

УДК 539.196+543.422

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ИК СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

*Шейх-Заде М.И.*

Получены инфракрасные спектры растворов фенилантраниловой кислоты в  $C_2Cl_4$  в области валентных колебаний ОН-группы в интервале температур 25–100 °С. Получены значения константы димеризации  $K_d$  при различных температурах. Из температурной зависимости  $K_d$  найдены значения  $-\Delta H$  и  $-\Delta S$  димеризации этой кислоты. Сделан вывод о том, что уменьшение электронодонорной способности карбонильной группы компенсируется увеличением протонодонорной способности гидроксильной группы.

**Ключевые слова:** инфракрасные спектры, фенилантраниловая кислота, константа димеризации, энтальпия.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследованию спектроскопических и термодинамических характеристик димеризации карбоновых кислот посвящен ряд работ, например [1 – 7]. В этих работах определение термодинамических характеристик димеризации алифатических и ароматических карбоновых кислот проводилось различными методами и по различным методикам. При этом в ряде случаев результаты значительно различаются между собой даже для одной и той же кислоты. Например, по данным [2 – 5] энергия образования димеров трифторуксусной кислоты в газовой фазе равна 13,4; 13,85; 17,5; 12,0 ккал/моль соответственно.

Задачей данной работы являлось измерение константы димеризации  $K_d$ , изменения энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  при димеризации фенилантраниловой кислоты (ФАК) в растворе в  $C_2Cl_4$  с целью выяснения влияния внутримолекулярной водородной связи (ВВС) и электронных эффектов заместителя в бензольном кольце на термодинамические характеристики димеризации ФАК. Величину  $-\Delta H$  можно с хорошим приближением считать равной энергии димеризации. Измерения  $K_d$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  проводилось по методике, использованной в работах [6, 8] при исследовании димеризации некоторых ароматических карбоновых кислот. Использование единой методики измерений позволяет повысить точность сравнительной характеристики термодинамических параметров исследуемых соединений.

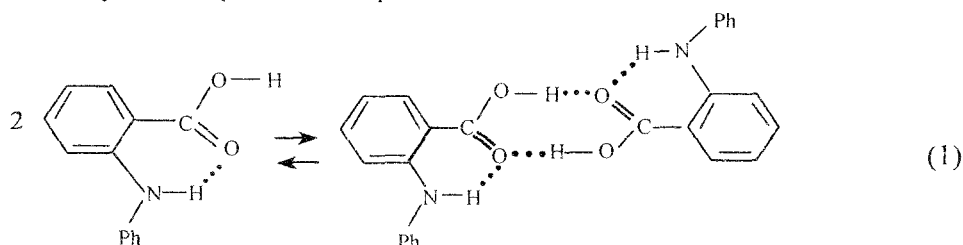
### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ИК спектры растворов ФАК в  $C_2Cl_4$  регистрировалось на приборе 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  $\text{CaF}_2$ . 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  $25-100^\circ\text{C}$ . Толщина слоя раствора выбиралась такой, чтобы свести к минимуму погрешность в определении оптической плотности в максимуме аналитической полосы. Растворитель  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  осушался с помощью цеолита марки NaA.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [9] на основе анализа значений частот полос  $\nu\text{C}=\text{O}$ ,  $\nu\text{N}-\text{H}$ ,  $\nu\text{OH}$  и концентрационной и температурной зависимостей интенсивностей этих полос показано, что в указанных выше интервалах температур и концентраций как мономеры, так и циклические димеры ФАК находятся в конформации с ВВС, в которой одна из неподеленных электронных пар атома кислорода карбонильной группы образует ВВС с аминогруппой, а вторая – или остается свободной (мономеры), или участвует в межмолекулярной водородной связи (димеры). Показано [9], что в выбранных экспериментальных условиях реализуется равновесие между мономерами и димерами ФАК:



Константу равновесия реакции (1) (т.е. константу димеризации  $K_d$ ) можно определить по формуле

$$K_d = C_d / (C^a)^2 = (C_o^a - C^a) / (C^a)^2, \quad (2)$$

где  $C_o^a$  – исходная концентрация кислоты,  $C^a$ ,  $C_d$  – концентрация мономеров и димеров ФАК соответственно. Как видно из формулы (2), для нахождения  $K_d$  достаточно измерить значение  $C^a$ . Значение  $C^a$  определялись по полосе  $\nu_{\text{OH}}=3541 \text{ см}^{-1}$  мономеров ФАК [9], которая является удобной для аналитических целей. Измерения в интервале температур  $25-100^\circ\text{C}$  показали, что полуширина этой полосы равна  $33 \text{ см}^{-1}$  и не зависит от температуры. Поэтому измерение  $C^a$  можно проводить по оптической плотности  $D$  в максимуме полосы  $\nu_{\text{OH}}$ :

$$C^a = D / \varepsilon \cdot d, \quad (3)$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент поглощения в максимуме этой полосы,  $d$  – толщина слоя раствора. Для нахождения значений  $\varepsilon$  и  $K_d$  воспользовались уравнением [1]:

$$D / d = (\varepsilon^2 / 2 K_d) \cdot (C_o^a \cdot d / D) - \varepsilon / 2 K_d, \quad (4)$$

которое получается из соотношений (2) и (3).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Графическое изображение зависимости (4) в координатах  $D/d$  от  $C_0^a \cdot d/D$  для фиксированной температуры представляет собой прямую линию, наклон которой определяется величиной  $\varepsilon^2/2K_d$ , а точка пересечения с осью абсцисс – величиной  $1/\varepsilon$ . Для растворов ФАК в  $C_2Cl_4$  такие графики приведены на рис. 1 для температур 25, 40, 55, 70, 85 и 100 °С.

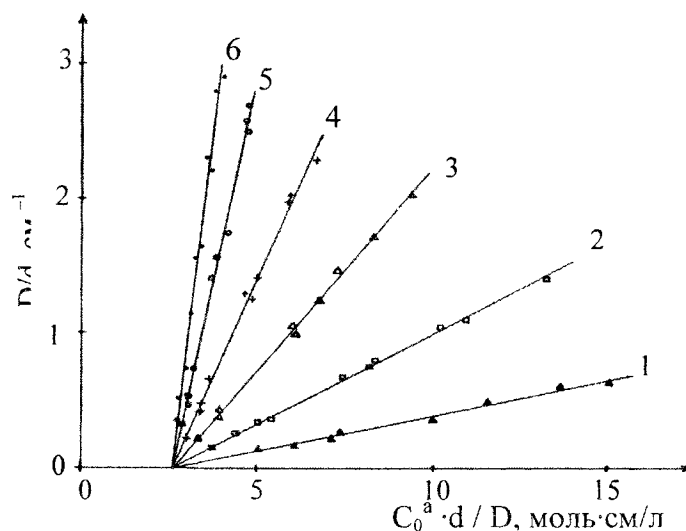


Рис. 1. Графики зависимости  $D/d$  от  $C_0^a \cdot d/D$  для растворов ФАК в  $C_2Cl_4$ . Температура °С: 1 – 25, 2 – 40, 3 – 55, 4 – 70, 5 – 85 и 6 – 100.

Из рис. 1 видно, что прямые, соответствующие разным температурам практически пересекаются в одной точке. Это означает, что коэффициент поглощения  $\varepsilon$  в максимуме полосы  $\nu_{OH}$  мономеров ФАК не зависит от температуры. Полученное таким образом значение  $\varepsilon$  оказалось равным  $390 \pm 35$  л/моль·см. Из графиков, представленных на рис. 1, были определены значения  $\varepsilon^2/2K_d$  для каждой рабочей температуры. По найденным значениям  $\varepsilon$  и  $\varepsilon^2/2K_d$  были рассчитаны величины  $K_d$ . Значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  димеризации ФАК определялись из графика зависимости  $\lg K_d$  от  $1/T$ , который представляет собой прямую линию в рабочей области температур. Полученные значения  $-\Delta H$  и  $-\Delta S$  димеризации ФАК оказались равными  $10,6 \pm 1,0$  ккал/моль и  $21,4 \pm 3,9$  кал/моль·град соответственно.

Сравнение полученного значения  $-\Delta H$  димеризации ФАК со значениями  $-\Delta H$  димеризации салициловой кислоты (10,4 ккал/моль) [8], в которой также имеется ВВС и бензойной (10,1) [6], пентахлорбензойной (10,3) [6], ацетилсалициловой (10,8 ккал/моль) [8] кислот (растворы в  $CCl_4$ ), в которых нет ВВС, показывает, что в пределах ошибки эксперимента значения  $-\Delta H$  димеризации этих кислот совпадают. Несколько отличается значение  $-\Delta H = 8,8$  ккал/моль [6] димеризации пентафторбензойной кислоты (раствор в  $CCl_4$ ). Этот случай, возможно, требует более детального рассмотрения. Если же учесть более сильное взаимодействие

мономерных молекул кислоты с молекулами растворителя, чем димерных [2,10], то отличие значения  $-\Delta H$  димеризации пентафторбензойной кислоты не будет слишком существенным.

### ВЫВОД

На основании полученных данных можно заключить, что в ФАК, также как и в салициловой кислоте [8], уменьшение электронодонорной способности карбонильной группы, обусловленное участием этой группы во внутримолекулярной водородной связи и влиянием электронных эффектов заместителя, компенсируется увеличением протондонорной способности гидроксильной группы.

### Список литературы

1. Смолянский А.Л. Определение энергии водородной связи изомаляной кислоты в растворах по инфракрасным спектрам // Опт. и спектр. – 1962 – Т. 13. – № 4. – С. 475-479.
2. Christian S.D., Stevens T.L. Association of trifluoroacetic acid in vapour and in organic solvents // J. Phys. Chem. – 1972 – V. 76 – № 14. – P. 2039 – 2044.
3. Сечкарев А.В., Колесникова А.А. Спектроскопическое исследование ассоциации карбоновых кислот и их перфторпроизводных в газовой фазе // Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии. – Новосибирск: Наука (Сиб. отд.), 1975 – С. 283-286.
4. Lumbroso-Boder N., Coupry C., Baron D., Dimerization of carboxylic acids. Vapour phase NMR Study // J.Magnet. Res. – 1975. – V. 17. – P. 386-392.
5. Герасимов И.В., Тохадзе К.Г. Спектроскопическое определение энергии комплексов трифторуксусной кислоты с акцепторами протона газовой фазе // Журн. прикл. спектр. – 1977. – Т. 26. – № 6. – С. 1068-1072
6. Жукова В.А., Тарасова Л.И., Шейх-Заде М.И. Димеризация бензойной кислоты и её пентахлор – и пентафторзамещённых // Теор. и экспер. хим. – 1978. – Т. 14. – № 3. – С. 396 – 398.
7. Перельгин И.С., Афанасьева А.М. О природе влияния растворителя на спектроскопическое определение энергии образования комплексов с водородной связью // Журн. прикл. спектр. – 1979. – Т. 30. – № 4. – С. 754-759.
8. Нагибина Т.И., Смолянский А.Л., Шейх-Заде М.И. Сравнительная характеристика протондонорной способности салициловой и ацетилсалициловой кислот // Журн. общ. химии. – 1982. – т.52. – №4. – С. 754-759.
9. Шейх-Заде М.И., Спектроскопическое исследование молекулярных форм фенилантраниловой кислоты // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского, Сер. «Биология, химия» – 2006. – т. 19(58). – № 4. – С. 241-244.
10. Щепкин Д.Н., Шувалова Е.В. Некоторые вопросы спектроскопии водородной связи // Спектроскопия взаимодействующих молекул. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1970. – С. 98-125.

*Шейх-Заде М.И. Дослідження димеризації фенілантранілової кислоти за ІЧ спектрами поглинання // // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського . Серія „Біологія, хімія”. – 2007. – Т. 20 (59). – № 2. – С. 131-135.*

Одержано інфрачервоні спектри розчинів фенілантранілової кислоти у  $C_2Cl_4$  у області валентних коливань ОН-групи в інтервалі температур 25 – 100 °С. Одержано значення константи димеризації  $K_d$  при різних температурах. Із температурної залежності  $K_d$  знайдено значення  $-\Delta H$  і  $-\Delta S$  димеризації цієї кислоти. Зроблено висновок що зменшення електронодонорної здатності карбонільної групи компенсується збільшенням протондонорної здатності гідроксильної групи.

**Ключові слова:** інфрачервоні спектри, фенілантранілова кислота, константа димеризації,

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

---

енгальпія.

*Sheikh-Zade M.I. Research on phenylantranlyic acid's dimerization by IR absorption spectra // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2007. – V.20 (59). – № 2. – P. 131-135.*

Infrared spectra of phenylantranlyic acid's solutions in  $C_2Cl_4$  in the field of valency vibration of OH-group in the temperature interval 25 – 100 °C have been received. Constant of dimerization  $K_d$  values under different temperatures have been obtained. Depending on the temperature of  $K_d$  the values of  $-\Delta H$  and  $-\Delta S$  dimerization of this acid were found. A conclusion has been made that reduction of electronodonation capacity of carbonyl group is being compensated by the increase of protonodonation capacity of hydroxyl group.

**Keywords:** infrared spectra, phenylantranlyic acid, constant of dimerization, enthalpy.

*Поступила в редакцию 05.10.2007 г.*