

8. Meyers F., Marder S.R., Perry J.W. Introduction to the Nonlinear Optical Properties of Organic Materials. In Chemistry of Advanced Materials: An Overview / Eds. L.V. Interrante, M.J. Hampden-Smith. -Ch. 6. -New York: Wiley-VCH Inc., 1998. -P. 207—268.
9. Ягупольский Л.М., Ильченко А.Я., Гандельсман Л.З. // Успехи химии. -1983. -**52**, № 10. -С. 1732—1759.
10. Дядюша Г.Г., Ушомирский М.Н. // Журн. структур. химии. -1987. -**28**, № 2. -С. 17—26.
11. Knott E.B. // J. Chem. Soc. -1951. -II. -P. 1024—1028.
12. Dewar M.J.S. // J. Amer. Chem. Soc. -1952. -**74**, № 5. -P. 3350—3356.
13. Forster T. // Z. Phys. Chem. -1940. -**48**. -P. 12—31.
14. Ильченко А.Я., Ягупольский Л.М. // Укр. хим. журн. -2006. -**72**, № 2. -С. 114—116.
15. Yagupolskii L.M., Kondratenko N.V., Chernega O.I. et al. // Dyes and Pigments. -2008. -**79**, № 3. -P. 242—246.
16. Yagupolskii L.M., Chernega O.I., Kondratenko N.V. et al. // J. Fluorine Chem. -2010. -**131**, № 2. -P. 165—171.
17. GAUSSIAN03; Revision E.01, Frisch M.J., G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. -Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2004.
18. [www.hyper.com](http://www.hyper.com)
19. Lacowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. -New York: Plenum, 1983.

Институт органической химии НАН Украины, Киев

Поступила 16.12.2010

УДК 543.632.518

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

### **ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОТОНОДОНОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ $\alpha$ -КЕТОГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ**

Изучены электрические свойства и протонодонорная способность  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты. Обезвоженная кислота в интервале температур 20—105 °С является полупроводником с электронной электропроводностью. Энергия термической генерации электронно-дырочных пар равна 4.1 эВ. У твердой гидратированной кислоты преобладает ионная электропроводность. Энергия генерации протонов проводимости близка к 1.0 эВ. Протонодонорная способность более кислого карбоксила кислоты практически совпадает с таковой лимонной и яблочной кислот. Протонодонорная способность менее кислого карбоксила несколько ниже протонодонорной способности карбоксила уксусной кислоты. Сопоставлены протонодонорные способности  $\alpha$ -кетоглутаровой и глутаровой кислот.

**ВВЕДЕНИЕ.**  $\alpha$ -Кетоглутаровая кислота (I) наряду с изученными нами ранее лимонной и яблочной кислотами [1, 2] участвует в живых организмах в цикле Кребса. Она широко используется в фармакологии, пищевой промышленности, парфюмерии, технике. Большая практическая важность кислоты инициировала ее обстоятельные исследования во множестве работ. Несмотря на это до настоящего времени не изучены способность твердой кислоты проводить электрический ток и почти не исследована ее протонодонорная способ-

ность. Оба свойства играют крайне важную роль в функционировании организмов животных и растений [3]. В данной работе указанные недоработки частично восполнены: исследованы удельная электропроводность ( $\kappa$ ) твердой кислоты на постоянном токе, ее диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) на частоте 1 кГц и комплексообразование с несколькими распространенными протон-акцепторами.



© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, 2011

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Кислоту марки ч. перед измерениями трижды перекристаллизовывали в воде. Первая перекристаллизация выполнена после обработки раствора активированным углем. Кислоту обезвоживали азеотропной сушкой ацетоном. Для надежности процедуру осушки повторяли. Сорбированные газы удаляли, выдерживая образцы в течение часа при температуре 90 °С. Подобная методика является общепринятой. Об окончании удаления газов свидетельствовала стабилизация электропроводности. Кислота, лишенная воды и сорбированных газов, как и множество других органических веществ [4], достаточно долго не изменяла своего состояния. Образцы для измерений  $\kappa$  и  $\epsilon$  готовили в виде таблеток диаметром 2 см, толщиной 2—5 мм, запрессованных под давлением 4000 атм.

В процессе измерения электропроводности безводной кислоты в ее установившемся состоянии первичные показания прибора стабилизировались в течение нескольких секунд. После изменения полярности напряжения показания устанавливались столь же быстро. Это типично для электронно-дырочного механизма проводимости. После быстрого изменения температуры образцов электропроводность стабилизировалась в течение получаса, что связано со сравнительно медленным установлением в веществе теплового равновесия. Полученная после соответствующих выдержек температурная зависимость  $\lg \kappa$  приведена на рис. 1. Значение тангенса угла ( $\alpha$ ) ее наклона к оси абсцисс составило при нагревании  $1.07 \cdot 10^4$ . Среднеквадратичное отклонение  $\text{tg} \alpha$  на участке нагревания вещества при тщательно выполненном эксперименте было порядка 0.02. Это позволило определить по преобразованному нами стандартному уравнению [1, 2]

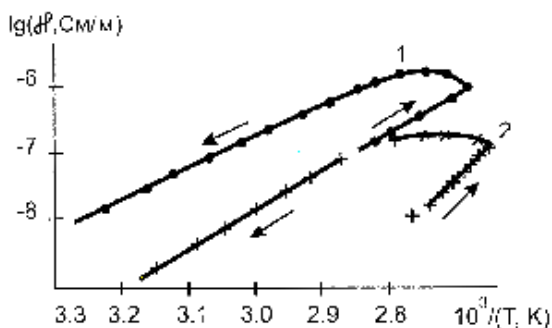


Рис. 1. Температурные зависимости  $\lg \kappa$  твердой гидратированной (1) и обезвоженной (2) кислоты.

$$W_3 = 3.97 \cdot 10^{-4} \text{ tg} \alpha \quad (1)$$

энергию генерации в образцах электронно-дырочных пар ( $W_3$ ) как  $4.1 \pm 0.2$  эВ. На рис. 2 это значение  $W_3$  сопоставлено с электронным спектром твердого вещества. Подобно предшествующим случаям [1, 2] наблюдается классическое соответствие энергии длинноволновому краю поглощения. Для сравнения на рисунке приведен спектр обезвоженной кислоты.

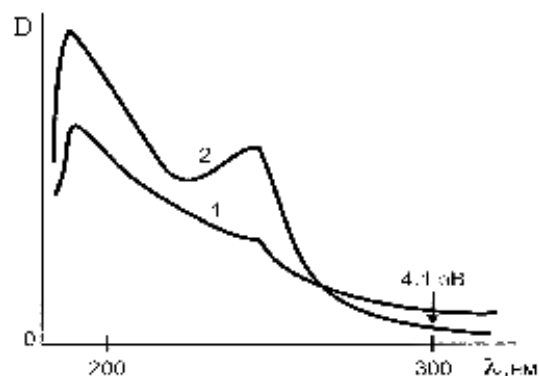


Рис. 2. Электронные спектры твердых пленок гидратированной (1) и обезвоженной (2) кислоты. Масштаб по оси ординат условный.

При снижении температуры зависимость  $\lg \kappa$  ( $1/T$ ) идет под меньшим углом наклона, чем при нагревании ( $\text{tg} \alpha 0.69 \cdot 10^4$ ). Это указывает на то, что рекомбинация носителей зарядов на фоне их большей концентрации осуществлялась через промежуточные центры — "ловушки" зарядов [5]. Рассчитанная по разности  $\text{tg} \alpha$  их "глубина" равняется 1.6 эВ. Ловушками в органических веществах обычно являются дефекты кристаллической решетки.

Для образцов, высушенных на открытом воздухе, получены значения электропроводностей, примерно на полтора порядка большие, чем для обезвоженных образцов (рис. 1). Среднеквадратичное отклонение  $\lg \kappa$  при нагревании было примерно таким же, как и в случае обезвоженной кислоты. При охлаждении отклонения во всех случаях были несколько большими. При повторных измерениях величины  $\kappa$  удовлетворительно воспроизводились, то есть сорбированная влага в охваченном температурном интервале веществом удерживалась прочно. Кристаллизационную воду в природных условиях содержат многие органические кислоты. Типичным для таких соединений является протонный механизм проводимости. Рассчитанная по уравнению, подобному (1) [1, 2], энергия генерации

протонов проводимости

$$W_i = 1.98 \cdot 10^{-4} \operatorname{tg} \alpha \quad (2)$$

равняется  $1.0 \pm 0.2$  эВ. Известные из литературы значения  $W_i$  колеблются в пределах 0.3—1.6 эВ. При охлаждении зависимость  $\lg k(1/T)$ , как показала математическая обработка данных, идет под тем же углом наклона к оси абсцисс, как и при нагревании, то есть наблюдается прямая рекомбинация носителей зарядов.

На рис. 3 показано влияние обезвоживания кислоты на ее диэлектрическую проницаемость. При температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  безводная кислота имеет низкую  $\epsilon$ , приближающуюся к ее деформаци-

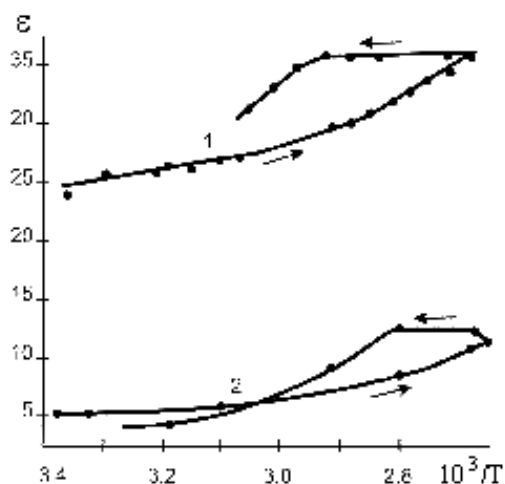


Рис. 3. Температурные зависимости  $\epsilon$  твердой гидратированной (1) и обезвоженной (2) кислоты.

онному пределу. Из этого следует, что при этих температурах в ней преобладают ассоциированные агрегаты молекул с антипараллельно ориентированными дипольными моментами. Возрастание  $\epsilon$  с повышением температуры указывает на постепенную диссоциацию агрегатов. Гидратированная кислота при всех избранных температурах сильно разупорядочена и соответственно имеет высокую  $\epsilon$ . Наблюдавшиеся “гистерезисы”  $\epsilon$  и  $k$  указывают на неполную идентичность путей диссоциации и восстановления кристаллической решетки вещества.

Изучение протодонорной способности кислоты I традиционными методами подобно лимонной и яблочной кислотам осложнялось ее плохой растворимостью в инертных растворителях. Объектами наших исследований в основном были в достаточной степени разбавленные растворы

I в этилацетате, ацетонитриле, диметилсульфоксиде. Расчеты энтальпий водородных связей ( $\Delta H$ ) выполнены на основании измеренных сдвигов ее ИК-полос  $\nu(\text{OH})$  по уравнению Йогансена–Рассадина [6]:

$$(\Delta H)^2 = 0.11[\Delta\nu(\text{OH}) - 40], \quad (3)$$

как было установлено впоследствии, удовлетворительно применимому к разным OH-кислотам в разных средах (см., например, [7]). Было также установлено, что получаемые величины  $\Delta H$  мало зависят от вида растворителя, так как при его замене энергии взаимодействующих молекул и комплекса изменяются симбатно. Полученные результаты приведены в таблице. Одновременно подобно [1, 2] мы определили энтальпии H-связей в твердом комплексе I:2PuO по сдвигам полос  $\nu(\text{NO})$  (52 и  $33 \text{ см}^{-1}$ ): 9.4 и 6.9 ккал/моль. Результаты экспериментов были обработаны в рамках мультипликативной схемы В.А.Терентьева [8]:

$$\Delta H = \Delta H_A \cdot \Delta H_D, \quad (4)$$

где  $\Delta H_A$  и  $\Delta H_D$  — электроакцепторная (протодонорная) и электродонорная способности участвующих в образовании H-связей молекул. На примерах двух рядов комплексов нами ранее было показано [9, 10], что разброс соответствующих констант в работе [8] и традиционное пессимистическое отношение к схеме (4) часто бывали связаны не с ее несовершенством, а со значительными экспериментальными погрешностями определений  $\Delta H$ . Результаты расчетов  $\Delta H_A$  кислоты в комплексах состава 1:2 показаны на рис. 4. Доверительные интервалы численных значений перекрываются. Наиболее вероятная величина  $\Delta H_A$  по карбоксилу *a* составляет 3.55, по карбоксилу *b* — 2.60.

**Сдвиги полос колебания  $\nu(\text{OH})$   $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты при комплексообразовании, энтальпии водородных связей в комплексах  $\text{AB}_2$  и константы электродонорности молекул оснований**

Основание	Группа COOH	$\Delta\nu(\text{OH})$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta H_D$ [8]
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	<i>a</i>	350	5.83	$1.72 \pm 0.12$
	<i>b</i>	200	4.19	
$\text{CH}_3\text{CN}$	<i>a</i>	290	5.23	$1.48 \pm 0.12$
	<i>b</i>	160	3.62	
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	<i>a</i>	1040	10.5	$2.81 \pm 0.23$
	<i>b</i>	575	7.65	

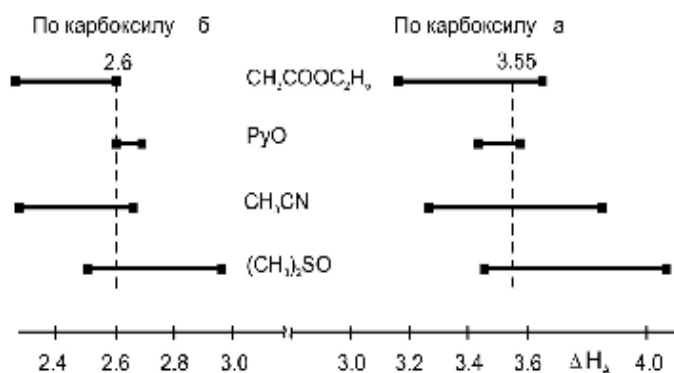


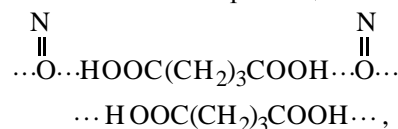
Рис. 4. Оценки констант  $\Delta H_A$  кислоты в комплексах состава  $AB_2$ .

Для твердого эквимольного комплекса I-PyO были получены несколько большие значения  $\Delta H$ , чем для комплекса I-2PyO (9.7 и 7.3 ккал/моль). Это позволяет приписать кислоте по группам *a*, *б* в комплексах АВ немного большие значения  $\Delta H_A$ : 3.66 и 2.75. Расхождение является следствием изменения степени взаимного влияния карбоксильных групп через цепочку связей или их взаимного полевого влияния через пространство.

Высокое значение первой константы обусловлено сильным электронным влиянием на карбоксил *a* соседнего карбонила. Абсолютное значение константы практически совпадает с  $\Delta H_A$  лимонной и яблочной кислот по более кислым карбоксилам. Второе значение константы несколько меньше  $\Delta H_A$  уксусной кислоты (2.96 [10]). Причиной этого может быть усиление отрицательного сверхсопряжения карбоксила с остатком молекулы при замене в ней группы  $CH_3$  на более сложную группу  $HOOC(O)CH_2CH_2$ . Для уксусной кислоты это сверхсопряжение количественно оценено в книге [11] и является довольно сильным. Реализация данного сверхсопряжения приводит к нейтрализации положительного заряда на водороде карбоксила и, как следствие этого, к ослаблению образуемых кислотами водородных связей. Располагая найденными константами  $\Delta H_A$ , можно с приемлемой точностью оценивать энтальпии образования множества других комплексов кислоты, не прибегая к эксперименту.

Сопоставлены значения протонодонорных способностей кислоты I и глутаровой кислоты  $HOOCCH_2CH_2CH_2COOH$  (II). Для ее комплекса II-2C-N<sub>3</sub>CN получены  $\Delta H$  4.05 ккал/моль, чему соответствует константа  $\Delta H_A$  (2.86), несколько боль-

шая  $\Delta H_A$  I. Для твердого комплекса II-PyO получен сдвиг полосы  $\nu(NO)$  62  $cm^{-1}$ . Подобно аналогичному комплексу с янтарной кислотой [12] это соответствует образованию в условиях опыта полимерных цепей



в которых каждая группа NO образует две водородные связи. Сумма их энтальпий близка к 11 ккал/моль. Такие же результаты получены для комплексов II с N-оксидами 2-пиколины и 2,6-лутидина.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено електричні властивості та протонодонорна здатність  $\alpha$ -кетоглутарової кислоти. Зневоднена кислота в інтервалі температур 20—105 °С є напівпровідником з електронною електропровідністю. Енергія термічної генерації електронно-дірчатих пар дорівнює 4.1 еВ. У твердій гідратованій кислоті переважає йонна електропровідність. Енергія генерації протонів провідності наближається до 1.0 еВ. Протонодонорна здатність найбільш кислого карбоксила кислоти практично співпадає з такою в лимонній та яблучній кислотах. Протонодонорна здатність менш кислого карбоксила трохи нижча протонодонорної здатності карбоксила оцтової кислоти. Зіставлено протонодонорні властивості  $\alpha$ -кетоглутарової та глутарової кислот.

**SUMMARY.** The electric properties and proton-donor ability of  $\alpha$ -ketoglutaric acid are studied. It was established, that the anhydrous  $\alpha$ -ketoglutaric acid in the temperature range 20—105 °C is a semiconductor with electronic conductivity. The energy of electron holes of pairs founded 4.1 eV. In hard (solid) of hydrated acid predominated ionic electroconductivity. The energy of generation protons conductivity is near 1.0 eV. Proton-donor ability less acidic cartor ability small sour of carboxyl is slightly lower proton than proton-donor ability of acetic acid. It was compared proton-donor properties of  $\alpha$ -ketoglutaric and glutaric acids.

1. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Вопросы химии и хим. технологии. -2009. -№ 4. -С. 25—29.
2. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 9. -С. 67—70.
3. Пюльман Б., Пюльман А. Квантовая биохимия. -М.: Мир, 1965.
4. Богуславский Л.И., Ванников А.В. Органические полупроводники и биополимеры. -М.: Наука, 1968.
5. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупровод-

- ники. -М.: Мир, 1970.
6. *Иогансен А.В., Рассадин Б.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. -1969. -**11**, № 5. -С. 828—836.
  7. *Коробков В.С.* // Там же. -1973. -**19**, № 6. -С. 1125—1127.
  8. *Герентьев В.А.* Термодинамика водородной связи. -Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1973.
  9. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е.* // Укр.хим.журн. -2006. -**72**, № 11. -С. 47—50.
  10. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2006. -№ 6. -С. 32—35.
  11. *Боровиков Ю.Я.* Диэлектрометрия в органической химии. -Киев: Наук. думка, 1987.
  12. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Кухарь В.П.* // Журн. общ. химии. -2000. -**70**, вып. 11. -С. 1915—1919.

ГП МНТЦ “Агробіотех” НАН і МОН України, Київ

Поступила 23.12.2010