

УДК 541.122+541.63

М. Л. ФРЕНКЕЛЬ, Г. Я. КАБО

ТЕРМОДИНАМИКА КОНФОРМАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛОВ $ae \rightleftharpoons ea$ ТИПА

Метилциклогексанола являются в известной мере ключевыми соединениями в конформационном анализе шестичленных циклических спиртов. С целью определения конформационного состава метилциклогексанола и различий в их термодинамической устойчивости, необходимых для углубленного анализа полученных ранее [1] термодинамических данных для реакции $cis \rightarrow trans$ изомеризации метилциклогексанола, мы изучили температурные зависимости спектров ПМР.

В спектре 1-метилциклогексанола (в растворе изопентана) при понижении температуры до $T_K = 222$ К происходило расщепление сигнала гидроксильного протона на две компоненты, разность химических сдвигов которых $\Delta\nu_{a \rightarrow e} = 51$ Гц. Величина потенциального барьера инверсии циклогексанового кольца, определенная из соотношения [2]: $K = \frac{[(\kappa K_B T)/h] e^{-\Delta G^\ddagger/RT_K}}{e^{-\Delta G^\ddagger/RT_K}}$, где $K = \pi \sqrt{2} |v_a - v_e|$ и $\kappa \approx 1$, составляет $\Delta G^\ddagger = 43,8$ кДж·моль⁻¹. Соотношение конформеров, найденное по площадям сигналов, составляет 26,8/73,2, что дает $\Delta G_{222} \approx 1,8$ кДж/моль, близкое к полученному в [3].

В спектрах вторичных метилциклогексанола в температурном интервале 301—163 К не происходит расщепления ни сигналов протонов гидроксильной группы, ни сигналов протонов, геминальных с гидроксильной группой (в дальнейшем эти протоны будем обозначать $H-C-OH$) на компоненты, соответствующие индивидуальным конформерам в cis - и $trans$ -диастереомерах. Возможный путь определения конформационного состава заключается поэтому в оценке химических сдвигов индивидуальных конформеров. Поскольку химический сдвиг протона гидроксильной группы сильно зависит от природы растворителя

и концентрации, наиболее удобными представляются $\bar{H}-C-OH$ протоны.

Для вторичных метилциклогексанола мы наблюдали изменение химического сдвига $\bar{H}-C-OH$ в спектрах термодинамически менее стабильных диастереомеров с изменением температуры, что может быть объяснено изменением их конформационного состава. Действительно, при уменьшении температуры происходит изменение соотношения $e_{CH_3}OH$ и $a_{CH_3}e_{OH}$ конформеров, составляющих наименее стабильные диастереомеры (cis - для 2- и 4-метилциклогексанола и $trans$ - для 3-метилциклогексанола), с увеличением доли первого из них, так как наиболее объемная CH_3 группа стремится занять экваториальное положение. Это, в свою очередь, приводит к изменению химического сдвига $\bar{H}-C-OH$ в сторону меньшего поля. При достижении низких температур (~ 170 К) почти во всех молекулах метильные группы занимают экваториальное

положение, поэтому охлаждение в интервале 180—160 К уже не приводит к изменению химического сдвига, значение которого можно принять за химический сдвиг $e_{\text{H}-\text{C}-\text{OH}}$. С другой стороны, химические сдвиги $a_{\text{H}-\text{C}-\text{OH}}$ для $e_{\text{CH}_3\text{eOH}}$ и $a_{\text{CH}_3\text{eOH}}$ конформеров близки и равны химическому сдвигу $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ наиболее стабильного диастереомера (транс- для 2- и 4-метилциклогексанола и цис- для 3-метилциклогексанола). Исходя из этих соображений, по методике, изложенной в [4], определены значения констант равновесий $ea \rightleftharpoons ae$ (табл. 1), которыми можно воспользоваться для объяснения термодинамических характеристик диастереомерных переходов, полученных в [1].

Таблица 1

Химические сдвиги $a_{\text{H}-\text{C}-\text{OH}}$ и $e_{\text{H}-\text{C}-\text{OH}}$ и ΔG_{301}^0 $ea \rightleftharpoons ae$ переходов вторичных метилциклогексанола (в пентане)

Соединение	$\delta_{\text{H}-\text{C}-\text{OH}},$ $\Gamma_{\text{ц}}$	$\delta_{\text{H}-\text{C}-\text{OH}},$ $\Gamma_{\text{ц}}$	$\delta_{301}^0 \text{ К } (ea+ae),$ $\Gamma_{\text{ц}}$	K_p	$[e_{\text{CH}_3\text{eOH}}], \%$	$\Delta G_{301}^0 \pm 1,5,$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta G_{300}^0 \pm 2,0^*,$ кДж·моль ⁻¹
2 — метилциклогексанол	300	380	374	12,33	93	6,2	2,6
3 — метилциклогексанол	336	390	384	8,00	89	5,1	3,9
4 — метилциклогексанол	330	390	378	4,00	80	3,4	3,6

* Получены Сергеевым и Субботным [5] методом ЯМР C^{13} .

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные значения G_{301}^0 стереоизомерных переходов вторичных метилциклогексанола

Превращение	$\Delta G_{301}^{\text{р\>с}},$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta G_{301}^{\text{эксп}*},$ кДж·моль ⁻¹
Транс→цис 2-Метилциклогексанол	3,18	3,72
Цис→транс 3-Метилциклогексанол	3,35	2,76
Транс→цис 4-Метилциклогексанол	3,77	1,67

* Получены в [1].

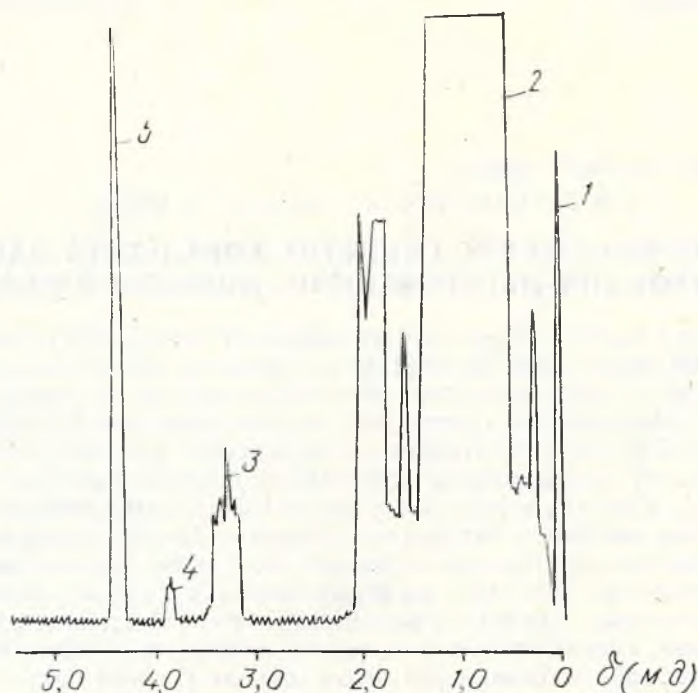
Так как термодинамически наиболее стабильный диастереомер представлен в основном $e_{\text{CH}_3\text{eOH}}$ формой, диастереомерные превращения цис $\rightleftharpoons$ транс для 2- и 4-метилциклогексанола и транс $\rightleftharpoons$ цис для 3-метилциклогексанола представляют собой конформационный переход: $e_{\text{CH}_3\text{aOH}} + e_{\text{OHaCH}_3} \rightarrow e_{\text{CH}_3\text{eOH}}$.

Если воспользоваться известными значениями $\Delta H_{e \rightarrow a}$ для метильной (7,1 кДж·моль⁻¹) и гидроксильной (2,9 кДж·моль⁻¹) групп [2], а также полученными нами данными по конформационным соотношениям $e_{\text{CH}_3\text{aOH}}$ и $a_{\text{CH}_3\text{eOH}}$ форм, можно рассчитать ΔG_{301}^0 для соответствующих диастереомерных переходов (табл. 2).

Рассчитанные и экспериментальные величины находятся в хорошем

соответствии в случае 2- и 3-метилциклогексанолов, но значительно отличаются для 4-метилциклогексанола.

Это может быть вызвано, как указывалось ранее [5], стабилизацией $\alpha_{CH_3}OH$ формы в составе транс-4-метилциклогексанола при больших температурах в газовой фазе.



Спектр ПМР смеси диастереомеров 3-метилциклогексанола в пентане:

1 — ТМС; 2 — пентан; 3 — протон, гемеинальный с гидроксильной группой в трансизомере; 4 — протон, гемеинальный с гидроксильной группой в цисизомере; 5 — протон гидроксильной группы

Экспериментальная часть

Смеси диастереомеров 2-, 3- и 4-метилциклогексанолов синтезированы по методике, изложенной в [2]. Разделение диастереомеров осуществлялось методом препаративной газо-жидкостной хроматографии (хроматограф «ПАХВ» с катарометром в качестве детектора, насадочная колонка длиной 6 м, заполненная 15 % «ДЭГА» на хромосорбе W, температура колонки 381 К). Чистота полученных препаратов: цис-4-метилциклогексанол — 99,8 %, транс-4-метилциклогексанол — 99,8 %, цис-3-метилциклогексанол — 99,8 %, транс-3-метилциклогексанол — 89,7 %, цис-2-метилциклогексанол — 92,4 %, транс-2-метилциклогексанол — 99,8 %.

Спектры ПМР записывались на спектрометре JEOL PNS-100 с рабочей частотой 100 МГц. Типичный спектр смеси диастереомеров 3-метилциклогексанола в пентане приведен на рисунке. В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. Концентрация рабочих растворов для записи спектров 15 %. В качестве растворителя применяли пентан и изопентан. Перед работой проводилась температурная калибровка датчика по разности химических сдвигов метильной и гидроксильной групп метилового спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель М. Л., Кабо Г. Я. Термодинамика орг. соедин.: Межвуз. сб. / Горьк. гос. ун-т., 1979, с. 111.
2. Илнел Э., Аллинжер Н., Энжигал С., Моррисон Г. Конформационный анализ.— М., 1969.
3. Moulines J., Bats J.-P., Petraud M.—Tetrahedron Lett., 1972, p. 2971.
4. Lewin A. H., Winstein S.—J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 2464.
5. Сергеев Н. М., Субботин О. А.—Успехи химии, 1978, т. 47, с. 477.

Поступила в редакцию
12.02.81.

Кафедра физической химии

УДК 621.315.592.4+546.73:546.654

С. П. ТОЛОЧКО, И. Ф. КОНОНИЮК, Л. В. МАХНАЧ

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА И СТРОНЦИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ И МЕДЬЮ

Составы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ в области значений $x=0,3-0,8$ обладают металлическим характером проводимости, низкими значениями удельных сопротивлений, могут проявлять нестехиометрию по кислороду, не разлагаются с образованием других фаз до достаточно высоких температур $1350-1400^\circ\text{C}$ [1-3]. Совокупность электрических и химических свойств предопределяет использование стронций-замещенных составов кобальтита лантана в качестве электродных, резистивных, каталитически- и электрохимически активных материалов. Однако в каждом конкретном случае практического применения возникает необходимость дополнительного регулирования механических, электрофизических и других свойств предлагаемых составов. Последнее может достигаться введением различного рода добавок, изменением технологических параметров получения и т. д.

В данной работе проводилось исследование условий синтеза и электропроводности $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, в котором часть кобальта замещалась ионами никеля или меди.

Экспериментальная часть

Соединения $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3+y}$ ($x=0,25-0,75$) и $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3+y}$ ($x=0,2-0,8$) синтезировались из соответствующих азотнокислых солей; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч); $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (ч. д. а.); $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч). Исходные соли, взятые в задаваемых соотношениях, нагревались до плавления в кристаллизационной воде, выпаривались и разлагались при температурах до 900°C . Полученные смеси окислов перетирались и подвергались дополнительному обжигу. Никельзамещенные составы обжигались при $1200-1300^\circ\text{C}$ в течение 2-10, а медьзамещенные — при 900°C в течение 6 ч. Из синтезированных порошков методом гидростатического прессования формировались образцы $\sim 3,0 \times 0,5 \times 0,5$ см под давлением 630 МН/м^2 . Спекание образцов с никелем проводилось на воздухе в течение нескольких часов при 900, 1100 и 1300°C , а с медью — при 900, 1000, 1100°C . Плотность образцов оценивалась по их массам и геометрическим размерам, а также с помощью гидростатического взвешивания. Электропроводность измерялась на воздухе четырехзондовым методом на постоянном токе в ячейках с односторонним и двусторонним расположением Pt-зондов. Поправка на пористость не вводилась. Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-1 при комнатной температуре с использованием $\text{Cu}-K_\alpha$ излучения. Коэффициенты термического расширения (КТР) измерялись с помощью кварцевого dilatометра; коэффициенты термоэдс — в интервале температур $30-700^\circ\text{C}$.