

УДК 539.196+543.422

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ В CCl_4

Шейх – Заде М.И.

Получены инфракрасные спектры растворов антраниловой кислоты в CCl_4 в области валентных колебаний гидроксильной, амино- и карбонильной групп в интервале температур 22–72 °С. Проведено отождествление полос νOH , νNH , $\nu C=O$. Из анализа значений частот полос, концентрационной и температурной зависимостей интенсивностей полос сделан вывод о конформациях мономеров и димеров этой кислоты при выбранных условиях эксперимента.

Ключевые слова: инфракрасные спектры, антраниловая кислота, конформация, мономер, димер.

ВВЕДЕНИЕ

Измерение термодинамических характеристик образования межмолекулярной водородной связи (МВС) $R-A-H...B-Y$ позволяет судить о протодонорной и протонакцепторной способностях молекул-партнеров $R-A-H$ и $B-Y$ соответственно. Эта задача усложняется, если в качестве донора протона выступают карбоновые кислоты, так как в этом случае имеет место конкурирующее равновесие самоассоциации кислот. Картина еще более усложняется, если в молекулах донора протона имеются две и более функциональных групп, которые могут участвовать как в МВС, так и во внутримолекулярной водородной связи (ВВС). Известно также [1], что молекулы одного и того же вещества существуют в разных конформациях в зависимости от агрегатного состояния (газ, жидкость, твердое тело), от вида растворителя, концентрации, температуры. Все это предопределяет выбор методов и методик измерения термодинамических характеристик образования водородной связи. Поэтому важно предварительно установить в каких молекулярных формах (конформациях) существуют молекулы исходных веществ в тех конкретных экспериментальных условиях, при которых будут проводиться измерения термодинамических характеристик.

В продолжение работ [2] (и ссылки в [2]), выполненных нами по изучению протодонорной способности алифатических и ароматических карбоновых кислот, в настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана антраниловая кислота (АК). Так как в молекуле АК имеется амино-группа в орто-положении к карбоксильной группе, то в молекулах АК, в принципе, могут иметь место ВВС типа $N-H...O=C$, $N-H...O$, $O-H...N$. Молекулы АК могут образовывать также самоассоциаты линейного (например, $O-H...O=C$, $N-H...O-C$) и циклического типов.

Целью данной работы являлось установление молекулярных форм АК,

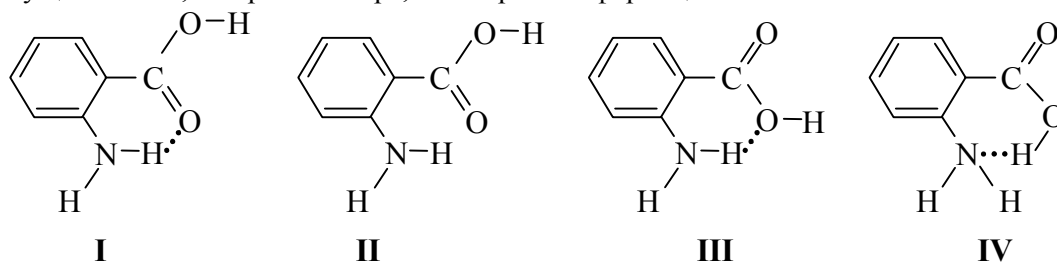
существующих в следующих условиях: растворитель – CCl_4 , область концентраций 0.005–0.1 моль/л, интервал температур 22–72 °С.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для решения поставленной задачи был использован метод ИК-спектроскопии, так как в инфракрасной области спектра молекулы АК имеют полосы поглощения, которые можно использовать для целей качественного и количественного анализа. ИК спектры растворов АК в CCl_4 регистрировались на спектрофотометре UR – 20. Спектральная ширина щели, скорость сканирования спектра, постоянная времени приемно-регистрирующей системы выбирались такими, чтобы свести к минимуму искажающее влияние прибора на спектры. Исследовались растворы АК в CCl_4 при различных концентрациях в интервале 0.005–0.1 моль/л в термостатируемых кюветах с окнами из CaF_2 при температурах 22, 38, 55, 72 °С. Температура измерялась медь–константановой термопарой с точностью 0.5 °С. Осушка CCl_4 проводилась P_2O_5 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Априори можно предположить, что мономерные молекулы АК могут существовать, по крайней мере, в четырех конформациях:



Реализация той или иной структуры зависит от относительной способности функциональных групп к участию в ВВС, стерических и электростатических эффектов.

На рис.1 показаны ИК спектры разбавленных растворов АК в CCl_4 в области νOH , νNH , $\nu\text{C}=\text{O}$. Из рисунка видно, что в области νOH наблюдается полоса с частотой 3541cm^{-1} (которая частично накладывается на полосу ν_a 3508cm^{-1} колебаний NH_2 -группы) и широкая, интенсивная полоса с центром $\sim 2950\text{cm}^{-1}$. Положение этих полос в спектре сходно с положением полос νOH , например, для БК и 4- NH_2 -БК, табл.1.

По аналогии с БК, 4- NH_2 -БК полосы с частотами 3541 и $\sim 2950\text{cm}^{-1}$ можно отнести к $\nu_m\text{OH}$ мономеров и $\nu_d\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}$ димеров АК. Такое отнесение полос не вызывает сомнений и подтверждается концентрационной и температурной зависимостями интенсивностей этих полос. Так как частота $\nu_m\text{OH}$ АК имеет практически такое же значение как для БК и 4- NH_2 -БК, в которых заведомо нет ВВС, то можно сделать вывод, что в выбранных условиях эксперимента отсутствует структура АК IV, а также структура III.

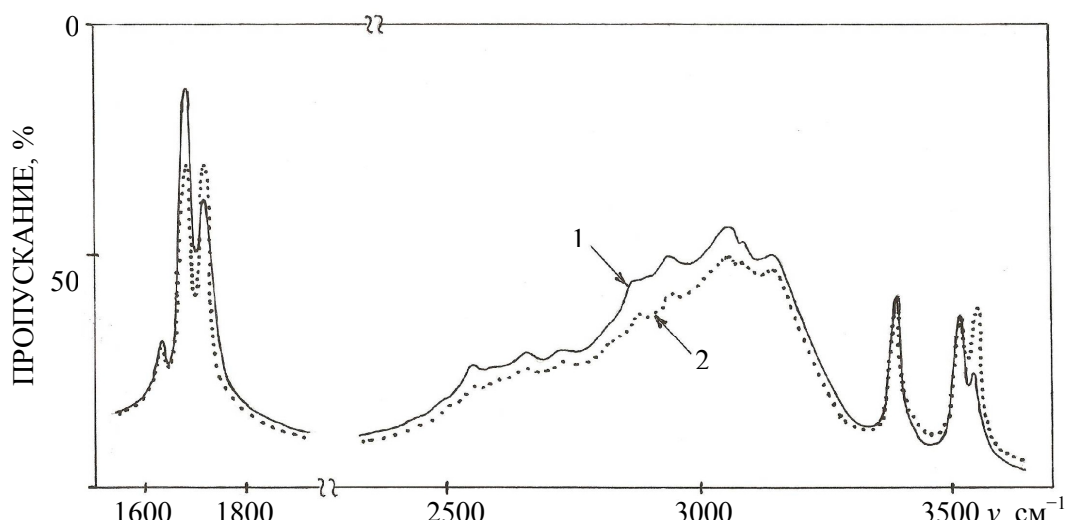


Рис.1 Спектры раствора АК в CCl_4 при температуре 22 °C (1) и 72 °C (2).
 $C_0^a = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $d = 4.1$ мм

Таблица 1

Частоты полос ν_{OH} , $\nu_{\text{C=O}}$, ν_{NH_2} в cm^{-1} исследованных веществ в растворе в CCl_4 при 22 °C

Вещество	$\nu_{\text{M OH}}$	$\nu_{\text{D OH}}$	$\nu_{\text{M C=O}}$	$\nu_{\text{s NH}_2}$	$\nu_{\text{a NH}_2}$	$\nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}}$	Литература
БК	3542	~ 2950	1743	—	—	—	
АК	3541	~ 2950	1712	3382	3508	126	
АК	—	—	—	3381	3512	131	[3]
МЭАК	—	—	1701	3378	3507	129	
4-NH ₂ -БК	3546	~ 2950	1733	3414	3506	92	
АНИЛИН	—	—	—	3395	3479	84	
АНИЛИН	—	—	—	3393	3478	85	[4]
2-NO ₂ -АНИЛИН	—	—	—	3397	3517	120	
2-NO ₂ -АНИЛИН	—	—	—	3402	3516	114	[4]
3-NO ₂ -АНИЛИН	—	—	—	3406	3495	89	[4]
4-NO ₂ -АНИЛИН	—	—	—	3419	3508	89	[4]

Реализация структуры III привела бы к уменьшению электронной плотности на атоме кислорода OH-группы за счет участия этого атома в ВВС N-H...O-H и, как следствие, частота $\nu_{\text{M OH}}$ АК должна была бы быть больше, чем $\nu_{\text{M OH}}$ БК и 4-NH₂-БК, что не наблюдается в эксперименте, табл.1. В области валентных колебаний

аминогруппы наблюдаются две полосы с частотами 3382 и 3508 см^{-1} (разбавленный раствор в CCl_4 , температура 22 $^\circ\text{C}$), которые очевидно можно отнести соответственно к симметричным ν_s и антисимметричным ν_a валентным колебаниям аминогруппы. В аналогичных экспериментальных условиях были получены спектры метилового эфира АК (МЭАК) и 4-NH₂-БК и определены значения ν_s и ν_a , табл.1. Близкие значения ν_s и ν_a для АК были получены в работе [3]. Из табл.1 видно, что значения ν_s и ν_a для АК и МЭАК практически совпадают и не сильно отличаются от значений ν_s и ν_a для 4-NH₂-БК, в которой нет ВВС. Поэтому, исходя из значений ν_s и ν_a для АК (и МЭАК), невозможно сделать однозначный вывод об участии аминогруппы в ВВС в АК (и МЭАК). Однако величина $(\nu_a - \nu_s)$ для АК и МЭАК заметно выше, чем в 4-NH₂-БК. Из этого факта можно сделать предположение, что критерием участия аминогруппы в ВВС могут быть не значения ν_s и (или) ν_a , а величина $(\nu_a - \nu_s)$. Для выяснения этого вопроса были получены спектры разбавленных растворов в CCl_4 анилина и 2-NO₂-анилина, а также привлечены данные работы [4]. Полученные результаты представлены в табл.1, из которой можно видеть, что в анилине, 3-NO₂-, 4-NO₂-анилинах, в которых нет ВВС, значение $(\nu_a - \nu_s)$ составляет 84 – 89 см^{-1} и близко к значению 92 см^{-1} в 4-NH₂-БК. В 2-NO₂-анилине, в котором имеется ВВС N-H...O-H [5], $(\nu_a - \nu_s)$ имеет значение 120 см^{-1} (в [4] получено 114 см^{-1}). Для АК и МЭАК значение $(\nu_a - \nu_s)$ составляет 126 – 131 см^{-1} . На основании поведения величины $(\nu_a - \nu_s)$ можно сделать вывод, что в АК (и МЭАК) имеется ВВС N-H...O=C и в выбранных условиях эксперимента реализуется структура АК I и отсутствует структура II. Этот вывод согласуется с данными работы [3]. Нагревание растворов АК и МЭАК до максимальной рабочей температуры 72 $^\circ\text{C}$ не приводит к разрыву ВВС.

В спектре в области $\nu\text{C}=\text{O}$ (рис.1) видны две интенсивные полосы с частотами 1674 и 1712 см^{-1} . Повышение температуры и разбавление раствора приводит к увеличению интенсивности полосы 1712 см^{-1} и уменьшению интенсивности полосы 1674 см^{-1} . Картина изменения интенсивностей полос $\nu\text{C}=\text{O}$ такая же, как и для других карбоновых кислот [6-8]. Это позволяет идентифицировать полосы 1674 и 1712 см^{-1} как полосы, принадлежащие димерам ($\nu_d\text{C}=\text{O}$) и мономерам ($\nu_m\text{C}=\text{O}$) АК соответственно. На основании работы [7] эти димеры можно считать циклическими.

Полосы $\nu\text{C}=\text{O}$ АК имеют аномально низкую частоту, что свидетельствует об участии атома кислорода в образовании ВВС $\text{C}=\text{O}\dots\text{H}-\text{N}$, как это имеет место в фенилантраниловой кислоте [9]. Из этих фактов следует, что в использованных экспериментальных условиях мономеры АК имеют структуру I и не реализуются структуры II – IV. В использованных экспериментальных условиях не обнаруживаются в спектроскопически заметных количествах самоассоциаты типа N-H...O=C. Это может быть обусловлено следующими причинами.

1. При образовании ВВС N-H...O=C происходит увеличение электронной плотности на атоме водорода второй группы N-H и протонодонорная способность этой группы уменьшается.
2. Разбавленный раствор и (или) стерические факторы не способствуют образованию таких самоассоциатов.
3. Интервал температур 22–72 $^\circ\text{C}$ оказывается достаточно высоким и препятствует образованию таких самоассоциатов.

ВЫВОД

На основании анализа значений частот полос $\nu\text{C}=\text{O}$, νNH , νOH , концентрационной и температурной зависимостей интенсивностей этих полос и литературных данных следует, что в разбавленных растворах в CCl_4 имеется равновесие между мономерами и димерами АК, причем как мономеры, так и димеры АК находятся в конформации с $\text{BBC N-H}\dots\text{O}=\text{C}$.

Список литературы

1. Вилков Л. В. Определение геометрического строения свободных молекул / Л. В. Вилков, В. С. Мاستрюков, Н. И. Садова. – Л.: Химия, 1978. – 224 с.
2. Шейх-Заде М. И. Исследование протонодонорной способности фенилантралиловой кислоты по ИК спектрам поглощения / М. И. Шейх-Заде // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Сер. «Биология, химия». – 2007. – т. 20 (59). – № 4. – С. 167-171.
3. Денисов Г. С. Неаддитивные свойства водородных связей в комплексах сложного состава / Г. С. Денисов, Л. А. Кузина // Сб. Молекулярная спектроскопия. – Вып. 8. – Л.: ЛГУ, 1990. – С.127-160.
4. Жукова В. А. Влияние водородных связей на колебания группы NH_2 . I. Частоты валентных колебаний / В. А. Жукова, И. И. Шманько // Опт. и спектр. – 1968. – т. 25. – № 4. – С.500-505.
5. Bekarek N. A contribution to study of hydrogen bond and solvation of o-nitroaniline / N. Bekarek, J. Jirkovsky // Coll. Czech. Chem. Commun. – 1976. – Vol. 41. – № 4. – P. 1177-1181.
6. Allen G. An infrared study of the association of benzoic acid in the vapour phase and in dilute solution in non-polar solvents / G. Allen, J. G. Watkinson, K. H. Webb // Spectrochim. Acta. – 1966. – Vol. 22. – № 5. – P. 807-814.
7. Hanrahan E. S. Dimerization of p-substituted benzoic acids / E. S. Hanrahan, B. D. Bruce // Spectrochim. Acta. – 1967. – Vol. 23A. – № 9. – P. 2497-2503.
8. An infrared study of the association of benzoic acid and of deuterobenzoic acid in carbon tetrachloride solution / P. K. Glasoe, S. Hallock, M. Hove [et al] // Spectrochim. Acta. – 1971. – Vol. 27A. – № 11. – P. 2309-2314.
9. Шейх-Заде М. И. Спектроскопическое исследование молекулярных форм фенилантралиловой кислоты / М. И. Шейх-Заде // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия» – 2006 – Т. 19 (58). – № 4. – С. 241-244.

Шейх-Заде М.И. Дослідження молекулярних форм антралілової кислоти в розбавлених розчинах у CCl_4 // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 2. – С. 207-211.

Одержано інфрачервоні спектри розчинів антралілової кислоти у CCl_4 у області валентних коливань гідроксильної, аміно- і карбонільної груп в інтервалі температур 22–72 °С. Проведено ототожнення смуг νOH , νNH , $\nu\text{C}=\text{O}$. З аналізу значень частот смуг, концентраційної і температурної залежностей інтенсивності смуг, зроблено висновок про конформації мономерів і димерів цієї кислоти за вибраних умов експерименту.

Ключові слова: інфрачервоні спектри, антралілова кислота, конформація, мономері, димері.

Sheikh-Zade M.I. A study of the antronylic acid molecular forms in dilute solutions in CCl_4 // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 2. – P. 207-211.

The infrared spectrum solutions of antronylic acid in CCl_4 were obtained in the field of valency vibrations of hydroxylic, amino- and carbonyl groups in the temperature interval of 22–72 °C. The identification of νOH , νNH , $\nu\text{C}=\text{O}$ bands have been made. From the analysis of the values of the bands frequency, concentration and temperature dependences of the intensity of bands the conclusion has been made about the formation of monomers and dimers of this acid under the conditions chosen for this experiment.

Keywords: infrared spectrum, antronylic acid, conformation, monomers, dimers.

Поступила в редакцію 05.05.2009 з.