

УДК 544.2

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ: СОПОСТАВЛЕНИЕ АССОЦИАТОВ, СУЩЕСТВУЮЩИХ В КРИСТАЛЛАХ И ЖИДКОСТЯХ**© 2007 **О.В. Гринева\****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет**Статья поступила 6 апреля 2007 г.*

Для ряда жидкостей (вода, формамид, диолы, алифатические спирты, целлозольвы, кетоны), в которых потенциально возможно существование различных видов Н-ассоциатов, измерены значения плотности и скорости звука в широком интервале температур, проанализированы температурные зависимости адиабатической и мольной адиабатической сжимаемости, плотности, мольного объема. Показано, что значения мольной адиабатической сжимаемости позволяют оценить размерность Н-ассоциатов, существующих в жидкостях, а значения адиабатической сжимаемости таким свойством не обладают. На нескольких примерах обсуждены условия, определяющие сходство и различие Н-ассоциатов в кристаллах и жидкостях.

**Ключевые слова:** межмолекулярные водородные связи, размерность ассоциатов, мольная сжимаемость.

Межмолекулярные водородные связи являются характерной чертой строения многих кристаллов и жидкостей, при этом свойства таких веществ и растворов существенно зависят не только от характеристик отдельных связей, но и, по всей видимости, от того, как именно они объединяют молекулы между собой, т.е. от строения Н-ассоциатов. Детальное и однозначное описание ассоциатов в кристаллах обычно не вызывает трудностей, если известны дифракционные данные. Неупорядоченное расположение атомов водорода, участвующих в образовании водородных связей, или неточное определение их координат иногда не позволяют полностью охарактеризовать отдельные Н-связи, но это, как правило, не мешает установлению вида ассоциатов, в то время как интерпретация результатов дифракционного исследования жидкостей не является однозначной. Например, согласно Ямагучи с соавт. [1], большая часть молекул в жидком метаноле входит в цепочки длиной до 10 молекул, а по мнению авторов [2] его структура может быть адекватно описана как непрерывная случайная сетка.

Принципиальное отличие строения жидкостей от кристаллов состоит в непостоянстве локального окружения молекул в пространстве и времени, и основная сложность описания структуры жидкостей, в том числе на основе Н-ассоциатов, связана с отсутствием универсального способа учета многообразия вариантов окружения (а иногда и строения) одинаковых молекул в разных точках пространства и в разные моменты времени. В одной кристаллической структуре могут сосуществовать и разные конформеры, и разные Н-ассоциаты, но число вариантов и тех и других редко бывает больше двух, при этом наиболее типичны кристаллы, построенные из симметрически эквивалентных молекул и содержащие только один вид ассоциатов (однако водородные связи, объединяющие молекулы в ассоциат, часто бывают химически и/или симметрически различными). В жидкостях, особенно состоящих из нежестких молекул, внутримолекулярные параметры и строение ассоциатов могут изменяться в довольно широких пределах, однако для решения обратной задачи — установления структуры на основе той интегральной

---

\* E-mail: ovg@phys.chem.msu.ru

картины, которую дает эксперимент, — необходимы, с одной стороны, упрощения (фиксирование строения молекулы, рассмотрение только одного-двух способов образования ассоциатов), а с другой — начальные приближения. Если известны данные о кристаллической структуре рассматриваемой жидкости или вещества с близким строением молекул, то, как правило, их и используют в качестве начального приближения. Например, по мнению авторов [3], результаты дифракционного исследования жидкого формамида свидетельствуют о сходстве его структуры с кристаллической, при этом кристаллографические данные были взяты в качестве начального приближения.

Следует отметить, что дифракционное изучение жидкостей позволяет получить некоторую информацию об их строении и без каких-либо исходных предположений о расположении молекул и образуемых ими агломератах, однако структурная интерпретация данных других методов исследования в значительной степени основана на подтверждении или опровержении таких предположений.

Очевидно, что не все особенности Н-ассоциатов, существующие в кристаллах, целесообразно искать в жидкостях при обсуждении структуры на основе экспериментальных данных. По мнению автора, важная характеристика Н-ассоциатов, которая может быть связана со свойствами жидкостей, — их размерность. На размерности основана символика описания Н-ассоциатов в кристаллах с помощью графов, предложенная Кулешовой и Зорким [4], и наша символика описания агрегатов атомов галогена [5]. Ее удобно взять за основу классификации соответствующих супрамолекулярных мотивов в жидкостях. Другие параметры, входящие в символы графов Н-ассоциатов [4, 6, 7], например, число водородных связей, образуемых молекулой [4], или число атомов, входящих в повторяющийся фрагмент [6, 7], важны для характеристики ассоциатов в различных фазах, но установить их связь со свойствами жидкостей очень сложно.

Одним из параметров, тесно связанных со структурой жидкости, является сжимаемость. Экспериментальные значения, необходимые для расчета адиабатической сжимаемости по уравнению Ньютона—Лапласа ( $\kappa_S = 1/v^2\rho$ ,  $v$  — скорость звука,  $\rho$  — плотность), несложно измерить с высокой точностью, поэтому определение этой и производных от нее характеристик (избыточной мольной адиабатической сжимаемости, парциальной адиабатической сжимаемости [8]) является распространенным методом изучения структуры растворов, однако автор настоящей работы не встретил в литературе систематического рассмотрения связи сжимаемости со структурой жидкостей в рядах различных химических соединений. Между тем, ранее [9] было показано, что анализ температурной зависимости мольной адиабатической сжимаемости ( $K_{S,m} = -(\partial V_m/\partial P)_S = \kappa_S V_m$ ) позволяет легко выявить супрамолекулярный мотив — каркас кооперативных водородных связей — в разбавленных водных растворах органических веществ.

В настоящей работе для ряда жидкостей (вода, формамид, этандиол, 1,4-бутандиол, метоксиэтанол, этоксиэтанол, этанол, 1-пропанол, ацетон, метилэтилкетон), вид Н-ассоциатов в которых может заметно различаться, измерены значения плотности и скорости звука в широком интервале температур и рассчитаны значения адиабатической и мольной адиабатической сжимаемости (рис. 1). Скорость звука была измерена на частоте 5,5 МГц с погрешностью  $\pm 0,1$  м/с, плотность определена пикнометрически с точностью  $\pm 0,0001$  г/см<sup>3</sup>, таким образом погрешность определения  $\kappa_S$  и  $K_{S,m}$  существенно меньше размера символов на рис. 1; значения скорости звука, полученные для воды, прекрасно согласуются с данными [10]. Величины  $\rho$  и  $v$  для 1,3-пропандиола [11], метанола и 1-бутанола [12] были взяты из работ, в которых эти параметры для соответственно 1,4-бутандиола, этанола и метанола хорошо согласуются с результатами, полученными автором. Графики температурных зависимостей плотности и мольного объема для всех рассмотренных веществ приведены на рис. 2.

Для сопоставления выводов о строении Н-ассоциатов в жидкостях, основанных на экспериментальных данных, со строением ассоциатов в кристаллических веществах был проведен поиск в Кембриджском банке структурных данных (CSD, v. 5.28 ноябрь 2006) [13].

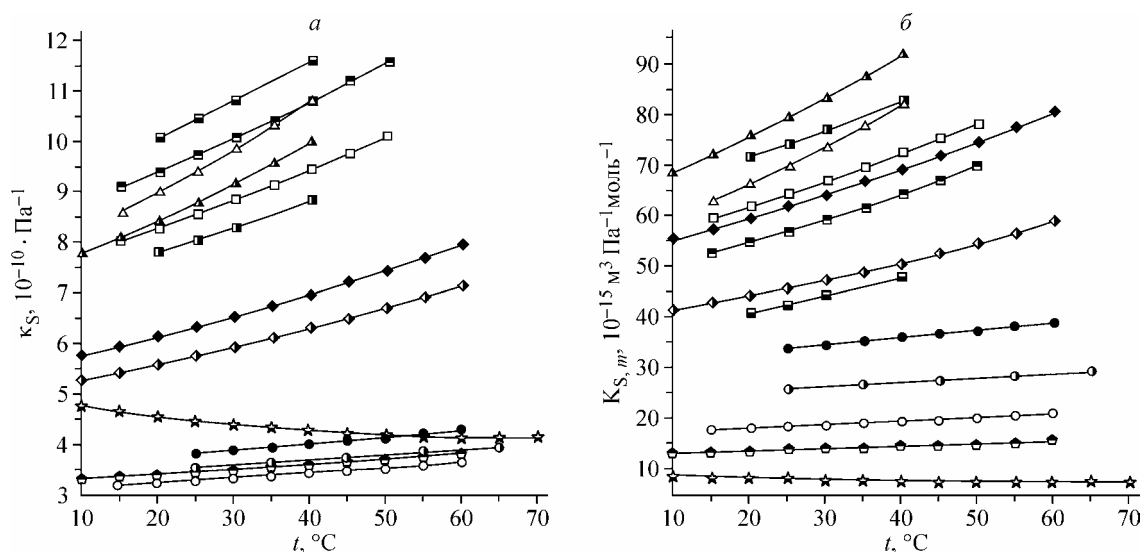


Рис. 1. Зависимость адиабатической сжимаемости (а) и мольной адиабатической сжимаемости (б) от температуры:  $\star$  — вода,  $\ominus$  — формамид,  $\circ$  — этандиол,  $\bullet$  — 1,3-пропандиол,  $\bullet$  — 1,4-бутандиол,  $\blacklozenge$  — метоксиэтанол,  $\blacklozenge$  — этоксиэтанол,  $\blacksquare$  — метанол,  $\blacksquare$  — этанол,  $\square$  — 1-пропанол,  $\square$  — 1-бутанол,  $\triangle$  — ацетон,  $\blacktriangle$  — метилэтилкетон

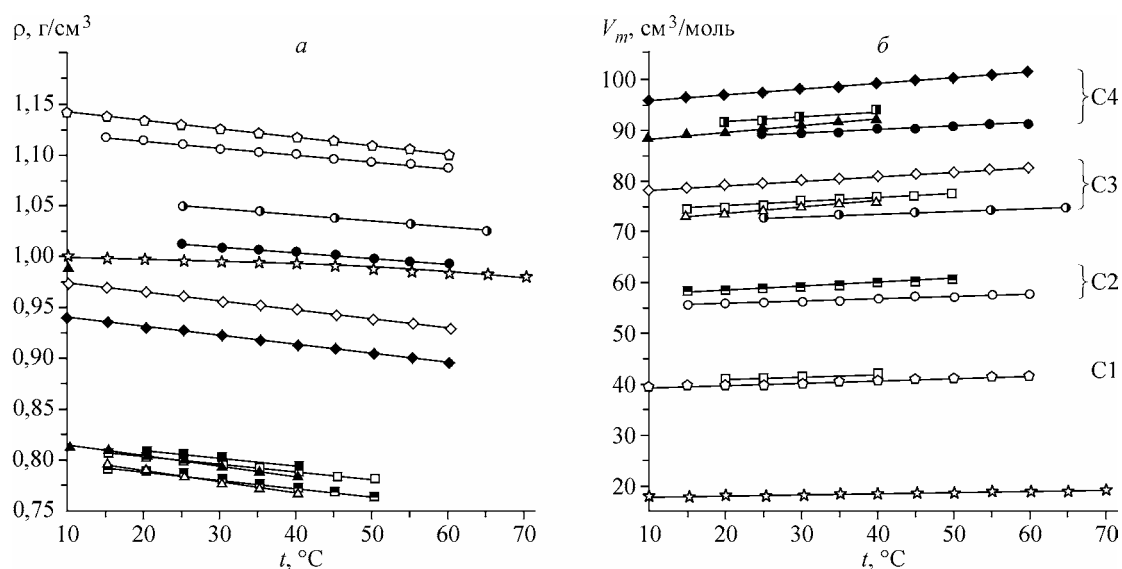


Рис. 2. Зависимость плотности (а) и мольного объема (б) от температуры. Обозначения как на рис. 1

Одна из задач систематического физико-химического анализа жидкостей состоит в выявлении параметров, корреляция значений которых с теми или иными особенностями структуры выглядит наиболее убедительной.

Карцев и соавт. [ 14, 15 ] в результате изучения температурных зависимостей внутреннего давления, для разных веществ  $P_i = T\alpha/\kappa_T$ , обнаружили, что этот параметр позволяет различать жидкости с наличием и отсутствием межмолекулярных водородных связей (в ассоциированных жидкостях наблюдается инверсия  $\partial P_i / \partial T$ ), однако при этом они отметили, что использование внутреннего давления для изучения надмолекулярной организации жидких систем затруднено из-за его неоднозначной связи со структурой жидкости.

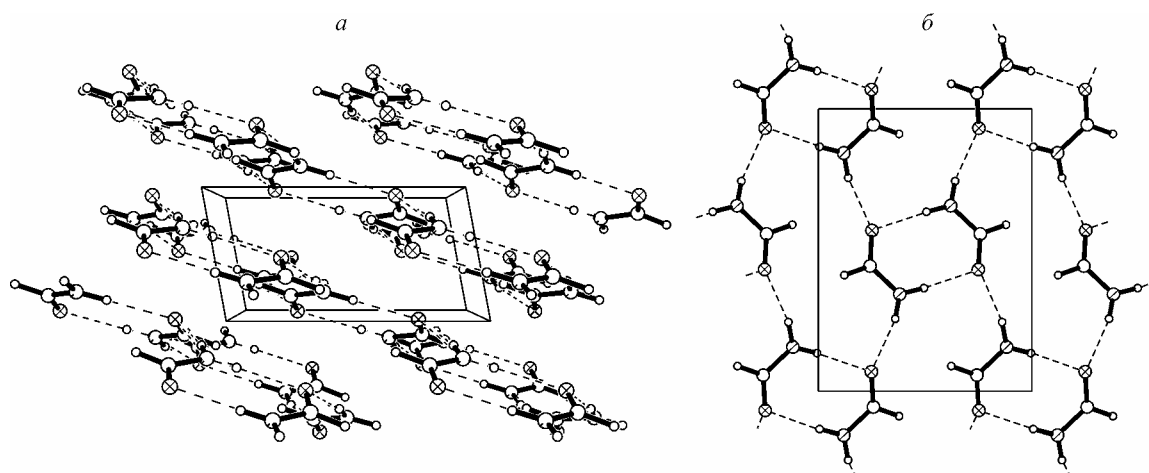


Рис. 3. Вид кристаллической структуры формамида (FORMAM02, здесь и далее подобные обозначения соответствуют коду CSD) (а) и проекция слоистого Н-ассоциата (б). Здесь и далее штриховыми линиями обозначены водородные связи

Как следует из рис. 1, а, значения адиабатической сжимаемости в исследованном интервале температур также не вполне отражают особенности Н-ассоциатов. На рис. 1, 2 одинаковый тип символа соответствует одному ряду химических соединений (кружки — диолы, ромбы — целлозольвы, квадраты — спирты, треугольники — кетоны, данные для воды и формамида обозначены звездочками и пятиугольниками соответственно), а одинаковая окраска (символ закрашен снизу, справа и т.д.) отвечает веществам с близкой молекулярной массой. Видно, что инверсия температурного коэффициента адиабатической сжимаемости наблюдается только у воды, и это отражает уникальность системы межмолекулярных водородных связей (трехмерный каркас водородных связей, а не просто трехмерный каркас молекул, связанных водородными связями) в этом веществе, однако то, что значения сжимаемости для диолов и формамида оказываются ниже, чем у воды, заставляет усомниться в возможности корреляций между  $\kappa_S$  и видом Н-ассоциатов, а нелогичный порядок значений  $\kappa_S(t)$  для спиртов и кетонов с наиболее высокой сжимаемостью у метанола убедительно свидетельствует об отсутствии таких корреляций. Таким образом, необходимость использовать значения мольной адиабатической сжимаемости очевидна. Посмотрим, насколько корректным получается порядок кривых в этом случае.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 3), в кристаллическом формамиде существуют слоистые Н-ассоциаты. Однако строение молекулы формамида позволяет предположить, что нарушение кристаллического порядка будет приводить к образованию каркасных

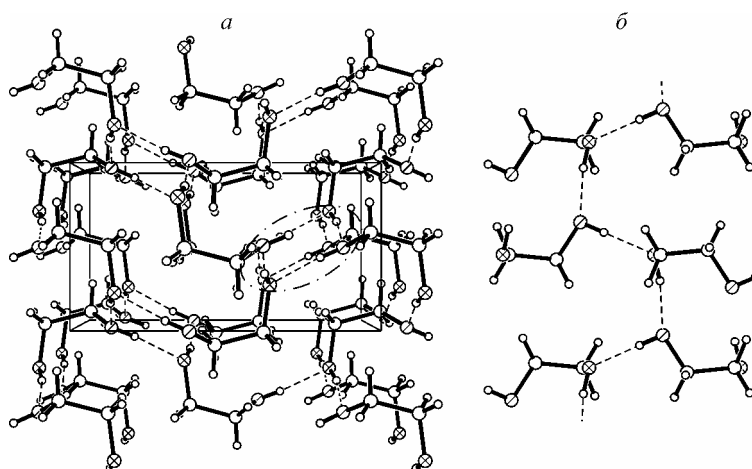


Рис. 4. Вид кристаллической структуры этандиола (NOZKES) (а) и фрагмент каркасного Н-ассоциата (б). Здесь и далее симметрически независимые атомы кислорода обозначены разной штриховкой

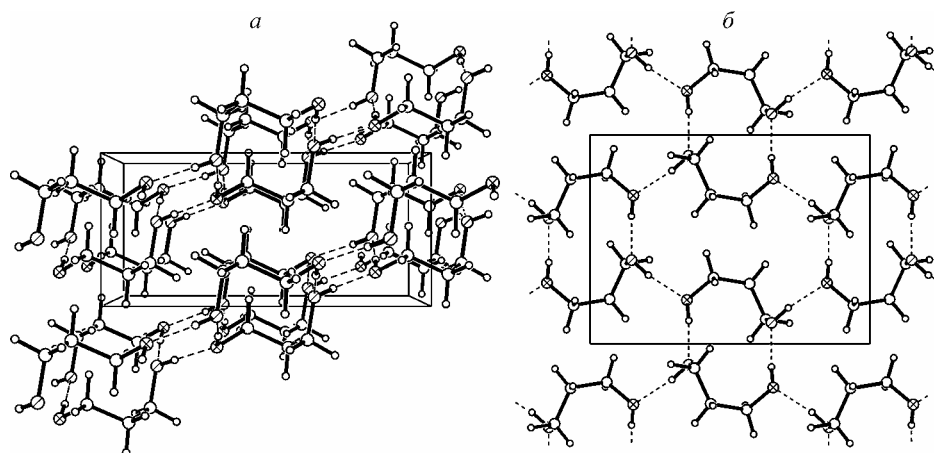


Рис. 5. Вид кристаллической структуры 1,3-пропандиола (QATTEK) (а) и проекция слоистого Н-ассоциата (б)

ассоциатов (по крайней мере в отдельных областях пространства) за счет небольшого поворота молекул, а жесткость молекулы формамида обеспечит довольно низкую сжимаемость этого каркаса.

В кристаллах этандиола межмолекулярные водородные связи объединяют молекулы в каркас (рис. 4), и, по всей видимости, основные черты его строения могут быть сохранены в жидкости, но возможность варьирования торсионных углов в молекуле этандиола увеличит сжимаемость этандиола по сравнению с формамидом. В кристаллах 1,3-пропандиола (рис. 5) и 1,4-бутандиола (рис. 6) существуют слоистые Н-ассоциаты, строение которых различно, в то время как графы ассоциатов 1,3-пропандиола и формамида в символике Кулешовой и Зоркого [4] одинаковы —  $L_3^4(2,6)$  — каждая молекула связана четырьмя водородными связями с тремя другими молекулами, при этом возникают циклы из двух и шести молекул. Структура 1,4-бутандиола характерна для всех последующих четных  $\alpha,\omega$ -диолов, а структура 1,3-пропандиола (как и структура этандиола) является исключением — в кристаллах высших нечетных  $\alpha,\omega$ -диолов реализуются каркасные Н-ассоциаты. Следовательно, можно предположить, что в жидких 1,3-пропандиоле и 1,4-бутандиоле сосуществуют каркасные и слоистые Н-ассоциаты, причем удлинение молекулы (и, значит, увеличение числа возможных конформеров) приводит к увеличению сжимаемости.

Все изложенные выше предположения прекрасно согласуются с порядком значений  $K_{S, m}(t)$  для воды, формамида и диолов.

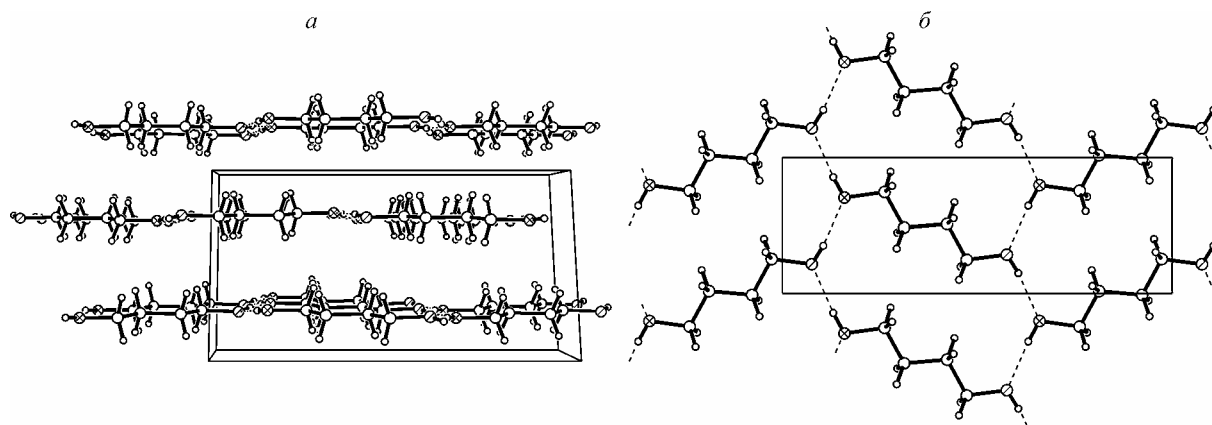


Рис. 6. Вид кристаллической структуры 1,4-бутандиола (QATTIO) (а) и проекция слоистого Н-ассоциата (б)

Для кристаллических модификаций метанола (METHOL, METHOL03) и этанола (ETANOL, ETANOL01) и при пониженной температуре, и при повышенном давлении характерно образование цепочечных ассоциатов, напоминающих строение цепочек, которые можно выделить в диолах (например, рис. 4, *a*), хотя точный вид цепочек различен в разных полиморфах. Для ацетона также известно несколько полиморфов (H1XNIF01, H1XNIF02, H1XNIF05), причем только в одном из них можно обнаружить контакты С—Н...О, характеристики которых соответствуют водородным связям. Как видно из рис. 1, *b*, при низких температурах разница в значениях  $K_{S, m}$  у спиртов и кетонов с одинаковой молекулярной массой небольшая, но она заметно увеличивается с повышением температуры. Следовательно, можно предположить, что при низких температурах устойчивость цепочечных ассоциатов, образованных благодаря связям О—Н...О и С—Н...О, примерно одинакова, но вторые легче разрушаются при повышении температуры.

В CSD пока нет информации о кристаллах метокси- и этоксиэтанолов, однако предположить, что помимо образования двух водородных связей с кислородом гидроксильной группы в этих веществах возможно образование более слабых связей с эфирным кислородом, что соответствует порядку значений  $K_{S, m}(t)$  диол < целлозолв < спирт для веществ с близкой молекулярной массой (см. рис. 1, *b*).

Таким образом, обнаружено, что анализ значений мольной адиабатической сжимаемости и графиков  $K_{S, m}(t)$  позволяет сделать выводы о размерности и относительной устойчивости (жесткости) Н-ассоциатов в жидкостях. Важно подчеркнуть, что найденные закономерности изменения значений  $K_{S, m}$  в зависимости от химической природы соединения и молекулярной массы не являются точным отражением температурных зависимостей плотности или мольного объема. Как видно из рис. 2, *a*, плотности спиртов и кетонов очень близки между собой и слабо зависят от молекулярной массы, а величина мольного объема (см. рис. 2, *b*) для всех рассмотренных веществ определяется, главным образом, числом атомов углерода в молекуле.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 05-03-32946а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamaguchi T., Hidaka K., Soper A.K. // Mol. Phys. – 1999. – **96**, N 8. – P. 1159 – 1168.
2. Weitkamp T., Neufeind J., Fischer H.E., Zeidler M.D. // Ibid. – 2000. – **98**, N 3. – P. 125 – 134.
3. Miyake M., Kaji O., Nakagawa N., Suzuki T. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. – 1985. – **81**, N 2. – P. 277 – 281.
4. Kuleshova L.N., Zorky P.M. // Acta Crystallogr. B. – 1980. – **36**, N 9. – P. 2113 – 2115.
5. Гринева О.В., Зоркий П.М. // Кристаллография. – 2000. – **45**, № 4. – С. 692 – 698.
6. Etter M.C. // Acc. Chem. Res. – 1990. – **23**, N 4. – P. 120 – 126.
7. Etter M.C., MacDonald J.C., Bernstein J. // Acta Crystallogr. B. – 1990. – **46**, N 2. – P. 256 – 262.
8. Davis M.I., Douheret G., Reis J.C.R., Blandamer M.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – **3**. – P. 4555 – 4559.
9. Гринева О.В. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 1. – С. 185 – 191.
10. Del Grosso V.A., Mader R. // J. Acoust. Soc. Amer. – 1972. – **52**. – P. 1442 – 1446.
11. George J., Sastry N.V. // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – **48**, N 6. – P. 1529 – 1539.
12. Rodriguez A., Canosa J., Tojo J. // Ibid. – 2001. – **46**, N 6. – P. 1506 – 1515.
13. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B. – 2002. – **58**, N 3–1. – P. 380 – 388.
14. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 1. – С. 94 – 98; С. 99 – 102.
15. Карцев В.Н. // Там же. – 2004. – **45**, № 5. – С. 877 – 882.