

**УДК 539.196+543.422**

## **ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ДИМЕРИЗАЦИИ АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

*Шейх-Заде М.И.*

*РВУЗ «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь, Украина  
E-mail: csepu@gala.net*

Изучены инфракрасные спектры растворов антралиловой кислоты в  $CCl_4$  в области валентных колебаний  $C=O$  и  $OH$  групп в интервале температур 22–72 °С. Получены значения константы димеризации  $K_d$  при различных температурах. Из температурной зависимости  $K_d$  найдено значение  $-\Delta H_d$  димеризации этой кислоты. Сделан вывод о том, что уменьшение электронодонорной способности карбонильной группы компенсируется увеличением протонодонорной способности гидроксильной группы.

**Ключевые слова:** инфракрасные спектры, антралиловая кислота, константа димеризации, энтальпия.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Измерению по ИК спектрам поглощения изменения энтальпии  $-\Delta H_d$  димеризации бензойной кислоты (БК) и ее замещенных посвящен ряд работ [1-4]. Значение  $-\Delta H_d$  БК в растворе в  $CCl_4$  по данным [1-4] составляет 11.0, 8.3, 10.6, 10.1 ккал/моль. Разброс значений  $-\Delta H_d$  составляет 10–17% от среднего значения  $-\Delta H_d$  и, по-видимому, характеризует погрешность применяемых методик определения величины  $-\Delta H_d$ . Введение заместителей в бензольное кольцо приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле, в частности, на атоме водорода  $OH$ -группы и атоме кислорода  $C=O$  группы, и можно предположить, что это отразится и на величине  $-\Delta H_d$ . Измерение  $-\Delta H_d$  замещенных БК в растворе в  $CCl_4$  по ИК спектрам поглощения было проведено в работах [2, 4]. В [2] для 4-X-БК (X=CH<sub>3</sub>, F, Cl, I) получены значения  $-\Delta H_d$  8.9, 9.2, 9.0, 9.4 ккал/моль, в [4] для пентахлор- и пентафтор-БК получено 10.3 и 8.8 ккал/моль соответственно. Из этих данных видно, что величина  $-\Delta H_d$  слабо меняется при введении заместителей в бензольное кольцо и находится (с учетом приведенного выше разброса значений  $-\Delta H_d$  для БК) в пределах величины  $-\Delta H_d$  для БК. Большого эффекта можно ожидать при введении в орто-положение заместителей, способных образовать внутримолекулярную водородную связь (ВВС)  $C=O\dots H-X$  (например, X=O, N). ВВС инициирует дополнительное перераспределение электронной плотности в карбоксильной группе, что приводит к изменению протонодонорной и протоноакцепторной способностей этой группы.

Задачей данной работы являлось измерение константы димеризации  $K_d$ , изменения энтальпии  $-\Delta H_d$  антралиловой кислоты (АК) в растворе в  $CCl_4$  с целью выяснения влияния ВВС и электронных эффектов заместителя в орто-положении на

значение  $-\Delta H_d$ , которую с хорошим приближением можно считать равной энергии димеризации.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

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-константовой термопарой с точностью 0.5 °С. Осушка  $CCl_4$  проводилась  $P_2O_5$ . При обработке результатов вводилась поправка на зависимость плотности раствора от температуры. Толщина слоя раствора выбиралась такой, чтобы оптические плотности в максимуме аналитических полос находились в оптимальной области [5].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [6] показано, что в использованных экспериментальных условиях как мономеры, так и циклические димеры АК находятся в конформации с ВВС и существует равновесие между мономерами и димерами АК:



Константу равновесия реакции (1), т.е. константу димеризации  $K_d$ , можно определить по формуле:

$$K_d = C_d / 2(C^a)^2 = (C_0^a - C^a) / 2(C^a)^2 \quad (2)$$

где  $C_0^a$  – исходная концентрация кислоты,  $C^a$ ,  $C_d$  – концентрации мономеров и димеров АК соответственно. Определение  $K_d$  проводилось двумя независимыми способами, изложенными в [7]. По первому способу определение  $K_d$  проводилось по полосам  $\nu_m C=O$  и  $\nu_d C=O$ , которые разделялись графически. Как показали результаты обработки спектров, полуширины этих полос не зависят от температуры в области 22–72 °С и равны 15 и 21  $cm^{-1}$  соответственно. Это позволило проводить дальнейшие измерения по оптической плотности  $D_m$  и  $D_d$  в максимумах этих полос. Для определения коэффициентов поглощения  $\mathcal{E}_m$ ,  $\mathcal{E}_d$  в максимумах этих полос был построен график зависимости  $D_d / C_0^a \cdot d$  от  $D_m / C_0^a \cdot d$ , где  $d$  – толщина слоя раствора.

Как видно из Рис.1, точки, соответствующие разным температурам, ложатся на одну и ту же прямую. Это означает, что коэффициенты поглощения  $\mathcal{E}_m$  и  $\mathcal{E}_d$  полос  $\nu C=O$  мономера и димера не зависят от температуры в рабочем интервале 22–72 °С.

Экстраполяция прямой до пересечения с осями координат позволяет получить значения  $\epsilon_m=1580$  и  $\epsilon_d=1260$  л/моль·см, которые были использованы для определения  $K_d$  по формуле (2). Например, для температуры 22°C значение  $K_d=1585$  л/моль. Из графика зависимости  $\lg K_d$  от  $1/T$ , который в рабочем интервале температур представляет собой прямую линию, было найдено значение  $-\Delta H_d = 9.3$  ккал/моль.

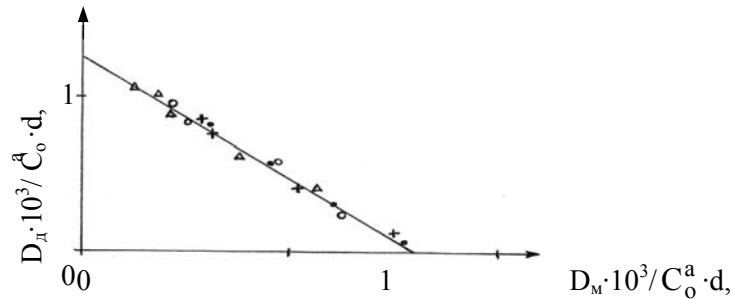


Рис.1. График зависимости  $D_d/C_0^a \cdot d$  от  $D_m/C_0^a \cdot d$  для полос  $\nu C=O$  для растворов АК в  $CCl_4$ .  $\Delta$  – 22 °С,  $\bullet$  – 38 °С,  $+$  – 55 °С,  $\circ$  – 72 °С.

Определение  $K_d$  по второму способу проводилось по полосе  $\nu_m OH$  мономеров АК. Измерения показали, что полуширина этой полосы не зависит от температуры в рабочем интервале температур и равна  $25\text{см}^{-1}$ . Поэтому измерения  $K_d$  проводились по оптической плотности  $D$  в максимуме полосы  $\nu_m OH$ . Для нахождения значений  $\epsilon$  и  $K_d$  воспользовались уравнением [4]

$$D/d = (\epsilon^2/2K_d) \cdot (C_0^a \cdot d/D) - \epsilon/2K_d \quad (3)$$

Графические изображения зависимости (3) в координатах  $D/d$  от  $C_0^a \cdot d/D$  для фиксированной температуры представляет собой прямую линию, наклон которой определяется величиной  $\epsilon^2/2K_d$ , а точка пересечения с осью абсцисс – величиной  $1/\epsilon$ . Для растворов АК в  $CCl_4$  такие графики приведены на Рис.2.

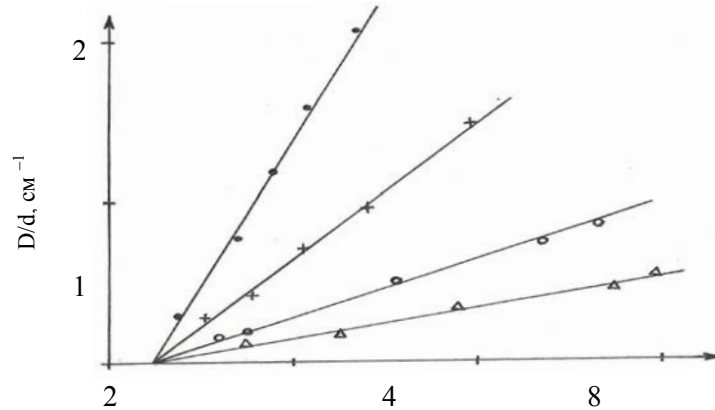


Рис.2. Графики зависимостей  $D/d$  от  $C_0^a \cdot d/D$  для растворов АК в  $CCl_4$  для полос  $\nu_m OH$ .  $\Delta$  – 22 °С,  $\bullet$  – 38 °С,  $+$  – 55 °С,  $\circ$  – 72 °С.

Из Рис. 2 видно, что прямые, соответствующие разным температурам, практически пересекаются в одной точке. Это означает, что коэффициент поглощения  $\mathcal{E}$  в максимуме полосы  $\nu_{\text{м}}\text{ОН}$  не зависит от температуры в рабочем интервале температур. Полученное таким образом значение  $\mathcal{E}$  оказалось равным 400 л/моль·см. Из графиков на Рис.2 были определены значения  $\mathcal{E}^2/2K_{\text{д}}$  для каждой рабочей температуры. По найденным значениям  $\mathcal{E}$  и  $\mathcal{E}^2/2K_{\text{д}}$  были рассчитаны величины  $K_{\text{д}}$ . Например, для температуры 22 °С значение  $K_{\text{д}}=1050$  л/моль. Из графика зависимости  $\lg K_{\text{д}}$  от  $1/T$ , которая в рабочем интервале температур представляет собой прямую линию, было найдено значение  $-\Delta H_{\text{д}} = 10.0$  ккал/моль.

Среднеквадратичная ошибка определения величины  $-\Delta H_{\text{д}}$ , оцененная по разбросу точек зависимостей  $\lg K_{\text{д}}$  от  $1/T$  составляет 0.4 ккал/моль. Эта величина является заниженной, так как не отражает погрешностей, вносимых при разделении полос и, видимо, других систематических ошибок. Несколько более объективную оценку точности найденных величин можно получить, сопоставив значения  $K_{\text{д}}$  и  $-\Delta H_{\text{д}}$ , определенных по двум использованным методикам. Из полученных данных видно, что значения  $K_{\text{д}}$  (при одной и той же температуре) отличаются ~ на 50%, а значения  $-\Delta H_{\text{д}}$  на 7% (0.7 ккал/моль). Еще более полное суждение о величине систематических ошибок можно получить из сравнения результатов работ разных авторов [1-4], применявших сходные методики при определении значения  $-\Delta H_{\text{д}}$  БК; в этих работах разброс значений  $-\Delta H_{\text{д}}$  составляет 10-17%.

Сравнение полученных значений  $-\Delta H_{\text{д}} = 9.3-10.0$  ккал/моль для АК со значениями  $-\Delta H_{\text{д}}$  для фенилантраниловой 10.6 [8], салициловой 10.4 ккал/моль [9] кислот, в которых также имеется ВВС и БК 8.3-11.0 ккал/моль [1-4], 4-Х-БК (X=CH<sub>3</sub>, F, Cl, I) 8.9, 9.2, 9.0, 9.4 [2], пентахлор – и пентафторбензойной кислот 10.4 и 8.8 ккал/моль соответственно [4], ацетилсалициловой кислоты 10.8 ккал/моль [9], в которых нет ВВС, показывает, что в пределах ошибки эксперимента (о котором говорилось выше) можно считать значения  $-\Delta H_{\text{д}}$  этих кислот практически совпадающими. Если же учесть более сильное взаимодействие мономерных молекул кислот с молекулами растворителя, чем димерных [10, 11], то отличия в значениях  $-\Delta H_{\text{д}}$  указанных кислот будут еще менее существенным.

## ВЫВОД

На основании полученных результатов можно заключить, что в АК, также как и в фенилантраниловой и салициловой кислотах, уменьшение электронодонорной способности карбонильной группы, обусловленное участием этой группы в ВВС и влиянием электронных эффектов заместителя в орто-положении, компенсируется увеличением протодонорной способности гидроксильной группы.

## Список литературы

1. 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.
2. Hanrahan E.S. Dimerization of p-substituted benzoic acids/ E.S. Hanrahan, B.D. Bruce // Spectrochim. Acta. – 1967. – Vol. 23A. – №9 – P. 2497–2503.

3. 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.
4. Жукова В.А. Димеризация бензойной кислоты и ее пентахлор – и пentaфторзамещенных / В.А. Жукова, Л.И. Тарасова, М.И. Шейх-Заде // ТЭХ. – 1978. – Т. 14. – №3. – С. 396–398.
5. Смит А. Прикладная ИК – спектроскопия./ А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
6. Шейх-Заде М.И. Исследование молекулярных форм антралиловой кислоты в разбавленных растворах в  $CCl_4$  / М.И. Шейх-Заде // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2009. – Т.22 (61). – №2. – С.207–211.
7. Смолянский А.Л. Определение энергии водородной связи изомасляной кислоты в растворах по инфракрасным спектрам / А.Л. Смолянский. // Опт. и спектр. – 1962. – Т.13. – №4. – С. 475–479.
8. Шейх-Заде М.И. Исследование димеризации фенилантралиловой кислоты по ИК спектрам поглощения / М.И. Шейх-Заде // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2007. – Т. 20 (59). – № 2. – С. 131–135.
9. Нагибина Т.И. Сравнительная характеристика протодонорной способности салициловой и ацетилсалициловой кислот / Т.И. Нагибина, А.Л. Смолянский, М.И. Шейх-Заде // ЖОХ. – 1982. – Т. 52. – №4. – С. 754–759.
10. Щепкин Д.Н. Некоторые вопросы спектроскопии водородной связи / Д.Н. Щепкин, Е.В. Шувалова // Сб. Спектроскопия взаимодействующих молекул. – Л.: ЛГУ. 1970. – С. 98–125.
11. Hilgard S. Solute-solvent interactions.VI. Formation and stabilization energy of very weak collision complexes of alcohols and carboxylic acid monomers with non-polar solvents / S. Hilgard, M. Horak, A Vystcil // Coll. Czech. Chem. Commun. – 1974. – Vol. 39. – № 11. – P. 3215–3223.

**Шейх-Заде М.И. Оцінка енергії димеризації антралилової кислоти / М.И. Шейх-Заде // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Биология, химия”. – 2010. – Т. 23 (62). – № 1. – С. 224–228.**

Одержано інфрачервоні спектри розчинів антралилової кислоти у  $CCl_4$  у області валентних коливань  $C=O$  і  $OH$  груп в інтервалі температур 22–72 °С. Одержано значення константи димеризації  $K_d$  при різних температурах. Із температурної залежності  $K_d$  знайдено значення  $-\Delta H_d$  димеризації цієї кислоти. Зроблений вивід в тім, що зменшення електронодонорної здатності карбонільної групи компенсується збільшенням протодонорної здатності гідроксильної групи.

**Ключові слова:** інфрачервоні спектри, антралилова кислота, константа димеризації, ентальпія.

**Sheikh-Zade M.I. Estimation of dimerization's energy of antronylic acid / M.I. Sheikh-Zade // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – V.23 (62). – № 1. – P. 224–228.**

Infrared spectra of antronylic acid's solutions in  $CCl_4$  in the field of valency vibrations of  $C=O$  and  $OH$  groups in the temperature interval 22–72 °C have been received. Constant of dimerization  $K_d$  value under different temperatures have been obtained. Depending on the temperature of  $K_d$  the value  $-\Delta H_d$  dimerization of this acid were found. A conclusion has been made that reduction of electronodonation capacity of carbonyl group is being compensated by the increase of protonodonation capacity of hydroxyl group.

**Key words:** infrared spectra, antronylic acid, constant of dimerization, enthalpy.

*Поступила в редакцію 18.02.2010 г.*