

УДК 532.74:541.571.9:541.65:543.422

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ПО-РАЗНОМУ АССОЦИИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ РАСТВОРА HF—Et₂CO

Г.В. Юхневич, Е.Г. Тараканова

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
E-mail: gvyukhn@igic.ras.ru

Статья поступила 12 февраля 2013 г.

Двумя независимыми способами — экспериментальным и расчетным — получены данные о соотношении между входящими в состав разных гетероассоциатов (ГА) и остающимися "свободными" молекулами двойной жидкой системы (ДЖС) HF—Et₂CO. Первый способ применим в области мольных соотношений 0:1—6:1 при условии, что в ИК спектре молекулы растворителя есть полоса, частоту и интенсивность которой при переходе этой молекулы из "свободного" состояния в состав всех присутствующих в ДЖС ГА можно измерить. Второй способ, основанный на учете материального баланса между "свободными" и образующими различные комплексы молекулами растворителя и HF, требует знания стехиометрических соотношений молекул в ГА и концентраций, при которых они появляются в растворе. Показано, что в ДЖС HF—Et₂CO, начиная с мольной доли HF ~0,25, большая часть молекул пребывает в составе комплексов, а при мольной доле HF ~0,50—0,92 ГА образуют уже 90—100 % молекул раствора.

Ключевые слова: двойная жидккая система, ИК спектроскопия, водородная связь, гетероассоциаты, фтористый водород, диэтилкетон.

ВВЕДЕНИЕ

Молекулы HF обладают ярко выраженной способностью к сольватации и комплексообразованию [1], поэтому их взаимодействие с другими молекулами в твердой, жидкой и газовой фазах часто приводит к образованию устойчивых гетероассоциатов (ГА) [1—28]. Изучение их состава, строения и условий существования представляет несомненный интерес, поскольку такие ГА оказывают сильное влияние на реакционную способность [1—8], физико-химические и спектральные свойства содержащих их систем [9—27]. Одной из важных задач химии растворов является получение данных о составе, молекулярной структуре и механизме образования ГА (HF)_m·(Solv)_n, присутствующих в двойных жидких системах (ДЖС) HF — органический растворитель (Solv). Некоторые из таких систем могут выступать в качестве фторирующих реагентов [1, 3—5].

Объединенные общей логикой экспериментальные и расчетные исследования семи ДЖС HF—Solv (Solv = C₅H₅N, H₂NCHO, Et₂O, Et₂CO, MeCN, ДМФА, Me₂CO) показали, что при растворении HF в органических растворителях чаще всего образуются ГА трех стехиометрических составов [21—27]. Все они обладают высокой стабильностью, так как содержат сильные (согласно расчетам, ~12—20 ккал/моль) водородные связи. На одну молекулу растворителя в обнаруженных комплексах (HF)_m·(Solv)_n, как правило, приходится от 1 до ~10—12 молекул HF.

Наряду с самыми крупными ассоциатами, состав которых в силу объективных причин не может быть точно определен [25], в растворе HF—Solv обычно присутствуют ГА со стехио-

метрическими соотношениями молекул 1:1 и 4:1*. Первый из них — $(\text{HF})_2 \cdot (\text{Solv})_2$ — имеет циклическое строение и симметрию C_{2h} . Он является самым устойчивым и, судя по имеющимся данным, образуется во всех случаях, когда этому не препятствуют структурные особенности молекулы Solv [23—26]. Строение второго ГА, по-видимому, зависит от сродства к протону молекулы растворителя. В различных системах он представляет собой либо циклический пентамер [24, 26], либо гетеродекамер, образованный двумя такими пентамерами [25, 27]. Во всех изученных ДЖС каждый из ГА присутствует в растворе в широком диапазоне мольных соотношений компонентов. При этом наблюдается достаточно большой концентрационный интервал, в котором одновременно сосуществуют все ГА, образующиеся в данной системе [22—26].

На примере одной из ДЖС — HF—ацетон — было показано, что можно оценить соотношение между входящими в состав разных ГА и остающимися "свободными"** молекулами раствора во всем диапазоне концентраций [28]. Для этого были предложены и параллельно использованы два способа: экспериментальный и расчетный. Первый из них применим в случае, если ИК спектр молекулы растворителя содержит полосу, частоту и интенсивность которой при переходе этой молекулы из "свободного" состояния в состав каждого ГА можно измерить. Второй способ заключается в расчете материального баланса между "свободными" и связанными в разные ГА молекулами растворителя и HF. Для его использования нужно знать стехиометрический состав всех ГА и мольные соотношения компонентов, при которых каждый из них появляется в растворе.

Цель настоящей работы состояла в нахождении соотношения между "свободными" и входящими в разные ГА молекулами ДЖС HF—диэтилкетон во всем диапазоне концентраций HF. Эта система была выбрана в качестве объекта исследования потому, что искомые данные для нее (так же как и для ДЖС HF— Me_2CO) можно получить двумя способами — экспериментальным и расчетным. Ранее было показано, что в растворах HF— Et_2CO образуются три типа ГА — 1:1, 4:1 и ~12:1 [23].

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Экспериментальная оценка долей молекул диэтилкетона $\alpha(\text{Et}_2\text{CO})$, находящихся в разных состояниях ("свободном" и связанном в ГА трех типов), возможна потому, что в ИК спектре ДЖС HF— Et_2CO полоса колебаний карбонильной группы ν_{CO} практически не перекрыта другими полосами. Измерив спектры растворов в широком диапазоне концентраций, можно проследить за изменением частоты и интенсивности данной полосы при переходе молекулы Et_2CO из "свободного" состояния в состав ГА 1:1, 4:1 и ~12:1. Если рассматриваемое колебание характеристично по форме, то его интегральная интенсивность A_{CO} не зависит от ближайшего окружения молекулы диэтилкетона. В таком случае интенсивность полосы ν_{CO} каждого ГА будет пропорциональна доле входящих в него молекул Et_2CO . Если же колебание нехарактеристично, то при расчете искомых значений $\alpha(\text{Et}_2\text{CO})$ нужно учесть изменение величины A_{CO} в зависимости от состава ГА.

В качестве исходных были взяты спектры оптической плотности A диэтилкетона и десяти растворов HF— Et_2CO , мольные соотношения компонентов которых варьировались от 1:12 до 12:1 [23]. Вся серия спектров была пронормирована на число молекул диэтилкетона в 1 cm^2 исследуемого слоя раствора S . Затем в области поглощения карбонильной группы — 1850—1450 cm^{-1} — было проведено вычитание фона, который считали линейным. Полученные таким образом огибающие полос ν_{CO} "свободных" и входящих в состав разных ГА молекул Et_2CO были разложены на функции Лоренца. Во всех случаях разложение спектра вели на компоненты,

* Далее вместо "гетероассоциаты со стехиометрическим соотношением молекул 1:1" для краткости будем писать "ГА 1:1".

** Под "свободными" будем понимать все присутствующие в растворе, но не входящие в состав ГА молекулы Et_2CO и HF, вне зависимости от того, в каких межмолекулярных взаимодействиях они участвуют.

располагающиеся вблизи видимых максимумов и перегибов, а решение оставалось устойчивым при вариации начальных приближений. Среднеквадратичные отклонения полуширины лоренцианов, соответствующих полосам ν_{CO} "свободных" и входящих в разные ГА молекул Et_2CO , от среднего значения составляли 15—23 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каждый из спектров A/S в рассматриваемом интервале частот удалось описать одной, двумя или тремя функциями Лоренца. В качестве примера на рис. 1 представлены результаты такого описания спектров четырех (наиболее наглядно демонстрирующих концентрационные изменения) растворов HF— Et_2CO . Видно, что по мере роста концентрации HF, наряду с полосой ν_{CO} свободных молекул Et_2CO — 1716 cm^{-1} (см. рис. 1, *a*, *b*, кривые 1) в спектре последовательно появляются полосы $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ (см. рис. 1, *a*—*в*, кривые 2), $\sim 1655 \text{ cm}^{-1}$ (см. рис. 1, *б*—*в*, кривые 3) и $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ (см. рис. 1, *в*, кривая 4). Эти полосы отвечают ГА 1:1, 4:1 и $\sim 12:1$ соответственно.

Из приведенных данных также следует, что точность нахождения величин ν_{CO} и A_{CO} из спектра раствора определенной концентрации зависит от формы огибающей анализируемых полос в данном спектре. Так, погрешность оценки интегральной интенсивности лоренцианов, описывающих почти симметричный суммарный контур полос ν_{CO} в спектре раствора 1:12 (см. рис. 1, *a*), значительно выше, чем в остальных случаях (см., например, рис. 1, *б* и *в*). Исключение составляют самые концентрированные растворы (см., например, рис. 1, *в*), ошибки нахождения значений A_{CO} из спектров которых резко возрастают не столько из-за разложения контура поглощения, сколько из-за препартивных ошибок, обусловленных чрезвычайно высокой летучестью и агрессивностью раствора.

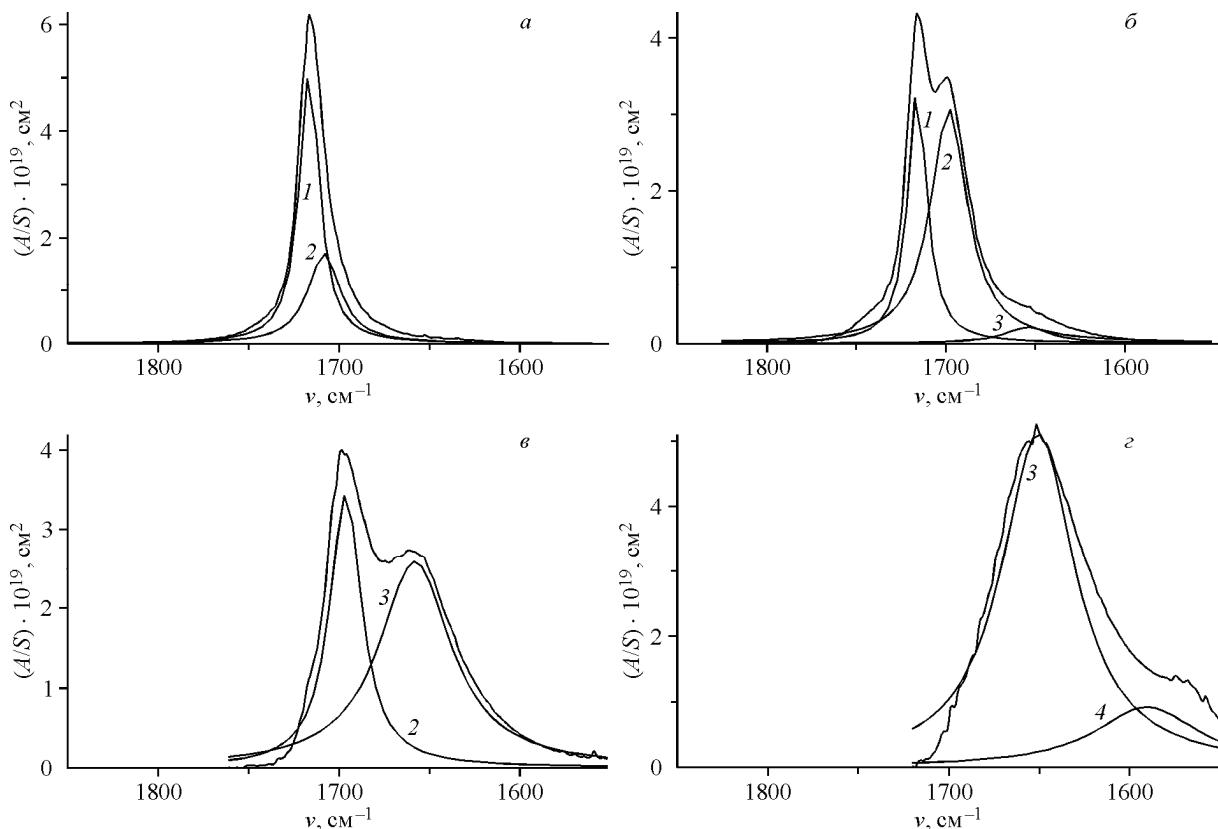


Рис. 1. Полосы колебаний ν_{CO} молекулы Et_2CO , полученные из спектров [23] оптической плотности растворов HF— Et_2CO состава 1:12 (*а*), 1:2 (*б*), 2:1 (*в*) и 12:1 (*г*). Контуры полос описаны функциями Лоренца, соответствующими "свободным" молекулам диэтилкетона (1), ГА 1:1 (2), ГА 4:1 (3) и ГА 12:1 (4)

Для того чтобы сопоставить интегральную интенсивность лоренциана, соответствующего каждому ГА, с долей входящих в него молекул Et₂CO, нужно было иметь хотя бы оценочные данные об изменении величины A_{CO} в зависимости от пространственного расположения и участия в рассматриваемом колебании других атомов этого ГА. Такие данные были получены из квантово-химического расчета*, выполненного методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)).

Расчет показал, что при вхождении молекулы Et₂CO в ГА 1:1 и 4:1 интегральная интенсивность колебания ν_{CO} возрастает в 1,8 и 4,8 раза соответственно (в ГА, состоящих из молекул HF и Me₂CO, значение A_{CO} увеличивается в 1,5 и 4,7 раза [28]). Поэтому при оценке долей молекул диэтилкетона, находящихся в разных состояниях, экспериментальные значения A_{CO} полос ~1700 и ~1655 cm⁻¹ были уменьшены в соответствующее число раз. Отсутствие сведений о точном стехиометрическом соотношении HF:Et₂CO в самом крупном ГА не позволяет рассчитать его структуру и колебательный спектр. Поэтому в настоящей работе были сделаны вынужденные допущения о том, что состав этого комплекса равен точно 12:1, а интенсивность колебания ν_{CO} в нем в 2 раза выше, чем в ГА 4:1. (Отметим, что для решения поставленной задачи экспериментальным способом необходимо лишь второе допущение, а для расчета материального баланса между "свободными" и образующими комплексы молекулами Et₂CO — оба допущения.)

Найденные первым способом частоты и интегральные интенсивности полос ν_{CO} "свободных" и вошедших в разные ГА молекул Et₂CO при всех исследованных концентрациях раствора приведены в таблице. На основании этих данных были построены экспериментальные зависимости долей молекул диэтилкетона, находящихся в каждом из четырех возможных состояний, от логарифма мольного соотношения компонентов ДЖС HF—Et₂CO (рис. 2, звочки).

Аналогичные данные были получены путем расчета баланса между "свободными" и образующими комплексы молекулами Et₂CO (см. рис. 2, кривые 1—4) и HF. При выполнении этого расчета использовали три известные из эксперимента [23] величины: значения мольных соотношений компонентов раствора, при которых в нем появляются ГА (HF)₂·(Et₂CO)₂, (HF)₄·Et₂CO и (HF)₁₂·Et₂CO.

Частоты (ν , см⁻¹) и интегральные интенсивности ($(A_{\text{CO}}/S) \cdot 10^{19}$, см²) полосы колебаний ν_{CO} молекулы диэтилкетона в "свободном" состоянии и в составе трех ГА, образующихся в растворе HF—Et₂CO

Мольное соотношение компонентов раствора	Частица							
	Et ₂ CO		(HF) ₂ ·(Et ₂ CO) ₂		(HF) ₄ ·Et ₂ CO		(HF) ₁₂ ·Et ₂ CO	
	ν	$(A_{\text{CO}}/S) \cdot 10^{19}$	ν	$(A_{\text{CO}}/S) \cdot 10^{19}/1,8$	ν	$(A_{\text{CO}}/S) \cdot 10^{19}/4,8$	ν	$(A_{\text{CO}}/S) \cdot 10^{19}/9,6$
0:1	1716	17,44	—	—	—	—	—	—
1:12	1716	10,83	1708	3,20	—	—	—	—
1:4	1716	10,38	1700	4,23	—	—	—	—
1:2	1716	6,79	1698	6,76	1654	0,21	—	—
1:1	1715	1,19	1697	8,37	1657	1,39	—	—
2:1	—	—	1696	6,46	1657	4,12	—	—
3:1	—	—	1694	3,87	1657	5,95	—	—
4:1	—	—	1691	1,33	1654	7,80	—	—
6:1	—	—	—	—	1657	5,64	1629	1,55
12:1	—	—	—	—	1651	8,35	1590	1,06

* Этот расчет был выполнен в рамках другого исследования авторов, которому будет посвящена отдельная статья. Поэтому в настоящей работе приведены лишь необходимые для решения поставленной задачи данные об относительных интегральных интенсивностях колебаний CO групп молекул Et₂CO, входящих в разные ГА.

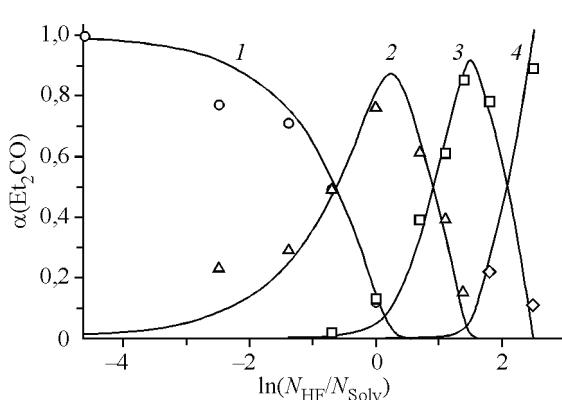


Рис. 2. Концентрационные изменения долей молекул диэтилкетона $\alpha(\text{Et}_2\text{CO})$, находящихся в "свободном" состоянии (1), в составе ГА 1:1 (2), ГА 4:1 (3) и ГА 12:1 (4).

Значки — данные эксперимента, кривые — результаты расчета

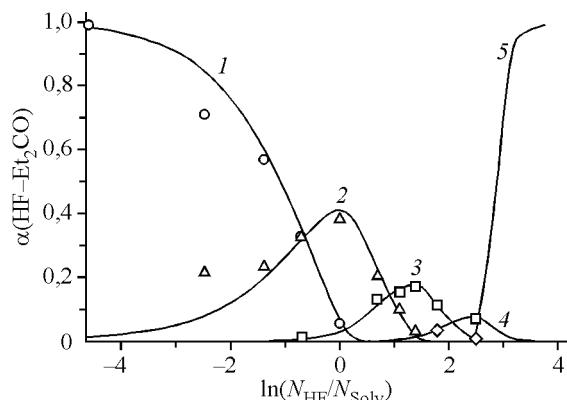


Рис. 3. Концентрационные изменения долей молекул раствора HF—Et₂CO $\alpha(\text{HF—Et}_2\text{CO})$: "свободные" молекулы диэтилкетона (1), молекулы диэтилкетона в составе ГА 1:1 (2), ГА 4:1 (3), ГА 12:1 (4), "свободные" молекулы HF (5).

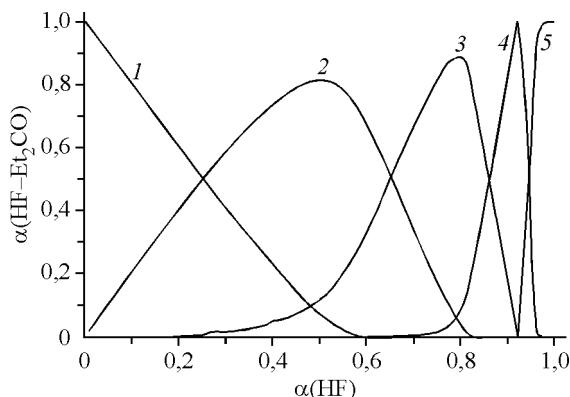
Значки — данные эксперимента, кривые — результаты расчета

В интервалах концентраций, в которых молекулы Et₂CO пребывают только в двух состояниях (см. рис. 2, области значений $\ln(N_{\text{HF}}/N_{\text{Solv}}) \leq -1,39$ и $\ln(N_{\text{HF}}/N_{\text{Solv}}) \geq 1,53$), их доли определяли однозначно. В случае присутствия в растворе трех типов ГА расчет баланса проводили при условии, что суммы долей молекул Et₂CO и HF равны 1 и $(N_{\text{HF}}/N_{\text{Solv}}) \pm 10^{-5}$ соответственно. Из возможных вариантов решения выбирали те, которые обеспечивали гладкость кривых, отвечающих каждому из состояний молекулы Et₂CO. В итоге среди полученных наборов данных (различающихся в максимумах кривых менее чем на 5 %) был найден тот, который строго соответствовал закону действующих масс [29]. То есть при перенормировке входящих в этот набор кривых на суммарное число молей частиц раствора в 1 л ($N_{\text{HF}} + N_{\text{Solv}}$) абсциссы максимумов кривых, отвечающих ГА 1:1 и 4:1, оказались точно равны логарифмам 1 и 4 (рис. 3, кривые 2 и 3). Полное соответствие положений максимумов кривых 2 и 3 стехиометрическим соотношениям молекул в ГА (достигнутое также и при исследовании ДЖС HF—Me₂CO [28]) свидетельствует о корректности расчетного метода решения поставленной задачи.

Важно отметить, что проведенная нормировка позволила также построить правую часть кривой 4, описывающей концентрационную зависимость мольной доли молекул Et₂CO, входящих в комплексы состава 12:1. На основании того, что и экспериментальные, и расчетные зависимости долей связанных в ГА 1:1 и 4:1 молекул диэтилкетона получились явно несимметричными, но похожими, было сделано допущение, что форма кривой 4 подобна формам кривых 2 и 3. Отношения ширины левой и правой частей этих кривых при ординатах, составляющих 3/4, 1/2 и 1/4 от высоты кривой, равны 1,6, 1,8, 2,1 и 1,6, 1,5, 1,4 соответственно. Усреднив эти значения, естественно было предположить, что левая часть кривой 4 в 1,7 раза шире правой. Это дало возможность рассчитать не только долю молекул Et₂CO, входящих в ГА 12:1, в области высоких концентраций, но и содержание в растворе "свободных" молекул HF (см. рис. 3, кривая 5).

Из приведенных на рис. 2 и 3 зависимостей (кривые 1—4) видно, что при всех исследованных мольных соотношениях компонентов ДЖС, кроме самого низкого (1:12) и самого высокого (12:1), оценки долей "свободных" и связанных в ГА молекул Et₂CO, выполненные экспериментальным и расчетным способами, хорошо согласуются друг с другом. (Причины больших ошибок в определении экспериментальных значений $\alpha(\text{Et}_2\text{CO})$ для растворов 1:12 и 12:1 рассмотрены в начале данного раздела.) Это свидетельствует о достоверности полученных результатов и о возможности проведения достаточно точных оценок $\alpha(\text{Et}_2\text{CO})$ экспериментальным путем вплоть до мольной доли HF ~ 0,86.

Рис. 4. Рассчитанные зависимости от мольной доли HF $\alpha(\text{HF})$ долей молекул раствора HF—Et₂CO $\alpha(\text{HF—Et}_2\text{CO})$: "свободные" молекулы диэтилкетона (1), молекулы Et₂CO и HF в составе ГА 1:1 (2), ГА 4:1 (3), ГА 12:1 (4), "свободные" молекулы HF (5)



Расчетные данные интересно представить и в виде зависимостей от мольной доли HF долей "свободных" молекул диэтилкетона (рис. 4, кривая 1) и HF (см. рис. 4, кривая 5), а также долей молекул раствора $\alpha(\text{HF—Et}_2\text{CO})$, вошедших в каждый из трех ГА (см. рис. 4, кривые 2—4). Из этих зависимостей следует, что уже начиная с мольного соотношения компонентов 1:4, большая часть молекул ДЖС HF—Et₂CO находится в составе Н-связанных комплексов. При содержании HF ~0,5—0,92 мол. доли ассоциировано более 90 % молекул раствора. И только после того как концентрация HF превысит 92 мол. %, доля объединенных в ГА молекул начинает быстро спадать до нуля. Эти данные не только качественно, но и количественно согласуются с результатами [28], полученными для системы HF—Me₂CO.

ВЫВОДЫ

Двумя независимыми способами — экспериментальным и расчетным — выполнены оценки долей "свободных" и входящих в состав ГА 1:1, 4:1 и 12:1 молекул диэтилкетона, присутствующих в растворе HF—Et₂CO. Хорошее согласие полученных результатов свидетельствует об их достоверности и о возможности проведения достаточно точных оценок $\alpha(\text{Et}_2\text{CO})$ экспериментальным путем вплоть до мольной доли HF ~ 0,86.

Показано, что в ДЖС HF—Et₂CO, начиная с мольной доли HF ~ 0,25, основная часть молекул находится в составе ГА, а при мольной доле HF ~ 0,50—0,92 ассоциировано 90—100 % молекул раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Файнзильберг А.А., Фурин Г.Г. Фтористый водород как реагент и среда в химических реакциях. — М.: Наука, 2008.
2. Hirschmann R.F., Miller R., Wood J., Jones R.E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1956. — **78**, N 19. — P. 4956.
3. Bergstrom C.G., Nicholson R.T., Dodson R.M. // J. Org. Chem. — 1963. — **28**, N 10. — P. 2633.
4. Olah G.A., Nojima M. // Synthesis. — 1973. — P. 785.
5. Olah G.A., Welch J.T., Vankar Y.D. et al. // J. Org. Chem. — 1979. — **44**, N 22. — P. 3872.
6. Olah G.A., Shih J.G., Prakash G.K.S. // J. Fluorine Chem. — 1986. — **33**, N 4. — P. 377.
7. Yoneda N. // Tetrahedron. — 1991. — **47**. — P. 5329.
8. Yoneda N., Fukuhara T. // Tetrahedron. — 1996. — **52**. — P. 23.
9. Adams R.M., Katz J.J. // J. Mol. Spectrosc. — 1957. — **1**. — P. 306.
10. Boenigk D., Mootz D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1988. — **110**, N 7. — P. 2135.
11. Legon A.C., Wallwork A.L., Millen D.J. // Chem. Phys. Lett. — 1991. — **178**, N 2, 3. — P. 279.
12. Harmon K.M., Webb A.C. // J. Mol. Struct. — 2000. — **522**. — P. 79.
13. Tokhadze K.G., Utkina S.S. // Chem. Phys. — 2003. — **294**, N 1. — P. 45.
14. Bulychev V.P., Grigoriev I.M., Gromova E.I. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2005. — **7**. — P. 2266.
15. Harmon K.M., Pillar S. // J. Mol. Struct. — 2005. — **740**. — P. 75.
16. Yu Z., Klempner W. // Proc. Nat. Acad. Sci. — 2005. — **102**, N 36. — P. 12667.
17. Belov S.P., Demkin V.M., Zobov N.F. et al. // J. Mol. Spectroscop. — 2007. — **241**, N 1. — P. 124.
18. Leung H.O., Marshall M.D. // J. Chem. Phys. — 2007. — **126**. — P. 114310.
19. Grigoriev G.Y., Malyugin S.L., Nabiev S.S. et al. // Appl. Phys. B. — 2010. — **101**. — P. 683.
20. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г. // Докл. АН. — 2005. — **402**, № 5. — С. 639. [Dokl. Phys. Chem. — 2005. — **402**, N 5. (Engl. Transl.)].
21. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Суховерхов В.Ф. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2007. — № 7. — С. 1281. [Russ. Chem. Bull. — 2007. — **56**. (Engl. Transl.)].

22. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Кепман А.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – № 9. – С. 1833. [Russ. Chem. Bull. – 2008. – **57**, N 9. (Engl. Transl.)].
23. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Быков И.В. // Журн. неорган. химии. – 2010. – **55**, № 4. – С. 621. [Russ. J. Inorg. Chem. – 2010. – **55**. – Р. 568. (Engl. Transl.)].
24. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 4. – С. 707. [J. Struct. Chem. – 2008. – **49**. (Engl. Transl.)].
25. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 2011. – № 1. – С. 79. [Russ. Chem. Bull. – 2011. – **60**. (Engl. Transl.)].
26. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 501. [J. Struct. Chem. – 2012. – **53**. (Engl. Transl.)].
27. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 1. – С. 74. [J. Struct. Chem. – 2010. – **51**. (Engl. Transl.)].
28. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Каргов С.И. // Изв. АН. Сер. хим. – 2012. – № 6. – С. 1073. [Russ. Chem. Bull. – 2012. – **61**. (Engl. Transl.)].
29. Химическая энциклопедия. – М.: Сов. энциклоп., 1990. – **2**. – С. 22.