

УДК 539.196+543.422

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Шейх-Заде М. И.

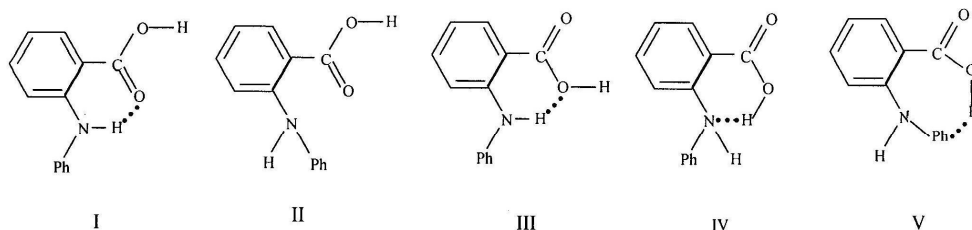
В спектроскопии межмолекулярных взаимодействий всё большее внимание исследователей привлекают сложные молекулы, содержащие несколько функциональных групп и способные одновременно образовывать несколько водородных связей с молекулами-партнёрами. Такие исследования стимулируют разработку различных методов определения термодинамических характеристик водородных связей в системах со сложными равновесиями, что важно для различных областей науки, а также могут способствовать установлению связей между электронным строением взаимодействующих молекул и спектроскопическими и энергетическими характеристиками образующихся комплексов.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана фенилантраниловая кислота (ФАК). Актуальность такого выбора обусловлена тем, что в молекулах ФАК, в принципе, могут образовываться внутримолекулярные водородные связи типа O-H...N, N-H...O=C, N-H...O, O-H... π -электроны; кроме того, молекулы ФАК могут образовывать самоассоциаты линейного и циклического типа, а также комплексы с межмолекулярной водородной связью при наличии акцепторов протона.

Целью работы являлось установление молекулярных форм ФАК, существующих при выбранных условиях эксперимента: растворитель-тетрахлорэтилен (C₂Cl₄), область концентраций 10⁻⁴ - 10⁻² моль/л, область температур 25 - 110°C.

Для решения этой задачи был использован метод инфракрасной спектроскопии, так как в инфракрасной области спектра молекулы ФАК имеют полосы поглощения, которые можно использовать для целей качественного и количественного анализа.

Априори можно предположить, что мономерные молекулы ФАК могут иметь следующие структуры:



Реализация той или иной структуры зависит от относительной способности функциональных групп к участию в водородной связи, стерических и электростатических факторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 показан ИК спектр разбавленных растворов ФАК в C_2Cl_4 в области νOH , νNH , $\nu C=O$.

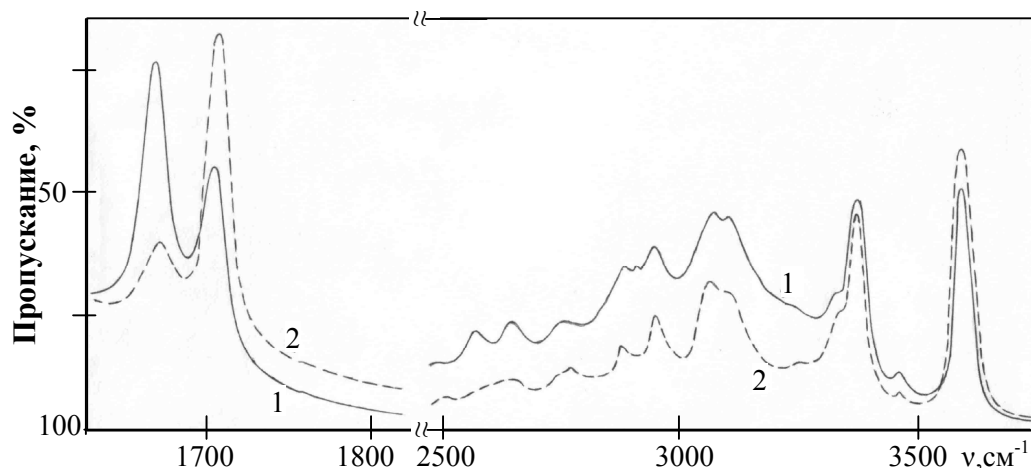


Рис.1. Спектры растворов ФАК в C_2Cl_4 при температуре 25°C (кривая 1) и 110°C (кривая 2).

В спектре в области $\nu C=O$ видны две полосы с частотами 1663 и 1702 cm^{-1} . Картина изменения интенсивностей этих полос в зависимости от температуры и концентрации ФАК такая же, как и для других карбоновых кислот [1,2]. Это позволяет идентифицировать полосы 1663 и 1702 cm^{-1} как полосы, принадлежащие циклическим димерам и мономерам ФАК соответственно.

Полосы $\nu C=O$ ФАК имеют аномально низкую частоту, что свидетельствует об участии атома кислорода в образовании внутримолекулярной водородной связи $C=O \dots H-N$ [3]. Для салициловой кислоты, для которой надёжно установлено, что мономеры имеют структуру с внутримолекулярной водородной связью $C=O \dots H-O$ [4], частоты $\nu C=O$ циклических димеров и мономеров имеют соответственно значения 1663 и 1698 cm^{-1} . Из этих фактов следует, что в использованных нами экспериментальных условиях мономеры ФАК имеют структуру I.

Этот вывод подтверждается анализом спектра в области νNH . Частота νNH ФАК в разбавленном растворе в C_2Cl_4 равна 3337 cm^{-1} , что значительно ниже частоты νNH 3430 cm^{-1} мономерных молекул дифениламина. Это свидетельствует об участии атома водорода аминогруппы в образовании внутримолекулярной водородной связи $C=O \dots H-N$.

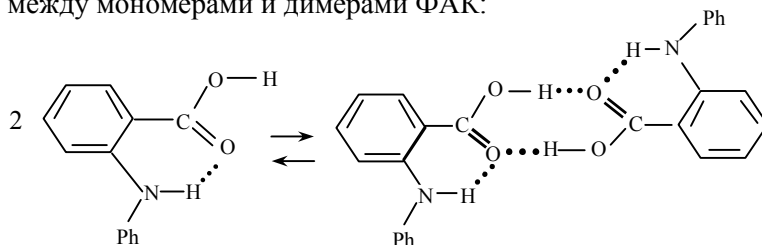
Из рис.1 видно, что в области νNH наблюдается также полоса с частотой 3293 cm^{-1} . Эта полоса не может принадлежать мономерам ФАК со структурами II, IV, V, так как в этих случаях частота полосы νNH должна быть больше 3337 cm^{-1} . Эта

полоса не может принадлежать и мономерам со структурой III, так как и для этой структуры частота полосы ν_{NH} должна быть больше 3337 см^{-1} (так как водородная связь $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ более слабая, чем водородная связь $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$). Кроме того, при изменении концентрации и температуры раствора отношение интенсивностей полос 3293 и 3337 см^{-1} остается постоянным в пределах ошибки эксперимента. Из этих фактов следует, что полоса 3293 см^{-1} не может принадлежать ν_{NH} мономеров ФАК любой структуры I - V. Природа этой полосы нами пока не установлена. Заметим здесь, что полосы с частотами 3293 и 3337 см^{-1} наблюдаются и в ИК спектре разбавленного раствора метилового эфира ФАК в CCl_4 . Отношение интенсивностей этих полос остается постоянным при изменении температуры в интервале $22 - 72^\circ\text{C}^{1)}$.

Из рис.1 видно, что в области ν_{OH} имеется широкая, интенсивная полоса с центром $\sim 2950 \text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к $\nu_{\text{O}} - \text{H}\dots\text{O}=\text{C}$ циклических димеров ФАК и полоса с частотой 3541 см^{-1} , которая очевидно относится к ν_{OH} мономеров ФАК. Такое отнесение полос ν_{OH} не вызывает сомнения и подтверждается концентрационной и температурной зависимостями интенсивностей этих полос. Картина изменения интенсивностей этих полос такая же, как и для других карбоновых кислот [4,5], для которых отнесение полос ν_{OH} надёжно установлено. Из этой интерпретации полос ν_{OH} следует, что в выбранных условиях эксперимента отсутствуют структуры ФАК IV, V.

ВЫВОДЫ

На основании проделанного анализа ИК спектров ФАК в области $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, ν_{NH} , ν_{OH} следует, что в растворе в C_2Cl_4 в интервале концентраций $10^{-4} - 10^{-2}$ моль/л и температур $25-110^\circ\text{C}$ как мономеры, так и циклические димеры ФАК находятся в конформации с внутримолекулярной водородной связью (структура I), в которой одна из неподеленных электронных пар атома кислорода $\text{C}=\text{O}$ группы образует внутримолекулярную водородную связь с аминогруппой, а вторая или остается свободной (мономеры), или участвует в межмолекулярной водородной связи (димеры). Концентрационная и температурная зависимости интенсивностей полос $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, ν_{NH} , ν_{OH} показывают, что в разбавленных растворах в C_2Cl_4 имеется равновесие между мономерами и димерами ФАК:



Синтезированы координационные соединения гидразидов 3,4-диметокси- и 3,4,5-триметоксибензойных кислот с нитратами меди(II), кобальта(II) и никеля(II).

¹⁾ Выражаю благодарность Фёдорову Е.Е. за любезно предоставленные результаты по метиловому эфиру ФАК.

Установлено, что число метокси-групп в бензольном кольце органического лиганда не влияет на способ его координации и состав координационной сферы синтезированных соединений.

Список литературы

1. Hanrahan E. S., Bruce B. D. Dimerization of p-substituted benzoic acids // Spectrochim. Acta. - 1967. - V. 23A, № 9. - P. 2497.
2. Allen G., Watkinson I. G., Webb K.H. An infra-red study of association of benzoic acid in the vapour phase and in non-polar solvents // Spectrochim. Acta. - 1966. - V. 22, № 5. - P. 807.
3. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул: - М.: Мир, 1971. - С. 192-193.
4. Нагибина Т. И., Смолянский А. Л., Шейх-Заде М.-И. Сравнительная характеристика протонодonorной способности салициловой и ацетилсалициловой кислот // Журн. общ. хим. - 1982. - Т. 5, № 4. - С. 754-759.
5. Денисов Г. С., Смолянский А. Л., Шейх-Заде М.-И., Спектроскопическое исследование протонодonorной способности галогензамещённых уксусной кислоты // Журн. прикл. спектр. - 1982. - Т. 36, № 5. - С. 852-855.

Поступила в редакцию 12.10.2006 г.