

УДК 539.193

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ЦИС-ТРАНС-ПЕРЕХОДА В 2-НИТРОФЕНОЛЕ

Валиев Э.В., Шейх-Заде М.И.

РВУЗ «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь, Украина
E-mail: envvaliev@rambler.ru

Изучены ИК спектры растворов 2-нитрофенола и комплексов 2-нитрофенола с акцепторами протона в CCl_4 в области валентных колебаний OH- и NO_2 - групп в интервале температур 22–72°C. Получены значения изменения энтальпии при образовании комплексов с межмолекулярной водородной связью в *транс*-форме 2-нитрофенола, изменения энтальпии при переходе от *цис*-формы 2-нитрофенола к комплексу с межмолекулярной водородной связью. Сделана оценка энергии *цис-транс*-перехода в 2-нитрофеноле.

Ключевые слова: 2-нитрофенол, ИК спектры, *цис*- форма, *транс*- форма, энтальпия, энергия.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования различными методами конформаций молекул и энергетики конформационных переходов ведутся давно. Обзор таких работ можно найти, например, в [1]. Однако недостаточно изученной остается энергетика конформационных переходов в молекулах с сильной внутримолекулярной водородной связью (ВВС). Прямое определение разности энергетических уровней, соответствующих конфигурациям без ВВС (*транс*-форма) и с ВВС (*цис*-форма), под которой будем понимать энергию *цис-транс*-перехода (ЦТП), требует измерения в некотором температурном интервале абсолютной или относительной заселенностей *транс*- и *цис*-форм. Такие измерения можно провести по ИК спектрам поглощения. Прямые измерения энергии ЦТП по ИК спектрам поглощения предполагают наличие в ИК спектре одновременно полос *цис*- и *транс*-форм. Однако в случае веществ с сильной ВВС в ИК спектре наблюдается только полоса *цис*-формы, полюсу же *транс*-формы не удается наблюдать ни в обычных, ни в экстремальных (высокая температура) условиях. Примером такого вещества является 2-нитрофенол (2-НФ), которой выбран нами в качестве объекта исследования. В наших экспериментах нагревание раствора 2-НФ в CCl_4 до 75°C не приводило к появлению в ИК спектре полосы *транс*-формы. В работе [2] проводилось исследование ИК спектра 2-НФ в широком интервале температур и было показано, что даже при температурах ~ 200°C, близких к температуре разложения 2-НФ, не удается наблюдать полосу *транс*-формы.

Из сказанного следует, что прямое измерение энергии ЦТП в 2-НФ по ИК спектрам поглощения не представляется возможным. Поэтому целью данной работы являлась оценка энергии ЦТП в 2-НФ по ИК спектрам поглощения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ИК спектры растворов 2-НФ в CCl_4 регистрировались на спектрофотометре UR-20. Спектральная ширина щели, скорость сканирования, постоянная времени приемно-регистрирующей системы выбирались такими, чтобы свести к минимуму искажающее влияние прибора на спектры. Концентрация 2-НФ варьировалась в интервале 0,3-0,4 моль/л. В качестве акцепторов протона использовались 2,4,6-коллидин и гексаметилфосфотриамид (ГМФТА), концентрация которых составляла 0,7 - 2,5 моль/л. Спектры снимались в термостатируемых кюветах с окнами из CaF_2 в интервале температур 22 – 72°C. Кюветы помещались в цилиндрические электрические печи длиной 10 см, что обеспечивало достаточную равномерность температуры по длине кюветы. Температура измерялась медь-константановой термопарой с точностью 0,5°C. 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 [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Идея метода оценки энергии ЦТП в 2-НФ основана на том экспериментальном факте, что при добавлении достаточно сильного акцептора протона в раствор соединения с ВВС в инертном растворителе происходит разрыв ВВС и образование комплексов с межмолекулярной водородной связью (МВС), в которых донор протона находится в *транс*-форме. При этом, как можно судить из ИК спектров, образование комплекса с МВС приводит к понижению энергетического уровня *транс*-конфигурации, равновесие между *цис*- и *транс*- формами (в комплексе с МВС) смещается в сторону *транс*-формы, так что концентрации двух конформеров могут стать соизмеримыми. Схематически это показано на Рис. 1 на примере 2-НФ и акцептора протона В-У.

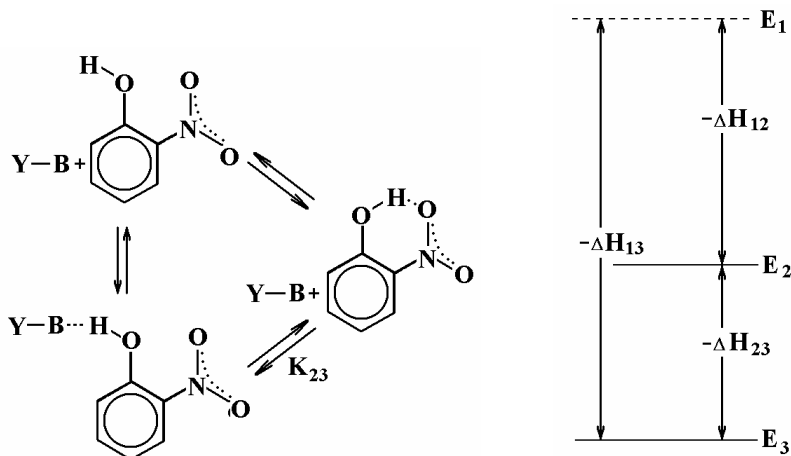


Рис.1. Схема равновесий ВВС \rightleftharpoons МВС в системе 2-НФ + акцептор протона и энергетические уровни 2-НФ в этих равновесиях.

Уровень энергии E_1 показан пунктиром, так как в ИК спектре 2-НФ не удается наблюдать полос, соответствующих *транс*-форме свободных молекул. На приведенной схеме $-\Delta H_{13}$ – изменение энтальпии при образовании комплексов с МВС в *транс*-форме 2-НФ (энергия МВС); $-\Delta H_{12}$ – изменение энтальпии при ЦТП (энергия ЦТП); $-\Delta H_{23}$ – изменение энтальпии при переходе от *цис*-формы 2-НФ к комплексу с МВС. Если известны $-\Delta H_{13}$ и $-\Delta H_{23}$, то значение $-\Delta H_{12}$ определяется как их разность.

Значения $-\Delta H_{23}$ определялись по температурной зависимости константы равновесия K_{23} :

$$K_{23} = \frac{C_0^a - C^a}{C^a - [C_0^a - (C_0^b - C^a)]},$$

где C_0^a , C_0^b – исходные концентрации 2-НФ и акцептора протона, C^a – концентрация молекул 2-НФ в *цис*-форме. Для определения K_{23} достаточно измерить C^a по той или иной полосе *цис*-формы 2-НФ.

На Рис. 2 показан спектр раствора 2-НФ и системы 2-НФ + ГМФТА в CCl_4 в области $1300-3700\text{ см}^{-1}$.

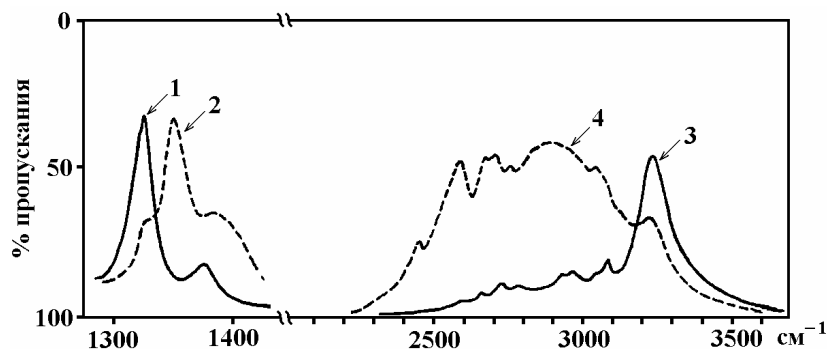


Рис. 2. 2-НФ в CCl_4 (1,3) и 2-НФ + ГМФТА в CCl_4 (2,4). $C_0^a = 0,292$ (1,3); $0,321$ (2) и $0,395$ моль/л (4). $C_0^b = 2,380$ (2) и $0,699$ моль/л (4). $l = 40$ (1), 50 (2), 177 (3) и 107 мкм (4). Температура = 22°C .

Из Рис. 2 видно, что полоса $\nu_m \text{OH} \approx 3250\text{ см}^{-1}$ свободных молекул 2-НФ в *цис*-форме имеет большую ширину, отчетливую структуру и на нее накладывается полоса νOH комплекса с МВС, так что разделение этих полос не может быть проведено с достаточной точностью. Поэтому полоса $\nu_m \text{OH}$ не может быть использована в качестве аналитической полосы и определение величины $-\Delta H_{23}$ целесообразнее вести по полосе $\nu_s \text{NO}_2$ 1327 см^{-1} , которая принадлежит симметричным колебаниям нитрогруппы, включенной в ВВС с гидроксильной группой. При добавлении в раствор 2-НФ в CCl_4 сильного акцептора протона, например, ГМФТА, происходит образование комплексов с МВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{P}$, что сопровождается разрывом ВВС. При этом интенсивность полосы 1327 см^{-1} уменьшается и в спектре (рис.2) появляется интенсивная полоса 1343 см^{-1} , которая, очевидно, принадлежит симметричным колебаниям $\nu_s \text{NO}_2$ свободной нитрогруппы комплекса с МВС. При повышении температуры раствора интенсивность полос комплекса с МВС уменьшается, а интенсивность полос *цис*-формы 2-НФ

увеличивается. Это означает, что энергетический уровень комплекса с МВС находится ниже уровня, соответствующего *цис*-форме 2-НФ (рис. 1).

Измерения в рабочем интервале температур показали, что полуширина полосы 1327 см^{-1} не зависит от температуры, а коэффициент поглощения уменьшается с ростом температуры. Поэтому измерения ϵ^a проводились по оптической плотности в максимуме этой полосы с учетом температурной зависимости коэффициента поглощения. Значения $-\Delta H_{23}$, полученные из графиков зависимостей $\lg K_{23}$ от $1/T$, приведены в таблице.

Таблица.

**Спектроскопические и термодинамические характеристики системы
2-НФ+акцептор протона**

Донор протона	Акцептор протона	$\Gamma \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Delta H_{13}$	$-\Delta H_{23}$	$-\Delta H_{12}$
			ккал/моль		
2-НФ	коллидин	5,52	8,6	2,0	6,6
2-НФ	ГМФТА	7,19	10,3	3,4	6,9

Величину $-\Delta H_{13}$ измерить прямым путем не удастся. Для ее оценки можно воспользоваться корреляционными соотношениями между энергией МВС и спектральными характеристиками комплекса с МВС – изменением интенсивности или сдвигом частоты полосы ν ОН в ИК спектре. В данном случае использование сдвига частоты полосы ν ОН не представляется перспективным, так как из-за достаточно сильной МВС полоса комплекса становится несимметричной, структурированной и точность измерения сдвига частоты может стать невысокой. Поэтому нами использовано корреляционное соотношение между изменением энтальпии и изменением интенсивности полосы ν ОН в ИК спектре, установленном в [4] для широкого круга соединений: $-\Delta H = 5,3 \cdot (\sqrt{\Gamma} - \sqrt{\Gamma_0})$ где

$$\Gamma = (c \cdot l)^{-1} \cdot \int \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \cdot d(\ln \nu)$$

для полосы комплекса с МВС, Γ_0 – то же для полосы

транс-формы свободных молекул 2-НФ, ϵ – концентрация молекул соответствующей формы 2-НФ. Вместо значения Γ_0 полосы *транс*-формы 2-НФ, который в условиях нашего эксперимента невозможно измерить, использовались средние значения Γ_0 3-нитро- и 4-нитро-фенолов, приведенных в [5]. Такой произвол в выборе величины Γ_0 приводит к дополнительной ошибке в оценке величины $-\Delta H_{13}$. О порядке величины этой ошибки можно получить представление, используя по отдельности значения Γ_0 для 3-нитро- и 4-нитро-фенолов. Оцененная таким образом дополнительная ошибка для комплексов 2-НФ с коллидином и ГМФТА составляет 0,1 ккал/моль. При расчете значений Γ учитывалось, что часть 2-НФ остается в *цис*-форме. Полученные таким образом значения Γ и $-\Delta H_{13}$ приведены в Таблице. В этой же таблице приведены полученные значения $-\Delta H_{12}$.

Как видно из Таблицы, значения $-\Delta H_{12}$ для 2-НФ, полученные для двух акцепторов протона находятся в удовлетворительном соответствии между собой. В

работе [6] методом газо-жидкостной хроматографии для энергии ЦТП в 2-НФ было получено значение 8 ± 1 ккал/моль.

Использованный нами метод может быть полезен для оценки энергии ЦТП в соединениях с ВВС средней силы, для которых удастся подобрать несколько акцепторов протона достаточной силы, чтобы можно было наблюдать равновесие между ВВС и МВС.

ВЫВОД

На основании проведенного исследования можно заключить, что энергия *цис-транс*- перехода в 2-нитрофеноле составляет $\approx 6,6-6,9$ ккал/моль.

Список литературы

1. Дашевский В.Г. Конформации органических молекул / В.Г. Дашевский. – М.:Химия, 1975.– 432 с.
2. Румынская И.Г. Влияние температуры и молекулярного окружения на спектральные характеристики и переход протона в некоторых соединениях с внутримолекулярной водородной связью: дисс.... канд. физ-мат. Наук / И.Г. Румынская. – Л., 1982.
3. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328с.
4. Иогансен А.В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи / А.В. Иогансен // Водородная связь. – М.: Наука, 1981. – С. 112–155.
5. Салимов М.А. Расчет некоторых молекулярных констант у производных фенола / А.М. Салимов, Н.П. Курносова // Научн. Труды Московского лесотехнического института. – 1974. – Вып. 64. – С. 197–202.
6. Скворцов И.М. Метод определения энергии внутримолекулярных водородных связей посредством газо-жидкостной хроматографии / И.М. Скворцов, С.А. Колесников // ЖФХ. – 1973. – Т. 47. – № 4. – С. 785–790.

Валієв Е.В. Оцінка енергії *цис- транс*- переходу в 2-нітрофенолі / Е.В. Валієв, М.І. Шейз-Заде // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 2. – С. 347-351.

Вивчено ІЧ спектри розчинів і комплексів 2-нітрофенолу з акцепторами протонів у CCl_4 в галузі валентних коливань ОН- і NO_2 - груп в інтервалі температур 22-72°C. Отримано значення змінення ентальпії при утворенні комплексів з міжмолекулярним водневим зв'язком в *транс*- формі 2-нітрофенолу, змінення ентальпії при переході від *цис*- форми 2-нітрофенолу до комплексу з міжмолекулярним водневим зв'язком. Зроблено оцінку енергії *цис- транс*- переходу в 2-нітрофенолі.

Ключові слова: 2-нітрофенол, ІЧ спектри, *цис*- форма, *транс*- форма, ентальпія, енергія.

Valiev E.V. Estimation of *cis- trans*- transition energy in 2-nitrophenol / E.V. Valiev, M.I. Sheikh-Zade // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 2. – P. 347-351.

IR spectra of 2-nitrophenol and H-complexes of 2-nitrophenol with proton acceptor in CCl_4 solutions in the region of valence vibrations of OH- and NO_2 - groups in the temperature range 22-72°C have been received. The changes of enthalpy under the formation of H-complexes with intermolecular hydrogen bond in the *trans*- form of 2-nitrophenol, the changes of enthalpy in the transforming from the *cis*- forms of 2-nitrophenol to the H-complex with intermolecular hydrogen bond have been received. The estimation of *cis-trans*- transition energy in 2-nitrophenol has been made.

Keywords: 2-nitrophenol, IR spectra, *cis*- form, *trans*- form, enthalpy, energy.

Поступила в редакцію 10.06.2011 г.