

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИЗОМЕРНЫХ МЕТИЛ-ДИЦИКЛОПРОПИЛ-ЦИКЛОПРОПАНОВ МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИМ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Молекулярно-статистические расчеты получили наибольшее развитие для системы «графитированная термическая сажа (ГТС) – углеводороды и их производные» [1]. 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 [1-4]. 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 [5-7]. Сочетание молекулярно-статистических расчетов и данных хромато-масс-спектрометрических исследований в большинстве случаев позволяет однозначно идентифицировать отдельные изомеры в их сложных смесях [8, 9].

Полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции, предложенная в работе [1], 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 гармонических колебаний перпендикулярно поверхности. Другие термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) рассчитываются из константы Генри в предположении двумерного идеального газа. В рамках этой теории параметры атом-атомных потенциальных функций межмолекулярного взаимодействия «адсорбат-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, и адсорбент (ГТС), уточняют, сопоставляя теоретически рассчитанные и определенные экспериментально значения константы Генри K_1 для адсорб-

* © Буряк А. К., Ульянов А. В., 1999

ции одного или нескольких представителей исследуемого класса молекул, так называемых опорных молекул. Определены ААП для углерода, кислорода, серы, селена, теллура, фтора, хлора и брома [10-13]. Все эти потенциалы позволяют получить удовлетворительное согласие эксперимента и расчета. Вместе с тем с накоплением экспериментального материала и с расширением круга исследуемых соединений встречается все больше молекул, ТХА которых не удастся предсказать с удовлетворительной точностью. Особенно наглядно это проявляется в случае идентификации изомеров в их смесях: иногда расчет предсказывает порядок выхода изомеров из колонны с ГТС, не совпадающий с экспериментально наблюдаемым. Причиной этого является различие параметров ААП для атомов, входящих в исследуемую молекулу, и параметров, уточненных с помощью опорных молекул. В свою очередь, различие параметров ААП обычно обусловлено изменением ближайшего окружения атома или его валентного состояния, что обычно проявляется в изменении его поляризуемости. Поэтому для надежной идентификации отдельных изомеров в их сложных смесях и определения правильных значений ТХА, особенно констант Генри, необходимо уметь определять надежные значения параметров ААП.

Среди известных методов уточнения 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 [14]. Можно варьировать и один параметр, как сделано в [15] для равновесного расстояния атома углерода графита с атомами хлора и брома. Таким образом удалось получить удовлетворительное согласие эксперимента и расчета для ряда хлор- и бромбензолов. 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, приводит к расхождению эксперимента и расчета для новых молекул.

Известен способ введения поправок в ААП на основании зависимости геометрии, углов между связями и степенью гибридизации атома углерода [16]. Авторами получены хорошие результаты для ряда производных циклопропана, однако для молекул с неизвестной структурой этот метод неприменим.

Метод изоструктурных фрагментов основывается на использовании ААП, уточненных для молекулы или ее фрагмента, при расчетах других молекул, содержащих такой фрагмент. Уточнение ААП проводится, сопоставляя эксперимент и расчет, добиваясь их согласия методом наименьших

квадратов, путем варьирования поправочного множителя. При этом для уменьшения общего количества ААП варьируются потенциалы для атомов одного сорта. 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 учитывать взаимное влияние атомов и групп атомов друг на друга, включающее в себя изменение поляризуемостей и геометрических параметров взаимодействующих фрагментов.

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 [17] 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.

Производные метил-дициклопропил-циклопропана (МЦЦП) – сложные органические соединения, обладающие способностью к внутреннему вращению относительно связей, соединяющих циклопропановые фрагменты, и имеющие асимметричные атомы углерода. Получаемые при синтезе таких соединений смеси содержат цис-, транс-изомеры в различных конформациях и оптические изомеры.

Исследование соединений с внутренним вращением представляет особенно сложную проблему, поскольку при адсорбции может происходить изменение геометрической структуры, в первую очередь углов внутреннего вращения [18].

Целью настоящей работы являются выбор метода уточнения ААП для атомов, входящих в исследуемые молекулы, проведение расчетов с такими уточненными ААП величин ТХА для всех возможных конформаций МЦЦП и идентификация изомеров на основании сочетания данных хромато-масс-спектрометрического исследования и молекулярно-статистических расчетов.

Экспериментальная часть

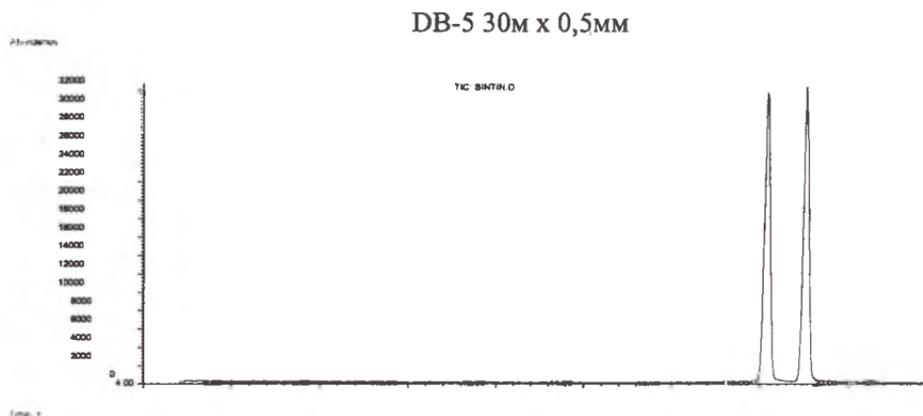
Масс-спектрометрическое исследование МЦЦП выполнено на хромато-масс-спектрометре JMS D-300 в следующем режиме: температура источника ионов 150°C , энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, диапазон массовых чисел 40-400 а.е.м. Дополнительно исследованы масс-спектры при низкой энергии 10-15 эВ и в режиме химической ионизации с газами-реактантами: метаном, аммиаком и изобутаном. Хроматографическое исследование проводили на микронабивной колонке $50 \times 0,1$ см с ГТС и капиллярной колонке $30 \times 0,53$ мм со слабополярной фазой DB-5 (5-% фенилметилсиликоном), толщина пленки 1.5 мкм. Использовали ГТС марки Sterling MT с удельной поверхностью $7.6 \text{ м}^2/\text{г}$ и диаметром зерна 0.14-0.16 мм. В качестве газа-носителя применяли гелий. Скорость газа-носителя 20 мл/мин для микронабивной колонки и 2 мл/мин для капиллярной. Хроматографическое разделение проводили на хроматографе HP-5890, состыкованном с масс-спектрометром с помощью струйного сепаратора, при работе с капиллярной колонкой пробу вводили со сбросом 1:10. Для оптимизации хроматографического разделения использовали разные скорости программирования температуры от 0.5 до $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и разделение в изотермическом режиме при разных температурах термостата от 210 до 270°C для микронабивной колонки и от 100 до 150°C для капиллярной колонки.

Полуэмпирические молекулярно-статистические расчеты выполнены, как описано в работе [1]. Атом-атомный потенциал для взаимодействия атома углерода циклопропанового кольца с атомом углерода графита, определенный на основе экспериментальных данных для циклопропана, уточнен методом изоструктурных фрагментов. Геометрическая структура ряда фрагментов молекулы взята из электронографических данных [19] либо определялась на основании средних значений углов и длин связей, известных для других молекул этого класса [19, 20]. Многие производные циклопропана обладают способностью к внутреннему вращению, но значения углов внутреннего вращения определены только для простейших представителей этого класса молекул [19, 20]. Поэтому молекулярно-статистические расчеты ТХА выполнены для всех возможных величин углов внутреннего вращения каждого циклопропанового фрагмента.

Обсуждение результатов

На рис. 1,а представлена хроматограмма, полученная на колонке с неподвижной жидкой фазой DB-5. Из этой хроматограммы видно, что в смеси присутствуют два изомера практически в равных количествах, т.е. получен-

ная при синтезе смесь термодинамически равновесна. Такой факт указывает на незначительные структурные напряжения, возникающие в молекуле вследствие цис-положения заместителя. Подробное рассмотрение масс-спектров, полученных при 70 эВ, позволило установить, что наблюдаемые различия во фрагментации изомеров незначительны и не имеют четкой корреляции со структурой (табл. 1 а,б).



а

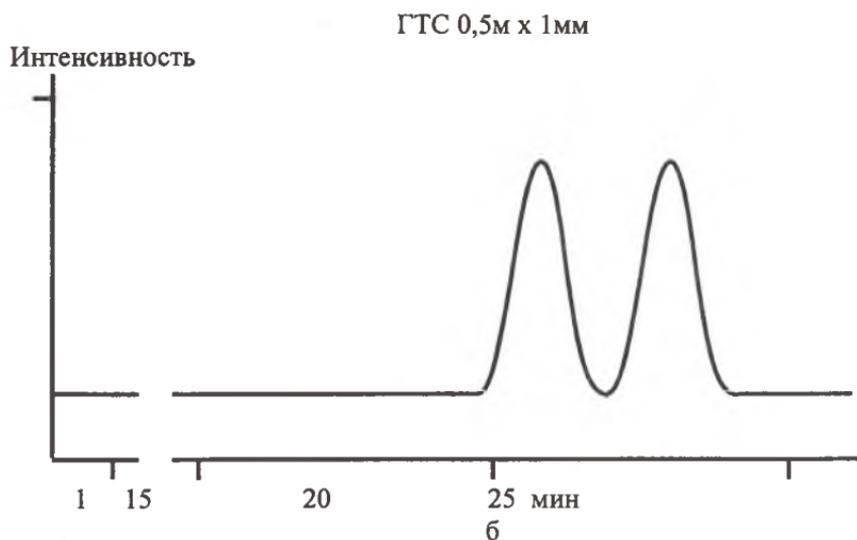
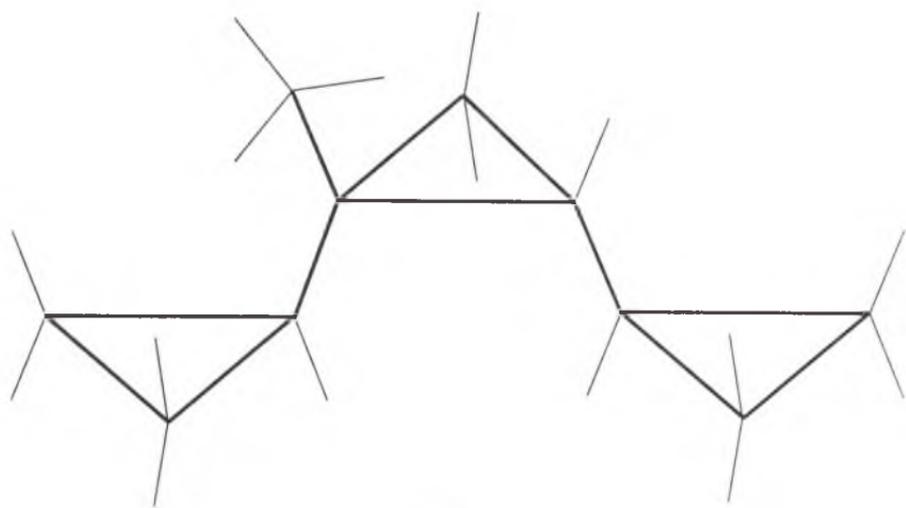


Рис. 1. Хроматограммы смеси метил-дциклопропил-циклопропанов, полученные на микроабивной колонке с ГТС (б) и капиллярной колонке с DB-5 (а)

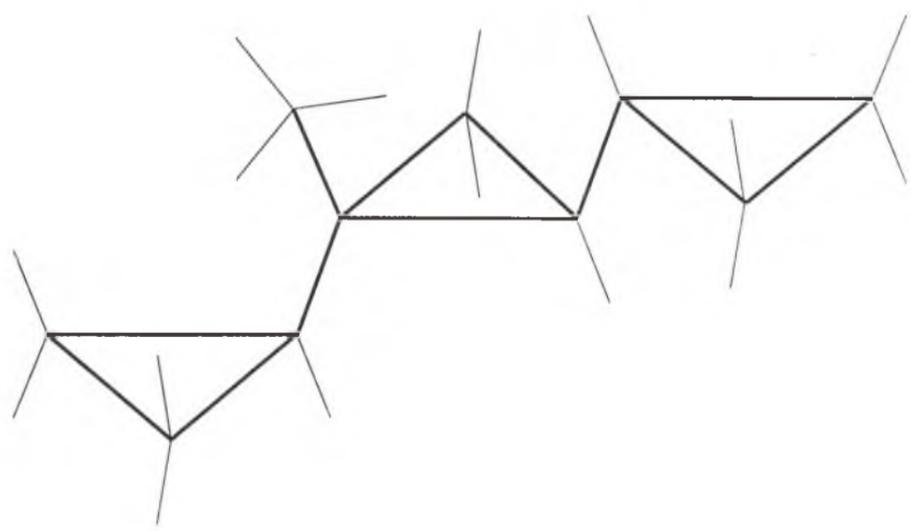
Масс-спектры, соответствующие максимумам первого (а) и второго (б) хроматографических пиков

m/z а.е.м.	I отн. ед.	
	а	б
55	70	54
67	187	246
68	156	174
69	84	60
79	231	233
80	110	109
81	159	142
82	248	232
93	573	586
94	182	187
95	494	529
107	1321	1281
108	324	353
121	306	261
136	12	8

Специфика фрагментации исследуемых молекул, заключающаяся в отсутствии молекулярного иона и идентичности масс-спектров цис- и транс-изомеров, объясняется тем, что наиболее напряженным фрагментом молекулы являются циклопропановые кольца, и после их раскрытия под электронным ударом исчезают и различия, обусловленные цис- и транс-положениями заместителей [21]. Применение специфических методов ионизации – низкой энергии ионизирующих электронов 10-15 эВ и химической ионизации с газами-реактантами: метаном, аммиаком и изобутаном позволило получить увеличение интенсивности молекулярного иона, однако никаких изомер-специфических различий во фрагментации цис- и транс-изомеров обнаружено не было. В связи с этим при решении данной задачи роль масс-спектрометрии ограничивается только подтверждением принадлежности исследуемых соединений к конкретному классу молекул [21, 22].



а



б

Рис. 2. Геометрические структуры цис- (а) и транс-изомерных (б) метил-дициклопропил-циклопропанов

На рис. 2 представлены геометрические структуры цис- и транс-изомеров МЦЦП. Видно, что возможно существование значительного количества конформеров. Известно [20], что величины барьеров внутреннего

вращения в подобных циклопропановых системах невелики, поэтому при адсорбции возможно изменение конформаций, устойчивых в газовой фазе. Из рис. 2 видно, что в качестве изоструктурного фрагмента для исследуемых молекул обоснованно выбран циклопропан, поскольку искажения структуры могут быть компенсированы за счет внутреннего вращения и в молекуле нет гетероатомов. Очевидно, что из-за отсутствия надежных значений геометрических параметров не могут быть использованы методы, предложенные в [15, 16]. Для молекул, обладающих способностью к внутреннему вращению, дополнительное варьирование геометрических параметров отдельных фрагментов молекулы существенно увеличивает объем расчетов, а привлечение данных молекулярной механики не всегда надежно [20]. В связи с этим авторы не сочли целесообразным использовать варьирование параметров, предложенное в [17].

Расчеты значений констант Генри выполнены с шагом 30° . Полученные величины лежат в интервале от 2,5 до 5,0 для цис-изомера и от 2,5 до 5,5 для транс-изомера в значении логарифма константы Генри. Такой широкий диапазон изменений константы Генри указывает на сильную зависимость величины адсорбции этих молекул от значений углов внутреннего вращения. Величины теплот адсорбции также зависят от углов внутреннего вращения, однако диапазон их изменения несколько меньше: от 42,3 до 55,7 для цис-изомера и от 42,5 до 56,6 для транс-изомера.

Первым из колонки с ГТС должен выходить изомер с меньшим значением константы Генри, поэтому были построены поверхности зависимости констант Генри от углов внутреннего вращения и определены разности между такими поверхностями для цис- и транс-изомеров.

В табл. 2 представлены разности между константами Генри для транс- и цис-изомерных МЦЦП при разных значениях углов внутреннего вращения. Углы внутреннего вращения отсчитывались от «заслоненной» конфигурации, когда внешние циклопропановые кольца повернуты внутрь молекулы: α_1 – угол внутреннего вращения первого циклопропанового кольца, α_2 – угол внутреннего вращения второго циклопропанового кольца. Значения углов приведены в градусах. Подчеркнуты значения разностей для углов внутреннего вращения, при которых наблюдается пересечение ван-дер-ваальсовых радиусов химически не связанных атомов транс-изомера, на сером фоне даны значения разностей для углов внутреннего вращения, при которых наблюдается перекрытие ван-дер-ваальсовых радиусов химически не связанных атомов цис-изомера, на белом фоне указаны значения разностей для углов внутреннего вращения, при которых не наблюдается перекрытие ван-дер-ваальсовых радиусов химически не связанных атомов цис- и транс-изомера, выделены жирным курсивом отрицательные значения разностей. Для значений углов внутреннего вращения, не приведенных в

таблице, наблюдается значительное перекрытие ван-дер-ваальсовых радиусов химически не связанных атомов цис- и транс-изомеров. Такие структуры должны обладать значительным внутренним напряжением и, вероятно, не существуют при температурах проведения хроматографического эксперимента.

Таблица 2

Разности между константами Генри для транс- и цис- изомерных метил-дидециклопропил-циклопропанов при разных значениях углов внутреннего вращения

		α_1					
		120	150	180	210	240	270
α_2	90	<u>0.8860</u>	<u>0.7340</u>	<u>0.4436</u>	<u>0.0811</u>	<u>0.0762</u>	<u>0.1813</u>
	120	1,6791	1,3483	0,7862	0,1355	-0,8163	-0,7059
	150	0,6933	0,6968	0,4361	0,2076	-0,5315	-0,7968
	180	0,0169	-0,0569	-0,1648	-0,1192	0,0206	0,0011
	210	-0,1425	0,0218	-0,1477	-0,0950	0,4120	1,1031
	240	-0,6824	-0,3862	-0,5718	-0,3639	0,3134	-0,0467
	270	-0,3637	-0,4859	-0,2941	0,3801	0,3751	-0,8227

Очевидно, что из рассмотрения должны быть исключены все значения констант Генри, когда хотя бы для одного изомера наблюдается перекрытие ван-дер-ваальсовых радиусов валентно не связанных атомов. Из табл. 2 видно, что после введения такого ограничения осталось только 12 возможных комбинаций углов внутреннего вращения для каждого изомера. Как видно из этой таблицы, величины таких углов достаточно велики и можно предположить, что в условиях хроматографического эксперимента углы для цис- и транс-изомеров будут близки. В рамках этого предположения достаточно сопоставить наблюдаемые экспериментально и рассчитанные теоретически различия в константах Генри для изомеров, чтобы определить порядок их выхода из колонки с ГТС, и, таким образом, идентифицировать изомеры.

На рис. 1,б представлена хроматограмма, полученная на колонке с ГТС. Из этой хроматограммы видно, что различие в удерживании изомеров достаточно велико и составляет 0,63 в величинах логарифма константы Генри. Опираясь на такое экспериментальное значение различия в удерживании цис- и транс-изомеров и учитывая сделанные предположения, можно утверждать, что первым из колонки с ГТС выходит цис-изомер.

Из табл. 2 видно, что соответствующие экспериментальному различию в величинах констант Генри значения углов внутреннего вращения находятся в области 150-180° для α_1 и 120-150° для α_2 .

В результате работы показана применимость метода изоструктурных фрагментов при расчетах ТХА изомеров на ГТС. Сочетанием хромато-масс-спектрометрического и молекулярно-статистических методов определен порядок выхода изомерных МЦЦП из колонки с ГТС.

Библиографический список

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
2. Киселев А.В., Яшин Я.А. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматографии. М.: Химия, 1979. 288 с.
3. Vidal-Madjar C., Gonnord M.F., Guiochon G. // J. Coll. Interface Sci., 1975, **52**. P. 102.
4. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии., М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
5. Kiselev A.V., Nazarova V.I., Shcherbakova K.D. // J. Chromatogr., 1984, **292**. P. 93.
6. Буряк А.К., Федотов А.Н., Киселев А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер 2, Химия. 1985, **26**, 6. С. 568.
7. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.А. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
8. Буряк А.К. // Изв. АН СССР. 1990, **9**, 1995.
9. Буряк А.К., Ульянов А.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996, **3**. С. 623.
10. Kiselev A.V., Markosyan D.L. // Chromatographia. 1983, **17**, 10. С. 526.
11. Буряк А.К., Даллакян П.Б., Киселев А.В. // Докл. АН СССР. 1985, **282**, 2. С. 350.
12. Далакян П.Б., Киселев А.В. // Журн. физ. химии. 1985, **59**, 5. С. 1278.
13. Буряк А.К., Пошкус Д.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986, **1**. С. 12.
14. Тихонов А.Н., Гонгарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Регуляризирующие алгоритмы и априорная информация. М.: Наука, 1983. 200 с.
15. Буряк А.К., Пошкус Д.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986, **1**. С. 223.
16. Архипова Е.Ю. Дис. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988. 132 с.
17. Kulikov N.S. // Ads. Sci. & Tech., **15**, 2. P. 115.
18. Буряк А.К., Пошкус Д.П. Адсорбция и адсорбенты. М.: Наука, 1987. С. 91.
19. Вилков Л.В., Мاستрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. 223 с.
20. Верещагин А.Н., Катаев В.Е., Бредихин А.А. и др. Конформационный анализ углеводов и их производных. М.: Наука, 1990. 296 с.
21. Заикин В.Г., Микая А.И., Вдовин В.М. Масс-спектрометрия малых циклов. М.: Наука, 1983. 160 с.
22. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1975. 384 с.