

УДК 535.333

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ
КОЛЕБАНИЙ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП В КРОКОНОВОЙ КИСЛОТЕ**
Б. П. Невзоров, Е. В. Салтанова, А. С. Сухих, Ю. А. Фадеев

SPECTROSCOPIC RESEARCH OF INTERMOLECULAR INTERACTION IN CROCONIC ACID
B. P. Nevzorov, E. V. Saltanova, A. S. Sukhikh, Y. A. Fadeev

В статье исследуется внутримолекулярный резонанс между карбонильными связями в кроконовой кислоте методом ИК спектроскопии. Установлено, что расщепление частот валентных колебаний обусловлено одновременным воздействием внутри- и межмолекулярным резонансом между карбонильными группами кроконовой кислоты.

The article describe intramolecular resonance between the carbonyl bonds in croconic acid by the use of IR spectroscopy. It has been established that the splitting of stretching vibrations frequencies is caused intra- and intermolecular resonance simultaneous between the carbonyl groups of croconic acid.

Ключевые слова: кроконовая кислота, водородная связь, ИК-спектр, резонансное взаимодействие.
Keywords: croconic acid, hydrogen bond, infrared spectrum, resonant interaction.

Образование межмолекулярных водородных связей в твердых телах может привести к возникновению сетчатых структур различной конфигурации [6]. В твердых телах такие структуры являются устойчивыми и обладают элементами симметрии. Образование молекулярных сеток зависит от наличия в молекуле фрагментов с донорными и акцепторными свойствами. К таким веществам, в частности, относится кроконовая кислота.

Кроконовая кислота (4-цикlopентен – 1, 2, 3-трион, 4,5-дигидрокси, ($C_5H_2O_5$)), представляет собой циклопентен с двумя гидроксильными группами, присоединенными к атомам углерода, между которыми имеется двойная связь, и тремя кетоновыми группами, присоединенными к трем другим атомам углерода (рис.1).

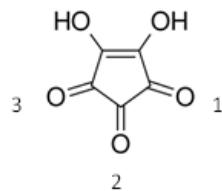


Рис. 1. Молекула кроконовой кислоты с пронумерованными карбонильными связями

Как видно из рис.1, молекула кроконовой кислоты обладает двумя группами – донорами протонов (O-H) и тремя акцепторными группами (C = O). В кристаллическом состоянии между молекулами кроконовой кислоты присутствует сильная межмолекулярная водородная связь. Braga D. и сотрудники [10] методом дифракции рентгеновского излучения установили, что в кристаллическом состоянии каждая молекула кроконовой кислоты связана с четырьмя другими молекулами, а межмолекулярные связи осуществляются двумя независимыми видами водородных связей, расположенных в разных кристаллографических плоскостях (рис. 2). Одна из связей образует цепь линейных водородных связей A-B-A-B и C-D-C-D почти параллельно полярной оси *c*. Другая связь A-D-A-D и B-C-B-C идет зигзагом в направлении оси *c* [9].

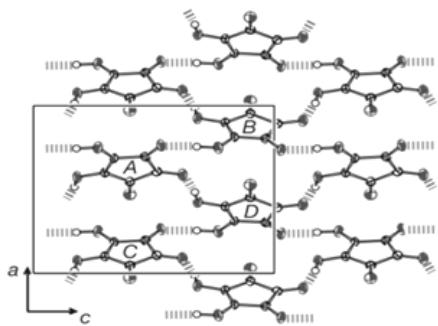


Рис. 2. Водородные связи в кристаллической кроконовой кислоте [9]

Межмолекулярные водородные связи образуют тетрамолекулярные кольца из молекул кроконовой кислоты (рис. 2) [11]. Тетрамолекулярные кольца формируют полосы, которые располагаются по типу «аккордеон», образуя угол между полосами $68^\circ - 69,9^\circ$ (рис. 3) [12].



Рис. 3. Пространственное расположение молекул кроконовой кислоты, показывающее структуру типа «аккордеон»

Такое расположение полос приводит к возрастанию разницы энергии протонов в водородной связи, что делает водородные связи более асимметричными, чем в неполярных системах с водородными связями [17]. По каждой полосе происходит перенос двух протонов к карбонильным группам от смежных молекул. Bisti F [10] отмечает, что такая передача протона и происходящее одновременно переключение π – связи может полностью изменять полярность кристалла.

Как известно, одним из эффективных методов по изучению межмолекулярного взаимодействия является ИК-спектроскопия [3]. Исследованию водородной связи спектроскопическими методами ранее были посвящены многочисленные обзоры и монографии [4,5,13,18]. Накопленный десятилетиями экспериментальный материал позволил выявить несколько основных закономерностей поведения спектральных полос, относящихся к колебаниям молекулярных фрагментов, участвующих в образовании водородного мостика. В частности, возникновение водородной связи в кислотах приводит к частотному понижению полосы валентных колебаний гидроксильной связи на несколько сотен см^{-1} и понижению частоты валентных колебаний карбонильной связи на несколько десятков см^{-1} . Отнесение колебательных полос в ИК-спектрах может быть затруднен из-за различных эффектов. Одним из них является внутримолекулярный резонанс, возникающий в случае наличия в молекуле взаимодействия одинаковых фрагментов [7].

Цель настоящей работы заключалась в изучении внутримолекулярного резонанса между карбонильными связями в кроконовой кислоте спектроскопическими методами.

В [16] были получены ИК спектры кроконовой кислоты в кристаллическом состоянии и в метаноле (рис 4). Из сравнения спектров авторы [9] сделали вывод, что наблюдается незначительное отличие в форме и положении полос поглощения вследствие чувствительности молекулы кроконовой кислоты к ее окружению. Две полосы поглощения с максимумами 1722 и 1756 см^{-1} соответствуют колебаниям карбонильных групп. Широкая полоса поглощения от 3500 до 2000 см^{-1} соответствует Н-связи. Полосы поглощения расположенные между 1700 и 1500 см^{-1} соответствуют продольным колебаниям группы $\text{C} = \text{C}$; продольные колебания $\text{C}-\text{O}$ наблюдаются на частоте 1070 см^{-1} .

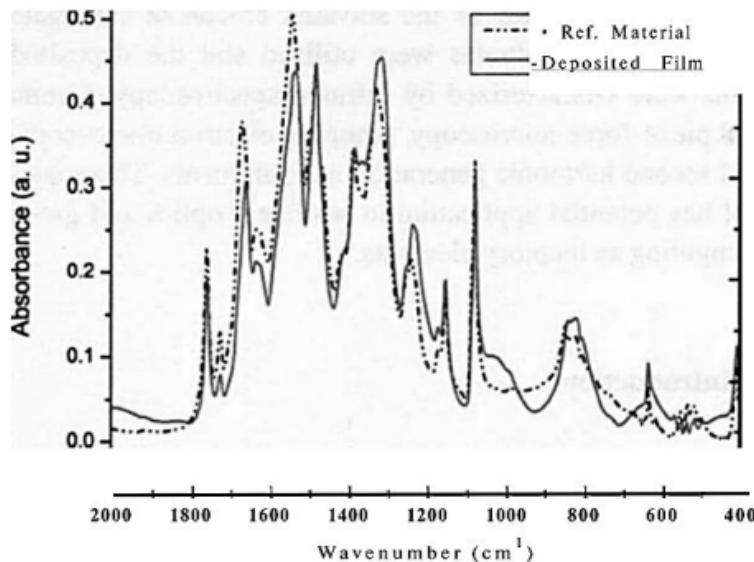
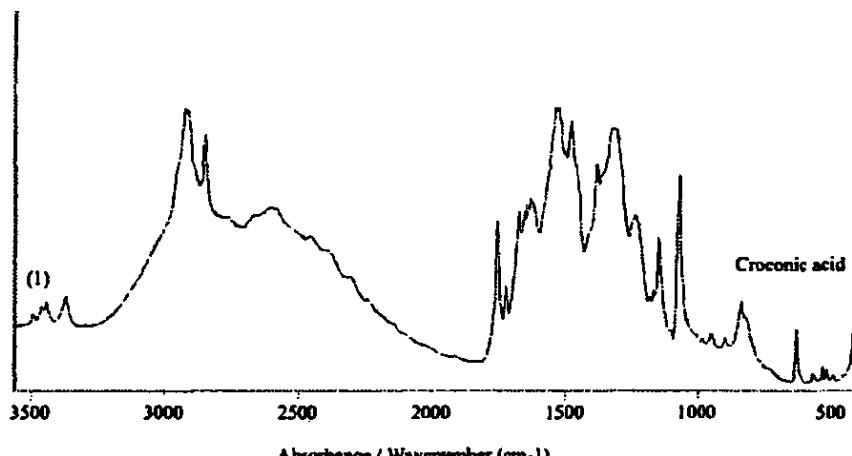


Рис. 4. ИК спектры кроконовой кислоты и кроконовой кислоты в метаноле [7]

В [15] приведены результаты теоретических расчетов ИК спектра, а также неполяризованный и линейно поляризованные спектры кроконовой кислоты. Теоретические расчеты частот ИК спектра проводились с учетом пространственного строения молекулы. Теоретические расчеты показали, что в спектре могут присутствовать линии поглощения 3617 и 3582 cm^{-1} , первая из которых соответствует валентному колебанию свободной OH группы, второе – внутримолекулярной водородной связи OH группы. Частоты валентных колебаний групп C = O равны: 1781 cm^{-1} C = O², 1764 cm^{-1} симметричное валентное колебание C = O¹, 1703 cm^{-1} – антисимметричное валентное колебание C = O³ (нумерация атомов кислорода приведена на рис. 1). Частоты 800, 560 и 510 cm^{-1} , согласно вычислениям соответствуют колебаниям атомов углерода перпендикулярным плоскости кольца. Валентные колебания сильной водородной связи проявляются в неполяризованном спектре кроконовой кислоты в виде широкой полосы поглощения 3300 – 2000 cm^{-1} (рис. 5). В области частот 1800 – 1500 cm^{-1} наблюдаются две полосы поглощения 1755 и 1721 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям C = O. Наблюдаемое различие в частотах валентных колебаний C = O (26 и 43 cm^{-1}) между теоретическими и экспериментальными значениями можно объяснить участием C = O группы в образовании межмолекулярной водородной связи.



Non-polarized IR-(1) spectra croconic acid.

Рис. 5. Неполяризованный ИК (1) спектр кроконовой кислоты [15]

ФИЗИКА

В настоящей работе для регистрации ИК-спектра использовались поликристаллы кроконовой кислоты с чистотой 98 %. ИК-спектры регистрировались на ИК фурье-спектрометре ФСМ 1202 фирмы Инфраспек (Россия). Перед записью спектра кристаллический порошок кроконовой кислоты тщательно растирался в агатовой ступке и перемешивался с бромидом калия в соотношении 1,0: 100,0 мг. Полученную смесь при комнатной температуре прессовали в таблетку на гидравлическом прессе под давлением 8000 кг/см² и дополнительным вакуумированием для дополнительной сушки образца. ИК-спектр регистрировался в диапазоне 400 – 4000 см⁻¹ с разрешением 0,5 см⁻¹, стандартным отклонением 0,103 и отношением сигнал/шум 5,248. Обработка спектров производилась с использованием программного обеспечения Fspec.

ИК-спектр кроконовой кислоты представлен на рис. 6.

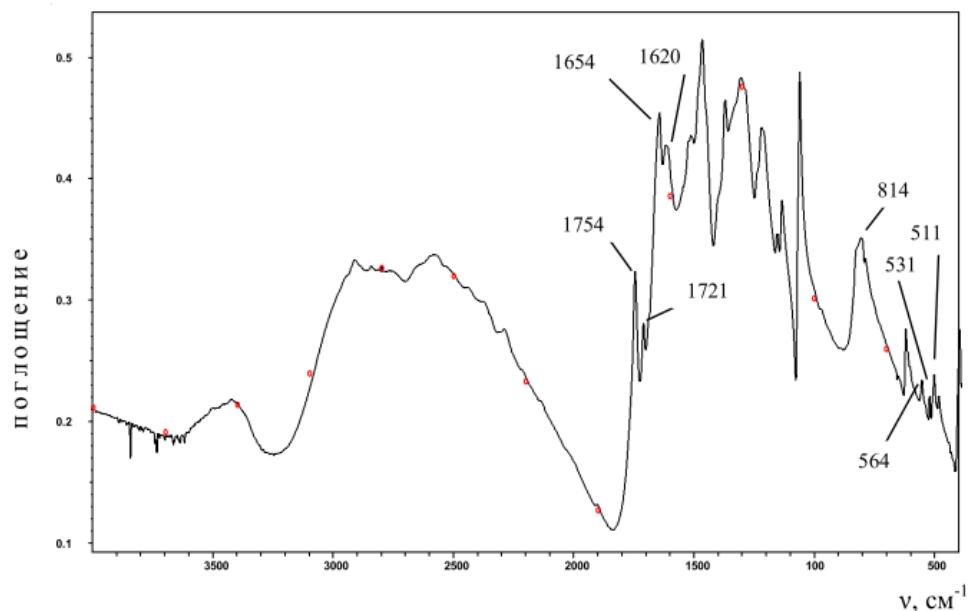


Рис. 6. ИК-спектр поглощения кроконовой кислоты при комнатной температуре

Сравнительный анализ ИК-спектров кроконовой кислоты полученных в работах [15, 16] приведен в таблице.

Таблица
Сравнительный анализ ИК-спектров кроконовой кислоты.

Вид колебаний	ν , см ⁻¹ [16]	ν , см ⁻¹ [15] calculated IR-spectra	ν , см ⁻¹ [15] non-polarized IR- spectra	ν , см ⁻¹ данные на- стоящей ра- боты
C = O валентные колебания	1722	1781 C=O ²		
	1756	симметричное валентное колебание C = O ¹		
		1764	1755	1754 1654
		антисимметричное валентное колебание C = O ³		
	1703		1721	1721
OH группа валентные колебания	3500 – 2000	3617 свободная OH группа 3582 внутримолекулярная водородная связь OH группы	3300 – 2000	3200 – 1900
OH группа Деформационные колебания		522		531,6
C = C	1700 1500	1800 – 1500	1633	
колебания атомов С перпендикулярные плоскости кольца		800 560 510		800 565 511

Энергия водородной связи в кислотах составляет от 4 до 10 ккал/моль. Такой энергии достаточно для возникновения ассоциаций молекул в жидким и даже в парообразном состоянии вещества. В твердых телах Н-связь может оказывать влияние на формирование структуры кристалла. В ИК-спектрах присутствие двух и более C = O связей проявляется в виде нескольких полос, которые относятся к валентным симметрическим $\nu_s(C = O)$ и антисимметрическим $\nu_{as}(C = O)$ колебаниям. Данные полосы являются характеристическими по частоте и расположены в узком интервале спектра от 1650 до 1750 см⁻¹. Расщепление частот $\Delta\nu = \nu_{as}(C = O) - \nu_s(C = O)$ зависит от различных факторов, среди которых присутствуют как стерические, так и динамические факторы. К стерическим факторам можно отнести такие, как расстояние между карбонильными связями в молекулах, а также значение угла между ними. Очевидно, что, если угол между карбонильными связями составляет 90°, то их колебания практически не влияют друг на друга. В то же время компланарность карбонильных групп приводит к их наибольшему взаимодействию. Степень взаимодействия C=O существенно уменьшается по мере выхода этих связей из компланарного состояния [1]. Таким образом, анализируя величину расщепления $\Delta\nu = \nu_{as}(C = O) - \nu_s(C = O)$ в спектрах кроконовой кислоты, можно судить об изменении геометрии молекул и внешних факторах, влияющих на динамические характеристики карбонильной связи.

Возникновение ассоциаций молекул с Н-связями, в кислотах, присутствие двух и более C = O связей, например в димерах, проявляется в виде нескольких полос, которые относятся к валентным симметрическим $\nu_s(C = O)$ и антисимметрическим $\nu_{as}(C = O)$ колебаниям. В работе [8] проведенные исследования бензойной кислоты при матричной изоляции в Ar (T = 13 K) показали, что в димере взаимодействие между C = O связями приводит к расщеплению валентных колебаний карбонильных групп на 2 – 3 см⁻¹. Расщепление между компонентами, вызванное снятием вырождения, можно наблюдать только при условии, что ее величина сопоставима со значениями полуширина компонент (критерий Релея). Последнее условие выполняется при криогенных температурах. Усложнение спектра может возникнуть при наложении двух видов резонансных взаимодействий кратных связей. Во-первых, резонансное взаимодействие осуществляется через водородную связь в надмолекулярных структурах и, во-вторых, резонанс может произойти благодаря внутримолекулярному взаимодействию подобных связей. Поскольку энергия водородной связи ~ 10 раз меньше энергии химической связи, то следует ожидать, что величина расщепления компонент в основном обусловлена за счет внутримолекулярного взаимодействия.

Рассмотрим взаимодействие двух карбонильных групп (1 и 3 рис.1) в молекуле кроконовой кислоты при условии, когда они не участвуют в Н-связи. Валентным колебаниям этих групп соответствуют полосы с частотами 1754 см⁻¹ и 1721 см⁻¹. Расщепление $\Delta\nu = \nu_{as}(C = O) - \nu_s(C = O)$ составляет 33 см⁻¹. Карбонильным группам, участвующим в водородных связях по схеме, приведенной на рис.2, соответствуют полосы с частотами 1654 см⁻¹ и 1620 см⁻¹. Примечательно, что расщепление и в этом случае составляет 34 см⁻¹. Необходимо отметить, что разница в расщеплении частот валентных колебаний карбонильных групп участвующих и не участвующих в Н-связи составляет ~1 см⁻¹.

Таким образом, в последнем случае незначительное увеличение величины расщепления обусловлено одновременным воздействием внутри- и межмолекулярным резонансом между карбонильными группами.

Взаимодействия между валентными колебаниями карбонильных групп, в ассоциации молекул кроконовой кислоты можно рассматривать как взаимодействия аналогичных групп в полимерной цепи. Для цепи со свободными концами при взаимодействии ближайших N соседей уравнения движения N осцилляторов можно записать в виде [2]

$$\begin{cases} m\ddot{x}_1 = k(-x_1) + k'(x_2 - x_1) \\ \dots \\ m\ddot{x}_r = k'(x_{r-1} - x_r) + k(-x_r) + k'(x_{r+1} - x_r) \\ \dots \\ m\ddot{x}_N = k'(x_{N-1} - x_N) + k(-x_N) \end{cases} \quad (1)$$

здесь x_r – смещение r-го осциллятора от положения равновесия. В гармоническом приближении решение уравнений записывается выражением

$$x_r = x_{r,0} e^{i\omega t} \quad (2)$$

Используя следующие обозначения: $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ – частота невозмущенного осциллятора, $\omega'^2 = \frac{k'}{m}$ – параметр взаимодействия осцилляторов, k – силовая постоянная связи, k' – константа связи осцилляторов, и подставляя (2) в (1), получаем

$$\begin{cases} (B+1)x_1 + x_2 = 0 \\ \dots \\ x_{r-1} + Bx_r + x_{r+1} = 0 \\ \dots \\ x_{N-1} + (B+1)x_N = 0 \end{cases} \quad (3)$$

здесь

$$B = \frac{\omega^2 - \omega_0^2}{\omega'^2}. \quad (4)$$

Приравнивая вековой определитель системы однородных уравнений (3) к нулю и решая его, получаем уравнения вида:

$$\frac{2 \sin N\theta(1+\cos\theta)}{\sin\theta} = 0, \quad (5)$$

где связь между θ и B определяется выражением

$$2 \cos\theta = B. \quad (6)$$

Уравнение (5) имеет N решений вида:

$$\theta_s = \frac{s\pi}{N}, \quad s = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (7)$$

Из уравнений (4), (6), (7) частоты колебаний определяются выражением:

$$\omega_s^2 = \omega_0^2 + 4\omega'^2 \sin^2 \frac{d\vec{k}}{2}, \quad (8)$$

здесь d – расстояние между двумя осцилляторами, \vec{k} – волновой вектор. Из выражения (8) следует, что расщепление частот составляет не более 4 см^{-1} , что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.

Таким образом, анализируя величину расщепления $\Delta\nu = \nu_{as}(C=O) - \nu_s(C=O)$ в спектрах кроконовой кислоты можно судить об изменении геометрии молекул и внешних факторах, влияющих на динамические характеристики карбонильной связи.

Литература

- Беллами, Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Мир, 1971. – 318 с.
- Збинден, Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров / Р. М. Збинден. – М. : Мир, 1966. – 355 с.
- Межмолекулярные взаимодействия от двухатомных молекул до биополимеров / под ред. Б. Пюльман. – М. : Мир, 1981. – 592 с.
- Пиментел, Дж. Водородная связь / Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан. – М. : Мир, 1964. – 462 с.
- Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии / А. Финч, П. Гейтс, К. Редклиф [и др]. – М.: Мир, 1973. – 284 с.
- Проявление кооперативного эффекта в молекулярных двумерных кристаллах с водородными связями / Н. А. Даурцева, Б. П. Невзоров, Е. В. Салтанова, Ю. А. Фадеев // Вестн. КемГУ. – 2011. – № 1. – С. 151 – 155.
- Сечкарев, А. В. Спектроскопическое изучение взаимодействия связанных парциальных осцилляторов в симметричных молекулах на примере динитрилов / А. В. Сечкарев, Ю. А. Фадеев // Журн. прикладной спектроскопии. – 1992. – Т. 56. – № 1. – С. 138 – 141.
- Фадеев, Ю. А. Исследование самоассоциаций карбоновых кислот в низкотемпературной матрице аргона с помощью ИК-спектров / Ю. А. Фадеев, А. В. Сечкарев // Оптический журнал. – 2000. – Т. 67. – № 1. – С. 29 – 34.
- Above-room-temperature ferroelectricity in a single-component molecular crystal / S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti et al. // Nature – 2010. – Vol. 463. – P. 789 – 792.
- Bisti, F. Fingerprints of the hydrogen bond in the photoemission spectra of croconic acid condensed phase: an x-ray photoelectron spectroscopy and ab-initio study / F. Bisti, A. Stroppa, S. Picozzi, L. Ottaviano // Chem. Phys. – 2011. – V. 134 (17):174505.
- Braga, D. Crystallization from hydrochloric acid affords the solid state structure of croconic acid (175 years after its discovery) and a novel hydrogen-bonded network / D. Braga, L. Maini, F. Grepioni // Cryst. Eng. Comm. – 2001. – V.6. – Is.3. – P. 27 – 29.
- Braga, D. Croconic acid and alkali metal croconate salts: some new insights into an old story / D. Braga, L. Maini, F. Grepioni // Chem. Eur. J. – 2002. – V. 8. – Is. 8. – P. 1804 – 1812.

13. Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report) / E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein et al. // Pure Appl. Chem. – 2011. – Vol. 83 – № 8. – P. 1619–1636.
14. Horiuchi, S. Hydrogen-bonding molecular chains for high-temperature ferroelectricity / S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura // Advanced Materials – 2011. – Vol. 23. – P. 2098 – 2103.
15. Kolev, T. Solid-state linear polarized IR-spectroscopy of croconic and rhodizonic acids / T. Kolev, B. Koleva, M. Spiteller // European Journal of Chemistry. – 2008. – V. 6. – № 3. – P. 393 – 399.
16. O'Malley, S. M. Matrix-assisted pulsed laser deposition of croconic acid, a diprotic organic ferroelectric / S. M. O'Malley, Yi. Sun Yong, R. Jimenez // Applied Physics A Materials Science & Processing. – 2011. – V. 105 – № 3. – P. 635 – 641.
17. Seliger, J. Nuclear Quadrupole resonance study of hydrogen bonded solid materials. //Acta Chim. Slov. – 2011. – V. 58. – P. 471 – 477.
18. Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – № 41. – P. 48 – 76.

Информация об авторах:

Невзоров Борис Павлович – доктор педагогических наук, профессор, заведующий кафедрой современного естествознания КемГУ, т. 8(3842) 58-13-01, nevzorov@kemsu.ru.

Nevzorov Boris P. – Doctor of Pedagogics, Professor, a Head of Department of Modern Natural Sciences of KemSU

Салтанова Елена Владимировна – старший преподаватель кафедры медицинской и биологической физики и высшей математики КемГМА, т. 8(3842) 54-91-30, pediatr@kemsma.ru.

Saltanova Elena V. – Senior Lecturer of the Department of Medical and Biological Physics and Higher Mathematics of Kemerovo State Medical Academy.

Сухих Андрей Сергеевич – кандидат фармацевтических наук, доцент, старший научный сотрудник Центральной научно-исследовательской лаборатории КемГМА, т. 8(3842)72-10-18, kemsma@kemsma.ru.

Sukhikh Andrey S. – candidate of pharmaceutical science, associate professor, senior staff scientist at the center research laboratory Kemerovo State Medical Academy.

Фадеев Юрий Александрович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой математики КузГТУ, т. 8(3842) 39-63-18, uaf49@yandex.ru.

Fadeev Yury A. – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, a Head of Mathematics department of Kemerovo State Technical University.