

УДК 539.196+543.422

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ФЕНИЛАНТРАНИЛОВАЯ КИСЛОТА- ТЕТРАГИДРОФУРАН ПО ИК СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Шейх-Заде М. И.

*ГБОУВО РК «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь,
Республика Крым, Россия
E-mail: tospcrimea@gmail.com*

Получены инфракрасные спектры растворов фенилантраниловой кислоты с тетрагидрофураном в C_2Cl_4 в области валентных колебаний ОН-группы. Определены значения константы образования (K) комплексов с межмолекулярной водородной связью этой кислоты с тетрагидрофураном в интервале температур 25–100 °С. Из температурной зависимости K найдены значения ΔH и ΔS образования указанных комплексов двумя методами: линеаризацией уравнения Вант-Гоффа логарифмированием и линеаризацией этого уравнения разложением в ряд Тейлора с последующим применением итерационного процесса.

Ключевые слова: инфракрасные спектры, фенилантраниловая кислота, тетрагидрофуран, водородная связь, термодинамические характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

Алифатические и ароматические карбоновые кислоты давно привлекают внимание исследователей как доноры протона при образовании комплексов с межмолекулярной водородной связью (МВС) $R-COOH...B-Y$ с акцепторами протона $B-Y$ [1–5 и ссылки в них]. В этих работах исследовалось влияние радикала R на протонодонорную способность ОН-группы карбоновых кислот. В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана фенилантраниловая кислота (ФАК), которая интересна тем, что в молекулах ФАК имеется внутримолекулярная водородная связь (ВВС). Наличие ВВС в ФАК установлено в работе [6] на основе анализа значений частот $\nu C=O$, νNH , νOH , а также температурой и концентрационной зависимостей интенсивностей этих полос в интервале температур 25–100 °С и концентраций $4,6 \cdot 10^{-4}$ – $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л (раствор в C_2Cl_4). В этих интервалах температур и концентраций существует мономер–димерное равновесие, причем как мономеры, так и димеры ФАК находятся в конформации с ВВС, в которой одна из неподеленных электронных пар атома кислорода $C=O$ группы образует ВВС с аминогруппой, а вторая – или остается свободной (мономеры) или участвует в МВС (димеры).

Целью данной работы являлось определение термодинамических характеристик образования комплексов с МВС ФАК–тетрагидрофуран (ТГФ) и

оценка влияния ВВС и электронных эффектов заместителя в *орто*-положении на протонодонорную способность ФАК.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ИК спектры растворов ФАК с ТГФ в C_2Cl_4 регистрировались на спектрофотометре Spekord 75 IR. Условия регистрации выбирались так, чтобы свести к минимуму искажающее влияние прибора на спектры. При регистрации спектров использовались термостатируемые кюветы с окнами из CaF_2 . Температура измерялась медь–константановой термопарой. При обработке результатов вводилась поправка на зависимость плотности раствора от температуры. Измерения проводились в интервале концентраций ФАК $4,6 \cdot 10^{-4}$ – $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л и температур 25–100 °С. Толщина слоя раствора выбиралась такой, чтобы свести к минимуму погрешность в определении оптической плотности в максимуме аналитической полосы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны ИК спектры в области ν_{NH} и ν_{OH} раствора ФАК+ТГФ в C_2Cl_4 .

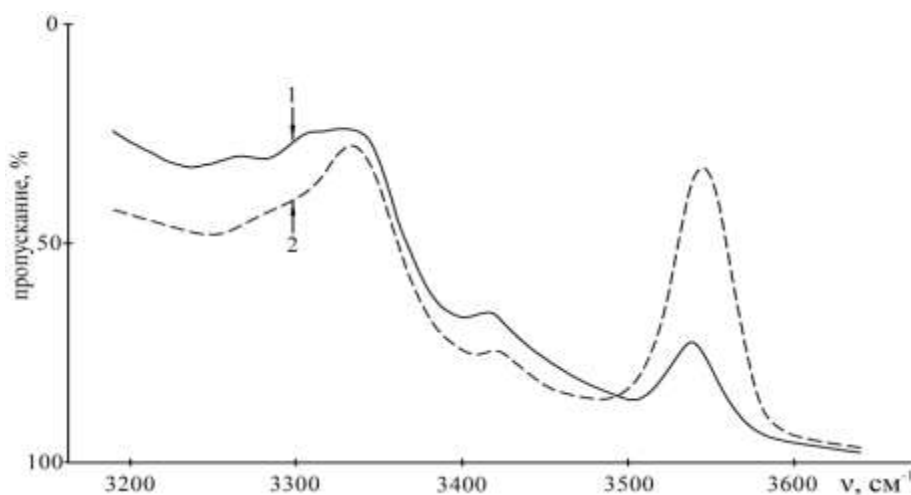


Рис. 1. ИК спектры раствора ФАК ($12,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) + ТГФ (0,13 моль/л) в C_2Cl_4 . $d=4,9$ мм. 1-25°C, 2-100°C.

Из рис. 1 можно видеть, что полоса $\nu_{OH...O}$ комплекса с МВС ФАК с ТГФ накладывается на полосу ν_{NH} 3337 см^{-1} [6], на полосу $\nu_{OH...O=C}$ димеров ФАК с центром $\sim 2950\text{ см}^{-1}$ [6] и, частично (высокочастотное крыло), на полосу ν_{OH} 3541 см^{-1} мономеров ФАК [6]. В этих условиях удобной для аналитических целей является полоса ν_{OH} 3541 см^{-1} мономеров ФАК, которая к тому же расположена в области высокой прозрачности C_2Cl_4 .

Конкурирующая реакция димеризации ФАК, от которой невозможно избавиться разбавлением раствора и повышением температуры в разумных пределах, должна учитываться при определении термодинамических характеристик комплексов ФАК с ТГФ. С учетом сказанного, константа равновесия K образования комплексов с МВС ФАК с ТГФ определялась из выражения:

$$K = (C_0^a - C^a - C_d) / C^a \cdot [C_0^b - (C_0^a - C^a - C_d)],$$

где C^a , C_d – концентрации мономеров и димеров ФАК, C_0^a , C_0^b – исходные концентрации ФАК и ТГФ соответственно. В работе [7] показано, что полуширина полосы $\nu_{\text{МОН}}$ ФАК не зависит от температуры в рабочем интервале температур. Поэтому значения C^a и C_d находились из соотношений:

$$C^a = D / \varepsilon \cdot d, \quad C_d = (D / d)^2 / (\varepsilon^2 / 2K_d)$$

с использованием коэффициента поглощения ε и оптической плотности D в максимуме полосы $\nu_{\text{МОН}}$. Значения ε и $\varepsilon^2 / 2K_d$ были определены в [7] для каждой рабочей температуры в аналогичных экспериментальных условиях. Значения K находились из нескольких опытов при различном соотношении между C_0^a и C_0^b , причем всегда соблюдалось условие $C_0^b > C_0^a$, которое позволяет свести к минимуму относительную ошибку определения K . Средние значения K при каждой рабочей температуре использовались для дальнейших расчетов.

Значения ΔH и ΔS можно найти из уравнения

$$K = A \cdot \exp(B \cdot x), \quad (1)$$

$$\text{где } A = \exp(\Delta S / R), \quad B = (-\Delta H / R), \quad x = 1/T, \quad (2)$$

определив значения параметров A и B . В формулах (2) R – универсальная газовая постоянная. Существуют различные способы нахождения параметров A и B . Чаще всего линейаризируют функцию (1) логарифмированием обеих частей

$$\ln K = \ln A + B \cdot x, \quad (3)$$

методом наименьших квадратов (МНК) находят значения параметров A и B , затем из соотношений (2) определяют значения ΔH и ΔS . Полученные таким способом для комплексов с МВС ФАК+ТГФ значения $-\Delta H$ и $-\Delta S$ составляют 6110 кал/моль и 12,7 кал/град·моль соответственно.

Следует заметить, что полученные таким способом значения параметров A и B (следовательно и значения ΔH и ΔS) могут быть не оптимальными. Связано это с тем, что линейаризованной функцией (3) мы сглаживаем не K , а ее логарифм, а это не одно и то же. Цена отклонений точек от функции в области ее больших значений от логарифмирования уменьшается относительно тех же отклонений при малых значениях функции.

Оптимальные значения параметров A и B можно определить линейаризацией функции (1) путем разложения ее в ряд Тейлора и последующего применения интерационного процесса [8]. В качестве начального приближения можно взять значения A и B , полученные с помощью логарифмирования. Расчеты ΔH и ΔS по этому способу дали для реакции образования комплексов ФАК+ТГФ значения

$-\Delta H=6350$ кал/моль, $-\Delta S=13,4$ кал/град·моль. Полученные результаты показывают, что второй способ позволяет получить значения ΔH и ΔS на 4–5 % точнее (в интервале температур 25–100 °C).

Для оценки влияния ВВС и электронных эффектов заместителя в орто-положении на протонодонорную способность ФАК можно сравнить значения ΔH для комплексов близких по строению с ФАК карбоновых кислот с фиксированным акцептором протона. Желательно при этом, чтобы значения ΔH были получены по единой методике, так как использование единой методики измерений позволяет повысить точность сравнительной характеристики значений ΔH комплексов. С этой целью сравним значения $-\Delta H$ комплексов ФАК+ТГФ 6,35 ккал/моль, полученное в данной работе, салициловой кислоты (СК)+ТГФ 6,4 ккал/моль, ацетилсалициловой кислоты (АСК)+ТГФ 5,3 ккал/моль, полученных в [5] по одинаковой методике. Из этих данных можно видеть, что значение $-\Delta H$ для комплексов с ТГФ ФАК и СК в которых имеется ВВС, больше, чем для комплексов ТГФ с АСК, в которых нет ВВС. Из этого можно заключить, что на протонодонорную способность ФАК более заметное влияние оказывает ВВС, чем электронные эффекты заместителя в орто-положении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены термодинамические характеристики образования комплексов с МВС ФАК+ТГФ.
2. Показано, что использование линеаризации функции (1) разложением в ряд Тейлора и последующее применение итерационного процесса позволяет повысить точность определения ΔH , ΔS на 4–5 % (в интервале температур 25–100 °C) по сравнению с линеаризацией логарифмированием.

Список литературы

1. Одинокоев С. Е. Энтальпия ассоциации карбоновых кислот с пиридином и диметилсульфоксидом / С. Е. Одинокоев, А. В. Иогансен // Журн. Прикл. Спектр. – 1971. – Т. 14, № 6. – С. 1076–1081.
2. Hadzi D. Hydrogen bonding in some adducts of oxygen bases with acids. Part 7. Thermodynamic study by infrared spectroscopy of the association of chloroacetic acids with some oxygen bases / D. Hadzi, J. Rajnvajn // J. Chem. Soc. Faraday Tr., I. – 1973. – Vol. 69, № 1. – P. 151–155.
3. Афанасьева А. М. Спектроскопические проявления и энергии водородных связей галоидзамещенных уксусных кислот с ацетоном / А. М. Афанасьева, И. С. Перельгин // Журн. Прикл. Спектр. – 1977. – Т. 26, № 2. – С. 306–312.
4. Денисов Г. С. Спектроскопическое исследование протонодонорной способности галогензамещенных уксусной кислоты / Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, М. И. Шейх-Заде // Журн. Прикл. Спектр. – 1982. – Т. 36, № 5. – С. 852–855.
5. Нагибина Т. И. Сравнительная характеристика протонодонорной способности салициловой и ацетилсалициловой кислот / Т. И. Нагибина, А. Л. Смолянский, М. И. Шейх-Заде // ЖОХ. – 1982. – Т. 52, № 4. – С. 754–759.
6. Шейх-Заде М. И. Спектроскопическое исследование молекулярных форм фенилантраниловой кислоты / М. И. Шейх-Заде // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Сер. «Биология, химия». – 2006. – Т. 19(58), № 4. – С. 241–244.
7. Шейх-Заде М. И. Исследование димеризации фенилантраниловой 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), № 2. – С. 131–135.
8. Самарский А. А. Численные методы / А. А. Самарский, А. В. Гулин. – М.: Наука, 1989. – С. 190–195.

DETERMINATION OF THE THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE FORMATION OF PHENYLANTHRANILIC ACID-TETRAHYDROFURAN COMPLEXES BY IR ABSORPTION SPECTRA

Sheikh-Zade M. I.

Crimean Engineering and Pedagogical University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: tospcrimea@gmail.com

Infrared spectra of solutions of phenylanthranilic acid (FAA) with tetrahydrofuran (THF) in C_2Cl_4 in the valence vibrations region of the OH group were obtained. Earlier, on the basis of an analysis of the values of the frequencies $\nu C=O$, νNH , νOH , as well as the temperature and concentration dependences of these bands intensities in the temperature range 25–100 °C and concentration of FAA $4,6 \cdot 10^{-4}$ – $1,3 \cdot 10^{-2}$ mol/l (solution in C_2Cl_4), the author it is shown that in these ranges of temperatures and concentrations there is a monomer-dimer equilibrium FAA, both monomers and FAA dimers being in conformation with an intramolecular hydrogen bond. The competitive dimerization reaction of FAA was taken into account in determining the K constant for the formation of complexes with intermolecular hydrogen bond FAA with THF. The values of K were obtained in the temperature range 25–100 °C. From the temperature dependence of K, the values of ΔH and ΔS for the formation of FAA with THF complexes were found by two methods: linearization of the Van't Hoff equation by logarithmization and linearization of this equation by Taylor expansion with the subsequent application of the iterative process. It is shown that the second method allows us to determine the values of ΔH , ΔS by 4–5 % more accurately (in the temperature range 25–100 °C).

Keywords: infrared spectra, phenylanthranilic acid, tetrahydrofuran, hydrogen bond, thermodynamic characteristics

References

1. Odinkov S. E., Iogansen A. V., Association enthalpy of carboxylic acids with pyridine and dimethylsulfoxide, *Zhurn. Prikl. Spekt.*, **14**(6), 1076(1971). (in Russ.).
2. Hadzi D., Rajnvajn J., Hydrogen bonding in some adducts of oxygen bases with acids. Path 7. Thermodynamic study by infrared spectroscopy of the association of chloroacetic acids with some oxygen bases, *J. Chem Soc. Faraday Tr., I.*, **69**(1), 151(1973).
3. Afanasyeva A. M., Perelygin I. S., Spectroscopic manifestations and hydrogen bonding energy halogensubstituted acetic acids with acetone, *Zhurn. Prikl. Spekt.*, **26**(2), 306(1977). (in Russ.).
4. Denisov G. S., Smolyansky A. L., Sheikh-Zade M. I., Spectroscopic studies protonodonation capacity of halogensubstituted of acetic acid, *Zhurn. Prikl. Spekt.*, **36**(5), 852(1982). (in Russ.).
5. Nagibina T. I., Smolyansky A. L., Sheikh-Zade M. I., Comparative characteristics protonodonation capacity salicylic and acetylsalicylic acids, *Zhurn. ObsheyKhim.*, **52**(4), 754(1982). (in Russ.).
6. Sheikh-Zade M. I., Spectroscopic studies of molecular forms of phenylanthranilic acid, *Sci. Not. Taurida V. I. Vernadsky Nat. Univ., ser. Biol. Chem.*, **19**(4), 241(2006). (in Russ.).
7. Sheikh-Zade M. I., Studies of dimerization of phenylanthranilic acid by IR absorption spectra, *Sci. Not. Taurida V. I. Vernadsky Nat. Univ., ser. Biol. Chem.*, **20**(2), 131 (2007). (in Russ.).
8. Samarskii A. A., Goolin A. V., *Numerical methods*, p. 190. (Nauka, Moscow, 1989). (in Russ.).