

УДК 532.74+541.571.9+541.65+543.422

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОАССОЦИАТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ДВОЙНОЙ ЖИДКОЙ СИСТЕМЕ HF—CH₃CN© 2008 **Е.Г. Тараканова, Г.В. Юхневич****Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва**Статья поступила 27 декабря 2007 г.*

Проанализирована концентрационная зависимость нормированной (на суммарное число молей компонентов в 1 л) оптической плотности растворов HF в ацетонитриле (1:12—10:1). Установлено, что в исследуемой двойной жидкой системе (ДЖС) наряду с обнаруженными ранее гетероассоциатами (ГА) с соотношением HF:CH₃CN, равным 4:1, присутствуют молекулярные комплексы со стехиометрическими соотношениями молекул 1:1 и ~10:1. Для каждого из ГА оценен диапазон концентраций, при которых он образуется в ДЖС, и найдены положения полос валентных колебаний HF. Методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) рассчитаны оптимальные конфигурации и частоты колебаний молекулярных комплексов (HF)_m·(CH₃CN)_n (m = 1—6, n = 1—2) различной топологии. Изучены их относительная устойчивость и особенности строения, выявлены тенденции комплексообразования в системе HF—CH₃CN. Путем сопоставления результатов расчета и эксперимента установлена структура ГА со стехиометрическими соотношениями молекул 1:1 и 4:1.

Ключевые слова: двойная жидкая система, ИК спектр, квантово-химический расчет, водородная связь, гетероассоциаты, фтористый водород, ацетонитрил.

ВВЕДЕНИЕ

Сведения о строении и свойствах само- и гетероассоциатов (ГА), содержащих молекулы HF, представляют фундаментальный и практический интерес. Их изучение ведется экспериментальными методами [1—18] и с помощью квантово-химических расчетов (см., например, [19—22]). При получении данных о составе и молекулярно-структурных характеристиках таких ассоциатов используют методы ЯМР [1—3], колебательной [4—14] и вращательной спектроскопии [15], физико-химического [13, 14, 16], дифференциально-термического и рентгеноструктурного анализа [17, 18].

Для определения стехиометрических соотношений HF:Solv в молекулярных комплексах, образующихся в двойных жидких системах (ДЖС), разработаны две методики [16, 12], адекватные закону действующих масс [23]. В основу первой из них положены получение концентрационной зависимости нормированной (на суммарное число молей компонентов ДЖС в 1 л) избыточной плотности раствора ($\Delta\rho/N$, г/моль) и тот факт, что по закону действующих масс максимум кривой этой зависимости будет наблюдаться при мольном соотношении компонентов бинарной смеси, соответствующем стехиометрическому составу ГА.

Вторая методика [12] включает в себя получение (в максимально широком диапазоне концентраций) спектров нормированной оптической плотности раствора (A/N), нахождение частотных областей, в которых поглощают преимущественно гетерокомплексы, и анализ (с учетом закона [23]) концентрационных зависимостей A/N , построенных для частот, характеризующих колебания этих комплексов (будем называть их аналитическими).

* E-mail: gvyukhn@igic.ras.ru

Использование методик [12, 16] при изучении шести ДЖС HF—Solv (Solv — органический растворитель) позволило обнаружить в этих системах от одного до четырех гетероассоциатов с различными стехиометрическими соотношениями молекул [12—14]. Наиболее интересные данные были получены при исследовании растворов HF в диэтиловом эфире [14]. Оказалось, что в них образуются (а при мольных соотношениях компонентов 2:1—8:1 одновременно присутствуют) четыре вида ГА: со стехиометрическими соотношениями 1:2, 2:1, 4:1 и 11—12:1*. Получение этих результатов в значительной мере было обусловлено существенным увеличением (по сравнению с работами [12, 13]) исследуемого частотного диапазона и количества аналитических частот, для которых строились зависимости A/N . Поэтому представлялось целесообразным, используя усовершенствованные в работе [14] методические приемы, повторно — более тщательно — проанализировать спектры A/N ряда уже изученных систем HF—Solv. Исходя из характера концентрационного изменения этих спектров, в качестве объекта настоящего исследования была выбрана серия растворов HF в ацетонитриле, в которых ранее (см. [12]) были обнаружены ГА 4:1.

В работе были поставлены следующие задачи:

— путем анализа концентрационной зависимости нормированной оптической плотности бинарной смеси HF—CH₃CN определить число присутствующих в ней различных видов гетероассоциатов, найти характерные для них стехиометрические соотношения молекул и оценить диапазоны концентраций, при которых эти ГА образуются в растворе;

— получить данные о положении полос валентных колебаний молекул HF, входящих в состав каждого из обнаруженных ГА;

— методом квантовой химии рассчитать оптимальные конфигурации и частоты колебаний молекулярных комплексов (HF)_m·(CH₃CN)_n ($m = 1—6$, $n = 1—2$) разной топологии, изучить их относительную устойчивость, особенности строения и комплексообразования;

— путем сопоставления результатов расчета и эксперимента получить первые сведения о структуре ГА, образующихся в ДЖС HF—CH₃CN.

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

При выполнении экспериментальных задач в качестве исходных были взяты спектры A/N шести растворов HF—CH₃CN, мольные соотношения компонентов которых варьировались от 1:12 до 10:1 [12]. Данные о соотношении HF:CH₃CN в исследуемых ГА получали в соответствии с методикой [12] из концентрационных зависимостей нормированной оптической плотности на 24 частотах, лежащих в спектральных областях 3650—2500 и 1705—1165 см⁻¹. Это позволило достаточно подробно изучить поглощение гетерокомплексов во всем пригодном для выбора аналитических частот диапазоне, т.е. в тех областях спектра, в которых на каждой частоте кривая зависимости A/N от концентрации раствора имеет максимум.

При графическом изображении зависимости A/N (аппроксимацию проводили одной или двумя функциями Лоренца) по оси абсцисс откладывали логарифм мольного соотношения компонентов раствора. При таком способе представления результатов в случае, когда на рассматриваемой частоте поглощают ассоциаты только одного состава, концентрационная зависимость нормированной оптической плотности будет хорошо описываться одной функцией Лоренца. Ее максимум будет наблюдаться при мольном соотношении HF:CH₃CN, равном стехиометрическому соотношению молекул в ГА. Заметная асимметрия экспериментальной кривой или наличие у нее нескольких экстремумов будут свидетельствовать о присутствии в системе гетерокомплексов с разными стехиометрическими соотношениями молекул. Для определения этих соотношений необходимо произвести разложение зависимости A/N на несколько Лоренцианов, число которых будет определяться характером кривой.

* В дальнейшем вместо "ГА со стехиометрическим соотношением молекул 4:1" для краткости будем писать "ГА 4:1".

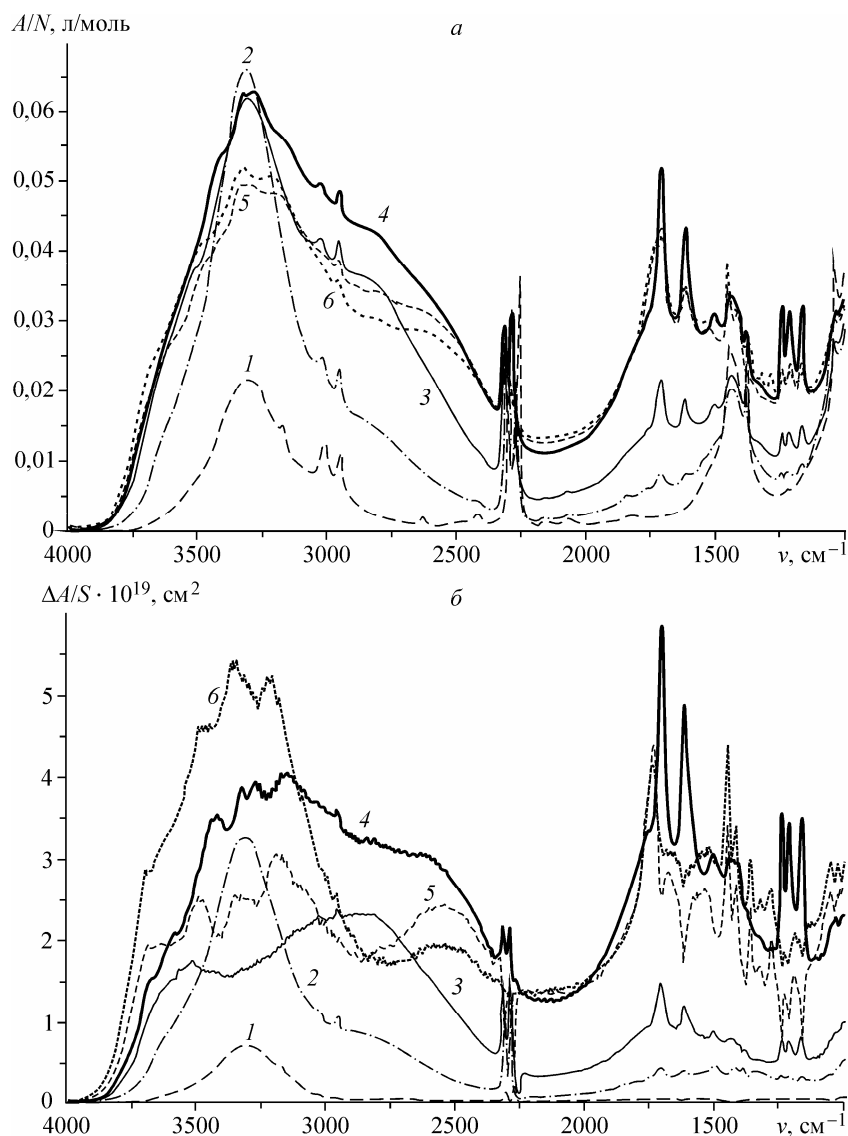


Рис. 1. Спектры оптической плотности растворов HF—CH₃CN, нормированной на суммарное число молей компонентов в 1 л. Мольное соотношение компонентов: 1 — 1:12, 2 — 1:1, 3 — 2:1, 4 — 4:1, 5 — 7:1 и 6 — 10:1 — *а*; разностные спектры оптической плотности растворов HF—CH₃CN, нормированной на 1 молекулу CH₃CN; разность спектров *A/S* растворов: 1 — 1:12 и 0:1, 2 — 1:1 и 1:12, 3 — 2:1 и 1:1, 4 — 4:1 и 2:1, 5 — 7:1 и 4:1, 6 — 10:1 и 7:1 — *б*

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры нормированной оптической плотности ДЖС HF—CH₃CN представлены на рис. 1, *а*. Из них видно, что при уменьшении мольной доли ацетонитрила в области 3800—2400 см⁻¹ наблюдаются изменения огибающей полос колебаний молекул HF, образующих разные по прочности водородные связи. В спектрах растворов состава 1:12—2:1 доминирует самая сильная полоса ν_{HF} в исследуемой ДЖС — с максимумом на частоте 3312 см⁻¹. Наибольшее значение ее интенсивности ($A/N = 0,066$ л/моль) зарегистрировано при мольном соотношении компонентов раствора 1:1. При более высоких концентрациях HF в районе 3400—3100 см⁻¹ наблюдаются максимумы двух относительно узких полос. В отличие от спектров всех других изученных систем HF—Solv [4, 12—14] в спектрах *A/N* растворов HF в CH₃CN нет интенсивной полосы в районе 1800 см⁻¹, а область 2200—2000 см⁻¹ не является аналитической. В интервалах частот 1800—1500 и 1300—1100 см⁻¹ расположено по три (1705,

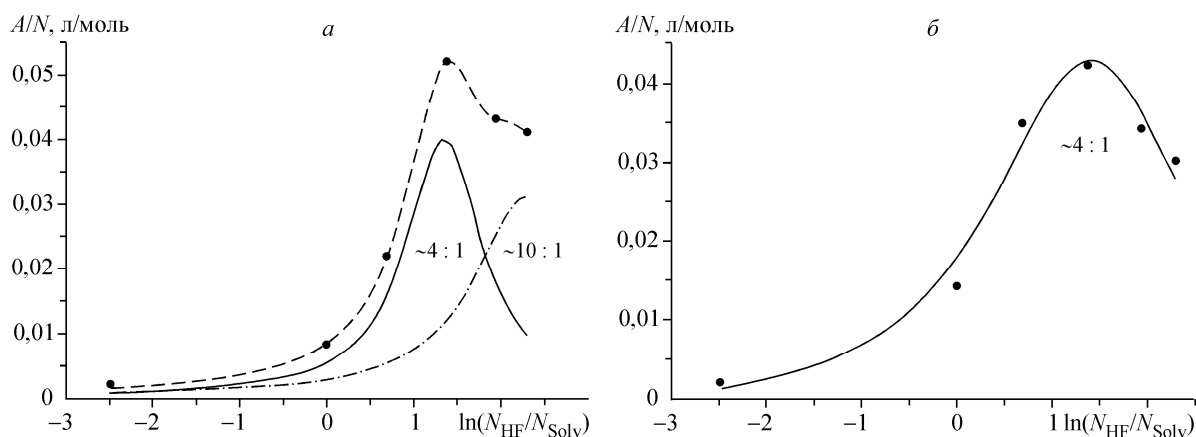


Рис. 2. Концентрационный ход нормированной оптической плотности растворов HF в CH_3CN на частотах: *a* — 1705 см^{-1} и *б* — 2800 см^{-1}

1615 , 1505 см^{-1} и 1239 , 1213 , 1165 см^{-1} соответственно) четко различимых узких полосы гетерокомплексов.

Для получения данных о положении полос валентных колебаний молекул HF, входящих в состав ГА, спектры оптической плотности A были подвергнуты новой нормировке: на число молекул CH_3CN в 1 см^2 исследуемого слоя раствора S . Затем из спектра A/S раствора каждой последующей концентрации был вычтен спектр предыдущей. Полученные таким образом разностные спектры $\Delta A/S$ (рис. 1, *б*) отражают изменения, происходящие при увеличении концентрации раствора, в поглощении молекул HF, приходящихся на одну молекулу ацетонитрила. Из приведенных на рис. 1, *б* результатов видно, что в высокочастотной области спектра наблюдается не менее десяти полос ν_{HF} . Это послужило основанием для детального ее изучения: 18 из 24 частот, выбранных в настоящей работе в качестве аналитических, лежат в районе $3650\text{—}2500\text{ см}^{-1}$.

Остальные 6 частот соответствуют максимумам упомянутых выше узких спектральных линий, наблюдаемых в области $1800\text{—}1100\text{ см}^{-1}$. Концентрационные зависимости A/N на частотах пяти наиболее интенсивных из этих полос были проанализированы в работе [12]. При их построении из пиковых значений нормированной оптической плотности было вычтено фоновое поглощение. Каждая из полученных таким образом зависимостей A/N от величины $\ln(N_{\text{HF}}/N_{\text{Solv}})$ хорошо описывалась одной функцией Лоренца с максимумом, отвечающим стехиометрическому соотношению молекул 4:1. В настоящей работе были изучены аналогичные зависимости, построенные (согласно методике, успешно примененной в работе [14]) без вычитания фона. Все они имеют сходный вид и могут быть корректно описаны только двумя функциями Лоренца, максимумы которых соответствуют соотношениям HF:CH₃CN, примерно равным 4:1 и $10\pm 1:1$ (см. табл. 1). В качестве примера на рис. 2, *a* представлены результаты, полученные для одной из шести рассмотренных низкочастотных полос (1705 см^{-1}).

Т а б л и ц а 1

Значения стехиометрических соотношений HF:CH₃CN, полученные путем аппроксимации концентрационных зависимостей A/N , построенных для аналитических частот, функциями Лоренца

$\nu, \text{см}^{-1}$	HF:CH ₃ CN	$\nu, \text{см}^{-1}$	HF:CH ₃ CN	$\nu, \text{см}^{-1}$	HF:CH ₃ CN	$\nu, \text{см}^{-1}$	HF:CH ₃ CN
1165	3,45:1 9,13:1	2500	5,13:1	3150	1,12:1 4,47:1	3400	0,97:1 4,01:1
1213	3,78:1 9,30:1	2600	4,70:1	3200	0,98:1 4,45:1	3450	0,73:1 4,15:1
1239	3,91:1 10,68:1	2700	4,13:1	3250	0,96:1 4,00:1	3500	3,46:1
1505	4,16:1 10,70:1	2800	4,09:1	3300	1,03:1 4,14:1	3550	3,39:1
1615	3,76:1 9,75:1	2900	3,99:1	3312	1,10:1 4,33:1	3600	3,68:1
1705	3,84:1 10,06:1	3100	3,76:1	3350	1,01:1 4,19:1	3650	4,11:1

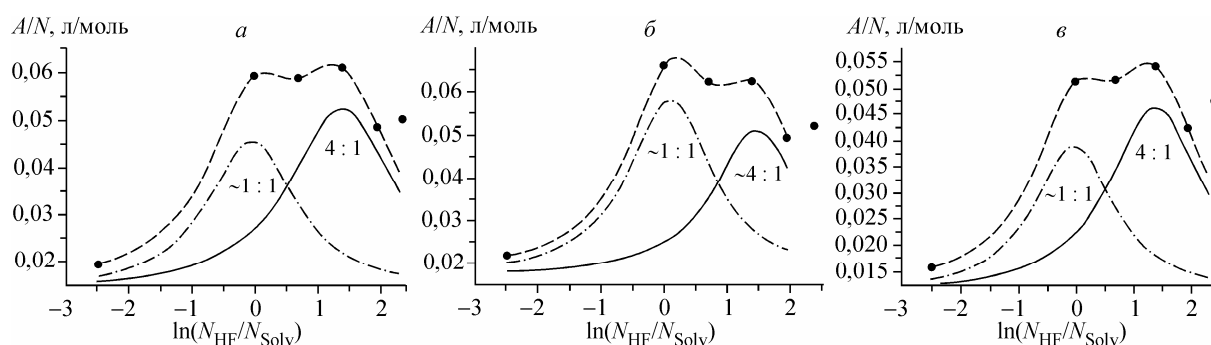


Рис. 3. Концентрационный ход нормированной оптической плотности растворов HF в CH₃CN на частотах: а — 3250 см⁻¹, б — 3312 см⁻¹, в — 3400 см⁻¹

В спектральном диапазоне 3100—2500 см⁻¹ были выбраны 6 аналитических частот, отстоящих друг от друга на 100 см⁻¹. Построенные для них концентрационные зависимости A/N принципиально отличаются от только что рассмотренных, но похожи между собой. Каждая из них с удовлетворительной точностью описывается одним Лоренцианом, положение максимума которого говорит об образовании в бинарной смеси HF—CH₃CN молекулярных комплексов со стехиометрическим соотношением 4:1 (см. табл. 1). Близкие к 5:1 значения, полученные для частот 2500 и 2600 см⁻¹, очевидно, обусловлены тем, что в этой области спектра также присутствует убывающее по мере повышения частоты слабое поглощение более крупных ГА. Однако вследствие малого числа экспериментальных точек и ограниченных возможностей метода разложения экспериментальных кривых на функции Лоренца оно не может быть выделено в явном виде.

Остальные 12 аналитических частот лежат в области 3650—3150 см⁻¹, как правило, с шагом 50 см⁻¹. Из взаимного расположения экспериментальных точек на графиках концентрационной зависимости A/N в районе 3450—3150 см⁻¹ следует, что, в принципе, каждая из них должна описываться тремя функциями Лоренца (см., например, рис. 3, а—в). Однако из-за недостаточного числа точек в области высоких концентраций положение максимума Лоренциана, соответствующего самому крупному ГА, не может быть определено на основании этих зависимостей. Поэтому при разложении соответствующих кривых на функции Лоренца точку, отвечающую мольному соотношению компонентов раствора 10:1, отбрасывали, а разложение производили на две функции. При этом пиковая интенсивность Лоренциана, соответствующего стехиометрическому соотношению молекул 4:1, получалась несколько завышенной, так как вклад в нее вносил и ГА ~10:1.

Исходя из положений максимумов полученных таким образом функций Лоренца, можно утверждать, что в рассматриваемом диапазоне частот находятся полосы валентных HF колебаний ГА 1:1 и 4:1 (см. табл. 1). Наиболее интересные результаты, наглядно показывающие, что поглощение на частоте 3312 см⁻¹ обусловлено гетерокомплексами, в состав которых входит одинаковое число молекул HF и ацетонитрила, приведены на рис. 3. Действительно, на этой частоте пиковая интенсивность первой функции Лоренца, отвечающей соотношению 1:1 (см. рис. 3, б), больше, чем интенсивность второй функции. Однако на ближайших более низкой (см. рис. 3, а) и более высокой (см. рис. 3, в) аналитических частотах наблюдается обратная ситуация. По мере удаления от частоты 3312 см⁻¹ относительный вклад в суммарную оптическую плотность ГА 4:1 еще больше возрастает.

В области 3650—3500 см⁻¹ поглощение ГА 1:1 настолько уменьшается, что не может быть выделено в явном виде, а поглощение самых крупных ассоциатов не удается зафиксировать по той же причине, что и в районе 3450—3150 см⁻¹. Поэтому аппроксимацию каждой из концентрационных зависимостей A/N , построенных для четырех наибольших аналитических частот, производили одной функцией Лоренца на основании пяти экспериментальных точек. Полученные таким образом положения максимумов всех четырех Лоренцианов отвечают соотношению HF:CH₃CN, равному 4:1 (см. табл. 1).

Результаты разложения экспериментальных зависимостей A/N на функции Лоренца позволили для каждого из трех обнаруженных гетероассоциатов приблизительно оценить концентрационный диапазон его существования в системе HF—CH₃CN. При этом был использован следующий критерий, сформулированный и впервые примененный в работе [14]: границами интервала значений $\ln(N_{\text{HF}}/N_{\text{Solv}})$, в котором методом ИК спектроскопии регистрируется наличие в растворе определенного ГА, являются абсциссы точек соответствующей этому ассоциату лоренцевской кривой, ординаты которых равны 1/5 ее пиковой интенсивности. В итоге для гетерокомплексов с соотношением молекул 1:1, 4:1 и ~10:1 были получены концентрационные диапазоны 1:6—6:1, 1:2—33:1 и $\geq 5:2$ соответственно. Исходя из того, что поглощение ГА 1:1 (на частоте 3312 см⁻¹) наблюдается уже в спектре раствора 1:12 (см. рис. 1), а нижняя граница найденного для этого ассоциата интервала мольных соотношений составляет 1:6, можно констатировать, что выполненная оценка ширины диапазона существования молекулярных комплексов является оценкой снизу. Таким образом, каждый из обнаруженных в ДЖС HF—CH₃CN гетероассоциатов образуется в широком интервале концентраций, а при мольных соотношениях компонентов 5:2—6:1 в растворе одновременно присутствуют ГА всех трех составов.

Представленные выше экспериментальные результаты позволяют также получить сведения о примерном положении полос валентных колебаний молекул HF, входящих в состав исследуемых гетерокомплексов. Из приведенных на рис. 1 и 3 данных следует, что с высокой точностью удастся определить лишь частоту ν_{HF} (3312 см⁻¹) в ГА 1:1. Спектральные интервалы, в которых с наибольшей вероятностью могут поглощать молекулы HF более крупных комплексов, могут быть выявлены менее строго — путем анализа разностных спектров $\Delta A/S$ (см. рис. 1, б). В них достаточно четко видны концентрационные изменения, происходящие в поглощении молекул HF, приходящихся на одну молекулу ацетонитрила. При этом надо учитывать, что только кривая 1 описывает поглощение ГА одного состава (1:1), в то время как кривые 2—6 отражают суммарное поглощение (в разных пропорциях) двух или трех гетерокомплексов.

Сопоставление кривых 2 (поглощение преимущественно ГА 1:1) и 3 (поглощение преимущественно ГА 4:1) показывает, что на месте интенсивной полосы ν_{HF} комплекса 1:1 в спектре комплекса 4:1 наблюдается "провал". Похожая ситуация возникает и при переходе от кривой 4 (основной вклад в поглощение вносят ГА 4:1, несколько меньший — ГА ~10:1, малый — ГА 1:1) к кривой 5 (основной вклад в поглощение вносят ГА ~10:1). Положениям максимумов 2820, 3270, 3420 см⁻¹ и перегиба ~3650 см⁻¹ (кривая 4) на кривой 5 соответствуют ярко выраженные минимумы. В тех случаях, когда две кривые в основном описывают поглощение одного и того же комплекса (например, кривые 3 и 4, а также — 5 и 6), отмеченный эффект отсутствует, а различие между сравниваемыми разностными спектрами не является принципиальным.

Образование "провалов" в разностных спектрах $\Delta A/S$ происходит в тех случаях, когда при переходе от меньшей концентрации раствора к большей равновесие между образующимися в нем комплексами заметно смещается в сторону более крупных ГА. Их относительный вклад в поглощение раствора, приходящееся на одну молекулу ацетонитрила, резко возрастает, а вклад меньших ГА — соответственно убывает. Вследствие этого интенсивность полос меньшего комплекса в вычитаемом спектре оказывается существенно выше, чем в спектре, из которого производится вычитание, и в разностном спектре на месте максимумов этих полос появляются минимумы поглощения.

Знание закономерностей изменения разностных спектров и детальный анализ приведенных на рис. 1, б данных дают основание полагать, что частоты колебаний ν_{HF} ГА 4:1 близки к перечисленным выше частотам экстремумов на кривой 4. Так, на частоте 2820 см⁻¹, наряду с указанными выше максимумом (кривая 4) и минимумом $\Delta A/S$ (кривая 5), наблюдаются два широких, но четко выраженных максимума (кривые 2 и 3) в спектрах, практически не содержащих поглощения ГА ~10:1. Отсюда следует, что полоса, отвечающая самым низкочастотным колебаниям HF в гетерокомплексе со стехиометрическим соотношением молекул 4:1, вероятнее всего, расположена в области 2820±50 см⁻¹. Аналогичным образом были определены пример-

ные положения еще трех полос поглощения этого комплекса (3270 ± 50 , 3420 ± 50 и 3650 ± 100 см⁻¹) и пяти полос ГА $\sim 10:1$ (2550 ± 50 , 3200 ± 50 , 3320 ± 50 , 3470 ± 50 и 3700 ± 100 см⁻¹).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГЕТЕРОАССОЦИАТОВ (HF)_m·(CH₃CN)_n ($m = 1-6$, $n = 1-2$)

Для получения сведений о тенденциях комплексообразования в системе HF—CH₃CN и спектрах валентных колебаний небольших ГА, содержащих молекулы HF и ацетонитрила, методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) были изучены 19 комплексов (HF)_m·(CH₃CN)_n ($m = 1-6$, $n = 1-2$) различной топологии. Расчет оптимальных конфигураций всех исследованных ГА и свободных молекул HF и CH₃CN был выполнен с использованием программы GAUSSIAN-98 [24]. Вычисленные значения их полной энергии E , энтальпии образования ΔH , длин связей мостика N··H—F и частот валентных колебаний ν_{HF} представлены в табл. 2. Здесь же приведены данные о величине энтальпии образования комплекса, приходящейся на одну молекулу фтористого водорода ($\Delta H/m$), позволяющие сравнить относительную устойчивость ГА разного состава и строения.

Две из рассмотренных систем — HF·CH₃CN и (HF)₂·(CH₃CN)₂ — представляют собой ГА 1:1. Семь комплексов (4 с одной и 3 с двумя молекулами ацетонитрила) характеризуются стехиометрическим соотношением молекул 4:1. Остальные гетероассоциаты входят в состав трех групп конформеров (HF)_m·CH₃CN, в которых $m = 3, 5$ и 6 . Из результатов расчета следует, что во всех группах комплексов, содержащих одну молекулу CH₃CN, стабильными являются изомеры с различной структурой: циклической, цепочечной и разветвленной (см. табл. 2). В случае, когда возможно образование циклической конфигурации ($m = 3-6$), именно она обладает наибольшей устойчивостью — за счет взаимодействия последней из расположенных друг за другом молекул HF с одной из СН-связей метильной группы. Величина этого взаимодействия возрастает по мере увеличения числа молекул фтористого водорода в комплексе, о чем свидетельствует уменьшение длины соответствующей водородной связи ($R_{\text{F} \cdots \text{H}} = 2,413, 2,289, 2,190$ и $2,134$ Å при $m = 3, 4, 5$ и 6 соответственно).

Из значений параметров водородного мостика N··HF видно, что ни в одном из ГА протон от ближайшей к атому азота молекулы HF не перешел к молекуле ацетонитрила (см. табл. 2). В этом заключается отличие механизма комплексообразования в системе HF—CH₃CN от соответствующего механизма, свойственного системам HF—ДМФА и HF—NH₂СОН. Согласно данным квантово-химического расчета [22], аналогичного выполненному в настоящей работе, во всех разветвленных конформерах (HF)_m·ДМФА и (HF)_m·NH₂СОН ($m = 4-6$) происходит перенос протона к атому кислорода карбонильной группы. Он сопровождается заметным перераспределением электронной плотности на молекулах HF и образованием характерного пирамидального структурного фрагмента из трех Н··F-связей, в вершине которого находится атом фтора с зарядом, близким к $-0,8$ ат. ед. Указанное отличие, по-видимому, обусловлено тем, что сродство к протону молекулы ацетонитрила (191,5 ккал/моль) заметно меньше, чем у молекул формамида (202,6 ккал/моль) и ДМФА (214,2 ккал/моль) [25].

Для получения данных об относительной стабильности ГА разного состава и строения сравним рассчитанные для них величины $\Delta H/m$. Из табл. 2 видно, что максимальные значения этой характеристики комплекса всегда (при $n = 1$ и 2) наблюдаются в циклических структурах. Так, при $n = 1$ во всех цепочечных или разветвленных конформерах $\Delta H/m$ составляет 8,4—10,8 ккал/моль, а в циклических — 11,4—11,6 ккал/моль. При этом наибольшим значение энтальпии образования гетерокомплекса, приходящейся на одну молекулу HF, оказывается в ГА (HF)₄·CH₃CN. При $n = 2$ основными структурными фрагментами всех исследованных ассоциатов являются циклы. Величины $\Delta H/m$ в трех изомерах состава 8:2 близки между собой (11,75—12,1 ккал/моль) и лишь немного выше, чем в ГА состава 4:1 (11,6 ккал/моль). Иная ситуация имеет место в случае гетерокомплексов с одинаковым числом молекул HF и ацетонитрила. Циклический ГА состава 2:2, принадлежащий к группе симметрии C_{2h} ($\Delta H/m = 15,2$ ккал/моль), в 1,5 раза устойчивее линейного ассоциата HF·CH₃CN ($\Delta H/m = 10,5$ ккал/моль).

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные значения полной энергии (E , ат. ед.), энтальпии образования гетероассоциата (ΔH , ккал/моль), энтальпии образования ГА, приходящейся на одну молекулу HF ($\Delta H/m$, ккал/моль), длин связей мостика $N \cdots HF$ ($R_{N \cdots H}$, r_{HF} , Å) и частот колебаний молекул HF ($\nu_{HF(i)}$ ($i = 1 - m$), cm^{-1})

Система	$-E$	ΔH	$\Delta H/m$	$R_{N \cdots H}$	r_{HF}	$\nu_{HF(1)}$	$\nu_{HF(2)}$	$\nu_{HF(3)}$	$\nu_{HF(4)}$	$\nu_{HF(5)}$	$\nu_{HF(6)}$
HF	100,449919	—	—	—	0,928	—	—	—	—	—	—
CH ₃ CN	132,765872	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HF CH ₃ CN	233,232479	10,5	10,5	1,766	0,947	3652	—	—	—	—	—
(HF) ₂ (CH ₃ CN) ₂	466,480043	30,4	15,2	1,662	0,961	3381	3359*	—	—	—	—
(HF) ₂ CH ₃ CN	333,699091	20,9	10,45	1,630	0,966	3268	3725	—	—	—	—
(HF) ₃ CH ₃ CN	434,170020	34,1	11,4	1,554	0,984	2919	3345	3624	—	—	—
(HF) ₃ CH ₃ CN	434,161453	28,8	9,6	1,530	0,989	2860	3800	3850	—	—	—
(HF) ₄ CH ₃ CN	534,639468	46,4	11,6	1,508	0,995	2704	3152	3369	3613	—	—
(HF) ₄ CH ₃ CN	534,630610	40,8	10,2	1,459	1,014	2459	3491	3679	3865	—	—
(HF) ₄ CH ₃ CN	534,630535	40,8	10,2	1,510	0,997	2670	3065	3735	3878	—	—
(HF) ₄ CH ₃ CN	534,619465	33,8	8,4	1,439	1,022	2348	2428	3867	3924	—	—
(HF) ₈ (CH ₃ CN) ₂	1069,285444	96,8	12,1	1,456	1,014	2468	3150	3392	3609	—	—
(HF) ₈ (CH ₃ CN) ₂	1069,283945	95,9	12,0	1,450	1,016	2432	3163	3414	3642	—	—
(HF) ₈ (CH ₃ CN) ₂	1069,280978	94,0	11,75	1,359	1,060	1886	3398	3648	3710	—	—
(HF) ₅ CH ₃ CN	635,106845	57,3	11,5	1,489	1,002	2593	3233	3390	3599	—	—
(HF) ₅ CH ₃ CN	635,098196	51,9	10,4	1,447	1,019	2280	3539	3707	3835	—	—
(HF) ₆ CH ₃ CN	735,573706	67,9	11,3	1,480	1,004	2541	2967	3147	3277	3402	3593
(HF) ₆ CH ₃ CN	735,568660	64,8	10,8	1,436	1,023	2204	2665	2921	3565	3714	3821
(HF) ₆ CH ₃ CN	735,567334	63,9	10,65	1,378	1,051	1797	2475	3507	3613	3715	3724
(HF) ₆ CH ₃ CN	735,566778	63,6	10,6	1,391	1,042	2045	3154	3332	3434	3599	3863
(HF) ₆ CH ₃ CN	735,565335	62,7	10,4	1,436	1,021	2239	2757	3338	3480	3620	3898

* Интенсивность этого симметричного колебания в ГА симметрии C_{2h} равна нулю.

Приведенные результаты расчета позволяют предположить, что обнаруженные в ДЖС HF—CH₃CN ГА 1:1 и 4:1 должны иметь циклическое строение. Для однозначного определения структуры каждого из этих ассоциатов необходимо сопоставить экспериментальные значения частот его колебаний ν_{HF} и их взаимное расположение с соответствующими характеристиками рассчитанных спектров комплексов состава 1:1, 2:2, 4:1 и 8:2. При этом нужно учитывать большую погрешность (≥ 50 — 100 cm^{-1}), с которой, как правило, были найдены обе сравниваемые частоты — вычисленная и экспериментальная.

Из приведенных в табл. 2 частот колебаний молекул HF, входящих в комплексы HF·CH₃CN и (HF)₂·(CH₃CN)₂, следует, что результаты расчета циклического гетеротетрамера хорошо согласуются с экспериментом ($\Delta\nu_{HF} = \nu_{HF}^{exp} - \nu_{HF}^{calc} = 69$ cm^{-1}). В случае линейного димера расхождение сопоставляемых величин ($\Delta\nu_{HF} = 340$ cm^{-1}) намного превышает погрешность вы-

числения $\nu_{\text{HF}}^{\text{calc}}$. Таким образом, целый ряд данных свидетельствует о том, что при растворении HF в ацетонитриле образуются симметричные циклические ГА состава 2:2.

Для повышения достоверности выводов, получаемых при соотношении рассчитанных и экспериментальных спектров ГА 4:1, были проанализированы следующие параметры: среднеквадратичные отклонения вычисленных частот от экспериментальных δ , центры тяжести спектров валентных колебаний HF в комплексах разного состава и строения, величины частотных интервалов, в которых лежат полосы колебаний ν_{HF} , и взаимное расположение этих полос. В результате оказалось, что ближе всего к определенным из опыта частотам находятся $\nu_{\text{HF}}^{\text{calc}}$ циклического комплекса состава 4:1. Вычисленное для него значение δ , равное 102 см⁻¹, по порядку величины совпадает с погрешностью расчета и эксперимента. Среднеквадратичные отклонения, полученные для остальных шести ассоциатов, в 2—6 раз превышают это значение.

Детальный анализ перечисленных выше спектральных характеристик сравниваемых ГА также убедительно свидетельствует о том, что согласие с опытом наблюдается только в случае циклического пентамера (HF)₄·CH₃CN. Проиллюстрируем это заключение, сопоставив с экспериментом результаты, полученные для данного ГА и для двух наиболее устойчивых комплексов состава 8:2 (с наименьшими значениями δ : 217 и 232 см⁻¹). Найденный из опыта центр тяжести спектра колебаний ν_{HF} расположен на частоте 3290 см⁻¹, а рассчитанный для указанных комплексов — на частотах 3210, 3155 и 3163 см⁻¹. Спектральный интервал, содержащий 4 полосы поглощения молекул HF, в эксперименте составил 830 см⁻¹, а в расчете — 909, 1141 и 1210 см⁻¹ соответственно. Взаимное расположение полос в этом интервале, величина которого была принята за 100 %, было охарактеризовано выраженными в процентах расстояниями между всеми соседними парами полос ν_{HF} (начиная с низкочастотной). Определенные таким образом расстояния в экспериментальном спектре составили 54, 18 и 28 %. Вычисленные расстояния между полосами ν_{HF} в гетеропентамере (HF)₄·CH₃CN оказались равными 49, 24 и 27 %, а в обоих сравниваемых с ним комплексах (HF)₈·(CH₃CN)₂ — 60, 21 и 19 %.

ВЫВОДЫ

На основании всей совокупности полученных в настоящей работе экспериментальных и расчетных данных можно сделать следующие заключения:

- в двойной жидкой системе HF—CH₃CN образуются гетероассоциаты со стехиометрическими соотношениями молекул 1:1, 4:1 и ~10:1;
- каждый из них существует в широком интервале концентраций, а при мольных соотношениях компонентов 5:2—6:1 в растворе одновременно присутствуют ГА всех трех составов;
- впервые путем сопоставления экспериментальных и рассчитанных ИК спектров определена структура двух прочных молекулярных комплексов, обнаруженных в бинарной смеси HF—органический растворитель;
- при растворении HF в ацетонитриле образуются циклические гетероассоциаты (HF)₂·(CH₃CN)₂ (с симметрией C_{2h}) и (HF)₄·CH₃CN.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-00329).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мороз Н.К., Кригер Г. Ядерный магнитный резонанс и водородная связь в кристаллах. — Новосибирск: Наука, 1982.
2. Shenderovich I.G., Smirnov S.N., Denisov G.S. *et al.* // Ber. Buns. Phys. Chem. — 1998. — **102**, N 3. — S. 422.
3. Shenderovich I.G., Limbach H.-H., Smirnov S.N. *et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2002. — **4**. — P. 5488.
4. Adams R.M., Katz J.J. // J. Mol. Spectroscop. — 1957. — **1**. — P. 306.
5. Couzi M., Le Calve J., Huong P.V. *et al.* // J. Mol. Struct. — 1970. — **5**. — P. 363.
6. Andrews L., Johnson G.L. // J. Chem. Phys. — 1983. — **79**, N 8. — P. 3670.
7. Fraser G.T., Pine A.S. // *Ibid.* — 1986. — **85**, N 5. — P. 2502.

8. *Bulanin M.O., Bulychev V.P., Tokhadze K.G.* // J. Mol. Struct. – 1989. – **200**. – P. 33.
9. *Huisken F., Kaloudis M., Kulcke A. et al.* // J. Chem. Phys. – 1995. – **103**, N 12. – P. 5366.
10. *Asselin P., Soulard P., Alikhani M.E. et al.* // Chem. Phys. – 2000. – **256**, N 1. – P. 195.
11. *Bulychev V.P., Grigoriev I.M., Gromova E.I. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – **7**. – P. 2266.
12. *Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г.* // Оптика и спектроскоп. – 2006. – **101**, № 5. – С. 755 [Opt. Spectrosc. – 2006. – **101**, N 5. – P. 708 (Engl. Transl.)].
13. *Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Суховерхов В.Ф. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. – 2007. – № 7. – С. 1281. [Russ. Chem. Bull. – 2007. – **56**, N 7. – P. 1329 (Engl. Transl.)].
14. *Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Кенман А.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. – 2008 (в печати).
15. *Dyke T.R., Howard B.J., Klemperer W.* // J. Chem. Phys. – 1972. – **56**, N 5. – P. 2442.
16. *Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г.* // Докл. РАН. – 2005. – **402**, № 5. – С. 639 [Dokl. Phys. Chem. – 2005. – **402**, N 2. – P. 101 (Engl. Transl.)].
17. *Boenigk D., Mootz D.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1988. – **110**, N 7. – P. 2135.
18. *Mootz D., Boenigk D.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1987. – **544**, N 1. – S. 159.
19. *Grabowski S.J.* // J. Mol. Struct. – 2002. – **615**. – P. 239.
20. *Булычев В.П., Громова Е.И., Тохадзе К.Г.* // Оптика и спектроскоп. – 2004. – **96**, № 5. – С. 843.
21. *Bochenkova A.V., Suhm M.A., Granovsky A.A. et al.* // J. Chem. Phys. – 2004. – **120**, N 8. – P. 3732.
22. *Tarakanova E.G., Yukhnevich G.V.* // III Internat. Conf. Hydrogen Bonding and Molecular Interactions Book of Abstracts. – Kiev, Ukraine, 2006.
23. *Химическая энциклопедия. Т. 2.* – М.: Советская энциклопедия, 1990. – С. 22.
24. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* GAUSSIAN-98 (Revision A.1). – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
25. *Коппель И.А.* Влияние строения на сродство к протону и потенциалы ионизации органических соединений: Дис. ... докт. хим. наук. – М.: И-нт химической физики АН СССР, 1986.