

# Kaprono rūgšties monomerų bei vandenilinio ryšio kompleksų struktūra. Matricinės izoliacijos IR spektroskopijos tyrimas

## Structure of caproic acid monomers and hydrogen bond complexes. Matrix isolation IR spectroscopy study

Simona Bučinskaitė, Redas Kazlauskas, Jogilė Mačytė, Justinas Čeponkus

<sup>1</sup>Cheminės fizikos institutas, Fizikos fakultetas, Vilniaus universitetas, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius  
[justinas.ceponkus@ff.vu.lt](mailto:justinas.ceponkus@ff.vu.lt)

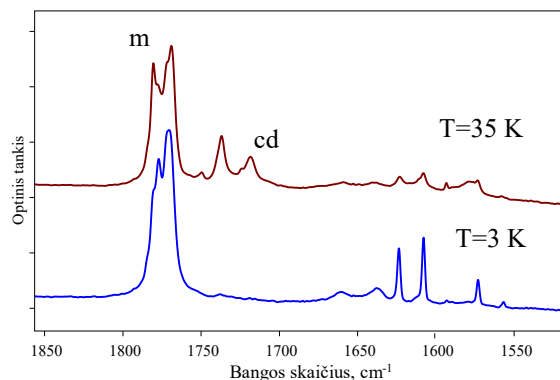
Vandenilinio ryšio sąveikos turi labai didelę įtaką tiek nedidelių tiek ir makromolekulių savybėms. Siekiant suprasti procesus vykstančius sudėtingose sistemose dažnai taikomi modeliniai tyrimai nedidelėse molekulių sistemose. Vandenilinio ryšio savybės sočiojose karboksirūgštyse tyrinėjamos ne vieną dešimtmetį, tačiau vis dar lieka neatsakytų klausimų apie tokių sistemų struktūrą ir susidaranti vandenilinius ryšius tarp šių molekulių. Nustatyta, kad pirmos trys homologinės eilės karboksirūgštys gali sudaryti mažiausiai dviejų tipų dimerus [1]. Daugumoje tyrimų su aukštesnės eilės rūgštimis teigiama, kad jose susidaro tik ciklinio tipo dimerai.

Žemos temperatūros matricinės izoliacijos metodas leidžia izoluoti molekules nuo aplinkos sąveikų jas patalpinant į inertinių dujų molekulinis kristalus. Tokio bandinio infraraudonosios sugerties spektrai pasižymi siauromis spektrinėmis juostomis, leidžiančiomis identifikuoti skirtingas molekulių struktūras.

Paveiksle pateiktas kaprono rūgšties (heksano rūgšties  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ ) izoliuotos Argono matricioje IR sugerties spektras C=O valentinių ir O-H deformacinių virpesių srityje. 3K temperatūros bandinio spektre 1800-1750  $\text{cm}^{-1}$  srityje stebima plati ir struktūrą turinti juosta yra susijusi su kaprono rūgšties C=O grupės valentiniais virpesiais. Ši spektrinė juosta priskirta kaprono rūgšties monomero virpesiams. Juostos forma ir temperatūrinė evoliucija leidžia daryti prielaidą, kad eksperimentiškai stebime daugiau nei vieno tipo šios rūgšties monomeras. Kvantinės chemijos skaičiavimai (B3LYP/aug-cc-pVTZ, atlikti "VU HPC") taip pat patvirtina mažiausiai dviejų labai artimos energijos konformerų egzistavimo galimybę. Šildant bandinį, iki temperatūros artimos terpės lydymosi temperatūrai, inertinėje aplinkoje sudaroma galimybė molekulėms dalinai judėti inertinėje terpėje ir sudaryti molekulinis kompleksus. Kompleksų susidarymą liudija atsirandančios naujos spektrinės juostos 1750-1700  $\text{cm}^{-1}$  srityje. Lyginant eksperimentinius duomenis su kvantinės chemijos skaičiavimų rezultatais spektrinę juostą ties 1718  $\text{cm}^{-1}$  galima susieti su kaprono rūgšties ciklinių dimerų formavimusi. Kvantinės chemijos skaičiavimai bei spektrinių juostų 1650-1600  $\text{cm}^{-1}$  spektrinėje srityje dinamika leidžia identifikuoti vandens ir kaprono rūgšties komplekso susidarymą ir šiam kompleksui priskirti spektrinę juostą ties 1737  $\text{cm}^{-1}$ .

Papildomos spektrinės juostos stebimos ties 1749  $\text{cm}^{-1}$  ir 1724  $\text{cm}^{-1}$  negali būti paaiškintos ciklinio dimero ar vandens ir rūgšties komplekso susidarymų ir leidžia teigti,

kad inertinėje žemos temperatūros argono aplinkoje formuojasi ir nedideli kiekiai neciklinių kaprono rūgšties dimerų. Skirtingoms monomerų struktūroms priskirtų spektrinių juostų dinamika taip pat leidžia teigti jog vandenilinio ryšio kompleksus lengviau sudaro vienas iš konformerų. Atliekant matricios atkaitinimo eksperimentus aukštesnio dažnio monomerams priskirtos juostos komponentas mažėja sparčiau nei žemesnio dažnio spektrinės juostos dalis. Remiantis skaičiavimų rezultatais aukštesnio dažnio monomerams priskirta spektrinė juosta susijusi su molekuline kaprono rūgšties struktūra, kurioje karboksilo grupė nėra vienoje plokštumoje su alifatinės grandinės plokštuma. Tikėtina, kad dėl tokios netiesinės struktūros šis monomeras lengviau gali priartėti prie kito monomero ir sudaryti vandenilinio ryšio kompleksus.



1 pav. Kaprono rūgšties izoliuotos 3K temperatūros Argone (apačia) ir atkaitintos iki 35 K (viršus) IR sugerties spektrai. (m - monomeras, cd - ciklinis dimeras)

*Reikšminiai žodžiai: Matricinė izoliacija, karboksirūgštis, IR spektroskopija.*

### Literatūra

[1] V. Sablinskas et al. Journal of Molecular Structure 976 (2010) 263–269.