

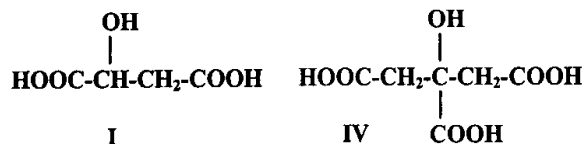
УДК 547.461.4

С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек

## ПРОТОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

С использованием данных ИК-спектроскопии и их известных корреляций с термодинамическими свойствами определены энтальпии образования комплексов яблочной кислоты с N-оксидами пиридина, 2,6-лутидина, с этилацетатом. Рассчитана константа акцепторности молекулы кислоты. При разных температурах измерены электропроводности и диэлектрические проницаемости яблочной кислоты и ее комплексов с N-оксидом 2,6-лутидина, 2,6-лутидином, триэтиламино. Рассчитаны энергии генерации электронно-дырочных пар и ионов проводимости в твердых веществах.

**ВВЕДЕНИЕ.** Яблочная кислота (I) широко используется в пищевой промышленности, медицине, сельском хозяйстве, технике, органическом синтезе, косметологии. В живых организмах она участвует в циклических превращениях органических веществ (цикле Кребса). Исключительная практическая важность этого соединения инициировала ее обстоятельные исследования во множестве теоретических и прикладных работ. При этом до последнего времени оставались практически неизученными ее протонодонорная способность и электропроводность ( $\kappa$ ) в кристаллическом состоянии. Первое из этих свойств влияет на все аспекты ее поведения, второе свойство связано с возможным участием кислоты в передаче сигнальной информации в организмах животных и растений.



Исследованиям протонодонорной способности (ПС) кислоты во многом препятствовала ее нерастворимость в инертных растворителях. Необходимость в экспериментальном изучении ее ПС на данном этапе обусловлена тем, что взаимодействие индукционных, мезомерных эффектов заместителей и эффектов сверхсопряжения часто трансформирует это свойство непредсказуемым образом. Для оценки протонодонорной способности мы традиционно воспользовались полученными ранее [1] для N-окисленных производных пиридина нелинейными корреляциями энтальпия водородной связи ( $\Delta H$ )— $\Delta\nu$  (NO), а также построенной по данным работы [2] корреляцией  $\Delta H$ — $\Delta\nu$  (C=O) для этилацетата:

$$\Delta H, \text{ ккал/моль} = 0.121\Delta\nu (\text{C=O}), \text{ см}^{-1}.$$

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Методики экспериментов были те же, что и ранее [1]. Электропроводность твердых кислоты и ее комплексов измеряли на постоянном токе, комплекса с триэтиламином и расплавленного комплекса с лутидином во избежание искажения результатов электродной поляризацией — на частоте 1 кГц. Диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ) комплекса с триэтиламином по тем же причинам измеряли на частоте 350 кГц, твердых веществ — на частоте 1 кГц. Основания II, III очищали перегонками в вакууме, триэтиламин и этилацетат марки х.ч. — перегонками при атмосферном давлении.

Кислота с содержанием основного вещества 99.6 % трижды перекристаллизовывалась в воде, результаты измерений ее электропроводности после второй и третьей перекристаллизаций совпадали. Это подтверждало то, что измерявшаяся электропроводность кислоты была не примесной, а собственной.

Комплексы с производными пиридина получали сплавлением компонентов, перед измерениями комплексы дважды перекристаллизовывались в воде. Очищенный комплекс с оксидом лутидина имел температуру плавления 92.5 °С, комплекс с лутидином — 90 °С. Комплекс с триэтиламином очищали неоднократными встряхиваниями его смесей с равными объемами бензола.

Образцы для измерений электропроводности порошкообразных веществ получали их прессованием под давлением 4000 атм. Расчеты энергий термической генерации электронно-дырочных пар ( $W_3$ ) производили по преобразованному нами стандартному [3, 4] уравнению:

$$W_3 = 3.97 \cdot 10^{-4} \text{tg} \alpha,$$

© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, 2010

**ИК-спектральные свойства и энтальпии образования молекулярных комплексов N-окисленных производных пиридина с яблочной кислотой**

Комп-лекс	Среда	$\nu(\text{NO})_{\text{своб}}$	$\nu(\text{NO})_{\text{связ}}$	$\Delta\nu(\text{NO})$	$\Delta H$ , ккал/моль
		см <sup>-1</sup>			
I•II	Расплав	1239	1179	60	10.6
	Твердая пленка	1241	1182	59	10.4
	KBr	1238	1178	60	10.6
I•2 II	Расплав	1239	1178	61	10.7
I•III	Расплав	1253	1180	73	11.4
	Твердая пленка	1248	1178	70	11.0
	KBr	1250	1180	70	11.0
I•2 III	KBr	1253	1183	70	11.0
(2 I)•III	KBr	1253	1181	72	11.3

**П р и м е ч а н и е.** В случае  $V = III$  некоторые полосы  $\nu(\text{NO})_{\text{своб}}$  расщеплены в твердых фазах в неравноплечие дублеты, что указывает на газоподобное тепловое движение соответствующих молекул. За истинные положения полос в этих случаях принимались положения их центров тяжести. Систематическая ошибка определения  $\Delta H$  (одного знака, постоянная по абсолютной величине) при данном способе ее определения не превышает 0.4 ккал/моль.

расчеты  $W_i$  — соответственно по уравнению:

$$W_i = 1.98 \cdot 10^{-4} \text{tg} \alpha .$$

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Для опытов была избрана *dl*-модификация вещества. Менее выраженная способность кислоты к комплексообразованию по гидроксилу группы C–ОН в работе не рассматривалась. Результаты, полученные для комплексов кислоты с N-оксидами пиридина (II) и 2,6-лутидина (III), приведены в таблице. Наряду с эквимольными комплексами изучались комплексы составов 1:2 и 2:1. Из таблицы видно, что изменение агрегатного состояния комплексов не отражается на величинах  $\Delta H$ , что наблюдается далеко не всегда (см., например, [5]). Для комплексов разных стехиометрий получены совпадающие значения  $\Delta H$ . Из этого следует, что протонодонорные способности обеих карбоксильных групп в молекуле выравнены, несмотря на то, что они испытывают разные индукционные влияния заместителей через соседние ковалентные связи. К усилению акцепторности группы при вторичном атоме углерода могло привести образование внутримолекулярной водородной связи между ее карбонилем и группой ОН. Пространственное рас-

положение атомов благоприятствует образованию этой связи. В комплексе (2I)•III вторая молекула кислоты, по всей вероятности, присоединяется по карбонилу не связанной основанием карбоксильной группы. По абсолютной величине полученные энтальпии Н-связей значительно превышают  $\Delta H$  комплексов оснований с уксусной кислотой [1] и немного превышают  $\Delta H$  комплексов с несколько более слабой бензойной кислотой [6]. Такие же значения  $\Delta H$ , как в таблице, были получены для изучавшихся одновременно комплексов оснований II, III с лимонной кислотой (IV). Близкие результаты были также получены для комплексов обеих кислот с этилацетатом:  $\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) 53 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta H = 6.3$  ккал/моль. Это явилось несколько неожиданным. Результаты измерений были обработаны в рамках мультипликативной схемы В.А. Терентьева [7]:

$$\Delta H = \Delta H_D \cdot \Delta H_A ,$$

где  $\Delta H_D$  — константа донорности молекулы основания,  $\Delta H_A$  — константа акцепторности молекулы кислоты. По нашим

данным [6, 8], эта схема гораздо лучше описывает результаты экспериментов, чем это считалось ранее. Для обеих кислот (I и IV) на основании найденных значений  $\Delta H$  комплексов была получена константа  $\Delta H_A 3.68$ , используя которую и набор констант  $\Delta H_D$  в работе [6—8], можно достаточно точно рассчитывать энтальпии образования многих водородносвязанных комплексов обеих кислот, не прибегая к эксперименту.

Построенная по результатам восьми измерений температурная зависимость к неотожженным поликристаллических образцов яблочной кислоты приведена на рис. 1. Пунктиром в данном и последующих случаях нанесены участки зависимостей, отражающие поведение веществ, не освобожденных от сорбированных активных газов (кислорода и паров воды). Как видим, начальное повышение температуры приводило к лавинообразному выбросу в твердую кислоту заряженных частиц. С таким поведением соединений мы ранее сталкивались неоднократно. Сплошной линией показано поведение вещества, освобожденного от активных газов. Электропроводность на этом участке устанавливалась в течение нескольких секунд, электродная поляризация отсутствовала.

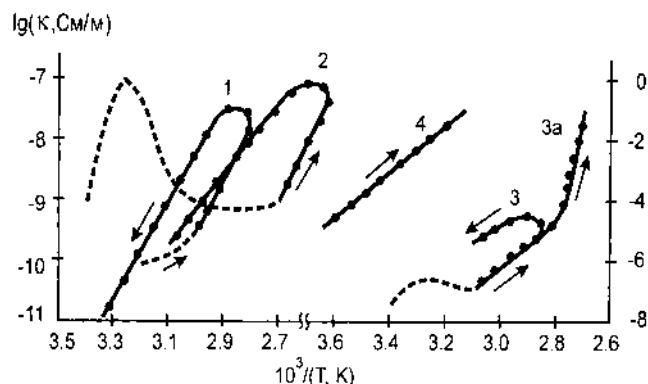


Рис. 1. Зависимость логарифма удельной электропроводности от обратной температуры: 1 — яблочная кислота, 2 — ее комплекс с N-оксидом 2,6-лутидина, 3 — ее комплекс с 2,6-лутидином (3a — выше температуры плавления), 4 — ее комплекс с триэтиламином.

Это указывает на электронный характер проводимости. Углу наклона участка зависимости, полученного при нагревании образца, соответствует величина  $W_3$ , 4.3 эВ. На рис. 2 это значение энергии сопоставлено с электронным спектром кислоты. Наблюдается классическое соответствие  $W_3$  низкочастотному краю поглощения [9]. При охлаждении образца наблюдается гистерезис  $k$ , указывающий на то, что рекомбинация носителей зарядов происходит через промежуточные центры — ловушки зарядов [9]. Рассчитанная по разности углов наклона зависимостей глубина ловушек в большинстве опытов была близка к 1.9 эВ. Из измерений диэлектрической проницаемости было получено, что интенсивная диссоциация кристаллической решетки кислоты начиналась при температурах, больших 85 °С. До этой температуры молекулы в основном были связаны в образования с антипараллельно ориентированными дипольными моментами, соответственно кислота имела низкую  $\epsilon$  ( $<4$ ).

Наряду с кислотой была исследована электропроводность ее комплексов с основанием III, 2,6-лутидином (V), триэтиламином (VI). Электропроводность первого из них была электронной. Величина  $\alpha$  при нагревании образцов комплекса и, соответственно, величина  $W_3$  (4.2 эВ), оказались почти такими же, как у кислоты, несмотря на то, что электропроводность комплекса при равных температурах была на несколько порядков большей. Величина  $W_3$  комплекса, как и в предшествующем случае, соответствует краевому поглощению в электронном спектре (рис. 2). Это соответствие в

принципе тоже не может считаться правилом. Известны случаи, когда энергий наиболее низкочастотных  $n-\pi^*$ -переходов оказывается недостаточно для инициирования электропроводности (см., например, данные [10]).

Электропроводность комплекса I•V в соответствии со сформулированными выше критериями была ионной. У водородсвязанных комплексов в подобных случаях обычно преобладает ее протонный механизм. Энергия генерации протонов проводимости получена равной 1.15 эВ, что близко к среднему значению энергии перехода от водородсвязанных молекулярных комплексов

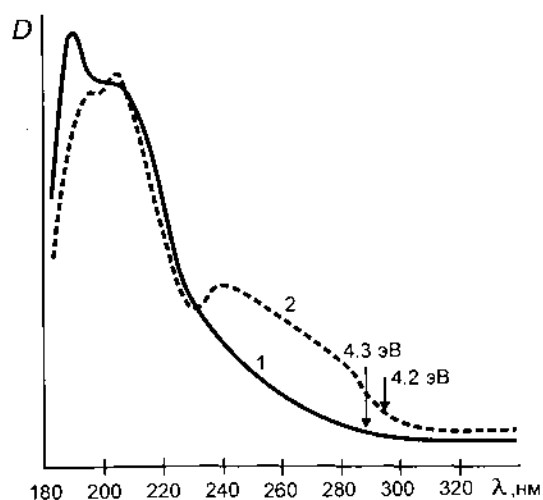


Рис. 2. Электронные спектры твердых яблочной кислоты (1) и ее комплекса с N-оксидом 2,6-лутидина (2). Толщина пленки ~0.2 мм,  $T \sim 20^\circ\text{C}$ .

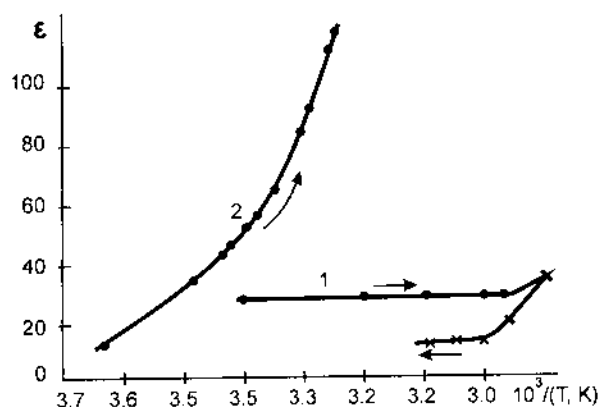


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от обратной температуры: 1 — твердый комплекс яблочной кислоты с 2,6-лутидином; 2 — жидкий комплекс кислоты с триэтиламином.

к ионным комплексам [11]. Причиной разного поведения данного и предшествующих соединений, по-видимому, была его относительно высокая  $\epsilon$  (рис. 3), намного превышающая ожидаемую величину предельной диэлектрической проницаемости. Высокая  $\epsilon$ , как известно, существенно облегчает ионообразование. После плавления электропроводность кислоты резко возросла (рис. 1). Особенностью данного случая было отсутствие скачка  $\kappa$  в точке плавления. Комплекс кислоты с триэтиламином при  $T > 0^\circ \text{C}$  был жидким. Он имел высокую диэлектрическую проницаемость, которая быстро увеличивалась с ростом температуры (рис. 3). Большая  $\epsilon$  комплекса обусловила с одной стороны его большую электропроводность (рис. 1), с другой — ее ионный характер.

**РЕЗЮМЕ.** З використанням даних ІЧ-спектроскопії та їх відомих кореляцій з термодинамічними властивостями визначено ентальпії утворення комплексів яблучної кислоти з N-оксидами піридину, 2,6-лутидину, етилацетатом. Розраховано константу акцепторності молекули кислоти. При різних температурах виміряно електропровідності та діелектричні проникності яблучної кислоти та її комплексів із N-оксидом 2,6-лутидину, 2,6-лутидином, триетиламином. Розраховано енергії генерації електронно-дірчатих пар та йонів провідності в твердих сполуках.

**SUMMARY.** The enthalpies formation of complexes of malic acid with N-oxide of pyridine, 2,6-lutidine, ethylacetate are determined with employment data of IR-

spectroscopy and their correlations with thermodynamic properties. The constant of acceptor molecule of acid are calculated. At various temperatures are calculated electroconductivity and dielectric constants of malic acid and its complexes with N-oxide 2,6-lutidine, 2,6-lutidine, triethylamine. The energy generation of electron-holes of pairs and ions of conductivity in hard substances are calculated.

1. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Пивоварова Н.С. и др. // Журн. общ. химии. -1993. -**63**, вып. 8. -С. 1872—1878.
2. Brown D.G., Drago R.S., Bolles T.F. // J. Amer. Chem. Soc. -1968. -**90**, № 21. -P. 5706—5712.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. -М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
4. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. -М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1957.
5. Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн.-2003. -**69**, № 9. -С. 7—11.
6. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е. // Там же. -2006. -**72**, № 11. -С. 47—50.
7. Терентьев В.А. Термодинамика водородной связи. -Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1973.
8. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 5. -С. 38—42.
9. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. -М.: Мир, 1970.
10. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 8. -С. 89—94.
11. Зегерс-Эйскенс Т., Эйскенс П. // Сб. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Ратайчака и У. Орвилл-Томаса, 1984. -С. 11—49.

ГП МНТЦ Агробиотех НАН и МОН Украины, Киев

Поступила 24.02.2010