

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

5173/2-81

19/x-81

P12-81-511

Л.Вашарош, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АСТАТАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.Молекулярная рефракция и дипольный момент

1981

Электрическая поляризуемость, выраженная молекулярной рефракцией, и дипольный момент молекул являются весьма важными молекулярными постоянными. Молекулярная рефракция характеризует смещаемость электронной оболочки молекул под действием переменного электрического поля, а дипольный момент - распределение зарядов в молекуле.

Как и в случае других физико-химических величин органических соединений астата^{1/}, классические экспериментальные методы определения молекулярной рефракции и дипольного момента непримлемы ввиду предельно низкой концентрации астата. Так как поляризуемость молекул и дипольный момент определяют силы взаимодействия между молекулами^{2/}, газожидкостную хроматографию можно использовать и в этом случае для определения молекулярной рефракции и дипольного момента органических соединений астата. Задача заключается в выяснении закономерностей изменения параметров удерживания в ряду галогенпроизводных в зависимости от значения величин, содержащих их рефракцию и дипольный момент. Искомые свойства органических соединений астата можно найти по данным удерживания этих соединений экстраполяционным методом.

Целью настоящей работы было определение рефракции и дипольного момента связи C-At в различных ароматических соединениях по индексам удерживания на различных по полярности неподвижных фазах. Газохроматографические индексы удерживания ароматических соединений галогенов, включая астат, были определены нами в работах³⁻⁵.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Рефракция связи C-At. Молекулярная рефракция вещества (R) определяется известным соотношением /см., напр.^{2/} /:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_e, \quad /1/$$

где n - показатель преломления, M - молекулярный вес, d - плотность вещества, N_A - число Авогадро и α_e - электронная поляризуемость. Экспериментальное определение R сводится к измерению показателя преломления при данной длине волн и плотности макроколичеств веществ при одной и той же температуре. Установлено также, что молекулярные рефракции в большинстве слу-

Объединенный институт

ядерных исследований

БИБЛИОТЕКА

Таблица 1

Рефракция связей углерод-галоген (R_{C-X}) при длине волны света желтой линии $Na^{7/}$

X	R_{C-X} , cm^3
F	1,44
Cl	6,51
Br	9,39
I	14,61

чаев могут быть представлены аддитивно, как суммы рефракций составных частей молекулы. В справочной литературе /см., напр.^{6/} / в настоящее время приводятся не только атомные рефракции, но и более надежные величины - рефракции связей для различных длин волн в области видимого света. Рефракции связей углерод - галоген при длине волны света желтой линии $Na(R_D)^{7/}$, использованные нами для определения рефракции связи C-At, представлены в табл. 1.

При определении рефракции связи C-At исходили из линейной зависимости $\delta I_X / \delta I_X$ - газохроматографические индексы удерживания галогенов, измеренные на неполярных неподвижных фазах/ от D_X / D_X - фактор дисперсионного взаимодействия функциональных групп сорбата и сорбента/, обнаруженной нами в работе^{5/}. D_X при этом определяется соотношением:

$$D_X = \frac{\alpha_X}{(r_0 + r_X)^3}, \quad /2/$$

где α_X - поляризуемость атомов галогенов, r_0 - и r_X - ван-дер-ваальсовы радиусы функциональных групп сорбента и сорбата соответственно.

Поскольку поляризуемость атомов есть функция рефракции связи, то при замене α_X на рефракцию связи углерод-галоген (R_{C-X}) в уравнении /2/, зависимость δI_X от D_X^R в ряду галогенов также окажется прямолинейной /рис. 1/. По экспериментальной величине δI_{At} можно найти D_{At}^R , а следовательно, и рефракцию связи C-At. В табл. 2 приведены величины R_D для связи углерод - астат, определенные на полярных неподвижных фазах сквалан и апиэзон - L, в различных ароматических соединениях астата. Зная величину рефракции связи C-At из табличных значений рефракций других связей, аддитивным методом можно рассчитывать молекулярную рефракцию любых органических соединений астата.

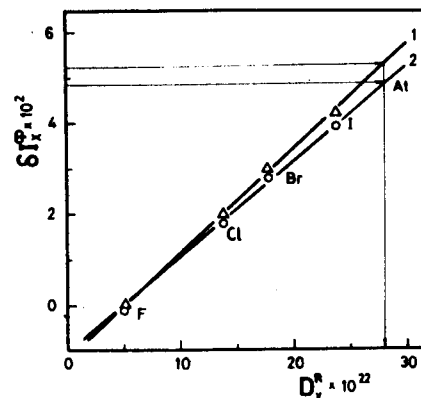


Рис. 1. Зависимость индексов галоидных заместителей (δI_X^{ϕ}) от фактора дисперсионного взаимодействия (D_X^R), $T_c = 160^\circ C$. 1 - апиэзон L, 2 - сквалан.

Дипольный момент. Наиболее распространенный экспериментальный метод определения дипольных моментов молекул заключается в измерении температурной зависимости молекулярной поляризации /см., напр.^{12,5/}. Для полярных веществ молекуляр-

ная поляризация (P) определяется следующим известным соотношением /см. напр.^{12/} /:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad /3/$$

где ϵ - диэлектрическая проницаемость, μ - дипольный момент, α - поляризуемость молекулы, k - постоянная Больцмана и T - абсолютная температура.

Для нахождения дипольного момента ароматических соединений астата необходимо было найти корреляцию между P и газохроматографическими параметрами удерживания в ряду галогенароматических соединений. Мы нашли, что молекулярная поляризация хлор-, бром- и иодбензола^{8/} линейно зависит от r_X / r_X - полярность галогенбензолов по отношению к бензолу, определенная нами в работе^{5/} /, а также от разности индексов удерживания галогенбензолов (ΔI_{AtX}), измеренных на полярных неподвижных фазах и сквалане /см. рис. 2 и 3/. По величине P_{At} и I_{AtAt} , определенной при различных температурах газохроматографической колонки, нашли молекулярную поляризацию C_6H_5At , а по тангенсу угла наклона прямой зависимости P от $1/T$ рассчитали дипольный момент астатбензола.

В случае мета-, пара-астаттолуола и мета-астатфторбензола молекулярную поляризацию соответствующих галогентолуолов и галогенфторбензола рассчитали для различных температур по формуле /3/. При расчетах использовали дипольный момент и молекулярную рефракцию этих соединений, взятых из справочной литературы^{6/}. При этом в формуле /3/ пренебрегали атомной поляризацией молекул ($R = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha$), так как она является лишь незначительной долей общей поляризации молекул /см., напр.^{12,6/}. Дальнейший расчет дипольных моментов вели таким же образом, как и в случае с астатбензолом.

Таблица 2

Рефракции связи углерод-астат (R_{C-At}) в ароматических соединениях, определенные на неполярных неподвижных фазах.

Соединения	R_{C-At} , см ³		
	сквалан	апиезон L	
C_6H_5At	19,9	20,0	
$CH_3C_6H_4At$	орто -	20,0	20,3
	мета -	19,9	19,9
	пара -	19,9	19,9
FC_6H_4At	орто -	20,4	20,1
	мета -	20,3	20,2
	пара -	20,4	20,2
ClC_6H_4At	орто -	-	20,2
	мета -	-	20,1
	пара -	-	20,3
Средняя величина R_{C-At} , см ³	20,1 + 0,1		

Результаты по определению дипольных моментов ароматических соединений астата приведены в табл. 3, где для сравнения показаны и дипольные моменты аналогичных ароматических иодпроизводных. Из данных табл. 3 видно, что дипольный момент ароматических соединений астата практически не отличается от дипольных моментов соответствующих хлор-, бром- и иодпроизводных.

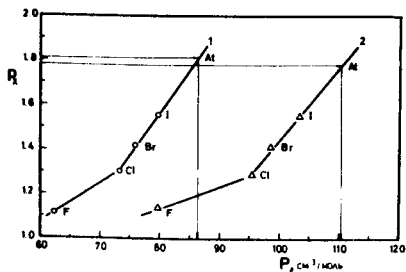


Рис. 2. Соотношение между фактором полярности функциональных групп галогенов (p_x) и молекулярной поляризацией (P) соединений / $T_c = 160^\circ C$ /, 1 - C_6H_5X ($X = F, Cl, Br, I$), 2 - пара- $CH_3C_6H_4X$.

Таблица 3

Дипольные моменты (μ) ароматических соединений астата, определенные по полярности галогенов (p_x) и разностям индексов удерживания (ΔI_{AgX})

Соединения	дипольный момент / μ , D/			соотв. соедин. иода [6]
	$p_x = f/P$	$\Delta I_{AgX} = f/P$		
		Игепал	ПЭГ	
C_6H_5At	1,54	1,40	1,66	1,70
$CH_3C_6H_4At$	мета-	1,93	1,93	1,91
	пара-	2,10	2,09	2,05
FC_6H_4At	мета-	1,67	1,65	1,64

Усредненная величина дипольного момента связи C-At, определенная из дипольных моментов астатароматических соединений /табл. 3/ методом векторного сложения, оказалась равной $\mu_{C-At} = 1,66 \pm 0,4$ D. По величине μ_{C-At} можно рассчитать дипольный момент других астатарганических соединений.

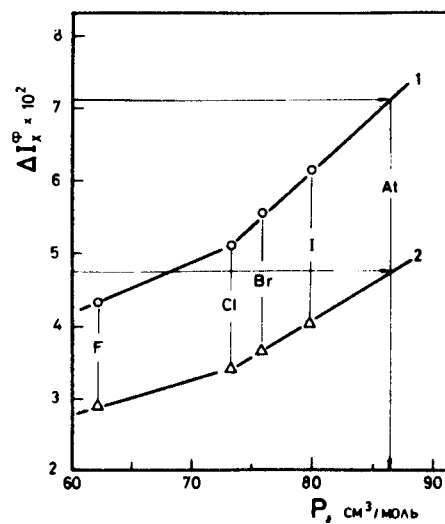


Рис. 3. Зависимость разности индексов удерживания соединений AgX (ΔI_x^0) от их молекулярной поляризации / $T_c = 160^\circ C$ /, 1 - C_6H_5X ($X = F, Cl, Br, I$), 2 - пара- $CH_3C_6H_4X$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вашарош Л., Норсеев Ю.В., Халкин В.А. ОИЯИ, Р6-80-158, Дубна, 1980.
2. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, М.-Л., 1955, с, 249, 275.
3. Vasaros L. et al. Magy.Kem.Foly., 1974, 80, p. 487.
4. Vasaros L. et al. Radiochem. Radioanal. Letters, 1976, 27, p. 329.
5. Вашарош Л., Норсеев Ю.В., Халкин В.А. ОИЯИ, 12-12188, Дубна, 1979.
6. Осипов О.А. и др. Справочник по дипольным моментам. "Высшая школа", М., 1971, с. 13.
7. Vogel A.I. et al. J.Chem.Soc., London, 1952, p. 514.
8. Landolt-Börnstein, II. Band, 6. Teil, Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer-Verlag, 1959, p. 881.

Рукопись поступила в издательский отдел
24 июля 1981 года.