

УДК 535.375:539.196:532.74

**ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИИИ МОЛЕКУЛ В СМЕСИ АЦЕТОНА  
С ТРИХЛОРМЕТАНОМ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ**

© 2008 М.Т. Хатмуллина\*, Л.В. Рабчук, В.В. Лазарев, А.С. Краузе

*Уфимский государственный авиационный технический университет**Статья поступила 9 октября 2007 г.*

Значительное возрастание интенсивности полосы валентного колебания С—Н трихлорметана в ИК спектрах его растворов с ацетоном при увеличении мольной доли ацетона свидетельствует об образовании водородной связи между молекулами растворителей. Рассчитан интегральный коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) указанного колебания. Проведена аппроксимация экспериментальных значений  $\alpha$  теоретической зависимостью нелинейным методом наименьших квадратов, определены параметры ассоциации. Вычислены относительные объемные доли водородно-связанных и свободных молекул трихлорметана в зависимости от объемной доли трихлорметана в растворе. С помощью квантово-химических расчетов определена структура водородно-связанного ассоциата.

**Ключевые слова:** ацетон (АЦ), трихлорметан (ТХМ), ассоциация, водородная связь, интегральный коэффициент поглощения ( $\alpha$ ), интегральный молярный коэффициент поглощения.

**ВВЕДЕНИЕ**

Существенную роль в образовании ассоциатов в полярных растворителях играет водородная связь. Метод ИК спектроскопии остается одним из основных методов идентификации водородных связей и изучения их свойств. Основным признаком образования водородной связи Х—Н...У является смещение частоты валентного колебания Х—Н в низкочастотную область и увеличение интенсивности [1, 2]. Однако при образовании водородных связей С—Н...У (У = О, N, S, Se) сдвиг частоты колебания СН может быть незначительным, а иногда даже наблюдается высокочастотный сдвиг [3—6]. Возрастание интенсивности валентного колебания С—Н является самым чувствительным критерием образования слабых водородных связей и может быть использовано для количественных расчетов.

Образование водородно-связанных ассоциатов посредством слабой водородной связи СН...У наблюдается в бинарных смесях АЦ с ТХМ. Информация о модели и параметрах ассоциации в данной системе АЦ—ТХМ, полученная различными методами, далеко не однозначна. Образование ассоциатов состава 1:1 обсуждается в [7], состава 1:1 и 1:2 в работах [8, 9]. Константа равновесия 1:1 в различных работах варьируется от 0,9 до 2,9. Энтальпия образования  $\Delta H$  комплекса АЦ—ТХМ состава 1:1 составляет 10,5 кДж/моль и состава 1:2 — 13,2 кДж/моль по данным [8], а по данным [9] 7,8 и 9 кДж/моль соответственно. Целью нашей работы являлось изучение слабых водородных связей в растворах АЦ—ТХМ на основе зависимости интегрального коэффициента поглощения полосы колебания СН ТХМ от состава раствора.

---

\* E-mail: margarita.hat@mail.ru

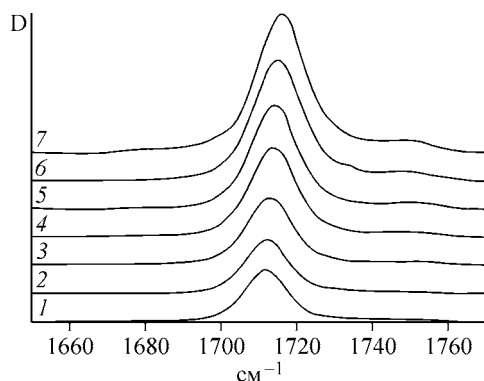


Рис. 1. Область колебания СО АЦ (мольная доля АЦ: 1 — 0,1, 2 — 0,2, 3 — 0,3, 4 — 0,4, 5 — 0,5, 6 — 0,7, 7 — 1,0)

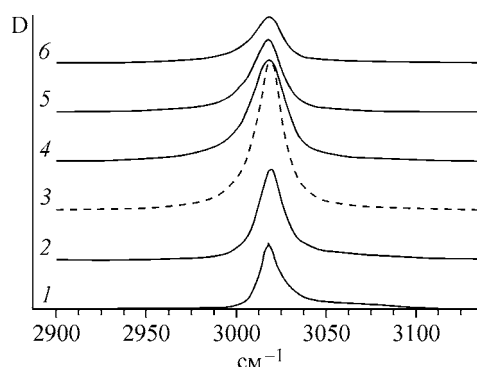


Рис. 2. Область колебания СН ТХМ в смеси АЦ-d<sub>6</sub>—ТХМ (объемная доля ТХМ: 1 — 1,0, 2 — 0,9, 3 — 0,6, 4 — 0,3, 5 — 0,2, 6 — 0,1)

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ИК поглощения записаны на спектрометре Specord M-80. Исследованы смеси АЦ—ТХМ, АЦ-d<sub>6</sub>—ТХМ в диапазоне концентраций АЦ от 1,0 до 0,005 мольных долей в области частот 600—3200 см<sup>-1</sup>.

Область валентного колебания  $\nu(\text{CO})$  АЦ в смесях АЦ—ТХМ показана на рис. 1. Как видно из рис. 1, максимум полосы колебания СО при уменьшении мольной доли АЦ в смеси АЦ—ТХМ постепенно смещается в низкочастотную область (от 1716 в чистом АЦ до 1712 см<sup>-1</sup> при мольной доле АЦ в смеси 0,1). Область валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  ТХМ (3019 см<sup>-1</sup>) в смесях АЦ-d<sub>6</sub>—ТХМ представлена на рис. 2. Дейтерированный ацетон АЦ-d<sub>6</sub> был использован для исключения перекрывания интенсивной полосы колебаний СН (3004, 2967, 2925 см<sup>-1</sup>) молекулы АЦ и полосы колебания СН (3018 см<sup>-1</sup>) ТХМ. Положение и полуширина полосы деформационного колебания С—С=О молекул АЦ (530 см<sup>-1</sup>) при увеличении доли ТХМ в смеси остаются в пределах погрешности неизменными. Полоса деформационного колебания С—С—Н АЦ смещается в низкочастотную область (от 1096 см<sup>-1</sup> в чистом АЦ до 1094 см<sup>-1</sup> при мольной доле АЦ в смеси 0,1), полуширина полосы изменяется от 13 до 9 см<sup>-1</sup> соответственно. Обработку спектров осуществляли с помощью программы [10], 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 АЦ, ТХМ, комплекса АЦ с ТХМ оптимизировали градиентной процедурой второго порядка по теории возмущений Меллера—Плессе MP2 для замкнутых оболочек с использованием базисного набора 6-31G++(d,p) [11].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В бинарных смесях АЦ—ТХМ ( $\mu_{\text{АЦ}} = 2,86 \text{ D}$ ,  $\mu_{\text{ТХМ}} = 1,20 \text{ D}$  [12]) возможно образование ассоциатов посредством водородной связи между атомом кислорода группы СО АЦ и атомом водорода группы СН молекулы ТХМ. Оптимальная структура водородно-связанного комплекса, полученная расчетами *ab initio*, представлена на рис. 3. Рассчитанная длина водородной связи С—Н...О составила 2,128 Å. Ассоциация молекул АЦ и ТХМ наиболее отчетливо наблюдается в области валентного колебания СО (1716 см<sup>-1</sup>) молекулы АЦ и колебания СН (3018 см<sup>-1</sup>) ТХМ. При образовании водородной связи между молекулами происходит незначительное удлинение связи СО в молекуле АЦ (длина этой связи в молекуле АЦ равна 1,231 Å, в димере — 1,234 Å). Это приводит к ослаблению силовой постоянной связи СО в ассоциатах и смещению максимума полосы колебания СО молекул АЦ в составе ассоциатов в низкочастотную область при уменьшении доли АЦ в смеси (см. рис. 1).

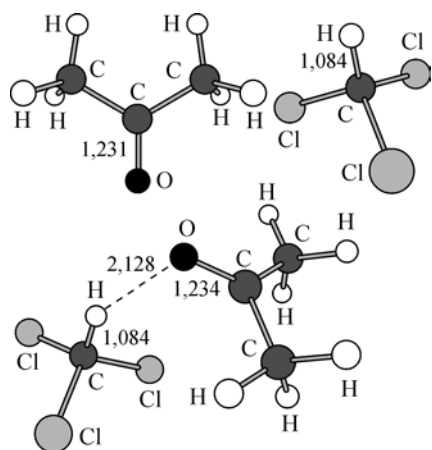


Рис. 3. Молекулы АЦ, ТХМ, димер АЦ—ТХМ (длины связей указаны в Å)

Образование водородной связи отчетливо наблюдается на полосе валентных колебаний СН ТХМ. Интенсивность полосы колебания СН ТХМ с уменьшением мольной доли ТХМ в смеси до 0,5 резко возрастает (см. рис. 2), дальнейшее уменьшение доли ТХМ в смеси сопровождается уменьшением интенсивности указанной полосы. Рост интенсивности полосы можно объяснить образованием комплексов между молекулами ТХМ и АЦ посредством водородной связи, число таких ассоциатов увеличивается с повышением доли АЦ в смеси. При мольных долях АЦ > 0,5 большинство молекул ТХМ взаимодействуют посредством водородной

связи с молекулами АЦ, поэтому дальнейший рост мольной доли АЦ уменьшает долю водородно-связанных и свободных молекул ТХМ и, как результат, интенсивность полосы начинает уменьшаться. Изменение интенсивности этой полосы свидетельствует о том, что доля водородно-связанных комплексов имеет максимум примерно при половинной доле ТХМ.

Водородную связь между молекулами АЦ и ТХМ можно представить как взаимодействие между неподеленной парой электронов (РА) атома кислорода молекулы АЦ с молекулой ТХМ:



Константа равновесия такой реакции:

$$K = \frac{[\text{РА}:\text{HCCl}_3]}{[\text{РА}][\text{HCCl}_3]}, \quad (2)$$

где [РА] — молярная концентрация свободных молекул АЦ (со свободной от водородной связи электронной парой); [HCCl<sub>3</sub>] — молярная концентрация несвязанных водородной связью (свободных) молекул ТХМ; [РА:HCCl<sub>3</sub>] — молярная концентрация водородно-связанных молекул ТХМ. Молярная концентрация определяется как отношение числа молей компонента к объему смеси. Молярная концентрация ТХМ в растворе C<sub>1</sub> равна сумме молярных концентраций связанных водородной связью и свободных молекул ТХМ:

$$C_1 = [\text{РА}:\text{HCCl}_3] + [\text{HCCl}_3]. \quad (3)$$

Молярная концентрация АЦ C<sub>2</sub>

$$aC_2 = [\text{РА}:\text{HCCl}_3] + [\text{РА}], \quad (4)$$

a — число, которое определяет "эффективность" действия неподеленной пары электронов молекулы кислорода, возникающей вследствие каких-либо стерических затруднений. Решая уравнения (2), (3) и (4), можно получить молярные концентрации водородно-связанных и свободных молекул ТХМ как функцию молярной концентрации ТХМ и АЦ в растворе:

$$[\text{РА}:\text{HCCl}_3] = (1/2) \{ C_1 + aC_2 + 1/K - [(C_1 + aC_2 + 1/K)^2 - 4aC_1C_2]^{1/2} \} \quad (5)$$

и

$$[\text{HCCl}_3] = C_1 - [\text{РА}:\text{HCCl}_3]. \quad (6)$$

Параметры K и a могут быть определены на основе экспериментальных данных. Зависимость интегрального коэффициента поглощения полосы валентного колебания С—D ТХМ-d<sub>3</sub> от мольной концентрации в различных растворителях рассмотрена в работе [13], этот метод положен в основу данной работы.

Интегральный коэффициент поглощения α полосы СН ТХМ в растворах можно представить как линейную комбинацию интегральных молярных коэффициентов поглощения (ε<sub>b</sub> и ε<sub>f</sub>) для полос СН водородно-связанных и свободных молекул ТХМ соответственно:

$$\alpha = [\text{РА}:\text{HCCl}_3]\varepsilon_b + [\text{HCCl}_3]\varepsilon_f. \quad (7)$$

Интегральный молярный коэффициент поглощения  $\epsilon_f$  свободных молекул ТХМ можно определить, например, при разведении чистого ТХМ дейтерированным ТХМ. Интегральный молярный коэффициент поглощения  $\epsilon_b$  связанных молекул ТХМ можно определить в растворах, где нет свободных молекул ТХМ. В нашей системе это практически невозможно, водородная связь между АЦ и ТХМ относительно слабая, и часть молекул ТХМ остаются свободными даже при малых концентрациях ТХМ. Простая модель, описанная выше, позволяет обойти эту трудность. Подставляя уравнения (5) и (6) в (7), получим

$$\alpha = (\epsilon_b - \epsilon_f)(1/2)\{C_1 + aC_2 + 1/K - [(C_1 + aC_2 + 1/K)^2 - 4aC_1C_2]^{1/2}\} + \epsilon_f C_1. \quad (8)$$

Уравнение (8) записано в единицах молярных концентраций. Однако на практике удобно использовать мольные или объемные доли вместо молярных концентраций. Последнее уравнение (8) может быть переписано через объемные доли ТХМ,  $x$ :

$$\alpha = (\epsilon_b - \epsilon_f)c(1/2) \left\{ \begin{array}{l} x + a\left(\frac{V_1}{V_2}\right)(1-x) + V_1/K - \\ - [(x + a\left(\frac{V_1}{V_2}\right)(1-x) + V_1/K)^2 - 4a\left(\frac{V_1}{V_2}\right)(1-x)]^{1/2} \end{array} \right\} + xc\epsilon_f, \quad (9)$$

где  $V_1$  — молярный объем чистого ТХМ;  $V_2$  — молярный объем чистого АЦ;  $c$  — молярная концентрация молекул ТХМ в чистом ТХМ ( $c = 1/V_1$ ).

Все параметры этой модели, входящие в уравнение (9) ( $\epsilon_b$ ,  $\epsilon_f$ ,  $\alpha$ ,  $K$  и  $a$ ), могут быть получены путем аппроксимации экспериментальных данных  $\alpha$  теоретической зависимостью (9) нелинейным методом наименьших квадратов.

Экспериментально интегральный коэффициент поглощения  $\alpha$  полосы СН ТХМ в его смесях с АЦ может быть определен по соотношению (10) при интегрировании в области 2850—3150  $\text{см}^{-1}$ :

$$\alpha = \frac{1}{d} \int D(\nu) d\nu, \quad (10)$$

где  $d$  — толщина кюветы или пленки.

Экспериментальная и рассчитанная по уравнению (9) зависимость интегрального коэффициента поглощения полосы СН от объемной доли ТХМ  $x$  представлена на рис. 4. Как видно из рис. 4, выражение (9) достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными  $\alpha$ . Результаты обработки экспериментальных данных согласно рассматриваемой модели дают:

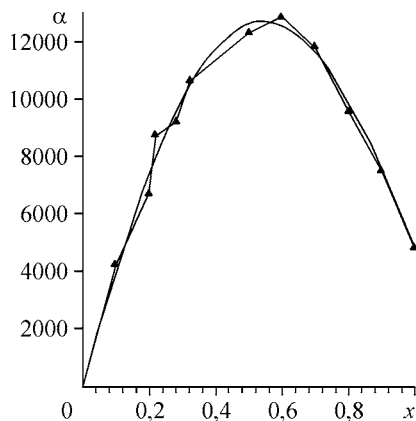


Рис. 4. Зависимость  $\alpha$  от объемной доли  $x$  ТХМ: сплошная линия — расчетная кривая,  $\blacktriangle$  — экспериментальные значения

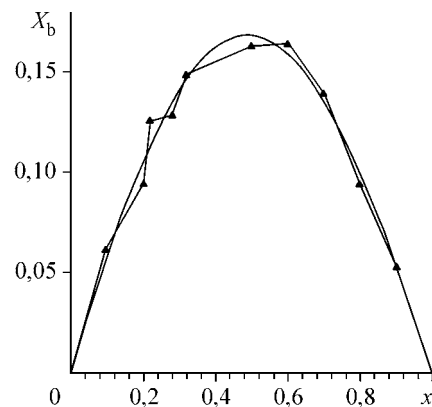


Рис. 5. Зависимость объемной доли водородно-связанных молекул ТХМ  $X_b$  от объемной доли ТХМ  $x$  в смеси ТХМ — АЦ

$$\begin{aligned}\varepsilon_b &= 0,531 \cdot 10^4 \text{ см/ммоль}, \\ \varepsilon_f &= 0,038 \cdot 10^4 \text{ см/ммоль}, \\ K &= 0,2 \text{ л/ммоль}, \\ a &= 0,8.\end{aligned}$$

Полученное значение для  $a$ , меньшее единицы, указывает на то, что в данной системе АЦ—ТХМ реализуются только ассоциаты вида АЦ—ТХМ.

Относительные объемные доли связанных и свободных молекул ТХМ в зависимости от объемной доли ТХМ можно вычислить из уравнений (5) и (6) (сплошная линия на рис. 5). Экспериментальные значения относительного содержания водородно-связанных и свободных молекул ТХМ могут быть получены из уравнений (7) и (8) по значениям  $\alpha$  с использованием рассчитанных интегральных молярных коэффициентов поглощения  $\varepsilon_b$ ,  $\varepsilon_f$  (линия  $\blacktriangle$  на рис. 5). Соответствующие зависимости представлены на рис. 5.

Энтальпию водородной связи можно оценить по корреляции Иогансена [2]:  $-\Delta H = 12,2\sqrt{\Delta\varepsilon} = 12,2(\sqrt{\varepsilon_b} - \sqrt{\varepsilon_f})$ , которая в нашем случае равна 6,5 кДж/ммоль. Интегральные молярные коэффициенты берутся в "практических" единицах  $10^4$  см/ммоль.

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, изложенная процедура позволяет достаточно надежно определить относительное содержание водородно-связанных ассоциатов в зависимости от состава раствора АЦ—ТХМ. Максимальная доля ассоциатов АЦ—ТХМ достигает примерно 0,17 при объемной доле ТХМ в растворе, равной 0,5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиментел Дж., МакКлеллан О. Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
2. Иогансен А.В. // Водородная связь / отв. ред. Н.Д. Соколов. – М.: Наука, 1981. – С. 112 – 156.
3. Koch U., Popelier P.L.A. // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 9747 – 9754.
4. Boldeskul I.E., Tsybal I.F., Ryltsev E.V. et al. // J. Mol. Struct. – 1997. – **436-437**. – P. 167 – 171.
5. Hobza P., Havlas Z., Buchhold K. et al. // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **299**. – Is. 26 January. – P. 180 – 186.
6. Scheiner S., Grabowski S.J., Kar T. // J. Phys. Chem. A. – 2001. – **105**, N 46. – P. 10607 – 10612.
7. Kearns E.R. // J. Phys. Chem. – 1961. – **65**. – P. 314 – 316.
8. Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Дуров В.А. и др. Растворы неэлектролитов в жидкостях. – М.: Наука, 1989.
9. Durov V.A., Tereshin O.G., Shilov I.Y. // J. Mol. Liq. – 2004. – **110**. – P. 69 – 79.
10. 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.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian-98, Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, 1998.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976.
13. Goutev N., Matsuura H. // J. Phys. Chem. A. – 2001. – **105**. – P. 4741 – 4748.