

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.424.2+543.421/.424+544.142:539.196.3

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИИ МОЛЕКУЛ В СМЕСЯХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С ТРИХЛОРМЕТАНОМ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И *AB INITIO* РАСЧЕТАМИ

© 2007 М.Т. Хатмуллина*, А.С. Краузе, Л.В. Рабчук

Уфимский государственный авиационный технический университет

Статья поступила 6 июля 2006 г.

Методами колебательной спектроскопии (ИК поглощение и комбинационное рассеяние (КР) света) исследована ассоциация молекул в смеси диметилсульфоксид (ДМСО)—трихлорметан (ТХМ). Найдены спектральные проявления взаимодействия между молекулами ДМСО и ТХМ. Методом *ab initio* теории возмущений MP2 с использованием базиса 6-31G** рассчитана оптимальная геометрия основных состояний комплексов ДМСО с ТХМ (димеров и тримеров).

Ключевые слова: диметилсульфоксид, трихлорметан, водородная связь, димер, тример, спектры КР и ИК поглощения.

Ближний порядок в жидкостях, обусловленный ассоциацией молекул, оказывает значительное влияние на многие их свойства. Методы колебательной спектроскопии (ИК поглощение и КР) позволяют исследовать ближний порядок на молекулярном уровне и получать информацию о типах реализующихся в жидкости ассоциатов и их относительном содержании. Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию ассоциации молекул в бинарных смесях диметилсульфоксида с трихлорметаном методами колебательной спектроскопии и установлению типов реализующихся в них молекулярных ассоциатов.

Экспериментальная часть. Спектры КР получены на спектрометре ДФС-24 при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Источником возбуждающего излучения служила линия 488 нм аргонового лазера. Использовали стандартную 90-градусную геометрию освещения, при которой регистрируются спектры I_{\parallel} и I_{\perp} с поляризацией соответственно параллельно и перпендикулярно возбуждающему излучению. Спектры ИК поглощения записаны на спектрометре Specord M-80. Исследованы смеси ДМСО—ТХМ в диапазоне концентраций ДМСО от 1,0 до 0,005 мольных долей в области $950\text{—}3200\text{ см}^{-1}$.

Спектры обрабатывали с помощью программы [1], позволяющей проводить разложение сложных спектров на составляющие с одновременным учетом аппаратных искажений. Формы контуров составляющих аппроксимировали симметричными кривыми вида произведения функций Гаусса и Лоренца.

Геометрию основных состояний молекул и комплексов ДМСО с ТХМ оптимизировали градиентной процедурой второго порядка по теории возмущений Меллера—Плессе MP2 для замкнутых оболочек с использованием базисного набора 6-31G** [2].

Обсуждение. Наиболее отчетливо ассоциация молекул ДМСО наблюдается в колебательных спектрах на полосе валентных SO-колебаний (1058 см^{-1}). Контур полосы SO-колебания молекул ДМСО в спектре ИК поглощения исследованных смесей представлен на рис. 1, а в спектре I_{\parallel} КР света — на рис. 1, б. Ввиду малой интенсивности составляющей I_{\perp} в спектре КР анализ проведен только по I_{\parallel} составляющей. Область валентных SO-колебаний в чистом ДМСО ($C = 1,00$) может быть разрешена на четыре полосы, соответствующие различным комплексам

* E-mail: physica@ugatu.ac.ru

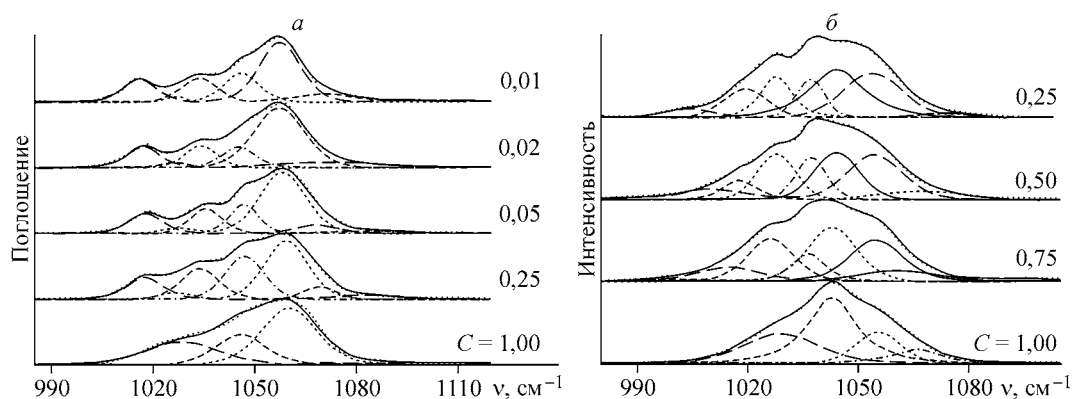


Рис. 1. Полоса SO-колебания молекул ДМСО в спектре ИК поглощения (а) и КР (б) смеси ДМСО—ТХМ. (С — мольная доля ДМСО)

[3—6]. Полосу с максимумом $\sim 1069 \text{ см}^{-1}$ относят SO-колебаниям мономерной молекулы ДМСО, $\sim 1044, 1058 \text{ см}^{-1}$ (1056 см^{-1} в спектре КР) — антифазным и синфазным колебаниям молекулы ДМСО в циклическом димере (образованном за счет взаимодействия молекулярных диполей с антипараллельной ориентацией), $\sim 1028 \text{ см}^{-1}$ — в цепочечном димере (образованном за счет взаимодействий молекулярных диполей с параллельной ориентацией). В области SO-колебания молекул ДМСО в спектрах смесей ДМСО—ТХМ появляются две новые полосы с максимумами 1017 и 1034 см^{-1} в спектрах ИК поглощения (см. рис. 1, а), 1017 и 1037 см^{-1} в спектрах КР света (см. рис. 1, б). Изменение состава бинарной смеси не влияет на положения полос в спектре. С уменьшением концентрации ДМСО в спектре КР происходит перераспределение интенсивностей этих полос.

Взаимодействия между молекулами ДМСО и ТХМ проявляются также в колебательных спектрах на полосах валентных колебаний СН молекул ТХМ. Область валентного СН-колебания молекул ТХМ (3019 см^{-1}) была исследована в бинарных растворах ДМСО- d_6 с ТХМ для исключения перекрывания полос СН-колебаний молекул ДМСО и ТХМ (рис. 2). В ИК спектрах растворов наблюдается новая асимметричная низкочастотная полоса, максимум которой постепенно смещается в низкочастотную область при уменьшении мольной доли ТХМ в ДМСО.

В работах [7—12] показано, что в бинарных смесях ДМСО—ТХМ посредством водородной связи между атомом кислорода SO-группы ДМСО и атомом водорода СН-группы молекулы ТХМ реализуются два типа смешанных ассоциатов (димеры и тримеры). На рис. 3 пред-

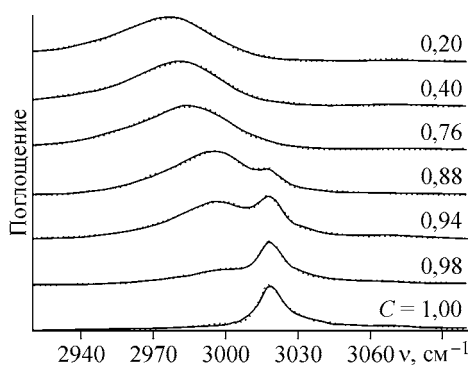


Рис. 2. Полоса СН-колебания молекул ТХМ в спектре ИК поглощения смеси ДМСО- d_6 —ТХМ. (С — мольная доля ТХМ)

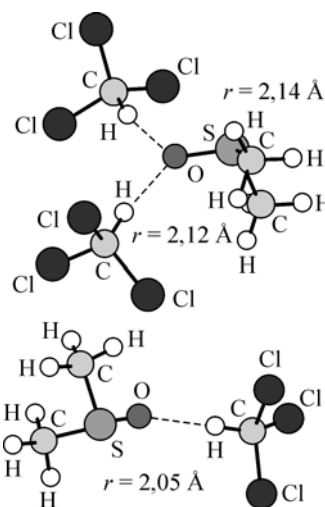
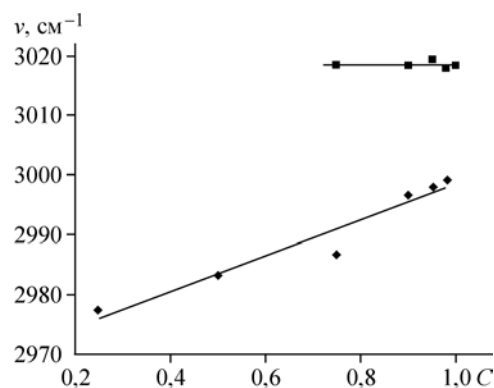


Рис. 3. Димер и тример ДМСО—ТХМ

Рис. 4. Положение максимумов СН-колебания молекул ТХМ в спектре ИК поглощения смеси ДМСО- d_6 -ТХМ (C — мольная доля ТХМ)



ставлены структуры ассоциатов, полученные *ab initio* расчетами. Рассчитанные длины водородной связи $S=O\dots H-C$ в комплексах составили 2,0540 Å в димере, 2,1359 и 2,1190 Å в тримере. При образовании водородной связи между молекулами происходит удлинение связи SO в молекуле ДМСО (длина этой связи в молекуле ДМСО равна 1,4854, в димере — 1,4936, в тримере — 1,5021 Å). Это приводит к ослаблению силовой постоянной связи SO в ассоциатах и смещению максимумов полос, обусловленных колебаниями молекул ДМСО в составе различных комплексов, в низкочастотную область. Следовательно, наблюдаемые новые полосы в области валентного SO -колебания можно отнести к колебаниям молекул ДМСО в составе димеров (1037 см^{-1} в КР и 1034 см^{-1} в ИК спектре) и тримеров (1017 см^{-1}).

Для количественной оценки содержания димеров и тримеров мы исходили из следующих соображений. Известно, что сечения рассеяния молекул в КР практически не зависят от типов ассоциатов, в которые входит молекула. Соответственно, относительное содержание рассеивающих центров в ассоциатах отражается в интенсивностях соответствующих полос. Таким образом, относительное содержание ассоциатов (в нашем случае, димеров и тримеров) можно вычислить как отношение интегральной интенсивности, идентифицированной полосы SO -колебания к сумме интегральных интенсивностей всех полос контура. По нашим расчетам с уменьшением мольной доли ДМСО содержание димеров в смеси уменьшается, а тримеров возрастает. Так, при мольной доле ДМСО $C = 0,75$ получаем следующую оценку относительного содержания ассоциатов в растворе: димеров — ~13,5, тримеров — ~7 %, при мольной доле ДМСО $C = 0,25$ соответственно димеров ~11 и тримеров ~12,5 %. Область валентных SO -колебаний в спектре КР смесей при мольной доле ДМСО менее 0,25 исследовать не удалось ввиду малой интенсивности полос. Метод ИК поглощения позволяет исследовать область сильно разбавленных растворов, но различие коэффициентов поглощения молекул, входящих в состав различных ассоциатов, не позволяет использовать непосредственно интенсивности полос для количественных вычислений.

Согласно расчетам, длина связи CH в молекуле ТХМ составляет 1,0726 Å, в димере — 1,0743, в тримере — 1,0727 и 1,0738 Å. Удлинение связи CH приводит к ослаблению ее силовой постоянной и, как следствие, смещению в низкочастотную сторону максимума новой полосы, обусловленной колебаниями молекул ТХМ в составе комплексов. Смещение в низкочастотную сторону максимума полосы в области CH -колебания ТХМ (рис. 4) по мере увеличения доли ДМСО обусловлено, по-видимому, смещением равновесия между количественным содержанием димеров и тримеров. Положение максимума полосы CH -колебания молекул ТХМ, не входящих в состав ассоциатов, остается в пределах погрешности неизменным, интенсивность убывает с увеличением доли ДМСО в растворе.

Заключение. Найлены спектральные проявления взаимодействия между молекулами ДМСО и ТХМ. Получены оптимальные формы геометрии основных состояний водородно-связанных комплексов ДМСО с ТХМ состава 1:1 и 1:2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хатмуллина М.Т., Краузе А.С., Михайлов Г.П., Шатохин С.А. Программа по анализу сложных колебательных спектров (комбинационное рассеяние и ИК поглощение) и расчету корреляционных функций // А.с. № 50200500711 ВНТИЦ от 27.05.2005.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian-98, Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, 1998.
3. Перельгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С. // Журн. физ. химии. — 1991. — 65, № 2. — С. 410 — 414.

4. *Fawcett W.R., Liu G., Faguy W. et al.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1993. – **89**. – P. 811 – 816.
5. *Sastry M.X., Singh S.* // J. Raman Spectroscop. – 1984. – **15**, N 2. – P. 80 – 85.
6. *Martens S.A., Frost R.L., Kristol J., Kloprogge J.T.* // Ibid. – 2002. – **33**. – P. 84 – 91.
7. *Philippe R., Clechet P.* // J. Chem. Therm. – 1973. – **5**, N 3. – P. 421 – 429.
8. *Philippe R., Jambon C., Clechet P.T.* // Ibid. – P. 431 – 444.
9. *Gramstad T., Vikane O.* // Spectrochim. Acta. – 1972. – **28A**, N 11. – P. 2131 – 2139.
10. *Азизов Э.О., Гречишкина С.В., Гречишкин В.С., Баличева Т.Г.* // Журн. физ. химии. – 1979. – **53**, № 12. – С. 3075 – 3081.
11. *Дуров В.А., Шилов И.Ю.* // Там же. – 1996. – **70**, № 5. – С. 818 – 824.
12. *Ярков А.В., Белкин М.А., Раевский О.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1988. – № 10. – С. 2431.