

УДК 539.196+543.422

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНОДОНОРНОЙ СПОСОБНОСТИ ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ИК СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Шейх-Заде М.И.

Получены инфракрасные спектры растворов фенилантраниловой кислоты с акцепторами протона в C_2Cl_4 в области валентных колебаний ОН-группы в интервале температур 25–100 °С. Получены значения константы образования комплексов фенилантраниловой кислоты с акцепторами протона. Из температурной зависимости K найдены значения $-\Delta H$ и $-\Delta S$ образования комплексов этой кислоты с акцепторами протона. Сделан вывод о том, что на протонодонорную способность фенилантраниловой кислоты доминирующее влияние оказывает внутримолекулярная водородная связь, а электронные эффекты заместителя в *орто*-положении играют второстепенную роль.

Ключевые слова: инфракрасные спектры, фенилантраниловая кислота, акцепторы протона, энтальпия.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию протонодонорной способности алифатических и ароматических карбоновых кислот, понимаемой как способность молекул $RCOOH$ к образованию комплексов с межмолекулярной водородной связью $RCOOH \dots B-Y$, посвящен ряд работ [1 – 6]. В этих работах исследовалось влияние строения радикала R на протонодонорную способность карбоксильной группы. Целью настоящей работы является изучение влияния внутримолекулярной водородной связи и электронных эффектов заместителя в *орто*-положении на протонодонорную способность фенилантраниловой кислоты (ФАК). Наличие внутримолекулярной водородной связи в ФАК показано в работе [7] на основе анализа значений частот полос $\nu C=O$, νNH , νOH , а также температурной 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 внутримолекулярной водородной связью. Самоассоциация ФАК осложняет как спектральную картину, так и равновесия в растворе и должна учитываться при определении термодинамических характеристик комплексов ФАК с акцепторами протона.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ИК спектры растворов ФАК с акцепторами протона в C_2Cl_4 регистрировались на спектрофотометре Specord 75-IR. Условия регистрации выбирались такими,

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 с точностью $0,5^\circ\text{C}$. 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°C . Толщина слоя раствора выбиралась такой, чтобы свести к минимуму погрешность в определении оптической плотности в максимуме аналитической полосы. Растворитель C_2Cl_4 осушался с помощью цеолита марки NaA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 показаны ИК спектры в области νNH и νOH раствора ФАК + метилэтилкетон (МЭК) в C_2Cl_4 .

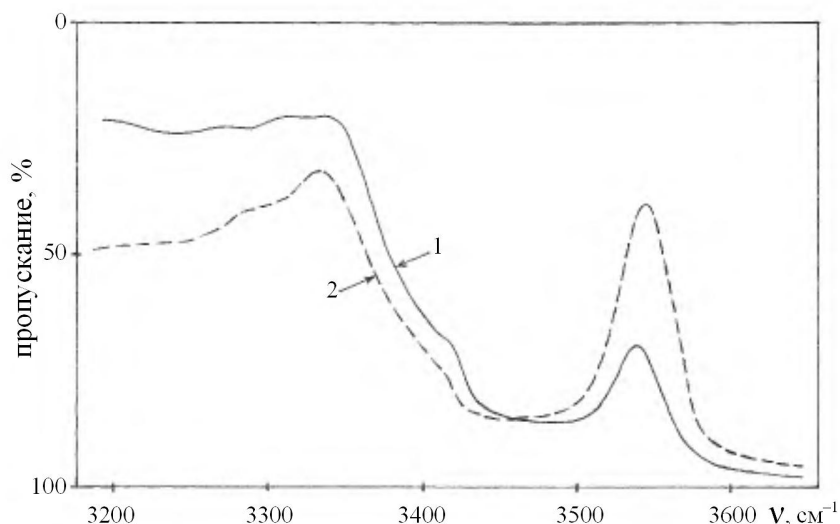


Рис.1. ИК спектры раствора ФАК ($14,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) + МЭК (0,3 моль/л) в C_2Cl_4 . $d = 4,9$ мм. 1 – 25°C , 2 – 100°C .

Как видно из рис. 1, полоса $\nu\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ комплекса с межмолекулярной водородной связью ФАК с МЭК накладывается на полосу νNH 3337 cm^{-1} [7], полосу $\nu\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ димеров ФАК с центром $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ [7] и, частично (высокочастотное крыло), полосу $\nu_{\text{M}}\text{OH}$ 3541 cm^{-1} [7] мономеров ФАК. В этих условиях удобной для аналитических целей является полоса $\nu_{\text{M}}\text{OH}$ 3541 cm^{-1} мономеров ФАК, которая к тому же расположена в области высокой прозрачности C_2Cl_4 .

Константа равновесия K образования комплексов с межмолекулярной водородной связью ФАК с акцепторами протона 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 акцептора протона соответственно. Так как полуширина полосы $\nu_{\text{M}}\text{OH}$ не зависит от температуры в рабочем интервале температур [8], то значения C^a и C_d находились из соотношений

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

где ε , D – коэффициент поглощения и оптическая плотность в максимуме полосы $\nu_{\text{M}}\text{OH}$. Значения $\varepsilon^2 / 2K_d$ были определены в [8] для каждой рабочей температуры в аналогичных экспериментальных условиях. Значения K определялись из нескольких опытов при различном соотношении между C_0^a и C_0^b . В работе всегда соблюдалось условие $C_0^b > C_0^a$, которое позволяет свести к минимуму относительную ошибку измерения K и избежать образования комплексов более сложного состава, чем 1:1 [9]. Средние значения K при каждой рабочей температуре использовались для построения графиков зависимостей $\lg K$ от $1/T$, рис.2.

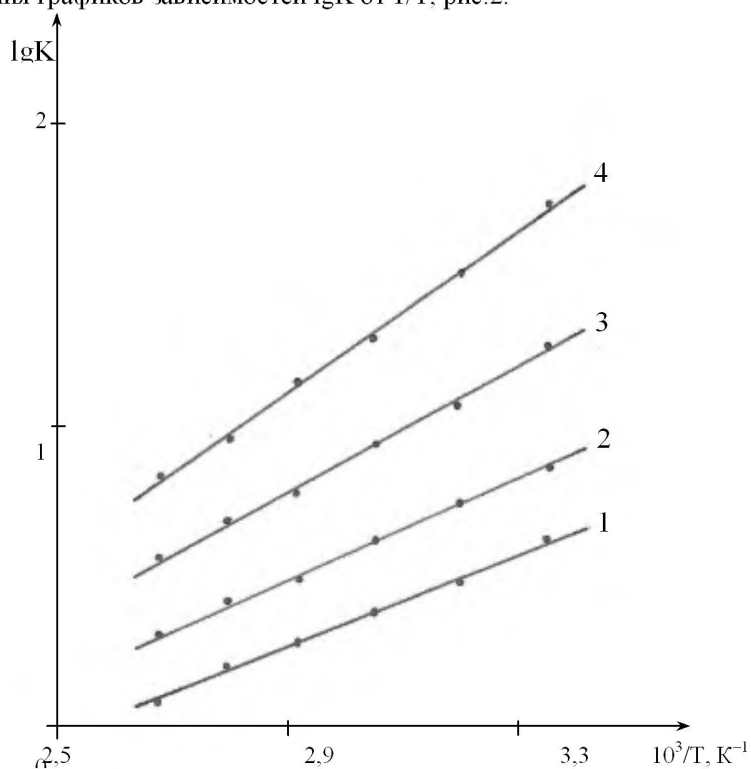


Рис.2. Зависимости $\lg K$ от $1/T$ для комплексов ФАК с ацетонитрилом (1), этилацетатом (2), МЭК (3), тетрагидрофураном (4).

Из этих графиков были определены значения изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS при образовании комплексов ФАК с акцепторами протона, в качестве которых были выбраны ацетонитрил, этилацетат, МЭК, тетрагидрофуран. Полученные для каждой системы средние значения K при 25°C , значения $-\Delta H$ и $-\Delta S$ приведены в таблице 1.

Таблица 1.
Значения K при 25°C , $-\Delta H$ и $-\Delta S$ образования комплексов ФАК с акцепторами протона в растворе в C_2Cl_4

Акцептор протона	K , л/моль	$-\Delta H$, ккал/моль	$-\Delta S$, кал/град·моль
Ацетонитрил	4,1	3,4	8,7
Этилацетат	7,4	3,9	9,1
Метилэтилкетон	18	4,8	10,4
Тetraгидрофуран	53	6,1	12,6

Сравнение значений K и $-\Delta H$ комплексов ФАК с данным акцептором протона и комплексов салициловой и ацетилсалициловой кислот с тем же акцептором протона, полученных в [10] по одинаковой методике, показывает, что значения K и $-\Delta H$ возрастают в ряду ацетилсалициловая – фенилантраниловая – салициловая кислоты. Это свидетельствует о том, что протонодонорная способность этих кислот увеличивается в указанном ряду. В то же время, термодинамические характеристики образования комплексов ацетилсалициловой и бензойной кислот с теми же акцепторами протона имеют близкие значения [5]. Эти данные свидетельствуют о том, что электронные эффекты заместителей в *орто*-положении играют менее значительную роль в изменении протонодонорной способности исследованных ароматических карбоновых кислот, чем внутримолекулярная водородная связь.

ВЫВОДЫ

На протонодонорную способность ФАК доминирующее влияние оказывает наличие внутримолекулярной водородной связи, а электронные эффекты заместителя в *орто*-положении играют второстепенную роль.

Список литературы

1. Гусакова Г.В., Денисов Г.С., Смолянский А.Л. Спектроскопическое исследование взаимодействия изомасляной кислоты с пиридином и диоксаном // Журн. прикл. спектр. – 1971. – Т. 14. – № 5. – С. 860 - 866.
2. Одиноков С.Е., Иогансен А.В. Энтальпия ассоциации карбоновых кислот с пиридином и диметилсульфоксидом // Журн. прикл. спектр. – 1971. – Т. 14. – № 6. – С. 1076 - 1081.
3. Hadzi D., Rajnvajn J. 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 // J. Chem. Soc. Faraday I. – 1973. – V. 69. – № 1. – P. 151 - 155.

4. Афанасьева А.М., Перельгин И.С. Спектроскопические проявления и энергии водородных связей галоидзамещенных уксусных кислот с ацетоном // Журн.прикл.спект.-1977.- Т. 26.-№ 2.- С. 306 - 312.
5. Денисов Г.С., Шейх-Заде М.И. Сравнительная характеристика протонодонорной способности бензойной кислоты и ее пентахлор- и пентафторзамещенных // Теор. и exper.хим.-1978.-Т. 14. - № 3.- С. 398 - 4 01.
6. Денисов Г.С., Смолянский А.Л., Шейх-Заде М.И. Спектроскопическое исследование протонодонорной способности галогензамещенных уксусной кислоты // Журн.прикл.спект.-1982.- Т. 36. -№ 5.- С. 852 - 855.
7. Шейх-Заде М.И. Спектроскопическое исследование молекулярных форм фенилантраниловой кислоты // Ученые записки Таврического национального университета. Сер. «Биология, химия». - 2006. - Т.19(58). - № 4. - С. 241 - 244.
8. Шейх-Заде М.И. Исследование димеризации фенилантраниловой кислоты по ИК спектрам поглощения // Ученые записки Таврического национального университета. Сер. «Биология, химия». - 2007. - в печати.
9. Шрайбер В.М. Спектроскопическое исследование сильной водородной связи и межмолекулярного перехода протона в растворах: дис. ... канд.физ.-мат.н. 01.04.05. - Л. -1975. - 212 с.
10. Нагибина Т.И., Смолянский А.Л., Шейх-Заде М.И. Сравнительная характеристика протонодонорной способности салициловой и ацетилсалициловой кислот // ЖОХ. - 1982. - Т. 52. - № 4. - С. 754 - 759.

Шейх-Заде М.И. Дослідження протонодонорної здатності фенілантранилової кислоти за ІЧ спектрами поглинання // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія «Біологія, хімія». - 2007. - Т. 20(59). - № 4. - С. 167-171.

Отримані інфрачервоні спектри розчинів фенілантранилової кислоти з акцепторами протону у C_2Cl_4 в галузі валентних коливань ОН-групи в інтервалі температур 25–100 °С. Отримані значення константи утворення комплексів фенілантранилової кислоти з акцепторами протону. З температурної залежності К знайдені значення $-\Delta H$ і $-\Delta S$ утворення комплексів цієї кислоти з акцепторами протону. Зроблено висновок про те, що на протонодонорну здатність фенілантранилової кислоти домінуючий вплив оказує внутрішньо молекулярний водневий зв'язок, а електронні ефекти замісника в *ortho*-положенні грають другорядну роль.

Ключові слова: інфрачервоні спектри, фенілантранилова кислота, акцептори протона, ентальпія.

Sheikh-Zade M.I. Research on phenylantranilyc acid's protonodonation capacity by IR absorption spectra // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im.V.I. Vernadskogo. Series "Biology, chemistry" - 2007. - V.20(59). - № 4. - P. 167-171.

Infrared spectra solutions of phenylantranilyc acid with some proton acceptors in C_2Cl_4 in the field of valency vibration of OH-group in the temperature interval 25–100 °C have been received. Constants of the complex formation phenylantranilyc acid with proton acceptors have been obtained. Depending on the temperature of K the values of $-\Delta H$ and $-\Delta S$ complex formation of this acid with proton acceptors were found. A conclusion has been made that intramolecular hydrogen bond exerts dominant influence on phenylantranilyc acid's protonodonation capacity, but electronic effects of the substitute in *ortho*-position play a secondary role.

Keywords: infrared spectra, phenylantranilyc acid, proton acceptors, enthalpy.

Поступила в редакцію 05.10.2007 г.