



УДК 543.645.9

Процессы взаимодействия с участием высших карбоновых кислот

Селеменев В.Ф., Назарова А.А., Синяева Л.А., Зяблов А.Н., Попов В.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 14.03.2013 г.

Аннотация

Представлены данные, подтверждающие образование слабых Н-связей в молекулах высших карбоновых кислот.

Ключевые слова: жирные кислоты, ИК-спектроскопия, слабые водородные связи.

The data supporting the formation of weak hydrogen bonds in the molecules of higher carboxylic acids.

Keywords: fatty acids, IR-spectroscopy, weak hydrogen bonds

Введение

В настоящее время всё большее внимание исследователей привлекает изучение слабых взаимодействий в химических и биологических объектах [1-5]. Это вызвано тем, что слабые лабильные связи определяют во многих случаях протекание химических и биологических реакций для ряда реальных природных объектов. Слабые взаимодействия определяются межмолекулярными силами Лондона и Ван-дер-Ваальса [3-5] и условно подразделяются на ориентационные, индукционные и дисперсионные. Взаимодействия Лондона-Ван-дер-Ваальса обычно считаются неспецифическими силами, но они могут стать специфическими, когда имеются хорошо подобранные сочетания молекул (действие специфических липидов в мембранах, связь антиген-антитело, связывание ферментом субстрата, сигнальная трансдукция «медиатор - мембранный рецептор - трансдуктор» [1-4], стекинг – эффекты нуклеиновых оснований в нуклеиновых кислотах [16].

Слабые взаимодействия могут возникать и за счёт водородных связей [1-16], характерной особенностью которых является то, что в них принимает участие атом водорода, уже присоединенный к другому ковалентно связанному атому. К числу доступных и эффективных методов, позволяющих обнаружить специфическое участие в связи водородных атомов по особенностям их колебаний, является ИК-спектроскопия.

Целью данной работы явилось изучение процессов взаимодействия жирных кислот (ЖК) с использованием ИК-спектроскопии.

Жирные кислоты в ИК-спектрах имеют широкую полосу поглощения О-Н не при 3640 см^{-1} , как спирты, а при $\sim 3300\text{-}2500\text{ см}^{-1}$ (ассоциаты молекул). Полоса поглощения при $1740\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ характерна связям С=О в недиссоциированных –СООН-группах [9-12]. В солях карбоновых кислот проявляются полосы при $1610\text{-}1550\text{ см}^{-1}$ и $1420\text{-}1300\text{ см}^{-1}$, относящиеся к асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_s) валентным колебаниям –СОО⁻ - группы. Колебания СН₂-групп проявляются при $2940\text{-}2915\text{ см}^{-1}$ (ν_{as}) и при $2870\text{-}2845\text{ см}^{-1}$ (ν_s), а также в виде группы полос при $1350\text{-}1180\text{ см}^{-1}$. В последнем случае число полос даёт сведения о длине углеродной цепи (табл. 1). В спектрах ПМР жирных кислот сигнал карбоксильного протона находится в области $\delta=11$ миллионов долей (м.д.) и по сравнению со спиртами смещён на 5,5 м.д. в слабое поле [11-13].

Таблица 1. Характеристические частоты поглощения групп атомов жирных кислот [2-16].

Частоты колебаний ν , см^{-1}			$\Delta\nu^*$, см^{-1}	Отнесение колебаний
[2,9,11-16]	Стеариновая кислота	Олеиновая кислота		
3010	-	3010	-2	$\nu = \text{CH-в RCH=CHR}^1(\text{транс});$
2962	2956	-	-6	$\text{CH}_3 (\nu_{as});$
2925	- 2911	2921 -	-7 -14	$\nu_{as}^{**} \text{CH}_2;$
2853	- 2848	2852 -	-9 -10	$\nu_s^{**} \text{CH}_3; \nu_s \text{CH}_2;$
2726	2686	2674	-40; -43	-ОН в СООН (связанная);
1720	1698	1710	-22; -17	$\nu \text{C=O в СООН};$
1467	1471	1464	4; 5	$\delta_{as}^* \text{CH}_3; \text{ножничн. CH}_2 \text{ в цепочках};$
1421	1431	1434	10; 12	$\delta_{as} \text{CH}_2 (\text{ножничное})$
1400	1413	1413	13	δ_{as} , если CH_2 наход. с $\text{C=O}; \text{CH в } -\text{C=CH};$
1375	1379	1377	4; 7	$\delta_s \text{CH}_3; \delta\text{-O-H};$
1300	1312	1316	12; 16	CH_2 веерные; -СООН в димерах;
1245-1180	1252-1182	1247-1192	Группа полос	$\text{CH}_3; \text{CH}_2$ маятниковые с неразветвленной цепью; имеющие на конце СООН-группы;
1125-1120	1104	1104	-21	ν_{OH} в С-ОН группах с пяти- или шестичленными циклами;
935	944; 886	940; 895	9; 18	Широкие полосы неплоских δ колебаний ОН в СООН;
750; 720	817; 726	817; 726;	67; 67	$(\text{CH}_2)_n$ -маятниковое;
-	608	610		$\delta \text{CH в циклах}$

* ν , δ – валентные и деформационные колебания соответственно;

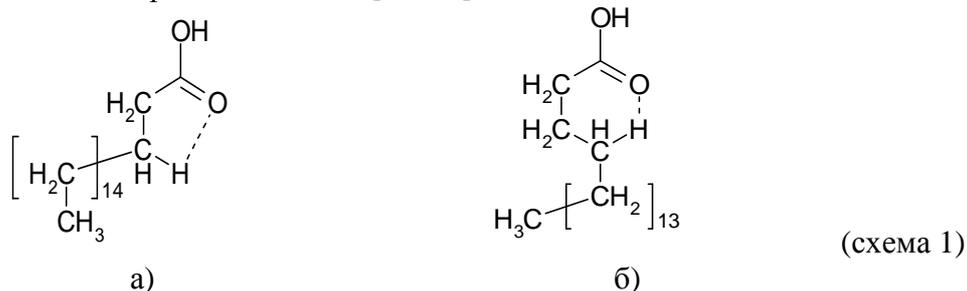
** as, s – асимметричные и симметричные колебания соответственно;

Из [2-10] известно, что образование слабых водородных связей обусловлено присутствием карбоксильных, кетонных, аминогрупп, одни из которых являются донорами, а другие – акцепторами протона.

Из табл. 1 следует, что между молекулами карбоновых кислот существует Н-связь. Об этом свидетельствует уменьшение частоты валентных колебаний ν и увеличение частоты деформационных колебаний δ для групп $-\text{C}=\text{O}$; $-\text{O}-\text{H}$; $-\text{CH}_2-$ [1-16].

В ряде случаев акцепторами протона при образовании Н-связей выступают $\text{C}=\text{O}$ -группы. При этом донором протона могут быть метиленовые группы в карбоновых кислотах [6-8].

Таким образом можно предположить, что, помимо образования ассоциатов за счёт взаимодействия между карбоксильными группами $-\text{COOH}$, в образовании Н-связей могут принимать участие метиленовые группы $-\text{CH}_2-$ углеводородных фрагментов карбоновых кислот. В литературе [6-8] приведены данные о возможности образования подобной водородной связи между хлороформом и пиридином; между молекулами HCN ; между молекулами ацетиленовых углеводородов; между $\text{C}-\text{H}$ -группами, находящимися в α -положении к карбонильному кислороду, в диоксане, диметилалоксале, масляной кислоте (табл.1). Однако, участие $-\text{CH}_2-$ групп в образовании Н-связей нами отмечено впервые. Можно полагать, что взаимодействие с карбоксильной группой наиболее предпочтительно будет с близлежащими $-\text{CH}_2-$ группами (в положении β - или γ - атома углерода и кислорода $\text{C}=\text{O}$). При этом образуются циклы 5-ти или 6-ти членные, то есть идёт процесс хелации [2,4,13].



На правомерность таких взаимодействий указывают исследования Ж.Ф. Диппи, Р.Т. Арнольда, Л. Спранга [2,6,7], которые установили, что константа протолиза жирных кислот $\text{C}_4 - \text{C}_9$ уменьшается не так быстро, как для кислот $\text{C}_2 - \text{C}_3$ и предположили о наличии внутримолекулярной связи $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$ с участием γ - атома углерода и $\text{O}=\text{C}$ карбоксильной группы. Аналогичные процессы происходят и в ароматических кислотах. Исходя из этого, а также из того, что 6-ти членные хелатные циклы очень устойчивы, можно полагать предпочтительность структуры б (схема 1).

Следует оценить, какие подтверждения в ИК-спектрах соответствуют сказанному выше. Бесспорно, что для метиленовых групп наблюдаются заметные сдвиги ν_{as} в спектрах и стеариновой, и олеиновой кислот (7 и 14 см^{-1} соответственно), а также максимумов при 1431 см^{-1} и 1434 см^{-1} , соответствующих ножничным колебаниям CH_2 - групп. Особый интерес вызывает наличие в спектрах кислот сдвигов для плоскостных (маятниковых) колебаний CH_2 - групп (817 см^{-1}), неплоских колебаний OH в COOH - группах (940 и 944 см^{-1}), а также валентных колебаний ассоциированных OH в COOH - группах (при 2686 и 2674 см^{-1}) и ν_{OH} в $\text{C}-\text{OH}$ - группах с 5-ти или 6-ти членными циклами (1104 см^{-1}) (рис.1.1). Кроме того, пики при 608 и 610 см^{-1} условно можно отнести к δ колебаниям $-\text{CH}$ в циклах. Таким

образом, наличие в высших жирных кислотах циклических структур с образованием Н-связей между метиленовыми группами, находящимися в γ – положении, и карбоксильным кислородом в $O=C-OH$ группах обосновано.

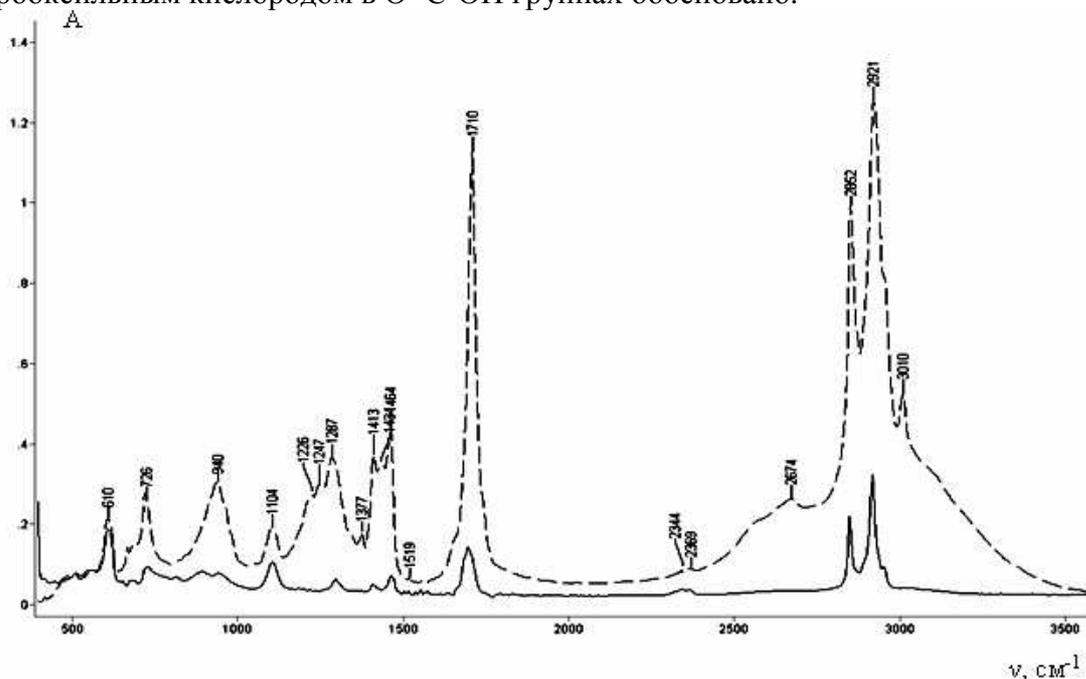
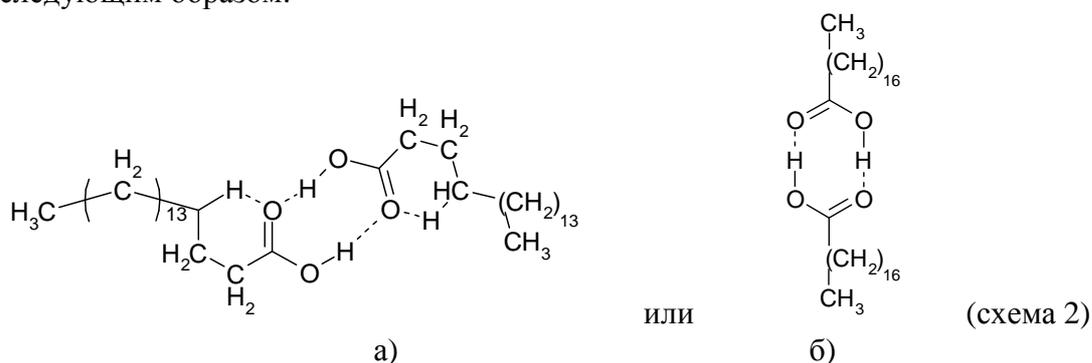


Рис. 1. ИК-спектры высших карбоновых кислот
(----- олеиновая кислота; — стеариновая кислота)

Нельзя отрицать того факта, что $-COOH$ группы могут образовывать не только внутри-, но и межмолекулярные водородные связи. Подобную «ассоциацию» можно назвать «смешанной», так как имеет место наличие нескольких групп – доноров и акцепторов протонов [2,13,16]. В пользу этого говорят пики при 1312 и 1316 cm^{-1} , которые можно отнести к колебаниям $-COOH$ в димерах и группу полос в области 1252-1182 cm^{-1} , характерных колебаниям маятниковым CH_2 – групп с неразветвленной цепью, имеющие на конце карбоксильные группы. Межмолекулярные Н-связи между молекулами кислот при этом могут возникать следующим образом:



В обоих случаях процесс ассоциации может происходить только в случае конформационной перестройки молекул, то есть изменения вращательных моментов. Эти изменения в конформации затруднены, во-первых, большими размерами молекул, а во-вторых, меньшей устойчивостью 8-ми членных хелатных циклов (по сравнению с 6-ти членными в схеме 1-б). Следовательно, процессы 2 - а и 2 - б являются равновероятными, а процесс 1 - б – реален, о чём свидетельствуют

и литературные данные, и данные по ИКС. Компьютерное моделирование (программа Gaussian) отдельных фрагментов высших жирных кислот, которые относятся к объектам супрамолекулярной химии, позволило также подтвердить справедливость существования хелатных структур 1 - б и 2.

Водородные связи в водных растворах имеют различную энергию, так как существует конкуренция между Н-связями внутримолекулярными (т.е. в самом веществе), Н-связями между молекулами воды и Н-связями «растворенное вещество-вода». В молекулах жирных кислот карбоксильные группы способны с водой образовывать водородные связи, что будет приводить к ослаблению Н-связей между $C=O \dots H-CH$ внутри молекулы:

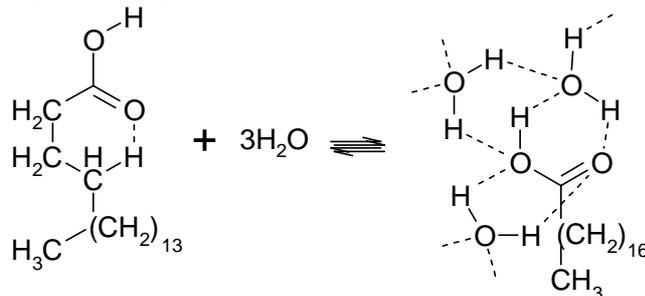


Рис. 2. Один из возможных вариантов гидратации карбоновых кислот

При этом если E_H (энергия) Н-связи $[C=O \dots H-CH]$ не превышает 25 кДж/моль, то энергия Н-связей $[H-O-H \dots O=C]$ достигает величины до 90 кДж/моль, а для $[H-O-H \dots O < \overset{H}{N}]$ до 40 кДж/моль. Вызвано это не только наличием $-COOH$ групп, но и присутствием углеводородных групп в кислоте, которые приводят к упорядочиванию молекул воды в сетке Н-связей вблизи метильных и метиленовых групп. Такое взаимодействие получило название гидрофобного эффекта и проявляется в виде совместного («кластерного») воздействия на структуру воды. Такие гидрофобные («боящиеся воды») взаимодействия играют огромную роль в биологических системах. В частности, полярные молекулы липидов образуют в воде двухслойные полосы (рис. 1.2) или мицеллы, в которых углеводородные «хвосты» спрятаны внутри, а полярные головы расположены на поверхности, подвергаясь воздействию воды. Следует обратить внимание, что понятие «гидрофобное взаимодействие» не отражает полностью природу межмолекулярных процессов, описывает совместное влияние сил Лондона, Ван-дер-Ваальса и водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы Grant-0002018171112012-1.2.1-12-000-1003-036. Соглашение №14.В37.21.0804.

Список литературы

1. Артюхов В.Г., Жеребцов Н.А., Попова Т.Н. Биохимия. – Воронеж. – Изд. ВГУ. – 2002. - 696 с.
2. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – М., Мир. – 1964. – 462 с.
3. Тиноко И., Зауэр К., Вэнг Дж., Паглиси Дж. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2003. – 592 с.

4. Химия привитых поверхностных соединений // Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан, П.Н. Нестеренко, П.Г. Мингалёв, Д.Б. Фурман / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2003. – 592 с.
5. Гончаров Е.Г., Афиногнов Ю.П., Ховив А.М. Общая химия (избранные главы). – Воронеж. – Изд. ВГУ. – 2010. – 404 с.
6. Dippy J.F.J. Обзор участия групп С-Н в Н-связи. Chem. Revs. – 1939. - Chem. Revs. – 1939. - №25. – P. 151 - 162.
7. Dippy J.F.J. Константы диссоциации алифатических кислот. J. Chem. Soc., 1938. – P. 1222 - 1226.
8. Сыркин Я.К., Шотт - Львова Е. Дипольный момент: ароматические соединения в бензоле, диоксане. – Acta Physicochim. - №19. – 1944. – P. 379 - 383.
9. Чиргадзе Ю.Н. проявление водородной связи в инфракрасных спектрах пептидных соединений. // В кн. «Водородная связь». – М.: Изд. Наука. – 1964. – С. 310 - 316.
10. Энштейн Л.М. Водородные связи и химические свойства органических соединений // В кн. «Водородная связь». – М.: Изд. Наука. – 1981. – С. 255 - 271.
11. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. – Воронеж. – Изд. ВГУ. – 1989. – 208 с.
12. Инфракрасная спектроскопия полимеров // И. Дехант, Р. Данц, В. Каммер, Р. Шмольке. – М.: Изд. Химия. – 1976. – 471 с.
13. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. – М.: Изд. Мир. – 1972. – 404 с.
14. Грагеров И.П., Погорелый В.К., Франчук И.Ф. // Водородная связь и быстрый ионный обмен. – Киев. – Наукова думка. – 1978. – 216 с.
15. Билобров В.М. Водородная связь. Внутримолекулярные взаимодействия. – Киев. – Наукова думка. – 1991. – 320 с.
16. Рейн Р. Исследование биомолекулярных взаимодействий. Зависимость структура – функция для нуклеиновых кислот с учётом их компонентов // В кн. «Межмолекулярные взаимодействия: от двух атомных молекул до биополимеров. (ред. Б. Пюльман). М.: Мир. – 1981. – С. 414 - 488.

Селеменев Владимир Федорович – зав. кафедрой аналитической химии, д.х.н., Воронежский государственный университет, Воронеж

Назарова Александра Александровна – ассистент каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732)20-89-32

Зяблов Александр Николаевич – к.х.н., доцент каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Синяева Лилия Александровна – магистр каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Попов Василий Николаевич – профессор, д.б.н., зав. кафедрой генетики, цитологии и биоинженерии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Selemenev Vladimir F. – professor, head of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: common@chem.vsu.ru

Nazarova Aleksandra A. – ass. of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: march_rabbit@list.ru

Zyablov Aleksandr N. - associate Professor of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Sinyaeva Liliia A. - master of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Popov Vasily N. - professor, head of the department of genetics, cytology and Bioengineering, Voronezh State University, Voronezh