

УДК 539.194+543.422

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЕ ПО ИК СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Шейх-Заде М. И.

Пировиноградная кислота (ПВК) является одним из важных соединений, играющих большую роль в жизнедеятельности биологических систем. Исследованию различных характеристик ПВК посвящен ряд работ. В работах [1-3] из анализа микроволновых спектров ПВК и его изотопозамещенных аналогов сделан вывод о структуре молекул ПВК и получены геометрические параметры этих молекул. В работе [4] из анализа ИК спектров в области $\nu\text{C}=\text{O}$ сделан вывод, что в разбавленных растворах в CCl_4 при температуре 25°C ПВК существует в виде циклических димеров, мономеров с внутримолекулярной водородной связью (ВВС) и мономеров без ВВС. В [1-4] отмечается, что карбонильные группы ПВК находятся в транс-конфигурации по отношению друг к другу.

Целью данной работы являлось определение интервала концентраций и температур, в которых ПВК существует только в виде мономерных молекул, потенциальной функции внутреннего вращения ОН-группы и оценка энергии ВВС в ПВК. Для решения этих задач были получены ИК спектры растворов ПВК в области валентных νOH и крутильных τOH колебаний гидроксильной группы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан ИК спектр раствора ПВК в C_2Cl_4 в области νOH .

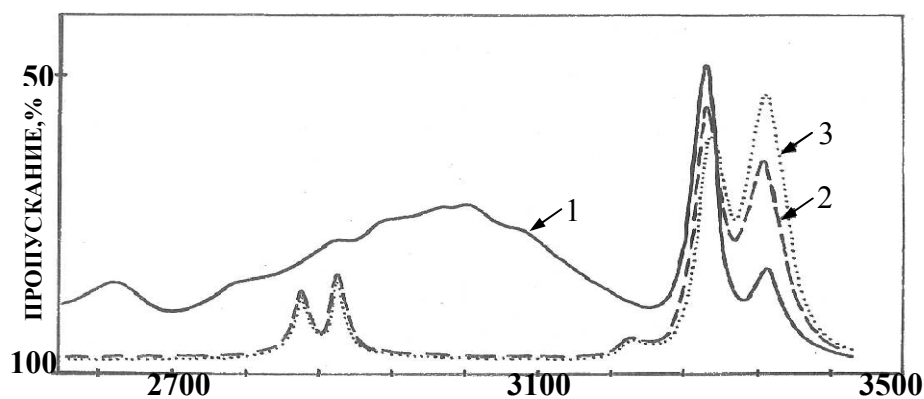
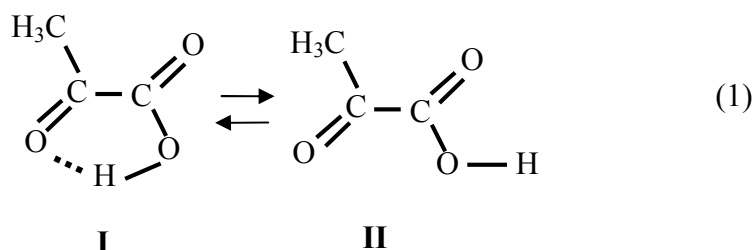


Рис. 1. ИК-спектр раствора ПВК в C_2Cl_4 . 1 – 25°C , 2 – 85°C , 3 – 115°C .

Из рис. 1 видно, что в области νOH наблюдаются широкая интенсивная полоса с центром $\sim 3050 \text{ см}^{-1}$ и две полосы с частотами в максимумах 3436 и 3517 см^{-1} . Как разбавление раствора, так и увеличение его температуры приводит к уменьшению интенсивностей полос 3050 , 3436 см^{-1} и увеличению интенсивности полосы 3517 см^{-1} . Из анализа изменения интенсивностей этих полос при изменении концентрации раствора и его температуры сделан вывод, что полосы 3050 , 3436 , 3517 см^{-1} принадлежат соответственно циклическим димерам, мономерам с ВВС (структура I) и мономерам без ВВС (структура II) ПВК. В разбавленных растворах ($C \sim 0,001$ - $0,07$ моль/л) и температурах 85°C и выше, полоса с центром при 3050 см^{-1} в спектре не наблюдается. Это свидетельствует о том, что при этих условиях циклические димеры ПВК в растворе отсутствуют, а мономеры ПВК находятся между собой в равновесии:



Наличие в растворе при указанных выше условиях только равновесия (1) позволяет измерить изменение энтальпии $-\Delta H$ реакции (1), которую можно считать равной энергии ВВС. Величина $-\Delta H$ находилась по методике, изложенной в работе [5] из графика зависимости $\ln D_1/D_2$ от $1/T$, определяемой выражением:

$$\ln D_1/D_2 = -\Delta H/RT + (\Delta S/R - \ln \varepsilon_2/\varepsilon_1),$$

где D_1 , D_2 , ε_1 , ε_2 – соответственно оптические плотности и коэффициенты поглощения в максимуме полос 3436 см^{-1} и 3517 см^{-1} . При обработке результатов измерений вводилась поправка на зависимость плотности раствора от температуры. Полученное таким образом значение $-\Delta H$ оказалось равным $3,3 \pm 0,4$ ккал/моль. Ошибка измерения $-\Delta H \sim 12\%$ обусловлена, помимо обычных для спектрофотометрического метода факторов [6], еще и необходимостью работы в небольшом интервале температур ($85 - 115^\circ\text{C}$). Нижний и верхний пределы этого интервала ограничены соответственно необходимостью исключения димеров ПВК в растворе и температурой кипения C_2Cl_4 .

Энергию ВВС в ПВК можно оценить и другим способом, если известно аналитическое выражение для потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ) ОН-группы ПВК. Для определения ПФВВ необходимо отождествить полосы крутильных колебаний τOH и измерить их частоты. Известно [7], что полосы τOH карбоновых кислот находятся около 600 см^{-1} . При образовании межмолекулярной водородной связи и ВВС эти полосы смещаются к высоким частотам. Нами были получены спектры поглощения растворов ПВК в *n*-октане, циклогексане, CCl_4 , C_2Cl_4 в области 400 - 700 см^{-1} . Для отождествления полос τOH

были получены также спектры дейтерированного по гидроксилу аналога ПВК (ПВК-OD). На рис.2 приведен спектр раствора ПВК и ПВК-OD в н-октане.

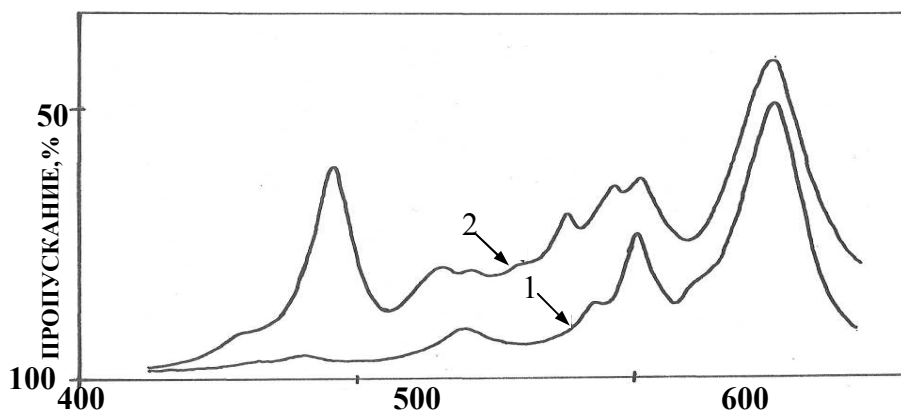


Рис. 2. ИК-спектр раствора ПВК (1) и ПВК-OD (2) в н-октане.

Из рис. 2 видно, что в спектре ПВК наблюдаются две интенсивные полосы с частотами в максимуме 649 и 601 см^{-1} , которые в спектре ПВК-OD смещаются к низким частотам (489 и 457 см^{-1} соответственно). Отношение частот $649/489 = 1,33$, $601/457 = 1,31$. Полученные данные позволили отождествить полосы крутильных колебаний гидроксильной группы и измерить их частоты, которые оказались равными $\tau_1 = 649$ см^{-1} , $\tau_2 = 601$ см^{-1} для ПВК и $\tau_1 = 489$ см^{-1} , $\tau_2 = 457$ см^{-1} для ПВК-OD. Индексы 1 и 2 относятся к структурам I и II соответственно. Для растворов в C_2Cl_4 значения $\tau_1 = 650$ см^{-1} , $\tau_2 = 603$ см^{-1} для ПВК и $\tau_1 = 489$ см^{-1} , $\tau_2 = 461$ см^{-1} для ПВК-OD. Эти значения (для раствора в C_2Cl_4) и были использованы при расчете ПФВВ, которую искали в виде

$$V(\alpha) = 0,5 V_1 (1 - \cos\alpha) + 0,5 V_2 (1 - \cos 2\alpha), \quad (2)$$

где α - угол внутреннего вращения. Для нахождения численных значений V_1 , V_2 использована итерационная процедура Ньютона [8]. Необходимые для этого расчетные значения τ_1^p , τ_2^p находились по методике, изложенной в работе [9]. Приведенные вращательные постоянные F_1 , F_2 рассчитывались на основании геометрической структуры молекул ПВК, полученной в работе [3] и оказались равными: $F_1 = 19,52$ см^{-1} , $F_2 = 19,18$ см^{-1} для ПВК и $F_1 = 10,24$ см^{-1} , $F_2 = 10,39$ см^{-1} для ПВК-OD. Рассчитанные таким образом значения параметров V_1 , V_2 ПФВВ имеют значения $V_1 = 1300$ см^{-1} , $V_2 = 5400$ см^{-1} для ПВК и $V_1 = 1370$ см^{-1} , $V_2 = 5700$ см^{-1} для ПВК-OD. Близость значений V_1 и V_2 для ПВК и ПВК-OD показывает, что двухчленное выражение (2) для ПФВВ удовлетворительно описывает зависимость $V(\alpha)$ от α для этих молекул. Полученные данные позволяют оценить энергию ВВС в ПВК. С хорошим приближением можно считать, что энергия ВВС в ПВК описывается следующим уравнением:

$$\Delta E = V_1 - 0,5(\tau_1 - \tau_2) = 1300 - 0,5(650 - 603) = 1276 \text{ см}^{-1} = 3,65 \text{ ккал/моль.}$$

ВЫВОДЫ

Изложенные выше результаты показывают, что значения энергии ВВС в ПВК, определенные двумя независимыми способами, удовлетворительно согласуются между собой и среднее (из оценок двумя способами) значение энергии ВВС в ПВК в растворе в C_2Cl_4 составляет 3,5 ккал/моль.

Список литературы

1. Kaluza C. E., Bauder A., Gunthard Hs. H. The microwave spectrum of pyruvic acid // Chem. Phys. Lett. – 1973. – V. 22, № 3. – P. 454-457.
2. Marstokk K. M., Mollendal H. Microwave spectrum, conformation, barrier to internal rotation and dipole moment of pyruvic acid // J. Mol. Struct. – 1974. – V. 20, № 2. – P. 257-267.
3. Dyllick-Brenzinger C.E., Bauder A., Gunthard Hs. H. The substitution structure, barrier to internal rotation and low frequency vibrations of pyruvic acid // Chem. Phys. – 1977. – V. 23, №2. – P.195-206.
4. Абрамович М. А., Гинзбург И. М., Иоффе Д. В. ИК-спектроскопическое исследование строения α -кетокислот и их эфиров // Журн. общ. хим. – 1974. – Т. 44, № 10. – С. 2263 - 2267.
5. Oki M., Jwamura H. Intramolecular interaction between hydroxyl group and π -electrons. VII. Energies of the interaction // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1960. – V.33, №5. – P. 717.
6. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 327с.
7. Глазунов В. П., Машковский А. А., Одинокое С. Е. Исследование крутильных колебаний ОН- и OD-групп в ИК спектрах комплексов карбоновых кислот // Журн. прикл. спектр. – 1974. – Т. 21, № 1. – С. 121-126.
8. Березин И. С., Жидков Н. П. Методы вычислений. – М.: Наука, 1966. – С.488 - 501.
9. Cunliffe A.V. Analysis of infrared torsional data // J. Mol. Struct. – 1970. – V.6., №1. – P. 9 - 22.

Поступила в редакцию 12.09.2006 г.