	2,52	2,60
1,2,3,5- Тетрахлорбензол*	3,86	4,19	4,11	3,86	3,88	3,40
1,2,4,5- Тетрахлорбензол	3,89	4,23	4,12	3,92	3,92	4,02
1,2,3,4- Тетрахлорбензол*	4,24	4,47	4,37	4,03	4,06	3,58

* - для данных изомеров отсутствуют надежные экспериментальные значения констант Генри, однако, наблюдаемый порядок выхода изомеров из колонны с ГТС может служить важным критерием при оценке надежности расчетов.

При использовании для расчетов $\ln K_1$ ААП, уточненных путем введения поправок в поляризуемость, исходили из экспериментального значения поляризуемости, определенного в [39] для атомов хлора в 1,2-дихлорбензоле. При расчетах $\ln K_1$ других хлорбензолов использовали такие уточненные ААП только для орто-расположенных атомов хлора (таблица 2, 2 колонка).

При проведении расчетов $\ln K_1$ с помощью введения поправок на орто-эффект, параметры ААП и поправки к ним, учитывающие влияние орто- и орто-орто-эффектов взяты из [11, 14]. Полученные результаты приведены в таблице 2, 3 колонка.

При проведении расчетов методом ИФ параметры ААП уточняли, исходя из экспериментальных констант Генри или разности в удерживании (константах Генри) для соседних изомеров так, чтобы сохранялся экспериментально наблюдаемый порядок выхода изомеров из колонны с ГТС. В качестве таких молекул выбраны 1,2-ди-, 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензолы. Значение поправки в ААП, полученное с помощью этих молекул, составляет 0.92 для фрагмента, содержащего два орто-расположенных атома хлора, 0.91 для трех. Результаты таких расчетов представлены в таблице.2, 4 колонка.

Для сравнения с методами введения поправок в ААП, проведены расчеты констант Генри так, что согласия эксперимента и расчета добивались путем варьирования геометрии молекул, предполагая, что орто-расположение атомов хлора вызывает отклонение связи углерод-хлор от плоскости бензольного кольца. Значения углов отклонения связей углерод хлор от плоскости бензольного кольца для тех хлорбензолов, для которых имелись надежные экспериментальные данные, взяты из [14]. Для других изомеров предполагали переносимость величин углов и для расчетов константы Генри 1,2,3-трихлорбензола использовали величину угла равную 7° , как в 1,2,4-трихлорбензоле, а для 1,2,3,4- и 1,2,3,5-тетрахлорбензолов – на 12° , как в 1,2,4,5-замещенном изомере. Полученные результаты представлены в таблице 2, в 5 колонке.

При расчетах методом изоструктурных фрагментов, в качестве базовых параметров, использованы известные ААП, опробованные при расчетах ТХА хлорбензолов. В качестве изоструктурных фрагментов выбраны 1,2-ди- и 1,2,3-трихлорбензолы. Опираясь на экспериментальные данные для этих молекул (константы Генри и их разности для соседних изомеров), получены количественные значения поправок для ААП взаимодействия атома хлора с атомом углерода графита.

Во всех случаях молекулярно-статистические расчеты проведены, как описано в экспериментальной части. Геометрические параметры молекул взяты из электронографических данных, как в [42], либо определены путем комбинирования известных параметров для других молекул этой группы.

В таблице 2 представлено сопоставление результатов расчетов, выполненных разными методами для тех хлорбензолов, для которых получены наиболее надежные экспериментальные данные, константы Генри, либо имеется информация о порядке выхода изомеров из колонны с ГТС. Видно, что введение поправок на основе различных методов не всегда позволяет добиваться наилучшего согласия эксперимента и расчета. Так, например, при использовании метода опорных молекул и при варьировании геометрии наблюдается нарушение порядка выхода изомеров из колонны с ГТС (см. колонку эксперимент) и имеет место значительное, до 0.3 в величинах $\ln K_1$, расхождение экспериментальных и расчетных значений для некоторых изомеров. Введение поправок в поляризуемость так же не позволяет добиться удовлетворительного согласия эксперимента и расчета. Как видно при сопоставлении результатов, полученных методом ИФ и путем введения поправок на орто-эффекты, эти методы дают наилучшие результаты. Вместе с тем, метод ИФ представляется более универсальным и надежным, поскольку при его использовании исключается неопределенность, связанная с геометрической структурой молекул.

Возможная область применения метода изоструктурных фрагментов при уточнении параметров ААП, естественно, не ограничивается приведенными выше примерами. Особенно перспективно, с нашей точки зрения, использовать этот метод при расчетах термодинамических характеристик адсорбции сложных, в том числе изомерных, молекул, содержащих различные гетероатомы и фрагменты с напряженной структурой.

III.2 Уточнение параметров атом-атомных потенциалов без сопоставления с экспериментальными данными

Возросший интерес к теллуруорганическим соединениям (ТОС) непосредственно связан с их высокой реакционной способностью и возможностью использования как перспективных реагентов в органическом синтезе. Однако, разложение или изомеризация этих соединений, наблюдаемые при действии высоких температур, осложняют их газохроматографическое исследование.

В связи с этим, представляется интересным проведение эксперимента в таких условиях, для которых можно априорно предсказать хроматографическое поведение исследуемых соединений. Например, исследовать адсорбцию ТОС на однородных углеродных адсорбентах (графит, графитированная термическая сажа), для которых методика теоретического молекулярно-статистического расчета констант адсорбционного равновесия Генри хорошо изучена [5, 6].

Расчет ААП теллура проводился с использованием справочных данных для значений поляризуемости, диамагнитной восприимчивости и ван-дер-ваальсова радиуса атома теллура. В соответствии с этим было рассчитано несколько потенциалов, значения параметров которых достаточно близки. Так, например, в справочной литературе значения поляризуемости теллура изменяются в пределах от 5,50 до 5,71, что позволяет получить следующие значения потенциалов:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = & -8,974 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,425 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 2,426 \cdot 10^6 \times \\ & \times \exp(-35,7r), \alpha = 5,50, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = & -9,150 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,478 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 2,478 \cdot 10^6 \times \\ & \times \exp(-35,7r), \alpha = 5,71. \end{aligned} \quad (21)$$

Нами также варьировались диамагнитная восприимчивость теллура и равновесное расстояние от атома теллура до поверхности графита. Варьирование этих параметров ААП не влияет на получаемый порядок элюирования исследуемых соединений, что позволяет ограничиться только двумя приведенными потенциалами для описания адсорбции.

Так как теоретически рассчитанный потенциал в большинстве случаев нуждается в экспериментальной корректировке, то представляется более целесообразным проводить расчеты констант исследуемых молекул с исправленным ААП, вводя поправки равные 0,90 и 0,80, близкие к величинам поправок для селена и серы.

IV. РАСЧЕТЫ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДсорбЦИИ ДЛЯ ИЗОМЕРОВ РАЗНОГО ТИПА

IV.1. Жесткие молекулы

IV.1.1 Фторбензолы

Фторбензолы относятся к классу фторорганических соединений, которые обладают рядом специфических свойств, по сравнению со свойствами соединений, состоящих из обычных элементов органических соединений. Считается [43], что практически все аномальные, по сравнению с обычными соединениями, свойства фторорганических веществ, как, например, растворимость, летучесть, термостабильность и реакционная способность, обусловлены, в первую очередь, особенностями атома фтора – его высокой электроотрицательностью и малым размером атома. Все остальные свойства: низкая поляризуемость, высокая энергия и малая длина связи углерод – фтор, являются следствием либо обусловлены комбинацией этих характеристик. Специфические свойства фторорганических соединений проявляются и при адсорбции. В случае газо-адсорбционной хроматографии наибольшее влияние на ТХА имеют следующие физико-химические характеристики: поляризуемость молекулы, длины связей составляющих ее атомов (геометрия молекулы) и температура кипения. Поляризуемость атома фтора близка к поляризуемости атома водорода и в разных аддитивных схемах расчета поляризуемостей может быть несколько больше или несколько меньше. Длина связи углерод – фтор больше чем соответствующая связь углерод – водород, поэтому меньшую адсорбцию на ГТС перфторированных углеводородов по сравнению с обычными объясняют большим расстоянием атомов углерода от поверхности адсорбента. Другим объяснением может быть экранирование скелетных атомов углерода от поверхности слабополяризуемыми атомами фтора. Поскольку при адсорбции на ГТС, дипольный момент молекул не оказывает существенного влияния на ТХА, в качестве модельных молекул можно

использовать фторбензолы, в которых атомы фтора и углерода непосредственно контактируют с поверхностью. Исследуя адсорбцию фторбензолов, можно полностью исключить эффект экранирования и различия в длинах связей углерод – водород и углерод – фтор. В этом случае различия в адсорбции будут обусловлены только различиями в параметрах ААП. Этот факт надо подчеркнуть особо, поскольку объяснение различий в адсорбции обычных и перфторированных углеводородов, только на основании различий в поляризуемостях, может привести к ошибкам. В связи с этим, исследование адсорбции фторбензолов имеет важное значение не только для определения параметров ААП, но и для исследования влияния специфических свойств атома фтора на адсорбционное поведение фторированных углеводородов.

Исследование фторбензолов имеет не только теоретический, но и практический интерес, поскольку фторированные соединения широко используются в промышленности. В первую очередь необходимо указать непосредственно на производные фторбензолов, используемые как полупродукты при органическом синтезе и в качестве стандартов и суррогатов при анализе приоритетных загрязнителей окружающей среды. Нельзя не отметить фреоны, роль которых в изменениях концентрации озона в озоновом слое Земли до сих пор не определена окончательно. Другой важный пример – фторированные олигомеры и полимеры, которые в настоящее время получают все более широкое распространение в качестве поверхностно-активных веществ и смазок. Сопоставление адсорбционного поведения фторбензолов и других галогенбензолов представляет особенный интерес и для исследования влияния орто-расположения заместителей (орто-эффекта) на ТХА.

ТХА для фторбензолов, полученные из газохроматографических данных, приведены в Таблице 3. Из таблицы видно, что в исследованном интервале температур для гомологов наблюдается сохранение аддитивного вклада атома фтора в теплоту адсорбции и константу Генри. Вместе с тем, наблюдаемые различия в удерживании изомеров

превышают ошибку опыта, что позволяет исследовать влияние различных внутримолекулярных «эффектов» на адсорбцию.

Таблица 3

Температурный интервал T в градусах К, в котором проводились измерения, коэффициенты A и B корреляционного уравнения (11), значения константы Генри K_1 ($\text{см}^3/\text{м}^2$), при $T = 373$ К и величины дифференциальных теплот q_1 , (кДж/моль) для адсорбции фторбензолов и их производных на ГТС

Молекула	T	A	B	K_1	q_1
Фторбензол	330-380	-11.9 ± 0.2	4.8 ± 0.1	2.46	39
1,4-Дифторбензол	330-400	-12.1 ± 0.3	5.0 ± 0.1	3.69	42
Пентафторбензол	360-450	-12.2 ± 0.1	5.5 ± 0.2	12.74	47
Гексафторбензол	360-450	-12.4 ± 0.1	5.7 ± 0.2	17.85	49
Метафтортолуол	360-450	-12.2 ± 0.2	5.6 ± 0.1	16.67	47
Парафтортолуол	360-450	-12.2 ± 0.23	5.7 ± 0.1	17.24	47
Пентафтортолуол	400-480	-12.4 ± 0.2	6.3 ± 0.2	89.12	51
Пентафторхлорбензол	400-480	-13.0 ± 0.2	6.6 ± 0.2	108.85	55

Расчет термодинамических характеристик адсорбции фторбензолов и фтортолуолов на ГТС

Используя известные ААП, рассчитаны константы Генри и теплоты адсорбции для всех фторпроизводных, для которых были получены экспериментальные данные. Геометрические параметры взяты из [42], либо получены комбинацией фрагментов с известной структурой. Для всех рассмотренных соединений получено совпадение расчета с экспериментом в пределах ошибки опыта (рис. 1, 2. и таблица 4.)

Представленные результаты позволяют утверждать, что используемые параметры ААП обладают хорошей переносимостью и правильно описывают ТХА фторпроизводных бензола.

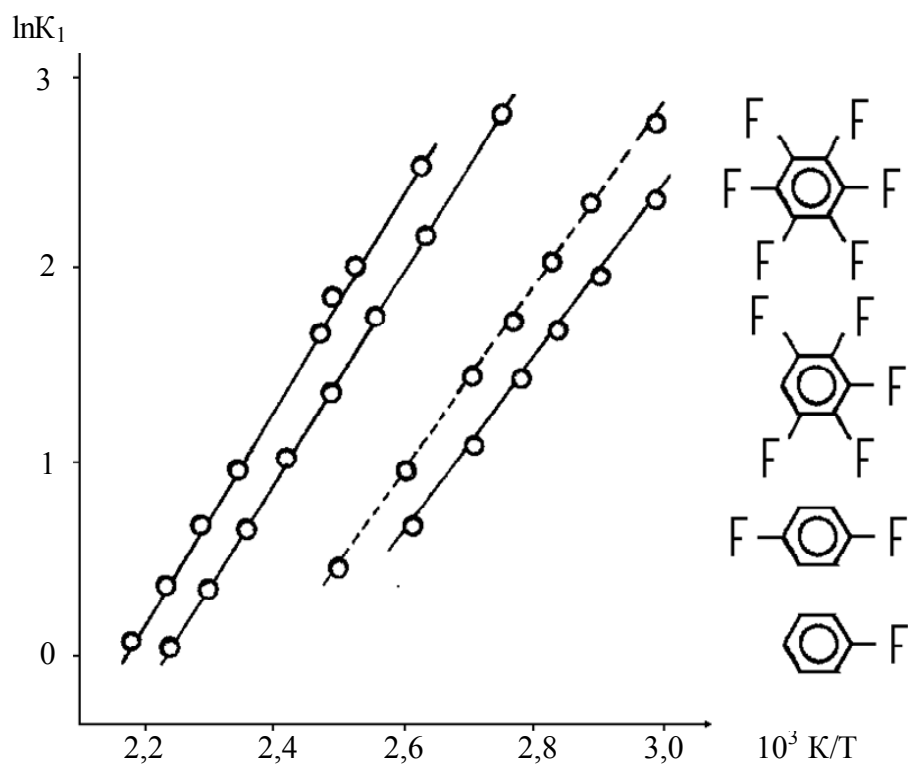


Рис. 1. Зависимость $\ln K_1$ от обратной температуры для хлорбензолов

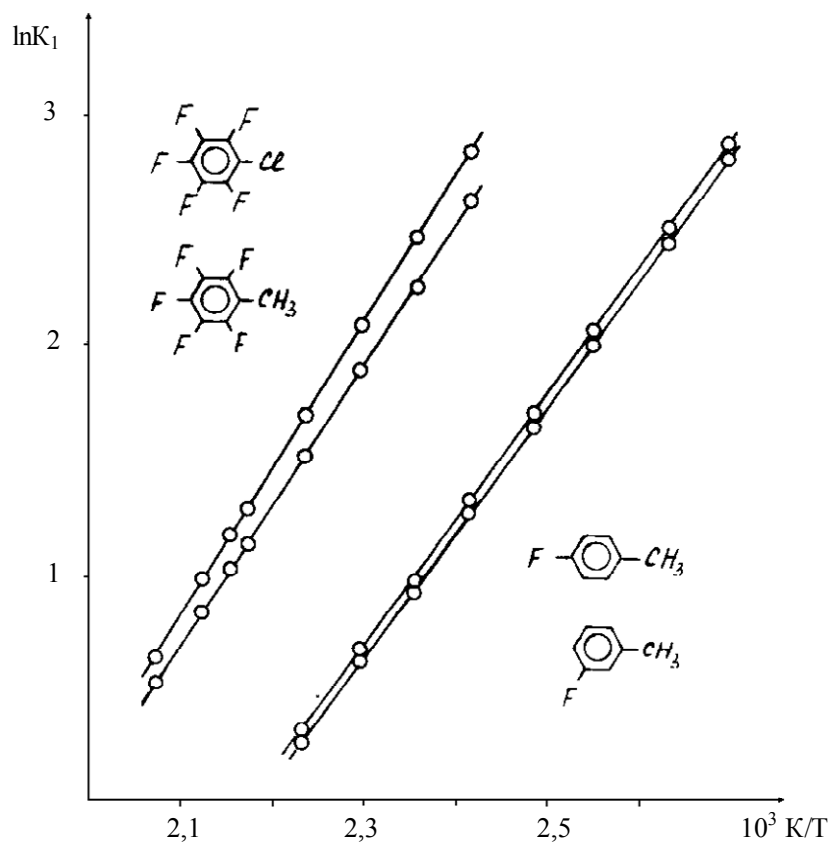


Рис. 2. Зависимость $\ln K_1$ от обратной температуры для производных фторбензолов

Таблица 4

Температура T в градусах K , при в которой определены экспериментальные и расчетные значения дифференциальных теплот q_1 , (кДж/моль) и значения логарифма константы Генри $\ln K_1$ ($\text{см}^3/\text{м}^2$) при 400 K для адсорбции фторбензолов на ГТС

Молекула	Т К	$\ln K_1$		q_1	
		Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет
Фторбензол	350	0,14	0,17	39	40
1,4-Дифторбензол	375	0,46	0,50	41	42
Пентафторбензол	400	1,57	153	47	46
Гексафторбензол	420	1,98	1,87	49	47
Метафтортолуол	420	1,80	1,80	47	47
Парафтортолуол	420	1,88	1,83	47	47
Пентафтортолуол	450	3,22	3,24	51	52
Пентафторхлорбензол	450	3,50	3,47	55	54

Используя эти параметры, проведены расчеты ТХА изомерных фторбензолов, для которых отсутствуют экспериментальные данные об удерживании на ГТС, с целью предсказания возможности их хроматографического разделения. Полученные величины констант Генри при трех температурах представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Значения температуры в градусах K , при в которых определены расчетные значения логарифма константы Генри $\ln K_1$ ($\text{см}^3/\text{м}^2$) для адсорбции изомерных фторбензолов на ГТС

Молекула	$\ln K_1$		
	350	400	450
1,3-Дифторбензол	2.284	0.491	-0.862
1,2-Дифторбензол	2.287	0.494	-0.860
1,4-Дифторбензол	2.289	0.497	-0.857
1,3,5-Трифторбензол	2.692	0.832	-0.576
1,2,4-Трифторбензол	2.694	0.833	-0.575
1,2,3-Трифторбензол	2.693	0.832	-0.578
1,2,3,5-Тетрафторбензол	3.112	1.182	-0.281
1,2,4,5-Тетрафторбензол	3.105	1.176	-0.286
1,2,3,4-Тетрафторбензол	3.105	1.175	-0.288

Из таблицы видно, что различия в величинах констант Генри между изомерами очень невелики и сопоставимы с погрешностью эксперимента. Предполагая, что расчеты правильно описывают эксперимент, можно утверждать, что добиться полного разделения изомеров на микронабивной колонне с ГТС практически не возможно. Это утверждение согласуется и с качественными представлениями об адсорбции на ГТС.

Можно утверждать, что поскольку ван-дер-Ваальсов радиус атома фтора меньше полутолщины бензольного кольца [44], положение атомов фтора в бензольном ядре не будет влиять на адсорбцию, т.к. среднее расстояние атомов во всех изомерных молекулах фторбензолов от поверхности ГТС одинаково. Кроме того, из-за малого ван-дер-Ваальсового радиуса и высокой электроотрицательности, поляризуемость атомов фтора не изменяется при их орто-расположении в бензольном ядре. Для проверки этого вывода и количественного объяснения близости ТХА для изомерных фторбензолов на примере дифторбензолов проведено более подробное сопоставление ТХА с целью оценки возможности достижения хроматографического разделения этих изомеров. Близкие теплоты адсорбции 1,2-, 1,3-, и 1,4-дифторбензолов составляющие, соответственно, 42.2, 42.0, 42.1 кДж/моль, при 400 К указывают на то, что кривые зависимости логарифма константы Генри от обратной температуры практически параллельны, и различия в этих величинах, достаточные для хроматографического разделения, возможно проявятся только при очень низких температурах. Число теоретических тарелок, необходимых для достижения хроматографического разделения этих изомеров составляет 45000, для пар 1,3-, 1,2- и 1,2-, 1,4-дифторбензолов, соответственно. Очевидно, что такая эффективность может быть реализована только на капиллярной колонне с ГТС. Используя микронабивную колонну с ГТС Sterling МТ с удельной поверхностью $7.6 \text{ м}^2/\text{г}$, длиной 120см., внутренним диаметром 1 мм. и высотой теоретической тарелки по 1,4-дифторбензолу 0.1 мм., сделана попытка разделить смесь дифторбензолов. Проведя эксперимент в интервале температур 20-

50°C и варьируя скорость газа носителя от 3 до 30 мл/мин., получили, что время удерживания максимума пика, соответствующего смеси и чистому 1,4-дифторбензолу, близки в пределах ошибки опыта. Масс-спектры изомерных дифторбензолов практически идентичны [45], поэтому даже в режиме масс-фрагментографии невозможно определить порядок выхода отдельных изомеров из колонны с ГТС, а симметричность пика смеси изомеров, полученного по полному ионному току, подтверждает предсказанную молекулярно-статистическим методом близость величин удерживания рассматриваемых изомеров.

Таким образом, проведенное сопоставление эксперимента и расчета позволило подтвердить надежность определенных параметров ААП и рассчитанных с их помощью ТХА для фторбензолов и их производных. Предсказанная на основании расчетов и подтвержденная хромато-масс-спектрометрическим методом, недостаточная эффективность микронабивных колонн с ГТС накладывает существенные ограничения на идентификацию изомерных фторбензолов сочетанием результатов молекулярно-статистических расчетов и масс-спектрометрии. Вместе с тем, присутствие в молекуле другого, более объемного заместителя увеличивает различие в удерживании изомеров и позволяет добиться их хроматографического разделения как, например, в случае фтортолуолов. Можно считать надежно установленным, что орто-расположение атомов фтора в бензольном ядре не оказывает существенного влияния на адсорбцию и не приводит к возникновению орто-эффекта, проявляющегося в изменении ТХА.

IV.1.2. Хлорбензолы

Хлорбензолы представляют собой достаточно подробно изученную группу молекул для которых известны многие физико-химические характеристики, в том числе и некоторые ТХА. Благодаря тому, что хлорбензолы состоят из групп изомеров они являются весьма удобным объектом для исследования влияния положения заместителей на адсорбцию. Особенный интерес представляет исследование влияния орто-расположения заместителей (орто-эффекта) на адсорбцию.

Экспериментальное определение основных ТХА ряда хлорбензолов

Полученные результаты газохроматографического определения ТХА приведены в таблице 6. Из таблицы видно, что в исследованном интервале температур для гомологов наблюдается сохранение аддитивного вклада атома хлора в теплоту адсорбции и константу Генри. Вместе с тем, наблюдаемые различия в удерживании изомеров превышают ошибку опыта, что позволяет исследовать влияние различных внутри-молекулярных «эффектов», например, орто-эффекта на адсорбцию.

Исследование этих соединений имеет не только теоретический, но и практический интерес, т.к. хлорбензолы из-за их широкого применения в промышленности в качестве полупродуктов органического синтеза превратились в приоритетные загрязнители окружающей среды. В связи с этим, совершенствование методик анализа этих соединений в воде, почве и воздухе представляет значительный интерес и постоянно привлекает внимание исследователей. Наибольшую актуальность представляет разработка изомерселективных методик определения хлорбензолов, не только из-за различной токсичности изомеров, но и из-за их различной устойчивости в окружающей среде, разных процессов миграции и трансформации.

Таблица 6.

Температурный интервал T в градусах К, в котором проводились измерения, коэффициенты A и B корреляционного уравнения (11), значения константы Генри K_1 ($\text{см}^3/\text{м}^2$), при $T = 473$ К и величины дифференциальных теплот q_1 , (кДж/моль) для адсорбции хлорбензолов на ГТС

Молекула	T	A	B	K_1 ,	q_1
Хлорбензол	400-470	-11.6 ± 0.4	5.3 ± 0.2	0.67	44
1,3-Дихлорбензол	400-480	-12.8 ± 0.3	6.5 ± 0.1	2.73	52
1,2-Дихлорбензол	400-480	-12.8 ± 0.3	6.6 ± 0.2	2.86	54
1,4-Дихлорбензол	400-480	-12.7 ± 0.3	6.5 ± 0.1	3.02	53
1,3,5-Трихлорбензол	430-530	-13.0 ± 0.1	7.2 ± 0.1	9.23	60
1,2,4-Трихлорбензол	430-530	-13.4 ± 0.2	7.5 ± 0.1	11.6	64
1,2,4,5-Тетрахлорбензол	470-570	-14.0 ± 0.2	8.5 ± 0.1	52.9	71

Исследование влияния орто-расположения атомов хлора на ТХА. Оценка возможности и практической значимости исследования орто-эффекта адсорбционными методами

Особенности физико-химических свойств соединений, связанные с присутствием орто-расположенных заместителей в ароматическом, в частности, бензольном ядре, известно для широкого круга органических соединений [45-47]. Возникновение орто-эффекта обычно объясняют перекрыванием Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов орто-расположенных заместителей, приводящему к изменению поляризуемости и геометрического строения орто-заместителей, либо молекулы в целом. При расчетах поляризуемости молекул [39], дипольных моментов [31], относительных индексов удерживания [48], с использованием аддитивных схем, для орто-замещенных изомеров наблюдается отклонение от аддитивности и согласие эксперимента и расчета достигается с помощью введения специальных поправок на орто-эффект. Термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) на однородной, плоской поверхности графитированной термической сажи (ГТС), которая по свойствам близка к поверхности базисной грани - полихлорированным дибензодиксином, дибензофуранам и дифенилам графита, зависят, в основном, от геометрического строения и поляризуемости молекул [5]. Поэтому, при адсорбции на ГТС также наблюдается орто-эффект, проявляющийся в изменении ТХА, в первую очередь констант Генри [14].

Целью данного раздела настоящей работы является исследование влияния орто-расположения атомов в изомерных хлорбензолах на их ТХА на графитированной термической саже. Для такого исследования использованы экспериментальные и рассчитанные полуэмпирическим, молекулярно-статистическим методом ТХА. Сравнение экспериментальных и расчетных данных, позволяет получить параметры атом-атомных потенциальных функций (ААП) для межмолекулярного взаимодействия адсорбат-адсорбент, учитывающие влияние орто-эффекта на ТХА. Применение таких ААП для расчетов имеет большое практическое значение, поскольку дает возможность рассчитывать ТХА, для широкого круга хлорсодержащих соединений, имею-

щих фрагменты с орто-расположенными атомами. В первую очередь это относится к суперэкоксикантам, для которых проведение экспериментальных исследований сопряжено со значительными трудностями из-за их высокой токсичности.

Методика проведения молекулярно-статистических расчетов для орто-замещенных хлорбензолов

Полуэмпирические молекулярно-статистические расчеты выполнены как описано в Экспериментальной части. Использованный для расчетов ААП межмолекулярного взаимодействия атома хлора с углеродом графита выбран в форме Бакингема-Корнера, как и в работе [13]. Исходные данные необходимые для расчетов параметров ААП взяты из справочника [49]. Геометрические параметры молекул взяты из электронографических данных [42], либо определены путем комбинирования известных параметров для других молекул этой группы. При расчетах предполагали, что все изомеры хлорбензола имеют плоскую структуру. Уточнение полученных ААП проводилось путем введения поправочного множителя β , определяемого путем сопоставления экспериментальных и расчетных данных для 1,4 - дихлорбензола (опорная молекула) [13]. Для того, чтобы учесть возможные различия параметров ААП для атомов хлора, находящихся в орто-положениях друг к другу, при расчетах потенциала вводили дополнительные поправки, используя в качестве опорной молекулы 1,2-дихлорбензол. Для уточнения ААП для атома хлора, находящегося между двумя соседними атомами хлора, то есть в орто-орто-положении, вводили дополнительную поправку.

Данные по атомным рефракциям [49] для атомов хлора, входящих в ароматическую и алифатическую молекулы различаются, поэтому, в настоящей работе для расчетов параметров ААП, выбраны значения поляризуемости для атома хлора в ароматических системах [37, 39]. Сравнение исходных данных и вводимых поправок приведено в таблице 7. В этой же таблице даны исходные данные, использованные для расчетов в работе [13].

Таблица 7

Сопоставление исходных данных, использованных для расчета параметров атом-атомных потенциалов (ААП) для атома хлора в работах I – [24], II – [13], III – настоящая работа

Параметр	I	II	III
	Вид ААП		
	Леннарда-Джонса	Бакингема-Корнера	
Поляризуемость $\alpha \times 10^{-30}$ [м ³]	2.34	2.40	2.245
Диамагнитная восприимчивость $\chi \times 10^{-36}$ [м ³]	30.7	30.7	33.4
Равновесное расстояние атом хлора - атом углерода графита r_0 [нм]	0.36	0.376	0.4
Поправка β			
1. для уточнения параметров	-	0.87	0.95
2. для учета орто-эффекта	-	0.86	0.92
3. для учета орто-орто-эффекта	-	-	0.89

Оценка надежности определения экспериментальных данных и введение поправок на орто-эффект. Теплоты адсорбции

Основные ТХА – это дифференциальные теплоты адсорбции и константы Генри. Для определения дифференциальных теплот адсорбции существуют разные экспериментальные [50] и расчетные методы [5]. В табл. 8 представлены дифференциальные теплоты адсорбции хлорбензолов, определенные газохроматографическим методом [24, 51, 13, 41]. Из таблицы видно, что в пределах ошибки опыта результаты разных авторов для величин теплот адсорбции моно-, ди- и трихлорбензола удовлетворительно совпадают между собой. Исключение составляет значение 46 кДж/моль для 1,3-дихлорбензола [41], близкое к теплоте адсорбции хлорбензола, и поэтому, очевидно, неверное. Различия, превышающие ошибку опыта, наблюдаются для величин теплот адсорбции тетра- и пентахлорбензолов. Такие расхождения могут быть обусловлены более высокой температурой проведения (473 – 573 К, по сравнению с 373 – 473 К для моно-, ди- и трихлорбензолов) и, соответственно, меньшей точностью эксперимента для этих высоко кипящих соединений. В табл. 9 приведены физико-химические характеристики рассматриваемых хлорбензолов. Дипольные моменты рассчитывали по

аддитивной схеме, как описано в [31], без введения поправок на «орто»-эффект. Экспериментальные величины взяты из [31]. Для температур кипения и плавления [47, 49] соответствующие величины в К округлены. Длины связей взяты из [109].

Таблица 8

Экспериментальные дифференциальные теплоты адсорбции q_1 хлорбензолов на ГТС, полученные в [24] – 1, [13] – 2, [41] – 3, [51] – 4

Молекула	q_1 (кДж/моль)			
	1*	2*	3	4*
Хлорбензол	46	44	$47,3 \pm 0,8$	46
1,3-Дихлорбензол	53	52	$46,0 \pm 2,1$	-
1,2-Дихлорбензол	54	54	$51,9 \pm 5,0$	-
1,4-Дихлорбензол	54	53	$51,9 \pm 3,8$	55
1,3,5-Трихлорбензол	60	60	$61,5 \pm 2,9$	-
1,2,4-Трихлорбензол	61	64	$62,3 \pm 2,1$	63
1,2,3-Трихлорбензол	61	-	-	-
1,2,3,5-Тетрахлорбензол	63	-	-	-
1,2,4,5-Тетрахлорбензол	66	71	$76,6 \pm 3,4$	-
1,2,3,4-Тетрахлорбензол	69	-	$75,3 \pm 1,3$	-
Пентахлорбензол	71	-	$92,1 \pm 2,9$	-

* Результаты получены с точностью ± 1 кДж моль⁻¹

Таблица 9

Физико-химические характеристики хлорбензолов

Молекула	Дипольный момент μ (D)		Температура К		Длина связи А
	расчет	эксп.	кипения	плавл.	C-Cl
Хлорбензол	1,6	1,6	405	227	1,737 [ГЭ]
1,3-Дихлорбензол	1,6	1,50	446	248	1,716 [МВ]
1,2-Дихлорбензол	2,4	2,30	453	255	1,723 [МВ]
1,4-Дихлорбензол	0	0	447	327	-
1,3,5-Трихлорбензол	0	0	481	338	-
1,2,4-Трихлорбензол	1,6	1,30	486	290	-
1,2,3-Трихлорбензол	3,2	2,30	491	326	-
1,2,3,5-Тетрахлорбензол	1,6	0,7	519	324	-
1,2,4,5-Тетрахлорбензол	0	0	516	414	1,724 [ГЭ]
1,2,3,4-Тетрахлорбензол	2,4	1,90	527	321	-
Пентахлорбензол	1,6	0,90	550	360	-
Гексахлорбензол	0	0	582	504	1,717 [ГЭ]

Из табл. 9 видно, что различия в физико-химических свойствах между изомерными трихлорбензолами и между изомерными тетра-хлорбензолами близки, тогда как теплоты адсорбции тетрахлорбензолов в [24] довольно сильно различаются между собой. Для изомерных три- и тетраметилбензолов различия в теплотах адсорбции в каждой группе изомеров не превышает ошибки опыта [52]. Качественным критерием надежности экспериментальных значений теплот адсорбции в гомологическом ряду может служить значение инкремента приходящегося на каждый новый фрагмент, в частности, на каждый добавляющийся атом хлора. Величина таких инкрементов определяется как разность между соседними гомологами и обычно постоянна, либо слабо уменьшается из-за влияния орто-эффекта, например для полиметилбензолов [52]. Значения инкрементов для теплот адсорбции хлорбензолов представлены в таблице 10. Расчет выполнен для усредненных значений теплот адсорбции изомеров.

Таблица 10

Изменение инкрементов атомов хлора в теплоту адсорбции хлорбензолов в кДж/моль с ростом степени замещения, рассчитанные по данным [24] – 1, [13] – 2, [41] – 3, [51] – 4

Гомологи, используемые для определения инкремента	Значение инкремента (кДж/моль).			
	1	2	3	4
Ди - Моно	8	9	5	9
Три - Ди	7	9	10	8
Тетра - Три	5	9	14	-
Пента - Тетра	5	-	17	-

Из табл. 10 видно, что для инкрементов, полученных на основании данных работы [41], наблюдается аномальный рост их значений, что указывает на завышенные значения величин теплот адсорбции для тетра- и пентахлорбензолов. Для ди- и трихлорбензолов значения инкрементов удовлетворительно совпадают для всех авторов. Вероятно, для определения правильности этих значений необходим дополнительный критерий, в частности, результаты полуэмпирических

молекулярно-статистических расчетов выполненных авторами [13] и в настоящей работы. Такие результаты представлены в таблице 11.

Таблица 11

Дифференциальные теплоты адсорбции рассчитанные полуэмпирическим молекулярно-статистическим методом в работах: I – [24], II – [13] и в настоящей работе – III.

Молекула	I	II	III		
			1	2	3
Хлорбензол	41	45	44	44	44
1,3-Дихлорбензол	50	54	53	53	53
1,2-Дихлорбензол	51	54	54	53	53
1,4-Дихлорбензол	50	54	53	53	53
1,3,5-Трихлорбензол	58	61	61	61	61
1,2,4-Трихлорбензол	59	62	61	61	61
1,2,3-Трихлорбензол	60	62	62	62	62
1,2,3,5-Тетрахлорбензол	68	70	70	70	69
1,2,4,5-Тетрахлорбензол	68	70	69	69	69
1,2,3,4-Тетрахлорбензол	70	70	70	70	69
Пентахлорбензол	77	79	78	78	77
Гексахлорбензол	-	87	87	87	85

1 – без поправок на орто-эффект.

2 – введена поправка на орто-эффект.

3 – введена поправка на орто-орто-эффект.

Из табл. 11 видно, что результаты полуэмпирических молекулярно-статистических расчетов, выполненных разными авторами с использованием разных ААП и исходных параметров для их расчётов, близки между собой.

В пределах экспериментальной ошибки опыта близки значения теплот адсорбции, рассчитанные без уточнения и с уточнением параметров ААП (колонки 1 и 2 таблицы V.1.2.5). Влияние поправок, вносимых для учета орто-эффекта, также незначительно, поэтому теплоты адсорбции могут быть рассчитаны с достаточной точностью без проведения трудоемкого эксперимента по уточнению параметров ААП. Значение инкремента, приходящегося на атом хлора, для ре-

зультатов расчетов всех авторов практически постоянно и составляет 8 – 9 кДж/моль, что соответствует атом-атомному приближению, заложенному в основу расчетов. Сравнение экспериментальных (табл. 8) и рассчитанных (табл. 11) значений позволяет утверждать, что наиболее надежные и согласованные значения теплот адсорбции получены расчетным методом. Необходимо отметить, что различия в рассчитанных теплотах адсорбции между изомерами крайне незначительны и для тетрахлорбензолов они не соответствуют экспериментально найденным [24].

Важным преимуществом расчетов является возможность определять теплоты адсорбции тех молекул, для которых экспериментальные значения не могут быть определены. В частности такой молекулой является гексахлорбензол, высокая температура кипения которого (табл. 8) не позволяет получить надежные ТХА даже газо-хроматографическим методом. Рассчитанные величины теплоты адсорбции для гексахлорбензола приведены в таблице 10. Видно, что введение поправок на орто-эффект слабо сказывается на их значениях.

Константы Генри

Большие трудности возникают при расчетах констант Генри, в первую очередь из-за того, что адсорбция на ГТС, характеризуемая этой константой, зависит, в основном, от геометрического строения и поляризуемости молекул, а расчет, основанный на атом-атомном приближении, не может учесть различий в поляризуемости изомеров [24, 13]. Для того, чтобы учесть такие различия, использованы поправки на орто- и орто-орто-расположение атомов хлора в молекулах (таблица 6).

Полученные газо-хроматографическим методом в работах [24, 51, 13, 41] значения констант Генри приведены в таблице 12. Видно, что по сравнению с теплотами адсорбции, константы Генри более чувствительны к различиям в геометрической структуре и поляризуемости изомерных молекул. Об этом свидетельствуют различия в величинах удерживания, наблюдаемые всеми авторами для изомерных ди- и трихлорбензолов. Исключение составляет величина удерживания для 1,2,3-трихлорбензола, совпадающая со значением, полученным для

1,2,4-изомера в работе [24]. Значительные расхождения наблюдаются в работах [24, 41] для величин удерживания 1,2,4,5- и 1,2,3,4-тетрахлорбензолов. В пределах ошибки опыта совпадают только значения, полученные в работах [51, 13], данные других авторов различаются на 20-30%. Необходимо отметить, что значение константы Генри для 1,3-дихлорбензола, полученное в работе [41] неверно, поскольку не соответствует наблюдаемому другими авторами порядку выхода из хроматографической колонки изомеров дихлорбензола [13, 24, 51] и диметилбензолов [7].

Таблица 12.

Сопоставление экспериментальных значений констант Генри $\ln K_1$ ($\text{см}^3/\text{м}^2$) при 473 К для адсорбции хлорбензолов на ГТС, полученных в работах: I – [24], II – [13], III – [41], IV – [51].

Хлорбензол	I	II	III	IV
Хлорбензол	-0.30	-0.44	-1.23	-0.58
1,3- Дихлорбензол	1.37	0.93	0.85	-
1,2- Дихлорбензол	1.41	1.01	0.60	-
1,4- Дихлорбензол	1.47	1.06	0.69	0.92
1,3,5- Трихлорбензол	2.64	2.23	1.97	-
1,2,4- Трихлорбензол	2.82	2.41	2.16	2.32
1,2,3- Трихлорбензол	2.82	-	-	-
1,2,3,5- Тетрахлорбензол	4.26	-	-	-
1,2,4,5- Тетрахлорбензол	4.42	3.89	3.99	-
1,2,3,4- Тетрахлорбензол	4.64	-	4.00	-
Пентахлорбензол	6.20	-	5.51	-
Гексахлорбензол	-	-	7.07	-

Поскольку без введения поправок в параметры ААП, невозможно рассчитывать абсолютные значения величин удерживания, необходимо выбрать надежные экспериментальные данные для использования их в качестве опорных значений.

Известно [50], что для каждой хроматографической колонки при определенной навеске и величине удельной поверхности адсорбента наиболее надежные значения констант Генри могут быть получены для средних величин удерживания. Именно поэтому 1,4- и 1,2-

дихлорбензолы были использованы в качестве опорных молекул для уточнения параметров и введение поправок на орто-эффект в работах [13, 14] и в настоящей работе.

Таблица 13

Относительные различия (разности между ближайшими изомерами и гомологами) в величинах удерживания ($\ln K_1 \text{ см}^3/\text{м}^2$) для хлорбензолов, полученные по результатам работ: I – [24], II – [13], III – [41]

Соседние молекулы, расположенные в порядке возрастания их констант Генри	I	II	III
1,3 - 1	1,67	1,37	2,08
1,2 - 1,3	0,04	0,08	-0,25*
1,4 - 1,2	0,06	0,05	0,09
1,3,5 - 1,4	1,17	1,17	1,28
1,2,4 - 1,3,5	0,18	0,18	0,19
1,2,3 - 1,2,4	0,00	-	-
1,2,3,5 - 1,2,3	1,44	-	-
1,2,4,5 - 1,2,3,5	0,16	-	-
1,2,3,4 - 1,2,4,5	0,22	-	0,01
Пента - 1,2,3,4	1,56	-	1,51
Гекса - Пента	-	-	1,56

* - это значение не должно учитываться, т.к. величина $\ln K_1$ для 1,3-дихлорбензола определена неверно.

Как видно из табл. 13, относительные различия в величинах удерживания гомологов и изомеров близки между собой. Если расположить исследованные молекулы хлорбензолов в порядке возрастания их констант Генри и рассчитать разность этих величин для ближайших соседей, то окажется, что наблюдается совпадение результатов, полученных разными авторами в первую очередь для ди- и трихлорбензолов. Это указывает на то, что относительное расположение изомеров и гомологов для ди- и трихлорбензолов определено правильно. Выбрав для этих молекул наиболее надежные экспериментальные данные, приведенные в [13] (табл. 12), можно провести уточнение параметров ААП, как это описано в разделах II и III.

Отсутствие надежных экспериментальных данных для 1,2,3-три- и 1,2,3,4 -тетрахлорбензолов не позволяет непосредственно использовать их для определения величины поправки на орто-орто-эффект, однако для этого может быть использовано их относительное расположение на хроматограмме.

Порядок выхода изомеров из хроматографической колонки является важнейшим критерием, позволяющим не только оценивать надежность экспериментальных и расчетных данных, но и вводить поправки в ААП. В частности, как видно из таблиц 12 и 14 поправка на орто-орто-эффект позволяет достичь соответствия между экспериментально найденным и расчетным порядком выхода 1,2,3,5- и 1,2,4,5-тетрахлорбензолов (таблица 14, 2 и 3 колонки). Для молекул, не содержащих заместителей в орто-положениях, достаточно ввести один поправочный множитель, чтобы добиться согласия с экспериментом. В случае орто-замещенных изомеров необходимо вводить специальную поправку на орто-эффект, величина которой зависит от параметров используемого ААП. Добиться согласия эксперимента и расчета в пределах ошибки опыта и получить правильный порядок выхода изомеров из хроматографической колонки можно только в случае введения дополнительной поправки на орто-орто-эффект.

Расчеты, выполненные с такими уточненными параметрами и при введении поправок на орто-эффект и орто-орто-эффект (таблица 14 колонка III 3), являются наиболее надежными. Сопоставляя экспериментальные и наиболее надежные расчетные значения констант Генри, можно утверждать, что орто-расположение атомов хлора приводит к уменьшению величины адсорбции вероятно из-за уменьшения общей поляризуемости молекулы.

Такое уменьшение поляризуемости и, соответственно, адсорбции компенсирует энергетически более выгодное расположение на поверхности графита орто-замещенных изомеров, приводящее к увеличению адсорбции. В целом орто-эффект приводит к уменьшению различий в значениях констант Генри между изомерами. Такой результат необходимо учитывать при прогнозировании возможности хромато-

графического разделения изомерных молекул, содержащих заместители в орто-положениях.

Таблица 14

Сопоставление рассчитанных значений констант Генри $\ln K_1$ ($\text{см}^3/\text{м}^2$) при 473 К для адсорбции хлорбензолов на ГТС, полученных в работах I – [24], II – [13] и III – в настоящей работе.

Молекула	I	II	III		
			1	2*	3*
Хлорбензол	-0,68	-0,47	-0,44	-0,44	-0,44
1,3- Дихлорбензол	0,68	0,94	0,98	0,98	0,98
1,2- Дихлорбензол	0,79	1,02	1,15	1,01	1,01
1,4- Дихлорбензол	0,82	1,05	1,06	1,06	1,06
1,3,5- Трихлорбензол	1,99	2,26	2,25	2,25	2,25
1,2,4- Трихлорбензол	2,27	2,50	2,59	2,44	2,44
1,2,3- Трихлорбензол	2,39	2,62	2,82	2,59	2,52
1,2,3,5- Тетрахлорбензол	3,82	4,04	4,19	3,95	3,86
1,2,4,5- Тетрахлорбензол	3,86	4,06	4,23	3,92	3,92
1,2,3,4- Тетрахлорбензол	4,05	4,25	4,47	4,16	4,03
Пентахлорбензол	5,7	5,88	6,15	5,76	5,54
Гексахлорбензол	-	7,74	8,12	7,64	7,21

* – после введения поправки на орто-эффект (2), орто-орто-эффект (3).

IV.1.3 Хлорнафталины

Химические и физические свойства, геометрическая структура и электронное строение хлорированных нафталинов и хлорбензолов близки [31, 42, 49]. Можно предполагать, что и адсорбционные свойства этих соединений подобны. Поэтому ААП для взаимодействия атома хлора с атомом углерода графита и поправки на орто-эффект, внесенные в этот потенциал для описания адсорбции орто-замещенных хлорбензолов [14], должны были бы описывать термодинамические характеристики адсорбции хлорнафталинов. Вместе с тем для нафталина известно различие в свойствах изомеров, замещенных в положениях 1 и 2 [37]. Обычно такое различие объясняют

тем, что при введении объемного заместителя, например атома хлора, в положение 1 происходит перекрывание его ван-дер-Ваальсового радиуса и ван-дер-Ваальсового радиуса атома углерода соседнего ароматического кольца. В том случае, когда в молекуле нафталина содержатся два заместителя в положениях 1 и 8 происходит не только перекрывание ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов заместителей и атомов углерода соседних ароматических колец, но и ван-дер-Ваальсовых радиусов самих заместителей [37]. Такое перекрывание может изменять поляризуемость и, соответственно, ААП этих атомов, причем величина изменения ААП в этом случае может отличаться от величины, наблюдаемой при перекрывании орто-расположенных атомов хлора в хлорбензолах. Вместе с тем, в [14, 53] показано, что только введение поправок в параметры ААП позволяет правильно предсказывать значения констант Генри, поэтому, для расчетов констант Генри хлорнафталинов разной степени замещения необходимо использовать поправки, определенные на основании величин удерживания (констант Генри) 1- хлор- и 1,8-дихлорнафталинов. Хлорнафталины являются самой простой моделью, позволяющей исследовать такое взаимодействие, и в более сложных молекулах, например, полихлорированных дифенилах, дибензотиофенах и дибензотиоантраценах. Возможность теоретического предсказания ТХА является особенно важной для молекул этого класса, относящихся к приоритетным загрязнителям диоксинового типа, поскольку количество изомеров очень велико и проведение экспериментальных исследований даже для части молекул затруднительно. Например, количество смешанных тетрахлорбромсодержащих дибензотиофенов составляет 496 изомеров.

Целью данного раздела настоящей работы является экспериментальное и теоретическое исследование влияния заместителей в положениях 1 и 8 на адсорбцию хлорнафталинов.

Молекулярно-статистические расчеты проведены, как описано в разделах II и III. Параметры ААП и поправки к ним, учитывающие влияние орто и орто-орто-эффектов взяты из раздела III и опублико-

ванных данных [13, 14]. Геометрические параметры молекул основаны на электронографических данных [42], либо определены путем комбинирования известных параметров для других молекул этой группы.

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений констант Генри, полученных в настоящей работе и в [24] представлено в таблице 15. Приведенные в таблице 15 и 16 экспериментальные значения констант Генри определены в [24], так же, как и в настоящей работе по известной методике [50]. Экспериментальные теплоты адсорбции авторы [24] определяли по известным формулам. Молекулярно-статистические расчеты в [24] выполнены в рамках атом-атомного приближения с помощью полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции [5]. При расчетах авторы [24] использовали ААП в форме Леннард-Джонса, не уточняли его параметры и не вводили поправки на орто-эффекты. Из таблицы видно, что различия в экспериментальных значениях константы Генри для исследуемых молекул, определенные в [24] и в настоящей работе, очень велики и составляют 0.734 и 0.803 в величинах логарифма константы для 1- и 2-хлорнафталинов, соответственно.

Таблица 15

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений константы Генри $\ln K_1$ ($\text{см}^3 \text{ м}^{-2}$) для адсорбции на ГТС моноклорнафталинов при 575 К, полученных в работе [24] – I и в настоящей работе – II.

Молекула	$\ln K_1$				
	I		II		
	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	
1				2	
1-хлорнафталин	2.084	1.608	1.35	1.51	1.46
2-хлорнафталин	2.243	1.672	1.44	1.56	1.56

1 – расчет выполнен с использованием известного ААП, 2 - в ААП внесена поправка, учитывающая орто-взаимодействие атома хлора с атомом углерода соседнего бензольного кольца.

Такое различие существенно превышает межлабораторную погрешность эксперимента, обычно составляющую 10% [50]. В литературе не удалось обнаружить других данных об удерживании хлорнаф-

талинов на ГТС, однако известно, что порядок выхода изомеров из колонны с ГТС, т.е. относительное расположение значений констант Генри не зависит от абсолютных значений этих констант [50]. Такое утверждение оправдано, когда экспериментальные данные для всех изомеров получены на одной колонке одним и тем же автором, как в [70] и в настоящей работе. В связи с этим порядок выхода изомеров из колонны с ГТС, т.е. относительное расположение констант Генри (величин удерживания) может быть использовано для определения величин поправок на орто-расположение заместителей. Для количественного определения значения поправки целесообразно использовать различие в величине удерживания соседних изомеров, т.е. разницу в значениях константы Генри, например, для 1- и 2-хлорнафталинов.

Таблица 16

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений константы Генри $\ln K_1$ ($\text{см}^3 \text{ м}^{-2}$) для адсорбции на ГТС дихлорнафталинов при 575 К, полученных в работе [24] – I и в настоящей работе – II

Молекула	$\ln K_1$			
	I		II	
	эксп.	расчет	расчет	
			1	2
1,4-Дихлорнафталин	3.432	2.847	2.69	2.61
1,3-Дихлорнафталин	-	2.861	2.76	2.72
1,5-Дихлорнафталин	3.404	2.870	2.71	2.63
1,6-Дихлорнафталин	-	2.877	2.73	2.69
2,7-Дихлорнафталин	3.666	2.928	2.79	2.79
1,7-Дихлорнафталин	-	2.933	2.86	2.82
2,6-Дихлорнафталин	-	2.985	2.80	2.80
2,3-Дихлорнафталин	3.646	3.011	2.93	2.81
1,2-Дихлорнафталин	3.575	3.043	2.99	2.79
1,8-Дихлорнафталин	3.604	3.073	3.03	2.95 (2.79) ³

1 – расчет выполнен с использованием известного ААП, 2 – в ААП внесены поправки, учитывающие орто- и орто-орто-взаимодействие атомов хлора.

³ – расчет выполнен, учитывая специфическое орто-взаимодействие атомов хлора в положениях 1 и 8.

Как следует из таблицы 16, различия в определенных константах Генри для 1- и 2-хлорнафталинов составляют 0.16 в [24] и 0.09 в данной работе, в величинах $\text{Ln}K_1$, тогда как расчеты, выполненные без введения поправки на орто-взаимодействие атомов хлора и углерода в положениях 1 и 8, дают 0.064 в [24] и 0.05 в данной работе. Можно предположить, что расхождение экспериментально наблюдаемых и расчетных относительных различий в удерживании изомерных 1- и 2-хлорнафталинов обусловлено тем, что ААП, используемый для расчетов, не учитывает изменения в параметрах этого потенциала, вызванное взаимодействием атома хлора в положении 1 с атомом углерода в положении 8. Совпадающий с экспериментально наблюдаемым различием в удерживании изомерных хлорнафталинов результат получается только при введении поправки в ААП. Значительное расхождение экспериментальных данных для моноклорнафталинов не позволяет провести уточнение параметров ААП с помощью опорных молекул, как в [13], поэтому в настоящей работе при определении значения поправки использованы относительные различия в удерживании. В качестве опорного значения относительного различия в удерживании моноклорнафталинов выбрана величина 0.09, полученная из экспериментальных констант Генри, определенных в настоящей работе, поскольку эти величины близки к значениям констант, теоретически рассчитанных в [70] и в настоящей работе и, поэтому, представляются более надежными. Поправку к ААП определяли, варьируя параметры потенциала для взаимодействия атома хлора с атомом углерода графита так, чтобы добиться различия в удерживании, (разности расчетных констант Генри) для 1- и 2-хлорнафталинов, совпадающего с экспериментально наблюдаемым (0.09). Численное значение поправки составляет 0.92, т.е., значение параметров ААП для атома хлора в положении 1 молекулы хлорнафталина меньше, чем для атома хлора в положении 2. Величина этой поправки для атома хлора близка к значению поправки, полученной для учета влияния орто-расположения атомов хлора в хлорбензолах в [14].

С использованием этой поправки и поправки на орто-орто-эффект, вводимой для атома хлора, находящегося между двумя соседними атомами хлора, как, например, атом хлора в положении 2 в 1,2,3-трихлорбензоле, взятой из раздела III и IV.1.2 и [14, 53], проведены расчеты констант Генри и теплот адсорбции для дихлорнафталинов. Эти соединения выбраны для проверки надежности результатов, полученных с помощью предлагаемых поправок, поскольку в [24] приведены значения констант Генри и теплот адсорбции для некоторых дихлорнафталинов, определенные экспериментально и рассчитанные теоретически. Приведенные в [24] экспериментальные значения констант Генри для дихлорнафталинов не могут быть использованы для непосредственного сопоставления с расчетом, поскольку приведенные в этой же работе значения для моноклорнафталинов и хлорбензолов значительно, на 0.3-0.7 в величинах логарифма константы Генри, отличаются от приведенных в настоящей работе и работах [51]. На значительное завышение полученных в [24] значений констант Генри указывает и величина константы Генри для нафталина ($\ln K_1 = 0.584$) по сравнению с данными этих же авторов, представленных в [54], и данных работы составляющих, соответственно, 0.24 и 0.23. Вместе с тем, даже при таких больших погрешностях в абсолютных значениях констант Генри, относительное расположение изомеров, т.е. их порядок выхода из колонны с ГТС, наблюдаемый экспериментально, (табл. 16, 1 колонка) позволяет определить правильность вводимых поправок. Выполненный авторами [24] теоретический расчет не позволяет получить правильный, т.е. совпадающий с экспериментальным, порядок выхода изомеров из колонны с ГТС, поскольку основывается только на атом-атомном приближении и не включает в себя поправок на орто-эффекты. В таблице 16. представлено также сопоставление экспериментальных и расчетных значений констант Генри для изомерных дихлорнафталинов. Из таблицы 16. видно, что значения констант Генри, рассчитанные с учетом поправок на орто-эффекты в пределах ошибки опыта, правильно описывают экспериментально наблюдаемый порядок выхода изомеров из колон-

ки с ГТС. Исключение составляет значение константы Генри для 1,8-дихлорнафта-лина, для которого получается аномально большая величина. Расхождение эксперимента и расчета объясняется тем, что находясь в положениях 1 и 8, атомы хлора взаимодействуют и друг с другом и с атомами углерода в положениях 8 и 1, соответственно. Такое взаимодействие приводит к значительно большему изменению ААП по сравнению с уже известным орто-взаимодействием атомов хлора и орто-взаимодействием хлора и углерода в положении 8. Опираясь на экспериментально наблюдаемое относительное расположение изомеров, т.е. на их порядок выхода из колонны с ГТС, была определена поправка в ААП, позволяющая добиться согласия эксперимента и расчета, величина которой составляет 0.89. Несмотря на то, что абсолютная величина этой поправки близка к значению поправки, вводимой для учета орто-орто-расположения атомов хлора в хлорбензолах и равной 0.885, это специфическая поправка на 1,8 расположение заместителей, атомов хлора, в молекуле нафталина. Значение константы Генри для 1,8-дихлорнафталина, рассчитанное с помощью такого исправленного ААП, правильно описывает экспериментально наблюдаемый порядок выхода этого изомера из колонны с ГТС и приведено в таблице 16.

Представляет интерес оценить влияние поправок на орто-эффекты, вносимых в ААП, на абсолютные значения констант Генри для полихлорированных нафталинов. В таблице 17. представлены значения констант Генри, рассчитанных с учетом таких поправок и без них. Из таблицы видно, что введение поправок приводит к уменьшению абсолютных значений констант, особенно для орто-замещенных изомеров, уменьшается диапазон изменения констант и меняется порядок выхода изомеров. Полученные расчетные данные позволяют утверждать, что полное хроматографическое разделение всех изомерных трихлорнафталинов на микронабивной колонне с ГТС практически недостижимо [55].

Таблица 17

Сопоставление значений константы Генри $\ln K_1$ ($\text{см}^3 \text{ м}^{-2}$) для адсорбции на ГТС трихлорнафталинов при 575 К, рассчитанных без введения поправок – 1 и с учетом поправок на орто- и орто-орто-эффекты – 2.

Молекула	$\ln K_1$ ($\text{см}^3 \text{ м}^{-2}$)	
	1	2
1,3,6-Трихлорнафталин	3.86	3.80
1,4,6-Трихлорнафталин	3.94	3.82
1,3,5-Трихлорнафталин	4.03	3.90
1,3,7-Трихлорнафталин	4.07	4.01
2,3,6-Трихлорнафталин	4.13	4.01
1,2,5-Трихлорнафталин	4.15	3.91
1,2,6-Трихлорнафталин	4.19	4.01
1,2,4-Трихлорнафталин	4.20	3.95
1,4,5-Трихлорнафталин	4.22	3.91
2,3,5-Трихлорнафталин	4.25	4.06
1,3,8-Трихлорнафталин	4.26	4.04
1,2,7-Трихлорнафталин	4.35	4.16
1,2,3-Трихлорнафталин	4.38	4.07
1,2,8-Трихлорнафталин	4.51	4.21

Аналогичные результаты получены и для тетрахлорнафталинов. Из таблицы 18. видно, что введение поправок на орто-эффекты снижает абсолютные величины констант Генри и уменьшает различия в удерживании изомеров. Для пента-, гекса-, гептахлорнафталинов различия в величинах констант, рассчитанных с учетом и без учета орто-эффектов закономерно возрастают, достигая максимального значения для октахлорнафталина (табл. 19.). Для большинства изомеров из расчетов получается, что должно происходить и изменение порядка выхода из колонны с ГТС, предсказанного на основании расчетов с учетом орто-поправок, по сравнению с расчетами, выполненными без них. Уменьшение диапазона изменения абсолютных значений констант Генри под влиянием орто-эффектов позволяет утверждать, что на колонне с ГТС возможно разделение смесей полихлорнафталинов на группы гомологов в зависимости от степени замещения.

Таблица 18

Сопоставление значений константы Генри $\ln K_1$ ($\text{см}^3 \text{м}^{-2}$) для адсорбции на ГТС тетрахлорнафталинов при 575 К, рассчитанных без введения поправок – 1 и с учетом поправок на орто- и орто-орто-эффекты – 2

Молекула	$\ln K_1$ ($\text{см}^3 \text{м}^{-2}$)	
	1	2
1,3,5,7-Тетрахлорнафталин	5.36	5.23
1,3,6,7-Тетрахлорнафталин	5.41	5.21
1,3,6,8-Тетрахлорнафталин	5.42	5.17
1,2,4,7-Тетрахлорнафталин	5.43	5.18
1,2,5,7-Тетрахлорнафталин	5.45	5.20
1,2,4,6-Тетрахлорнафталин	5.46	5.21
1,4,6,7-Тетрахлорнафталин	5.47	5.21
2,3,6,7-Тетрахлорнафталин	5.49	5.24
1,2,3,6-Тетрахлорнафталин	5.50	5.19
1,2,5,6-Тетрахлорнафталин	5.60	5.23
1,3,5,8-Тетрахлорнафталин	5.62	5.21
1,2,5,8-Тетрахлорнафталин	5.63	5.25
1,2,3,5-Тетрахлорнафталин	5.66	5.29
1,2,3,7-Тетрахлорнафталин	5.69	5.38
1,2,4,8-Тетрахлорнафталин	5.70	5.33
1,2,6,7-Тетрахлорнафталин	5.71	5.40
1,2,6,8-Тетрахлорнафталин	5.72	5.41
1,2,4,5-Тетрахлорнафталин	5.72	5.29
1,4,5,8-Тетрахлорнафталин	5.73	5.24
1,2,3,4-Тетрахлорнафталин	5.83	5.34
1,2,3,8-Тетрахлорнафталин	5.91	5.48
1,2,7,8-Тетрахлорнафталин	6.07	5.63

По сравнению с константами Генри, теплоты адсорбции менее чувствительны к изменениям в ААП, однако, более строго соответствуя атом-атомному приближению, являются важным критерием при оценке надежности экспериментальных и расчетных данных.

Таблица 19

Сопоставление значений константы Генри $\ln K_1$ ($\text{см}^3 \text{ м}^{-2}$) для адсорбции на ГТС пента-, гекса-, гепта- и октахлорнафталинов, при 575 К, рассчитанных без введения поправок – 1 и с учетом поправок на орто- и орто-орто-эффекты – 2

Молекула	$\ln K_1$ ($\text{см}^3 \text{ м}^{-2}$)	
	1	2
1,2,3,7,8-Пентахлорнафталин	7.37	6.87
1,2,3,4,5-Пентахлорнафталин	7.35	6.73
1,2,4,5,8-Пентахлорнафталин	7.20	6.65
1,2,3,5,8-Пентахлорнафталин	7.16	6.66
1,2,4,5,6-Пентахлорнафталин	7.15	6.65
1,2,4,7,8-Пентахлорнафталин	7.13	6.63
1,2,3,5,6-Пентахлорнафталин	7.10	6.60
1,2,3,4,6-Пентахлорнафталин	7.08	6.59
1,2,3,6,8-Пентахлорнафталин	7.07	6.63
1,2,3,6,7-Пентахлорнафталин	7.05	6.61
1,2,4,5,6-Пентахлорнафталин	7.02	6.65
1,2,4,5,7-Пентахлорнафталин	7.01	6.57
1,2,3,5,7-Пентахлорнафталин	6.99	6.61
1,2,4,6,7-Пентахлорнафталин	6.98	6.98
1,2,3,4,5,8-Гексахлорнафталин	8.84	8.10
1,2,3,4,5,6-Гексахлорнафталин	8.78	8.09
1,2,3,6,7,8-Гексахлорнафталин	8.73	8.10
1,2,4,5,6,8-Гексахлорнафталин	8.71	8.08
1,2,4,5,7,8-Гексахлорнафталин	8.70	8.07
1,2,4,6,7,8-Гексахлорнафталин	8.67	8.10
1,2,3,4,5,7-Гексахлорнафталин	8.67	8.04
1,2,3,5,6,8-Гексахлорнафталин	8.66	8.03
1,2,3,5,6,7-Гексахлорнафталин	8.63	8.00
1,2,3,4,6,7-Гексахлорнафталин	8.62	7.99
1,2,3,4,5,6,8-Гептахлорнафталин	10.36	9.54
1,2,3,4,5,6,7-Гептахлорнафталин	10.32	9.49
Октахлорнафталин	12.01	11.00

В таблице 20 приведены экспериментальные и расчетные данные для дихлорнафталинов, полученные в [24] и в настоящей работе. Из таблицы видно, что различия в рассчитанных значениях теплот адсорбции

не превышают ошибки опыта. Введение поправок на орто-эффекты весьма незначительно снижает величины теплот адсорбции. Из сопоставления результатов расчета, полученных в [24] и в настоящей работе, с экспериментальными данными, позволяет утверждать, что значения теплот адсорбции, определенные экспериментально, существенно, на 10-12 кДж моль⁻¹, занижены. Несколько выпадает из общего ряда значение теплоты адсорбции для 1,8-дихлорнафталина, меньше, на 3-4 кДж моль⁻¹, отличающееся от расчетного. В данном случае можно утверждать, что неверен именно эксперимент, поскольку расчеты, выполненные разными авторами, в [24] и в настоящей работе с использованием различных ААП, с введением и без введения разных поправок в параметры этих потенциалов позволяют получить близкие значения теплот адсорбции.

Таблица 20

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений теплоты адсорбции q_1 кДж моль⁻¹ для адсорбции на ГТС дихлорнафталинов при 575 К, полученных в [24] – I и в настоящей работе – II

Молекула	q_1			
	I		II	
	эксп.*	расчет	расчет	
			1	2
1,4-Дихлорнафталин	68	78.5	77.3	76.9
1,3-Дихлорнафталин	–	78.8	77.7	77.6
1,5-Дихлорнафталин	68	78.4	76.9	76.4
1,6-Дихлорнафталин	–	78.5	77.3	77.2
2,7-Дихлорнафталин	68	78.7	77.7	77.7
1,7-Дихлорнафталин	–	79.1	78.1	78.1
2,6-Дихлорнафталин	–	78.5	77.3	77.3
2,3-Дихлорнафталин	66	79.1	78.1	77.7
1,2-Дихлорнафталин	67	79.2	78.5	77.3
1,8-Дихлорнафталин	73	79.2	78.5	77.7 (77.3) ³

1 – расчет выполнен с использованием известного ААП,

2 – в ААП внесены поправки, учитывающие орто- и орто-орто-взаимодействие атомов хлора;

3 – расчет выполнен учитывая специфическое орто-взаимодействие атомов хлора в положениях 1 и 8.

* Погрешность эксперимента составляет ± 1 кДж моль⁻¹.

Для других полихлорнафталинов различия в теплотах адсорбции изомеров также невелики, поэтому в таблице 21 приведены только диапазоны изменения величин для каждой гомологической группы. Из таблицы 21 видно, что с ростом степени замещения закономерно увеличивается различие в значениях теплот адсорбции, рассчитанных с учетом и без учета поправок на орто-эффекты.

Таблица 21

Сопоставление диапазонов изменения значений теплот адсорбции q_1 (кДж моль⁻¹) для адсорбции на ГТС хлорнафталинов, при 575 К, рассчитанных без введения поправок – 1 и с учетом поправок на орто- и орто-орто-эффекты – 2

Гомологическая группа	q_1	
	1	2
Монохлорнафталины	69.7	69.6-69.7
Дихлорнафталины	76.9-78.5	76.9-77.7
Трихлорнафталины	86.5-87.4	85.3-85.7
Тетрахлорнафталины	94.5-94.9	93.2-93.7
Пентахлорнафталины	103.3-104.2	100.8-101.0
Гексахлорнафталины	112.1-112.5	108.8-109.0
Гептахлорнафталин	121.0-121.2	117.0-117.1
Октахлорнафталин	132.0	124.5

Таким образом, в результате работы определены поправки в ААП, учитывающие различия в положении заместителя, атома хлора, в молекуле нафталина. На примере моно- и дихлорнафталинов показана применимость этих поправок для предсказания порядка выхода изомеров из колонны с ГТС и расчетов величин констант Генри и теплот адсорбции для всех изомерных полихлорнафталинов. Полученные данные могут быть использованы для расчетов термодинамических характеристик адсорбции молекул других классов, имеющих подобный структурный фрагмент, и для оценки возможности разделения конкретных смесей хлорнафталинов на колонках с непористыми углеродными сорбентами типа ГТС.

IV.1.4. Полихлордibenзодиоксины

Полихлорированные дибензодиоксины (ПХДД) являются самыми токсичными техногенными загрязнителями окружающей среды известными к настоящему времени [56, 57]. Эти соединения представляют собой смесь конгенов, т. е. групп изомеров разной степени замещения. Общее количество конгенов – 75, а их распределение по степени замещения представлено в таблице 22.

Таблица 22

Количество изомеров хлорированных дибензодиоксинов разной степени замещения

Степень замещения	Количество изомеров
Монохлордibenзодиоксины	2
Дихлордibenзодиоксины	10
Трихлордibenзодиоксины	14
Тетрахлордibenзодиоксины	22
Пентахлордibenзодиоксины	14
Гексахлордibenзодиоксины	10
Гептахлордibenзодиоксины	2
Октахлордibenзодиоксины	1
Общее количество	75

Наиболее токсичным изомером считается 2,3,7,8 – тетрахлордibenзодиоксин (ТХДД), токсичность которого обычно принимают за 1. Токсичность других изомеров меньше, их коэффициент токсичности колеблется в диапазоне от 0.0001 до 0.5 от значения, принятого для ТХДД в зависимости от системы оценки токсичности. Создано и успешно используется несколько таких систем, основанных на коэффициентах токсичности и вычисленных с их помощью диоксиновых эквивалентов (ДЭ). Предельно допустимые уровни диоксинов, принятые в разных странах, составляют 0.02 - 2 пг/м³ для атмосферного воздуха, 0.01- 20 пг/л для воды и 5 -10 нг/кг для почв. Для сравнения, аналогичные характеристики «обычных» загрязнителей окружающей среды составляют мг/м³, мг/л и мг/кг, т.е. на 6 - 9 порядков выше. Острая токсичность ПХДД сопоставима с токсичностью антихолинэ-

стеразных отравляющих веществ типа табун, зарин, зоман, VX – газы. Токсичность ПХДД настолько высока, что работа с ними требует таких же мер предосторожности, что и с боевыми отравляющими веществами. В связи с этим априорное определение свойств, в частности, адсорбционной способности ПХДД, представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Молекулярно-статистические расчеты выполнены как описано в разделах II -III. Геометрические параметры молекул взяты из работ [42], где определялись рентгенографическим или квантово-механическим методами, либо получали путем комбинации фрагментов для молекул с известной структурой. При расчетах ТХА хлорированных диоксинов использованы изоструктурные фрагменты (ИФ) на основе 1,2-ди- и 1,2,3-трихлорбензолов. Из рисунка 3. видно, что их применение вполне оправдано, что подтверждается данными электронографических исследований и квантово-химических расчетов.

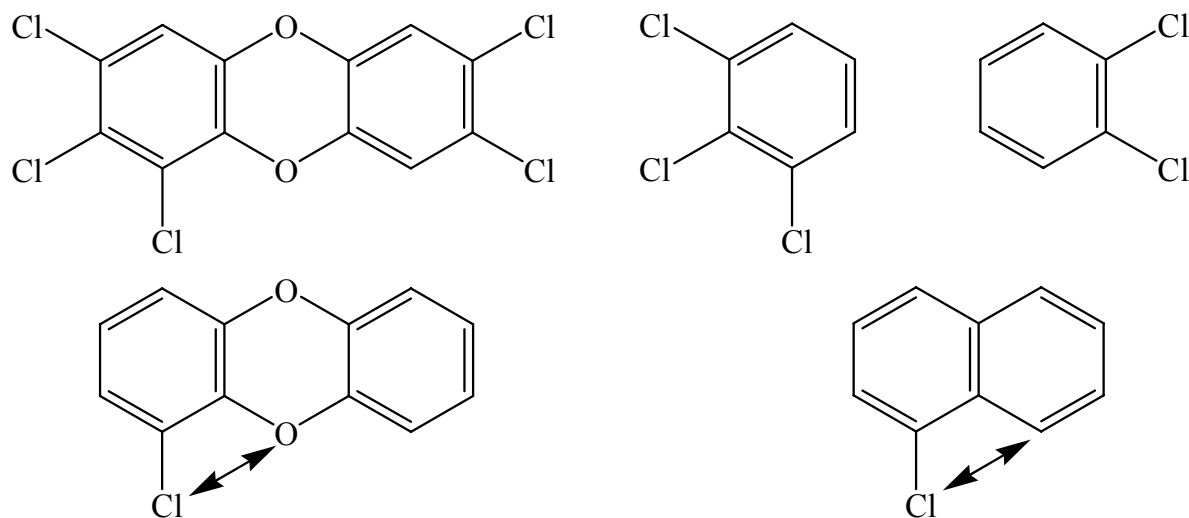


Рис 3. Изоструктурные фрагменты, которые могут быть использованы для уточнения параметров ААП при расчете ТХА хлордиоксинов

Определение основных ТХА для ряда ПХДД

Для оценки возможности разделения смеси ПХДД на группы изомеров, проведены молекулярно-статистические расчеты ТХА для отдельных представителей каждой группы изомеров. Полученные результаты приведены в таблице 23. Из этих данных видно, что разли-

чия в значениях ТХА между группами изомеров очень велико и можно утверждать, что разделение смеси ПХДД на группы изомеров достижимо на набивной колонне с ГТС и даже на препаративной колонне с углеродным сорбентом.

Таблица 23

Значения констант Генри ($\ln K_1$, $\text{см}^3/\text{м}^2$) для некоторых хлордиоксинов при 500 К, рассчитанные традиционным способом – 1 и методом ИФ – 2

Молекула	$\ln K_1$	
	1	2
2-Хлордибензодиоксин	7.62	7.62
2,3-Дихлордибензодиоксин	9.15	9.02
2,3,7-Трихлордибензодиоксин	10.67	10.50
2,3,7,8-Тетрахлордибензодиоксин	12.41	12.11
1,2,3,7,8-Пентахлордибензодиоксин	13.95	13.52
1,2,3,4,7,8-Гексахлордибензодиоксин	15.75	15.18
1,2,3,4, 6,7,8-Гептахлордибензодиоксин	17.61	16.97
1,2,3,4,5,6,7,8-Октахлордибензодиоксин	19.50	18.76

Для оценки возможности хроматографического разделения отдельных изомеров выбрана группа тетрахлорзамещенных молекул, поскольку именно среди этих изомеров содержится наиболее токсичный 2,3,7,8 – тетрахлордибензодиоксин. Как видно из таблицы 22, общее число тетразамещенных изомеров составляет 22, среди которых в одном изомере присутствуют четыре атома хлора в орто-орто-положении (1,2,3,4-тетрахлордибензодиоксин). Теоретически можно предположить, что ААП таких атомов отличаются от ААП для двух и трех орто-расположенных атомов, однако данные по теоретическому и экспериментальному исследованию ТХА хлорбензолов (раздел IV.1.2.), позволяют утверждать, что эти различия не превышают ошибки опыта. Кроме того, в группе тетрахлорзамещенных изомеров, только один изомер содержит нестандартный изоструктурный фрагмент с четырьмя орто-расположенными атомами хлора, поэтому расчеты для этого соединения проводили, опираясь на параметры ААП, уточненные с помощью изоструктурного фрагмента на основе 1,2,3-

трихлорбензола. Как видно из таблицы V.1.4.1, общее число тетразамещенных изомеров составляет 22, среди которых в пяти изомерах присутствуют четыре атома хлора в орто-положении, в четырех три, в девяти два и четыре не содержат орто-расположенных атомов.

Результаты, полученные для всех тетрахлорзамещенных изомеров, представлены в таблице 24 в сравнении с результатами расчетов, выполненных с ААП, полученными традиционным методом [13].

Таблица 24

Значения констант Генри ($\ln K_1$, $\text{см}^3/\text{м}^2$) для изомерных тетрахлордиоксинов при 500 К, рассчитанные традиционным способом – 1 и методом ИФ –2.

Положение заместителей	$\ln K_1$		Положение заместителей	$\ln K_1$	
	1	2		1	2
1368	12.20	12.20	1237	12.43	12.13*
1369	12.26	12.26	1267	12.49	12.19
1478	12.26	12.11	1249	12.53	12.37
1379	12.28	12.28	1246	12.53	12.38
1378	12.30	12.15	1236	12.53	12.24*
1248	12.33	12.17	1238	12.63	12.33*
1469	12.33	12.33	1279	12.64	12.49
1268	12.33	12.18	1278	12.66	12.36
1247	12.34	12.19	1234	12.80	12.36*
1269	12.40	12.25	1239	12.82	12.52*
2378	12.41	12.11	1289	13.03	12.72

* – для молекул изомеров, помеченных звездочками, дополнительно проведены расчеты с помощью введения поправок на орто-орто-эффект, но, поскольку различия с данными, полученными методом ИФ не превышает 0.01 в величинах $\ln K_1$, эти значения не приведены в таблице в виде отдельной колонки.

Из сопоставления полученных данных следует, что метод структурных фрагментов позволяет существенно уточнить рассчитанные значения констант Генри для ряда орто-замещенных изомеров. Видно, что расчеты, выполненные с помощью поправок, определенных методом ИФ, дают порядок выхода изомеров из колонны с

ГТС, отличающийся от полученного с помощью традиционных расчетов. Как и в случае с хлорбензолами и хлорнафталинами введение поправок на орто-эффекты, т.е. учет изменения параметров ААП для орто-расположенных атомов, приводит к уменьшению абсолютных значений констант Генри. Поскольку такой эффект наблюдается для всех изомеров, содержащих орто-расположенные атомы, можно утверждать, что именно орто-эффект оказывает существенное влияние на удерживание исследованных изомеров. Предполагаемый на основании проведенных расчетов порядок выхода изомерных ТХДД из колонны с ГТС представлен на рис 4.

IV.1.5. Бромбензолы

Введение

Бромбензолы – группа гомологов и изомеров физико-химическими характеристиками которых во многом подобны хлорбензолам. Целью настоящего исследования некоторых из этих соединений было сопоставление их адсорбционных свойств со свойствами хлорбензолов и проверка переносимости основных закономерностей расчета ТХА для изомеров, полученных на примере хлорбензолов. Представляло интерес и определение ТХА с помощью уточненных методом ИФ ААП для всех изомеров из данной группы, поскольку ряд бромбензолов используется в промышленности в качестве полупродуктов органического синтеза и антипиренов. В связи с этим адсорбционные свойства этих соединений необходимо знать при концентрировании и анализе в промышленных смесях и объектах окружающей среды. Экспериментальные значения ТХА некоторых бромбензолов представляют интерес для использования в качестве изоструктурных фрагментов при расчетах величин удерживания более сложных бромсодержащих соединений типа полибромдифенилов, полибромдидензодиоксинов и фуранов, их серусодержащих аналогов и смешанных хлорбромпроизводных указанных соединений. Расчеты ТХА для таких соединений очень важны, поскольку многие из них обладают высокой токсично-

стью, а количество изомеров так велико, что их идентификация в смеси с помощью стандартов практически невозможна.

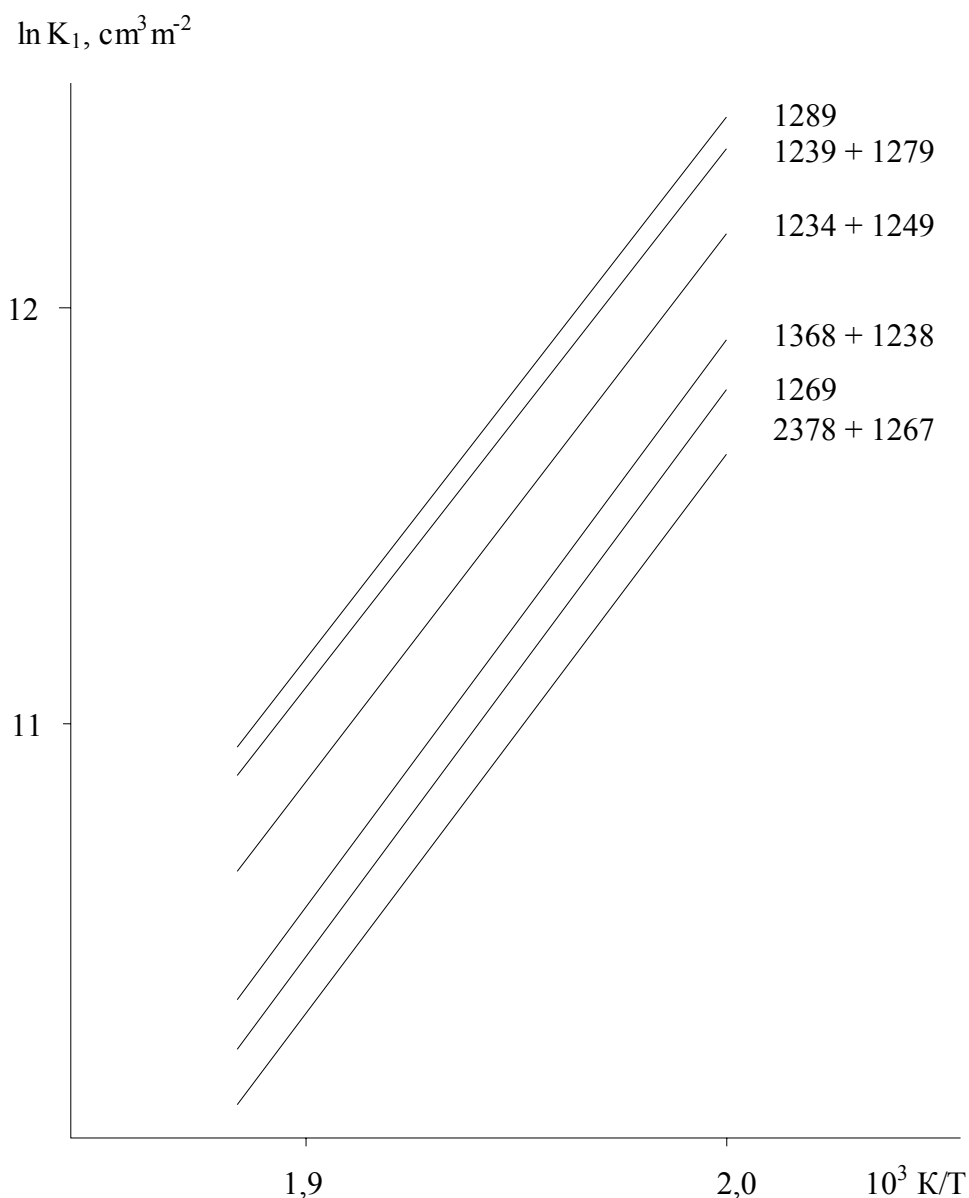


Рис 4. Зависимости $\ln K_1$ от обратной температуры для некоторых хлордиоксинов

Экспериментальное определение и теоретический расчет основных ТХА бромбензолов на ГТС

Результаты газохроматографического определения ТХА приведены в таблице 25. Используемый для расчетов ААП межмолекулярного взаимодействия атома брома с углеродом графита выбран в форме Бакингема-Корнера, как и в работе [14]. Исходные данные, необходимые для расчетов параметров ААП, исключая равновесное

расстояние, взяты из справочника [35, 58]. Геометрические параметры молекул взяты из электронографических данных [59], либо определены путем комбинирования известных параметров для других молекул этой группы. При расчетах предполагали, что все изомеры бромбензола имеют плоскую структуру. Уточнение полученных ААП проводилось путем введения поправочного множителя β , определяемого путем сопоставления экспериментальных и расчетных данных для 1,4-дибромбензола (опорная молекула) [14]. Для выбора оптимального равновесного расстояния при взаимодействии атомов углерод графита – бром в бромбензолах варьировали значение равновесного расстояния. Для того, чтобы учесть возможные различия параметров ААП для атомов брома, находящихся в орто-положениях друг к другу, при расчетах потенциала вводили дополнительные поправки, используя в качестве опорной молекулы 1,2-дибромбензол. Для уточнения ААП для атома брома, находящегося между двумя соседними атомами брома, то есть в орто-орто-положении, вводили дополнительную поправку. Полученные экспериментальные результаты приведены в таблице 25.

Таблица 25

Температурный интервал T в градусах К, в котором проводились измерения, коэффициенты A и B корреляционного уравнения (11), значения константы Генри K_1 ($\text{см}^3/\text{м}^2$), при $T = 473$ К и величины дифференциальных теплот q_1 , (кДж/моль) для адсорбции бромбензолов на ГТС

Молекула	T	A	B	K_1 ,	q_1
Бромбензол	400-475	-11.9 ± 0.2	5.7 ± 0.1	1.16	47
1,3-Дибромбензол	450-530	-12.7 ± 0.1	6.9 ± 0.1	6.67	58
1,2-Дибромбензол	450-530	-12.8 ± 0.1	7.0 ± 0.1	7.14	58
1,4-Дибромбензол	450-530	-12.6 ± 0.1	6.9 ± 0.1	7.85	58
1,3,5-Трибромбензол	480-570	-13.4 ± 0.2	8.1 ± 0.1	40.60	67
1,2,4-Трибромбензол	480-570	-13.3 ± 0.2	8.2 ± 0.1	52.00	68
1,2-Хлорбромбензол	450-530	-12.9 ± 0.1	6.8 ± 0.1	4.57	57

Из таблицы видно, что в исследованном интервале температур для гомологов наблюдается сохранение аддитивного вклада атома

брома в теплоту адсорбции и константу Генри, однако, наблюдаемые различия в удерживании изомеров превышают ошибку опыта, что позволяет оценить влияние орто-эффекта на адсорбцию, как в случае хлорбензолов.

Выбор равновесного расстояния

В литературе отсутствуют надежные значения равновесного расстояния r_0 межмолекулярного взаимодействия атомов Br и C в разных валентных состояниях, поэтому при определении параметров ААП для взаимодействия атома брома в бромбензолах с атомом углерода ГТС проведено варьирование этого расстояния в диапазоне от 0.3 до 0.45 нм. В этом интервале для некоторых фиксированных значений r_0 (0.30, 0.34, 0.36, 0.38, 0.40, 0.42, 0.44, 0.45) были рассчитаны параметры В и определены потенциалы, соответствующие каждому значению равновесного расстояния. Полученные потенциалы уточняли, используя экспериментальные значения константы Генри для 1,4-дибромбензола, как описано в Экспериментальной части, варьируя соответствующие значения поправочного множителя β . Далее рассчитывали среднеквадратичное отклонение δ экспериментальных значений константы Генри для адсорбции 1,4-дибромбензола от рассчитанных с помощью потенциалов с разными r_0 по уравнению:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_1^n \left[\left(\ln K_{1_{\text{эксп}}} (T_i) - \ln K_{1_{\text{расчет}}} (T_i) \right) \right]^2}, \quad (22)$$

где n – число экспериментальных значений K_1 . Рассчитанные значения константы Генри для нескольких температур аппроксимировались уравнением:

$$\ln K_1 = A + B/T + C \ln T. \quad (23)$$

На основании полученной зависимости δ от r_0 , выбран диапазон варьирования равновесного расстояния, в котором значение δ , полученное для рассчитанных величин константы Генри, сопоставимо с экспериментальной погрешностью, приведенной в таблице 26, первая строка. Видно, что этот диапазон уже, чем исходно выбранный для

расчетов, однако он лучше соответствует качественным закономерностям, наблюдаемым для ван-дер-Ваальсовых радиусов [60-62].

Таблица 26

Среднеквадратичные отклонения экспериментальных значений K_1 от рассчитанных при разных значениях r_0, c_{Br} (нм), $\delta_{\text{эксп}}$ и сумма среднеквадратичных отклонений для молекул, не содержащих орто-расположенных атомов.

Адсорбат	Значения δ при r_0					$\delta_{\text{эксп.}}$
	0.36	0.38	0.40	0.42	0.44	
1,4-Дибромбензол	0.015	0.012	0.015	0.028	0.042	0.010
Бромбензол	0.081	0.105	0.031	0.122	0.271	0.010
1,3- Дибромбензол	0.060	0.040	0.011	0.141	0.314	0.007
1,3,5- Трибромбензол	0.336	0.142	0.032	0.172	0.331	0.007
$\Sigma\delta$	0.492	0.299	0.089	0.463	0.958	0.034
1,2- Дибромбензол	0.021	0.023	0.142	0.433	0.781	0.007
1,2,4- Трибромбензол	0.222	0.141	0.143	0.185	0.188	0.005

В этом диапазоне изменения равновесного расстояния, опираясь на значения поправочного множителя, уточненного для 1,4 дибромбензола, рассчитаны значения константы Генри для других бромбензолов и определены величины δ по уравнению (22). Полученные значения представлены в таблице 26, где для сравнения приведены среднеквадратичные отклонения $\delta_{\text{эксп}}$ экспериментальных значений K_1 от соответствующих рассчитанных по (22). Как видно, $\Sigma\delta$ для всех рассмотренных бромбензолов, не содержащих атомов Вг в орто-положениях, имеет минимум при $r_0, c_{Br} = 0.40$. Вместе с тем для бромбензолов, содержащих атомы Вг в орто положениях, значения δ_{min} получаются или при нереально низком значении $r_0, c_{Br} = 0.36$ нм (для 1,2 дибромбензола) или значение δ_{min} получается значительно больше значения $\delta_{\text{эксп}}$ (для 1,2,4 трибромбензола).

$$\varphi_{Br \dots C(ГТС)} = -4.56 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 6.67 \cdot 10^{-6} r^{-8} + 8.34 \cdot 10^5 \exp(-35.7r), \quad (23)$$

где r выражено в нм, а φ – в кДж/моль.

На рисунке 5 для всех бромбензолов значения K_1 , рассчитанные при использовании потенциала (23) и предположении плоской структуры молекул, сопоставлены с соответствующими экспериментальными значениями. Как видно из рисунка, для всех бромбензолов, не содержащих атомов Вг в орто-положении, расчетные и опытные значения K_1 совпадают. Для этих соединений среднеквадратичные отклонения δ меньше 0.04 (таблица 26, $r_0 = 0.40$). Вместе с тем, для 1,2-ди- и 1,2,4-трибромбензолов, рисунок 6, расчетные значения K_1 лежат заметно выше соответствующих опытных значений. Для этих соединений $\delta = 0.14$ (Таблица 26, $r_0 = 0.40$). Близость значения δ для разных соединений указывает на то, что данное равновесное расстояние наилучшим образом описывает адсорбцию исследуемых молекул.

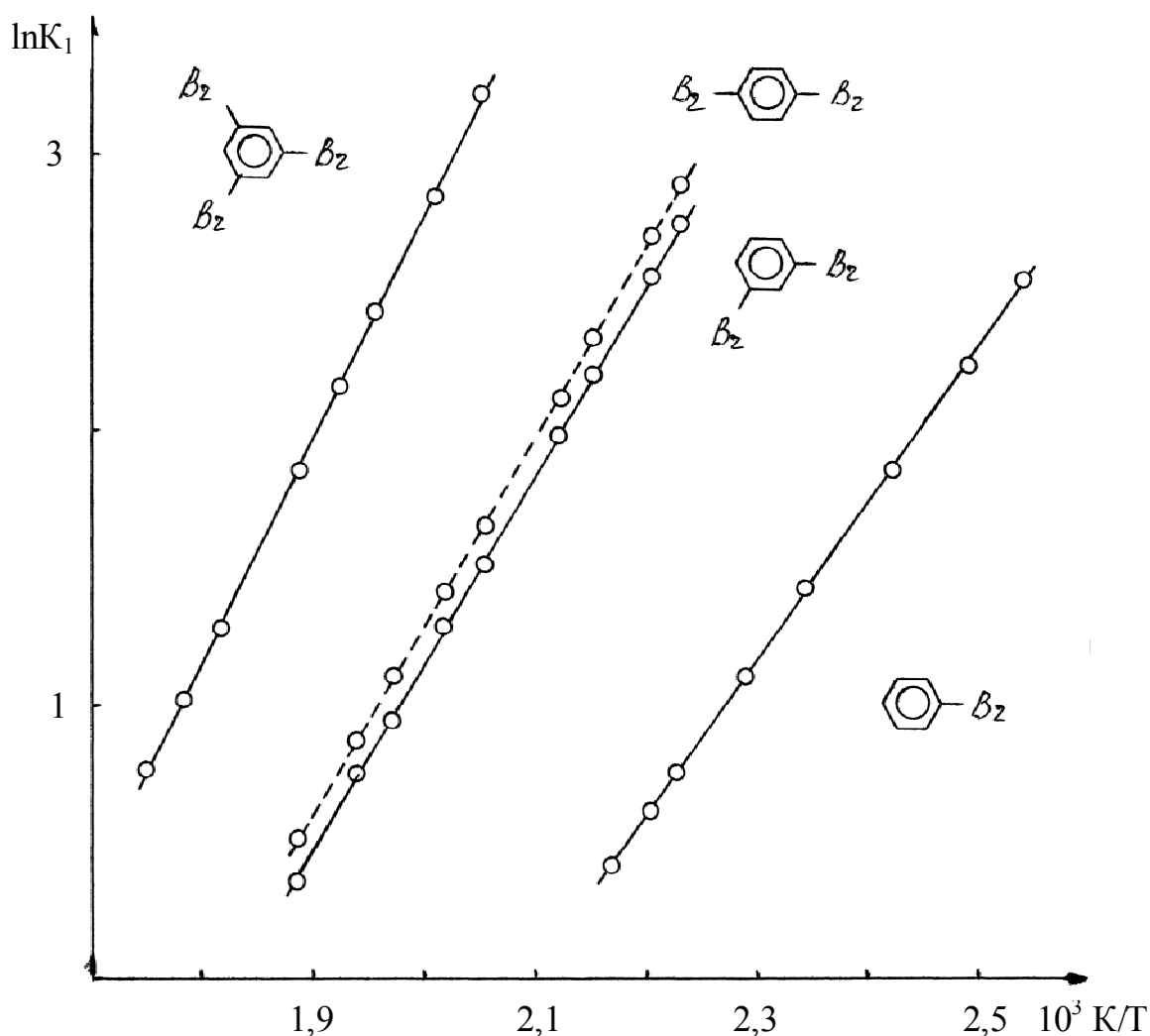


Рис. 5. Зависимость $\ln K_1$ от обратной температуры для бромбензолов

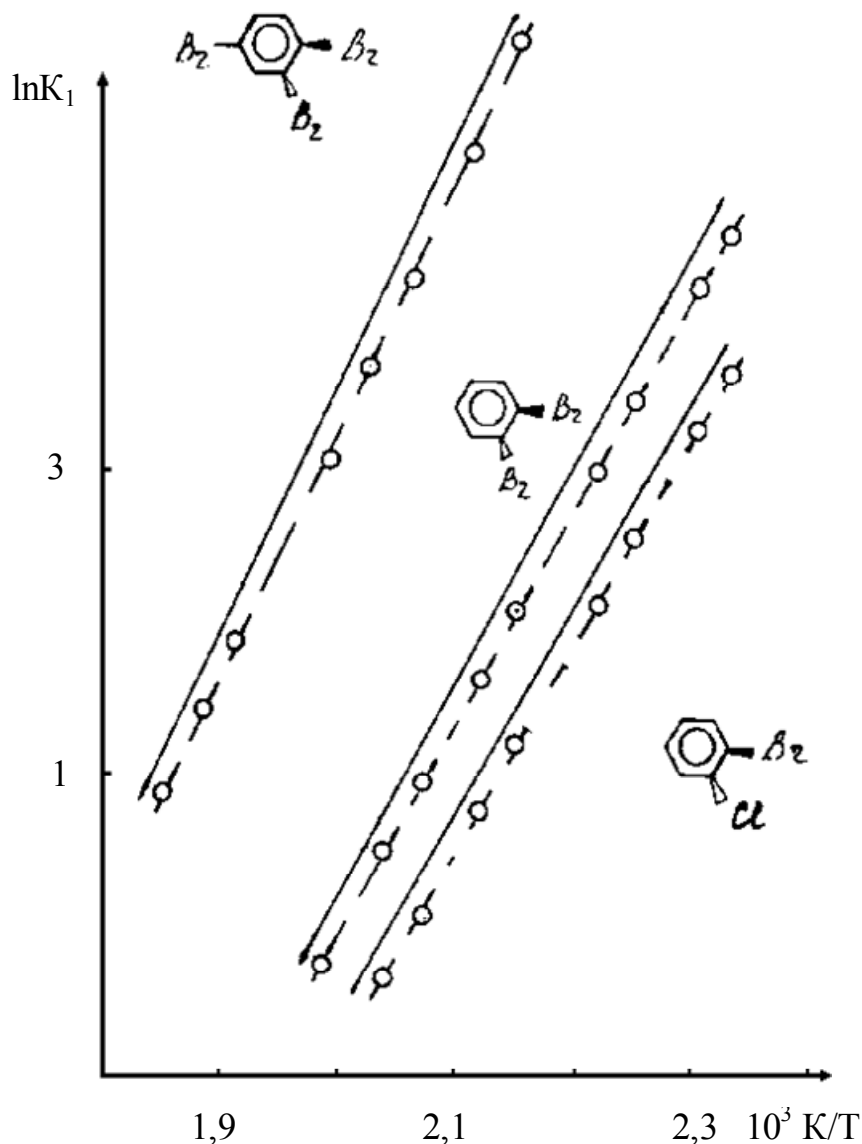


Рис. 6. Рассчитанные (кривые) и опытные (точки) значения $\ln K_1$ для адсорбции бромбензолов на ГТС. Пунктирные кривые получены при введении поправок в ААП методом ИФ с использованием потенциала (23), умноженного на фактор 0,98. Сплошные кривые – с помощью потенциала(23). Во всех случаях молекулы предполагались плоскими

Молекулярно-статистические расчеты ТХА бромбензолов, выполненные с помощью разных методов введения поправок на орто-эффект

Предполагая, что различие в адсорбции изомерных бромбензолов, как и в случае с хлорбензолами, обусловлено орто-эффектом, для согласования эксперимента и расчета необходимо введение поправок на орто-эффекты либо использование метода изоструктурных фраг-

ментов. Сопоставление результатов расчетов, выполненных разными методами, представлено в таблице 27.

Таблица 27

Сопоставление рассчитанных значений констант Генри $\ln K_1$ ($\text{см}^3/\text{м}^2$) при 475 К для адсорбции бромбензолов на ГТС, полученных без введения поправок – I, с введением поправок на орто- и орто-орто-эффекты – II и методом ИФ – III

Молекула	I	II	III
Бромбензол	0.01	0.01	0.01
1,3- Дибромбензол	1,87	1,87	1,87
1,2- Дибромбензол	2.05	1.90	1.90
1,4- Дибромбензол	1.99	1.99	1.99
1,3,5- Трибромбензол	3.59	3.59	3.59
1,2,4- Трибромбензол	3.96	3.81	3.81
1,2,3- Трибромбензол	4.23	3.99	3.99
1,2,3,5- Тетрабромбензол	6.08	5.84	5.79
1,2,4,5- Тетрабромбензол	6.14	5.80	5.80
1,2,3,4- Тетрабромбензол	6.38	6.06	6.04
Пентабромбензол	8.59	8.19	8.17
Гексабромбензол	11.11	10.62	10.60

Из таблицы видно, что наилучшее согласие эксперимента и расчета получается при использовании в качестве ИФ молекулы 1,2-дибромбензола. Поскольку экспериментальные данные для адсорбции 1,2,3-трибромбензола отсутствуют, для введения поправок на орто-орто-эффект использован порядок выхода изомеров из колонны с ГТС, предполагая, что он будет аналогичен порядку выхода изомерных хлорбензолов. Такое предположение кажется достаточно обоснованным, поскольку адсорбция смешанного орто-хлорбромбензола хорошо описывается на основании поправок на орто-эффект, введенных для орто-хлор- и орто-бромбензолов. Качественным объяснением этого явления служит то, что увеличение ван-дер-Ваальсового радиуса атома брома компенсируется увеличением длины связи углерод бензольного кольца – бром, поэтому изменение в поляризуемости орто-расположенных атомов, вызывающее орто-эффект, будет таким же, как и для со ответствующих 1,2-дихлор- и 1,2-дибромбензолов.

IV.1.6. Хлордibenзофураны и дibenзотиофены

Полихлордibenзофураны (ПХДФ) и полихлордibenзотиофены (ПХДТ) оказались в центре внимания аналитиков и токсикологов, когда обнаружилась их токсичность, сопоставимая с токсичностью ПХДД. Аналитические проблемы, связанные с определением ПХДФ и ПХДТ, во многом сходны с проблемами, возникающими при исследовании ПХДД: это и большое количество изомеров в каждой группе, и низкие ПДК, и высокая стоимость стандартов, в том числе изотоп-замещенных. В связи с этим, для анализа соединений этого класса весьма важно иметь методики анализа, позволяющие рассчитывать ТХА и идентифицировать изомеры в их сложных смесях, на основании полуэмпирической теории адсорбции в сочетании с данными хромато-масс-спектрометрии. Представляет интерес и сравнение адсорбционных свойств кислород и серусодержащих соединений, поскольку различия в Ван-дер-Ваальсовых радиусах кислорода и серы может оказывать существенное влияние на адсорбцию соединений с близкой структурой. Возможно, например, возникновение орто-эффекта для соседних атомов хлора и серы (рис. 7). В настоящем разделе сделана попытка учесть такой эффект путем введение поправок в ААП с помощью метода ИФ. Общее количество изомеров разной степени замещения для исследуемых конгенов приведено в таблице 28 только для ПХДФ, поскольку для ПХДТ их столько же.

Таблица 28

Количество изомеров хлорированных дibenзофуранов разной степени замещения

Степень замещения	Количество изомеров
Монохлордibenзофураны	4
Дихлордibenзофураны	16
Трихлордibenзофураны	28
Тетрахлордibenзофураны	38
Пентахлордibenзофураны	28
Гексахлордibenзофураны	16
Гептахлордibenзофураны	4
Октахлордibenзофураны	1
Общее количество	135

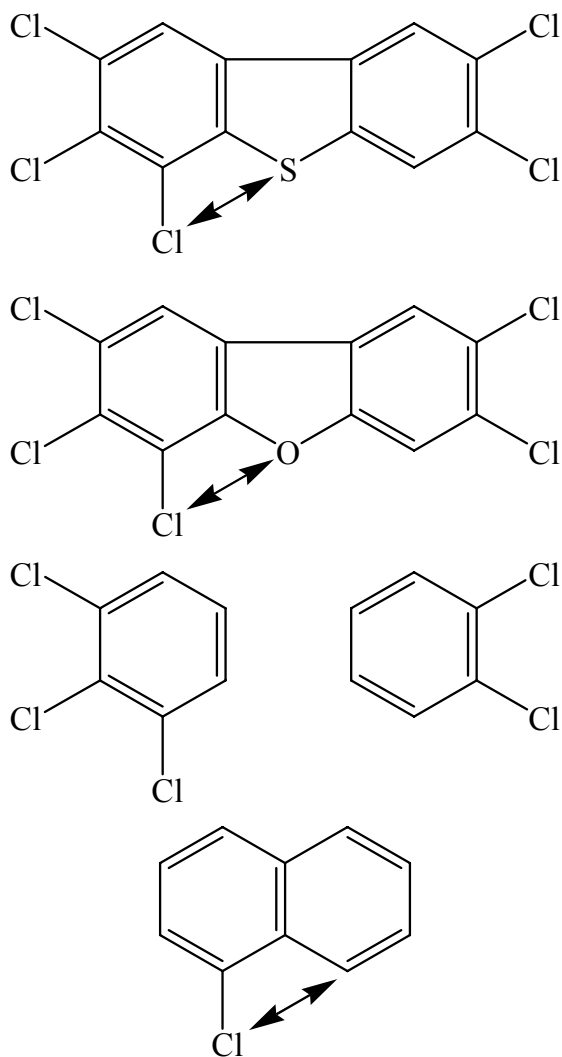


Рис.7. Изоструктурные фрагменты, использованные для расчётов полихлордибензотиофенов и полихлордибензофуранов

При расчетах ТХА хлорированных дибензофуранов использованы изоструктурные фрагменты (ИФ) на основе 1,2-ди- и 1,2,3-трихлорбензолов. Из рисунка 7 видно, что их применение вполне оправдано. Полученные для некоторых изомеров результаты представлены в таблице 29 в сравнении с результатами расчетов, выполненных с ААП, полученными традиционным методом [13]. Различия в удерживании гомологов весьма велико, рис. 8, поэтому эти соединения можно разделять на группы на препаративной колонке с углеродным сорбентом.

Таблица 29

Значения констант Генри ($\ln K_1$) для некоторых изомерных тетрахлордибензофуранов (ТХДФ) и тетрахлордибензотиофенов (ТХДТ) при 500 К, рассчитанные традиционным способом – 1 и методом ИФ – 2.

Положение заместителей	$\ln K_1$			
	ТХДФ		ТХДТ	
	1	2	1	2
2369	11.39	11.16	12.85	12.55
1469	11.47	11.32	12.93	12.63
2378	11.56	11.27	12.92	12.62
1234	11.88	11.37	13.27	12.69

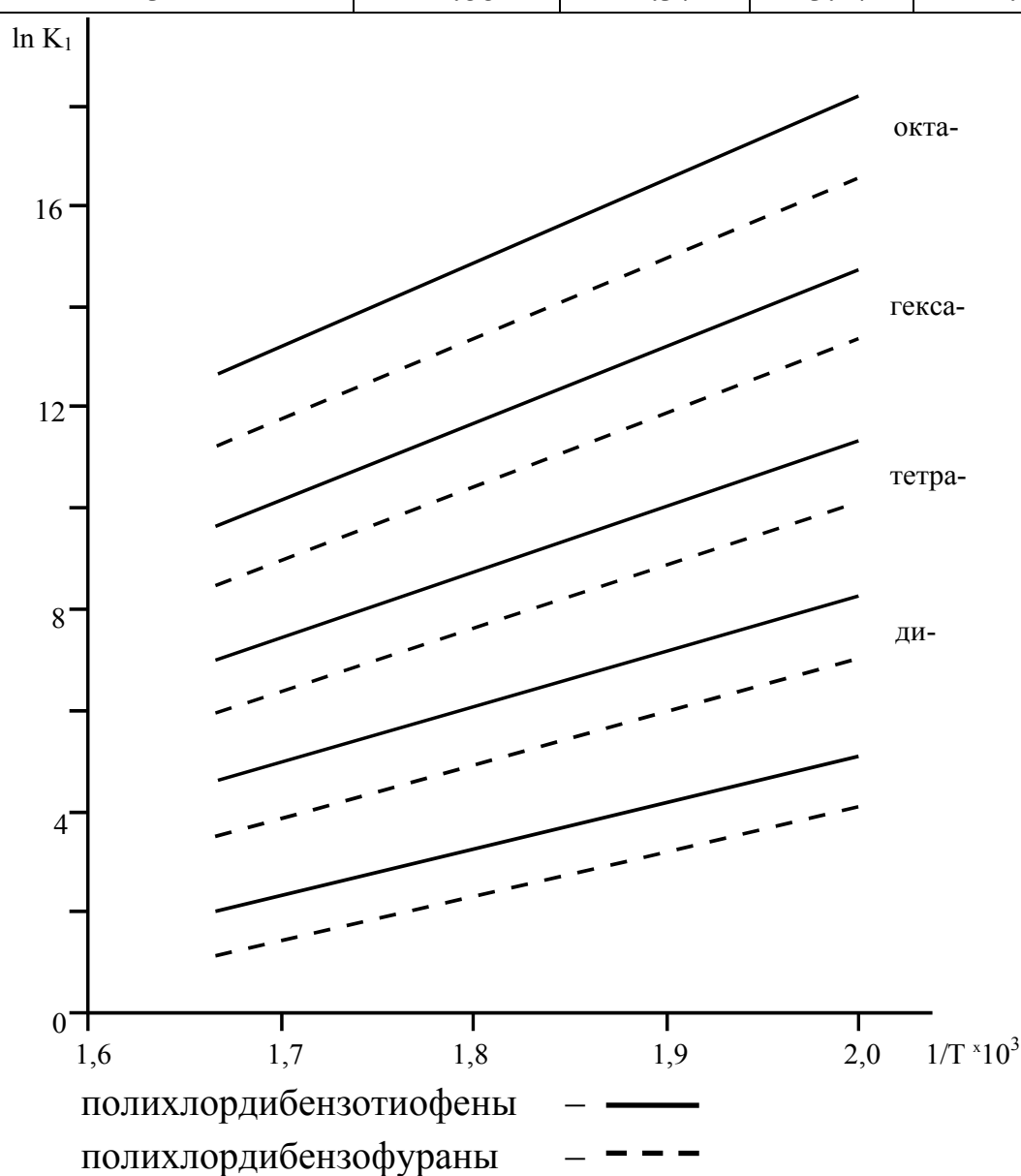


Рис.8. Зависимость $\ln K_1$ от $1/T$ для некоторых гомологов ряда полихлордибензотиофенов и полихлордибензофуранов

Из сопоставления полученных данных следует, что метод изо-структурных фрагментов позволяет существенно уточнить рассчитанные значения констант Генри для ряда изомеров.

Смешанные хлор-, бромпроизводные дибензофурана, дибензодиоксина и их серусодержащие аналоги

Смешанные полихлор-, полибромдибензофураны (ПХБДФ), диоксины (ПХБДД), их серусодержащие аналоги: полихлор-, полибромдибензотиофены (ПХБДТ) тиаантрены (ПХБТА) и ксантены (ПХБК) – структурные аналоги диоксинов. Все эти соединения могут образовываться при переработке и уничтожении промышленных отходов, в качестве побочных продуктов галогенорганических производств, при сжигании топлива.

Известна высокая токсичность дисерного аналога 2,3,7,8-ТХДД, и в настоящее время считается, что все диоксиноподобные соединения с фрагментом 2,3,7,8-Hal₄ обладают высокой биологической активностью. Общее количество изомеров и гомологов среди этих классов соединений очень велико, до нескольких тысяч (таблица 30).

Таблица 30

Число изомеров и гомологов в семействах полихлорбромдибензофуранов (ПХБДФ), тиофенов (ПХБДТ), диоксинов (ПХБДД), тиаантронов (ПХБТА) и ксантенов (ПХБК) [63].

Число атомов галогена	Семейства конгенов				
	ПХБДД	ПХБДФ	ПХБТА	ПХБДТ	ПХБК
1	0	0	0	0	0
2	14	28	14	28	28
3	84	168	84	168	168
4	254	496	254	496	496
5	420	840	420	840	840
6	452	880	452	880	880
7	252	504	252	504	504
8	74	134	74	134	134
Общее количество	1550	3050	1550	3050	3050

Среди этих соединений токсичностью обладают изомеры, содержащие фрагмент 2,3,7,8-Hal₄, однако их количество также очень велико, например, среди ПХБДД их 351, а среди ПХБДФ - 667. Очевидно, что для соединений этих классов практически невозможно проведение идентификации в классическом варианте с помощью стандартов. В этом случае наиболее приемлемым методом анализа является использование расчетов величин удерживания в сочетании с результатами ХМС исследования, причём для уточнения параметров ААП должен использоваться метод ИФ.

IV.1.7. Галогенпроизводные адамантана

Адамантан принадлежит к числу соединений, обладающих жесткой, свободной от конформационных превращений геометрической структурой. Каркасная структура адамантана приводит к тому, что даже при наиболее энергетически выгодном положении молекулы на поверхности, часть атомов адамантана оказывается весьма удалена от поверхности адсорбента. Фактически адамантан и его производные являются единственной системой, позволяющей оценить надёжность применения параметров ААП, самого ААП и всей полуэмпирической молекулярно-статистической теории для больших расстояний от поверхности, больших величин равновесного расстояния. В связи с этим, замещенные адамантаны являются хорошей моделью для оценки новых параметров

ААП. Кроме того, для адамантана характерна и неэквивалентность атомов углерода, обусловленная «эффектом клетки», что делает его ещё более интересным объектом для расчетов с использованием полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции.

Несмотря на достигнутые успехи в изучении физико-химических свойств адамантана и его производных, нерешенным остается ряд вопросов, связанных с особенностями геометрического и электронного строения адамантанового каркаса [64]. Эти особенности вполне отчетливо проявляются при хроматографировании производных адамантана и характеризуются заметной разницей в удерживании 1- и 2-

замещенных адамантана, а также хроматографическими свойствами 1-производных, промежуточными между свойствами алициклических и ароматических соединений [65, 66]. В работе [64, 67] высказано предположение о возможной причине наблюдаемых особенностей, являющихся результатом так называемого «эффекта клетки» (рис. 9). Суть этого необычного для предельных циклических систем внутримолекулярного взаимодействия состоит в перекрывании тыльных сторон гибридных орбиталей третичных атомов углерода в каркасе, приводящем к непосредственному контакту валентно несвязанных атомов и увеличению электронной плотности в адамантильном ядре.

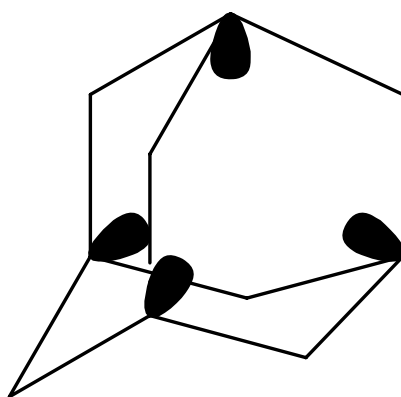


Рис. 9. «Эффект клетки» в молекуле адамантана

В литературе имеются данные, прямо либо косвенно свидетельствующие о возможности подобного внутримолекулярного электронного взаимодействия. Наиболее существенными из них являются следующие:

- повышенная стабильность третичного карбокатиона и, как следствие, различная химическая активность узловых и мостиковых атомов углерода каркаса;
- разница зарядов на третичных (+0.18) и вторичных (-0.09) атомах углерода в адамантане;
- небольшое отклонение значений валентных углов в адамантановом каркасе от идеальных тетраэдрических; отличное от sp^3 -гибридизации валентное состояние узловых атомов углерода;
- необычно высокие значения дипольных моментов (особенно для 1-производных) по сравнению с третбутильными аналогами и др. [64].

В связи с этим представляло интерес провести экспериментальное определение ТХА и хроматографического поведения изомерных производных молекулы адамантана на ГТС и, сопоставляя экспериментальные данные с результатами полуэмпирических молекулярно-статистических расчетов, оценить влияние изменения геометрического и электронного строения этого соединения, возникающего под влиянием «эффекта клетки», на адсорбцию. Ранее [68] проводилось экспериментальное и молекулярно-статистическое определение адсорбции адамантана и диадамантана на ГТС. В этой работе получено удовлетворительное согласие эксперимента и расчета только в высокотемпературной области.

Молекулярно-статистический расчет значений K_1 проводили как описано в разделах II и III. Рассчитанные значения K_1 представлены в таблице 31.

Таблица 31

Константы Генри $\ln K_1$ при разных температурах K для фтор-, хлор- и бромадамантанов ($\text{см}^3/\text{м}^2$)

Молекула	Константа Генри $\ln K_1$	
	400	475
1 -фторадамантан	1,11	-0,59
2 -фторадамантан	1,10	-0,59
1,3 -дифторадамантан	1,22	-0,51
1,4 -дифторадамантан цис	1,19	-0,53
1,4-дифторадамантан транс	1,20	-0,52
1 -хлорадамантан	2,36	0,37
2 -хлорадамантан	2,24	0,29
1,3 -дихлорадамантан	3,86	1,49
1,4 -дихлорадамантан цис	3,30	1,13
1,4-дихлорадамантан транс	3,64	1,39
1 -бромадамантан	2,83	0,74
2 -бромадамантан	2,68	0,63
1,3 -дибромадамантан	4,87	2,26
1,4 -дибромадамантан цис	4,14	1,77
1,4-дибромадамантан транс	4,50	2,06

Геометрические параметры молекулы адамантана взяты из [64]. Результаты расчётов $\ln K_1$ для галоген замещенных адамантанов сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными. Для моно- и дихлорадамантанов ТХА экспериментальные и расчётные близки. Так для 1-хлорадамантана экспериментальное значение составляет 0,41 (расчётное 0,37), а для 1,3-дихлорадамантана – 1,51 (расчётное значение – 1,49) [69]. Однако различия в расчётных константах Генри 1 и 2-хлорадамантанов больше, чем наблюдаемые экспериментально. На рис. 10 приведена масс - хроматограмма, полученная по характеристическим ионам 1- и 2-хлорадамантанов. Видно, что 2-хлорадамантан действительно удерживается слабее, чем 1-хлорадамантан, как это и предсказывает теория.

Вместе с тем экспериментально наблюдаемое различие в значениях $\ln K_1$ меньше, чем расчётное. Такое различие объясняется эффектом клетки, вызывающим изменение параметров ААП для 1 положения, по сравнению с положением 2. Наличие эффекта клетки подтверждается и при фрагментации под электронным ударом. 1-хлорадамантан легко теряет атом хлора за счёт большей стабильности образующегося адамантанового фрагмента, в то время как у 2- хлорадамантана интенсивность молекулярного иона несколько выше (рис.11).

Проведённые расчёты и хромато-масс-спектрометрические исследования позволяют утверждать, что предложенные параметры ААП для галогенов удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Согласие молекулярно-статистических расчётов и хромато-масс-спектрометрической идентификации указывает, на то, что даже в области больших расстояний от поверхности сорбента значения параметров ААП вполне надёжны.

Вместе с тем для получения точного согласования эксперимента и расчёта необходимо вводить поправки на эффект клетки и для ААП атомов углерода адамантанового каркаса и для заместителей, расположенных в 1, 3, 6, 9 положениях [70 - 72].

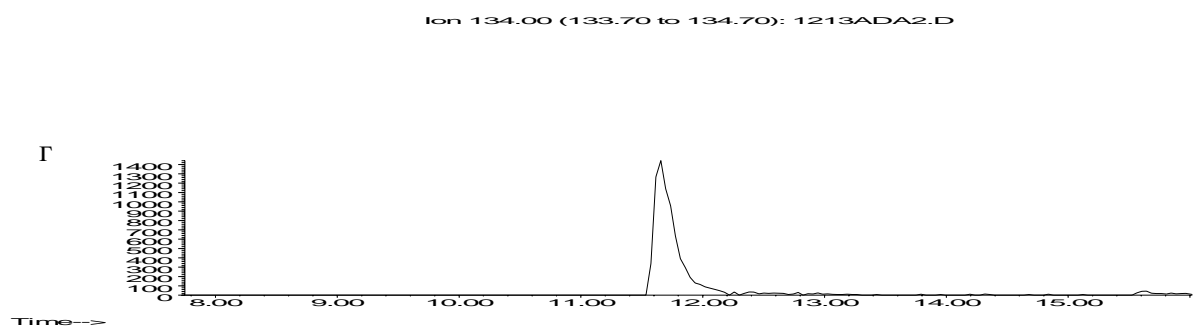
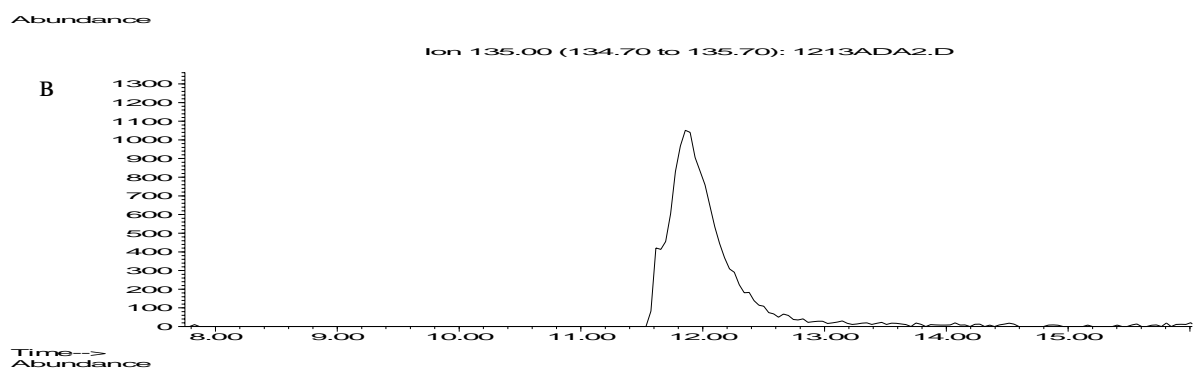
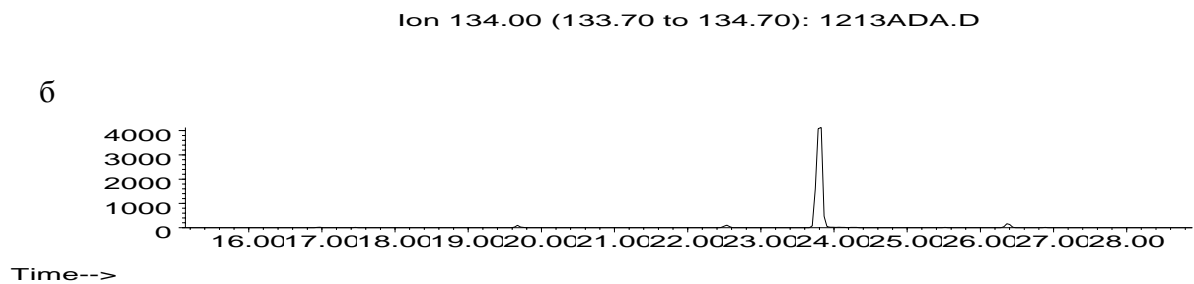
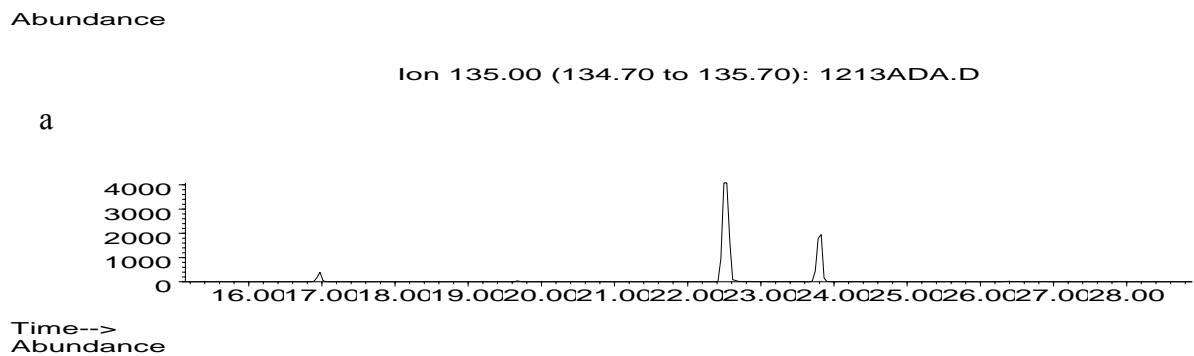


Рис. 10. Масс-хроматограмма по характеристическим ионам 1-хлор-адаманана (а, в) и 2-хлорадамантана (б, г) на капиллярной (а, б) и микроабивной колонке с ГТС (в, г).

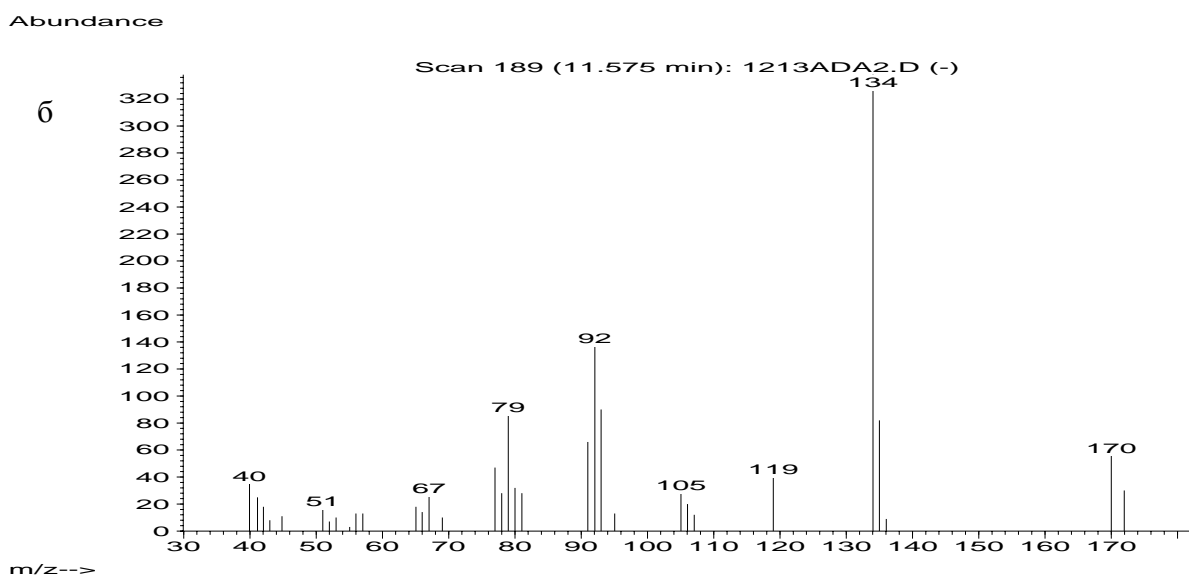
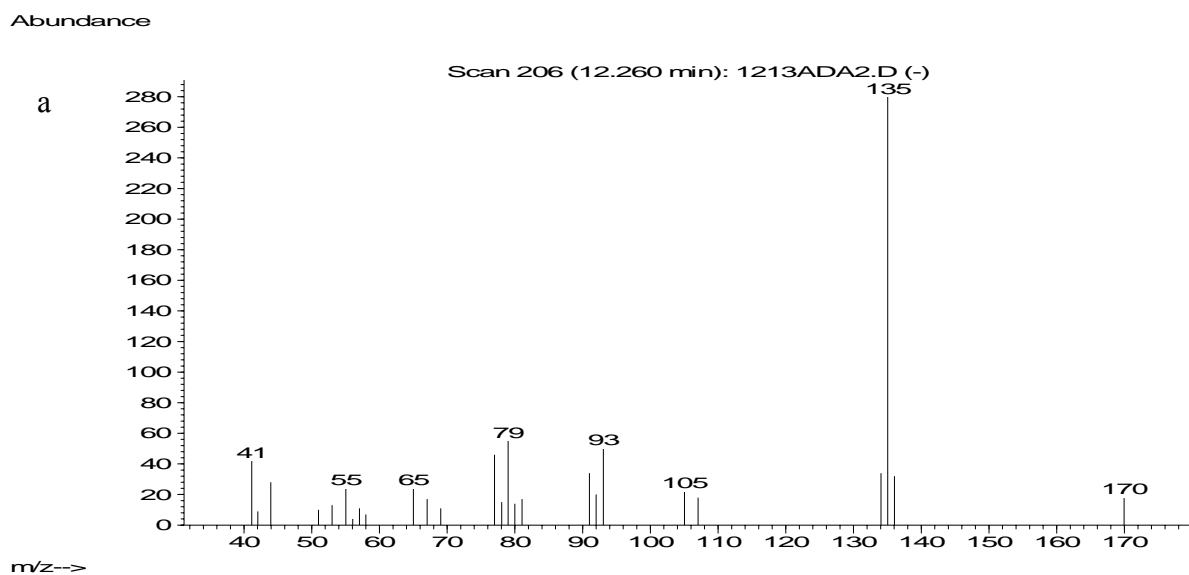


Рис. 11. Масс-спектры 1-хлорадамнтана – а и 2-хлорадамнтана – б.

IV.2. Молекулы, обладающие способностью к внутреннему вращению

IV.2.1. Хлорфенилциклопропаны

Методы разделения и идентификации хлорфенилциклопропанов

Хлорфенилциклопропаны (ХФЦП) используются как полупродукты при синтезе 2-изоксазалинов, веществ нового класса, и при получении (нитрофенилциклопропил)-арилсульфидов, обладающих высокой физиологической активностью и используемых как лекарства [73, 74]. Разделение и идентификация смесей орто-, пара-, и цис-, транс- ХФЦП облегчается тем, что каждый из изомеров может быть выделен в чистом виде для использования в качестве стандарта, а также тем, что для цис- и транс-изомеров ХФЦП наблюдаются различия в спектрах ЯМР [75].

Были исследованы четыре изомера монохлорфенилциклопропана, физико-химические константы которых представлены в таблице 32. Константы веществ определялись экспериментально, максимальное расхождение о литературными данными не превышает 2°C [75, 76]. Все вещества хроматографически чистые.

Методика эксперимента

Разделение и идентификация изомеров хлорфенилциклопропана и проводились как описано в разделах II и III. Условия работы при различных методах ионизации представлены в таблице 33. При химической ионизации в качестве газа реактанта использовали изобутан.

Хроматографическое разделение и идентификация смеси хлорфенилциклопропанов с помощью стандартов

Хроматографическое разделение изомеров ХФЦП проводилось на колонне с ГТС длиной 50 см. Хроматограмма была записана по полному ионному току. Полное Хроматографическое разделение смеси получено при следующем режиме: 10 минут изотермического на-

гревания при температуре 150°C, затем программирование температуры колонны со скоростью 10°/мин. В данном случае мы располагали чистыми образцами каждого хлорфенилциклопропана, что позволило идентифицировать все компоненты.

Таблица 32

Физико-химические константы хлорфенилциклопропанов

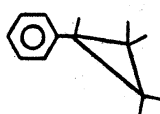
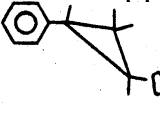
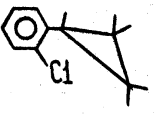
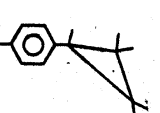
Вещество	Структурная формула	Температура кипения, °С	Молекулярная масса
цис-1-хлор-2-фенилциклопропан		93/10 мм рт.ст.	152
транс-1-хлор-2-фенилциклопропан		83/10 мм рт.ст.	152
орто-хлорфенилциклопропан		83/8 мм рт.ст.	152
пара-хлорфенилциклопропан		86/8 мм рт.ст.	152

Таблица 33

Параметры масс-спектрометра при разных методах ионизации

Параметр.	Режим работы.		
	Электронный удар	Химическая ионизация	Регистрация отрицательных ионов
Энергия электронов, эВ	70	250	70
Умножитель, В	1600	1600	1500 – 1800
Температура ионизационной камеры, °С	200 – 220	100, 200	200
Давление в ионизационной камере, мм. рт. ст.	1 10 ⁻⁶	1 – 0,5	1 10 ⁻⁵

Хроматограмма представлена на рис. 12. Теоретически во всех случаях идентификацию можно проводить с помощью стандартов,

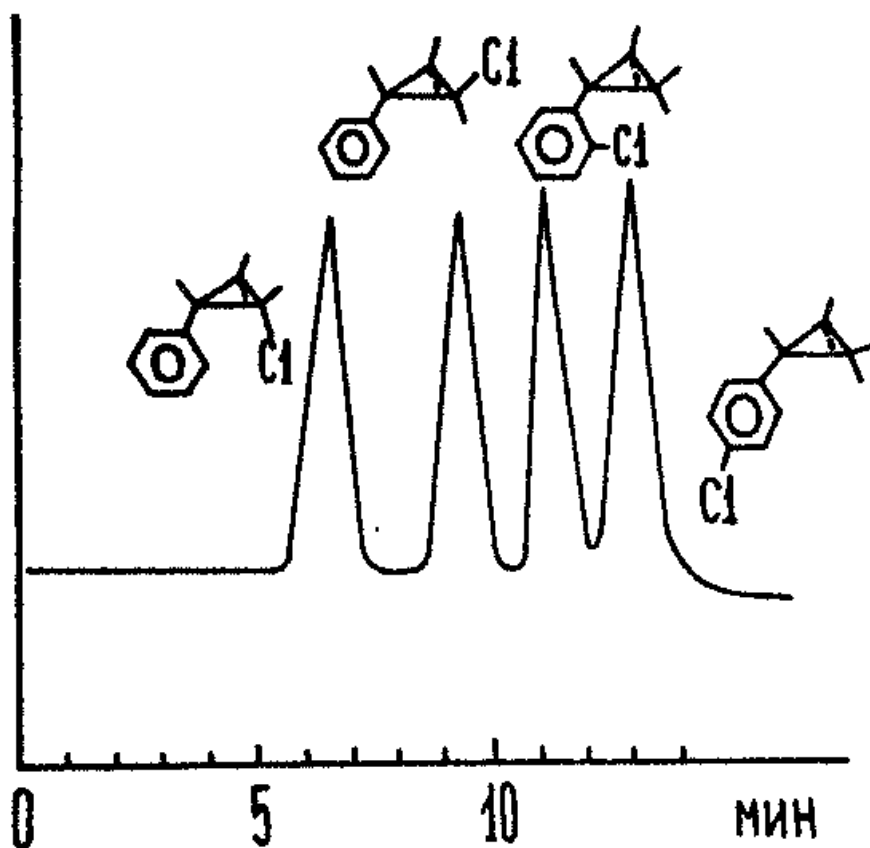


Рис. 12. Хроматограмма смеси изомерных ХФЦП на ГТС. Колонка 50 x 0,1 см, детектор масс-спектрометр, газ-носитель – гелий. Скорость газа-носителя 30 мл/мин. Хроматограмма получена в следующем режиме: 10 мин. изотерма при 150°C, далее программирование температуры в режиме 150°C – 5°/мин – 200°C

однако, для решения практически важных задач это затруднительно по следующим причинам:

1 – использование большого набора стандартов замедляет идентификацию, т.к. в смесь можно добавлять только один стандарт;

2 – в некоторых случаях возможно совпадение времен удерживания неизвестного вещества и стандарта, что приводит к неверной идентификации, избежать которой можно, используя, по крайней мере, две колонны с разными адсорбентами, что сильно замедляет идентификацию;

3 – не все стандарты доступны, иногда возникают сложности при синтезе нужного препарата;

4 – идентификация с помощью стандартов возможна только в том случае, если уже есть предварительная информация о составе смеси.

Масс-спектрометрическая идентификация смеси хлорфенилциклопропанов

Поскольку масс-спектрометрия является наиболее надежным методом идентификации компонентов сложных смесей органических соединений, проведена масс-спектрометрическая идентификация смеси ХФЦП. Для этого были подробно рассмотрены масс-спектры изомеров, полученные при записи хроматограммы смеси ХФЦП по полному ионному току рис 12. Масс-спектры цис- и транс-ХФЦП одинаковы, нет различий и в масс-спектрах орто-, пара-ХФЦП. Обнаружено различие во фрагментации только между парами цис-, транс- и орто-, пара-ХФЦП. Различия во фрагментации особенно сильно проявляются для молекулярного иона с $m/z = 152$, его интенсивность в два раза выше для пары орто- и пара- изомеров, чем для пары цис-, транс- изомеров и для иона с $m/z = 125$, соответствующего потере фрагмента (C_2H_3), характерного из-за структурных различий, только для орто-, пара-изомеров. Отсутствие иона с $m/z = 125$ в масс-спектрах цис-, транс- ХФЦП объясняется тем, что циклопропановый фрагмент замещен атомом хлора в положении 1, а бензольным ядром в положении 2, поэтому потеря фрагмента (C_2H_3) может произойти только после потери одного из этих заместителей. Очевидно, что после потери одного из этих фрагментов молекулярный вес оставшейся части молекулы уже будет меньше, чем 125 у.е. В случае орто-, пара-изомеров циклопропильная группа связана только с бензольным ядром и оба процесса: потеря атома хлора с образованием иона с $m/z = 117$ и потеря фрагмента (C_2H_3) с образованием иона с $m/z = 125$ равновероятны и определяются только различием в энергиях связей углерод-углерод и углерод-хлор. Различная устойчивость молекулярных ионов объясняется тем, что связь углерод-хлор в ароматических системах более прочная, чем аналогичная в насыщенных углеводородах и алкенах [77]. Для большей наглядности результаты представлены в виде масс-хроматограмм по основным фрагментным ионам рис. 13. Таким обра-

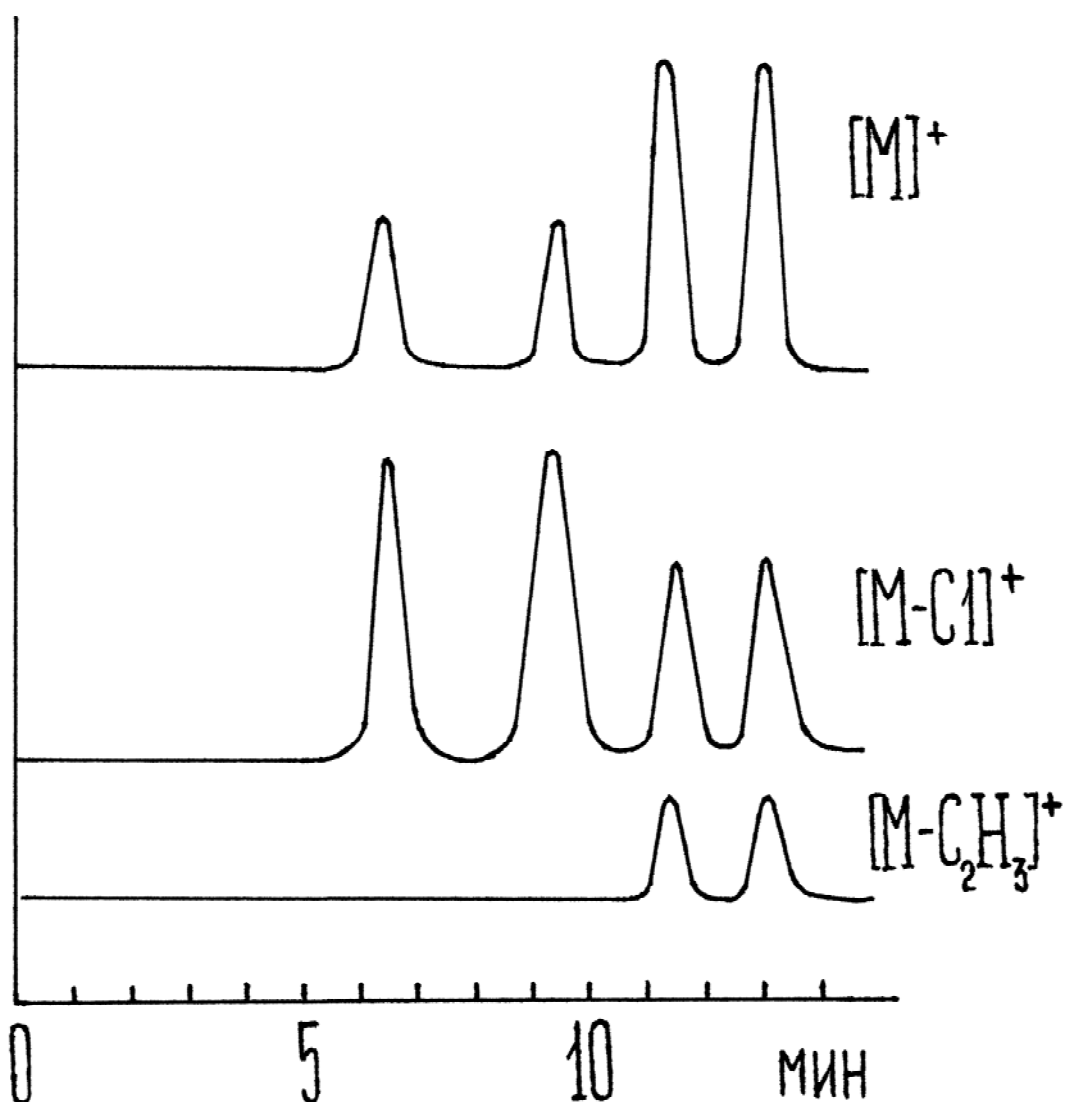


Рис. 13. Масс-хроматограммы, записанные по пикам основных фрагментных ионов изомеров ХФЦП, полученные из хроматограммы по полному ионному току

зом, на основании масс-спектров, полученных при 70 эВ, смесь изомеров можно разбить пары цис-, транс- и орто-, пара-ХФЦП. Различия во фрагментации внутри пар мы попытались получить, используя методику химической ионизации. Масс-спектры химической ионизации цис-, транс-изомеров оказались идентичны, различия проявились только во фрагментации орто и пара-изомеров ХФЦП. Это объясняется тем, что для орто-ХФЦП структурные напряжения, возникающие из-за близкого расположения заместителей, не могут быть компенсированы за счет изменения угла внутреннего вращения, как, например, для цис-

ХФЦП. В таблице 34. приведены интенсивности основных ионов (относительно максимального пика в спектре) для орто- и пара-изомеров.

Таблица 34

Основные пики масс-спектров химической ионизации для орто-пара-изомеров ХФЦП

m/z	орто-ХФЦП	пара-ХФЦП
152	850 ± 10	1000 ± 10
125	300 ± 20	150 ± 20
117	1000 ± 10	900 ± 10

Из таблицы 34 видно, что орто-положение заместителей проявляется в меньшей устойчивости молекулярного иона и в большей интенсивности, в два раза, фрагмента $(M - C_2H_3)^+$. Масс-спектры изомеров приведены на рис. 14. Причиной этих различий являются стерические затруднения, возникающие при близком расположении объемных заместителей.

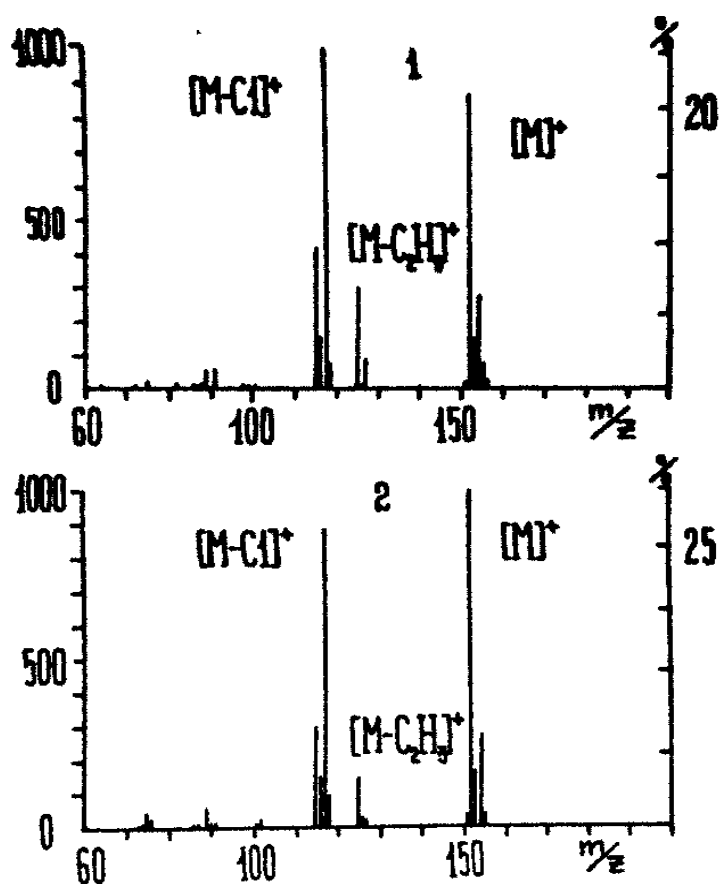


Рис. 14. Масс-спектры химической ионизации изомеров ХФЦП газ-реактант – изобутан. 1. орто-хлорфенилциклопропан; 2. пара-хлорфенилциклопропан

Полученные данные говорят о том, что в ряде случаев целесообразно применение различных методик ионизации для идентификации изомеров.

Применение специальных методов ионизации, таких как химическая ионизация и регистрация отрицательных ионов, позволяет идентифицировать изомеры и получать корреляции между характером фрагментации и структурной молекулы. Такие корреляции особенно важны для предсказания возможности идентификации других молекул.

Идентификация хлорфенициклопропанов на основании молекулярно-статистических расчетов

В случае изомеров ХФЦП, представляет интерес подтвердить молекулярно-статистическими расчетами порядок выхода, определенный с помощью молекулярно-статистических расчетов.

В случае изомеров ХФЦП, представляет интерес подтвердить молекулярно-статистическими расчетами порядок выхода, определенный с помощью масс-спектров и стандартов. Расчеты проводили по методике, изложенной в главе II, используя для хлора потенциал с поправкой, равной 0,95. Этот потенциал был определен для взаимодействия атома углерода графита с атомом хлора в ароматических системах, однако, он может быть использован и в данном случае по следующим причинам: во-первых, атомы углерода в циклопропане по своему валентному состоянию ближе sp^2 гибридизации, чем к sp^3 , во-вторых, целью расчетов является предсказание лишь порядка выхода изомеров, а не точных значений константы Генри. Для введения поправки на орто- расположение заместителей, в качестве изоструктурного фрагмента выбран орто-хлортолуол.

Из литературных данных известно, что вращение метильной группы в метилзамещенных бензолах и дифенилах слабо сказывается на ТХА [20]. Для полиметилбензолов орто-эффект наблюдается только для ксилолов, что проявляется в превышении расчетных величин $\ln K_1$ по сравнению с экспериментально наблюдаемыми для о-ксилола. Однако, для гексаметилбензола согласие между экспериментальными данными и расчетами получается только при учете попеременного

отклонения связей С-СН₃ от плоскости бензольного кольца на 10° [20]. Взаимное влияние орто-расположенных атомов галогенов исследовано в [14]. Установлено, что, для согласования эксперимента и расчетов надо вводить поправку в ААП для учета орто-эффекта в случае орто-расположения атомов хлора и брома. Для расчетов ТХА орто-хлорфенилциклопропана нельзя воспользоваться уже известными поправками, поскольку хлор и циклопропан являются заместителями разного типа и по-разному взаимодействуют с электронами бензольного ядра. Следовательно, изменение их поляризуемости и геометрии молекулы в целом будет разным. Для того, чтобы учесть орто-эффект, возникающий в орто-хлорфенилциклопропанах в качестве модельных молекул выбраны изомерные хлортолуолы. Для этих соединений проведено варьирование угла внутреннего вращения метильной группы и выяснено, что максимальное изменение в значениях $\ln K_1$ при вращении метильной группы составляет 0,2. Хотя такая величина несколько превышает ошибку опыта, можно утверждать, что для мета- и пара-изомеров вращение метильной группы не должно изменить порядок их выхода из колонки с ГТС, а для орто-изомера влияние орто-эффекта будет вносить существенно больший вклад в величину адсорбции. Кроме того, опираясь на экспериментальные данные о порядке выхода из колонки с ГТС орто-, мета- и пара-изомерных хлортолуолов [78], можно утверждать, что основной вклад в уменьшение удерживания орто-изомера вносит орто-эффект. Выполненные расчеты констант Генри для всех изомеров при всех возможных углах внутреннего вращения метильной группы показали, что правильный порядок выхода мета- и пара-изомерных хлортолуолов из колонки с ГТС может быть предсказан только предполагая одинаковый угол внутреннего вращения метильной группы для этих изомеров. В случае орто-изомера можно предположить [79], что взаимное влияние хлора и метильной группы будет приводить к торможению внутреннего вращения метильной группы. В связи с этим, для согласования эксперимента и расчетов для орто-хлортолуола наиболее правильно ввести поправку в ААП, связанную с изменением поляри-

зуюмости атома хлора. Величина такой поправки, рассчитанной на основе экспериментальных данных об удерживании орто-хлортолуола на ГТС, составила 0,87, т.е. наблюдается существенно большее уменьшение значений параметров ААП и, соответственно, поляризуемости атома хлора по сравнению с орто-дихлорбензолом. Результаты расчётов значений $\ln K_1$ для хлортолуолов в зависимости от угла внутреннего вращения метильной группы и с учетом поправки в ААП для орто-хлортолуола представлены на рис. 15.

Константы Генри хлортолуолов

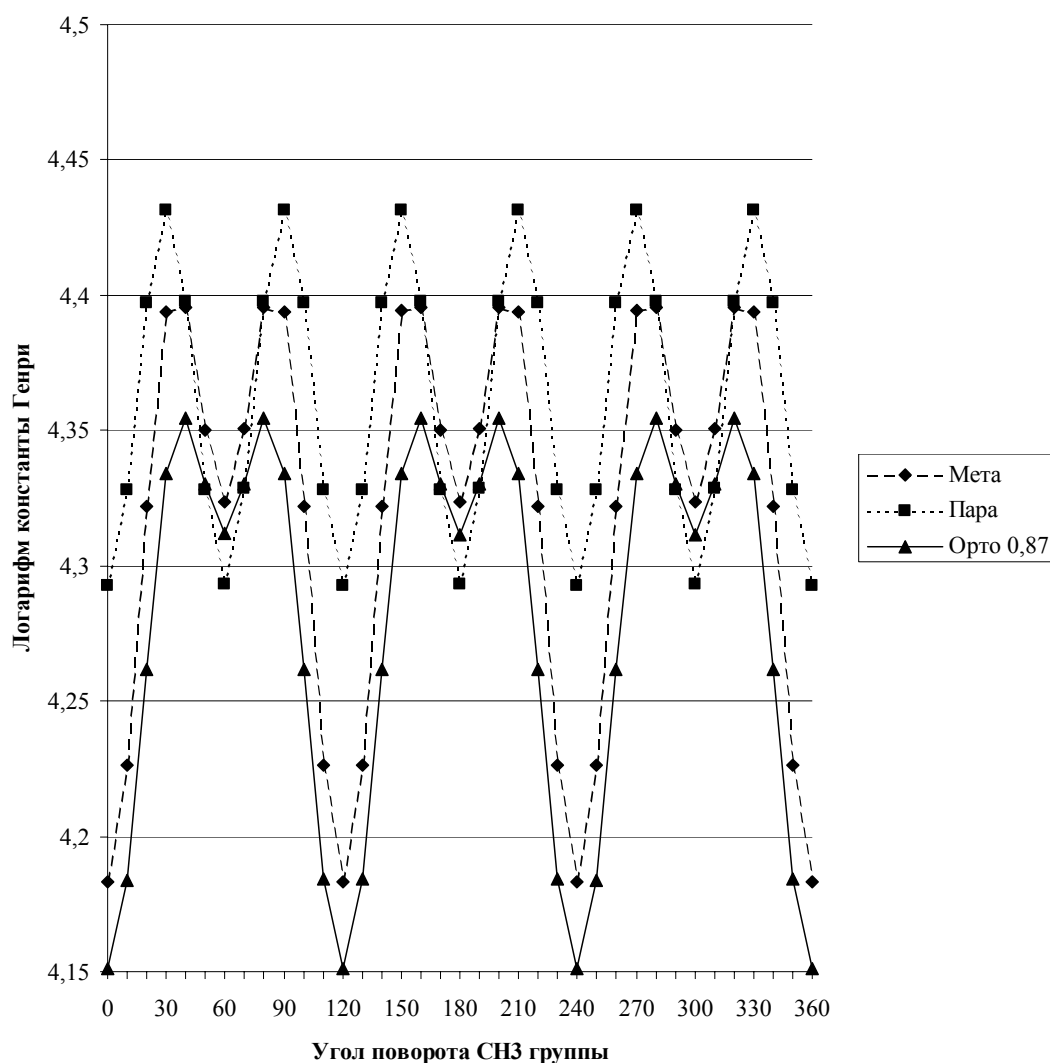


Рис. 15. Зависимость рассчитанных значений $\ln K_1$ от угла внутреннего вращения метильной группы для мета-, пара- и орто-изомерных хлортолуолов. При расчетах значений $\ln K_1$ для орто-хлортолуола использована поправка в ААП 0,87.

Опираясь на результаты, полученные для хлортолуолов, расчеты для изомерных хлорфенилциклопропанов (ХФЦП) проводили с учетом поправки для орто-атома хлора, равной 0,87. Параметры ААП для атомов углерода в циклопропане уточняли методом ИФ [53], используя экспериментальные данные для циклопропана, взятые из [33]. На рис. 16 представлены результаты расчетов $\ln K_1$ изомерных ХФЦП в

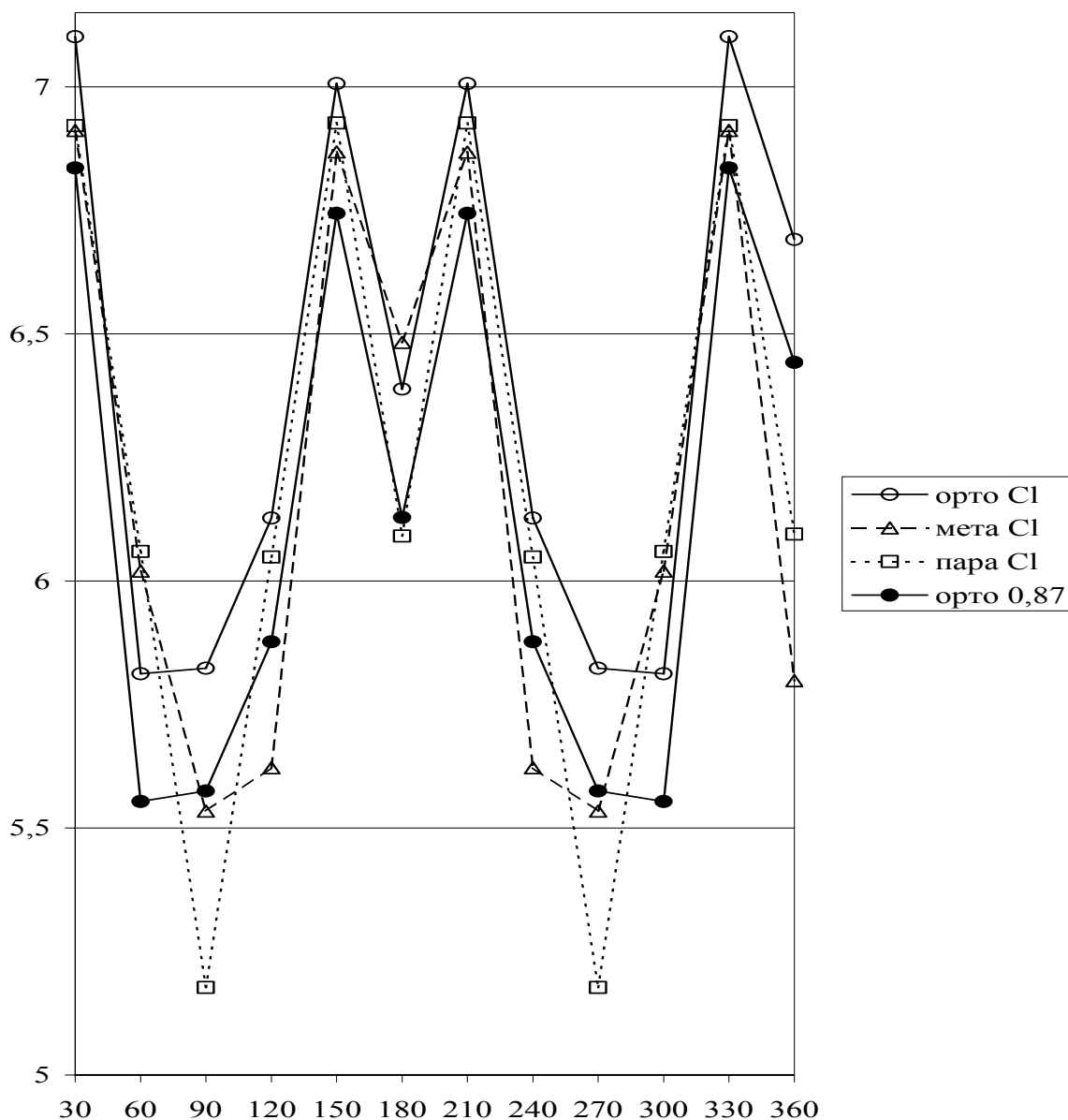


Рис. 16. Зависимость расчетных значений $\ln K_1$ от угла внутреннего вращения циклопропанового фрагмента для пара-, мета- и орто-ХФЦП. Для орто-ХФЦП приведены результаты расчетов без поправки в ААП и с поправкой, равной 0,87.

зависимости от угла внутреннего вращения циклопропанового кольца для всех возможных значений угла внутреннего вращения. Для орто-изомера приведены данные без учета поправки в ААП и с поправкой на орто-расположение атома хлора, равной 0,87, как для орто-хлортолуола. Видно, что вращение метильной группы оказывает существенно меньшее влияние на адсорбцию, по сравнению с циклопропановым фрагментом. Из рисунка следует, что введение поправки на орто-эффект необходимо, причем эта поправка должна определяться, исходя из данных об адсорбции других молекул, например, хлортолуолов, поскольку влияние внутреннего вращения циклопропанового фрагмента очень велико, по сравнению с орто-эффектом, и составляет 1,5 в величинах $\ln K_1$. Из полученных данных следует, что существует небольшая область углов внутреннего вращения – $30 - 60^\circ$ исключая симметричные области, где наблюдается правильный порядок выхода изомеров из колонки с ГТС для мета- и пара-изомеров, если предполагать одинаковые углы внутреннего вращения в этих молекулах. В этой же области находятся и значения углов внутреннего вращения для орто-изомера, при которых наблюдается правильный порядок выхода из колонки с ГТС, причем область $45 - 60^\circ$ лучше соответствует экспериментально наблюдаемому на хроматограммах расстоянию между пиками изомеров (рис. 12). Используя эти экспериментальные результаты, проведена оценка углов внутреннего вращения для орто- и пара-ХФЦП. Наилучшее согласие между экспериментальными данными и расчетами наблюдается при значениях углов равных 60° и 35° , соответственно, что близко к литературным данным для подобных молекул [79 - 81].

Результаты расчетов для цис- и транс-ХФЦП приведены на рис. 17. Опираясь на экспериментально наблюдаемый порядок выхода этих изомеров из колонки с ГТС и данные расчетов, можно выбрать диапазон изменения углов внутреннего вращения, соответствующих правильному порядку выхода. Правильный порядок выхода цис- и транс-ХФЦП из колонки с ГТС наблюдается при значениях углов внутреннего вращения $60 - 180^\circ$ и $245 - 360^\circ$, поскольку в данном

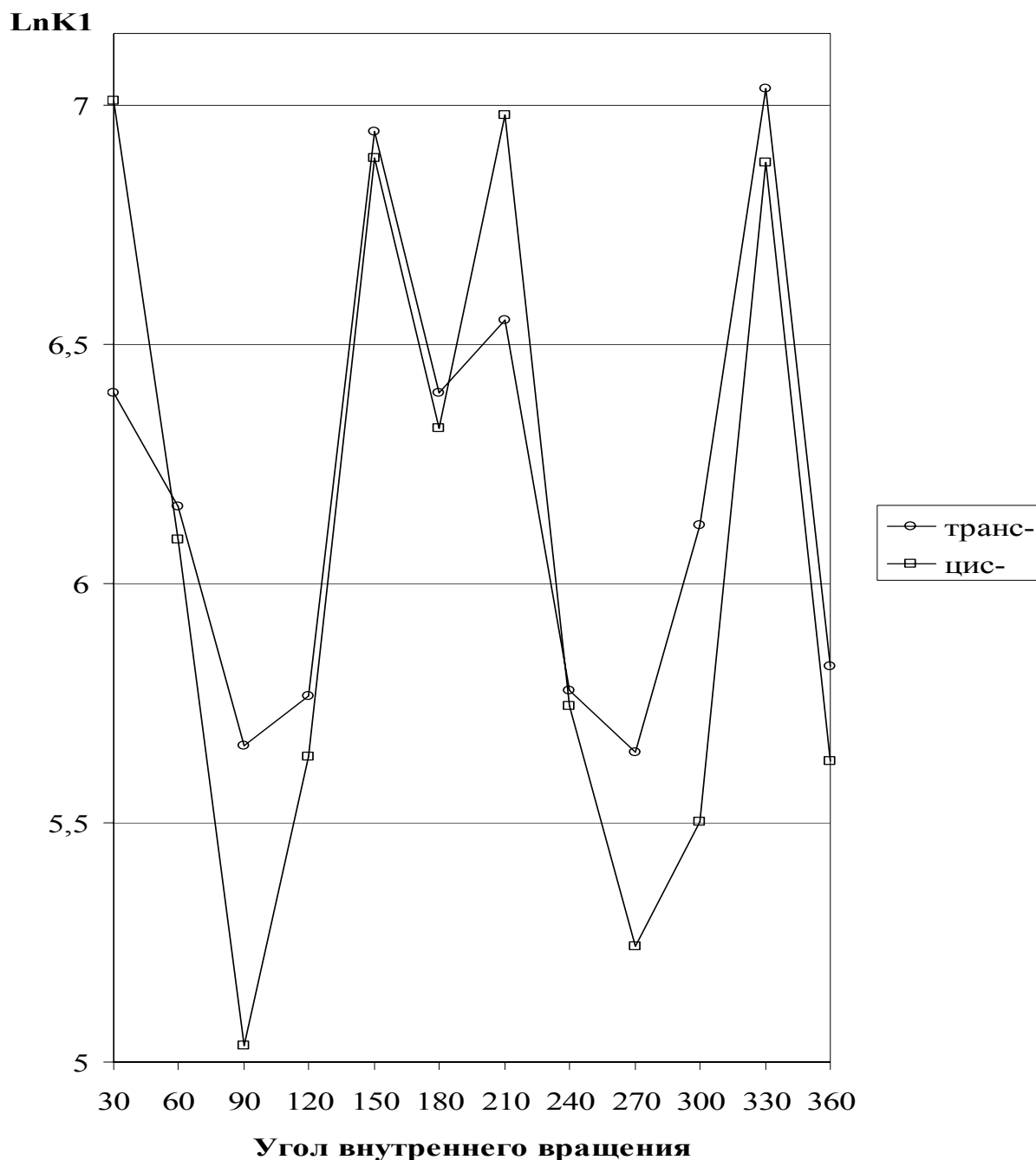


Рис. 17. Зависимость расчетных значений $\ln K_1$ от угла внутреннего вращения циклопропанового фрагмента для цис- и транс-ХФЦП

случае кривая зависимости $\ln K_1$ от угла внутреннего вращения несколько несимметрична. Вместе с тем, наилучшее согласие экспериментальных данных и расчетов наблюдается при значениях угла внутреннего вращения $90 - 120^\circ$ и $270 - 315^\circ$. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными [79 - 81] об углах внутреннего вращения в подобных молекулах. Качественным отражением близости наблюдаемых углов внутреннего

вращения для цис- и транс-изомеров служит тот факт, что при цис-расположении заместителей не наблюдается перекрывания Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов, вызывающих изменение этих углов. Наблюдаемые величины углов внутреннего вращения близки к углу, наблюдаемому для фенилциклопропана, составляющего около 30° [79] для биссекторной конформации. Такой результат объясняется тем, что величины барьеров для биссекторной и перпендикулярной конформаций замещенных фенилциклопропанов колеблются в пределах 5 – 15 кДж/моль для разных заместителей. Вместе с тем, считается, что небольшие величины углов внутреннего вращения и барьеров не могут указывать на низкую энергию сопряжения бензольного и циклопропанового колец. В случае хлорзамещенных фенилциклопропанов такое сопряжение может несколько уменьшиться из-за дезактивации хлорзамещенных фрагментов вследствие влияния на них сильно электроотрицательного хлора. Результаты расчета представлены на рис. 18 при конкретных значениях углов внутреннего вращения. Вид-

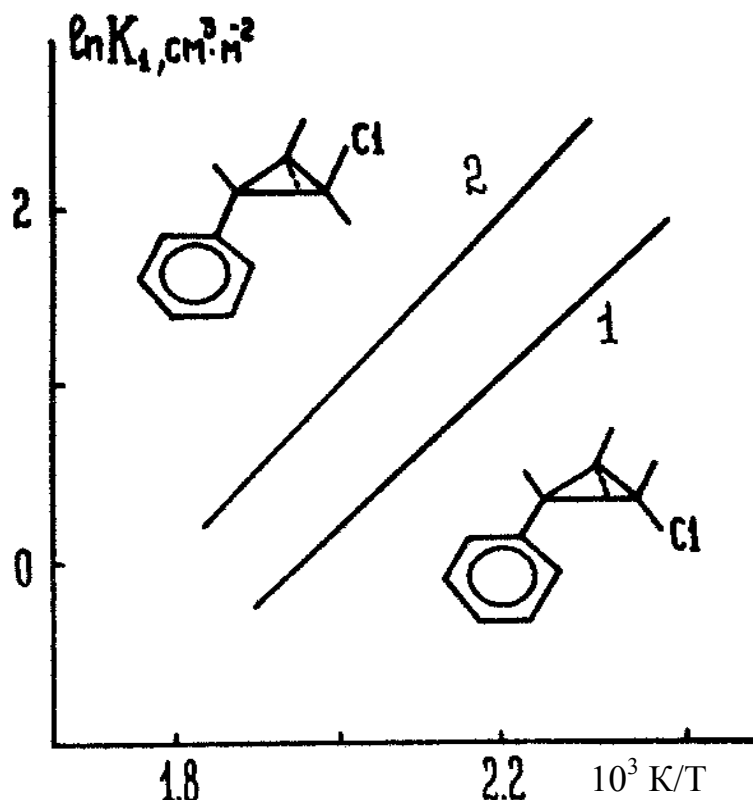


Рис. 18. Зависимость рассчитанных величин логарифма констант Генри $\ln K_1$ от обратной температуры T . 1 – цис-хлорфенилциклопропан; 2 – транс-хлорфенилциклопропан

но, что рассчитанные величины константы Генри для цис- и транс-ХФЦП значительно различаются, причем меньшее удерживание имеет цис-ХФЦП. Полученные данные подтверждают, что цис-ХФЦП будет выходить из хроматографической колонны раньше, чем транс-изомер. Это соответствует и качественным представлениям об удерживании на ГТС: менее плоский изомер удерживается слабее.

Установленные закономерности удерживания изомерных ХФЦП наряду с полученными абсолютными значениями их удерживаемых объемов могут быть использованы для идентификации этих соединений по порядку выхода из колонны с ГТС без использования чистых веществ в качестве стандартов.

Полученные результаты указывают на эффективность использования ХМС и молекулярно-статистических расчетов для идентификации изомеров.

IV.2.2. Монохлордифенилы

Порядок выхода изомерных монохлордифенилов из колонны с ГТС определен, используя стандарты 2- и 4-хлордифенилы и масс-спектрометрическую идентификацию. С целью изучения закономерностей удерживания изомерных хлордифенилов на ГТС нами выполнены молекулярно-статистические расчеты константы Генри этих изомеров.

Предполагая, что углы внутреннего вращения в 3- и 4-хлордифенилах одинаковы, проведены расчеты величин удерживания полуэмпирическим молекулярно-статистическим методом. Предположение о равенстве или о незначительном различии ($1-2^\circ$) углов внутреннего вращения в 3- и 4-хлордифенилах основываются на результатах, полученных адсорбционным методом [82] и на данных работы [83], в которой для дифенила, 4-хлор-, 4-фтор-, 4, 4'-дихлор-, 4, 4'-дифтор-, 3, 3'-дибром-, 3, 5, 4'-трибром-, 3, 5, 3', 5'-тетрабромдифенилов электронографическим методом определены углы внутреннего вращения и показано, что они практически одинаковы и равны $44-45^\circ$.

Определенные адсорбционным методом, величины углов внутреннего вращения в дифениле [83] и в 4-хлордифениле (настоящая работа) равны 38° , т.е. различие с данными электронографического исследования превышает ошибку опыта. В связи с этим проведен расчет константы Генри K_1 для 3- и 4-хлордифенилов для величин углов внутреннего вращения равных 38° и 44° . Расчеты константы Генри были проведены по методике, изложенной в экспериментальной части, предполагая молекулы жесткими и используя потенциал для взаимодействия углерода графита с атомом хлора, с учетом поправки на орто эффект только для 2-хлордифенила. Результаты расчета представлены в таблице 35, где для сравнения приведены рассчитанные константы Генри для адсорбции 2-хлордифенила.

Таблица 35

Рассчитанные значения логарифма константы Генри
монохлордифенилов при трех температурах

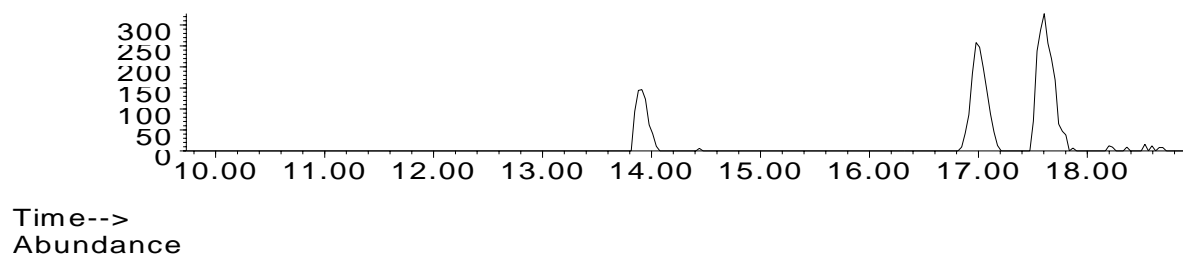
Молекула	$\ln K_1$			α
	475	525	575	
2-хлордифенил	3, 54	2,01	0,76	53
3-хлордифенил	4, 86	3,15	1,75	38
	4.16	2,54	1,22	44
4-хлордифенил	5, 46	3,68	2,23	38
	4.78	3,09	1,71	44

Из данных таблицы 35 видно, что мета-изомер (3-хлордифенил) удерживается слабее, чем пара-изомер, причем это различие наблюдается для углов внутреннего вращения, равных как 38° , так и 44° . Основываясь на этом, можно считать, что атом хлора в мета-положении уменьшает удерживание изомерного хлордифенила, по сравнению с пара-замещенным изомером, за счет того, что препятствует выгодной ориентации молекулы на поверхности ГТС, несколько приподнимая ее центр масс. Совпадение экспериментального и рассчитанного порядка выхода изомерных 3- и 4-хлордифенилов свидетельствует о правомерности перенесения углов внутреннего вращения в ряду орто-незамещенных дифенилов. Другим подтверждением бли-

зости углов внутреннего вращения 3- и 4-хлордифенилов является то, что различие в удерживании этих изомеров невелико рис. 19. С другой стороны, эти изомеры удерживаются сильнее, чем 2-хлордифенил и их различие в удерживании с этим изомером больше, чем между собой. Опираясь на экспериментальные значения константы K_1 показано, что у 2-хлордифенила угол внутреннего вращения больше (53°),

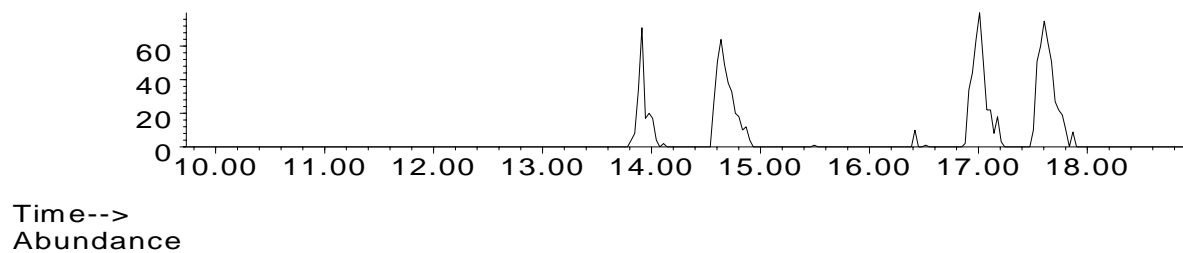
Abundance

Ion 188.00 (187.70 to 188.70): [BSB2]1DCD2.D



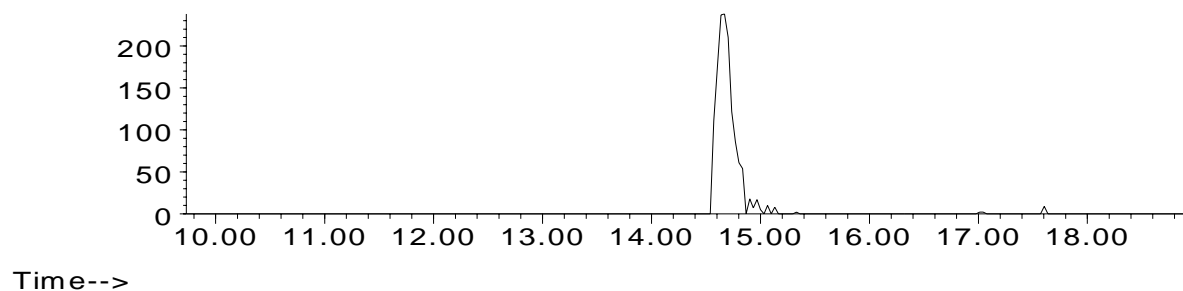
Time-->
Abundance

Ion 153.00 (152.70 to 153.70): [BSB2]1DCD2.D



Time-->
Abundance

Ion 154.00 (153.70 to 154.70): [BSB2]1DCD2.D



Time-->

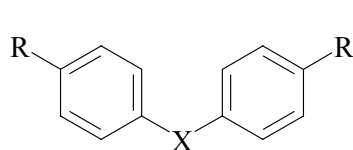
Рис. 19. Масс-хроматограммы по характеристическим ионам монохлордифенилов 188, 153 и дифенила $m/z = 154$

чем у 4-хлордифенила (38°) (глава IV.3.1), что и оказывает решающее влияние на удерживание, причем удерживание 2-хлордифенила даже меньше, чем у дифенила (рис 19).

IV.2.3 Теллуторганические соединения

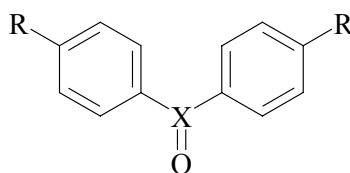
Представлены результаты расчетов термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) некоторых симметричных диарилтеллуридов, диарилтеллуросидов и диарилтеллурдигалогенидов [84]. Полученные значения констант Генри и теплот адсорбции для теллуторганических соединений (ТОС) сравнивали с рассчитанными значениями констант для серных и селеновых аналогов. Формулы всех исследуемых веществ можно представить следующим образом:

диарилхалькогениды диарилхалькогеноксиды диарилхалькогендигалогениды



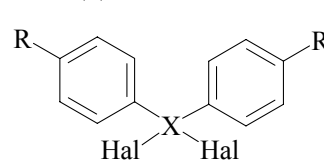
X=Te (а), Se (б), S(в)
R=H, CH₃, Br

(I)



X=Te (а), Se (б), S(в)
R=H, CH₃, Br

(II)



X=Te (а), Se (б), S(в)
R=H, Br
Hal=Cl, Br

(III)

Рассчитанные значения констант Генри некоторых теллуторганических соединений представлены в табл. 36, 37.

Из приведенных данных следует, что порядок элюирования ТОС с одноименным арильным заместителем следующий: диарилтеллурдибромид, диарилтеллурдихлорид, диарилтеллурид. Уменьшение констант Генри для диарилтеллурдибромидов по сравнению с диарилтеллурдихлоридами определяется увеличением расстояния атомов молекулы до поверхности графита при увеличении длины связи Te – Hal и, как следствие, значительным экранированием атомов теллура. Диарилтеллуриды имеют более плоское строение, чем диарилтеллурдигалогениды, что определяет их большее удерживание.

Значения $\ln K_{1,c}$ теллурурганических соединений для потенциала (20)

Вещество	Температура, К				
	375	425	475	525	575
$\beta=0,9; \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = -8,077 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,282 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 2,183 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}$	11,96	8,930	6,564	4,673	3,131
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}$	14,83	11,39	8,709	6,563	4,812
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$	11,92	8,858	6,465	4,547	2,982
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$	11,15	8,129	5,780	3,910	2,395
$(4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$	10,18	7,422	5,285	3,588	2,211
$(4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$	17,99	14,14	11,13	8,712	6,735
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$	15,72	12,17	9,390	7,170	5,358
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$	13,37	10,11	7,579	5,567	3,934
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$	14,31	10,80	8,056	5,861	4,074
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$	13,15	9,940	7,438	5,443	3,821
$\beta=0,8; \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = -7,179 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,140 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 1,941 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}$	11,32	8,371	6,069	4,230	2,731
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}$	14,20	10,84	8,219	6,123	4,413
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$	11,24	8,268	5,942	4,080	2,562
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$	10,55	7,610	5,324	3,506	2,037
$(4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$	9,543	6,874	4,806	3,163	1,832
$(4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$	17,36	13,59	10,64	8,271	6,335
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$	15,12	11,64	8,920	6,747	4,974
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$	12,72	9,548	7,086	5,128	3,541
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$	13,97	10,50	7,791	5,625	3,861
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$	12,60	9,471	7,034	5,089	3,508

Значительные различия наблюдаются в удерживании диарилтеллуридов. Так в ряду фенильных и метилфенильных соединений диарилтеллуриды элюируются после соответствующих диарилтеллуридов, а в ряду бромфенильных соединений ди(4-бромфенил)теллуриды элюируются сразу после ди(4-бромфенил)теллуридибромида. Такое поведение ди(4-бромфенил)теллурида определяется влиянием двух атомов брома, вклад в адсорбцию которых сравним с вкладом атома теллура.

Значения $\ln K_{1,c}$ теллурурганических соединений для потенциала (21)

Вещество	Температура, К				
	375	425	475	525	575
$\beta=0,9; \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = -8,235 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,331 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 2,230 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}$	12,09	9,041	6,662	4,760	3,210
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}$	14,95	11,50	8,805	6,649	4,890
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$	12,05	8,973	6,567	4,638	3,064
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$	10,63	7,675	5,381	3,557	2,082
$(4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$	10,30	7,530	5,381	3,672	2,287
$(4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$	18,11	14,25	11,23	8,801	6,816
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$	15,84	12,27	9,482	7,253	5,433
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$	13,49	10,22	7,675	5,652	4,011
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$	14,37	10,86	8,105	5,905	4,113
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$	13,26	10,03	7,515	5,511	3,880
$\beta=0,8; \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = -7,320 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,183 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 1,982 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}$	11,43	8,462	6,150	4,302	2,796
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeO}$	14,30	10,93	8,299	6,194	4,478
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$	11,35	8,364	6,027	4,156	2,631
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$	10,65	7,695	5,398	3,572	2,095
$(4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$	9,646	6,963	4,883	3,232	1,893
$(4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$	17,46	13,678	10,72	8,342	6,400
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$	15,22	11,72	8,996	6,815	5,036
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$	12,83	9,639	7,166	5,199	3,605
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$	14,02	10,55	7,834	5,663	3,895
$(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$	12,69	9,547	7,098	5,146	3,558

Сравнивая значения констант Генри для ТОС и их селеновых и серных аналогов, легко заметить, что для них наблюдается существенное изменение порядка выхода соединений. Так для производных селена и серы сначала элюируется диарилхалькогеноксид, затем диарилхалькогенид и далее диарилдихлорид и диарилдибромид соответственно. Уменьшение адсорбции соединений **II** по сравнению с **I** ($X=\text{Se S}$) связано с геометрическим фактором. Угол между плоскостью $\text{C}_1\text{C}_2\text{X}$ и связь O-X составляет соответственно $108,3^\circ$ (**IIб**), $109,4^\circ$ (**IIв**) для фенильных- и $109,6^\circ$ (**IIв**), $108,6^\circ$ (**IIб**) для бромфенильных

производных, что уменьшает планарность данных молекул по сравнению с **Иб** и **Ив** соответственно и снижает их удерживание, несмотря на увеличение молекулярной массы соединений. Для производных теллура углы между плоскостью C_1C_2X и связью $X-O$ ($X=Te$) составляют $178,5^\circ$ для дифенилтеллуриоксида и $179,8^\circ$ для ди(*n*-бромфенил)теллуриоксида, что делает молекулы более плоскими и значительно увеличивает их константы адсорбции по сравнению с соответствующими теллуридами (**Иа**) (рис. 20).

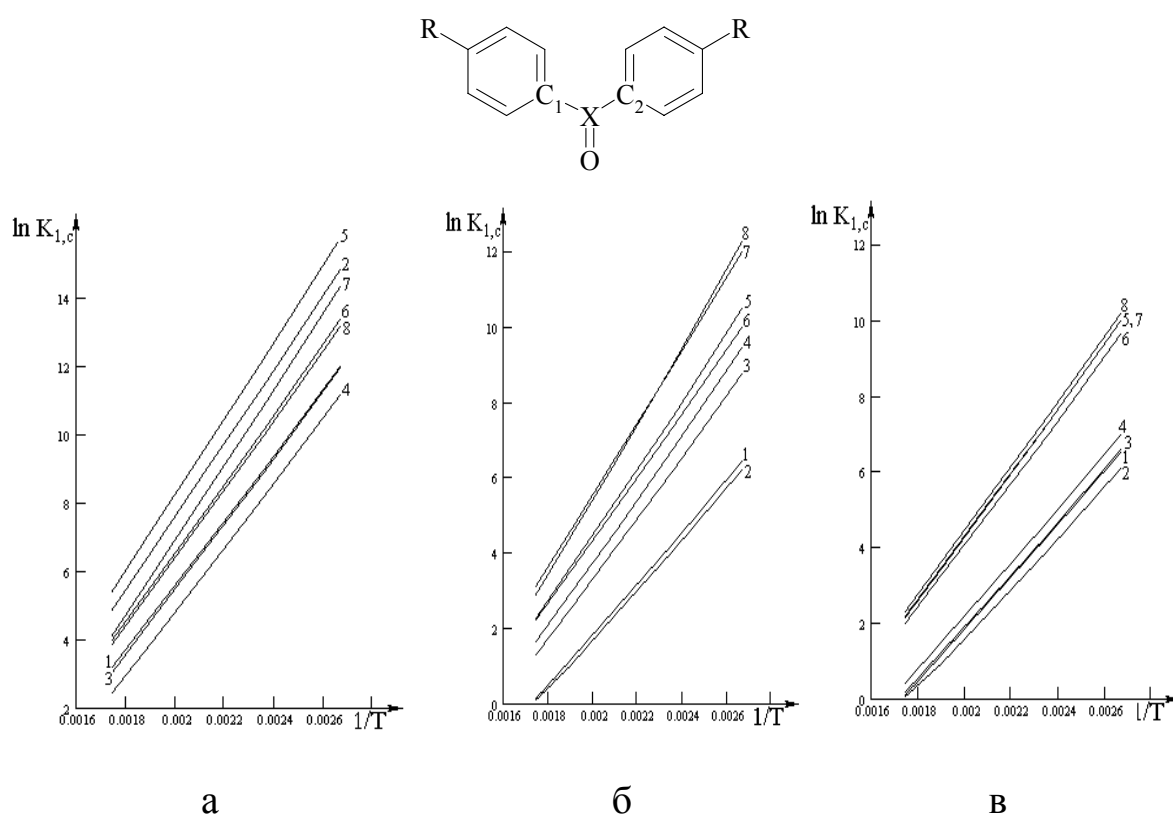


Рис. 20. Зависимости $\ln K_{1,c} - 1/T$ для $(C_6H_5)_2X$ (1), $(C_6H_5)_2XO$ (2), $(C_6H_5)_2XCl_2$ (3), $(C_6H_5)_2XBr_2$ (4), $(4-BrC_6H_4)_2X$ (5), $(4-BrC_6H_4)_2XO$ (6), $(4-BrC_6H_4)_2XCl_2$ (7), $(4-BrC_6H_4)_2XBr_2$ (8). $X = Te$ (а), Se (б), S (в)

Для дигалогенидов серы и селена наблюдается закономерное увеличение адсорбции с ростом молекулярной массы соединений.

Значения $\ln K_{1,c}$ селен- и серусодержащих органических соединений

Вещество	Температура, К				
	375	425	475	525	575
$(C_6H_5)_2Se$	6,43	4,24	2,54	1,19	0,097
$(C_6H_5)_2SeO$	6,22	4,06	2,37	1,04	0,050
$(C_6H_5)_2SeCl_2$	8,78	6,18	4,16	2,55	1,24
$(C_6H_5)_2SeBr_2$	9,46	6,75	4,64	2,96	1,59
$(4-BrC_6H_4)_2Se$	10,5	7,62	5,40	3,64	2,22
$(4-BrC_6H_4)_2SeO$	10,0	7,32	5,22	3,55	2,19
$(4-BrC_6H_4)_2SeCl_2$	12,0	8,94	6,55	4,64	3,08
$(4-BrC_6H_4)_2SeBr_2$	12,3	8,99	6,45	4,46	2,85
$(C_6H_5)_2S$	6,53	4,30	2,56	1,18	0,062
$(C_6H_5)_2SO$	6,08	3,93	2,27	0,95	0,118
$(C_6H_5)_2SCl_2$	6,58	4,36	2,63	1,26	0,147
$(C_6H_5)_2SBr_2$	6,99	4,70	2,93	1,52	0,385
$(4-BrC_6H_4)_2S$	10,0	7,28	5,17	3,48	2,12
$(4-BrC_6H_4)_2SO$	9,67	7,00	4,93	3,29	1,95
$(4-BrC_6H_4)_2SCl_2$	10,0	7,30	5,19	3,50	2,13
$(4-BrC_6H_4)_2SBr_2$	10,2	7,48	5,35	3,65	2,27

Теоретический расчет констант Генри позволяет выбрать оптимальные условия проведения хроматографического эксперимента. Такое моделирование должно включать в себя три основные стадии:

1. Расчет констант Генри исследуемых веществ
2. Определение времен и индексов удерживания исследуемых веществ по рассчитанным константам Генри при заданных условиях хроматографирования
3. Учет термической стабильности соединений

Для рассмотренных нами ТОС значения рассчитанных времен удерживания при различных температурах приведены в табл. 39. В расчетах использовались значения констант Генри полученные из потенциала (21), так как в этом случае получаются большие значения констант, а следовательно и времен удерживания.

Значения времен удерживания теллурурганических соединений (мин)
для потенциала

$$\varphi_{Te} = -9,150 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,478 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 2,478 \cdot 10^6 \exp(-35,7r), \alpha = 5,71$$

Вещество	Температура, К				
	375	425	475	525	575
$\beta=0,9; \varphi_{Te...C(ГТС)} = -8,235 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,331 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 2,230 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
(C ₆ H ₅) ₂ Te	18,87	14,13	10,43	7,47	5,06
(C ₆ H ₅) ₂ TeO	23,32	17,95	13,76	10,41	7,67
(C ₆ H ₅) ₂ TeCl ₂	18,81	14,02	10,28	7,28	4,83
(C ₆ H ₅) ₂ TeBr ₂	16,60	12,00	8,44	5,60	3,30
(4-H ₃ CC ₆ H ₄) ₂ Te	16,09	11,78	8,44	5,78	3,62
(4-H ₃ CC ₆ H ₄) ₂ TeO	28,24	22,23	17,53	13,76	10,67
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ Te	24,70	19,15	14,81	11,35	8,52
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeO	21,05	15,96	12,00	8,86	6,30
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeCl ₂	22,42	16,96	12,67	9,25	6,46
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeBr ₂	20,69	15,67	11,76	8,64	6,10
$\beta=0,8; \varphi_{Te...C(ГТС)} = -7,320 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,183 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 1,982 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
(C ₆ H ₅) ₂ Te	17,84	13,23	9,63	6,76	4,42
(C ₆ H ₅) ₂ TeO	22,31	17,07	12,97	9,70	7,03
(C ₆ H ₅) ₂ TeCl ₂	17,72	13,08	9,44	6,53	4,16
(C ₆ H ₅) ₂ TeBr ₂	16,63	12,04	8,46	5,62	3,32
(4-H ₃ CC ₆ H ₄) ₂ Te	15,07	10,90	7,66	5,09	3,01
(4-H ₃ CC ₆ H ₄) ₂ TeO	27,22	21,34	16,74	13,04	10,02
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ Te	23,74	18,30	14,06	10,67	7,90
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeO	20,02	15,06	11,21	8,15	5,67
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeCl ₂	21,87	16,48	12,25	8,87	6,12
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeBr ₂	19,80	14,92	11,11	8,07	5,60

Значения времен удерживания рассчитывались для следующих условий эксперимента:

- масса адсорбента 1 г
- удельная поверхность адсорбента 10 м²/г
- давление на входе в колонку 2 атм.
- давление на выходе из колонки 1 атм.
- скорость газа – носителя 10 мл/мин
- мертвое время удерживания 4 с

Данные табл. 39 показывают, что исследуемые соединения в заданных условиях эксперимента не должны удерживаться более 30 мин, что вполне приемлемо для проведения эксперимента.

В табл. 40 представлены рассчитанные логарифмические индексы удерживания, значения которых позволяют определить положение пиков исследуемых соединений на хроматограмме. Все соединения должны элюироваться между нонаном и пентадеконом,

Таблица 40

Значения логарифмических индексов удерживания
теллуторганических соединений для потенциала

$$\varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = -9,150 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,478 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 2,478 \cdot 10^6 \exp(-35,7r), \alpha = 5,71$$

Вещество	Температура, К				
	375	425	475	525	575
$\beta=0,9; \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = -8,235 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,331 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 2,230 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
(C ₆ H ₅) ₂ Te	1113	1115	1117	1118	1119
(C ₆ H ₅) ₂ TeO	1261	1265	1268	1271	1275
(C ₆ H ₅) ₂ TeCl ₂	1111	1111	111	1108	1106
(C ₆ H ₅) ₂ TeBr ₂	1038	1032	1026	1021	1015
(4-H ₃ CC ₆ H ₄) ₂ Te	1021	1023	1026	103	1034
(4-H ₃ CC ₆ H ₄) ₂ TeO	1425	1432	1439	1446	1453
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ Te	1307	1312	1316	132	1325
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeO	1186	1187	1188	1191	1193
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeCl ₂	1231	1226	1219	1211	1203
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeBr ₂	1174	1175	1177	1179	1181
$\beta=0,8; \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = -7,320 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,183 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 1,982 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
(C ₆ H ₅) ₂ Te	1079	108	1081	1081	1081
(C ₆ H ₅) ₂ TeO	1228	123	1232	1234	1237
(C ₆ H ₅) ₂ TeCl ₂	1075	1074	1072	1069	1066
(C ₆ H ₅) ₂ TeBr ₂	1039	1033	1027	1022	1016
(4-H ₃ CC ₆ H ₄) ₂ Te	985	987	989	993	997
(4-H ₃ CC ₆ H ₄) ₂ TeO	1391	1397	1403	1409	1414
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ Te	1275	1278	1281	1285	1288
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeO	1151	1151	1152	1154	1156
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeCl ₂	1213	1207	1199	1191	1183
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeBr ₂	1144	1146	1147	1149	1152

что также подтверждает возможность проведения эксперимента в заданных условиях. Допуская точность расчета индексов удерживания из эксперимента ± 5 единиц индекса, можно ожидать сложности в разделении дифенилтеллурида и дифенилтеллурдихлорида. Остальные соединения должны элюироваться в виде индивидуальных компонентов.

Учет температур плавления исследуемых соединений (табл. 41) при планировании эксперимента позволяет определить рабочий интервал температур: 100-300°C для диарилтеллуридов, 175-300°C для соединений других классов.

Таблица 41

Температуры плавления ГОС общей формулой Ar_2X , °C [85]

Ar	X			
	Te	TeO	TeCl ₂	TeBr ₂
C ₆ H ₅	53	188	157	198
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	121	206	190	194
H ₃ CC ₆ H ₄	62	167	–	–

Теплоты адсорбции для всех исследуемых соединений приведены в табл. 42.

Из табл. 42. видно, что интервал изменения теплот адсорбции составляет 70 – 105 кЖд/моль, что позволяет предполагать, что при проведении хроматографического эксперимента может проходить деструкция соединений, особенно по связям с низкой энергией, в частности Te – O и Te – Hal.

Все полученные результаты нуждаются в экспериментальной проверке. В соответствии с этим для уточнения параметров ААП в качестве стандартных веществ могут быть использованы теллурофен, дибензотеллурофен и их производные, строение которых хорошо изучено. Значения расчетных величин констант Генри и теплот адсорбции представлены в табл. 43 и 44 соответственно.

Таблица 42

Теплоты адсорбции исследуемых ТОС, кДж/моль

Вещество	Температура, К				
	375	425	475	525	575
$\beta=0,9; \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = -8,235 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,331 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 2,230 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
(C ₆ H ₅) ₂ Te	84,45	83,95	83,41	82,82	82,16
(C ₆ H ₅) ₂ TeO	95,23	94,63	93,99	93,32	92,62
(C ₆ H ₅) ₂ TeCl ₂	84,95	84,76	84,45	83,98	83,36
(C ₆ H ₅) ₂ TeBr ₂	81,88	81,27	80,40	79,30	77,99
(4-H ₃ CC ₆ H ₄) ₂ Te	74,44	73,59	72,71	71,83	70,95
(4-H ₃ CC ₆ H ₄) ₂ TeO	103,5	103,0	102,54	102,0	101,43
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ Te	98,35	97,7	97,04	96,37	95,67
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeO	90,64	89,70	88,68	87,61	86,50
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeCl ₂	96,96	96,46	95,85	95,10	94,15
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeBr ₂	89,36	88,61	87,81	86,96	86,06
$\beta=0,8; \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = -7,320 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,183 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 1,982 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
(C ₆ H ₅) ₂ Te	82,23	81,73	81,18	80,58	79,91
(C ₆ H ₅) ₂ TeO	93,11	92,51	91,87	91,20	90,49
(C ₆ H ₅) ₂ TeCl ₂	82,69	82,46	82,10	81,58	80,87
(C ₆ H ₅) ₂ TeBr ₂	81,95	81,35	80,49	79,40	78,10
(4-H ₃ CC ₆ H ₄) ₂ Te	74,44	73,59	72,71	71,83	70,95
(4-H ₃ CC ₆ H ₄) ₂ TeO	103,5	103,0	102,5	102,0	101,4
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ Te	96,41	95,73	95,05	94,36	93,64
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeO	88,33	87,36	86,33	85,25	84,13
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeCl ₂	95,75	95,25	94,64	93,89	92,93
(4-BrC ₆ H ₄) ₂ TeBr ₂	87,15	86,41	85,62	84,79	83,92

Таблица 43

Значения $\ln K_{1,c}$ ТОС, которые могут быть использованы
для уточнения параметров ААП теллура

Вещество	Температура, К				
	375	425	475	525	575
$\beta=0,9; \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = -8,235 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,331 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 2,230 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
Теллурофен	2,062	0,458	-0,772	-1,737	-2,510
Дибензтеллурофен	15,41	11,89	9,131	6,922	5,116
$\beta=0,8; \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = -7,320 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,183 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 1,982 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
Теллурофен	1.415	-0.103	-1.264	-2.173	-2.899
Дибензтеллурофен	14.74	11.30	8.613	6.457	4.696

Теплоты адсорбции ТОС, которые могут быть использованы для уточнения параметров ААП теллура, кДж/моль.

Вещество	Температура, К				
	375	425	475	525	575
$\beta=0,9; \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = -8,235 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,331 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 2,230 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
Теллурофен	11.05	10.85	10.65	10.46	10.27
Дибензтеллу- рофен	23.13	23.04	22.93	22.82	22.69
$\beta=0,8; \varphi_{\text{Te...C(ГТС)}} = -7,320 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 1,183 \cdot 10^{-4} r^{-8} + 1,982 \cdot 10^6 \exp(-35,7r)$					
Теллурофен	10.50	10.30	10.10	9.901	9.720
Дибензтеллу- рофен	22.60	22.51	22.41	22.29	22.16

Использование атом-атомного приближения и молекулярно-статистических расчетов позволило определить константы адсорбционного равновесия Генри и теплот адсорбции некоторых симметричных диарилтеллуридов, диарилтеллуросидов, диарилтеллуридгалогенидов и их селеновых и серных аналогов. Показано, что для теллуорганических соединений следует ожидать изменение порядка выхода соединений различных классов по сравнению с соединениями селена и серы.

Для исследуемых соединений по константам Генри были рассчитаны времена и индексы удерживания. Сделано предположение, что эксперимент целесообразно проводить в интервале температур 100-300°C для диарилтеллуридов, 175-300°C для других классов исследуемых соединений.

Сопоставляя теплоты адсорбции, температуры плавления и оценивая энергии связей ТОС, можно ожидать, что при проведении хроматографического эксперимента исследуемые ТОС будут превращаться в диарилтеллуриды.

IV.3. Проведение расчетов для молекул, геометрическая структура которых не определена экспериментально

IV.3.1. Оценка углов внутреннего вращения из адсорбционных данных

Методы исследования молекул с внутренним вращением

Для расчета константы Генри необходимо знать геометрическое строение свободных молекул адсорбата. Из существующих сейчас методов определения геометрии свободных молекул наиболее надежные сведения дают методы микроволновой спектроскопии (МВ) и газовой электронографии (ГЭ). Методом МВ геометрическое строение молекул определяется из вращательных спектров молекулы в микроволновом диапазоне для волн электромагнитного излучения. Для молекулы с данным изотопным составом можно, как максимум, определить три главных момента инерции. Число определяемых моментов инерции соответствует числу определяемых геометрических параметров молекулы. Определение геометрического строения сложных молекул проводится методом изотопного замещения. Основное ограничение этого метода – микроволновые вращательные спектры наблюдаются только для молекул, имеющих дипольный момент. Изучение строения неполярных молекул осуществляется методами колебательно-вращательной инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Однако эти спектры имеют менее разреженную вращательную структуру, чем чисто вращательные микроволновые спектры и для больших молекул вращательные постоянные настолько малы, что их невозможно определить.

Газовая электронография (ГЭ) относится к дифракционным методам исследования. В ГЭ молекула рассматривается как модель, в которой свободные сферически симметричные атомы находятся на расстояниях, соответствующих реальной молекуле. Такая модель пренебрегает изменением электронной плотности при образовании молекулы. Успешно используют приближение малых колебаний атомов в молекуле. В случае внутреннего вращения молекулы в уравне-

ния интенсивности молекулярного рассеяния вводят параметры потенциала внутреннего вращения. Возможности ГЭ существенно расширились в результате применения ЭВМ при уточнении параметров геометрической структуры методом наименьших квадратов. Определяемые в электронографическом эксперименте межъядерные расстояния несколько отличаются от равновесных и зависят от колебаний молекулы. Электронографически трудно определять небольшие отклонения от симметрии для линейных или плоских молекул или их фрагментов. Помимо этих ограничений необходимо иметь в виду длительность, иногда больше года электронографического исследования структуры молекулы. Совместное использование данных ГЭ и спектроскопии позволяет повысить точность определения ряда параметров и сделать выбор из нескольких моделей, удовлетворявших электронографическому эксперименту. Основные результаты исследования структуры свободных молекул органических веществ представлены в [59].

Наиболее надежные данные о структуре молекул галогенбензолов получены для фторбензолов: для фторбензола и для 1,4-дифторбензола [86]. Обсуждение геометрической структуры молекул 1,2- и 1,3-дифторбензолов, 1,2,4,5-тетрафторбензола, пента- и гексафторбензолов приведено в обзоре [87], а молекул 1,3,5-, 1,2,4-трифторбензолов и 1,2,3,4-тетрафторбензола - в [88, 89]. Проведено сравнение точности определения структурных параметров этих молекул [90]. Установлено закономерное уменьшение длины связи углерод-фтор с увеличением числа атомов фтора в молекуле, составляющее приблизительно 0.004 - 0.005 нм на каждый новый атом. Показано, что для орто расположенных атомов фтора не наблюдается стерического эффекта отталкивания, молекулы всех фторбензолов плоские, что объясняется малым ван-дер-Ваальсовым радиусом атома фтора [60]. Методом ГЭ исследован также декафтордифенил, для которого определен угол внутреннего вращения, равный $70 \pm 5^\circ$ [91].

Структура молекулы хлорбензола исследована методом ГЭ и проведено сравнение полученных данных с результатами МВ иссле-

дований. Расхождение в углах и длинах связей не превышает ошибку опыта [92]. Молекулярная структура 1,2-дихлорбензола, гексахлорбензола и некоторых орто-замещенных бромбензолов была исследована методом ГЭ в работе [93]. Обнаружено, что в орто-замещенных соединениях атомы хлора выходят из плоскости бензольного кольца, для 1,2-дихлорбензола это отклонение равно 18° , для гексахлорбензола 12° . Аналогичная картина наблюдается и для ортозамещенных бромбензолов [94]. Необходимо отметить, что эта работа выполнена в 1947 году, когда еще использовалась визуальная оценка интенсивности дифракционной картины, что является очень неточным методом. Было проведено повторное исследование этих молекул методом ГЭ и показано, в частности, что молекулы 1,2,4,5-тетрахлорбензола и гексахлорбензола являются плоскими, а Ван-дер-Ваальсово отталкивание атомов хлора в молекуле тетрахлорбензола приводит только к раздвижению атомов хлора в плоскости бензольного кольца [95]. Этот вывод подтверждают исследования микроволновых спектров 1,2-дихлорбензола [96]. Проведены также исследования геометрической структуры молекул 1,3-дихлорбензола [97] и 1,4-дихлорбензола [98]. Некоторые закономерности в длинах связей хлор-углерод, в частности, укороченные связи, с увеличением числа атомов хлора в молекуле, обсуждается в работе [42]. Исследован также 2,2-дихлордифенил в газовой фазе и в кристалле [99]. Электронографически обнаружен только цис-изомер, причем двугранный угол равен 73° в газовой фазе и 67° в кристалле. Обнаружен выход атомов хлора из плоскости бензольного кольца приблизительно на 2° .

Бромбензолы исследовались в работах [94, 42]. По данным [94] наблюдается выход орто-расположенных атомов брома из плоскости бензольного кольца на 18° для 1,2-дибромбензола, 15° для 1,2,3,5-тетрабромбензола и 12° для гексабромбензола, вместе с тем в [100] также электронографическим методом найдено, что это плоские молекулы.

Некоторые параметры геометрической структуры сложных молекул определялись также на основании адсорбционных данных [101 -

104]. Таким путем удается оценить лишь 1 – 2 неизвестных параметра. Поэтому при определении этих параметров на основании адсорбционных данных геометрическая структура молекулы представляется как комбинация известных структурных параметров с неизвестными.

Приведенные данные о геометрической структуре галогенбензолов позволяют считать, что структура фторбензолов изучена достаточно подробно и надежно установлено, что это плоские молекулы. В случае орто-замещенных хлор- и бромбензолов нет однозначного ответа о том, являются ли эти молекулы плоскими или нет. Молекулы, не содержащие атомов хлора или брома в орто положении, изучены достаточно подробно. Установлено, что они являются плоскими. В связи с этим представляло интерес рассмотреть геометрическую структуру орто-замещенных хлор- и бромбензолов при использовании адсорбционных данных, так как они довольно чувствительны к отклонениям структуры молекулы от плоской.

Внутреннее вращение молекул влияет на многие свойства вещества, в частности, на термодинамические характеристики адсорбции. Существует ряд методов определения потенциальной функции W внутреннего вращения [105]. Эти методы применяются для молекул как в газовой, так и в жидкой фазах, поэтому потенциальные функции W , определенные для молекул в разных фазах, могут несколько отличаться. Потенциальную функцию W чаще всего определяют из спектров вещества, причем инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния обычно дополняют друг друга. Если задаться формой потенциала W , то барьеры внутреннего вращения могут быть определены по частотам крутильных колебаний. В том случае, когда необходимые для определения потенциального барьера крутильные частоты не проявляются ни в одном из спектров, необходим другой метод определения барьеров. Точность оценки барьера внутреннего вращения этим методом составляет 10-15% [105].

Барьеры конформационных переходов можно определить из микроволновых спектров двумя способами, в зависимости от величины барьера. Для определения относительно больших барьеров срав-

ниваются интенсивности вращательных полос основного и возбужденного состояния. Более точный метод, основанный на измерении расщепления торсионных уровней, применим только к определению сравнительно небольших барьеров. Последний метод дает значения барьеров с погрешностью, составляющей десятые доли процента, однако этот метод применим только к малым волнам [105].

Барьеры внутреннего вращения молекул в жидкостях и растворах определяются из спектров ЯМР. Для определения сравнительно больших барьеров используется высокотемпературный метод (высокими могут называться и комнатные температуры). Когда барьер велик, время конформационного перехода сравнительно велико и каждый конформер поглощает при собственных частотах. В этом случае наблюдаемый спектр ЯМР – результат наложения двух независимых спектров. При понижении температуры доля энергетически более выгодного конформера повышается, что сказывается на форме линий. Величина барьера определяется путем анализа формы линии: разложением ее на два вклада и последующим решением уравнения Аррениуса [105]. Метод ЯМР был с успехом применен также для определения углов внутреннего вращения некоторых 2,6-дигалогендифенилов [106].

Барьеры и углы внутреннего вращения молекул можно определить с помощью газовой электронографии, так как каждый конформер дает пики на кривых интенсивности и радиального распределения, пропорциональные относительной заселенности. Для определения W рассматривают теоретические кривые интенсивности и радиального распределения для каждого конформера и складывают в пропорции, дающие наилучшее согласие эксперимента с расчетом. Точность этого метода определения барьеров внутреннего вращения приблизительно 20-30% [42, 105]. Этим методом, в частности, определены барьеры в молекулах хлордифенилов и бромдифенилов, не содержащих заместителей в орто положении [83]. Авторы показали, что барьеры против плоского и перпендикулярного расположения

бензольных колец приблизительно одинаковы. Углы внутреннего вращения также незначительно различаются и близки к 45° .

Весьма плодотворным, особенно в случае больших молекул, оказался метод расчета W на основании эмпирических атом-атомных потенциальных функций. Кроме уточнения параметров и проверки их переносимости в ряду молекул с известной геометрией, могут быть рассчитаны неизвестные параметры, в том числе и потенциальные барьеры [107 - 109]. Этим методом были оценены равновесные углы и потенциальные барьеры для некоторых галогендифенилов [110]. Для углов внутреннего вращения наблюдается удовлетворительное согласие с данными электронографии и ЯМР.

Разработан новый метод определения потенциальных барьеров и равновесных углов внутреннего вращения [104, 111, 112]. Этот метод основан на сравнении экспериментальных и рассчитанных полуэмпирическим молекулярно-статистическим методом значений константы Генри K_1 для исследуемых молекул. Для адсорбции молекул, имеющих степени свободы внутреннего вращения, K_1 определяется потенциальной энергией взаимодействия молекул с адсорбентом и потенциальной функцией внутреннего вращения. Для молекул с крупными волчками K_1 сильно зависит от угла внутреннего вращения, главным образом, из-за того, что с изменением этого угла изменяется расстояние атомов молекулы от поверхности адсорбата. Методика определения W на основании K_1 состоит из следующих стадий:

1. Производится расчет зависимости K_1 от углов α внутреннего вращения при использовании формулы (24), рассматривая молекулу квазижесткой при фиксированных значениях углов α . При этом расчеты Φ производятся в атом-атомном приближении с использованием полуэмпирических потенциальных функций.

2. Далее производятся расчеты статистических средних по углам значений K_1 при использовании формулы:

$$K_1 = \frac{\int \dots \int \exp[-W(\alpha_1 \dots \alpha_t)/kT] K_1(\alpha_1 \dots \alpha_t) d\alpha_1 \dots d\alpha_t}{\int \dots \int \exp[-W(\alpha_1 \dots \alpha_t)/kT] K_1 d\alpha_1 \dots d\alpha_t}, \quad (24)$$

где t – число степеней свободы внутреннего вращения. При этом для потенциальной функции W заторможенного внутреннего вращения принята следующая косинусоидальная форма:

$$W = (W_{01}/2)[1 + \cos(180\alpha/\alpha_{\min})], \quad (25)$$

$$0 \leq \alpha \leq \alpha_{\min},$$

$$W = (W_{02}/2)[1 - \cos[180(\alpha - \alpha_{\min})/(90 - \alpha_{\min})]], \quad (26)$$

$$\alpha_{\min} \leq \alpha \leq 90,$$

где W_{01} и W_{02} – барьеры для расположения бензольных колец в одной плоскости ($\alpha = 0^\circ$) и в перпендикулярных плоскостях ($\alpha = 90^\circ$) соответственно; α_{\min} – равновесный угол, соответствующий потенциальному минимуму изолированной молекулы.

3. Расчеты K_1 производятся при разных возможных значениях W_{01} , W_{02} и α_{\min} и разных температурах T . Результаты расчета при 3 различных T аппроксимируются с помощью формулы

$$\ln K_1 = A + B/T + C \ln T. \quad (27)$$

Параметры A , B и C этой функции определяются, решая систему трех уравнений, составленных на основании значений $\ln K_1$, рассчитанных при трех температурах.

4. Далее вычисляют среднеквадратичное отклонение δ экспериментальных значений $K_{1,\text{эксп.}}$ от расчетных значений $K_{1,\text{расчет}}$ при соответствующих температурах по формуле:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_1^n [(\ln K_{1,\text{эксп.}}(T_i) - \ln K_{1,\text{расчет}}(T_i))]^2}, \quad (28)$$

где n – число экспериментальных значений K_1 . Среди результатов расчета δ для разных фиксированных значений α_{\min} находят минимальные значения δ_{\min} и соответствующие значения W_{01} и W_{02} . Из графиков зависимости δ_{\min} , W_{01} и W_{02} от α_{\min} находят α_{\min} и соответствующие значения W_{01} и W_{02} . Этим методом определены α_{\min} , W_{01} и W_{02} для некоторых метилдифенилов, терфенилов, стирола и дифенила [111, 112]. Полученные этим методом значения α_{\min} , W_{01} и W_{02} находятся в удовлетворительном согласии с данными других методов.

Была предложена [111, 112] сравнительно простая методика определения α_{\min} , основанная на том, что α_{\min} близок к эффективному углу $\alpha_{\text{эф}}$, определяемому из зависимости рассчитанной K_1 от α и экспериментального значения K_1 . При этом K_1 рассчитывается полуэмпирическим молекулярно-статистическим методом.

Равновесные углы и потенциальные барьеры внутреннего вращения молекул в некоторых хлордифенилах

Используя предложенную в работах [111, 112] методику, нами были определены значения α_{\min} , W_{01} и W_{02} для молекулы 2,6-дихлордифенила и значения W_{01} и W_{02} для 4-хлордифенила.

На рис. 21 представлены рассчитанные кривые зависимости значений δ_{\min} и соответствующих значений W_{01} и W_{02} от принятых значений δ_{\min} молекулы 2,6-дихлордифенила. На кривой зависимости δ_{\min} от α_{\min} имеется минимум, позволяющий определить α_{\min} и потенциальные барьеры W_{01} и W_{02} .

На рис. 22 приведены рассчитанные кривые зависимости δ_{\min} соответствующих значений W_{01} и W_{02} от принятых значений α_{\min} для 4-хлордифенила. Зависимость δ_{\min} от α_{\min} для этой молекулы не имеет выраженного минимума. Поэтому для определения W_{01} и W_{02} было принято значение $\alpha_{\min} = 44^\circ$, полученное методом газовой электрографии [83]. В таблице 45 приведены определенные нами параметры потенциальной функции для исследованных молекул.

Таблица 45

Равновесные углы α_{\min} и потенциальные барьеры W_{01} и W_{02} ,
определенные из экспериментальных значений K_1

Молекула	α_{\min} , град.	W_{01} , кДж/моль	W_{02} , кДж/моль
2,6-дихлордифенил	60	200	7
4-хлордифенил	44*	7	2

* Значение 44° взято из работы [83].

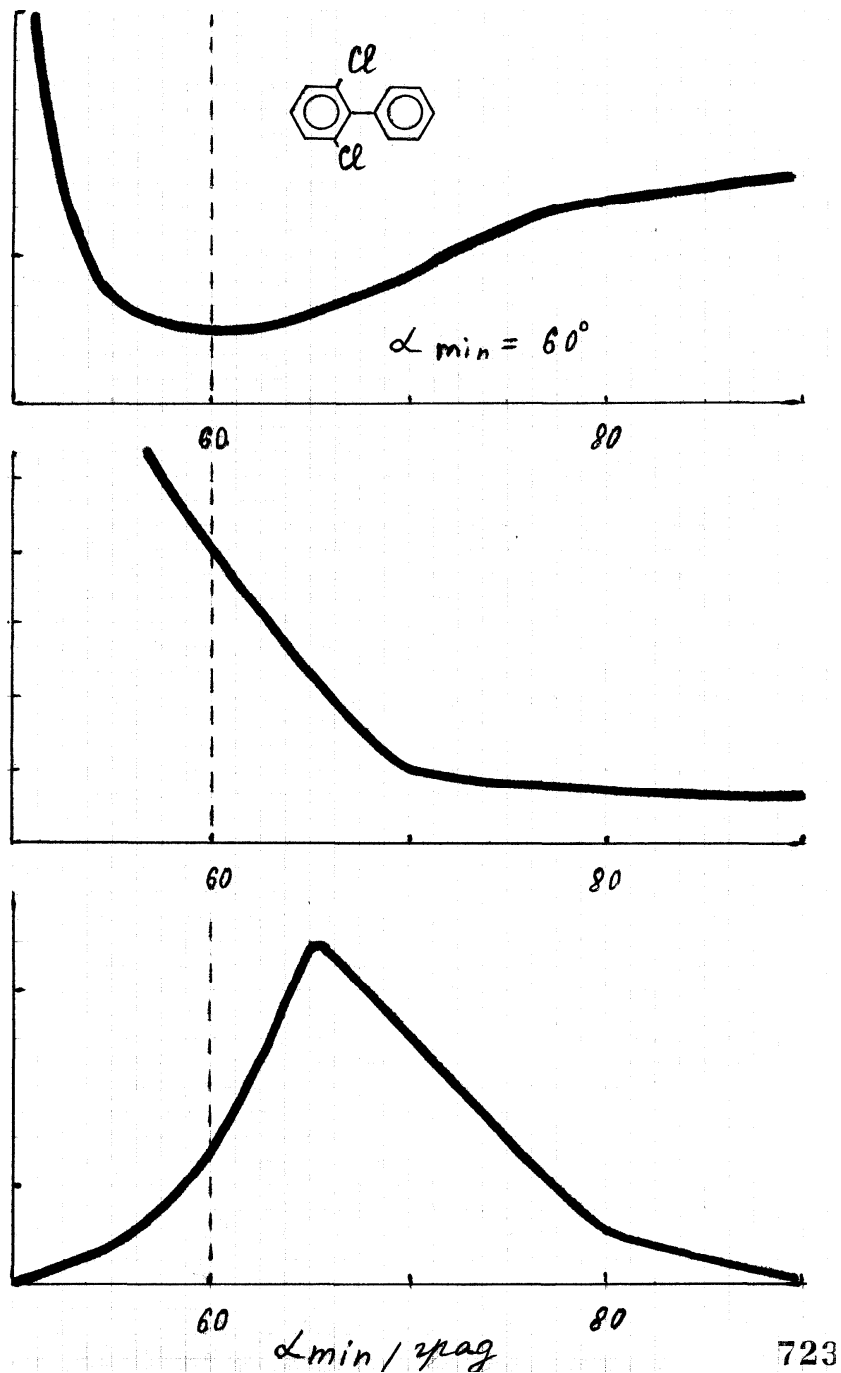


Рис. 21. Зависимость δ_{min} и соответствующих значений W_{01} и W_{02} от принятых значений α_{min} для молекулы 2,6-дихлордифенила

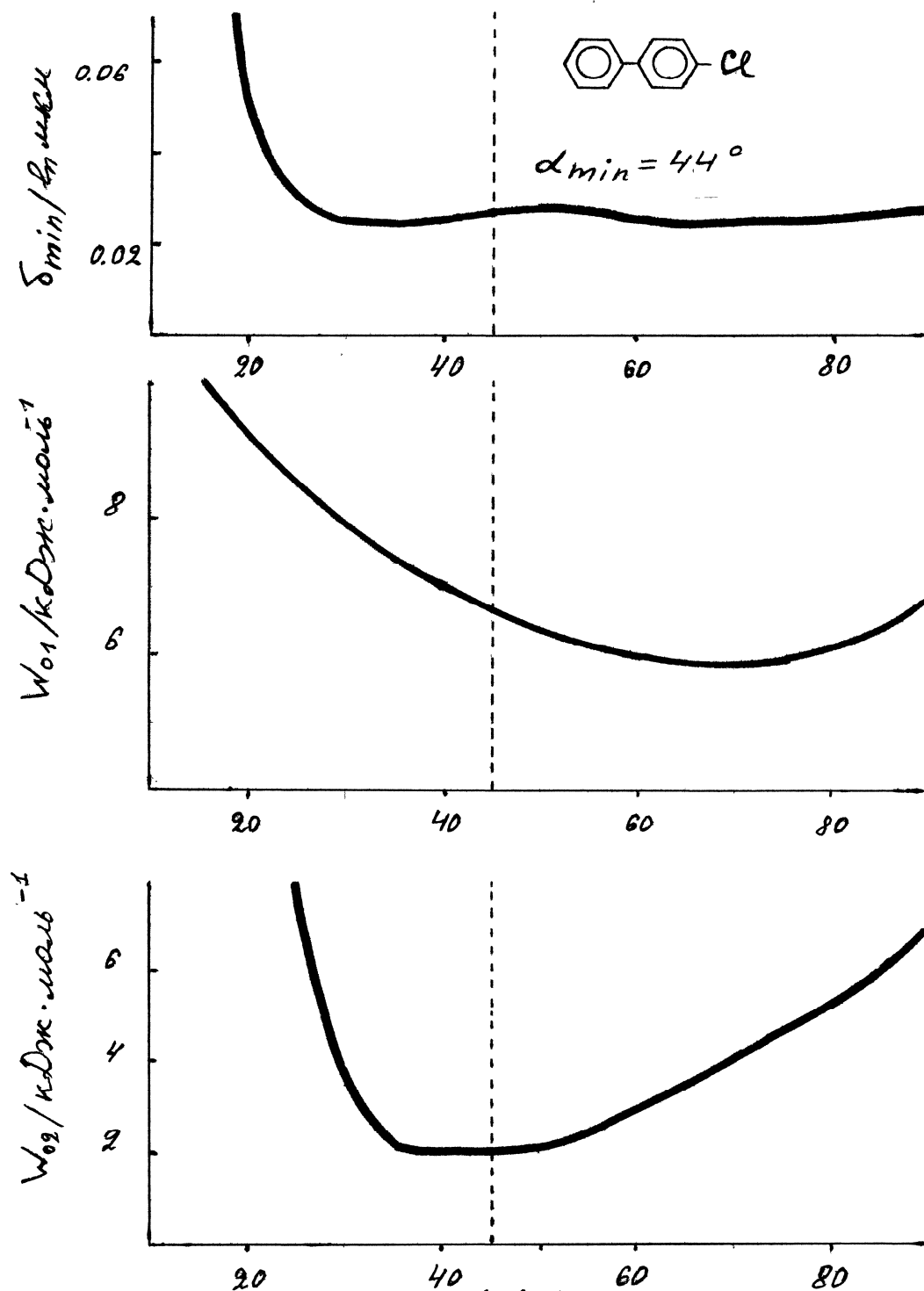


Рис. 22. Зависимость δ_{min} и соответствующих значений W_{01} и W_{02} от принятых значений α_{min} для молекулы 4-хлордифенила

Определенные нами значения барьеров W_{01} и W_{02} для 4-хлордифенила близки к соответствующим значениям, полученным методом газовой электрографии [83]: $W_{01} = 7$ кДж/моль и $W_{02} = 8$ кДж/моль. Для 2,6-дихлордифенила значения α_{min} , W_{01} и W_{02} полученные из K_1 ,

находятся в удовлетворительном согласии с соответствующими значениями, рассчитанными методом молекулярной механики [110]: $\alpha_{\min} = 63^\circ$. $W_{01} = 120$ кДж/моль и $W_{02} = 3$ кДж/моль.

На рис. 23 приведена кривая зависимости $\ln K_1$ от α для адсорбции 2,6-дихлордифенила на ГТС при $T = 525$ К, рассчитанная моле-

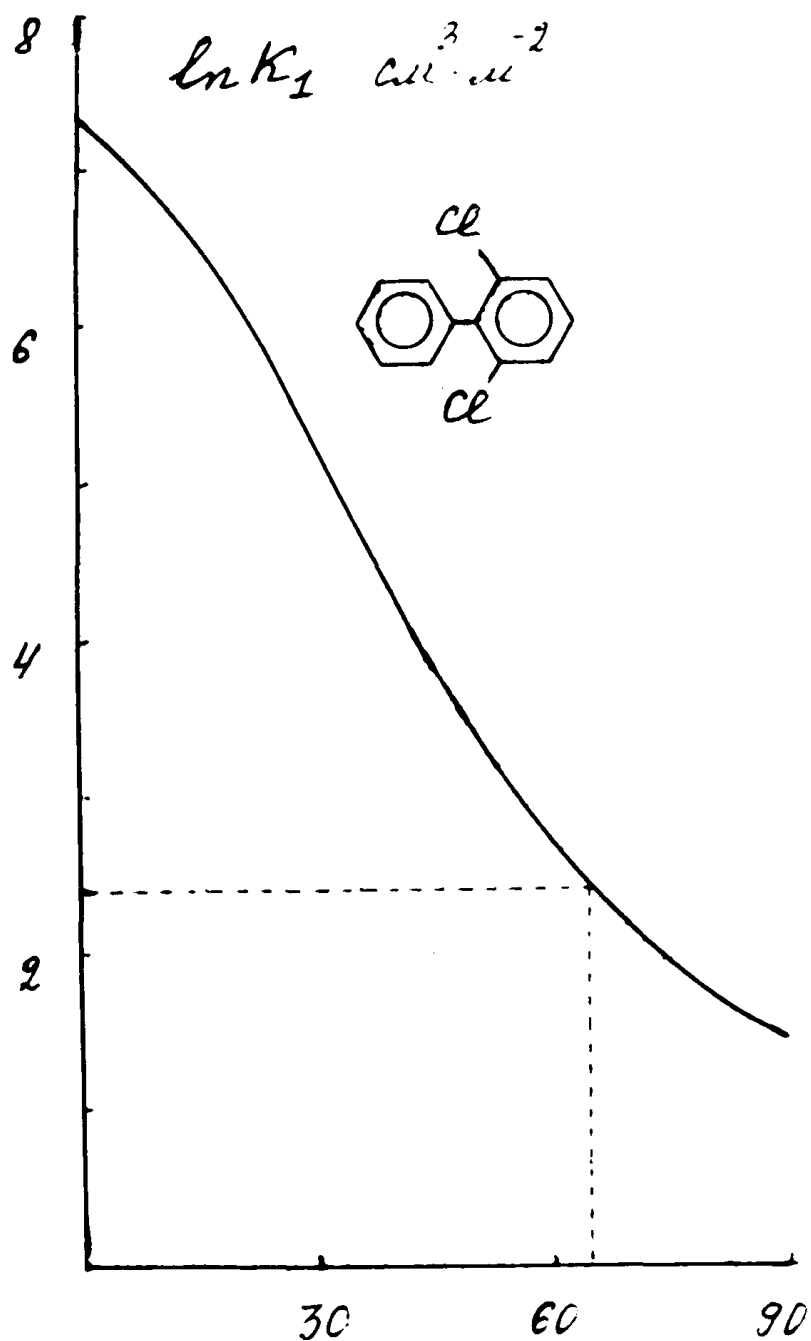


Рис. 23. Зависимость рассчитанных значений $\ln K_1$ от α для 2,6-дихлордифенила на ГТС при $T = 525$ К. Горизонтальная пунктирная линия – соответствующее экспериментальное значение $\ln K_1$, вертикальная пунктирная линия указывает искомое значение угла $\alpha_{\text{эф}}$.

кулярно-статистическим методом при использовании указанных ранее уравнений. На этом же рисунке горизонтальным пунктиром указано соответствующее экспериментальное значение $\ln K_1$. Вертикальная пунктирная линия указывает эффективное значение угла внутреннего вращения $\alpha_{\text{эф}}$, при котором совпадают рассчитанные и экспериментальные значения константы K_1 . В таблице 46 представлены определенные таким образом эффективные углы $\alpha_{\text{эф}}$ внутреннего вращения для ряда хлорпроизводных дифенила.

Таблица 46

Значения эффективных углов $\alpha_{\text{эф}}$

Молекула	$\alpha_{\text{эф}}$, градусы
4-хлордифенил	38
2-хлордифенил	53
2,6-дихлордифенил	64
2,4,6-трихлордифенил	60
2,3,4,5,6-пентафтордифенил	53
2,6,2'-трихлордифенил	65

Полученное нами значение $\alpha_{\text{эф}} = 64^\circ$ для 2,6-дихлордифенила близко к значению $\alpha_{\text{эф}} = 60^\circ$, определенному в настоящей работе по более строгой методике, и к значению $\alpha_{\text{эф}} = 63^\circ$, определенному методом молекулярной механики [110]. Полученное нами значение $\alpha_{\text{эф}} = 38^\circ$ для 4-хлордифенила близко к значению $\alpha_{\text{мин}} = 44^\circ$ [83], определенному электронографическим методом. Из таблицы 46 видно, что угол $\alpha_{\text{эф}}$ увеличивается с увеличением числа атомов галогена в орто положении к связи, соединяющей бензольные кольца.

На основании работ [83, 110, 112] и данных настоящей работы, можно сделать вывод о том, что заместитель в пара-положении практически не оказывает влияния на угол внутреннего вращения. Так, определенный адсорбционным методом для дифенила, 4-метилдифенида, 4,4'-диметил-диоренида, 4-хлордифенила эффективный угол $\alpha_{\text{эф}}$ равен 38° . Углы в 2,6-дихлордифениле и 2,4,6-трихлордифениле близки в пределах ошибки опыта 64° и 60° , соответственно. Таким образом, основное влияние на угол внутреннего вращения оказывает

число и размер заместителей в орто-положении. Для оценки влияния параметров заместителя в орто-положении на углы внутреннего вращения представляет интерес сравнить углы $\alpha_{эф}$ в дифениле, галогендифенилах и метилдифенилах, определенные адсорбционным методом. В таблице 47 представлены дифенил и замещенные дифенилы, имеющие одинаковое число заместителей в орто-положении, и, для сравнения, Ван-дер-Ваальсов радиус заместителя.

Таблица 47

Эффективный угол $\alpha_{эф}$ внутреннего вращения замещенных дифенилов, имеющих одинаковое число заместителей в орто-положении.

Ван-дер-Ваальсовы радиусы r взяты из [60]

Молекула	$\alpha_{эф}$, градусы	r , нм
дифенил	38	0,11
2,3,4,5,6-пентафтордифенил	53	0,135
2,6-дихлордифенил	64	0,18
2,4,6-трихлордифенил	60	0,18
2,6-диметилдифенил	70	0,20

Величина $\alpha_{эф}$ для дифенила взята из работы [111], для 2,6-диметилдифенила – из работы [83]. Видно, что с увеличением Ван-дер-Ваальсового радиуса заместителя угол внутреннего вращения закономерно увеличивается. Аналогичные результаты получены в работе [110] для 2,2'-дигалогензамещенных дифенилов.

Таким образом, значения равновесных углов и потенциальных барьеров для галогендифенилов, как и для метилдифенилов, достаточно быстро и точно определяются, используя адсорбционные данные.

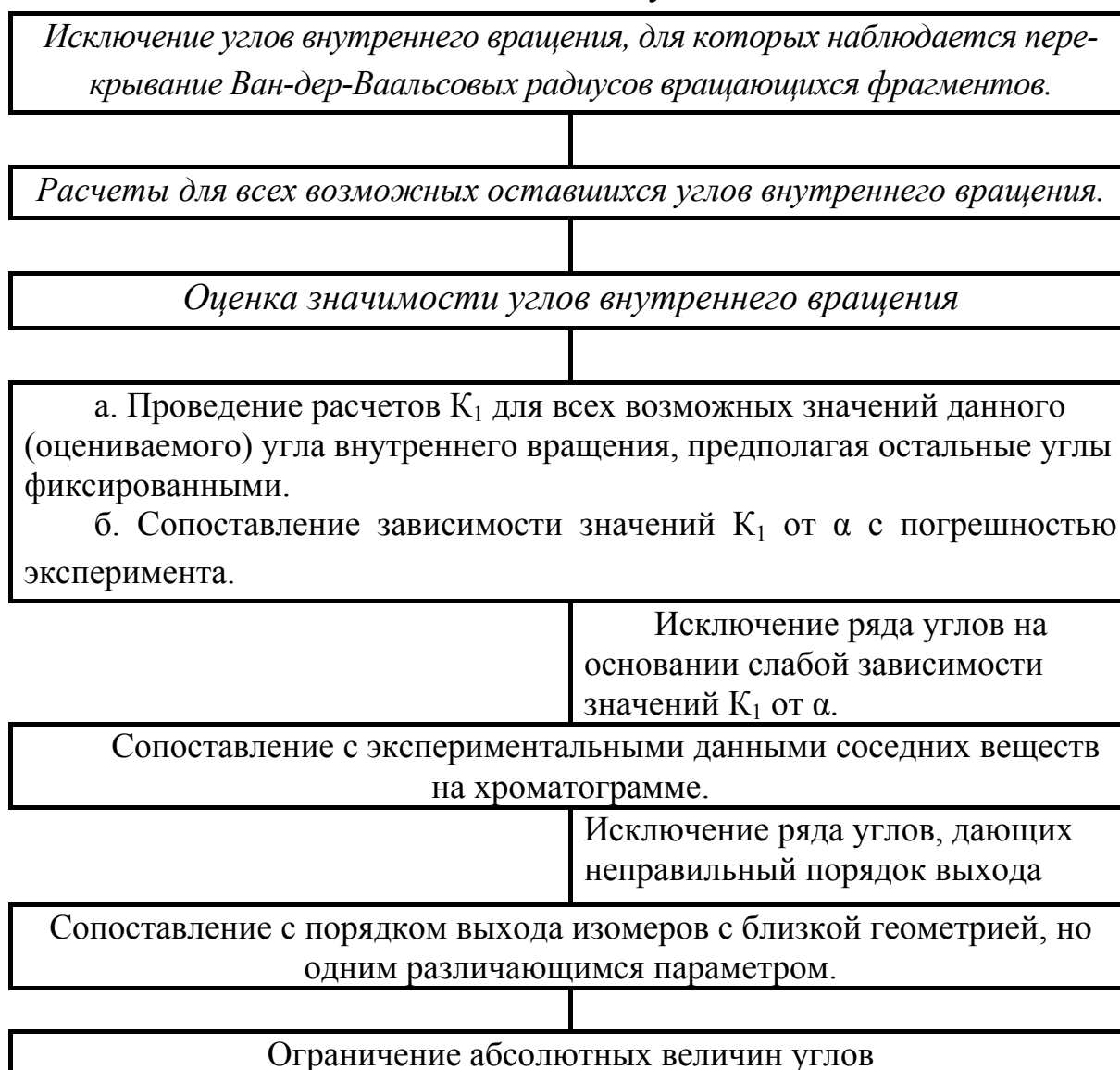
IV.3.2. Метод оценки значимости углов внутреннего вращения

При разработке метода определения нескольких углов внутреннего вращения в молекуле исследованы модельные соединения: метоксибензол и диметоксибензолы. Для этих соединений проведены расчеты ТХА для всех возможных значений углов внутреннего вращения. На основании этих расчетов определены углы внутреннего

вращения в исследованных молекулах. Сопоставляя расчетный и экспериментально наблюдаемый порядок выхода этих соединений из колонки с ГТС, подтверждена правильность введенных поправок и используемых углов внутреннего вращения. Опираясь на полученные результаты, предложена схема определения углов внутреннего вращения для молекул с несколькими такими углами. Предлагаемый способ определения углов внутреннего вращения реализован в схеме 1. Из схемы видно, что проведение расчетов для всех возможных углов внутреннего вращения исследуемых молекул, позволяет, опи-

Схема 1

Метод определения углов внутреннего вращения для молекул с несколькими углами



раясь на независимые данные (погрешность хроматографического эксперимента и перекрывание Ван-дер-Ваальсовых радиусов вращающихся фрагментов молекул), оценить диапазон изменения углов внутреннего вращения. Используя данные об относительном расположении хроматографических пиков исследуемых веществ на хроматограмме, полученной на колонке с ГТС, можно уточнить значения исследуемых углов внутреннего вращения.

Известно три ААП для атома кислорода, входящего в кетонную группу, группу циклического простого эфира и ароматического простого эфира [10, 21]. Параметры ААП для кетонной группы не могут быть использованы при расчетах простых эфиров, поскольку известно различие в поляризуемости атома кислорода в этих группах [37], а при определении параметров ААП авторы [21] вводили поправки на основе экспериментальных данных для кетонов. Циклические простые эфиры также представляются нам неподходящей системой для определения параметров ААП для кислорода в простых эфирах, поскольку возможно изменение параметров ААП из-за структурных различий. Кроме того, авторы [21] использовали неоправданно низкие значения равновесных расстояний $C_{ГТС} - O$, что также снижает предсказательную ценность потенциала. Кислород в молекуле фурана, опираясь на который авторы [10] определили параметры ААП, фактически является сопряженным с ароматической системой, что обычно приводит к изменению поляризуемости. В связи с этим, такой атом кислорода также не может быть использован для определения параметров ААП в простых эфирах. Вместе с тем, этот потенциал наилучшим образом подходит для использования в качестве базового при определении параметров ААП для атома кислорода в молекулах простых эфиров, где одним из заместителей является бензольное кольцо, поскольку в этом случае имеет место частичное сопряжение свободных электронных пар атома кислорода с ароматической системой бензольного кольца, хотя и в меньшей степени, чем в фуране. Для целей идентификации изомеров по порядку выхода из колонки с ГТС и оценки углов внутреннего вращения не требуется точных значений

параметров ААП, поэтому уточнение этих параметров сделано также на основании экспериментально наблюдаемого порядка выхода. В качестве реперной молекулы использован 1,4-дибромбензол. Параметры ААП для кислорода подбирали таким образом, чтобы относительное расположение орто-диметоксибензол (ДМБ), 1,4-дибромбензола и мета- и пара-ДМБ на хроматограмме совпало с расчетами. Согласие экспериментальных данных и расчетов наблюдается при введении поправки в ААП для кислорода равной 1,35. При дальнейших расчетах для молекул, содержащих метокси группу, соединенную с бензольным кольцом, использовали именно такой потенциал.

Метоксибензол

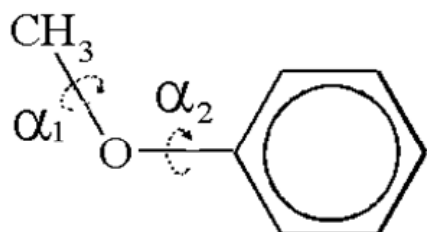


Рис. 24. Углы внутреннего вращения метоксибензола

В молекуле метоксибензола можно выделить два угла внутреннего вращения: вращение метильной группы относительно связи углерод-кислород (α_1 на рис. 24) и вращение метильной группы в целом относительно плоскости бензольного кольца (α_2 на рис. 23). Для оценки влияния каждого угла на адсорбцию

проведено варьирование величин этих углов и рассмотрены срезы полученной двумерной поверхности по разным направлениям. На рис. 25 представлена зависимость $\ln K_1$ метоксибензола от угла внутреннего вращения метильной группы при значении угла внутреннего вращения метокси группы в целом относительно плоскости бензольного кольца равном 40° . Для других значений угла внутреннего вращения метильной группы относительно плоскости бензольного кольца разброс значений $\ln K_1$ имеет приблизительно такую же величину. Видно, что влияние вращения метильной группы сопоставимо с погрешностью хроматографического эксперимента, и составляет 0,05 в величинах $\ln K_1$. Зависимость значения $\ln K_1$ от угла внутреннего вращения метокси группы в целом относительно плоскости бензольного кольца при значении угла внутреннего вращения метильной группы 0° представлена на рис. 26. Видно, что вклад в значение $\ln K_1$ враще-

ния метокси группы в целом существенно выше и составляет 0,9 в величинах $\ln K_1$. Эти результаты позволяют утверждать, что вращением метильной группы можно пренебречь. Из литературных данных [113] известно, что в газовой фазе молекула метоксибензола является плоской, однако при повышении температуры от 55 до 250⁰С угол внутреннего вращения увеличивается до 40⁰. Расчет также указывает на возможность существования неплоского конформера [42]. Важные результаты получены при электронографическом исследовании п-

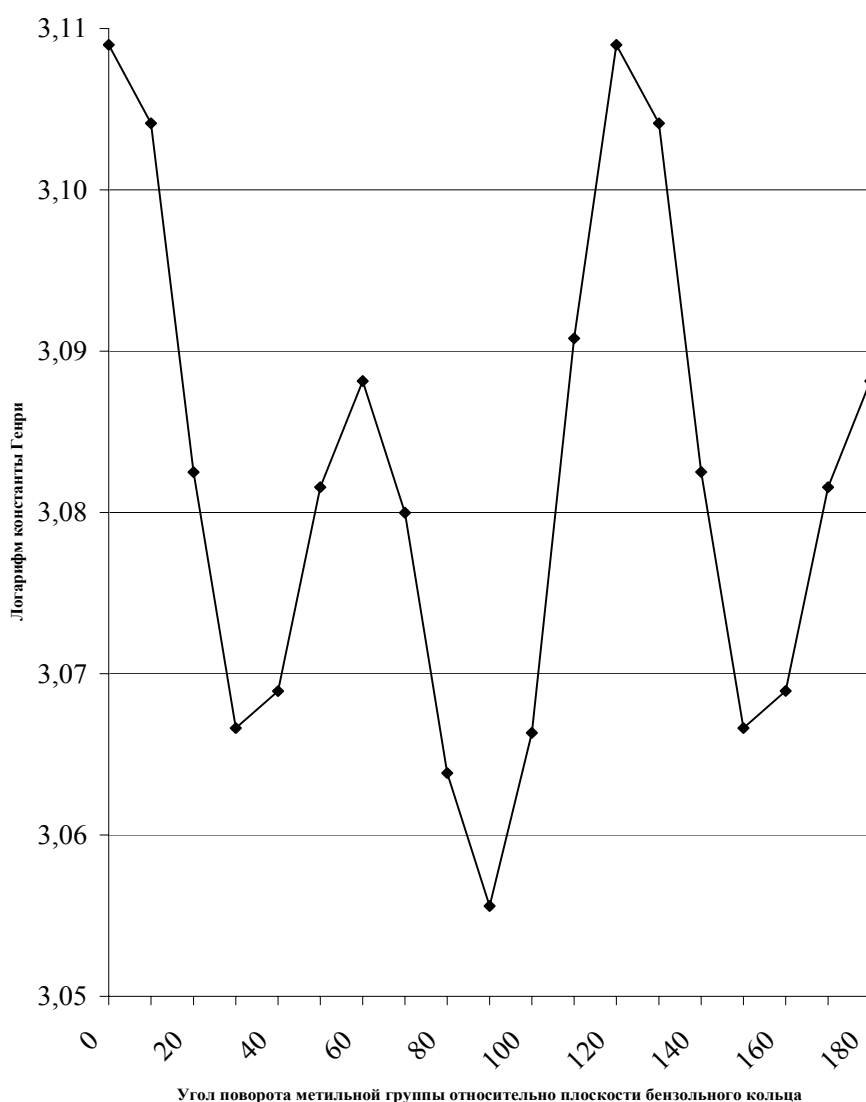


Рис. 25. Зависимость величины $\ln K_1$ метоксибензола от угла внутреннего вращения метильной группы при значении угла внутреннего вращения метокси группы в целом относительно плоскости бензольного кольца 40⁰

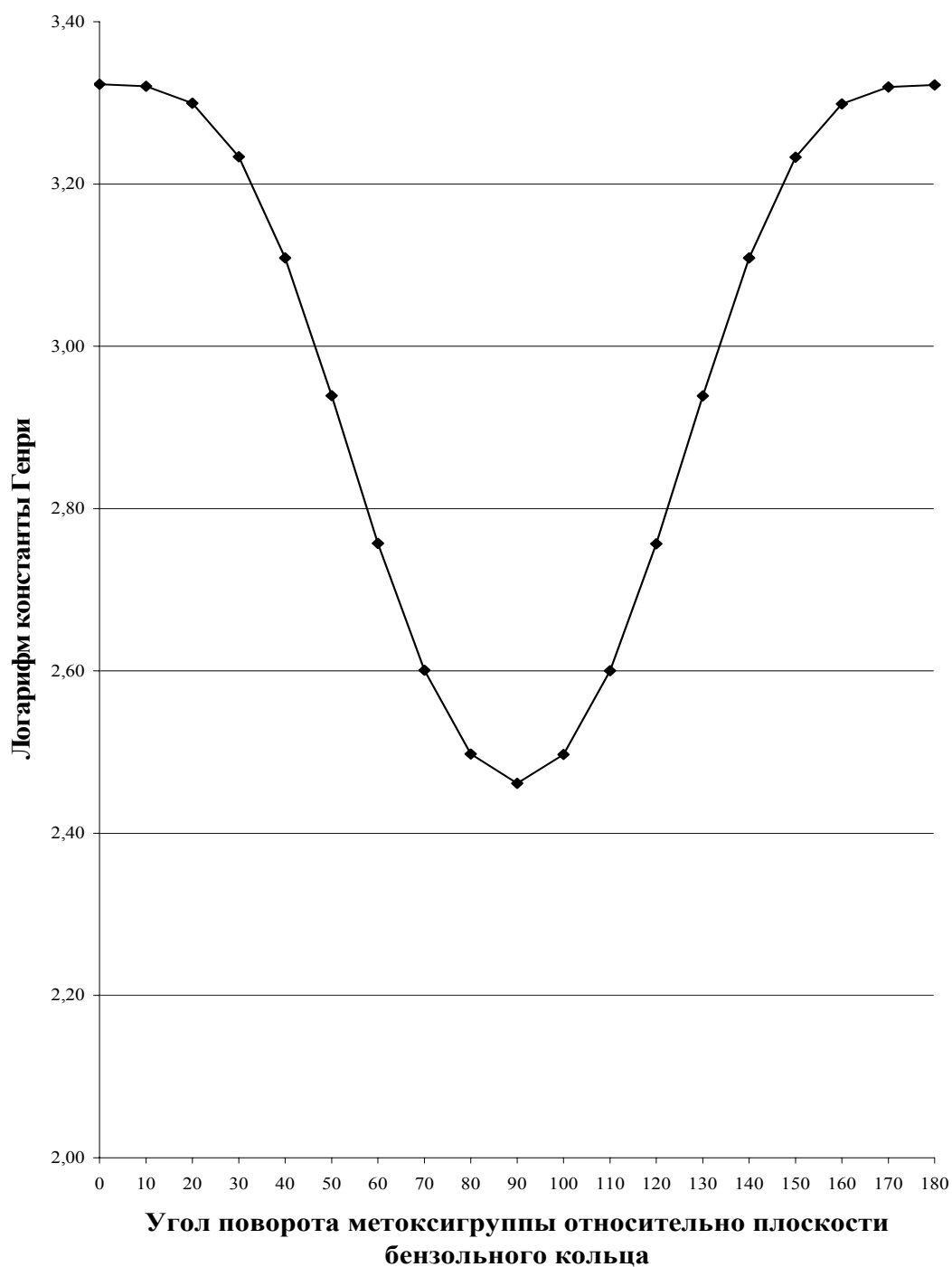


Рис. 26. Зависимость значения $\ln K_1$ метоксибензола от угла внутреннего вращения метокси группы относительно плоскости бензольного кольца в целом при значении угла внутреннего вращения метильной группы 0°

метоксибензальдегида [42]. В этой работе структурный анализ привел к неплоской средней структуре с углом внутреннего вращения вокруг

связи С-ОМе равным 30° и сделано предположение, что равновесная структура молекулы является плоской, а неплоскостность, определенная из электронографических данных, результат торсионных колебаний вокруг связи С-ОМе с большой амплитудой.

Учитывая, что при адсорбции возможно изменение, обычно уменьшение, углов внутреннего вращения при последующих расчетах ТХА молекул, содержащих метокси группы использовали значение угла внутреннего вращения метокси группы относительно плоскости бензольного кольца 0° .

Диметоксибензолы

Проведены полуэмпирические молекулярно-статистические расчеты констант Генри для изомерных ДМБ. При расчетах длины связей и валентные углы взяты из работы [113], где обобщены данные для ДМБ. Углы внутреннего вращения варьировали с шагом в 5° , рассчитывая константы Генри для каждой конформации. В случае орто-ДМБ при некоторых значениях углов внутреннего вращения метокси группы занимают такие положения, при которых свободное вращение невозможно из-за Ван-дер-Ваальсова перекрывания, поэтому такие углы исключают из рассмотрения. При расчетах $\ln K_1$ диметоксибензолов предполагали, что вращением метильной группы можно пренебречь и варьировали только углы внутреннего вращения для каждой из метокси групп. Полученные результаты для пара-ДМБ представлены на рис. 27, где по осям x и z отложены значения углов внутреннего вращения для метокси групп, а по оси y – соответствующие значения логарифма константы Генри при 400 К. Видно, что получается поверхность с несколькими широкими минимумами. Срезы таких поверхностей при значении одного из углов внутреннего вращения метокси группы 180° для всех изомерных ДМБ приведены на рис. 28. Из рис. видно, что в зависимости от значений углов внутреннего вращения меняется относительное расположение изомеров на хроматограмме. Учитывая высокую симметрию молекул, можно предположить, что углы внутреннего вращения для разных групп равны между собой. Такой прием, особенно для симметричных моле-

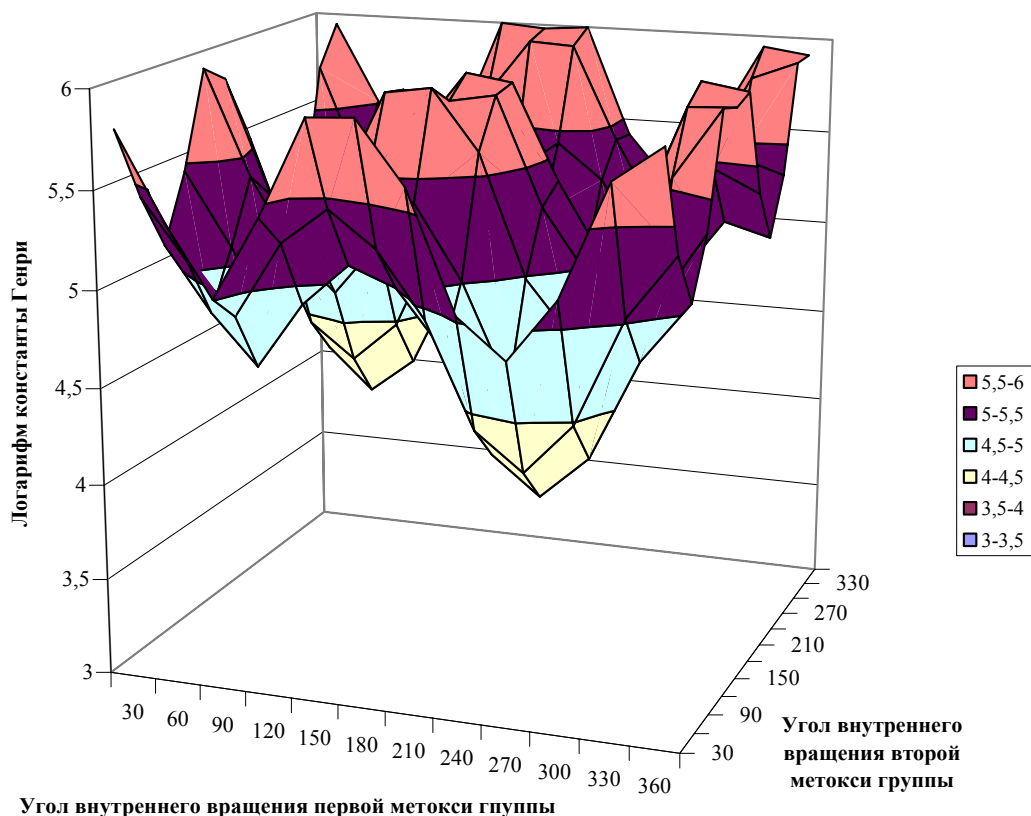


Рис. 27. Зависимость величины логарифма константы Генри для парадиметоксибензола от значения углов внутреннего вращения метокси групп при 400°C

кул, широко применяется при расчетах углов и барьеров внутреннего вращения методами атом-атомных потенциальных функций и обработке экспериментальных данных, полученных электронографическим и микроволновым методами [114, 115]. Принимая это предположение может быть проведена секущая плоскость, с помощью которой можно определить значения углов внутреннего вращения молекул в адсорбированном состоянии. Для выбора значений углов внутреннего вращения в адсорбированном состоянии получены хроматограммы модельной смеси изомерных диметоксибензолов на колонке с ГТС. Используются продажные препараты орто-, мета- и пара-ДМБ квалификации «ч», индивидуальность и чистота которых подтверждена хромато-масс-спектрометрическим методом.

Результаты молекулярно-статистических расчетов для изомерных орто-, мета- и пара-ДМБ представлены на рис. 29 в виде зависимости

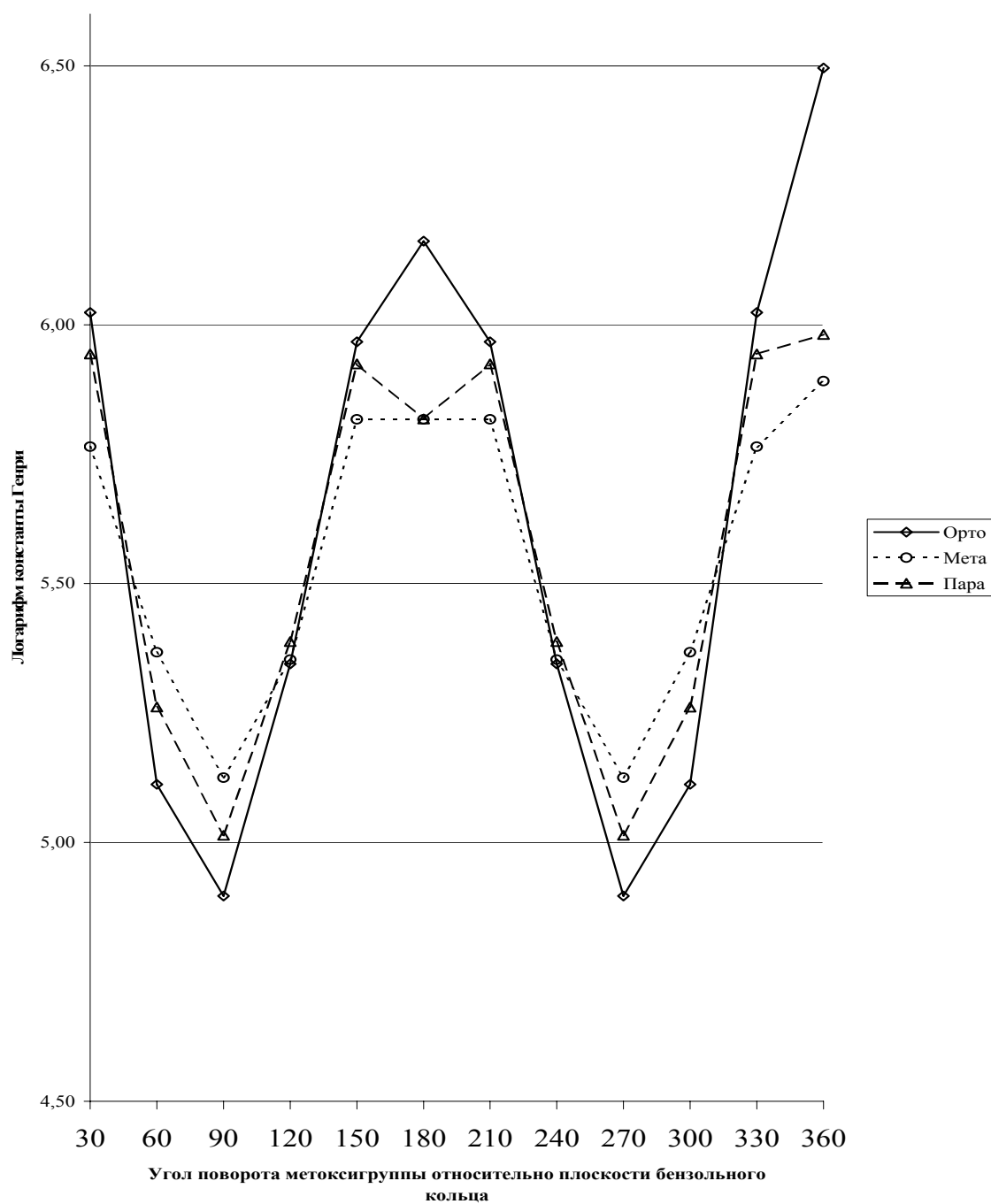


Рис. 28. Зависимость значения $\ln K_1$ изомерных диметоксибензолов от угла внутреннего вращения одной метокси группы относительно плоскости бензольного кольца при значении угла внутреннего вращения второй метокси группы 180°

логарифма константы Генри ($\ln K_1$) от обратной температуры ($1/T$). Видно, что при выбранном значении угла внутреннего вращения величины хроматографического удерживания этих соединений близки.

Полученные результаты сопоставлены с порядком выхода изомеров из колонки с ГТС, определенным экспериментально. В качестве примера на рис. 29 приведены масс-хроматограммы, полученная на ко-

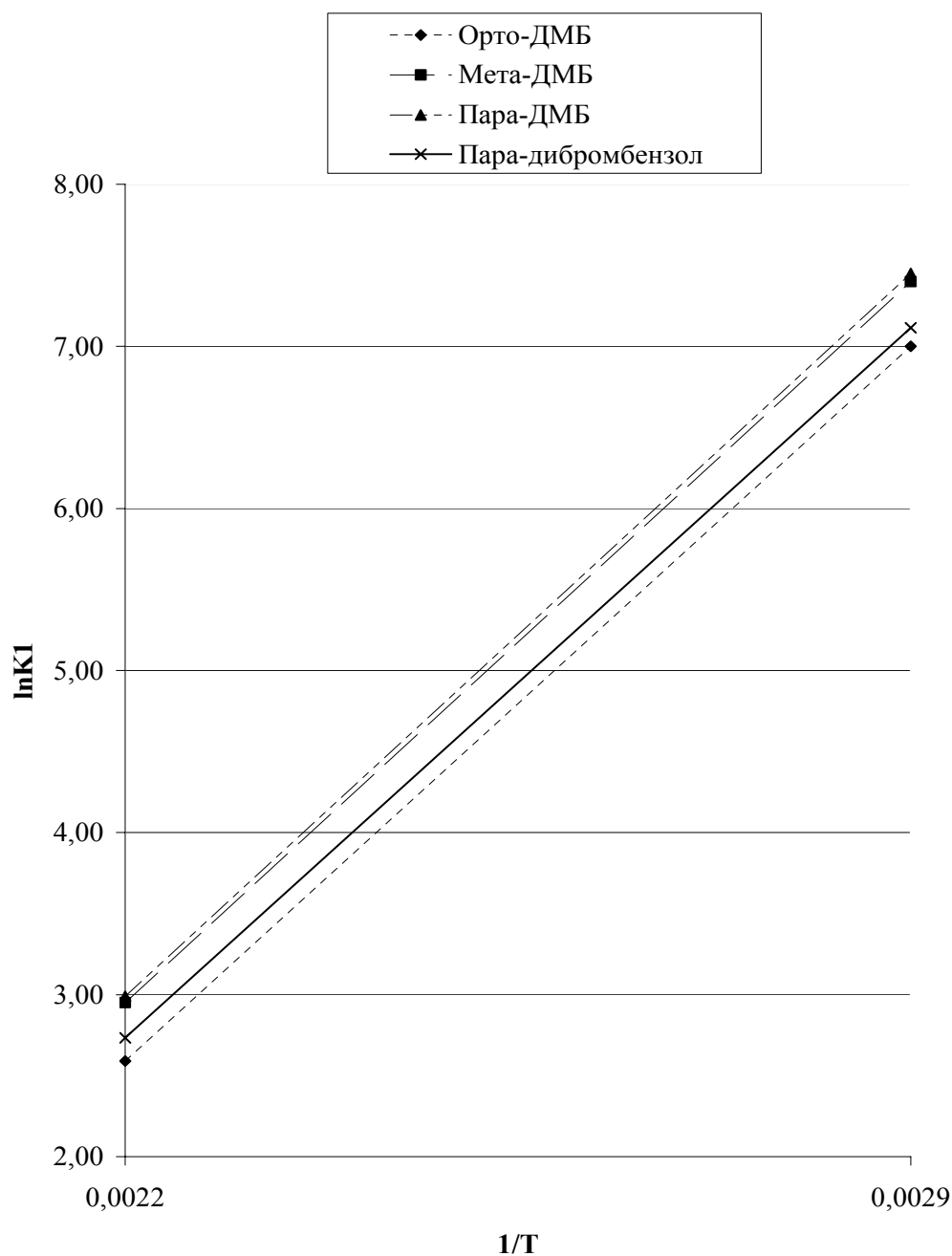


Рис. 29. Зависимость величины логарифма константы Генри от обратной температуры для орто-, мета- и пара-диметоксибензолов, для орто-диметоксибензола также приведены данные, в которые введена поправка в геометрию молекулы на угол внутреннего вращения, определенный из экспериментального порядка выхода

лонке с ГТС 120 x 0.1 см для изомерных диметоксибензолов. Из хроматограммы видно, что величины хроматографического удерживания мета- и пара-ДМБ практически одинаковы, а орто-изомер удерживается значительно слабее. Близость величин удерживания мета- и пара-ДМБ указывает на то, что углы внутреннего вращения в этих молекулах близки и соответствуют используемым для расчетов. Значительное уменьшение удерживания орто-ДМБ по сравнению с мета- и пара-изомерами может быть обусловлено только изменениями в геометрии молекул, т.е. изменением углов внутреннего вращения, вызванным орто-расположением метокси групп. Известен факт изменения атом-атомных потенциалов орто-расположенных атомов хлора и брома [116], однако само по себе орто-расположение метокси групп не может вызвать изменение атом-атомных потенциалов и уменьшения удерживания, т.к. в орто-ДМБ не происходит перекрывание ван-дер-Ваальсовых радиусов соседних атомов кислорода [60], а для метильной группы такое перекрывание может быть существенно уменьшено за счет вращения вокруг связи С-ОМе. Возможно также, что наблюдаемая из хроматографического эксперимента неплоскостность молекулы орто-ДМБ – следствие нарушения равновесных торсионных колебаний, вызванное орто-расположением метокси групп. Таким образом любая из перечисленных причин либо их совместное влияние приводит к такому изменению геометрии молекулы орто-ДМБ, которое увеличивает среднее расстояние атомов этих молекул от поверхности и, соответственно, уменьшает удерживание [6]. Для того, чтобы добиться согласия эксперимента и расчетов, проведено варьирование углов внутреннего вращения в орто-ДМБ. Зависимость логарифма константы Генри от величин углов внутреннего вращения представлены на рис. 28. При предположении, что углы внутреннего вращения метокси групп α_1 α_2 равны между собой и их значения составляют $\approx 30^\circ$, проведен расчет констант Генри при разных температурах рис. 29. Из сравнения рис. 29 и 30 видно, что в этом случае расчет правильно описывает экспериментально наблюдаемый порядок выхода изомеров из колонки с ГТС. Рассмотрение этой хроматограммы

(рис. 30) и масс-спектров, соответствующих каждому пику позволяет утверждать, что мета- и пара-изомеры диметоксибензола имеют очень близкие времена удерживания, а удерживание орто-изомера существенно меньше. Определив относительное расположение изомеров на

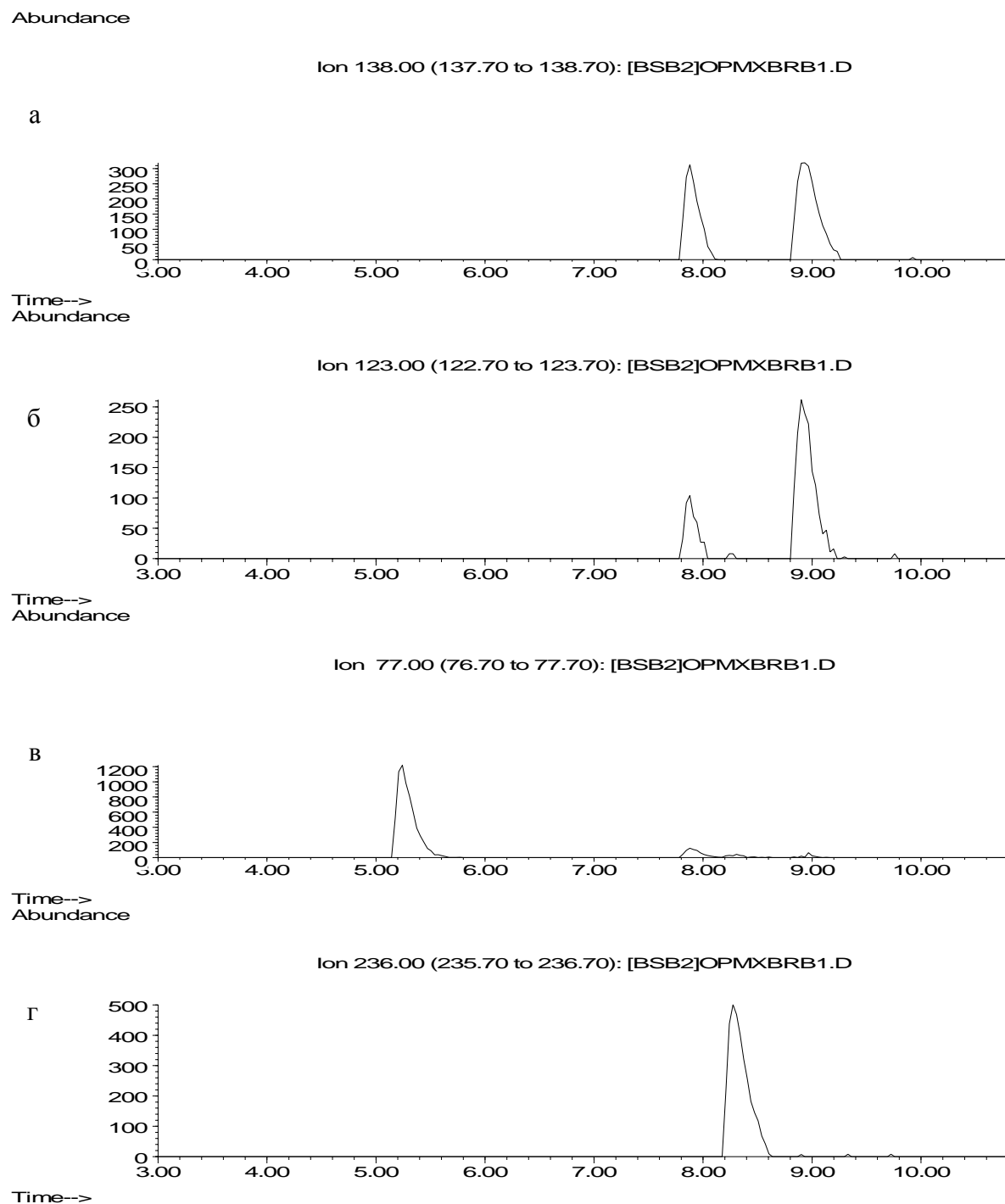


Рис. 30. Масс-хроматограммы, полученные на колонке с ГТС 50 x 0,1 см, по характеристическим ионам мета-, пара- и орто-диметоксибензола (а, б), пара-ксилола (в) и пара-дибромбензола (г), полученные на колонке с ГТС.

хроматограмме с использованием внутренних стандартов – пара-ксилола и пара-дибромбензола, из всего массива данных выбраны значения углов внутреннего вращения метокси групп, отвечающие этому критерию. Предварительно, для облегчения процедуры выбора из всего массива данных были получены соответствующие разностные диаграммы, т.е. разности величин удерживания соответствующих пар изомеров. Те области диаграммы, которые не соответствуют экспериментально наблюдаемому порядку выхода изомеров из колонки с ГТС выделены цветом (см. рис. 31) и исключены из рассмотрения.

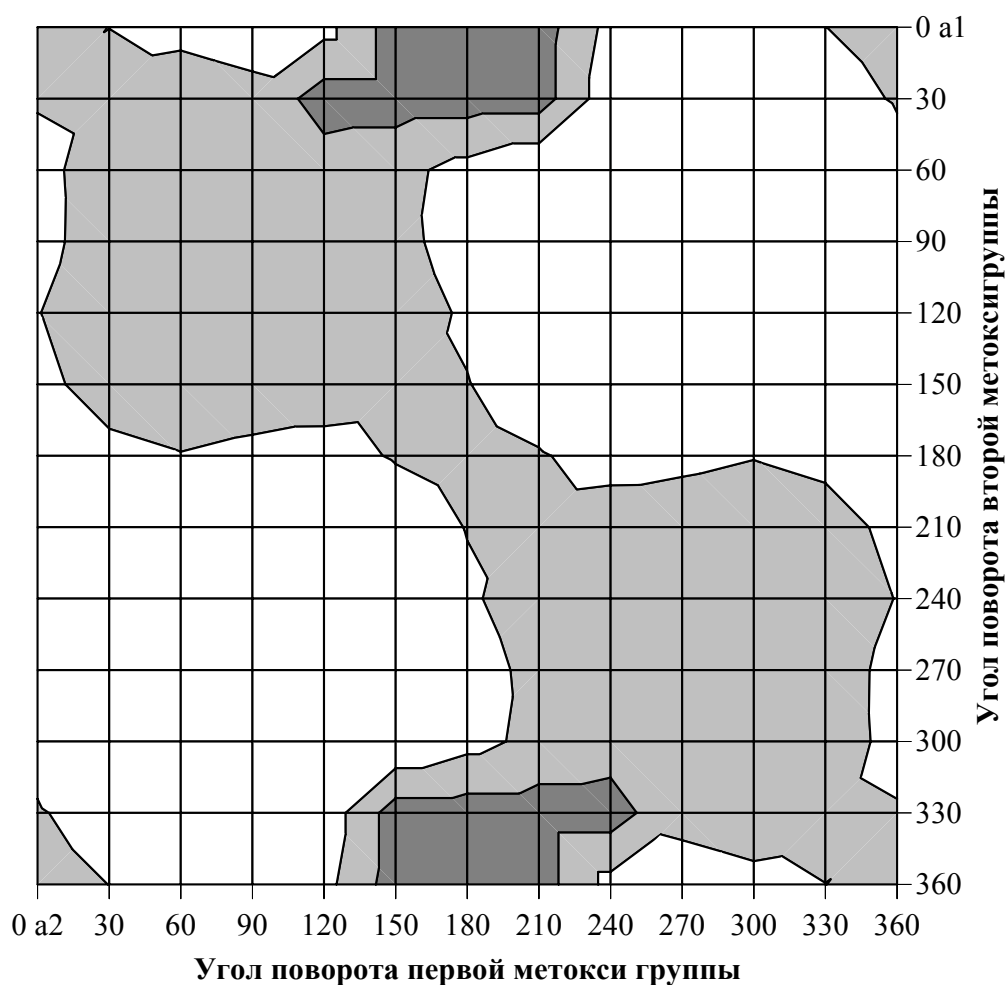


Рис. 31. Разность величин $\ln K_1$ мета- и орто-диметоксибензола в зависимости от углов внутреннего вращения метокси групп. Выделены области, исключенные из рассмотрения

- – разница меньше 0;
- – перекрываются Ван-дер-Ваальсовы радиусы орто-заместителей в орто-диметоксибензоле

Еще один критерий, пригодный правда только для орто-изомера, – это исключение углов внутреннего вращения при которых происходит перекрывание Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов заместителей. После исключения всех этих углов проще провести выбор значений угла внутреннего вращения метокси групп в изомерных диметоксибензолах в адсорбированном состоянии на основании относительного расположения изомеров на хроматограмме. Однако, даже после проведенного исключения части углов внутреннего вращения, остается достаточно большая область, в которой могут находиться значения искомым углов. Для уточнения значений углов внутреннего вращения, проведено сравнение порядка выхода всех изомеров ДМД из колонки с ГТС. Для этого была построена обобщенная диаграмма для трех изомеров ДМБ (рис. 32). На этой диаграмме цветом выделены области значений углов внутреннего вращения, которые не подходят по каким-либо из показателей, описанных выше (неправильный порядок выхода пара- и мета-изомеров, мета и орто-изомеров, перекрываются Ван-дер-Ваальсовы радиусы). Из рис. 32 видно, что область значений, которые могут принимать углы внутреннего вращения метокси групп изомерных ДМБ, сузилась еще больше. Еще одно ограничение, которое необходимо ввести – это близость удерживания пара- и мета-изомеров. Из хроматограммы, полученной на колонке с ГТС видно, что разность констант Генри для мета- и пара-изомеров должна быть небольшая, сравнимая с погрешностью эксперимента. В таблице 48 приведены разности логарифмов констант Генри для пара- и мета-изомеров.

Из таблицы видно, что разность логарифмов констант Генри для пара- и мета-изомеров имеет значения близкие к погрешности эксперимента в области $0 \pm 30^\circ$ для одной метокси группы и $90 - 120^\circ$ для другой. На основании проведенных исследований можно рекомендовать для определения ТХА изомерных ДМБ значения углов внутреннего вращения $0 \pm 30^\circ$ для одной метокси группы и $110 \pm 10^\circ$ для другой.

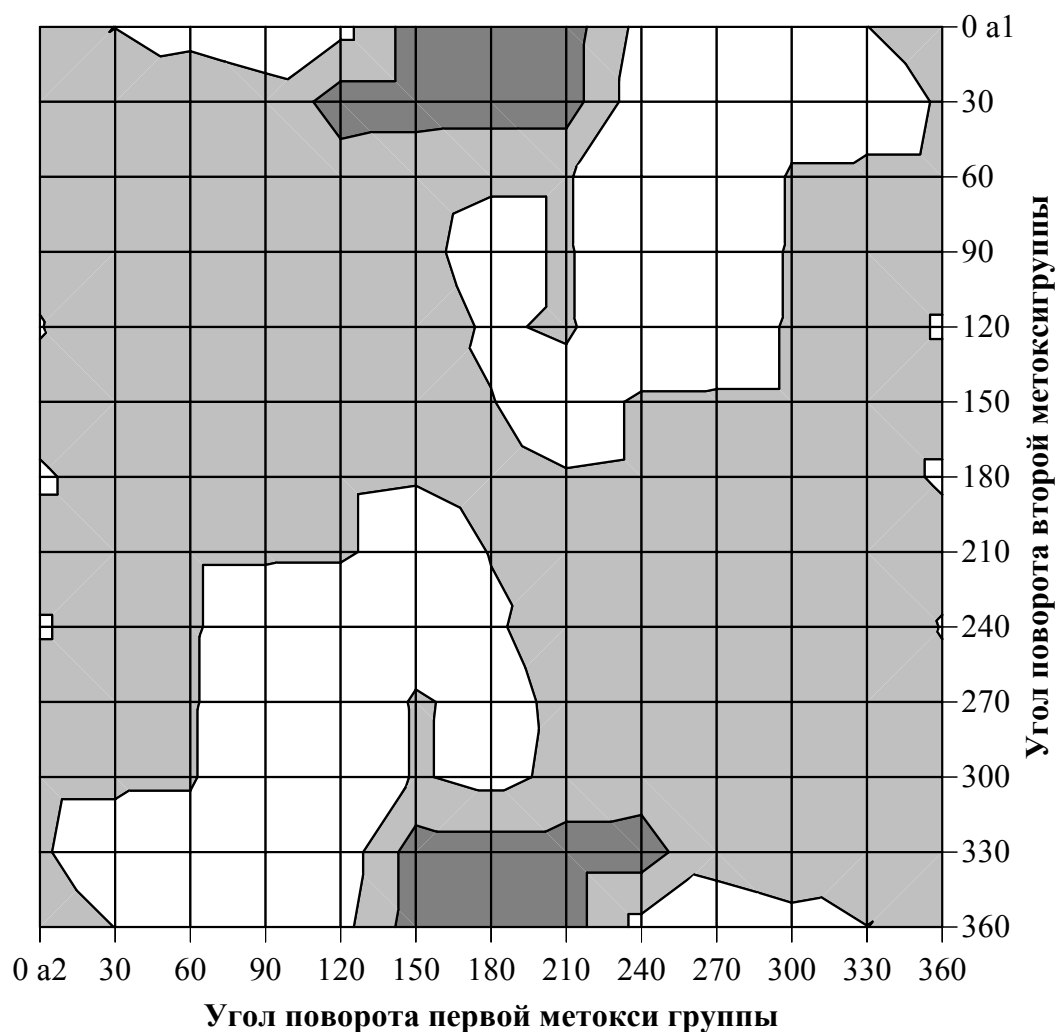


Рис. 32. Совместная диаграмма разностей логарифмов констант Генри для пара- и мета-изомеров и мета- и орто-изомеров ДМБ при разных значениях углов внутреннего вращения, цветом выделены области значений, которые исключены из рассмотрения

- разница меньше 0 для пара – мета или мета - орто;
- перекрываются Ван-дер-Ваальсовы радиусы орто-заместителей в орто-диметоксибензоле;

Таблица 48

Значения разностей логарифмов констант Генри для пара- и мета-ДМБ в зависимости от значений углов внутреннего вращения.

Цветом выделены значения, исключенные из рассмотрения вследствие неправильного порядка выхода. Выделены жирным шрифтом значения разностей, рекомендуемых для расчетов ТХА

		α_2												
		0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360
α_1	0	0,16	0,12	0,15	0,11	0,09	0,19	0,12	0,19	0,09	0,11	0,15	0,12	0,16
	30	0,10	-0,14	-0,10	-0,27	-0,20	-0,03	0,20	0,23	0,29	0,32	0,15	0,23	0,10
	60	-0,07	0,01	0,14	0,01	0,04	-0,06	-0,05	-0,05	0,05	0,01	-0,26	-0,11	-0,07
	90	-0,07	0,04	0,15	0,00	-0,01	-0,10	-0,06	-0,01	0,13	0,07	-0,24	-0,13	-0,07
	120	0,01	0,22	0,30	0,02	0,05	0,08	0,07	-0,01	0,10	0,04	-0,30	-0,19	0,01
	150	-0,01	0,15	0,17	-0,07	-0,04	0,00	0,13	0,03	-0,17	-0,18	-0,35	-0,23	-0,01
	180	0,03	-0,05	-0,08	-0,11	-0,12	0,05	0,04	0,05	-0,12	-0,11	-0,08	-0,05	0,03
	210	-0,01	-0,23	-0,35	-0,18	-0,17	0,03	0,13	0,00	-0,04	-0,07	0,17	0,15	-0,01
	240	0,01	-0,19	-0,30	0,04	0,10	-0,01	0,07	0,08	0,05	0,02	0,30	0,22	0,01
	270	-0,07	-0,14	-0,24	0,07	0,13	-0,01	-0,06	-0,10	-0,01	0,00	0,15	0,04	-0,07
	300	-0,07	-0,11	-0,26	0,01	0,05	-0,05	-0,05	-0,06	0,04	0,01	0,14	0,01	-0,07
	330	0,10	0,23	0,15	0,32	0,29	0,23	0,20	-0,03	-0,20	-0,27	-0,10	-0,14	0,10
	360	0,16	0,12	0,15	0,11	0,09	0,19	0,12	0,19	0,09	0,11	0,15	0,12	0,16

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ. 1982. 344с.
2. Лопаткин А.А. Сравнение двух термодинамических подходов к описанию адсорбции на твердых поверхностях // Журн. физ. химии. 1989. Т.63. №9. С.2433-2441.
3. Лопаткин А.А. Новые тенденции в термодинамике адсорбции на твердых поверхностях. В сб. Физическая химия. Современные проблемы. / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия. 1987. С.89-127.
4. Kiselev A.V., Lopatkin A.A., Shulga A.A. Molecular statistical calculation of gas adsorption by silicalite // Zeolites. 1985. V.5. №7. P.261.
5. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия. 1975. 384с.
6. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа. 1986. 360с.
7. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия. 1986. 272с.
8. Буряк А.К. Сочетание масс-спектрометрического и молекулярно-статистического методов для идентификации изомеров // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. 1990. № 9. С 1995-2000.
9. Буряк А.К., Ульянов А.В. Применение молекулярно-статистических расчетов для предсказания хроматографического разделения изомерных дифтордифенилов // Изв. академии наук. Сер. Химическая. 1996. №3. С.623 - 626.
10. Даллакян П.Б. Диссертация на соискание ученой степени кандидата хим. наук. М.. 1986.
11. Буряк А.К. Влияние расположения заместителей в изомерных хлорбензолах на их адсорбцию на графите // Известия Академии наук. Серия Химическая. 1999. №4. С. 672-676.
12. Буряк А.К., Пошкус Д.П. Молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции фторбензолов и

фтортолуолов на графите // Изв. АН СССР Сер. Химическая. 1986. № 1. С. 223-224.

13. Буряк А.К., Даллакян П.Б., Киселев А.В. Определение атом-атомных потенциалов межмолекулярного взаимодействия и расчет термодинамических характеристик адсорбции на графите S и Cl - содержащих органических соединений // ДАН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 350-353.

14. Буряк А.К., Пошкус Д.П. Экспериментальное и молекулярно-статистическое исследование адсорбции галогенпроизводных бензола на графитированной саже // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. 1989. № 1. С. 12-16.

15. Афреймович А. Я. Канд. дис. М.. МГУ. 1972.

16. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Афреймович А. Я. Статистический расчет термодинамических, характеристик адсорбции этана на графите с учетом внутреннего вращения молекул // ЖФХ. 1968. Т. 42. № 10. С. 2553-2555.

17. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Афреймович А. Я. Статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 на графите // ЖФХ. 1963. Т. 42. № 10. С. 2546-2552.

18. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Афреймович А. Я. Статистический расчет термодинамических, характеристик адсорбции этана на графите с учетом внутреннего вращения молекул // ЖФХ. 1968. Т. 42. № 10. С. 2553-2555.

19. Kiselev A.V., Poshkus D.P. Molecular-statistical calculation of the thermodynamic characteristics of adsorption of saturated and unsaturated hydrocarbons on graphitized thermal carbon black // J.G.S. Faraday Trans. 2. 1976. V. 72. N. 5. P. 950-966.

20. Kiselev A.V., Poshkus D.P., Grumadas A.J. Calculation of thermo-dynamic parameters of adsorption of aromatic hydrocarbons on graphite. Part 1. Condensed aromatic hydrocarbons // J.G.S. Faraday Trans. 1. 1979. V. 75. N. 6. P. 1281-1287. Part 2. Polymethyl and monoalkyl benzenes. // J.C.S. Faraday Trans. 1. 1979. V. 75. N. 6. P. 1288-1300.

21. Kiselev A.V., Markosian D.L. Chromatographic determination and molecular statistical calculation of retention volumes of oxygen containing organic substances on graphitized thermal carbon black. Part 1. Cyclic ethers and ketones // *Chromatographia*. 1983. V.17. N.10 P.

22. Киселев А.В., Маркосян Д.Д. Определение параметров потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия гидроксильной группы с атомом углерода графита из газо-хроматографических данных // *Арм. хим. ж.* 1985. Т. 38. № 1. С. 29-37.

23. Gonnord M., Vidal-Madjar C., Guiochon G. Prediction of retention data in gas-solid chromatography methyl and polymethylbenzenes and naphthalenes on graphitized carbon black // *J. Chromatogr. Sci.* 1974. V.12. N.12. P.839-844.

24. Vidal-Madjar C., Guiochon G., Dondi F. Prediction of retention data of polychlorobenzenes and naphthalenes on graphitized carbon black // *J. of Chrom.* 1984. V.291. N. 1. P. 1-12.

25. Vidal-Madjar C., Bekassy-Molnar E. Molecular statistical theory of adsorption for hydrocarbons on graphite. Effect of polarizability anisotropy in adsorption potential calculation // *J. Phys Chem.* 1984. V. 88. P. 232-238.

26. Киселев А.В., Щербакова К.Д., Яшин Я.И. Определение пространственной структуры молекул методом газовой хроматографии на графитированной саже и нанесенных на нее монослоях плоских молекул // *Журн. структ. химии.* 1969. Т.10.№5.С.951-968.

27. Бобылева М.З., Дементьева Л.А., Киселев А.В., Куликов Н.С.. Молекулярно-статистический расчет констант Генри для адсорбции ароматических аминов на графитированной саже // *ДАН.* 1985. Т. 283. № 6. С. 1390-1393.

28. Киселев А.В., Даллакян П.Б. Сравнительное изучение адсорбции S- и Se- содержащих органических соединений на графитированной термической саже // *ЖФХ.* 1985. Т. 59. № 5. С. 1278-1280.

29. Назарова В.И., Щербакова К.Д. Газохроматографические исследования термодинамических характеристик адсорбции некоторых

спиросоединений на графитированной термической саже // Журн. физ. химии. 1999. Т.73. №11. С.2044-2047.

30. Киселев А.В., Полотнюк Е.Б., Щербакова К.Д. Качественное хроматоскопическое исследование структуры пяти - и шестичленных азотсодержащих гетероциклов // ДАН. 1982. Т. 266. № 4. С. 892-896.

31. Минкин В.Л., Осипов Д.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия. 1967. 246 с.

32. Полотнюк Е. Б. Канд. дис. М.. МГУ. 1982.

33. Архипова Е.Ю. Дис. кан. хим. наук. МГУ. хим. фак.. Москва. 1988. 132 с.

34. Тихонов А.Н., Гонгарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г.. Регуляризирующие алгоритмы и априорная информация. М.: Наука. 1983. 200 с.

35. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия. 1974. 400 с.

36. Буряк А.К., Березин Г.И. Расчет теплот адсорбции некоторых галогенметанов на графитированной термической саже // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. 1989. № 8. С. 1721- 1723.

37. Верещагин А.Н., Поляризуемость молекул. М.: Наука. 1980. 177 с.

38. Мартынов И.В., Мартынов В.И. Атомные рефракции элементов. 5. Атомные рефракции галогенов для галогенсодержащих метанов // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1976. Т. 21. № 5. С. 588–589. 7. Атомные рефракции галогенов для арилгалогенидов // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1976. Т. 21. № 5. С. 591-592.

39. Мартынов И.В., Мартынов Б.И. Атомные рефракции элементов 4. Атомные рефракции для моногалогенированных углеводородов // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1976. Т. 21. № 5. С. 536-588.

40. Kulikov N.S. Molecular modelling in Cyromatostructural analysis: A New Approach to the CG/MS Study of Isomers // Ads. Sci. & Tech.. 1997. V.15. N.2. P 115 - 120.

41. Zagorevskaya E.V., Ishenko N.V., Kiselev A.V., Kovaleva N.V. Studies of adsorption of polychlorocarbons on carbon blacks by gas chromatography // *Adsorption Science & Technology*. 1985. V.2. P.219-228.
42. Вилков Л.В., Мастрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. М.: Химия. 1978. 224 с.
43. Шеппард У., Шартс К. Органическая химия фтора. М.: 1972. 233 с.
44. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука. 1971. 424 с.
45. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия. 1975. 384 с.
46. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир. 1989. 607 с.
47. Физические величины. Справочник. Под ред. Григорьева И.С., М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
48. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Лейбниц Э., Штрумпе Х.Т. М.: Мир. 1988. 480 с.
49. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия. 1983. 232 с.
50. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А.В. и Древинга В.П. М.: МГУ. 1973. 447 с.
51. Eiceman G.A., Karasek P.W. Retention behavior of chlorinated benzenes, chlorinated phenoles, aldrin, and Arochlor 1242 on Tenax-GC, Chromosorb 101, Florisil, and Carbo-pack C HT // *J. of Chrom.* 1980. V.200. N. 3. P. 115-124.
52. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Sherbakova K.D. Gas chromatographic investigation of the adsorption equilibrium on graphitized thermal carbon black. 2. Henry constants and heats of adsorption of C₆ – C₁₂ aromatic hydrocarbons at zero coverage // *Chromatographia*. 1974. V. 7. N.1. P.22-25.
53. Буряк А.К. Метод введения поправок в параметры атом-атомных потенциалов межмолекулярного взаимодействия, исполь-

зуемых для расчетов термодинамических характеристик адсорбции // Известия Академии наук. Сер. Химическая. 2000. №4. С. 681-687.

54. C.Vidal-Madjar, M.F.Gonnord, G.Guiochon // J. Coll. Interface Sci. 1975. V.52. P.102.

55. Буряк А.К. Термодинамические характеристики адсорбции изомерных хлорнафталинов на графитированной термической саже // Изв. Академии наук. Сер. Химическая. 1999. №8. С. 1484-1488.

56. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия. 1996. 319 с.

57. Всемирная организация здравоохранения. Серия: Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Токсикологическая оценка галогенированных ароматических соединений в связи с загрязнением подземных вод. Доклад рабочей группы ВОЗ. М.: Медицина. 1981. 66 с.

58. Физические величины. Справочник. Под ред. Григорьева И.С., М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.

59. Вилков Л.В., Мастрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. М.: Химия. 1978. 224 с.

60. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. Среднестатистические значения Ван-дер-ваальсовых радиусов элементов органоенов // Ж. структ. химии. 1974. Т. 15. № 1. С. 118-122.

61. Bondi A. Van-der-Waals volumes and radii // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. N.3. P. 441-451.

62. Pauling L. The nature of the chemical bond. 3rd Ed. Ithaca. New York. Cornell University Press. 1963. 644 p.

63. Сланина З. Теоретические аспекты явления изомерии в химии. М.: Мир. 1984. 164с.

64. Багрий Е.И. Адамантаны. М.: Наука. 1989. 264с.

65. Курбатова С.В., Моисеев И.К., Земцова М.Н. Газохроматографическое удерживание алкиладамантанов // Журн. аналит. химии. 1998. Т.53. №3. С.307-311.

66. Курбатова С.В., Яшкин С.Н., Моисеев И.К., Земцова М.Н. Газовая хроматография алкиладамантанов //Журн. физ. химии. 1999. Т.73. №9. С.1645-1649.

67. Курбатова С.В., Яшкин С.Н., Моисеев И.К., Земцова М.Н. Исследование «эффекта клетки» в производных адамантана методом газожидкостной хроматографии //Журн. физ. химии. 1999. Т.73. №9. С.1654-1657.

68. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Shcherbakova K.D., Vasileva S.D. Retention of diphenyls, terfenyls, phenylalkanes and fluoren on graphitized thermal carbon black // Chromatographia. 1981. V. 14. N.9. P. 1510-1514.

69. Яшкин С.Н., Курбатова С.В., Светлов Д.А, Буряк А.К. Влияние «эффекта клетки» на адсорбцию адамантана на графитированной термической саже // Известия Академии наук. Сер. Химическая. 2000. №5. С. 731-738.

70. Суслов И.А., Руденко Б.А., Арзамасцев А.П. Капиллярная хроматография производных адамантана //Журн. аналит. химии. 1998. Т.43. №2. С.328-332.

71. Курбатова С.В., Моисеев И.К., Земцова М.Н. Закономерности хроматографического удерживания некоторых производных адамантана // Журн. аналит. химии. 1998. Т.53. №1. С.50-52.

72. Ianku J., Popi M. The gas chromatographic characterization of 2-thia-adamantane derivatives //J. Chromatogr. 1974. V.89. P.319-324.

73. Газзаева Р.А., Шабаров Ю.С., Сагинова Л.Г. Замещенные фенилциклопропаны в синтезе 2-изоксазалинов // ХГС. 1984. № 3. С. 309-313.

74. Шабаров Ю.С., Веселовская С.В., Сагинова Л.Г. Синтез (нитрофенилциклопропил) – арилсульфидов // Ж. Орг. Хим. 1985. Т. 21. №3. С. 531-535.

75. Dilling W.L. The reaction of chlorcarbene with styrene // J. Org. Chem. 1964. V. 29. N. 4. P. 960-964.

76. Шабаров Ю.С., Левина Р.Я., Потапов В.К., Осипов А.М., Трещова В.Г. Циклопропаны и циклобутаны. 14. Фенилциклопропаны

с заместителями в пара-положении бензольного кольца // Ж. Орг. Хим. 1960. Т. 30. № 12. С. 3874-3876.

77. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.Н., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука. 1974. 351 с.

78. Рощина Т.М., Ланин С.Н., Авдеева О.В., Власенко Е.В. Газовая хроматография ароматических углеводородов на сорбентах различной природы // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 35. № 5. С. 406.

79. Верещагин А.М., Катаев В.Е., Бредихин А.А. и др. Конформационный анализ углеводородов и их производных. М.: Наука. 1990. 297 с.

80. Aroney M.J., Calderbank K.E., Stootman H.J. Molecular polarizability. A conformation study of some substituted arylcyclopropanes // J.C.S. Percin 2. 1973. N. 15. P. 2060-2065.

81. Walsh A.D. Semiempirical calculations of the molecular conformation of compounds of the type Ph CH-X-CH₂ X= CH₂, O, NH, CCl₂ // J.C.S. Percin 2 . 1976. N.4. P. 375-379.

82. Буряк А.К., Пошкус Д.П. Определение равновесных углов внутреннего вращения молекул некоторых галогендифенилов из адсорбционных данных // Сб. «Адсорбция и адсорбенты». М.: Наука. 1987. С. 91.

83. Almenningen A. Bastiansen O., Fernholt L., Gyvin B.N., Gyvin S.J., Sandal S. Structure and barrier of internal rotation of biphenyl derivatives in the gaseous state. Part 1. The molecular structure and normal coordinate analysis of normal biphenyl and per deuterated biphenyl. Part 2. Structure of 3,3'-dibromo-, 3,5,4'-tribromo- and 3,5,3',5'-tetrabromobiphenyl. // J. Mol. Struct. V. 128. N. 1-3. P. 77-94. Part 3. Structure of 4-fluoro-, 4,4'-difluoro-, 4-chloro- and 4,4'-dichlorobiphenyl // J. Mol. Struct. 1985. V. 128. N. 1-3. P. 95-114. Part 4. Barrier of internal rotation in biphenyl, perdeuterated biphenyl and seven non-ortho-substituted halogen derivatives // J. Mol. Struct. 1985. V. 128. N. 1-3. P. 115-125.

84. Редькин Н.А., Гарькин В.П., Ульянов А.В., Буряк А.К. Молекулярно-статистические расчеты термо-динамических характеристик сорбции теллурических соединений на графите // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 1. С. 44-51.

85. Садеков И.Д., Максименко А.А., Минкин В.И. Химия теллурических соединений. Ростов-на-Дону.: Изд. Ростовского университета, 1983. 328с.

86. Domenicano A., Schultz G., Hargittai J. Molecular structure and ring distortion of p-difluorobenzene as determined by electron diffraction // J. Mol. Struct. 1982. V. 78. N. 1/2. P. 97-111.

87. Van Schaick E.J.H., Geise H.J., Mizlhoff P.O., Renes G. An electron diffraction study of the molecular structure of meta-difluorobenzene // J. Mol. Struct. 1973. V. 16. N. 3. P. 389-393.

88. Schei S.H., Almendingen A., Almlöf J. 1,2,4,5 - Tetrafluorobenzene: molecular structure as determined by gas-phase electron diffraction and by ab initio calculations // J. Mol. Struct. 1984. V. 112. N. 3/4. P. 301-308.

89. Nandi R.N. Chatterjee A., Ghosh D.H. Microwave spectrum of 1,2,4 - trifluorobenzene // J. Mol. Struct. 1976. V. 33. N.1. P. 63-68.

90. Almendingen A., Bastiansen O., Seip R., Seip H.M. The molecular structure of hexafluorobenzene // Acta Chem. Scand. 1964. V. 18. N.9. P. 2115-2124.

91. Almendingen A., Hartmann A.O., Seip H.M. An electron diffraction investigation of the molecular structure and the torsional oscillations in decafluorobiphenyl // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. N. 3t. P. 1013-1024.

92. Пениоижкевич Н.П., Садова Н.А., Вилков Л.В. Электронографическое исследование молекулы хлорбензола в газовой фазе // Ж. структ. химии. 1979. Т. 20. № 3. С. 527-529.

93. Bastiansen O., Hassel O. Deviation from coplanarity of the atoms in structures of halogen substituted benzenes // Acta Chem. Scand. 1947. V. 1. P. 489-499.

94. Strand T.G. Molecular structure of gaseous hexabromo- and ortho-dibromobenzene as determined by electron diffraction // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. N.4. P. 1611-1618.

95. Strand T.G., Cox H.L. Molecular structures of gaseous hexachloro- and 1,2,4,5 - tetrachlorobenzene as determined by electron diffraction // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 44. N. 6. P. 2426-2431
96. Onda M., Yamaguchi J. Microwave spectrum, structure and quadrupole coupling constants of o-dichlorobenzene // *J. Mol. Struct.* 1976. V. 34. N. 1. P. 1-7.
97. Onda M., Ohashi O., Yamaguchi J. Microwave spectrum of m-dichlorobenzene // *J. Mol. Struct.* 1976. V. 31. N. 1. P. 203-205.
98. Schultz G., Hargittai J., Domenicano A. Molecular structure and ring distortions of p-dichlorobenzene as determined by electron diffraction // *J. Mol. Struct.* 1980. V. 68. P. 281-292.
99. Romming R., Seip H.M., Aanesen Oymo L.-M. Structure of gaseous and crystalline 2,2'-dichlorobiphenyl // *Acta Chem. Scand.* 1974. V. A 28. N. 5. P. 507-514.
100. Molecular structure by diffraction methods. Ed. by G. A. Sim L.E.Sutton. London, The Chemical Society. 1973. V. 1. 824 P.. 1974. V. 2. 513 P.. 1975. V. 3. 514 P.
101. Poshkus D.P., Grumadas A.J. Determination of molecular structure parameters from the retention volumes on graphitized carbon black // *J. Chromatogr.* 1980. V. 191. P. 169-174.
102. Dimitrov L.D., Kiselev A.V., Petrova R.S. A chromatoscopic study of fluorene, indene, and styrene // *Chromatographia.* 1982. V. 15. N. 4. P. 245-248.
103. Dimitrov L.D., Kiselev A.V., Petrova R.S. Chromatoscopic determination of the geometric parameters of indan hydrocarbon molecules // *Chromatographia.* 1981. V. 14. N. 2. P. 107-109.
104. Киселев А.В. Новый метод определения структурных параметров молекул на основе адсорбционной хроматографии (Хроматоскопия). – В кн.: Физическая химия. Современные проблемы. Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия. 1982. С. 180.
105. Внутреннее вращение молекул. М.: Мир. 1977. 10 с.
106. Field L.D., Sternhell S. The conformations of biphenyls in nematic liquid crystalline solution. The relationship between the torsional

angles and the size of the halogenes in 2,6 di-halogenated derivatives // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 738-741.

107. Дашевский В.Г., Авоян Р.Л., Диденко Л.А., Лисицин В.Н. Особенности строения и реакционной способности некоторых галогеннафтольных кислот. - I. Реакционная способность и конформации // Ж. Орг. Хим. 1968. Т. 4. № 5. С. 891-896.

108. Лисицин В.Н., Диденко Л.А., Дашевский В.Г. Особенности строения и реакционной способности некоторых галогеннафтольных кислот. 2. Электронные спектры // Ж. Орг. Хим. 1968. Т. 4. № 6. С. 1086-1089.

109. Дашевский В.Г., Стручков Ю.Т., Акопян З.А. Конформации перегруженных ароматических нитросоединений // Ж. Стр. Хим. 1966. Т. 7. № 4. С. 594-602.

110. Stolevik R., Thungstad O. Molecular mechanics calculations of conformational structures, energies and torsional force constant in halogen - substituted propens, 1,3-butadienes and biphenyls // J. Mol. Struct. 1984. V. 106. Teochem. V. 15. N. 3/4. P. 333-353.

111. Grumadas A.J., Poshkus D.P., Kiselev A.V. Determination of molecular structure parameters from gas adsorption chromatography data. Part 1. – Determination of potential barriers to internal rotation in biphenyl // J. G. S. Faraday Trans 2. 1979. V. 75. N. 10. P. 1398-1405.

112. Grumadas A.J., Poshkus D.P., Kiselev A.V. Determination of molecular structure parameters on the basis of gas-adsorption chromatography data. Part 2. – Determination of potential barriers and equilibrium angles of internal rotation for methyl derivatives of biphenyl and for terphenyls // J. C. S. Faraday Trans. 2. 1982. V. 78. N. 12. P. 2013-2023.

113. Наумов В.А., Катаева О.Н. Молекулярное строение органических соединений кислорода и серы в газовой фазе. М.: Наука. 1990. 192 с.

114. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ. 1960. 357 с.

115. Вилков Л.В., Анашкин М.Г., Засорин Е.З., Мاستрюков В.С., Спиридонов В.П., Садова Н.И. Теоретические основы газовой электрографии. М.: изд. МГУ. 1974. 227с.

116. Онучак Л.А., Вигдергауз М.С., Федосова Е.В. Анизотропия газохроматографической сорбции на капиллярных колонках с нематическим n, n' - азоксифенетолом // Журн. физ. химии. 1993. Т.67. № 4. С.843 - 847.

Учебное издание

Алексей Константинович Буряк
Виталий Петрович Гарькин
Николай Анатольевич Редькин
Татьяна Михайловна Сердюк
Алексей Владимирович Ульянов

**МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
АДСОРБЦИИ ИЗОМЕРОВ**

Учебное пособие

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 28.10.08

Гарнитура Times New Roman. Формат 60 84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.

Усл.-печ. л. 9,0. Уч.-изд.л. 7,22. Тираж 100 экз. Заказ № 843.

Издательство «Универс групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1

Отпечатано в ООО «Универс групп»