

В. И. Анисимова, И. А. Суворова, Н. Н. Батыршин,
Х. Э. Харлампи

КОНФОРМАЦИИ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В РАСТВОРАХ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА

Ключевые слова: гидропероксид кумила, водородная связь, конформации, ИК-спектроскопия.

Методами ИК-спектроскопии определены термодинамические параметры конформационных равновесий в растворах гидропероксида кумила.

Keywords: cumyl hydroperoxide, hydrogen bonding, conformation, infrared spectroscopy.

By IR spectroscopy determine the thermodynamic parameters of conformational equilibria in solutions of cumene hydroperoxide.

Введение

Колебательная спектроскопия, в первую очередь инфракрасная (ИК), неизменно служит главным методом изучения водородной связи. Возможности ИК спектроскопии в изучении водородной расширяются и развиваются, что связано с прогрессом теории молекул и химической связи, с совершенствованием спектрометров и методик эксперимента, а также и с широким использованием компьютеров при обработке экспериментальных результатов. Таким образом, появляется возможность уточнить ранее полученные сведения об образовании водородных связей в веществах, являющихся продуктами крупнотонажного производства, в том числе в гидропероксидах.

Экспериментальная часть

Конформационный анализ гидропероксида кумила проводился методами ИК-спектроскопии ($3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, $20\text{--}80^\circ\text{C}$). ИК-спектры получены на спектрометрах Specord M-80, который был состыкован с РС и Bruker 22 "Vector". Спектральная ширина щели составляла $1,5\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Для изучения влияния температуры на ИК-спектры в температурном интервале $20\text{--}80^\circ\text{C}$ использовались стандартные кюветы, термостатируемые с точностью $\pm 0,3\text{K}$. Проводилась компьютерная обработка экспериментальных спектров: разложение сложных полос поглощения.

Результаты и обсуждение

Методами ИК-спектроскопии исследованы спектры растворов гидропероксида кумила (ГПК) в декане и CCl_4 при концентрациях $0,09$ и $0,01$ моль/л в температурных интервалах $25\text{--}85^\circ\text{C}$ и $20\text{--}40^\circ\text{C}$, соответственно. В области $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ в спектре мономера ГПК наблюдаются дублеты $3529 - 3563$ (растворы в декане рис. 1) и 3522 и 3550 см^{-1} (растворы в CCl_4 , рис. 2), которые относятся к поглощению двух конформаций, возникающих при внутреннем вращении вокруг связей O-O и C-C(арил) [1].

В литературе имеются некоторые сведения о конформациях гидропероксидов, так, по данным микроволновой спектроскопии и квантово-химических расчетов [2-7], устойчивыми конформациями пероксида водорода и гидропероксида метила HOOSn_3 является гош. Подобный вид кривой энер-

гии внутреннего вращения вокруг связи O-O сохраняется и в молекуле пероксиазотной кислоты HOONO_2 [6]. Можно полагать, что мономерные молекулы гидропероксида изопропилбензола в растворах в декане и CCl_4 находятся в конформациях гош-1 и гош-2 (рис. 3), где связи O-H и C-C(арил) имеют гош ориентацию.

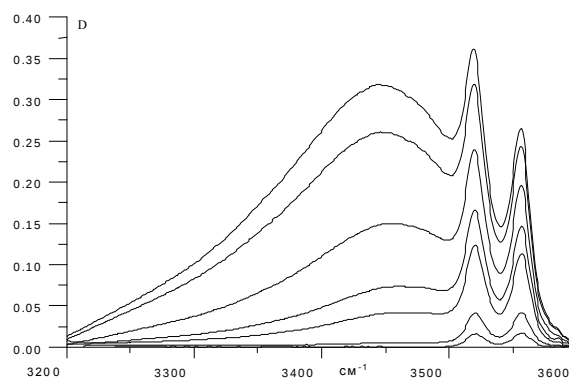


Рис. 1 - ИК-спектры ГПК в среде декана (25°C) 1 - $0,01$ моль/л, 2 - $0,025$ моль/л, 3 - $0,075$ моль/л, 4 - $0,1$ моль/л, 5- $0,15$ моль/л, 6- $0,2$ моль/л, 7- $0,225$ моль/л

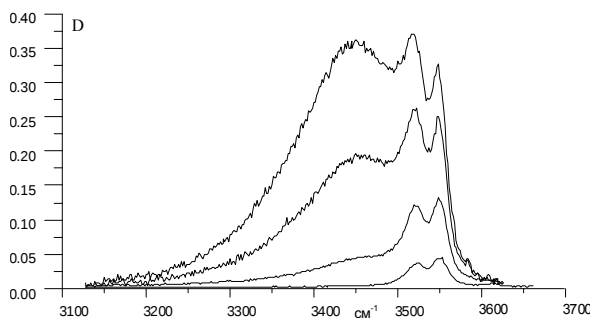


Рис. 2 - ИК-спектры ГПК в среде CCl_4 (20°C) 1 - $0,0100$ моль/л, 2 - $0,141$ моль/л, 3 - $0,313$ моль/л, 4 - $0,540$ моль/л

В конформации гош-1 они находятся по одну сторону плоскости, в которой лежит фрагмент OOC , а в конформации гош-2 - по разные стороны этой плоскости. Частоты валентных колебаний O-H гош-1 и гош-2 конформаций ГПК отличаются на 34 см^{-1} , тогда как частоты аналогичных колебаний транс и гош конформаций этилового спирта отли-

чаются всего на 3 см^{-1} [8]. В гош-1 конформации гидропероксида изопропилбензола имеется внутримолекулярная водородная связь между протоном группы О-Н и π -системой ароматического кольца, а в гош-2 конформации такой связи нет, поскольку расстояние между атомом водорода (группа О-Н) и бензольным кольцом велико. Это и приводит к столь большому различию частот валентных колебаний группы О-Н гош-1 и гош-2 конформаций ГПК.

При переходе от гидропероксида третичного бутила к гидропероксиду кумила, т. е. при замене метильного радикала на фенильный, происходит некоторое смещение полосы мономерной формы в более низкочастотную область, аналогичная картина наблюдается при переходе от бутанола-1 (3634 см^{-1}), к фенолу (3610 см^{-1}) [2, 3].

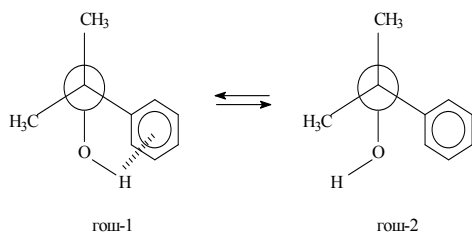


Рис. 3 - Гош-1 и гош-2 конформеры гидропероксида кумила

Разность энтальпий конформаций молекул гидропероксида кумола (ΔH_0) определена по температурной зависимости отношения оптических плотностей в максимумах полос поглощения валентных колебаний О-Н двух конформаций [9]. На рис 4. представлена зависимость $\ln(D_{\text{гош-1}}/D_{\text{гош-2}})$ от $1/T$ для раствора гидропероксида кумола в декане, которая представляет собой прямую линию, из тангенса угла наклона которой определена величина ΔH_0 , которая составила $8.04 \pm 0.10 \text{ кДж/моль}$, аналогичным образом было найдено значение $\Delta H_0 = 4 \pm 0.2$ и для растворов в CCl_4 .

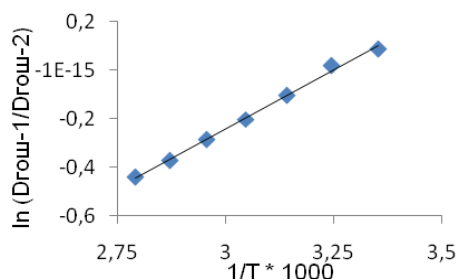


Рис. 4 - График зависимости $\ln(D_{\text{гош-1}}/D_{\text{гош-2}})$ от $1/T$ раствор гидропероксида кумила в декане 0.09 моль/л

Величины ΔH_0 складываются из энтальпии внутримолекулярной водородной связи и разности энтальпий гош-1 и гош-2 конформаций. Разделение этих вкладов затруднительно. Можно лишь говорить, что энергия водородной связи не превышает величину ΔH_0 . Изменение величины ΔH_0 при переходе от раствора в декане к раствору в CCl_4 свидетельствует о различии межмолекулярных взаимодействий гош-1 и гош-2 конформаций ГПК с молекулами растворителя. Величина ΔH_0 не меняется при возрастании общей концентрации ГПК вплоть до ~ 0.2 моль/л (раствор в декане). Дальнейшее увеличение C_0 приводит к возрастанию отношения $C_{\text{гош-1}}/C_{\text{гош-2}}$, что может быть связано с изменением диэлектрической проницаемости среды и влиянием бензольного эффекта [10].

Литература

1. Жарков В.В., Рудневский Н.К. ИК – спектроскопическое исследование внутримолекулярной водородной связи гидроперекиси кумола. //Оптика и спектроскопия. 1958. Т.7. С.848-851.
2. Анисимова, В.И. Квантово-химическое изучение водородной связи между молекулами гидропероксида третичного бутила // В.И. Анисимова и др. // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. -№3(1). – С. 793-797.
3. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462с.
4. Анисимова, В. И. Термодинамические параметры самоассоциации в растворах гидропероксидов первичного и вторичного бутилов/ В. И. Анисимова, И. А. Суворова, Н.Н. Батыршин, Х.Э. Харлампиди// Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - №2. – С. 211-212.
5. Анисимова, В. И. Внутреннее вращение и ассоциации в растворах гидропероксида этилбензола: ИК-спектроскопическое исследование/ В. И. Анисимова и др.// Вестник Казанского технологического университета. – 2008. - №2. – С. 19-25.
6. Harding L.B.// J.Phys.Chem. 1989. Т.93. №24. С.8004-8013.
7. Christen D., Mack H.G., Oberhammer H. //Tetrahedron. 1988. Т.44. №24. С.7363-7371.
8. Антоновский В.Л., Боженко К.Б.//Изв. АН СССР, сер.хим. 1997. №4. С.684-689.
9. Coussan S., Bouteiller Y., Perchard J.P., Zheng W.Q. //J.Phys.Chem. 1998. A102. С.5789-5793.
10. Fishman A.I., Stolov A.A., Remizov A.B. //Spectrochim. Acta. 1993. 49A. №10. С.1435-1439.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части (ПНИЛ 02.14).

© В. И. Анисимова - к.х.н., доцент каф. общей химической технологии КНИТУ, oxt_a214@mail.ru; Н. Н. Батыршин - к.х.н., доц., профессор той же кафедры; И. А. Суворова - к.х.н., доц. той же кафедры; Х. Э. Харлампиди – д-р хим. наук, проф. каф. общей химической технологии КНИТУ.

© V. I. Anisimova - Ph.D., associate professor, Department of General Chemical Technology KNRTU, oxt_a214@mail.ru; I. A. Suvorova - Ph.D., associate professor, Department of General Chemical Technology KNRTU; N. N. Batyrshin - Ph.D., associate professor, Department of General Chemical Technology KNRTU; Kh. E. Kharlampidi - Ph.D., Professor, Chief Scientific Officer, Department of General Chemical Technology KNRTU.