

УДК 544.142.4:544.18:544.174.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ КООПЕРАТИВНОСТИ
ВОДОРОДНОГО СВЯЗЫВАНИЯ АЦЕТОНА С ВОДОЙ***К.В. Зайцева, М.А. Варфоломеев, Т.И. Маджидов***Аннотация**

Изучено водородное связывание ацетона с водой методом ИК-спектроскопии и с помощью DFT-расчетов. Определены частоты валентных колебаний C=O-группы ацетона и его комплексов с водой в апротонных растворителях. Предложена экспериментальная методика оценки кооперативного эффекта в многочастичных комплексах растворимого вещества с водой. Показано, что связывание ацетона с кластерами воды усиливается по сравнению с бинарными комплексами. Величина упрочнения водородных связей C=O...H составляет 90%. Проведены квантово-химические расчеты двойных и тройных комплексов воды с ацетоном. Обнаружено проявление кооперативного эффекта при переходе от комплексов с одной водородной связью к комплексам с двумя смежными водородными связями. Экспериментально полученные коэффициенты кооперативности водородных связей для водных растворов хорошо согласуются с результатами расчетов в тройных комплексах димеров воды с ацетоном, что говорит о затухании кооперативного эффекта.

Ключевые слова: водородная связь, вода, кооперативность, ацетон, ИК-спектроскопия, квантово-химические расчеты.

Введение

Водородные связи являются одним из наиболее важных типов межмолекулярных взаимодействий [1]. Они играют большую роль во многих физико-химических и биологических процессах. Особое внимание в плане проявления водородных связей привлекает вода и водные растворы. Вода представляет собой смесь ассоциатов различного состава и строения, между которыми существует равновесие [2]. Как растворитель, вода способна влиять на структуру, кислотно-основные свойства и реакционную способность растворимых в ней молекул [3, 4]. При этом наибольшее воздействие на физико-химические свойства растворенных веществ оказывают специфические взаимодействия с водой. Особые свойства воды как растворителя связаны с явлением кооперативности, которое приводит к усилению взаимодействий в многочастичных комплексах по сравнению с парными комплексами. Кооперативность обуславливает устойчивость многих биологически важных супрамолекулярных систем. Данное явление проявляется и при растворении простых органических молекул в жидкой воде [5]. В связи с этим особый интерес представляют исследования, направленные на количественную оценку кооперативности водородных связей растворенных молекул в водных средах. В работе [6] было показано, что в комплексах диметилсульфоксида с несколькими молекулами воды проявляется

кооперативный эффект. В то же время энергия водородной связи в кластерах воды сильно возрастает по сравнению с энергией водородной связи в ее димерах [7]. Поэтому экспериментальное изучение водородного связывания молекул в среде жидкой воды является сложной задачей. В настоящем исследовании был использован метод ИК-спектроскопии для исследования кооперативности водородного связывания растворяемых веществ с водой на примере растворов ацетона.

1. Материалы и методы

Использовали вещества производства Acros Organics (минимальная масса-часть доля 0.98). Перед измерениями их дополнительно очищали по стандартным методикам [8]. Чистоту веществ проверяли газохроматографически, содержащие воды определяли методом титрования Фишера, оно не превышало 0.005 М. Воду дважды дистиллировали и деионизировали перед проведением экспериментов с использованием очистительной системы MilliQ (Millipore Corporation) ($5.6 \cdot 10^{-6}$ См \cdot м $^{-1}$) (18.2 Ом \cdot см) при 298.15 К [9]. ИК-спектры были записаны на Фурье-ИК-спектрометре Bruker Vector-22 с разрешением 1 см $^{-1}$ и числом сканов 64. Перекрывающаяся полость раскладывали на одиночные составляющие с помощью программы OPUS 6.0. Спектры снимали в 0.1-миллиметровой кювете со стеклами из CaF $_2$. Концентрация ацетона составляла 0.2% по объему, концентрации воды варьировали от 0.2% до 0.5% по объему. Квантово-химические расчеты проводили в программном пакете GAMESS с использованием гибридного функционала B3LYP и базиса 6-311++G(2d,2p) [10]. Все расматриваемые молекулы и комплексы получены полной оптимизацией геометрии, структура принадлежит к минимуму поверхности потенциальной энергии. Выбор метода DFT обусловлен хорошим теоретическим описанием получаемых экспериментально частот поглощения в ИК-спектрах.

2. Обсуждение результатов

Одним из наиболее удобных экспериментальных методов изучения водородных связей является ИК-спектроскопия. Это связано с тем, что положение полос характеристических групп молекул чувствительно к влиянию межмолекулярных взаимодействий. Известно, что среда способна влиять на физические и химические свойства молекул, в том числе и на характеристики спектров поглощения. Так, двой частоты поглощения C=O-группы ацетона в комплексе с протонодонором X-H... В растворе относительно частоты свободной молекулы в газе определяется двумя вкладками: образованием водородной связи ($\Delta\nu_{\text{вд}}$) и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями с растворителем ($\Delta\nu_{\text{вд}}$):

$$\Delta\nu_{\text{вд}} = \Delta\nu_{\text{вд}}^{\text{вд}} + \Delta\nu_{\text{вд}}^{\text{вд}} \quad (1)$$

В случае если растворителем является ассоциированная жидкость, например вода, то в спектре поглощения появляется дополнительный двой частоты, связанный с кооперативным эффектом ($\Delta\nu_{\text{вд}}^{\text{вд}}$). Данный вклад показывает разницу между прочностью водородной связи в многочастичном комплексе и в комплексе

Табл. 1

Частоты валентных колебаний свободной и связанной С=О-группы ацетона в комплексах с молекулой воды состава 1 : 1 в растворителях (см^{-1}), S_{vw} -параметры растворителей (кДж/см^3)

Растворитель	S_{vw}	$\nu_{\text{своб}}^{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{связ}}^{\text{C=O}}$
Ацетонитрил	3.3	1713	1706
Бензол	2.2	1716	1710
Дихлорэтан	2.9	1713	1707
Нитрометан	3.7	1712	1704
Пропионитрил	2.7	1715	1708
Тетрахлорометан	1.4	1718	1714
Толуол	1.6	1717	1712
Вода	3.1	1714*	1700

состава 1 : 1. Количественный анализ кооперативности позволит объяснить изменение реакционной способности молекул при переходе из обычных растворителей в ассоциированные жидкости (вода, спирты, амиды и т. д.):

$$\Delta \nu_{\text{экс}} = \Delta \nu_{\text{вс}} + \Delta \nu_{\text{вдВ}} + \Delta \nu_{\text{кооп}} \quad (2)$$

Для оценки и интерпретации различных вкладов в экспериментальный сдвиг частоты комплексов, а также описания сольватационных эффектов могут быть использованы различные эмпирические параметры растворителей [11]. В работе [12] был предложен параметр, полученный из термодинамики растворения алканов, который рассчитывается как $S_{vw} = \sqrt{\Delta H_p^{y/s} / V_x^y}$, где V_x^y – характеристический объем алкана по МакГовану [13], $\Delta H_p^{y/s}$ – энтальпия растворения алкана в растворителе S. Параметр S_{vw} отвечает только за неспецифические взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя. Используя зависимость частоты поглощения от S_{vw} -параметра растворителей, можно получить величину сдвига частоты поглощения С=О-группы ацетона в комплексе с водой в любом из растворителей, в том числе и в самой воде. Тогда величину сдвига частоты поглощения, обусловленного кооперативностью водородного связывания, можно оценить из разности экспериментального сдвига частоты в воде и рассчитанного сдвига эквимолекулярного комплекса.

Для количественного определения кооперативного эффекта при образовании многочастичных кластеров нами были измерены частоты поглощения валентных колебаний С=О-группы ацетона и его комплексов с водой состава 1 : 1 в различных апротонных растворителях.

Экспериментальные данные представлены в табл. 1. Там же приведена частота поглощения С=О-группы ацетона в среде воды. Полученные данные были сопоставлены с S_{vw} -параметром [12] апротонных растворителей, значения которого представлены в табл. 1.

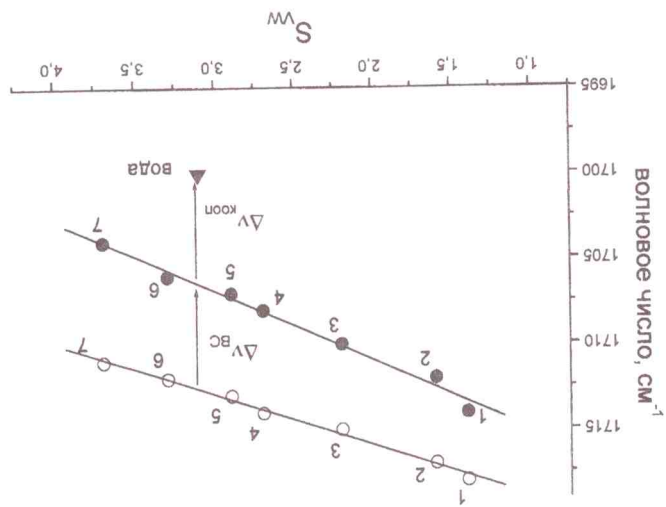


Рис. 1. Сопоставление свободной (○) и связанной (●) частоты поглощения валентного колебания C=O-группы ацетона в апротонных растворителях с параметром S^w , 1 - тетрагидрометан, 2 - толуол, 3 - бензол, 4 - пропионитрил, 5 - 1,2-дихлорометан, 6 - ацетонитрил, 7 - нитрометан

Из рис. 1 видно, что между частотами поглощения связанной C=O-группы ацетона в апротонных растворителях и S^w -параметром этих растворителей наблюдается прямая зависимость ($v_{\text{св}} = 1719 - 4.0 \cdot S^w$, $R = 0.998$, $S^0 = 0.3 \text{ см}^{-1}$). Рассчитанная по этому уравнению частота поглощения для комплекса состава 1 : 1 между молекулами ацетона и воды в водной среде составила 1707 см^{-1} .

Данное значение существенно отличается от экспериментальной частоты, которая, в свою очередь, отклоняется от прямой зависимости (рис. 1). Это связано с образованием в среде воды водородных связей не с мономерами, а с кластерами растворителя. Прочность смежных водородных связей в таких комплексах увеличивается по сравнению с комплексами состава 1 : 1 за счет взаимного влияния взаимодействующих частиц. Количеством мерой усиления водородных связей является коэффициент кооперативности, который может быть рассчитан по формуле:

$$A = \frac{v_{\text{св}}^{A/H_2O} - v_{\text{св}}^{A/H_2O}}{v_{\text{св}}^{A/H_2O} - v_{\text{св}}^{A/H_2O}} \quad (3)$$

где $v_{\text{св}}^{A/H_2O}$ - частота поглощения свободной C=O-группы основания в воде, $v_{\text{св}}^{A/H_2O}$ - экспериментальная частота поглощения связанной C=O-группы основания в воде, $v_{\text{св}}^{A/H_2O}$ - рассчитанная частота поглощения связанной C=O-группы основания в воде (3) по уравнению (3) необходимо найти значение частоты поглощения свободной C=O-группы ацетона в воде. Экспериментально это сделать невозможно, поскольку все молекулы растворителя являются за-

... на час-
... были
... за 1 : 1
... ния ва-
... рзоба-
... дивита
... во-
... Тогда
... ком-
... можно
... ноль-
... аимо-
... лкана
... тиче-
... алка-
... боте
... быть
... свит
... (2)
... СТВО-
... р. из-

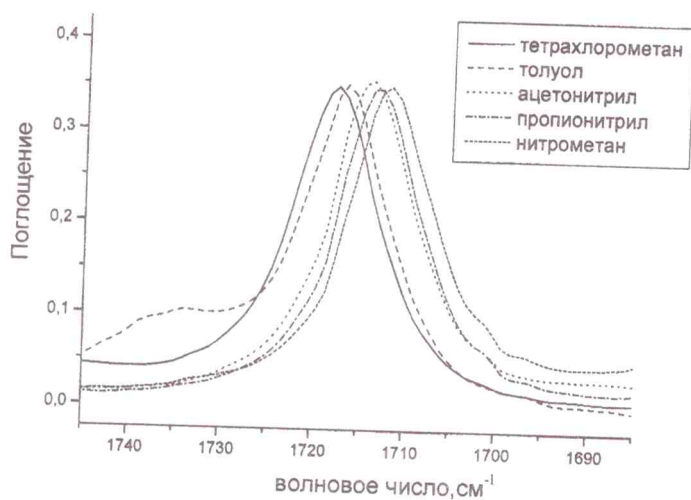


Рис. 2. ИК-спектры ацетона в различных апротонных растворителях

поглощения свободной С=О-группы ацетона в апротонных растворителях (табл. 1). ИК-спектры ацетона в серии апротонных растворителей приведены на рис. 2.

Данные величины ($\nu_{\text{своб}}^{\text{A/H}_2\text{O}}$) были сопоставлены с параметрами $S_{\text{ВВ}}$ (рис. 1). В результате сопоставления была получена линейная зависимость, описываемая уравнением $\nu_{\text{экс}} = 1722 - 3.0 \cdot S_{\text{ВВ}}$, $R = 0.998$, $S_0 = 0.2 \text{ см}^{-1}$. Данное уравнение позволяет оценить частоту свободной С=О-группы ацетона в любом растворителе, для которого известна величина $S_{\text{ВВ}}$. Оно было использовано для определения значения $\nu_{\text{своб}}^{\text{A/H}_2\text{O}}$ в воде. Полученное значение приведено в табл. 1 (помечено звездочкой). Величина коэффициента кооперативности, рассчитанного по уравнению (3), в комплексе с кластерами воды составляет 1.9, то есть водородные связи ацетона с кластерами воды упрочняются на 90% по сравнению с эквимольным комплексом. Следует подчеркнуть, что рассчитанные характеристики кооперативности получены для водных растворов, в которых могут образовываться кластеры различного состава и структуры.

Нами было решено оценить кооперативность водородного связывания в самом простом комплексе воды с ацетоном, где возможно проявление данного явления. Такой системой является тройной комплекс димеров воды с молекулой ацетона. К сожалению, провести экспериментальное исследование тройных комплексов в растворе нам не удалось из-за суперпозиции полос поглощения различных ассоциативных форм. Поэтому для их изучения в работе были использованы теоретические методы. С помощью гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP с базисом 6-311++G(2d,2p) были рассчитаны энергетические, спектральные и геометрические параметры парных и тройных комплексов ацетона с одной и двумя молекулами воды в газовой фазе. На рис. 3 показаны оптимизированные структуры комплексов ацетона с одной и двумя молекулами воды, а также свободные молекулы воды и ацетона и димер воды.

Рис. 3.
кулами

На
опреде
сах аце

Та
колеба
компле
группы
Изм
этих пар
ния пред
в парном
Коэф
отношен
двойном
частот п
комплек
оценено
ацетона.
из котор
пользова
ются меж
ном усил
нению с
лученный
года DFT
рит о том
плексов с

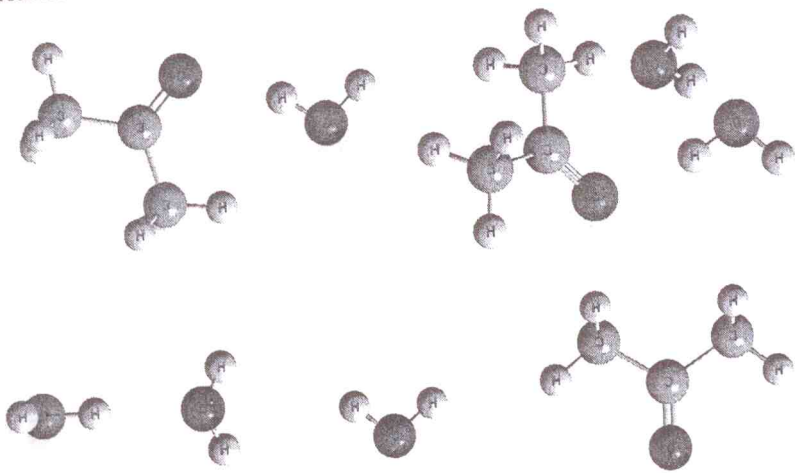


Рис. 3. Оптимизированные структуры двойных и тройных комплексов ацетона с молекулами воды, а также структура димера воды и свободных молекул ацетона и воды

На основе полученных энергетических параметров комплексов нами были определены термодинамические функции водородного связывания в комплексах ацетона с водой. Энергия связи в комплексах рассчитывалась как:

$$E_{(CH_3)_2CO \cdots nH_2O} = E_{компл} - E_{H_2O} - E_{(CH_3)_2CO}, \quad (4)$$

Таким же образом были получены сдвиги частот поглощения валентных колебаний связанных OH- и C=O-групп воды и ацетона в двойных и тройных комплексах, а также сдвиг частоты поглощения валентных колебаний OH-группы в димере воды.

Изменения длин связей C=O- и O-H-связей были оценены относительно этих параметров в свободных молекулах ацетона и воды. Все полученные значения представлены в табл. 2. Там же приведены межатомные расстояния C=O...H

в парном и тройном комплексе ацетона.

Коэффициенты кооперативности водородных связей были определены как отношение энергии водородной связи в тройном комплексе к энергии связи в двойном комплексе с водой. Аналогичным образом были сопоставлены сдвиги частот поглощения C=O- и O-H-групп ацетона и воды в двойном и тройном комплексе. Кооперативное усиление водородного связывания было также оценено и по изменениям длин связей в закомплексованных молекулах воды и ацетона. Полученные коэффициенты кооперативности представлены в табл. 2, из которой видно, что коэффициенты кооперативности, рассчитанные с использованием различных параметров (энергий, длин связей, частот) различаются между собой. При этом все их значения свидетельствуют о кооперативном усилении водородного связывания в тройных комплексах с водой по сравнению с двойными комплексами. В целом коэффициент кооперативности, полученный по сдвигам частот поглощения C=O-группы ацетона с помощью метода ДРТ, совпадает с определенным с помощью ИК-спектроскопии. Это говорит о том, что кооперативный эффект затухает при переходе от тройных комплексов с основанием к кластерам воды более сложного состава.

Табл. 2

Энергии и энтальпии водородного связывания в димере воды, в комплексах ацетона с одной и двумя молекулами воды (ккал/моль), изменения в длинах связей О-Н- и С=О-групп при образовании водородной связи и межатомные расстояния (Å), сдвиги частот О-Н- и С=О-групп (см⁻¹)

Параметры	H ₂ O...H ₂ O	(CH ₃) ₂ CO...H ₂ O	(CH ₃) ₂ CO...H ₂ O...H ₂ O	A _b
ΔE _{BC}	-2.79	-4.22	-6.18	1.47
ΔH _{BC}	-3.28	-5.44	-6.67	1.23
Δν _{O-H}	108.49	178.92	209.05	1.17
Δν _{C=O}	-	17.92	35.66	1.98
ΔR _{O-H}	0.008	0.011	0.017	1.55
ΔR _{C=O}	-	0.006	0.009	1.50
R _{C=O...H}	-	1.866	1.841	-

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № П1349).

Summary

K.V. Zaitseva, M.A. Varfolomeev, T.I. Madzhidov. The study of Cooperativity of Hydrogen Bonding of Acetone with Water.

Hydrogen bonds are one of the most important types of intermolecular interactions. They play a huge role in many physical-chemical and biological processes. Water and aqueous solutions deserve special attention in terms of intermolecular interactions. Water can be imagined as a mixture of various associates coexisting at equilibrium with each other. Despite the presence of different models describing the hydrogen bonded complexes in bulk water, the authors concur to present water as highly associated liquid with a three-dimensional hydrogen bonded net. Water can influence the structure, acid-base properties and reaction ability of dissolved molecules. Specific interactions with water (solvent) have the biggest impact on the physical-chemical properties of solutes. The peculiarities of water are associated with the phenomenon of cooperativity, which leads to the increase in the energy of a many-particle complex compared with binary complexes. Cooperativity determines stability of many biologically important supramolecular systems. Dissolution of organic molecules in water is also accompanied by the cooperative effects. Therefore, the studies aimed to quantify the cooperativity of hydrogen bonds of solutes in water are of particular interest. The complexes with water molecules are investigated in gas phase and inert solvent including quantum-chemical calculations. The energy of a hydrogen bond in water clusters is highly increased compared with the energy of water dimer. Experimental investigation of hydrogen bonding of molecules in bulk water is a difficult task.

In the current work, the investigation of hydrogen bonding of acetone with water is carried out by IR-spectroscopy and DFT calculations. First, the stretching vibration frequencies of the C=O group referred to the free acetone molecule and to the complex with the water molecule in various aprotic solvents are obtained. Special attention is focused on the purification of substances. An experimental methodology for the qualitative determination of the cooperative effect in many-particle complexes of a solute molecule with water is proposed. It is based on the linear dependence of the stretching vibration frequencies of acetone C=O group in various aprotic solvents upon the solvent parameter S_{vw} derived from the solution thermochemistry of alkanes. It is shown that binding of an acetone molecule with water clusters cooperatively

strengthens compared with binary complexes. The shift accompanying the cooperative effect is determined as a deviation of the vibration frequency in bulk water from the linear dependence of the C=O group stretching vibration frequencies of acetone in equimolecular complex with water in aprotic solvents on the S_{YM} parameter. The cooperativity factor of hydrogen bonding is calculated as the ratio of C=O frequency shifts in multi-particle complex to the binary complex. The strengthening of hydrogen bonds is up to 90%. The quantum-chemical calculations are made to obtain the geometries, energies and frequencies of binary and tertiary complexes of water with acetone. The influence of cooperative effect on the bonding energies in complexes with two adjacent hydrogen bonds compared with a complex having one bonding site is shown. Experimentally determined cooperativity coefficients of hydrogen bonding in water solution are found to agree with the results of quantum-chemical calculations for tertiary complexes of acetone with water dimer. This accordance demonstrates the attenuation of the cooperative effect from tertiary complexes to real clusters in water environment.

Key words: hydrogen bond, water, cooperativity, acetone, IR-spectroscopy, quantum-chemical calculations.

Интеракция

1. Steiner T. The hydrogen bond in the solid state // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2002. - V. 41. - P. 48-76.
2. Zubavicus Y., Grunze M. New Insights into the Structure of Water with Ultrafast Probes // *Science.* - 2004. - V. 304, No 5673. - P. 974-976.
3. Cao Z., Lin M., Zhang Q., Mo X. Studies of Solvation Free Energies of Methylammonium and Irregular Basicity Ordering of Methylamines in Aqueous Solution by a Combined Discrete-Continuum Model // *J. Phys. Chem. A.* - 2004. - V. 108, No 19. - P. 4277-4282.
4. Carney J.R., Dian B.C., Florio G.M., Zwieter T.S. The Role of Water Bridges in Directing the Conformational Preferences of 3-Indole-propionic Acid and Tryptamine // *J. Am. Chem. Soc.* - 2001. - V. 123, No 23. - P. 5596-5597.
5. Solomonov B.N., Sedov I.A., Akhmadadyarov A.A. Gibbs energy of cooperative hydrogen-bonding interactions in aqueous solutions of amines and pyridines // *J. Phys. Org. Chem.* - 2009. - V. 22, No 12. - P. 1142-1147.
6. Zhang R., Wu W. Structures and Intermolecular Interactions in Dimethyl Sulfoxide-Water System Studied by All-atom Molecular Simulations // *Chin. J. Chem. Phys.* - 2010. - V. 23, No 5. - P. 504-508.
7. Gonzalez L., Mo O., Yanez M., Elguero J. Cooperative effects in water trimers. The performance of density functional approaches // *J. Mol. Struct.* - 1996. - V. 371, No 1-3. - P. 1-10.
8. Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R. Purification of Laboratory Chemicals. - Oxford: Pergamon Press, 1980. - 568 p.
9. Aylward G., Findlay T. SI Chemical Data. - N. Y.: J. Wiley, 1994. - 202 p.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.G., Robb M.A., Cheeseman J.R., Keith T., Petersson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V.G., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C.Y., Ayala P.Y., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.P., Head-Gordon M., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian 94, Revision E.3. - Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc., 1995.
11. Marcus Y. The properties of solvents. - N. Y.: J. Wiley, 1999. - 339 p.

12. *Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B., Klimovitskii A.E.* New thermochemical parameter for describing solvent effects on IR stretching vibration frequencies. Communication 1. Assessment of van der Waals interactions // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2006. – V. 64, No 2. – P. 397–404.
13. *Abraham M.H., McGowan J.C.* The use of characteristic volumes to measure cavity terms in reversed phase liquid chromatography // *Chromatografia.* – 1987. – V. 23, No 4. – P. 243–246.

Поступила в редакцию
20.09.11

Варфоломеев Михаил Алексеевич – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: vma.ksu@gmail.com

Зайцева Ксения Валерьевна – аспирант кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: zaitseva.ksenia@gmail.com

Маджидов Тимур Исмаилович – кандидат химических наук, младший научный сотрудник отдела органической химии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: madzhidov@mail.ru

бензо
Доба
анодн
случа
ная р
сибен
лола г
тителе
окисле
а пред
отклон
можно
Кл
рометр

Ди
кожи и
графии
циях о
роны, и
антиокс
сибензо.
питания
чувствит
В на
широкое
химическ
анализа и
ределени
вующих
зовать, на
таких реа