СПЕКТРОКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ

А.АРТЫКОВ, А.ХАКИМОВ, А.ПАРПИЕВ, Ф.КАСЫМОВ

Мақолада циклогексан ва унинг айрим бирикмаларида содир бўладиган жараёнларнинг кинетикаси ва механизмларини ўрганишга бағишланган тадқиқотларнинг танқидий, илмий таҳлили баён қилинган.

In article are stated the critical and scientific review existing in the literature of research works on kinetics and mechanisms of processes occurred in cyclohexsane and its some derivatives.

Циклогексан представляет собой один из важнейших представителей циклических насыщенных углеводородов, и исследованиям его строения и свойств посвящено огромное число работ. Мы остановимся на кратком рассмотрении тех работ, которые посвящены изучению молекулярного строения циклогексана, кинетике и механизмам, протекающих в нем в ходе теплового движения процессов. Циклогексан является одиним из классических объектов конформационного анализа [1-6]. Молекула циклогексана может существовать в виде нескольких конформаций. Наиболее устойчивая из них - конформация "кресла" (рис.1):

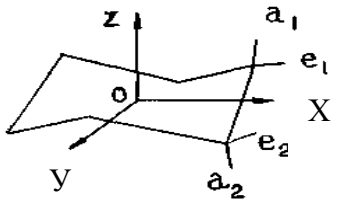

Рис.1 Конформация "кресла" циклогексана

В кресловидной форме молекулы циклогексана возможны два типа связей углерод-водород: связи, направленные вверх и вниз, и параллельные оси симметрии OZ третьего порядка, называемые аксиальными ("а"на рис.1), и связи, направленные в сторону от кольца и составляющие углы ±19,5° с плоскостью ХОУ, перпендикулярной оси OZ , называемые экваториальными ("е" на рис.1). Такая форма молекулы свободна как от углового напряжения (все валентные углы близки к тетраэдрическим), так и от торсионных напряжений (валентные связи находятся друг относительно друга в "шахматном" положении). Характерной особенностью формы кресла является также то, что цис-заместители (е1 и а2 на рис.1)и одна пара транс-заместителей (е1 и е2) являются равноотстоящими [1].Наиболее прямые доказательства существования циклогексана в форме кресла получены на основании газоэлектронографических и спектроскопических исследований циклогексана в различных агрегатных состояниях исследователями: М.Девисом, Х.Р.Бюсом, Х.Ж.Гейзе, Ж.Д.Эвбанком, Л.В.Вилковым, А.Г.Финкельем и их сотрудниками. Результаты исследований циклогексана методом газовой электронографии хорошо (±0,02Å в межатомных расстояниях и ±3° в валентных углах) согласуются друг с другом. Л.М.Сверловым исследованы колебательные спектры циклогексана и его ряда производных. Согласно этим исследованиям молекула циклогексана в кресловидной (рис.1) конформации имеет точечную группу симметрии D_{3d} и нормальные колебания молекулы относятся к следующим типам симметрии $\Gamma_U = 6A_{1g} + 3A_{1u} + 2A_{2g} + 5A_{2u} + 8E_g + 8E_U$. Таким образом, в молекуле циклогексана имеется 16 невырожденных и 16 дважды вырожденных нормальных колебаний. Колебания типа A_{2U} и E_u активны в инфракрасном (ИК) спектре и неактивны в спектре комбинационного рассеяния света (КРС). Напротив, колебания типов A_{1g} и E_g неактивны в ИК спектре, но активны в КРС. Колебания симметрии A_{1u} и A_{2g} являются оптически неактивными. Таким образом, в гармоническом приближении при изучении ИК и КРС спектров циклогексана можно наблюдать 27 из 32 нормальных колебаний молекулы циклогексана. Вопрос об интерпретации и расчёте ИК и КРС спектров циклогексана был рассмотрен в ряде работ этих исследователей. При сопоставлении данных, полученных разными авторами, следует иметь в виду, что способ введения исходных, естественных координат, описывающих колебательное движение в молекуле, у разных авторов различен, различен также и способ выбора силового поля; вследствие этого, наблюдаемые экспериментальные частоты соответствуют различным типам колебательного движения молекулы.

Наиболее полное экспериментальное исследование спектров циклогексана, их интерпретация и расчёт выполнены в работах японских ученых Х.Такахаши и Т.Шиманочи, а также Р.Г.Шнайдером, и результаты, полученные в их работах, хорошо согласуются друг с другом. В этих работах естественные координаты выбраны одинаково и использованы близкие модели силового поля. Кроме того, в них рассчитаны относительные вклады естественных координат в нормальные координаты, что позволяет количественно определить влияние различных внутримолекулярных движений на наблюдаемые частоты нормальных колебаний. Колебательные спектры замещенных циклогексана изучены значительно меньше. Отметим работу У.А.Зирнита и М.М.Сушинского, посвященную изучению колебательных спектров девяти метилзамещенных циклогексанов методом комбинационного рассеяния света в области частот 100-400 $см^{-1}$. В циклогексане в эту область попадают два нормальных колебания с частотами 248 и 381 $см^{-1}$, обусловленных деформацией углов между атомами углерода и торсионными колебаниями относительно связей углерод-углерод. В метилзамещенных циклогексанах в эту же область попадают крутильные колебания группы CH_3. Согласно экспериментальнным исследованиям этими учеными в области частот 100÷400 $см^{-1}$ наблюдается ряд линий. Авторы этой работы не проводили полного анализа полученного спектра; на основе расчёта частоты крутильных колебаний группы CH_3 из экспериментально наблюдаемых частот была определена линия, относящаяся к этому колебанию ($\nu \simeq$ 230÷260 $см^{-1}$).

Работы этих исследователей посвящены также изучению и интерпретации колебательных линий второго порядка в спектрах циклогексана, обусловленных ангармонизмом колебаний в молекуле циклогексана. Для ряда частот второго порядка ими вычислены коэффициенты ангармоничности. Отмечено, что большинство линий второго порядка представляют собой комбинации фундаментальных частот, одинаковых по типу симметрии и форме колебаний.

Кресловидная конформация циклогексана и его замещенных, как отмечалось, энергетически наиболее устойчива. Кроме конформации "кресла", существуют ещё две относительно устойчивые конформации молекулы циклогексана, так называемые "ванна" и "твист" формы, свободные от углового напряжения, возникающего вследствие отклонения валентных углов от тетраэдрических (рис.2)



Рис.2 Конформации "ванна" и "твист" молекулы циклогексана

Меньшая устойчивость конформации ванны обусловлена, во-первых, тем, что в ней имеются две связи С-С кольца, находящиеся в заслоненном состоянии, и, во-вторых, первый и четвертый ("бушпритные") атомы водорода находятся на расстоянии 1,8 Å, что значительно меньше суммы их вандерваальсовых радиусов. Если принять, что энергия заслоненной конформации связи С-С такая же, как для скрещенной конформации молекулы этана (~12 кДж/моль), то разность энергий конформации "ванна" и "кресло" равна~24кДж/моль. В "твист" конформации молекулы циклогексана заслонение связей С-С уменьшается, а расстояние между "бушпритными" атомами водорода увеличивается до 2,5 Å , что приводит к понижению энергии "твист" формы на ~6 кДж/моль [1,3]. Конформации "ванна" и "твист" представляют собой частный случай множества так называемых "гибких" конформаций молекулы циклогексана, и в дальнейшем мы часто будем использовать этот термин при рассмотрении конформации "твист" и "ванна". Экспериментальные данные о термодинамических характеристиках "гибких" конформаций циклогексана вследствие их малой концентрации при обычных условиях весьма ограничены[1] и получены, в основном, при помощи косвенных методов. Так, в работах В.С.Жонсона и Ж.Л.Маргрева на основании данных о теплоте сгорания бициклических лактонов найдено, что разность энтальпий конформаций "твист" и "кресло" равна $\Delta H = H_т - H_к$ = 23,0±1,3 кДж/моль; Н.Л.Аллинжером по данным о равновесии цис $\rightleftarrows$ транс-дитретбутилциклогексана оценена константа равновесия "кресло" $\rightleftarrows$ " твист" в циклогексане и для разностей энтальпий и энтропии этих конформеров определены значения $\Delta H°$ = 24,7+2,5 кДж/моль, ΔS^{O} = 20,5+4,2 Дж/моль.К. Концентрация "гибких" конформаций циклогексана при Т=293К, согласно этим данным, равна~0,5%.Концентрация "гибких" конформаций циклогексана возрастает при повышении температуры; например, при 800К, согласно приведенным значениям $\Delta H°$ и

ΔS^{O} , мольная доля "гибких" конформаций равна ~ 20-30%.Высокая концентрация "гибких" конформаций циклогексана при высоких (Т - 800К) температурах позволила использовать для определения термодинамических характеристик этих форм спектроскопические методы. С этой целью Р.С.Шериданом и его сотрудниками были изучены инфракрасные спектры паров циклогексана, первоначально нагретых до Т= 800К и затем замороженных в матрице при Т= 10К. При этих температурах скорость перехода "твист" $\rightleftarrows$ "кресло" практически равна нулю, что позволило оценить термодинамические характеристики "гибких" конформаций; согласно этим исследованиям $\Delta H°$= 23 кДж/моль, ΔS^{O}= 17 Дж/моль.К, ΔG^{o}_{800}=9,4 кДж/моль. Большое число работ посвящено расчетам относительных энергий энтальпий и энтропий "гибких" и "кресловидных" конформаций молекулы циклогексана и его производных в рамках эмпирической механической модели молекулы и полуэмпирических квантово-механических методов; обзор этих работ дан в [1,3-6]. Проведенные нами расчёты приводят к значениям разности энергий "гибких" и "кресловидных" конформаций, лежащим, в основном, в интервале 19÷24 кДж/моль, для разности энтропии этих конформеров рассчитанная величина равна 16,7Дж/моль.К. Указанные расчётные значения совпадают с экспериментальными данными.

Рассмотрим вопрос о переходах между различными конформациями циклогексана. Кресловидная конформация молекулы циклогексана является довольно жёсткой и переход её в "гибкие" формы требует как значительной деформации валентных углов, так и преодоления барьеров, тормозящих вращение вокруг связей С-С. В то же время конформационные переходы в "гибких" формах молекулы не требуют значительных затрат энергии. На рис.3 представлен график зависимости конформационной энергии от условной конформационной координаты, в качестве которой может быть выбран, например, угол вращения вокруг связи С-С. Рис.3 построен на основе расчётов энергий конформаций циклогексана, выполненных в работе [10], и заимствован из [6].

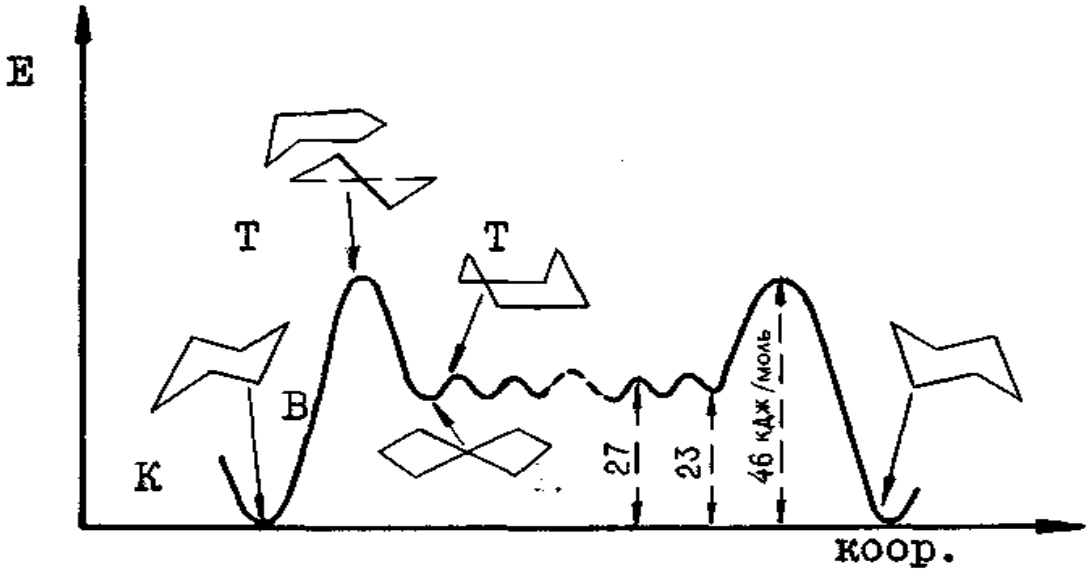

Рис.3 Энергия различных конформаций циклогексана в функции условной координаты [6].

Экспериментальные данные о форме поверхности конформационной энергии молекулы циклогексана и его производных получены на основании изучения его ЯМР спектров и ультразвуковых измерений. Результаты расчёта термодинамических характеристик переходного состояния конформационного перехода "кресло" → "кресло" в циклогексане и некоторых его производных на основании теории абсолютных скоростей реакций Эйринга, по данным ЯМР исследований, хорошо согласуются с нашими экспериментальными данными, которые будут опубликованы в последующих публикациях. Сопоставление данных, полученных различными авторами при помощи разных экспериментальных методик, показывает, что значение свободной энтальпии активации перехода "кресло"→ "кресло" $\Delta G^{\neq}$ ($T \simeq$ 200К) совпадают, в то время как различия энтальпий активации $\Delta H^{\neq}$ и в ещё большей степени энтропий активации $\Delta S^{\neq}$

существенны; значения энтропии активации, найденные разными авторами, отличаются, вероятно, вследствие систематических ошибок даже знаком. Вследствие этого велика неопределенность в значении константы скорости перехода "кресло"→"твист" в исследованиях разными методами при Т $\simeq$ 300К:К= $5{,}6\cdot10^{4}c^{-1}$, $3{,}0\cdot10^{5}c^{-1}$и $2{,}5\cdot10^{6}$ c^{-1} . Согласно приведенным данным, значения частоты релаксации $f_p = k/2\pi$ перехода "кресло"$\rightleftharpoons$ "твист" при 300К лежат в интервале $104\div5\cdot10^{5}$Гц.

Конформационный переход молекулы циклогексана из "кресловидной" в "гибкие" конформации сопровождается изменением энтальпии и, следовательно, в принципе, должен приводить к появлению в акустическом спектре полосы поглощения, связанной с этим переходом [7]. Однако, насколько нам известно, экспериментально в акустоспектроскопических экспериментах он не был обнаружен. Не исключено, что эта область дисперсии лежит в диапозоне более высоких частот (более 1ГГц). Монозамещенные циклогексаны, как отмечалось, могут существовать в двух кресловидных конформациях, энергии которых, вообще говоря, отличны: это конформации с экваториальным и аксиальным положением заместителя. Поэтому график зависимости потенциальной энергии замещенного циклогексана от координаты конформационного перехода перестаёт быть "симметричным", и в зависимости от типа заместителя в той или иной степени изменяются соотношения между энергиями различных конформаций. В настоящее время акустическая спектроскопия была использована для изучения конформационного перехода между энергетически неэквивалентными кресловидными конформациями в метилциклогексане Ж.Карповичем, хлор- и бромциклогексанах Ж.Пиерси, этилциклогексане, транс-1,2- и транс-I,4-диметилциклогексанах и 1,1,3-триметилциклогексане Ж.Лембом. Исследования конформационных переходов акустическим методом проводились также для ряда монозамещенных циклогексанов, ряда гетероциклических молекул, метилциклопентане и циклопентаноле найденные по данным акустоспектроскопических исследований константы скорости перехода "кресло, $CH_{3,акс}$ "$\rightleftarrows$ "кресло, $CH_{3,экв}$ " и значения термодинамических активационных характеристик этого перехода в метилциклогексане.

Расчёты поверхности потенциальной энергии конформационного перехода "кресло"$\rightleftarrows$ "гибкие формы" $\rightleftarrows$ "кресло" методом молекулярной механики были выполнены в работах Хендриксона, а в работе А.Комерницкого - при помощи полуэмпирических квантовохимических методов. Переход молекулы циклогексана из кресловидной в "гибкие" конформации происходит в результате вращений вокруг связей С-С и деформации валентных углов циклогексанового кольца, и может происходить по двум путям: через переходное состояние "полукресло" с симметрией C_2, в котором четыре атома углерода лежат в одной плоскости и через состояние симметрии C_5 , в котором пять атомов углерода лежат в одной плоскости (рис. 4).Переход в конформацию "полукресла" осуществляется посредством вращения вокруг одной из связей С-С и соответствующей деформации валентных углов.



Рис. 4. Переходные состояния конформационного перехода молекулы циклогексана из "кресловидной" в "гибкие" конформации.

Второй путь перехода через состояние симметрии C_5 осуществляется в результате вращения относительно двух смежных связей С-С и деформаций валентных углов; наглядно этот процесс можно представить как "отгибание" одного треугольника из атомов углерода. Расчёты, проведенные в указанных выше работах, свидетельствуют о том, что переходное состояние в форме "полукресла" является энергетически несколько более выгодным на 2-6 кДж/моль. Однако небольшая разница энергий переходных состояний симметрии C_2 и C_5 позволяет полагать, что оба пути перехода реализуются на практике и являются конкурирующими. Величины рассчитанных барьеров конформационного перехода "кресло"→"гибкие" формы в циклогексане удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями этой величины. Поскольку конформационный переход молекулы циклогексана из кресловидной в "гибкие" конформации сопровождается вращениями вокруг связей С-С и деформацией валентных углов в циклогексановом кольце, дополнительную информацию о механизме этого перехода можно получить на основании анализа низкочастотных колебательных мод молекулы циклогексана, связанных в основном с торсионными колебаниями относительно связей С-С и деформационными

колебаниями С-С-С. В молекуле циклогексана шесть нижних мод связаны в основном с этими типами движения. Анализ вопроса о взаимосвязи этих низкочастотных колебательных мод с крутильными и деформационными колебаниями кольца выполнен в работах В.М.Гиттинса [8]и Х.М.Пикетта[9]. Проведенные в работе [9] расчёты колебательного спектра циклогексана показали, что пять низших колебательных мод почти полностью обусловлены крутильными и деформационными колебаниями циклогексанового кольца, в то время как шестая низшая мода есть, в основном, деформационная мода кольца с некоторым вкладом движений матиленовых групп и растяжения валентных связей С-С.

Таблица 1. Частоты низкочастотных колебаний молекулы циклогексана

ω_i , $см^{-1}$	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
Симмет-	E_u	E_u	A_{1g}	E_g	E_g	A_{2u}
рия	243	243	384	427	427	527

Движения, связанные с тремя низшими модами, являются приближённо "неплоскими", т.е. способствуют изменению "кресловидной" конформации циклогексана, а три последующих низкочастотных колебаний - "плоские" т.е. не меняют конформацию кресла. Таким образом, согласно [9], основной вклад в переход циклогексана из "кресла" в "гибкие" формы вносят движения молекулы, связанные с нормальными колебаниями 243 (2) и 384 (1) $см^{-1}$. В работе [10] были выполнены расчёты шести низкочастотных колебаний молекулы циклогексана в конформациях "кресла" и "полукресла" (симметрия C_2) (табл.2).

Таблица 2.Частоты низкочастотных колебаний циклогексана в конформациях "кресла"и "полукресла" [10]4

ω , “кресло” $см^{-1}$	ω,“полукресло” $см^{-1}$	ω , “кресло” $см^{-1}$	ω,“полукресло” $см^{-1}$
221 (E_u)	мнимая	429 (E_g)	625
221 (E_u)	100	429 (E_g)	448
350 (A_{1g})	305	565 (A_{2u})	440

Эти расчёты показали, что дважды вырожденному E_u колебанию конформации "кресла" в конформации "полукресла" соответствуют мнимая частота, отвечающая переходу над барьером потенциальной энергии при конформационном переходе, и ещё одно значительно более низкочастотное колебание. На основании значений частот колебаний конформации "полукресла" в [10] выполнены расчёты термодинамических функций этой конформации. Полученные в [10] результаты и служат дополнительным подтверждением того, что конформационный переход в циклогексане происходит через конформацию "полукресла".

ЛИТЕРАТУРА:

1. Илиел Э., Аллинжер Н., Энжиал С, Моррисон Г. Конформационный анализ.- М.: Мир, 1969.- 592 с
2. Потапов В.М. Стереохимия.- М.: Химия, 1976.- 696 с.
3. Дашевский В.Г.Конформации органических молекул.М.:Химия,1974.- 432 с.
4. Внутреннее вращение молекул /под ред.В.Дж. Орвилл-Томаса,- М.: Мир, 1977.- 510 с.
5. Зефиров Н.С. Конформационный анализ.- Журн.ВХО им. Д.И.Менделеева.- 1977.- №3.- С.261-274.
6. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул.- М. Химия, 1982.- 272 с.
7. Дуров В.А. Акустическая спектроскопия конформационных переходов. III.Шестичленные циклические молекулы.- Журнал Физ.химии.-, 1987, т.60.
8. Гиттинс В.М., Уин-Джонс Е., Уайт Р.Ф. Инверсия колец некоторых шестичленных гетероциклических соединений,- В кн.:Внутреннее вращение молекул.- М.: Мир, 1977.- С.352-404.
9. Pickett H.M., Strauss H.L. Vibrational spectra and potential functions of cyclohexane and related oxanes.- J.Chem.Phys., 1970, v.53, No.l, p.376-588.
10. Wiberg K., Boyd R.H. Application of strain energy minimization to the dynamics of conformational chauges.- J.Amer.Chem. Soc, 1972, v.94, No.24, p.3426-8430.

Андижон давлат университети
2011 йил 19 февралда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. И.Н.Каримов)