

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В КОНФОРМАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

Обзор

Л. Д. Бергельсон

За последние 25 лет в науке о строении молекул появился новый раздел, связанный с изучением их внутреннего вращения. Этот новый раздел в особенности обогатил органическую химию. Учет внутреннего вращения дал чрезвычайно ценные результаты при изучении сложных природных веществ, включая углеводы и белки. Он позволил решить ряд важных практических задач в области органического синтеза и играет существенную роль при создании новых полимеров и изучении их свойств.

Многие основные факты, позволившие создать учение о внутреннем вращении молекул, получены с помощью физических методов исследования строения вещества: спектральных, электроно- и рентгенографических, а также измерением дипольных моментов. В настоящем обзоре обсуждаются возможности изучения внутреннего вращения молекул с помощью ультразвука и рассматриваются полученные в этой области экспериментальные данные.

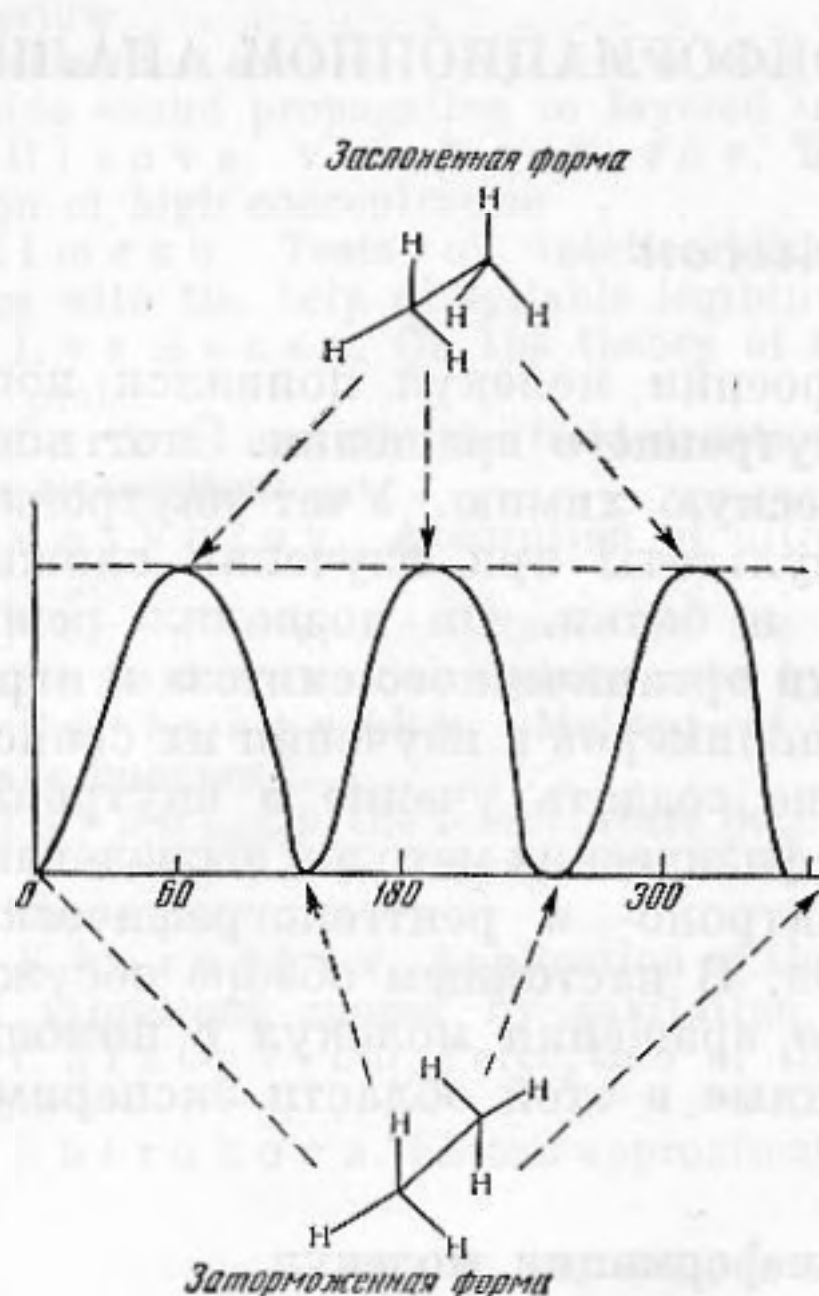
Внутреннее вращение и конформации молекул

Как известно, для дихлорэтилена возможны два геометрических изомера (*цис*- и *транс*-форма), тогда как дихлорэтан выделить в виде стереоизомеров не удастся. Для объяснения этого факта в классической стереохимии постулировалось свободное вращение атомов или групп вокруг ординарной связи, т. е. принималось, что внутреннее вращение не связано с изменением потенциальной энергии молекул. Поскольку электронное облако σ -связи симметрично относительно оси вращения, энергия взаимодействия атомов, связанных ординарной связью, при вращении в самом деле не меняется. Однако при вращении изменяются расстояния между несвязанными атомами или группами, а следовательно, должна меняться и энергия молекул в целом. За последние двадцать лет действительно было экспериментально доказано, что даже простейшие органические молекулы могут существовать в энергетически неравноценных формах, отличающихся различным расположением атомов в пространстве и способных переходить друг в друга без разрыва ковалентных связей путем поворота атомов и групп атомов вокруг простых связей или изменения угловых параметров*. Такие стереоизомерные формы молекул получили название поворотных изомеров или конформаций.

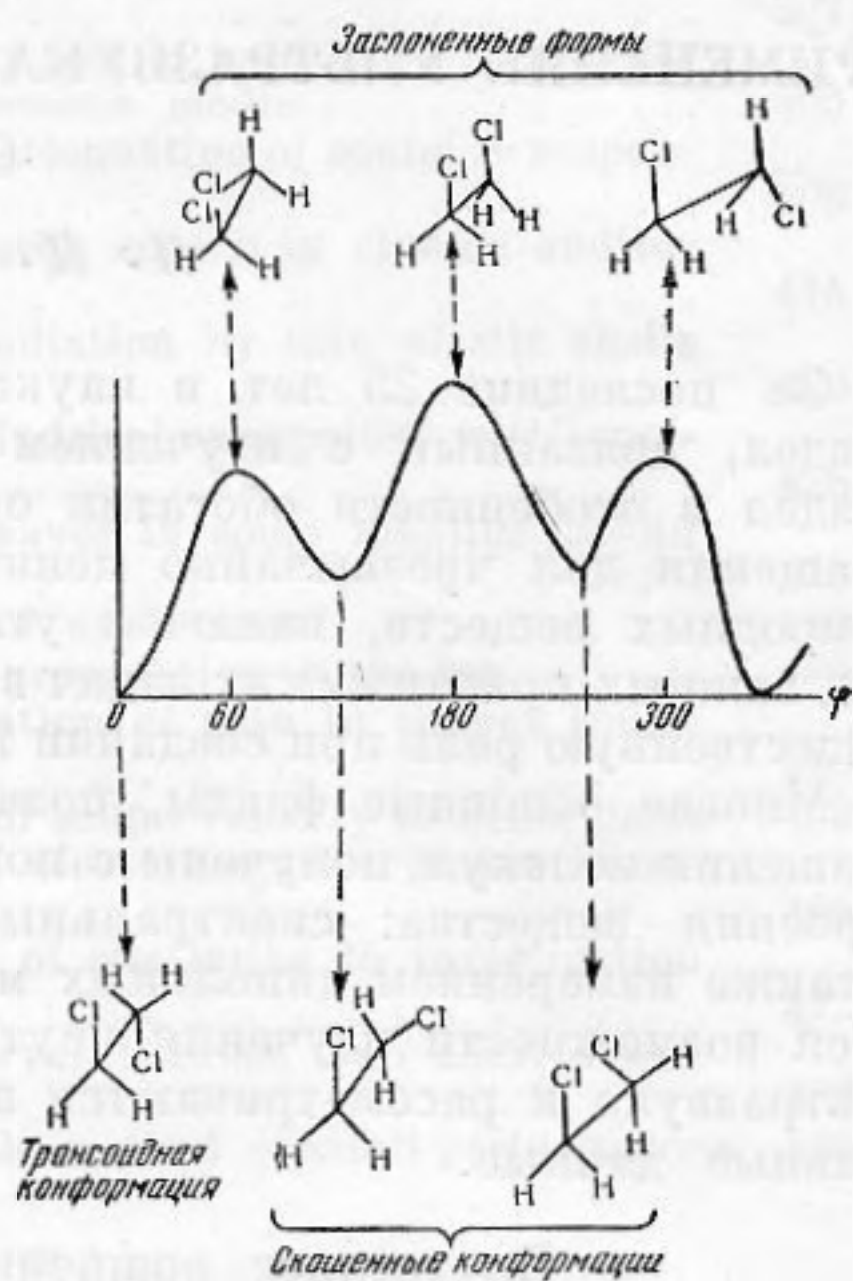
При повороте двух углеродных атомов вокруг C — C-связи потенциальная энергия молекулы меняется приблизительно по синусоидальной кривой. Если проектировать молекулу на плоскость, перпендикулярную оси C — C, то максимумам кривой потенциальной энергии соответствует попарно параллельное положение связей, соединяющих углеродные атомы с заместителями. В такой проекции заместители попарно полностью заслоняют друг друга, поэтому соответствующее положение заместителей называют «заслоненным» (см. фиг. 1).

* См. обзоры [1—5].

Минимумам энергии соответствует такое положение заместителей, когда любая связь углеродного атома с заместителем является биссектрисой угла, образуемого двумя связями второго углеродного атома с его заместителями. При таком положении заместителей молекула попадает в потенциальную яму и вращение вокруг С — С-связи как бы затормаживается. Поэтому конформации, соответствующие минимумам кривой потенциальной энергии, называют «заторможенными». Переход от максимума



Фиг. 1. Потенциальная энергия внутреннего вращения и конформации этана



Фиг. 2. Кривая потенциальной энергии и конформации дихлорэтана

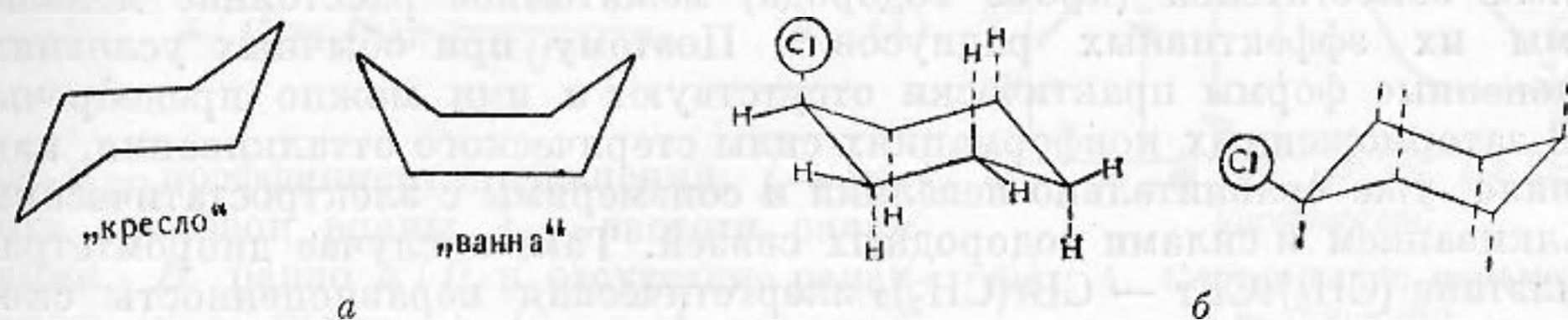
к минимуму энергии осуществляется поворотом оси С — С на 60° , поэтому для молекулы типа $R^1R^2R^3C - CR^4R^5R^6$ мыслимы три различные конформации, отвечающие минимумам потенциальной кривой. Если некоторые из заместителей одинаковы, то и некоторые из конформаций эквивалентны и число их сокращается. Так, в случае этана возможна лишь одна устойчивая конформация (фиг. 1); разность энергий между нею и заслоненной формой составляет 2,8 ккал [6].

Если молекула не имеет оси симметрии, совпадающей с осью вращения, как например в случае дихлорэтана, то кривая потенциальной энергии становится несимметричной (см. фиг. 2). На этой кривой минимумам также соответствуют заторможенные конформации; однако не все они между собой равноценны. Абсолютному минимуму энергии отвечает конформация, в которой атомы хлора занимают наиболее удаленное *трансоидное* положение, поэтому такую конформацию можно назвать «трансоидной». Относительным же минимумам соответствуют конформации, в которых атомы хлора занимают скошенное положение («скошенные» конформации). Разность энергии трансоидной конформации и наиболее неустойчивой заслоненной формы молекулы превышает 5 ккал. Разность энергии трансоидной и скошенной конформации значительно меньше и составляет (в газообразном состоянии) всего лишь около 1,2 ккал [7—9].

Шестичленное углеродное кольцо (неароматическое) не может быть плоским, так как для построения плоского кольца требуется значительная деформация валентных углов. При соблюдении тетраэдрических углов для циклогексана возможны две конформации — форма кресла и форма ванны (фиг. 3, а).

Нетрудно заметить, что «кресло» состоит из шести взаимоскошенных метиленовых групп, а «ванна» — из четырех скошенных и двух взаимозаслоненных. Поэтому форма кресла энергетически выгоднее формы ванны (разность энергии обеих форм составляет 5,6 ккал/моль [10]) и последняя при обычных условиях почти не реализуется.

Если представить себе кресло жестким, то молекула хлорциклогексана может быть изображена в виде двух моделей: в одной из них связь С — Cl параллельна оси симметрии шестичленного кольца («аксиальная»



Фиг. 3.

а — конформации циклогексана, б — аксиальная и экваториальная конформация хлорциклогексана

связь), в другой связь С — Cl направлена к периферии молекулы («экваториальная» связь) (фиг. 3, б). Электронографические измерения расстояния между хлором и всеми углеродными атомами кольца [11] показали, что хлор при обычных условиях занимает экваториальное положение; как видно, аксиальная конформация более богата энергией, чем экваториальная.

Вероятность разных конформаций любой молекулы определяется болыцманновским коэффициентом $l = \frac{E}{kT}$, где E — энергия и T — абсолютная температура. Скорость превращения конформаций друг в друга (скорость внутреннего вращения) зависит от высоты потенциального барьера внутреннего вращения, т. е. от разности энергий наиболее устойчивой трансoidной конформации и наименее устойчивой заслоненной формы молекулы. Если высота барьера равна E , то, согласно уравнению для кинетики мономолекулярного процесса, возможно в единицу времени

$$\sim \frac{kT}{h} e^{-\frac{E}{kT}}$$

переходов через барьер. Для большинства обычных молекул барьеры внутреннего вращения не особенно велики (чаще всего они находятся в области 600—6000 кал/моль) и скорость превращений конформации имеет порядок величины $10 - 10^{12} \text{ сек}^{-1}$. Поэтому отдельные конформации при обычных условиях, как правило, не могут быть выделены.

Энергетическая неравноценность конформаций вызвана тем, что из-за изменения расстояния силы отталкивания между непосредственно несвязанными между собой заместителями в различных конформациях неодинаковы. В общем случае эти силы складываются из стерического и электростатического отталкивания. Электростатическое отталкивание несвязанных атомов, подчиняясь закону Кулона, изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния. Стерическое же отталкивание, обусловленное взаимодействием их внешних электронных оболочек, является приближенно обратной экспоненциальной функцией расстояния. Таким образом, стерическое отталкивание гораздо более чувствительно к небольшим изменениям расстояния, нежели электростатическое. Поэтому сравнительно большая разность энергий между заслоненными и заторможенными конформациями определяется в основном не электростатическим, а стерическим отталкиванием. О преобладающей роли стерического фактора при создании потенциальных барьеров вращения говорит, например, то обстоятельство, что гексахлорэтан имеет высокий барьер свободного враще-

ния (~ 10 ккал/моль), тогда как в аналогично построенном гексахлордисилане барьер практически отсутствует [3]. В заслоненной форме расстояние Cl — Cl равно $2,72 \text{ \AA}$ в $\text{Cl}_3\text{C} - \text{CCl}_3$ и $3,20 \text{ \AA}$ в $\text{Cl}_3\text{Si} - \text{SiCl}_3$. Увеличение электрического отталкивания, вызванное таким небольшим уменьшением расстояния, недостаточно для создания столь большого барьера; очевидно последний построен в основном стерическими силами отталкивания.

В отношении производных этана важно отметить, что для любых заслоненных заместителей (кроме водорода) межатомное расстояние меньше суммы их эффективных радиусов*. Поэтому при обычных условиях заслоненные формы практически отсутствуют и ими можно пренебречь.

В заторможенных конформациях силы стерического отталкивания, как правило, уже сравнительно невелики и соизмеримы с электростатическим отталкиванием и силами водородных связей. Так, в случае дибромтетраметилэтана $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} - \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ энергетическая неравноценность скошенной и трансoidной формы (разность энергии $\Delta E = 1,6$ ккал/моль) вызвана преимущественно электростатическим отталкиванием, ибо стерическое отталкивание в обеих формах должно быть примерно одинаковым (CH_3 -группа и Br имеют одинаковые ван-дер-ваальсовские радиусы). Однако, даже в заторможенных конформациях нельзя пренебрегать стерическим отталкиванием. Роль стерического отталкивания в создании различных энергетических уровней трансoidной и скошенной конформации приближенно может быть оценена сравнением ΔE дибромэтана ($1,4$ ккал/моль) и *n*-бутана ($0,8$ ккал/моль). Поскольку *n*-бутан неполярен, а ван-дер-ваальсовские радиусы CH_3 -группы и Br-атома одинаковы, значение ΔE бутана примерно соответствует «стерической» доле ΔE в дибромэтано.

Причину различной устойчивости конформаций хлорциклогексана следует искать в различной степени стерического взаимодействия экваториального или аксиального хлора с водородными атомами кольца. Рассмотрение моделей показывает, что аксиальный хлор расположен близко к двум экваториальным водородам при $C_{(2)}$ и $C_{(6)}$ и очень близко к двум аксиальным водородам при $C_{(3)}$ и $C_{(5)}$, тогда как вблизи экваториального хлора находятся лишь экваториальные водородные атомы при $C_{(2)}$ и $C_{(6)}$. Особенно велико стерическое взаимодействие аксиального хлора с аксиальными водородными атомами при $C_{(3)}$ и $C_{(5)}$, так как расстояние между ними меньше суммы ван-дер-ваальсовских радиусов хлора и водорода. То же самое относится к любым другим аксиальным заместителям, поэтому в общем случае аксиальная конформация менее устойчива, чем экваториальная, а разность энергии обеих конформаций возрастает с объемом заместителя**.

Конформационное равновесие и ультразвук

Хотя отдельные конформации вследствие сравнительно небольшой высоты барьера внутреннего вращения, как правило, не могут быть выделены, их удается обнаружить спектральными и другими физическими методами. Недавно появились первые данные об исследовании поворотной изомерии с помощью ультразвука.

Равновесие между конформациями зависит от температуры и давления, поэтому оно периодически нарушается при прохождении звуковой волны. Поскольку взаимный переход конформаций осуществляется, хотя и с большой, но все же конечной скоростью, установление равновесия всегда несколько запаздывает. Появляющийся вследствие этого сдвиг фаз

* Эффективный радиус равен половине наименьшего расстояния, на которое при нормальных условиях могут быть сближены несвязанные между собой одноименные атомы или группы.

** См. обзор [12].

между давлением и сжатием приводит к дополнительному поглощению звука. Поэтому в таких случаях поглощение звука уже не пропорционально квадрату частоты, а следует закономерностям процесса релаксации *. Если релаксационный процесс характеризуется только одним значением времени релаксации, то поглощение звука определяется уравнением [13]:

$$\alpha / f^2 = B + \frac{A}{1 + (f / f_c)^2}, \quad (1)$$

где α — коэффициент поглощения, f — частота звуковой волны, f_c — частота релаксации. B равно α / f^2 в отсутствие релаксации (т. е. когда $f \gg f_c$), а A представляет собой прирост значения α / f^2 , обусловленный релаксационным процессом.

В случае конформационного равновесия A можно называть «конформационной долей звукопоглощения».

Уравнение (1) может быть переписано в виде

$$\mu = \alpha' \lambda = \frac{Acf}{1 + (f / f_c)^2},$$

где μ — поглощение звука на длину волны и α' — поглощение, обусловленное релаксационным процессом, λ — длина волны, а c — фазовая скорость звуковой волны.

Соотношение этих величин иллюстрировано на фиг. 4.

В общем случае скорость перехода конформации 2 в конформацию 1 определяется уравнением

$$dn_2 / dt = k_{12}n_1 - k_{21}n_2,$$

где n_1 и n_2 — молярные доли конформации 1 и 2, а k_{12} и k_{21} — константы скоростей реакций $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 1$, соответственно. Было показано [14—16], что скорость подобных процессов связана с частотой релаксаций отношением

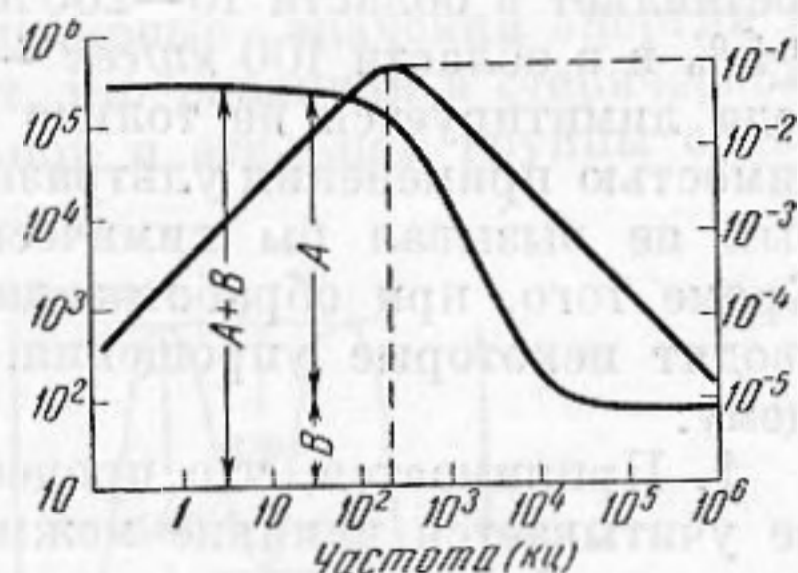
$$f_c = \frac{k_{12} + k_{21}}{2\pi}.$$

Если конформации 1 и 2 сильно отличаются по своей устойчивости, то $k_{12} \gg k_{21}$ и $f_c \simeq k_{12} / 2\pi \simeq M_{\text{экс}} (-\Delta E / RT)$, где ΔE — высота барьера вращения, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, а M — фактор пропорциональности, имеющий размерность [время]⁻¹.

Как видно, чем больше скорость перехода конформаций друг в друга или чем ниже энергетический барьер вращения, тем выше значение характеристической частоты релаксации.

Таким образом, наличие релаксации ультразвука может указать на существование конформационного равновесия, а изучение зависимости параметров релаксации от температуры позволяет в принципе определить разность энергии между конформациями и высоту энергетических барьеров вращения. Значения параметров $\mu_{\text{макс}}$ и f_c могут быть найдены путем определения опытных величин α , f , c .

Обычно для изучения конформационного равновесия используют в зависимости от области релаксации ультразвук с частотой от 100 кц/сек до



Фиг. 4. Соотношение параметров релаксации

По оси ординат слева $\alpha / f \cdot 10^{17}$, сек² см⁻¹; справа — μ

* Теория подобных процессов изложена в ряде оригинальных работ и в обзоре [13].

200 *Мц/сек*. В случае некоторых малопоглощающих жидкостей удовлетворительные результаты давал метод акустического ветра с частотами от 1 до 10 *Мц/сек* [17]. По данным ряда авторов, точность измерения поглощения составляет в области 10—200 *Мц/сек* $\pm 2\%$ [18], в области 1—10 *мц/сек* — $\pm 5\%$ и в области 100 *кц/сек* — $\pm 15\%$ [19]. Точность ультразвукового метода лимитируется не только областью самой релаксации, но и необходимостью применения ультразвука такой частоты и интенсивности, который не вызывал бы химических изменений в исследуемом веществе. Кроме того, при обработке данных измерения поглощения на практике вводят некоторые упрощения, которые в основном сводятся к следующему:

1. Принимается, что процесс происходит в идеальном растворе, т. е. не учитывается влияние межмолекулярного взаимодействия на устойчивость конформации.

2. Не учитываются изменения объема при переходе от одной конформации в другую.

3. Допускается, что изменение энтропии при взаимопревращении конформаций (а следовательно, и изменение свободной энергии) не зависит от температуры.

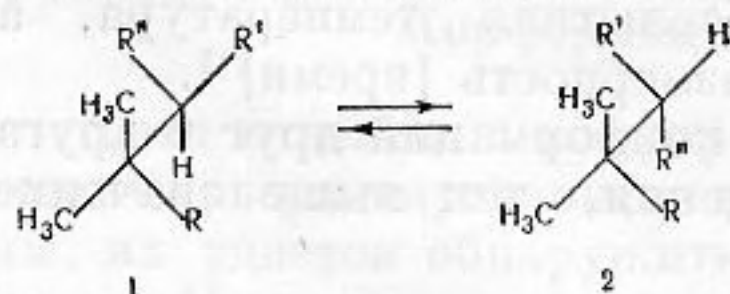
Следует подчеркнуть, что эти упрощения не являются необходимыми в принципе; возможно, что в дальнейшем от некоторых из них можно будет отказаться.

Необходимо отметить, что до сих пор аномальное поглощение звука, обусловленное нарушением конформационного равновесия, удалось обнаружить только в жидкостях, но не в газах. Это обстоятельство, вероятно, объясняется тем, что пока еще изучено лишь небольшое число сравнительно простых веществ и исследования проводились в ограниченной области частот. Возможно, что в дальнейшем конформационные аномалии будут обнаружены и в газах при изучении более сложных молекул и при более низких частотах.

Несмотря на ограничения и на сравнительно небольшое число изученных примеров, уже сейчас ясно, что ультразвуковой метод является перспективным методом исследования конформационного равновесия. Ценной особенностью ультразвукового метода является его чувствительность, позволяющая обнаружить неустойчивую конформацию уже при незначительном ее содержании. По некоторым данным наличие неустойчивой конформации удается установить даже тогда, когда ее содержание составляет около 1% [13].

Некоторые экспериментальные результаты

Алифатические углеводороды [20]. При 200°К релаксация ультразвука была обнаружена в метилбутане (I), 2,3-диметилбутане (II) и 2-метилпентане (III) в области частот ~ 10 *Мц/сек*. Релаксация вызвана нарушением равновесия между конформациями 1 и 2 (см. фиг. 5), так как в 2,2-диметилпентане (IV), в котором эти конформации энергетически равноценны, релаксация не обнаруживается. Кривые поглощения ультразвука в 2-метилбутане, приведенные на фиг. 6, показывают, что при изменении температуры поглощение проходит через максимум, причем максимальной теплоемкости соответствует температура в 185° К. Поскольку максимум соответствует приближенно условию $\Delta H/RT = 2,5$ (где ΔH — изменение свободной энергии), то отсюда следует, что в случае 2-метилбутана свободная энергия конформации 2 выше свободной энергии конформации 1 на 0,9 *ккал/моль*.

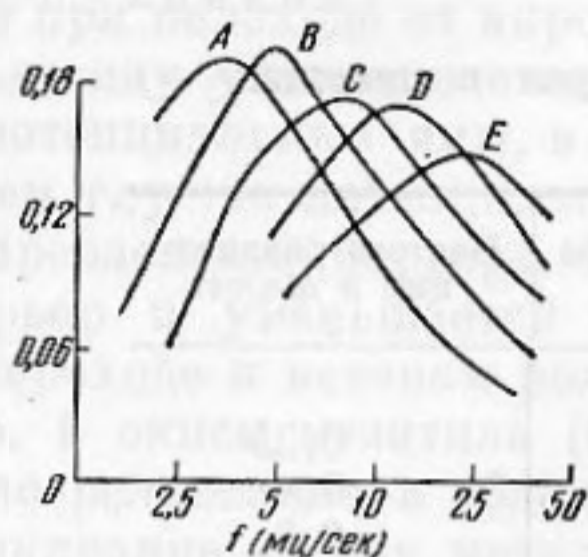


I $R=R''=H, R'=CH_3$; II $R=H, R'=R''=CH_3$;
III $R=R''=H, R'=C_2H_5$; IV $R=R'=CH_3, R''=H$

Фиг. 5. Конформации метилбутана (I), 2,3-диметилбутана (II), 2-метилпентана (III) и 2,2-диметилпентана (IV)

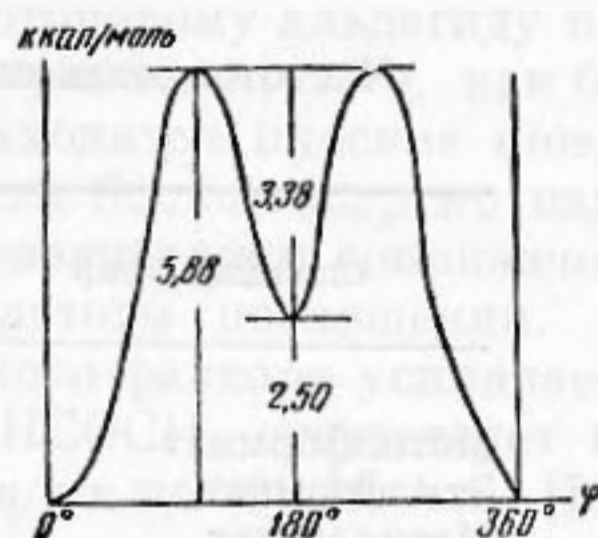
максимальной теплоемкости соответствует температура в 185° К. Поскольку максимум соответствует приближенно условию $\Delta H/RT = 2,5$ (где ΔH — изменение свободной энергии), то отсюда следует, что в случае 2-метилбутана свободная энергия конформации 2 выше свободной энергии конформации 1 на 0,9 *ккал/моль*.

Энергия активации релаксационного процесса составляет в случае 2-метилбутана (I) и 2-метилпентана (II) 4,7 ккал/моль, а в случае 2,3-диметилбутана (II) — 3,3 ккал/моль, что примерно соответствует значениям барьеров свободного вращения, найденным для этих углеводородов другими методами [21]. Практически одинаковые значения энергии в 2-метилбутане и 2-метилпентане показывают, что различия в стерическом отталкивании взаимно заслоненных метильной и этильной группы сравнительно невелики.



Фиг. 6.

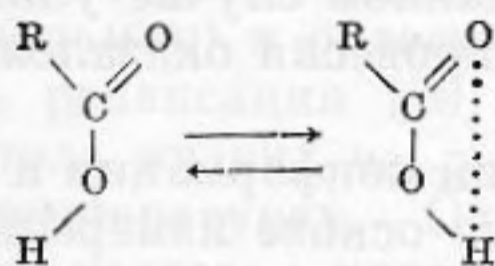
A 180°; B 190°; C 200°; D 210°; E 220° К



Фиг. 7. Потенциальная кривая внутреннего вращения вокруг связи С—О в этилформате

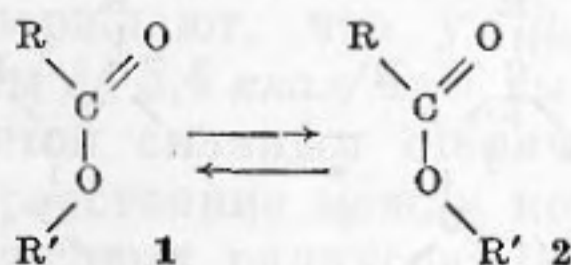
Странным должно показаться отсутствие релаксации в *n*-пентане [20], который может существовать в энергетически неравноценных конформациях. Возможно, что релаксация в данном случае будет обнаружена при проведении опытов в более широком интервале частот. В смесях 2-метилпентана с *n*-пентаном положение максимума на кривой звукопоглощения — температура совпадает с положением максимума соответствующей кривой чистого 2-метилпентана, что можно рассматривать как косвенное подтверждение мономолекулярного характера процесса.

Карбоновые кислоты и сложные эфиры. В карбоновых кислотах стабильными могут быть лишь конформации с планарной карбоксильной группой, так как энергия молекулы в этом случае снижается π,σ-сопряжением связей С=О и О—Н, обусловленным наличием свободной электронной пары в атомах кислорода.



Судя по данным измерения дипольных моментов [22] и дифракции электронов [23], практически осуществляется только конформация с *цис*-ориентацией С=О и О—Н-связей, которая стабилизируется водородной связью. Поэтому наблюдаемая релаксация ультразвука в муравьиной, уксусной и пропионовой кислотах [24—28] вызвана, по-видимому, не поворотной изомерией, а нарушением равновесия между димером и мономером [26].

Иначе обстоит дело в случае сложных эфиров [29].



Здесь, правда, тоже можно представить себе стабилизацию конформации 2 за счет связи водородов алкильного заместителя R' с карбонильной

группой. Однако существование подобных водородных связей экспериментально никогда еще не было обнаружено и они, во всяком случае, должны быть очень слабы. Поэтому, в случае сложных эфиров релаксация ультразвука свидетельствует о наличии конформационного равновесия $1 \rightleftharpoons 2$.

Частоты релаксации, полученные для некоторых сложных эфиров, приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Частоты релаксации ультразвука в сложных эфирах [29]

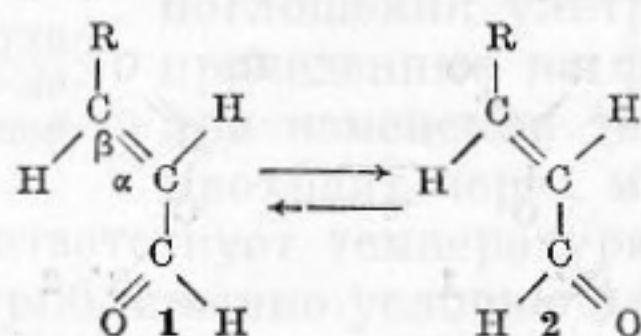
Сложный эфир	Температура °C	Частота релаксации в Мц/сек
Метилформиат	25	0,35
Этилформиат	25	0,4
Метилацетат	20	6,8
Этилацетат	20	11,8

При переходе от формиатов ($R = H$) к ацетатам ($R = CH_3$) возрастает характеристическая частота и вместе с тем резко падает «конформационная доля звукопоглощения» A (см. стр. 395). Такое влияние объема заместителя R на параметры релаксации обусловлено, по-видимому, в основном стерическими факторами. Величина дипольного момента алкиловых эфиров уксусной кислоты 1,8—1,9 D свидетельствует о том, что они существуют предпочтительно в «транс»-конформации 2 [30—32]. По-видимому, в цисоидной конформации 1 отталкивание метильной группы и алкильного остатка R' велико и доля этой конформации в случае ацетатов мала.

Этот вывод подтверждается изучением инфракрасных спектров формиатов и ацетатов [33]. В спектрах формиатов имеются две полосы $C - O$ связи (1160 и 1185 cm^{-1}), соответствующие конформациям 1 и 2, тогда как в спектрах ацетатов обнаружена лишь одна полоса $C - O$ связи при 1245 cm^{-1} . Отсутствие второй частоты $C - O$ -группы в случае ацетатов указывает на малый вес неустойчивой конформации при нормальной температуре. Как видно, в данном случае ультразвуковой метод исследования конформационного равновесия оказался чувствительнее спектрального.

Данные о разности энергий конформации и о высоте барьера вращения этилформиата, полученные на основе измерения дисперсии и поглощения звука в области от 300 $кц$ до 9 $Мц/сек$ в интервале температуры от 10 до 40° приведены на фиг. 7. Вопрос о том, какая из конформаций этилформиата соответствует максимуму и какая минимуму энергии остается нерешенным. Поскольку кислород обладает большим атомным радиусом, чем водород, стерическое отталкивание должно быть больше в случае конформации 2.

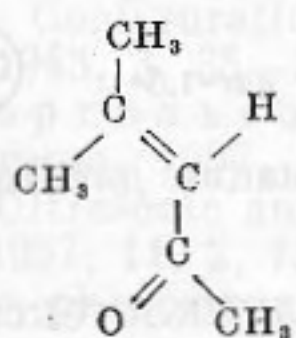
α, β -непредельные альдегиды и кетоны. α, β -непредельные альдегиды могут существовать в виде двух плоских конформаций, которые стабилизируются сопряжением $C=C$ и $C=O$ -связей.



Наличие этого конформационного равновесия является причиной релаксации, обнаруженной при озвучивании α, β -непредельных альдегидов [34,

35]. Было найдено, что при переходе от акролеина ($R = H$) к кротоновому альдегиду ($R = CH_3$) и коричному альдегиду ($R = C_6H_5$) частота релаксации падает (при 25°) от 200 до 30 и 16 *Мц/сек* соответственно. Поэтому в этом ряду барьер вращения повышается с увеличением объема заместителя R . По-видимому, последний всегда занимает *цис*-положение по отношению к α -водородному атому и стерическое отталкивание в подобных альдегидах невелико. Поэтому барьер вращения в данном случае построен не стерическими, а электрическими факторами. Было предположено, что при переходе от акролеина к кротоновому альдегиду и к коричному альдегиду увеличивается эффект сопряжения, т. е. как бы углубляются потенциальные ямы, в которых находятся плоские конформации 1 и 2. Чем глубже потенциальные ямы, тем больше энергии надо потратить на преодоление барьера. Поэтому с увеличением сопряжения возрастает барьер и уменьшается значение частоты поглощения.

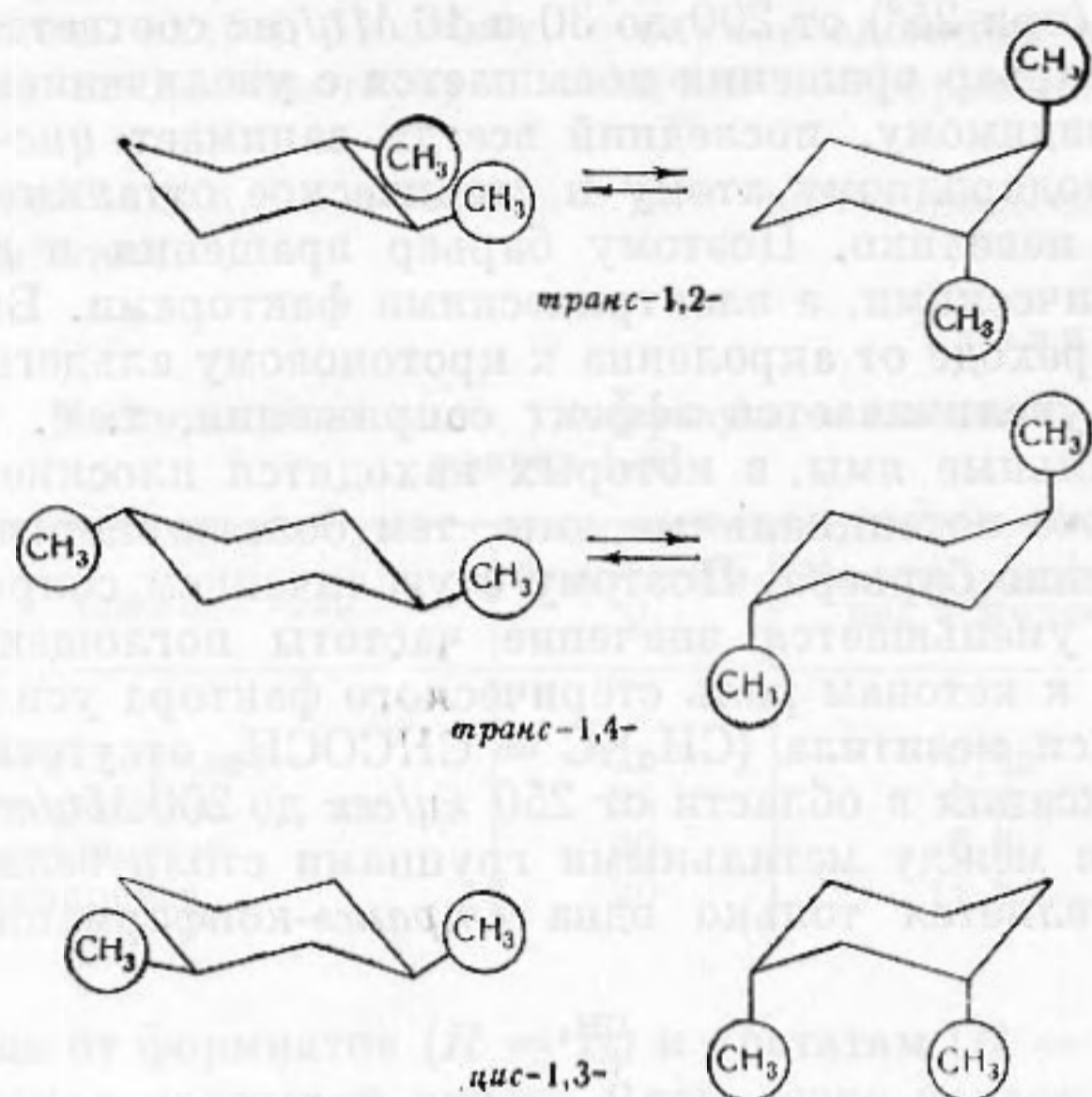
При переходе к кетонам роль стерического фактора усиливается. Так, например, в окиси мезитила $(CH_3)_2C = CHCOCH_3$ отсутствует какая бы то ни было релаксация в области от 250 *кц/сек* до 200 *Мц/сек*. По-видимому, отталкивание между метильными группами столь велико, что практически осуществляется только одна «*транс*»-конформация.



Производные циклогексана. Выше уже отмечалось, что вследствие большой разности энергий между конформациями циклогексана, конформация лодки при обычных условиях почти не реализуется. В соответствии с этим в циклогексане не наблюдается релаксации ультразвука в области до 100 *мц/сек* [18, 29].

В отличие от циклогексана монозамещенные циклогексаны уже при обычных условиях существуют в виде двух энергетически не равноценных конформаций (см. стр. 393). При озвучивании метил- и этилциклогексана, а также функциональных производных циклогексана (циклогексанол, циклогексиламин) в области 100—200 *кц/сек* (при 16°), действительно наблюдалась релаксация [29, 36]. Небольшая точность эксперимента в области столь низких частот не позволила производить измерения при разных температурах. Однако при переходе от метил- к этилциклогексану частота релаксации падает от 140 до 60 *кц/сек*, что (в полном соответствии с конформационными представлениями) указывает на возрастание барьеров при увеличении заместителя в циклогексановом ядре. Также как и монозамещенные циклогексаны, *транс*-1,2-, *транс*-1,4 и *цис*-1,3 диметилциклогексаны могут существовать в виде двух энергетически неравноценных конформаций (фиг. 8). Релаксация ультразвука наблюдалась, однако, только в *транс*-1,2 и 1,4-диметилциклогексанах, но не в случае *цис*-1,3-изомера [29]. Эти данные показывают, что диаксиальная конформация *цис*-1,3-диметилциклогексана практически не реализуется. Термодинамические расчеты [10] действительно подтверждают, что у *цис*-1,3-диметилциклогексана энергия диалкильной формы на 5,4 *ккал/моль* выше энергии диэкваториальной формы, что объясняется сильным стерическим отталкиванием 1,3-диаксиальных CH_3 -групп, расстояние между которыми значительно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов. В случае *цис*-1,2-, *транс*-1,3 и *цис*-1,4-диметилциклогексана одна метильная группа экваториальная, а другая аксиальная. Поэтому конверсия кольца не приводит к изменению конформации и релаксация в этих жидкостях не наблюдается [29]. Ре-

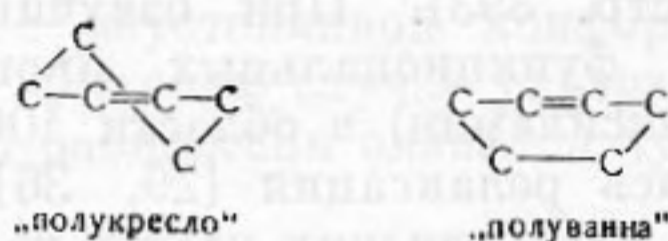
лаксация отсутствует также в 1,1-диметилциклогексане и в циклогексаноне, тогда как в ортометилциклогексаноне релаксация обнаруживается.



Фиг. 8. Конформации диметилциклогексанов

Интересно отметить, что в метилциклогексане и в орто-метилциклогексаноне найдены одинаковые частоты релаксации, что указывает на одинаковую высоту барьера. Таким образом, наличие тригонального углеродного атома в орто-положении не влияет на барьер вращения и высота последнего, по-видимому, определяется 1,3-взаимодействием метильной группы и атомов водорода.

Другие циклические соединения. Исходя из принципа наименьшего отклонения валентных углов можно построить две модели циклогексана «полукресло» и «полуванну» (фиг. 9), соответствующие



Фиг. 9

кресловидной и ваннообразной формам циклогексана. Согласно термодинамическому расчету [37] форма полукресла устойчивее формы ванны. Однако разность энергии обеих форм примерно в два раза меньше, чем в случае циклогексана и составляет всего 2,7 ккал/моль. Поэтому уже при обычных условиях доля молекул, имеющих конформацию полуванны, должна быть значительна. Действительно, при озвучивании циклогексана наблюдалась релаксация, тогда как в циклогексане последняя отсутствовала.

В соответствии с принципом соблюдения валентных углов молекула циклопентана должна быть плоской. Однако наличие пяти взаимно заслоненных атомов водорода в плоском кольце создает столь большое (торсионное) напряжение, что один из углеродных атомов кольца выступает из плоскости цикла на 0,2—0,3 Å [38]. Исходя из этих представлений, можно было ожидать релаксацию в метилциклопентане. На опыте релаксация не наблюдалась [29], что, возможно, связано с небольшой величиной барьера.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. M. Coullreу, A. R. Ubbelohde. The configuration of flexible organic molecules. Quarterly Rev., 1951, 5, 4, 364—389.
2. М. В. Волькенштейн. Внутреннее вращение и ротационная изомерия. Усп. химии, 1944, 12, 3, 234—252.
3. С. Мидзушима. Строение молекул и внутреннее вращение. М., ИЛ., 1958.
4. W. G. Dauben, K. S. Pitzer. Conformational analysis. В кн. Steric effects in organic chemistry. N. Y., 1956, 1—60.
5. Л. Д. Бергельсон. Конформации и реакционная способность ациклических диастероизомеров. Усп. химии, 1958, 27, 7, 817—844.
6. K. S. Pitzer. Chemical equilibria, free energies and heat contents for gaseous hydrocarbons. Chem. Rev., 1940, 27, 1, 39—58.
7. J. Kuratani, T. Miyazawa, S. Mizushima. Energy difference of rotational isomers of dihaloethanes in the gaseous and liquid states. J. Chem. Phys., 1953, 21, 1411—1415.
8. W. D. Winn, K. S. Pitzer. Gas heat capacity and internal rotation in 1,2-dichloroethane and 1,2-dibromoethane. J. Chem. Phys., 1948, 16, 4, 302—309.
9. H. J. Bernstein. The energy difference between the rotational isomers of 1,2-dichloroethane. J. Chem. Phys., 1949, 17, 3, 258—261.
10. C. W. Beckett, H. S. Pitzer, R. Spitzer. The thermodynamic properties and molecular structure of cyclohexane, methylcyclohexane, ethylcyclohexane and the seven dimethylcyclohexanes. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 10, 2488—2495.
11. O. Hassel, H. Viervoll. Configuration of the chlorocyclohexane molecule. Tidsskr. Kjemi, Bergvesen. Met., 1943, 3, 35—36.
12. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон. Стереохимия простейших производных циклогексанов. Усп. химии, 1957, 26, 1, 3—44.
13. R. O. Davies, J. Lamb. Ultrasonic analysis of molecular relaxation processes in liquids. Quarterly Rev., 1957, 11, 2, 134—161.
14. W. T. Richards. Supersonic phenomena. Rev. Modern. Phys., 1939, 11, 1, 36—64.
15. K. F. Herzfeld. The origin of the absorption of ultrasonic waves in liquids. J. Acoust. Soc. America, 1941, 13, 1, 33—35.
16. L. Hall. The origin of ultrasonic absorption in water. Phys. rev., 1948, 73, 3, 775—781.
17. J. E. Piercy, J. Lamb. Acoustic streaming in liquids. Proc. Roy. Soc., 1954, A226, 1, 43—50.
18. E. L. Heasell, J. Lamb. The absorption of ultrasonic waves in a number of pure liquids over the frequency range 100 to 200 Mc/sec. Proc. Phys. Soc., 1956, 69B, 4, 869—877.
19. J. Карпович. Investigation of rotational isomers with ultrasound. J. Acoust. Soc. America, 1954, 26, 819.
20. J. M. Young, A. A. Petruskas. Ultrasonic studies of saturated hydrocarbons at low temperatures. J. Chem. Phys., 1956, 25, 5, 943—948.
21. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина. Химическая связь и строение молекул. М., Госхимиздат, 1946, стр. 343.
22. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина. Химическая связь и строение молекул. М., Гостехиздат, 1946, стр. 346.
23. L. Pauling, L. O. Brockway. Structure of the carboxyl group I. Investigation of formic acid by the diffraction of electrons. Proc. Natl. Acad. Sci., 1934, 20, 2, 336—340.
24. П. А. Бажулин. Затухание ультразвуковых волн в уксусной кислоте. Докл. АН СССР, 1936, 3, 282—286.
25. П. А. Бажулин. Поглощение ультраакустических волн в жидкостях. Ж. эксп. и теор. физ., 1938, 8, 4, 457—470.
26. Б. Шпаковский. Распространение ультразвуковых волн в жидкостях. Докл. АН СССР, 1938, 18, 31, 173—179.
27. J. Lamb, D. H. A. Huddart. The absorption of ultrasonic waves in propionic acid. Transactions Faraday Soc., 1950, 46, 590—595.
28. J. Lamb, J. M. M. Pinkerton. The absorption and dispersion of ultrasonic waves in acetic acid. Proc. Roy. Soc., 1949, 199A, 1056, 114—130.
29. J. Карпович. Investigation of rotational isomers with ultrasound. J. Chem. phys., 1954, 22, 1767—1773.
30. A. Eucken, L. Meyer. Zur Frage der Additivität molekularer Dipolmomente. Zugleich ein Beitrag zur Frage nach der Konstitution der $C\alpha_4$ — Verbindungen. Phys. Ztschr., 1929, 30, 397—402.
31. L. Meyer. Die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation, insbesondere von Stoffen mit frei drehbaren Gruppen. Z. phys. Chem., 1930, 8, 1/2, 27—54.
32. C. T. Zahn. Die elektrischen Momente einiger Fettsäureester. Phys. Zschr., 1932, 33, H 10, 730.

33. H. W. Thompson, P. Torkington. The vibrational spectra of esters and ketones. *J. Chem. Soc.*, 1945, October, 640—645.
34. M. S. De Groot, J. Lamb. Ultrasonic absorption in liquids with conjugated bonds. *Trans. Far. Soc.*, 1955, 51, 12, 1676—1683.
35. M. S. De Groot, J. Lamb. Ultrasonic relaxation in unsaturated aldehydes. *Nature*, 1956, 177, 2, 4522, 1231—1232.
36. J. Lamb, J. Sherwood. Ultrasonic absorption and relaxation in some cyclohexane derivatives in the liquid state. *Trans. Far. Soc.*, 1955, 51, Pt 12, 1674—1676.
37. C. W. Beckett, N. K. Freeman, K. S. Pitzer. The thermodynamic properties and molecular structure of cyclopentane and cyclohexane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 12, 4227—4232.
38. J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, R. Spitzer. Thermodynamics and molecular structure of cyclopentane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 10, 2483—2488.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
24 ноября 1958 г.