О СТРОЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ НЕКОТОРЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Ф.КАСЫМОВ, А.АРТЫКОВ

Мақолада циклогексанон ва унинг айрим бирикмаларининг суюқ фазасида содир бўладиган жараёнларнинг кинетикаси ва механизмларини ўрганишга бағишланган тадқиқотларнинг натижалари таҳлил қилинган.

This article discusses the results of research on kinetics and mechanisms of proceeding processes in liquid cyclohexanone and its some derivatives emerging during thermal movement are stated.

Циклогексанон представляет собой производное циклогексана и содержит тригональный атом кислорода. Наиболее устойчивой конформацией молекулы циклогексанона, так же как и молекулы циклогексана, является конформация кресла:

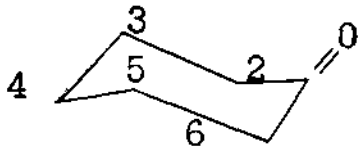


Рис.1. Кресловидная форма циклогексанона.

Об этом свидетельствуют результаты изучения газообразного циклогексанона методами электронографии [1], микроволновой спектроскопии [2,3], инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света [4].

Молекула циклогексана свободна от напряжения [5,6]. Однако в молекуле циклогексанона, как принято считать [5], имеется заметное напряжение вследствие противостояния связей C=0 и экваториальных атомов водорода при углеродах C-2 и C-6; двугранный угол между связями C-H_e и C=0 равен ~ 4° [5]. Это заслонение возможно служит одной из причин высокой реакционной способности циклогексанона в реакциях присоединения, в которых изменяется гибридизация карбонильного углерода (с Sp^2 на Sp^3), вследствие чего заслонение связей исчезает. В связи с этим следует, однако, заметить, что в алифатических карбонильных соединениях конформация с заслоненной карбонильной группой является наиболее устойчивой [5], и поэтому указанное объяснение повышенной реакционной способности циклогексанона в реакциях присоединения возможно нуждается в уточнении.

Молекула циклогексанона полярна; дипольный момент этой молекулы, определенный методом микроволновой спектроскопии, равен $\mu_v = 2.87$Д [2].

Молекула циклогексанона в кресловвдной конформации имеет симметрию C_5 и вследствие этого все её 45 нормальных колебаний невырожденные. Результаты экспериментальных и теоретических исследований колебательных спектров циклогексанона изложены в работе [4]. В ней выполнен расчёт частот нормальных мод кресловидной конформации циклогексанона и рассчитаны вклады различных типов движения в молекуле в каждую из нормальных мод. Эти данные тщательно изучаются и более детельный анализ будут изложены в последующих публикациях. Предварительное сопоставление колебательных спектров циклогексана и циклогексанона показывает, что присутствие тригонального атома углерода в кольце резко понижает частоту торсионных и деформационных колебаний CCC при этом атоме углерода (~240 см-1 в циклогексане и ~110 см-1 в циклогексаноне, соответственно).

Колебательные спектры циклогексанона и его монометилзамещенных на частотах $\nu \gtrsim 200$ $см^{-1}$ были изучены в работе [6].Следует отметить, что в работе [6] не был изучен колебательный спектр монометилзамещенных циклогексанонов в области частот $\nu \leq 200$ $см^{-1}$; между тем эти низкочастотные колебания вносят основной вклад в колебательную теплоемкость молекул.

Монозамещенные циклогексаноны, так же как и соответствующие производные циклогексана, могут существовать в двух кресловидных конформациях: это конформации с экваториальным и аксиальным положением заместителя:

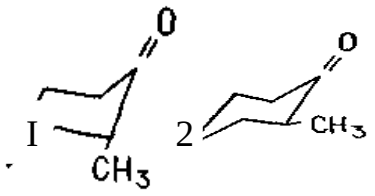
1  2 II

Рис. 2 Кресловидные конформации 2-метилциклогексанона с аксиальным (I) и экваториальным (II) положением метильной группы.

Вопрос об относительной устойчивости монометилзамещенных циклогексана длительное время интенсивно обсуждался в литературе [5]. Известно, что в метилциклогексане, а также многих других его монозамещенных конформация с экваториальным положением заместителя более устойчива; для метилциклогексана разность свободных энтальпий аксильного и экваториального конформеров определенная различными методами составляет: $\Delta G_{ae}=G_a - G_e$= 6,3+8,8 кДж/моль; в качестве наиболее вероятного значения принято ΔG_{ae} =7,1 кДж/моль. Значение разности энтальпий и энтропий аксиального и экваториального конформеров метилциклогексана было определено на основании акустических измерений [7-9]: ΔH^O = 14,6±2,9 кДж/моль, ΔS_0^0 = 16,7±4,6 Дж/моль.К, ΔG_{293}^O =8.8 кДж/моль [7], ΔH^O = 9,4 кДж/моль, ΔS_0^0=8,2 Дж/моль.К, ΔG_{293}^O = 7,0 кДж/моль [8]; ΔH^O = 12,1 ±2,1 кДж/моль, ΔS^O = 13,4 ±2,5 Дж/моль.К, ΔG_{293}^O = 7,5+1,0 кДж/моль [9]; значения ΔG согласуются с приведенными выше значениями этой величины.

В экваториальном конформере 2-метилциклогексанона связи C=0 и C-CH_3 находятся в заслоненном положении и в связи с этим считалось, что относительная устойчивость экваториального конформера 2-метилциклогексанона ниже, чем в метилциклогексане (2-алкилкетонный эффект[5]). Однако исследования каталитического равновесия между аксиальным и экваториальным конформерами 2-метил 4-третбутилциклогексанона [10] и равновесия между транс- и цис-конформерами 2,6-диметилциклогексанонов [11] привело к следующим оценкам значений термодинамических характеристик перехода "кресло, е" $\rightleftarrows$ *"кресло, а" в 2-метилциклогексаноне: $\Delta H°$ = 6,6 ±0,9 кДж-моль, ΔS^O = 0,4 ±2,5 Дж/моль.К, ΔG_{293}^O =6,5 кДж/моль [10], ΔH^O = 8,2 ±1,1 кДж/моль, ΔS^O = 1,7 ±3,4 Дж/моль.К, ΔG_{293}^O = 7,7+0,2 кДж/моль[11]. Эти величины совпадают с соответствующими значениями для метилциклогексана и свидетельствуют в пользу отсутствия 2-алкилкетонного эффекта в 2-метилциклогексаноне [5,10,11]. Однако увеличение объема заместителя в 2-положении (например, введение этильной или изопропильной группы) действительно приводит к уменьшению разности энергий между аксиальным и экваториальным конформерами 2-алкилциклогексанона[10,11] в отличие от соответствующих производных циклогексана [5].*

Для циклогексанонов постулировался также 3-алкилкетонный эффект [5], происхождение которого связывалось с отсутствием в аксиальной конформации 3-метилциклогексанона одного из I,3-диаксильных взаимодействий CH_3...H. В результате разности энергий аксиальной и экваториальной конформации должна уменьшиться вдвое по сравнению со значением 7,1 кДж/моль для метилциклогексана. Данные о каталитическом равновесии между транс- и цис-конформерами 3,5-диметилциклогексанона дают для разности энтальпий и энтропий аксиального и экваториального конформеров 3-метилциклогексанона значение ΔH = 5,8 кДж/моль,

ΔS = 5,9 Дж/моль.К; следовательно, ΔG_{293}^O = 4,1 кДж/моль [12]. Однако Аллинжер и его соавторы [12] (см. также [5]) отмечают неопределенность полученных результатов и в настоящее время принято считать, что 3-алкилкетонный эффект невелик и не превышает 2 кДж/моль [5]. Другие расчётные и экспериментальные данные о термодинамических характеристиках кресловидных конформаций замещенных циклогексанонов в литературе, насколько нам известно, отсутствуют.

Кресловидная конформация циклогексанона, как отмечалось, наиболее устойчива. Другими относительно устойчивыми конформациями этой молекулы являются "гибкие" ("твист", "ванна") конформации. В противоположность производным циклогексана, для которых, как отмечалось выше, "гибкие" конформации реализуются весьма редко, значительное число производных циклогексанона существует в форме "ванна".

В отличие от циклогексана у молекулы циклогексанона имеется несколько отличающихся структурой конформаций "ванна" и "твист", энергии которых весьма существенно отличаются друг от друга [5] (см. рис.3).

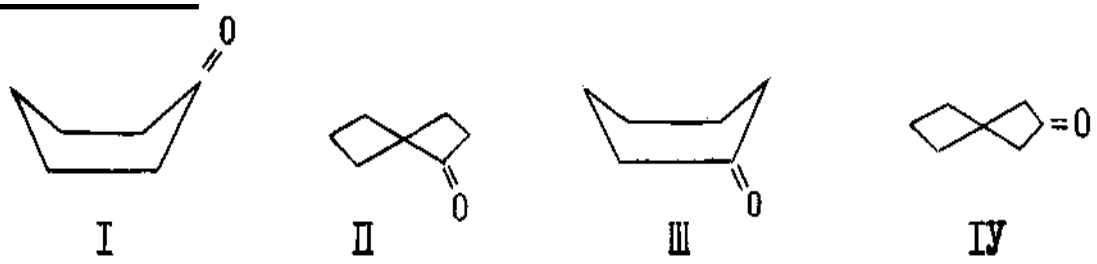


Рис. 3. Некоторые формы конформаций "ванны" (I, III) и "твист" (II, IV) молекулы циклогексанона .

В конформации "ванны" I имеется две этаноподобных заслоненных конформаций и вследствие этого энергия этой конформации на ~23 кДж/моль должна превышать энергию конформаций "кресла". С другой стороны, в "ванне" III имеется лишь одно заслоненное этановое звено. Следовательно, можно ожидать, что разница энергий "ванны" III и "кресла" будет существенно ниже, чем соответствующая величина для циклогексана. Энергия в "твист" конформациях II, IV еще меньше, вследствие уменьшения отталкивания между "бушпритными" группами атомов и некоторого уменьшения торсионного напряжения.

Расчеты конформационных энергий "гибких" форм циклогексанона были выполнены в работах Аллинжера и его сотрудников. Для разности значений энергий наиболее устойчивой из "гибких" форм - "твист" и конформаций "кресла"-были получены величины 11,3; 13,6; и 11,4 кДж/моль. Прямые экспериментальные данные о термодинамических характеристиках перехода "кресло" $\rightleftarrows$ "твист" для молекулы циклогексанона отсутствуют. В работах Аллинжера на основании изучения каталитического равновесия между транс- и цис-3,5-дитребутилциклогексанонами в интервале температур 483-567К были получены следующие оценки энтальпии, энтропии и свободной энатльпии перехода "кресло" $\leftrightarrows$ "твист" в циклогексаноне: ΔH° = 16,4 ± 0,4 кДж/моль, ΔS^O = 15,3 ± 0,4 Дж/моль К, ΔG^O_{293} =8.6 ±0.2 кДж/моль. Согласно этим данным содержание циклогексанона в "гибкой" ("твист") конформации при 293К составляет ~1%. Экспериментальные и расчетные данные о конформационных энергиях "гибких" форм метилзамещенных циклогексанона в литературе отсутствуют; можно полагать, по аналогии с метилзамещенными циклогексана [5], что введние в циклогексаноновое кольцо таких не очень "объемных" заместителей, как метальная группа, не приведет к существенному изменению относительных энергий "гибких" и кресловидных конформаций монометилциклогексанонов.

Значение свободной энтальпии активации перехода "кресло" $\rightleftarrows$ "гибкие" формы в циклогексаноне для Т = 103К было получено методом ЯМР в работе [13]: ΔG^O_{293}=20,5 ±0,5 кДж/моль; эта величина более чем в два раза меньше, чем в циклогексаноне . Энергия активации перехода "кресло" $\rightleftarrows$ "твист" и его механизмы исследовались при помощи метода молекулярной механики в работах Аллинжера. Согласно этим работам, конформационный переход "кресло"→ "твист" происходит через переходное состояние, в котором четыре атома углерода, включая тригональный, лежат в одной плоскости. Это достигается благодаря вращению вокруг связи С - С, примыкающей к связи С=0, деформации валентных углов при тригональном атоме кислорода и атоме углерода С2 (С6). Энергия активации перехода "кресло"→ "твист",в разных работах Аллинжера равны 16,3 кДж/моль и 19,9 кДж/моль. Значительно меньший барьер для инверсии циклогексанона и его производных в "гибкие" формы по сравнению с циклогексаном связан с меньшим барьером вращения относительно связи C_{Sp}^2-C_{Sp}^3 в циклогексаноне по сравнению с связью C_{Sp}^3-C_{Sp}^3 в циклогексане. Оценки частоты релаксации конформационного перехода "кресла" $\rightleftarrows$ "твист" выполненные нами по приведенным данным, приводят к величинам $\mathbb{f}_r \simeq$108−109 Гц. Экспериментальные и расчетные данные о кинетике перехода "кресло" $\rightleftarrows$ "гибкие" форма в замещенных циклогексанонах в литературе, насколько нам известно, отсутствуют.

Рассмотрим имеющиеся в литературе данные о строении конденсированных фаз циклогексанона, кинетике и механизмах, протекающих в них в ходе теплового движения процессов.

Циклогексанон, также как и циклогексан, в твердом состоянии су- ществует в нескольких кристаллических модификациях. Фазовые переходы в циклогексаноне изучались, в основном, диэлектрическими методами. При кристаллизации циклогексанона (Т=241К) статическая диэлектрическая проницаемость $\mathcal{E}_S(\mathcal{E}_S \simeq 22)$ испытывает лишь незначительное уменьшение, связанное с возрастанием плотности. Это свидетельствует о том, что в образующейся при замерзании кристаллической модификации циклогексанона (фаза I) молекулы сохраняют практически ту же свободу ориентационного движения, что и в жидкой фазе. При охлаждении фазы I до Т=218К происходит резкое ($\Delta\mathcal{E}_S \simeq 20$) уменьшение статической диэлектрической проницаемости циклогексанона, обусловленное "замораживанием" ориетационного движения молекул в образующейся кристаллической модификации циклогексанона (фаза II).

Кинетика и механизмы теплового движения в жидком циклогексаноне исследовались методом ЯМР которые обсуждались выше, и методом диэлектрической спектроскопии. Наиболее полное исследование диэлектрических спектров циклогексанона и их теоретический анализ выполнен в работе [14].

Статическая диэлектрическая проницаемость ε_S жидкого циклогексанона измерена в [14 в интервале температур от 293 до 423К. По теорию Онзагера-Кирквуда-Фрелика были выполнены расчеты фактора корреляции g , характеризующего взаимную ориентацию дипольных моментов молекул в жидкости. В изученном в [14] интервале температур фактор корреляции циклогексанона близок к единице; так при Т=293К значения g = 0,964, а при Т= 423К значения g = 1,00. Как известно, близость фактора корреляции к единице может быть обусловлена как хаотическим распределением ориентации молекул, так и присутствием в нем ассоциатов, приводящих к противоположным отклонениям фактора корреляции от единицы и взаимно компенсирующим друг друга. В работе [15] близость фактора корреляции g к I была объяснена существованием в циклогексаноне ассоциатов, образованных связями С-Н....О, и рассмотрены возможные структуры этих ассоциатов.

В работе [15] изучены также диэлектрическая проницаемость ε' и диэлектрические потери ε'' жидкого циклогексанона, а также растворов циклогексанон-циклогексан, на частотах 3; 9,38; 35,3; 71,4 ГГц при температурах 293÷393К (циклогексанон), 283÷313К (растворы). Диэлектрические спектры циклогексанона и его растворов состоят из двух простых областей дисперсии. Зависимости величин ε' **и** ε'' от частоты следуют уравнениям:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty 1}}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{\varepsilon_{\infty 1} - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau_2^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty 1})\omega\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + \frac{(\varepsilon_{\infty 1} - \varepsilon_\infty)\omega\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2}$$

где ε_∞- деформационная диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_{\infty 1}$- высокочастотный предел $(\omega\tau_1 \gg 1, \omega\tau_2 \ll 1)$ второй области дисперсии диэлектрической проницаемости, τ_1 и τ_2 ($\tau_1 > \tau_2$) - времена релаксации. Значения времен релаксаций приведены в табл. 1

Таблица1.

Времена дипольной релаксации в циклогексаноне [15]

Т, К	293	313	333	363	393
τ_1 , пс	13,0	10,0	8,0	6,0	5,0
τ_2 , пс	2,3	1,8	1,8	1,7	1,7

Первая, низкочастотная область дипольной релаксации в циклогексаноне, согласно [15], обусловлена процессами разрыва и образования., водородных связей типа С-Н....О в ходе реакций $A_{n+1}=A_n+A_1$, а высокочастотная область - переориентацией мономерных молекул циклогексанона. По данным об амплитуде высокочастотной области дисперсии в [15] рассчитана концентрация мономерных молекул, средняя степень ассоциации $\bar{n}$, константа равновесия процессов ассоциации К; при 293К значения этих величин равны: $\bar{n}$ = 2,9, К = 0,55 м.д.$^{-1}$; при 393- $\bar{n}$ = 2,2, К = 0,28 м.д.$^{-1}$ Энтальпия образования связи С-Н...О, вычисленная по данным о температурной зависимости константы равновесия, равна: ΔН=-5,9 кДж, моль. Более детальный анализ полученных экспериментальных данных и их сопоставление с существующей теорией будут проведены в последующих публикациях.

Литература:

1. Romers C. Electron diffraction in vestigation of cyclohexannone.- Rec.Trav.Chim, 1956, v. 75, p.956-959.
2. Ohnishi Y., Kozima K. Microwave spectrum of cyclohexane,-Bull.Chem.Soc. Japan., 1968, v.41, No.6, p.1329-1335.
3. Alonso J.L. Microwave spectrum of cyclohexane.- J.Mol.Struct.,1981, v.73, p.63-69.
4. Fuhrer H., Kartha V.B., Kruger P.J., Mantsch H.H., Jones R.M. Normal modes and group freaquences.- Conflict or compromise. An in aepth vibrational analysis of cyclohexanone-Chem.Rev., 1972, v.72, No5, p.436-456.

5. Илиел Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ.- М.: Мир, 1969.- 592 с
6. Батуев М.И., Ахрем А.А., Камерницкий А.В., Матвеева А.Д. Оптическое исследование циклогексанона и некоторых его производных.- ДАН СССР, I960, т.133, № 5, с.1077-1080.
7. Piercy J.E. Ultrasonic relaxation and axial-equatorial isomerisation in ethylcyclohexane.- J.Acoust. Soc. Amer., 1961, v. 33, No.2, p.198-206.
8. Pedinoff M.E. Absorption of ultrasonic waves in pyremethylcyclohexanes.- J.Chem.Phys., 1962, v.36, No.3, p.777-783.
9. Piercy J.E., Subrahmanyam S.V. Ultrasonic relaxation axialequitorial isomerisation in methyl cyclohexane.- J.Chem.Phys., 1965, v.42, No.11, p.4011-4017.
10. Allinger N.L., Blatter H.M. Conformational analysis. 16. The energy of the boat from of cyclohexanone. Direct measurement of 2-alkyl ketone effekts.- J.Amer.Chem.Soc., 1961, v.33, No.2, p.994-995.
11. Ricborn B. Conformational analysis in simmetrically sybstituted cyclohexanones. The alkyl keton effekts,- J.Amer.Chem. Soc, 1962, v.64, No.6, p.2414-2417.
12. Allinger N.L., Freiberg L.A. Conformational analysis. XXVIII The 3-alkylketone effect,- J.Amer.Chem.Soc., 1962, v.84, No. 6, p.2201-2203.
13. Jensen F.R. , Beck B.H. The barrier to the inversion of six-membered rings containing an Sp^2 -hybridized corbon.- J.Amer. Chem,Soc., 1968, v.90,No.4, p.1066-1067.
14. Глушкова Н.В. Диэлектрическая радиоспектроскопия растворов циклогексанола и циклогексанона Диссертация на соискание ученой степени кандидата хим.наук.- М .: МГУ, 1976.- 208 с.
15. Фрелих Г. Теория диэлектриков,- М.: ИЛ, I960.- 247 с.

Андижон давлат университети,
2011 йил 21 сентябрда қабул қилинган.
(Тақризчи: проф. И.Н.Каримов)