О СТРОЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ ЦИКЛОГЕКСАНА И ДИНАМИКЕ ЕЁ ПЕРЕСТРОЙКИ В ХОДЕ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ

А.ХАКИМОВ, А.АРТЫКОВ, Ф.КАСЫМОВ

Мақолада циклогексан ва унинг айрим бирикмаларида иссиқлик харакати туфайли содир бўлувчи жараёнларни спектроскопик тадқиқотлар ёрдамида ўрганиш натижалари баён қилинган.

In this article explained results of spectroscopic researches mild processes in cyclohexane and its some derivatives during thermal movement are stated.

Циклогексан в твердом состоянии существует в нескольких кристаллических модификациях [1]. При кристаллизации циклогексана $T_{пл}$ = 279,8К) происходит образование пластических кристаллов (фаза 1), в которых в значительной степени, как это следует из данных ЯМР, ИК и КРС спектроскопических исследований [2-3,4-7,8-10], сохраняется свобода ориентационных движений молекул. Иными словами, в образующейся при замерзании циклогексана фазе I ориентации молекул неупорядочены [1]. Энергия активации вращательного движения молекул циклогексана в фазе I составляет всего около 2 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель в температурной зависимости ширины линий близок к частотам деформационных колебаний решетки - 20÷30 $см^{-1}$ [4]. При охлаждении кристаллов I до температуры 186 К происходит фазовый переход в фазу II, в которой ориентации молекул упорядочены. Об этом свидетельствуют как значения энтропии этого перехода (ΔS_{II-I} =35,9 Дж/моль.К, $\Delta S_{пл}$= 4,7 Дж/моль.К), так и результаты спектроскопических исследований [4-7]. Энергия активации вращательных движений молекул в фазе II превышает 43 кДж/моль [4]. Следует отметить, что ориентационно-разупорядоченные фазы образуют и другие производные циклогексана, например, циклогексанон, циклогексанол, 1,2-цис-диметилциклогексан и т.д. [1]

Информация о динамике теплового движения в жидком циклогексане была получена, в основном, из анализа данных о временах спин решеточной релаксации [5,11,12] и изучения формы полос нормальных колебаний спектроскопическими методами [13,14].

Б работе [5] методом ЯМР измерены значения коэффициентов самодиффузии D и времена вращательной корреляции τ_R жидких циклогексана, циклогексанона и циклогексанола в интервалах температур 290-360 К; 260÷440 К, 350÷440 К, соответственно. В табл.1 приведены параметры уравнения Аррениуса для самодиффузии, время корреляции ориентационного движения молекул и соответствующая энергия активации для этих жидкостей.

Таблица 1. *Параметры уравнения Аррениуса*

Параметры	***Циклогексан***	***Циклогексанон***	***Циклогексанол***
$D_0 \cdot 10^3$, $см^2 . с^{-1}$	3.7±1.2	6.6±1.1	350±19
$E_D^{\neq}$, кДж/моль	13.9±1.3	17.2±0.8	32.0±25
τ_R, пс	1.27±0.15 (300К)	2.60±0.12 (300К)	2.84 (400К)
$E_R^{\neq}$, кДж/моль	7.2±0.7	10.8±0.7	28.4±2.1
$E_D^{\neq}, -E_R^{\neq}$	6.7±2	6.4±1.5	3.7±4.6
τ_R, (ДКВ)	0.85	4.40	325
τ_R, (ОБВД)	1.33	3.44	2.8

$(\langle\Theta\rangle)^{1/2}$, град	46^0	31^0	49^0
$\Delta V_D^{\neq}$, см^3/моль	25.4	-	-
$\Delta V_R^{\neq}$, см^3/моль	8.0	-	-
$\Delta V_{\eta S}^{\neq}$, см^3/моль	30.4	-	-

Полученные данные свидетельствуют о том, что механизмы трансляционного и вращательного движения в циклогексаноле близки, в то время как в циклогексане и циклогексаноне взаимосвязь этих процессов менее сильная. Анализ данных о коэффициентах самодиффузии и временах вращательной корреляции в [5] проводился на основе предположения о квазикристаллическом строении жидкостей при помощи двух различных моделей ориентационного движения молекул в них. В первой из этих моделей, называемой авторами моделью динамического когерентного (инерциального) вращения (ДКВ), молекула жидкости совершает процесс инерциального вращения с неизменной осью вращения в промежутке между столкновениями, роль которых состоит в стохастизации направлений осей молекул; во второй модели, обусловленной быстрой вращательной диффузией (ОБВД), предполагается, что барьер для вращения в жидкости достаточно высок, так что вращения молекул не происходит, исключая моменты жестких столкновений.

Для этих моделей авторами [5] получены выражения, связывающие время вращательной корреляции τ_R со структурными параметрами квазирешетки жидкости и рядом других эмпирических параметров, например, "средней работой создания молекулярной вакансии" и т.д. На основе этих соотношений были выполнены расчёты τ_R и отмечено, что если для циклогексана и циклогексанона обе модели позволяют описать экспериментальные данные, то для циклогексанола лишь вторая из указанных моделей согласуется с опытом. Это и не удивительно, поскольку в циклогексаноле имеются относительно сильные направленные Н-связи и процесс переориентации молекул требует предварительного разрыва этой связи молекулы с окружающими. Следует отметить также, что количественное согласие модели ОБВД с опытом несколько лучше (табл.1) В табл.1 приведены также значения рассчитанных в [5] величин $(\langle\Theta\rangle)^{1/2}$, характеризующих в рамках модели ОБВД средний угол переориентации молекулы, значения объемов активации самодиффузии ($\Delta V_D^{\neq}$), переориентации ($\Delta V_R^{\neq}$), оцененные в [5] в рамках решеточной модели, и сдвиговой вязкости ($\Delta V_{\eta S}^{\neq}$), рассчитанные по данным о зависимости этой величины от давления для циклогексана.

В работах [11-12] изучена зависимость плотности, сдвиговой вязкости и коэффициента самодиффузии циклогексана и метилциклогексана от температуры и давления. Полученные данные были интерпретированы на основе одного из вариантов модели твердых сфер [15], развитой в работах [16,17].

В работах [13-14,18-22] процессы вращательной и колебательной релаксации в жидком циклогексане изучены при помощи методов ИК и КРС спектроскопии. Основной проблемой, возникающей при изучении вращательных движений методом спектроскопии КРС, является выделение различных факторов, влияющих на форму и ширину полосы. В настоящее время при анализе полос линий КРС в конденсированных фазах полагается [13-14,18-22], что основное влияние на ширину линии $\Delta\nu$ оказывают процессы ориентационного движения молекул $\Delta\nu_{\text{ор}}$ и процессы дефазировки $\Delta\nu_{\text{кол}}$ [23] нормальных колебаний. По вопросу об относительном влиянии этих процессов на ширину и форму линий и о способе выделения этих вкладов в экспериментально наблюдаемую полосу единого мнения нет. Вследствие этого между данными разных авторов о величинах времен вращательной ориентации $\tau_{\text{ор}} = 1/2\pi\Delta\nu_{\text{ор}}$ и колебательной дефазировки $\tau_{\text{кол}} = 1/2\pi\Delta\nu_{\text{кол}}$ для одних и тех же мод колебаний имеются расхождения; времен дефазировки различных мод циклогексана лежат в интервале 0,5÷5 пс (табл.2). Там же приведены значения времен переориентации молекул в циклогексане $\tau_{\text{ор}}$ определенные методами КРС [13-14,18-22], релеевского рассеяния света [14] и ЯМР [5,22].Более детальный анализ полученных экспериментальных данных и их сопоставление с существующей теорией будут проведены в последующих публикациях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Парсонидис Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах.- М.: Мир, 1982, часть 2, с.81-170.

2. Жижин Г.Н., Стерин Х.Е. Спектры инфракрасного поглощения циклогексана и его симметрично замещенных при низких температурах. Опт.спектр.1965.т.19, № I, с.55-64.

3. Obremski R.J., Brown C.W., Lippincott E.R. Vibrational Spectra of Single Crystals. Polymorpic Solids of Cyclohexane.- J.Chem.Phys., 1968, v.49, No.l, p.185-191.

4. Жижин Г.Н. Спектроскопия низкотемпературных кристаллических фаз органических веществ.- Кристаллография, 1973, т.18, № 4, с.769-778.

5. O' Reilly D.E., Peterson E.M., Hogenboom D.L. Self-Diffusion coefficients and rotational correlation times in polar liquids. V. Cyclohexane, cyclohexanone, and cyclohexanol,- J.Chem.Phys., 1972, v.57, No.9, p.3969-3976.

6. Роговой В.Н., Жижин Г.Н. Фононный спектр циклогексана и параметр порядка вблизи фазового перехода. - ФТТ., 1975, т.17, № 2, с.376-380.

7. Мухтаров Э.И., Роговой В.Н., Красюков К.Н., Жижин Г.Н. Исследование фазового перехода в кристаллах циклогексана и дейтероциклогексана по фононным спектрам.- Опт.спектр., 1979, т.46, № 5, с.920-925.

8. Moran A.N., Walker S.M., Ultrasonic Relaxation in caprolactam.- J.Mol. Struct., 1971, v.9, No.3, p.299-304.

9. Hamblin P.S., White R.F.M., Wyn-Jones E.J. Rotational isomerism III. Ultrasonic Relaxation and Ring Inversion in 4-Methil-and-4 Phenyl-l-3-Dioxan.- J.Mol.Struct., 1969, v.4, No.2,3,4, p. 275-281.

10. Eccleston G., Pethrick R.A., Wyn-Jones E.J., Hamblin P.S, White R.F. Molecular Acoustics. III. Ultrasonic Relaxation and Ring inversion in some cyclic Sulphites,- Trans.Far.Soc., 1970, v.66, part 2, p.310-315.

11. Jonas J., Hasha D., Huang S. G. Self-diffusion and viscosity of methylcyclohexane in the dense liquids region.- J.Chem.Phys., 1979, v.71, No.10, p.3996-4000.

12. Jonas J., Hasha D., Huang S.G. Density effecte on transport properties in liquid cyclohexane.- J.Phys.Chem., 1980, v.84, No.l, p.l09-112.

13. Bartoly F.Y., Litovitz T.A. Analysis of orientational hoodening of Raman line shapes.- J.Chem.Phys., 1972, v.56, No.l, p.404-412.

14. Bartoly F.Y., Litovitz T.A. Roman scattering orientational motions in liquids.- J.Chem.Phys., 1972, v.56, No.l, p.413-425.

15. Крекстон К. Физика жидкого состояния.- Мир, М.: 1879.- 400 с.

16. Chandler D. Translation and rotational diffusion in liquids. II. Orientational single-particle correlation functions. - J. Chem. Phys., 1974, v.60, No.9, p.3508-3512.

17. Chandler D. Rough hard sphere theotn of the self-diffusion constant for molecular liquids,- J. Chem. Phys., v.62, No.4, p. 1358-1363.

18. Bausal M.L., Rou A.P. Rotational correlation in cyclohexane by Raman scattering.- Chem. Phys. Lett., 1977, v.50, No.3, p.513-515.

19. Tanabe K., Jonas J. Raman study of vibrational Relaxation in Liquid cyclohexane.- J. Chem. Phys., 1979, v.38, No.l, p.131- 137.

20. Arngt R., Mc Clung R.E.D. Vibrational and Rotational Relaxation of cyclohexane in the pure state and in solution.- J. Chem. Phys., 1979, v.70, No.12, p.5598-5606.

21. Bien T., Döge G. Raman studies of reorientational relaxation of cyclohexane in the liquid state.- J. Ram. Spectr., 1982, v. 12, No.l, p.62-85.

22. Bien T., Döge G., Yarwood J., Arnold K.E. Infrared studies of rotational and vibrational relaxation in liquid cyclohexane.-Z. Naturforsch. , 1982,v .37a, No.l, p. 51-54.

23. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света.- М.: Наука, 1981.- 543 с.

Андижон давлат университети
2011 йил 8 фефралда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. И.Н.Каримов)