

В. П. КОЛЕСОВ, В. Н. ВОРОБЬЕВ

**ПРИМЕНЕНИЕ ВАКУУМНОГО АДИАБАТИЧЕСКОГО КАЛОРИМЕТРА
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ
КОНФОРМЕРОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

(Представлено академиком О. А. Реутовым 22 II 1972)

Потенциальные барьеры вращения (энергии активации реакции превращения конформеров) чаще всего определяют для реакций, протекающих в газовой фазе ⁽¹⁾. Значительно реже определяют энергии активации для превращений конформеров в твердой фазе ⁽²⁾; между тем знание этих величин важно как для понимания природы внутреннего вращения, так и для изучения твердого состояния органических веществ. Впервые кинетика конформационной изомеризации была исследована для хлористого пропила Поздышевым, Пентиным и Татевским ⁽³⁾ путем определения температурной зависимости интенсивности полосы и.-к. спектра поглощения, относящейся к неустойчивой в твердой фазе конформации. При этом предполагалось, что процесс конформационной изомеризации описывается уравнением реакции первого порядка.

Ниже описан метод, позволяющий изучать кинетику реакций превращения конформеров в вакуумном адиабатическом калориметре и определять энергии активации E_a этих реакций путем прямого измерения скорости тепловыделения. Калориметрический метод, по-видимому, впервые примененный к изучению кинетики конформационной изомеризации, имеет ряд существенных преимуществ при исследовании процессов превращения конформеров в твердой фазе: широкие возможности для создания необходимого теплового режима при получении и предварительной подготовке соответствующих фаз, надежное термодинамическое описание как низкотемпературной, так и высокотемпературной фазы, высокая точность измерения температуры и количества теплоты, выделившейся к определенному моменту времени.

Ранее при измерении теплоемкости 1,1,1-трифтор-3,3-дихлорпропана (I) ⁽⁴⁾ и 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана (II) ⁽⁵⁾ нами было обнаружено, что I и II при быстром охлаждении от комнатной температуры до температуры жидкого азота образуют метастабильные кристаллические фазы, которые при повышении температуры монокрипно переходят в стабильные. Для 1,1,1-трифтор-3,3-дихлорпропана установлено ⁽⁴⁾, что метастабильная фаза представляет смесь транс- и гош-изомеров, а стабильная фаза образована только транс-изомером. Изучение и.-к. спектров и спектров к.р. * 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана показало, что метастабильная фаза этого соединения также образована смесью транс- и гош-изомеров, а в стабильной фазе присутствует только один изомер (вероятно, гош). Таким образом, переход метастабильных фаз в стабильные можно рассматривать как реакции превращения неустойчивых конформеров в устойчивые:



* И.-к. спектры и спектры к.р. были сняты в лаборатории молекулярной спектроскопии МГУ.

Для изучения реакций превращения конформеров в твердой фазе был использован вакуумный адиабатический калориметр ^(6, 7), который ранее применялся при измерении истинных теплоемкостей I и II в интервале 12—300° К. Эксперимент проводился следующим образом. Образец в контейнере резко охлаждали от комнатной температуры до температуры жидкого азота; при этом образовывалась метастабильная фаза I или II. Затем

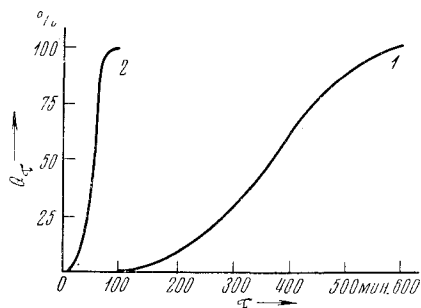


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $Q = f(\tau)$ для 1,1,1-трифтор-3,3-дихлорпропана. 1 — $T_n = 157^\circ \text{K}$, 2 — $T_n = 164^\circ \text{K}$

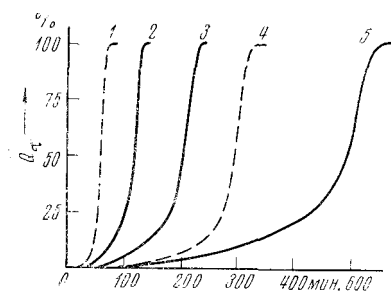


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $Q_\tau = f(\tau)$ для 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана. 1 — $T_n = 123,2^\circ \text{K}$; 2 — $124,7^\circ$; 3 — $117,8^\circ$; 4 — $121,9^\circ$; 5 — $119,3^\circ \text{K}$. Сплошные линии — быстрое охлаждение, штриховые — медленное охлаждение

контейнер нагревали до температуры T_0 , которая была на $0,5-1^\circ \text{K}$ ниже температуры превращения $T_{пр}$ и записывали начальный температурный ход контейнера в течение 30—40 мин. После измерения температурного хода вводили некоторое дозированное количество энергии ($Q_{вв}$), достаточное для повышения температуры контейнера выше $T_{пр}$. Этот дополнительный нагрев вызывал самопроизвольное выделение теплоты, обусловленное переходом в стабильные фазы и продолжавшееся, в зависимости от $Q_{вв}$, 2—16 час. в случае I и 1,5—10 час. в случае II. После прекращения подачи энергии записывали изменение температуры во времени до установления термодинамического равновесия в системе.

Количество теплоты Q_τ , выделившейся к моменту времени τ в результате фазового перехода, рассчитывали по формуле

$$Q_\tau = \int_{T_0}^T C dT - Q_{вв} + \delta Q, \quad (1)$$

где T — температура в момент τ , $\int_{T_0}^T C dT$ — количество теплоты, необходимое для нагрева контейнера с образцом от T_0 до T , δQ — поправка на теплообмен, C — теплоемкость системы образец + контейнер.

Интеграл $\int_{T_0}^T C dT$ вычисляли графически, используя данные ^(5, 4) по теплоемкостям. Общее количество теплоты, выделившееся в процессе превращения $Q_{пр} = Q_\tau$, если τ — время, соответствующее концу реакции. Очевидно, что Q_τ есть величина, пропорциональная концентрации образовавшегося к моменту времени τ устойчивого конформера, поэтому концентрацию можно выражать в пропорциональных ей единицах теплоты. Варьируя $Q_{вв}$, можно получить набор кинетических кривых $Q_\tau(T) = f(\tau)$, соответствующих разным начальным температурам T_n . Такие кинетические кривые для I и II представлены соответственно на рис. 1 и 2. Из этих кривых нетрудно рассчитать константы скорости, если известен порядок реак-

ции. Но хотя реакции конверсии конформеров, протекающие в газовой фазе, и являются мономолекулярными, порядок этих реакций может существенно измениться в случае конформерных превращений в кристаллах, где осуществление внутреннего вращения в отдельной молекуле часто бывает невозможно и переход к высокотемпературной фазе носит «кооперативный» характер.

На рис. 3 представлены изотермы средней скорости реакций превращений конформеров 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана (\bar{W}_T) в зависимости от концентрации исходного продукта,

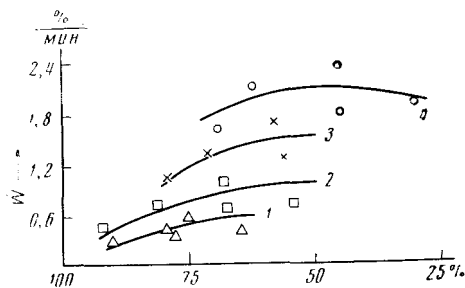


Рис. 3. Зависимость средней скорости реакции от концентрации исходного продукта для 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана. 1 — при 126° К. 2 — при 128°, 3 — 130°, 4 — 132° К

вычисленные графически из кинетических кривых 2, 4, 5 (рис. 2). Как видно из рис. 3, \bar{W}_T проходят через максимум, положение которого приблизительно соответствует пятидесятипроцентному превращению. Это позволяет сделать вывод, что реакция (2) является автокаталитической и скорость ее приближенно может быть описана уравнением

$$\bar{W}_T = kX(100 - X), \quad (2)$$

где X — концентрация исходного продукта, выраженная в %. Так как имеющихся опытных данных

недостаточно для строгого установления вида уравнения автокаталитической реакции, расчет энергий активации был выполнен на основе определения отношения времен $\Delta\tau_2 / \Delta\tau_1$, необходимых для образования одной и той же концентрации продукта в опытах 1 и 2, проведенных при разных температурах. Это отношение определяли из кинетических кривых (рис. 1 и 2) для $Q_T \rightarrow 0$. В начальной стадии концентрация образовавшегося продукта и ее влияние на скорость реакции незначительны, поэтому можно предположить, что скорости реакции описываются одним и тем же уравнением. Тогда справедливо соотношение $k_1 / k_2 = \Delta\tau_2 / \Delta\tau_1$ при $Q_T \rightarrow 0$, где k_1 и k_2 — константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 .

Результаты вычисления энергий активации по уравнению Аррениуса — Вант-Гоффа

$$\ln k_1/k_2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3)$$

приведены в табл. 1.

В процессе снятия кинетических кривых $Q_T(T) = f(\tau)$ для 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана было обнаружено, что скорость конверсии поворотных изомеров зависит не только от начальной температуры опыта, но также и от скорости охлаждения образца. На рис. 2 приведены кривые 1 и 3 для

Таблица 1

Вещество	T_1 , °К	T_2 , °К	k_{T_1}/k_{T_2}	E_a , ккал/моль
$CF_3CH_2CHCl_2$	157,0	164,0	7,2	13,0
$CF_3CH_2CH_2Cl$	119,3	121,9	1,70	5,86
	119,3	124,7	2,85	5,73
	121,9	124,7	1,65	5,44

Ср. 5,7

медленно охлажденного образца. Из сравнения этих кинетических кривых с кривыми 2, 4 и 5, полученными с быстро охлажденным образцом, видно, что скорость конверсии в случае медленно охлажденного образца существ-

венно выше. Следует отметить, что энтальпия перехода метастабильной модификации в стабильную в опытах 1—5 хорошо воспроизводилась (⁴), т. е. соотношение транс- и гош-изомеров в метастабильной фазе при разных скоростях охлаждения было в пределах чувствительности одинаковым. Значение энергии активации, вычисленное из кинетических кривых 1 и 3, равно 6,5 ккал/моль, т. е. близко к среднему результату из табл. 1. Некоторое расхождение этих величин может быть вызвано разной скоростью охлаждения в опытах 1 и 3.

Таким образом, различие в скорости конверсии быстро и медленно охлажденного образца, которое, вероятно, можно объяснить возникновением зародышей стабильной фазы при медленном охлаждении, практически не сказывается на величине E_a .

Уравнение (2) было использовано для вычисления из кинетических кривых (рис. 2) констант скорости реакции (Б) при разных температурах. Ниже приведены полученные результаты

$T, ^\circ\text{K}$	126	128	130	132
$k \cdot 10^{-4}, \text{мин}^{-1} \cdot \text{X}^{-1}$	$2,6 \pm 0,6$	$4,1 \pm 1,0$	$5,8 \pm 0,8$	$6,8 \pm 0,9$

По этим данным вычислена величина E_a для 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана, равная 6,4 ккал/моль и удовлетворительно согласующаяся с ранее вычисленной (табл. 1).

Очевидно, что измеренные значения E_a I и II отличаются от барьеров вращения в газовой фазе на величину, обусловленную межмолекулярными взаимодействиями и препятствующую вращению молекулы в целом или ее частей в кристалле. Полученные значения E_a для этих соединений сильно различаются. Что касается 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана, то для него, как отмечено ранее (⁵), кристалл обладает неупорядоченностью, свойственной пластическим кристаллам. Поскольку значения теплоемкости метастабильной фазы для этого соединения лежат примерно на 10% выше, чем теплоемкость стабильной фазы (⁵), следует ожидать, что метастабильная фаза имеет еще более «рыхлую» кристаллическую решетку. Исходя из этого, можно предположить, что в метастабильной фазе имеет место почти свободное аксиальное вращение, т. е. влияние межмолекулярных взаимодействий незначительно. Близость величин E_a , полученных для твердого $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ и для сходных по составу газообразных фторхлорпроизводных этапа ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (⁶) и $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ (⁹)), подтверждает предположение о слабом межмолекулярном взаимодействии в метастабильной фазе 1,1,1-трифтор-3-хлорпропана.

В случае 1,1,1-трифтор-3,3-дихлорпропана влиянием межмолекулярных взаимодействий на величину барьера внутреннего вращения, по-видимому, пренебречь нельзя. Для этого вещества, как можно предполагать из результатов измерения теплоемкости, переход из метастабильной фазы в стабильную не сопровождается существенной перестройкой решетки (⁴).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Сталл, Э. Веструм, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, М., 1971. ² Ю. А. Пентин, В сборн. Современные проблемы физической химии, в. 1, М., 1968. ³ В. А. Поздышев, Ю. А. Пентин, В. М. Гатевский, ДАН, 114, 583 (1957). ⁴ В. Н. Воробьев, В. П. Колесов и др. ЖОХ, № 2, 391 (1972). ⁵ В. П. Колесов, В. Н. Воробьев, ДАН, 203, 116 (1972). ⁶ В. П. Колесов, Э. А. Серегин, С. М. Скуратов, ЖФХ, 36, 647 (1962). ⁷ В. П. Колесов, В. Н. Воробьев, ЖФХ, 45, 1296 (1971). ⁸ С. R. Ward, C. H. Ward, J. Mol. Specters, 12, 289 (1964). ⁹ O. Risgin, R. C. Taylor, Spectrochim. acta, 15, 1036 (1956).