О СТРОЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ НЕКОТОРЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СПИРТОВ

А. АРТЫКОВ, А. ХАКИМОВ. Ф. КАСЫМОВ

Мақолада суюқ фазадаги алициклик спиртларнинг тузилиши ва уларда молекулаларнинг иссиқлик ҳаракати туфайли содир бўладиган жараёнларнинг кинетикаси ва механизмларини ўрганиш борасидаги тадқиқотларнинг натижалари баён қилинади.

In article the results of research of the structure, kinetics and mechanisms of processes proceeding in liquid cyclic spirits an entrance of thermal movement are stated.

Нами были исследованы диэлектрические и акустооптические свойства транс-4-метилциклогексанола, 1-циклогексилпропанола-1 и их некоторых растворов. Данные о строении молекул алициклических спиртов, структуре образованных ими жидких фаз, кинетике и механизмах, протекающих в них в ходе теплового движения процессов, практически отсутствуют. Поэтому рассмотрим сначала кратко результаты исследований наиболее изученного из одноатомных алициклических спиртов- циклогексанола.

Молекула циклогексанола может существовать в двух кресловидных конформациях - с аксиальным и экваториальным положением гидроксильной группы:

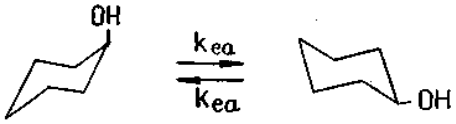

Рис.1. *Равновесие двух кресловидных конформаций молекулы циклогексанола(1.1)*

Равновесие (1.1) изучалось химическими, физическими и многими другими методами[1-5]. Значения свободной энтальпии перехода (1.1), полученные разными авторами, лежат в диапазоне -1÷-5 кДж/моль; в качестве наиболее вероятного значения для этой величины в [6] рекомендовано ΔGO = -2,9 кДж/моль, что соответствует 24%-ному содержанию аксиального конформера в жидком циклогексаноле.

Кристаллический циклогексанол, также как и циклогексан, циклогексанон, при замерзании образует "ротационно" неупорядоченные кристаллы.

Строение и механизмы теплового движения в циклогексаноле изучались методами диэлектрической, акустической спектроскопии, нейтронографии и ЯМР спектроскопии. Наиболее полная информация о строении и механизмах теплового движения в жидком циклогексаноле получена в работах П.К.Хабибуллаевым и его учениками.

В работе [7] изучена статическая диэлектрическая проницаемость циклогексанола в интервале температур от 303 до 423К и выполнены расчеты фактора корреляции Кирквуда. Данные о факторе корреляции циклогексанола g проанализированы в рамках модели цепочечных ассоциатов на основе приближенных соотношений, полученных в работе Бро [8]. Были рассчитаны значения средней степени ассоциации $\bar{n}$, относительной концентрации мономерных молекул α, константы равновесия реакции цепочечной ассоциации. Значения $\bar{n}$ изменяются от 11 при 293К до 1,7 при 323К, а относительная концентрация мономерных молекул - от I до 33% при соответствующих температурах.

Диэлектрические спектры жидкого циклогексанола в диапазоне частот от 3 до 71,4 ГГц при температурах 303 ÷ 383 К состоят из трех, а при температурах 393 - 413К - двух простых областей дисперсии. Низкочастотная область дипольной релаксации в циклогексаноле, также как и в н-алканолах , обусловлена нормальной реакцией, представляющей собой сумму естественных реакций переноса Н-связей:

$$ROH_m + ROH_n \rightleftarrows ROH_K + ROH_l \quad (1.2)$$

Вторая область дипольной релаксации в циклогексаноле, согласно [22], обусловлена процессами переориентации полярных OR групп в ассоциатах спирта и реакциями разрыва и образования Н-связей

$$ROH_n \rightleftarrows ROH_m + ROH_k \quad (1.3)$$

Третья область дипольной релаксации в циклогексаноле связана с процессами переориентации мономеров и групп

ОН на концах цепочечных ассоциатов. Значения времен дипольной релаксации в циклогексаноле, полученные в [9], приведены в табл.1

Таблица 1.

Времена диэлектрической и акустической релаксации в циклогексаноле

Т, К	298	303	308	313	318	323	328	333	343	353	363	373
$\tau_{1д}$,пс	-	1500	-	960	-	550	-	330	180	110	70	50
$\tau_{2д}$,пс	-	70	-	82	-	70	-	60	47	30	25	18
$\tau_{3д}$,пс	-	3	-	2	-	2	-	2	2	2	2	2
$\tau_{1ак}$,·106 с	5,0	-	3,2	-	2,5	-	1,9					
$\tau_{2ак}$, пс	266	-	170	-	120	-	83					

В работе [10] были изучены акустические спектры жидкого циклогексанола в интервале частот от 0,02 до 3000 МГц и температур от 293 до 328 К. Акустический спектр жидкого циклогексанола состоит из двух простых областей дисперсии

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{A_1}{1+\omega^2\tau_2^2} + B \qquad (1.4)$$

Времена акустической релаксации в циклогексаноле приведены в табл.1. Первая, низкочастотная область дисперсии в жидком циклогексаноле, обусловлена, согласно, процессами конформационного перехода (I.I), вторая,высокочастотная область дисперсии,связана с реакциями разрыва и образования водородных связей (1.3).

Значения активационных характеристик конформационного перехода (I.I), рассчитанные в работе[10] , равны: $\Delta H^{\neq}_{ae}$ =25,5±2,5 кДж/моль, $\Delta H^{\neq}_{ea}$ = 30,1 ±3,6 кДж/моль, $\Delta S^{\neq}_{ae}$ =± -10,5 Дж/моль.К, ΔG^{293}_{ae} = 28 кДж/моль. Разность энтальпий экваториального аксиального конформеров циклогексанола равна: ΔH°=-4,6 кДж/моль, что удовлетворительно согласуется с приведенными выше значениями этой величины.

Рассмотрим теперь данные о транс-4-метилциклогексаноле.

Молекула транс-4-метилциклогексанола может существовать в двух кресловидных конформациях; в одной из них (обозначаемой "ее" конформация) метильная и гидроксильная группа находятся в экваториальном положении, а во второй, кресловидной конформации "аа", заместители находятся в аксиальном положении:

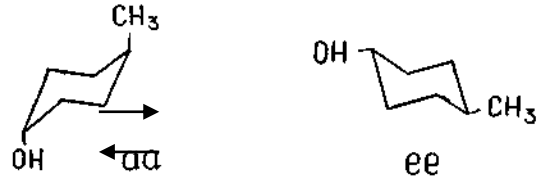

***Рис.2.** Равновесие "кресло", "аа" ⇄"кресло", "ее" в транс-4-метил-циклогексаноле*

Равновесие "кресло", "аа" ⇄"кресло", "ее" в транс-4-метил-циклогексаноле изучалось в работах [1,9]. В работе [1] на основании кинетических исследований было найдено, что константа равновесия этого процесса при 298К равна 6,84 и, следовательно, изменение свободной энтальпии ΔG^{o}_{293} = -4,8 кДж/моль. В работе [9] на основании изучения разбавленных растворов транс-4-метилциклогексанола в дисульфиде серы методом ЯМР при Т = 193 К для значений констант равновесия и стандартной свободной энтальпии перехода (I.I) было найдено: К ≥ 50,0 ; ΔGO ≤-5,9 кДж/моль. Согласно [1], содержание аксиального конформера в чистом транс-4-метилциклогексаноле при Т = 298 К равна 13%.

Работы, посвященные изучению строения и механизмов теплового движения в жидких транс-4-метилциклогексаноле и 1-циклогексилпропаноле-I, насколько нам известно, в сушетвующей литературе отсутствуют.

Растворы цдклогексанон-транс 4-метилциклогексанол.

Свойства этих растворов, насколько нам известно, тоже ранее не изучались. Поскольку весьма близким к рассматриваемому является раствор циклогексанон-циклогексанол, остановимся на имеющихся в литературе данных [7,23-25], посвященных изучению этого раствора.

В работе [7] изучены статическая диэлектрическая проницаемость ε_S и диэлектрические спектры раствора циклогек-

санон-циклогексанол на частотах 3-71,4 ГГц и при температурах 303÷413К. При анализе равновесных диэлектрических свойств в работе [7] было принято, что энергия образования водородной связи типа C=0...H-0 (по оценке [7] $\tilde{}$ 4 кДж/моль) между кетоном и спиртом значительно меньше энергии межмолекулярных водородных связей типа 0-H...O между молекулами спирта ($\Delta H \tilde{}$ 20-23 кДж/моль). На основании этого допущения раствор спирта в кетоне рассматривался как смесь цепочечных ассоциатов спирта и мономерных молекул кетона. В рамках этих допущений были выполнены расчёты средней степени ассоциации молекул спирта в циклогексаноне, рассматриваемом как "инертный" растворитель.

Диэлектрические спектры растворов циклогексанол-циклогексанон состоят из трех простых областей дисперсии. При увеличении концентрации кетона времена релаксации τ_1 и τ_2 монотонно уменьшаются, а τ_3 практически не зависит от концентрации. Наблюдаемые экспериментально концентрационные зависимости параметров простых областей дисперсии в растворах циклогексанол-циклогексанон были качественно объяснены в [7] в рамках тех же механизмов, которые имеют место в чистых компонентах и были рассмотрены выше. Процессы комплексообразования между молекулами кетона и спирта не принимались во внимание.

Комплексообразование циклогексанона с алканолами и фенолом неоднократно изучалось спектроскопическими методами А.В.Иогансеном иего сотрудниками. В работах [11-15] были рассчитаны константы равновесия реакций образования комплексов циклогексанон-фенол состава 1:1 [11,13] и 1:2 [12] при 293 К: K_{II}^{293} = 17,5 моль-1 [11]; K_{II}^{293} = 18,1 моль-1, K_{II}^{293} = 20,0 моль-1 [12], K_{I2}^{293} = 20,2 ±1,5 моль-1 [13]; K_{II}^{303} = 12,5 ±0,2 моль-1 [15], энтальпия образования Н-связи типа 0=0...H-0 между кетоном и спиртом равна ΔH = -21,3 ±2,9 кДж/моль [13], Δ H = -21 кДж/моль [15]. Из ИК спектроскопических исследований разбавленных растворов циклогексанона с н-бутанолом в ряде растворителей, выполненных в [14], было найдено для энтальпии образования связи C=0...H-0 значение ΔH = -16,4 кДж/моль. Эти факты свидетельствуют о том, что энтальпия образования связей 0=0...H-0 близка к энтальпии связей OH...0 и образование этих связей необходимо учитывать при анализе свойств растворов кетон-одноатомный спирт.

Проведенный краткий обзор литературы показывает, что основное внимание в проведенных до настоящего времени исследованиях циклогексана и его производных уделялось изучению термодинамических и кинетических характеристик конформационного перехода между энергетически неэквивалентными конформациями молекул. Однако экспериментальные исследования этого перехода в циклогексане и в его производных весьма малочисленны. Слабо изучены молекулярная структура этого класса веществ в жидком состоянии, механизмы трансляционного и вращательного движения молекул, реакций разрыва и образования водородных связей, колебательной релаксации и взаимосвязь этих процессов с конформационными переходами шестичленных алициклических молекул.

Литература:

1. Eliel K.I, Lukach C.A. Conformational analysis. II. Esterification Rates of Cyclohexanoles,- J.Amer. chem. Soc., 1957,v.79, No.11, p. 5986-5994.
2. Pickering R.A., Price C.C. Annestimate of the Confjrmational equilibrium in Cyclohexanol from in frared spectra.-J. Amer. Chem. Soc., 1958, V.8O, No.9, p.4331-4935.
3. Quellette R.J. Conformational analysis. II. Use of the Cheical shift of the hydrohyl proton in conformation analysis,-J.Amer. Chem. Soc., 1964, v.66, No.10, p.4378-4360.
4. Reisse J., Celotty J.C., Ottinger R., and Chiurdoglu G. Conformational Analysis by Nuclear Magnetic resonanse. Interpretation of Solvent Effect on Standond enthalpy and Entropy Differences between Conformations of cyclohexanol- Chem. Comm., 1966, V,13. p.752-874.
5. Ekeyiuba I., Hallam H.J. Conformational analysis of d-deuteriocyolohexanol by infrared spectroscopy.- J. Chem. Soc, B,1970, Mo.5-6, p.1029-1031.
6. Илиел Э., Аллинжер Н., Энжиал С, Моррисон Г. Конформационный анализ.- М.: Мир, 1969.- 592 с.
7. Глушкова Н.В. Диэлектрическая радиоспектроскопия растворов циклогексанола и циклогексанона Диссертация на соискание ученой степени кандидата хим.наук.- М.: МГУ, 1976.- 208 с.
8. Brot P.C. Dispersion ultrabertzienne et liason hydroKene duns ouelques aloools.- Ann.de Phys., 1957, v.2, p.714-763.
9. Фрелих Г. Теория диэлектриков,- И.: Ш, I960.- 247 с.
10. Давидович Л.А., Халиулин М.Г., Хабибулпавв Л.К.Исследование ультраакустических свойств некоторых жидкостей на частотах 0,3-5 МГц.- В кн.: Акустические исследования зшдких систем и электродных процессов. Ташкент, Изд-во ТГПИ им.Низами, 1971, т.90, с.10-14.

11. Nacsh c.P. The Calculetion of Eqilibrium constants Prom spect-rophotometric data. J.Phys.chem, I960, v.64, Ho.7, p.950-953.

12. Sriraman S., Sabesan R. Polarization of the c=0 bond in H-bonded compbexes: an infrared study,- J. of Mol.struct., 1970,v.6, No.3, p.225-230.

13. Kelm H., Вгавег H.B. Die strukturabhangigkeit der wasserstoff bruckengleichgewichte zwischen phenol und ketonen.- zeit.phys. ChemN.F., 1972, Bd.78, No.5-6, s,225-233.

14. Иогансен А.В., Рассадин Б.В., Султанов Б.Ю. Спектральное исследование водородных связей Н-бутанола с пропотоакценторными растворителями.- Уч.Зап.Азерб.ун-та, сар.хим., 1975, № I,с. 45-52.

15. Thijs C, Th.zeegers-Huyakens. Raman intensity study of the Co bond of cyelohexanone complexaol with phenol derivatives.-Bull.Soo.ohem.Belg., 1978, v.87, No.11-12, p.857-865.

Андижон давлат университети,
2011 йил 12 мартда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. И.Н.Каримов)