

өзгөрүүлөрүнүн бар экенин далилдейт. Макалада молекуланын нормалдуу термелүүлөрүн талдоо, релаксациялык процесстердин механизмдерин түшүндүрүү жана өтүү абалдарынын термодинамикалык параметрлерин эсептөө камтылган. Молекулярдык механика жана жарымэмпирикалык кванттык химиялык ыкмалар аркылуу потенциалдык энергия беттеринин эсептөөлөрү да берилген. Ошондой эле, ядролук магниттик резонанс ыкмасынын негизинде суюк абалдагы молекулалардын өзүн-өзү диффузиялоо жана кайра багыттоо процесстери изилденген. Жыйынтыгында алынган маалыматтар температура жана басым өзгөргөн учурда циклогексан структурасынын өзгөрүү механизмин терең түшүнүүгө шарт түзөт жана органикалык молекулаларды комплекстүү иликтөөдө эксперименталдык жана теориялык ыкмаларды айкалыштыруунун маанилүүлүгүн көрсөтөт.

Түйүндүү сөздөр: циклогексан, конформациялар, жылуулук кыймылы, спектроскопия, инфракызыл спектроскопия, комбинациялык жарык чачыратуу, акустикалык спектроскопия, конформациялык өтүүлөр, активдешүү энергиясы, молекулалык динамика, моноалмаштырылган туундулар, конформациялык энергия.

Artikov A., cand. of physical and mathem. sciences, assoc. professor

artigovabdukahhor@gmail.com

ORCID: 0009-0001-3911-3999

Andijan State University

Andijan c., Uzbekistan

A BRIEF OVERVIEW OF SPECTROSCOPIC STUDIES OF CYCLOHEXANE AND ITS DERIVATIVES

This paper presents the results of comprehensive research on the structure of condensed phases of monosubstituted cyclohexanes and the dynamics of their rearrangement under the influence of thermal motion. Special emphasis is placed on analyzing different molecular conformations such as "chair," "boat," and "twist," and the energetic characteristics of transitions between these forms. Experimental data from acoustic spectroscopy, infrared spectroscopy, and Raman scattering studies confirm the existence of different conformations and the mechanisms of their interconversion. The article provides a detailed analysis of the normal vibrational modes of cyclohexane molecules, explores the mechanisms of relaxation processes, and calculates the thermodynamic parameters of the transition states. Additionally, computational modeling of potential energy surfaces using molecular mechanics and semi-empirical quantum chemistry methods is discussed. Studies on self-diffusion, viscosity, and molecular reorientation in the liquid state, based on nuclear magnetic resonance (NMR) data, are also reviewed. The findings allow for a deeper understanding of the mechanisms of structural transformations in cyclohexanes under variations in temperature and pressure and highlight the importance of combining experimental and theoretical approaches for a comprehensive investigation into the structure and dynamics of organic molecules.

Keywords: Cyclohexane, conformations, thermal motion, spectroscopy, infrared spectroscopy, Raman scattering, acoustic spectroscopy, conformational transitions, activation energy, molecular dynamics, monosubstituted derivatives, conformational energy.

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 [1, 3].

В настоящее время акустическая спектроскопия была использована для изучения конформационного перехода между энергетически неэквивалентными, кресловидными

конформациями в метилциклогексане, хлор - и бромциклогексанах, этилциклогексане, транс и трансдиметил циклогексанах и триметилциклогексане. Исследования конформационных переходов акустическим методом проводились также для ряда монозамещенных циклогексенов, ряда гетероциклических молекул, метилциклопентане и цикlopentанолe. В [4, 5] представлены найденные по данным акустоспектроскопических исследований константы скорости перехода "кресло, $\text{CH}_3,_{\text{акс}}$ " $\rightleftharpoons$ "кресло, $\text{CH}_3,_{\text{экв}}$ и значения термодинамических активационных характеристик этого перехода в метилциклогексане.

Расчёты поверхности потенциальной энергии конформационного перехода "кресло" $\rightleftharpoons$ "гибкие формы" $\rightleftharpoons$ "кресло" методом молекулярной механики были выполнены в работах [1, 5], а в работе [6] - 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 через состояние симметрии C_5 , в котором пять атомов углерода лежат в одной плоскости (рис. 1).

Переход в конформацию "полукресла" осуществляется посредством вращения вокруг одной из связей С-С и соответствующей деформации валентных углов. Второй путь перехода через состояние симметрии C_5 осуществляется в результате вращения относительно двух смежных связей С-С и деформации валентных углов; наглядно этот процесс можно представить как "отгибание" одного треугольника из атомов углерода. Расчёты, проведенные в указанных выше работах (см.табл. П.4), 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.

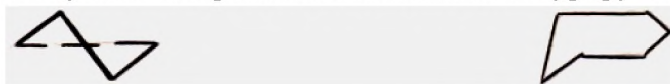


Рис.1. Вероятные переходные состояния конформационного перехода молекулы циклогексана из "кресловидной" в "гибкие" конформации.

Величины рассчитанных барьеров конформационного перехода "кресло" $\rightarrow$ "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 $\angle\text{C-C-C}$. В молекуле циклогексана шесть нижних мод связаны в основном с этими типами движения [2,3] (табл.1).

Таблица 1. Частоты низкочастотных колебаний молекулы циклогексана [2, 3].

$\omega_i, \text{см}^{-1}$ Симметрия	ω_1 E_u 243	ω_2 E_u 243	ω_3 A_{1g} 384	ω_4 E_g 427	ω_5 E_g 427	ω_6 A_{2u} 527
---	----------------------------	----------------------------	-------------------------------	----------------------------	----------------------------	-------------------------------

Анализ вопроса о взаимосвязи этих низкочастотных колебательных мод с крутильными и деформационными колебаниями кольца выполнен в работах [5]. Проведенные в работе расчёты колебательного спектра циклогексана показали, что пять низших колебательных мод (табл.1.1), 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 метиленовых групп и растяжения валентных связей С-С. 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 ей, 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 [5] 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".

$\omega, \text{"кресло"}, \text{см}^{-1}$	$\omega, \text{"полукресло"}, \text{см}^{-1}$	$\omega, \text{"кресло"}, \text{см}^{-1}$	$\omega, \text{"полукресло"}, \text{см}^{-1}$
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 ней были выполнены расчёты термодинамических функций этой конформации. Полученные результаты и служат дополнительным подтверждением того, что конформационный переход в циклогексане происходит через конформацию "полукресла".

Рассмотрим имеющиеся данные о строении конденсированных фаз циклогексана и динамике её перестройки в ходе теплового движения.

Циклогексан в твердом состоянии существует в нескольких кристаллических модификациях. При кристаллизации циклогексана ($T_{пл} = 279,8 \text{ К}$) происходит образование пластических кристаллов (фаза 1), в которых в значительной степени, как это следует из данных ЯМР, ИК и КРС спектроскопических исследований [9, 10, 11, 15], сохраняется свобода ориентационных движений молекул. Иными словами, в образующейся при замерзании циклогексана фазе 1 ориентации молекул неупорядочены. 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. При охлаждении кристаллов I до температуры 186 К происходит фазовый переход в фазу II, в которой ориентации молекул упорядоченны. Об этом свидетельствуют как значения энтропии этого перехода ($\Delta S_{II-I} = 35,9$ Дж/моль. К, $\Delta S_{пл} = 4,7$ Дж/моль. К), так и результаты спектроскопических исследований. Энергия активации вращательных движений молекул в фазе II превышает 43 кДж/моль. Следует отметить, что ориентационно разупорядоченные фазы образуют и другие производные циклогексана, например, циклогексанон, циклогексанол, 1,2-цис-диметилциклогексан и т.д.

Информация о динамике теплового движения в жидком циклогексане была получена, в основном, из анализа данных о временах спин-решеточной релаксации и изучения формы полос нормальных колебаний спектроскопическими методами.

В работе [12] 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.3 приведены параметры уравнения Аррениуса для самодиффузии, время корреляции ориентационного движения молекул и соответствующая энергия активации для этих жидкостей.

Таблица 3. Параметры уравнения Аррениуса для циклогексана, циклогексанона и циклогексанола.

Параметры	Циклогексан	Циклогексанон	Циклогексанол
$D \cdot 10^3, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	3,7±1,2	6,6±1,1	350±19
$E_D^\ddagger, \text{ кДж/моль}$	13,9±1,3	17,2±0,8	32,0±25
$\tau_R, \text{ пс}$	1,27±0,15 (300 К)	2,60±0,12 (300 К)	2,84 (400 К) 28,4±2,1
$E_2^\ddagger, \text{ кДж/моль}$	7,2±0,7	10,8±0,7	28,4±2,1
$E_D^\ddagger - E_R^\ddagger$	6,7±2	6,4±1,5	3,7±4,6
$\tau_R, \text{ (ДКВ)}$	0,85	4,40	325
$\tau_R, \text{ (ОБВД)}$	1,33	3,44	2,8
$(\langle \theta \rangle)^{1/2}, \text{ град.}$	46°	31°	49°
$\Delta V_D^\ddagger, \text{ см}^3/\text{моль}$	25,4	-	-
$\Delta V_R^\ddagger, \text{ см}^3/\text{моль}$	8,0	-	-
$\Delta V_{2S}^\ddagger, \text{ см}^3/\text{моль}$	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 [12] 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 [12] 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.1.3) В табл. 1.3. приведены также значения рассчитанных в величинах $(\langle \theta \rangle)^{1/2}$, характеризующих в рамках модели ОБВД средний угол переориентации молекулы, значения объемов активации самодиффузии ($\Delta V_D^\ddagger$), переориентации ($\Delta V_R^\ddagger$), оцененные в рамках решеточной модели, и сдвиговой вязкости ($\Delta V_{2S}^\ddagger$), рассчитанные по данным о зависимости этой величины от давления для циклогексана.

В работах [13, 14] 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, развитой в этих работах.

В работе [15] 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, что основное влияние на ширину линии $\Delta\nu$ оказывают процессы ориентационного движения молекул $\Delta\nu_{OR}$ и процессы дефазировки $\Delta\nu_{кол}$ 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 $\tau_{ор} = 1/2\pi\Delta\nu_{ор}$ и колебательной дефазировки $\tau_{кол} = 1/2\pi\Delta\nu_{кол}$ для одних и тех же мод колебаний имеются расхождения; времена дефазировки различных мод циклогексана лежат в интервале 0,5 – 15 пс. Там же приведены значения времен переориентации молекул в циклогексане $\tau_{ор}$, определенные методами КРС, релеевского рассеяния света и ЯМР.

Литература:

1. Илиел, Э., Аллинжер, Н., Энжиал, С., Моррисон, Г. Конформационный анализ [Текст] / Э.Илиел, Н.Аллинжер, С.Энжиал, Г.Моррисон. - М.: Мир, 1969. - 592 с.
2. Takahashi H., Shimanouchi T., Pukushima K., Miyazawa T. Infrared Spectra and Normal vibrations in cyclohexane - J. №1. Spect., 1964, v. 13, No.1, p. 43-56.
3. Snyder R.G., Schachtschneider J.H - A valence force yield for Saturated Hydrocarbons. - Spectrochim Acta., 1965, v.21, No.1, p.169-196.
4. Hendrickson J.B. Molecular geometry. I. Machine computation of the common rings - J.Amer. chem. Soc, 1961, v. 83, No.11, p. 4537-4547.

5. Wiberg K., Boyd R.H. Application of strain energy minimization to the dynamics of conformational changes. - J.Amer. chem. Soc, 1972, v. 94, No.24, p. 8426-8430.
6. Komernicki A., McIver J.W. Jr. Structure of transition states in organic reactions. II. MINDO (2) Study of the cyclohexane inversion. - J.Amer. chem. Soc., 1973, v. 95, No.14, p. 4512-4517.
7. Pedinoff M.E. Absorption of ultrasonic waves in pyremethylcyclohexanes. - J. Chem. phys., 1962, v. 36, No.3, p. 777-783.
8. Piercy J.E., Subrahmanyam S.Y. Ultrasonic relaxation axial-equatorial isomerisation in methyl cyclohexane. - J.Chem. phys., 1965, v. 42, No.11, p. 4011-4017.
9. Moran A.K., Walker S.M., Ultrasonic Relaxation in caprolactam. - J. Mol. Struct., 1971, v.9, No.3, p. 299-304.
10. Eccleston G., Pethrick R.A., Wyn-jones E., Hamblin P.S., White R.P. Molecular Acoustics. III. Ultrasonic Relaxation and Ring inversion in some Cyclic Sulphites.- Trans. par. Soc., 1970, v. 66, part 2, p. 310-315.
11. Жижин, Г.Н., Стерин, Х.Е. Спектры инфракрасного поглощения циклогексана и его симметрично замещенных при низких температурах. [Текст] / Г.Н. Жижин, Х.Е. Стерин// Опт. спектр., 1965, т. 19, №1, с. 55-64.
12. O'Keilly 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.
13. Роговой, В.Н., Жижин, Г.Н. Фононный спектр циклогексана и параметр порядка вблизи фазового перехода [Текст] / В.Н. Роговой, Г.Н. Жижин // ФТТ., 1975, т. 17, №2, с. 376-380.
14. Мухтаров, Э.И., Роговой, В.Н., Красюков, Ю.Н., Жижин, Г.Н. Исследование фазового перехода в кристаллах циклогексана и дейтероциклогексана по фононным спектрам. [Текст] / Э.И. Мухтаров, В.Н. Роговой и др. // Опт. спектр., 1979, т. 46. -№5. - с. 920-925
15. 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.