

УДК 544.35/.36

ИЗУЧЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОГО ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ НА ЧАСТОТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ В ИК-СПЕКТРАХ

М.А. Варфоломеев, Д.И. Абайдуллина, К.В. Зайцева, Б.Н. Соломонов

Аннотация

В работе изучено влияние среды на частоты поглощения валентных колебаний свободных молекул, комплексов состава 1 : 1 и более сложных ассоциатов в растворе. Показано, что во всех системах растворитель существенно влияет на положение полос. Для анализа сольватационных эффектов использована модель, основанная на термодимическом параметре растворителя S_{VW} . Показано, что в растворителях, не способных к сильному специфическим взаимодействиям с растворяемыми объектами, экспериментально измеряемая частота поглощения линейно зависит от параметра S_{VW} . Проведена оценка сольватационного эффекта на частоты поглощения. Обнаружено, что чувствительность частот поглощения валентных колебаний к сольватационному эффекту падает при переходе от О-Н- к С=О-группам. При сравнении ИК-спектров свободных молекул и их комплексов обнаружено, что влияние среды на частоты связанных групп более существенно.

Ключевые слова: эффект среды, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, кооперативность, водородная связь, Фурье ИК-спектроскопия, термодимический параметр S_{VW} .

Введение

Вопрос изучения влияния среды на характеристики полос поглощения в ИК-спектрах на протяжении значительного периода времени остается центральной темой обсуждения широкого круга исследовательских работ. При этом основной целью подобных исследований является раскрытие и описание механизмов проявления межмолекулярных взаимодействий (ММВ), приводящих к кардинальным изменениям свойств изучаемых молекул по сравнению с газовой фазой. На сегодняшний день принято разделять все ММВ на два типа: неспецифические и специфические. К первым относятся ван-дер-ваальсовы (ВВ) взаимодействия, под которыми подразумеваются дисперсионные, ориентационные, индукционные взаимодействия. Ко вторым – все виды направленных донорно-акцепторных взаимодействий и, как частный случай, образование водородной связи. Принципиальным отличием неспецифических взаимодействий, обуславливающим сложность их изучения и выделения, является ненаправленный характер проявления таких взаимодействий, невозможность выделения вкладов отдельных их типов даже в относительно простых системах. Физической причиной ВВ-взаимодействий являются электростатические взаимодействия, например, заряды, возникающие как индуцированное на короткие отрезки времени перераспределение электронной плотности атомов и молекул под влиянием друг друга, а также взаимная переориентация друг относительно друга дипольных или квадрупольных моментов молекул, находящихся в определенные промежутки времени на расстоянии, достаточном для взаимодействия зарядов.

В процессе развития подходов к изучению сольватационных эффектов был предложен ряд эмпирических моделей по оценке влияния среды за счет многочастичных ВВ-взаимодействий на характеристики ИК-спектров [1]. С использованием данных подходов было довольно успешно описано неспецифическое влияние растворителя в ряде систем. Следует, однако, отметить, что многие из предложенных подходов в своем теоретическом обосновании используют определенные допущения, результатом которых становятся существенные ограничения применения этих подходов, например, невозможность корректного описания систем в среде растворителей, способных к образованию водородных связей и других видов направленных взаимодействий. Причина этого заключается в том, что для них значения параметров представляют сложную величину, определяющую суммарный эффект среды. Ранее нами были проанализированы разработанные на основе различных подходов и описанные в литературе параметры и модели, выявлены их достоинства и недостатки, а также предложена новая альтернативная модель анализа сольватационных эффектов [2, 3]. Несколько отдельно хочется коснуться многопараметровых корреляций. Наиболее часто в литературе для описания сольватационных эффектов на сдвиги частот валентных колебаний используются многопараметровые соотношения Тафта–Камлета [1]. Характерной особенностью их является хорошая способность количественного описания влияния неспецифических взаимодействий, но при этом параметры полученных корреляционных зависимостей часто теряют физический смысл. В целом у нас появляется два пути исследования сольватационных явлений: либо просто количественно описать эффект среды, не разбираясь, чем он обусловлен, либо все-таки проанализировать его с точки зрения проявления различных типов ММВ и попытаться оценить их в отдельности, что, в свою очередь, позволит связать полученные величины со свойствами взаимодействующих молекул. По-нашему мнению второй путь является более правильным. В предложенной нами модели мы попытались его реализовать.

В настоящей работе с помощью предложенной модели изучим влияние ВВ-взаимодействий на частоты поглощения валентных колебаний в ИК-спектрах.

1. Экспериментальная часть

Растворители, использовавшиеся при проведении эксперимента, представляют собой реактивы квалификации «ч», «хч», «чда». Перед исследованиями вещества подвергались дополнительной осушке и очистке по стандартным методикам, после чего определялось остаточное содержание воды в них на основе спектральных исследований.

ИК-спектры регистрировались в спектральном диапазоне $400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ на Фурье-спектрометре Bruker «Vector-22». Интерферрограммы записывались с разрешением 1 см^{-1} , число сканов составило 64. Использовались кюветы из NaCl и CaF₂. Толщина кювет подбиралась таким образом, чтобы оптическая плотность исследуемых полос лежала в пределах $0.2 \div 1.0$. Перекрывающиеся полосы раскладывали на одиночные составляющие с использованием пакета программ Peak Fit 4.1. Для определения частот валентных колебаний О–Н-групп в тройных комплексах (ОН)₂...В в среде инертных растворителей сначала регистрировались спектры растворов оснований (2 об.%) в инертных растворителях, после чего к исследуемым системам начинали добавлять спирт. Концентрация спирта увеличивалась, начиная с 0.01 М (концентрация, соответствующая преимущественному образованию комплексов ОН...В), до появления в разностном спектре полос тройных комплексов (ОН)₂...В достаточной интенсивности для определения значений их частот.

2. Обсуждение результатов

При переносе свободных молекул и комплексов из газовой фазы в раствор происходит смещение полосы поглощения в область меньших значений частот, это вызвано растяжением ковалентной связи и ослаблением ее силовой константы за счет межмолекулярных взаимодействий. Аналогичное смещение мы можем наблюдать и при переходе от одного растворителя к другому. Если среда неспособна к донорно-акцепторным контактам, то этот эффект связан непосредственно с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Детальный анализ сольватационных эффектов показывает, что величина вклада ненаправленных многочастичных взаимодействий (ВВ-взаимодействий) может превышать вклад от образования водородной связи с растворителем в наблюдаемый сдвиг частоты [4].

Нами предложен параметр растворителя S_{VW} , который позволяет учесть и оценить влияния многочастичных ван-дер-ваальсовых взаимодействий на характеристики ИК-спектров поглощения. Данный параметр получен на основе принципа Бертло о взаимодействиях между частицами и термохимических исследований растворения линейных алканов в органических растворителях. Значения S_{VW} рассчитываются по формуле

$$S_{VW} = \sqrt{\delta h^S} = \sqrt{\frac{\Delta H_p^{Y/S}}{V_X^Y}}, \quad (1)$$

где δh^S – удельная относительная энтальпия образования полости в растворителе S ; $\Delta H_p^{Y/S}$ – энтальпия растворения линейного алкана в растворителе S ; V_X^Y – характеристический объем молекулы линейного алкана, рассчитанный по Мак-Говену. В настоящее время определены величины параметра более чем для 60 растворителей, что позволяет изучать влияние сольватационных эффектов для широкого круга систем.

Параметр S_{VW} дает возможность оценивать вклад ван-дер-ваальсовых взаимодействий, поскольку линейные алканы вступают только в неспецифические взаимодействия. Величина S_{VW} не зависит от структуры и размера растворяемого соединения и отражает способность растворителя к ван-дер-ваальсовым взаимодействиям.

При отсутствии специфических взаимодействий растворителя с растворяемым веществом или комплексом, экспериментальный сдвиг частоты валентных колебаний в растворе линейно зависит от параметра S_{VW} : ($\Delta\nu_{\text{экс.}} = a + bS_{VW}$) [2, 3]. В настоящей работе мы применили формулу (1) для изучения эффектов среды на частоты поглощения свободных групп, комплексов состава 1 : 1 и сложных комплексов с кооперативными водородными связями.

2.1. Влияние ван-дер-ваальсовых взаимодействий на частоты поглощения валентных колебаний свободных групп. Молекулы растворяемого вещества в растворе сольватируются молекулами инертного растворителя, что приводит к изменению их свойств. Нами определены частоты поглощения О-Н групп метанола, бутанола-1 и фенола, а также С=О-групп ацетона в серии растворителей, инертных по отношению к изучаемым соединениям. В случае спиртов набор растворителей, способных только к ван-дер-ваальсовым взаимодействиям, значительно сужается из-за бифункциональности О-Н-группы. Для карбонильной группы таких проблем не наблюдается, что позволило нам получить частоты свободных С=О-групп ацетона более чем в 15 растворителях. Из полученных ИК-спектров хорошо видно, что положение полос поглощения меняется при переходе от одного растворителя к другому.

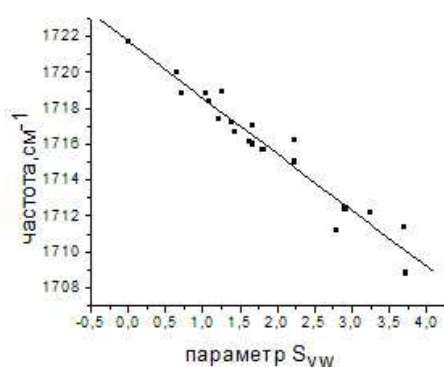
Рис. 1. Зависимость частоты C=O-валентных колебаний ацетона от параметра S_{VW}

Табл. 1

Параметры корреляций вида $\nu = a_B \cdot S_{VW} + b_B$ для частот валентных колебаний O–H- и C=O-групп (R – коэффициент корреляции, S – стандартное отклонение)

Система	a_B	b_B	R	S	N
C=O-группы ацетона	–3.6	1722	0,985	0,6	17
O–H-группы метанола	–10.34	3654	0,992	3.1	5
O–H-группы бутанола-1	–10.5	3648	0,990	3.6	5
O–H-группы фенола	–12.5	3623	0,991	4.1	5

При сопоставлении параметра S_{VW} с измеренными значениями частот, были получены линейные корреляции высокого качества (на рис. 1 приведен пример корреляции для C=O-группы ацетона).

Параметры полученных линейных зависимостей приведены в табл. 1. Высокое значение коэффициентов корреляций и низкие величины стандартного отклонения показывают возможность количественного учета сольватационного эффекта на частоты свободных O–H- и C=O-групп. Причем эффект среды в данном случае обусловлен только ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Анализируя параметры корреляций в табл. 1, можно сказать, что чувствительность частот поглощения исследуемых веществ к среде увеличивается от карбонильной группы ацетона к гидроксильным группам спиртов. Подобный результат объясняется большей жесткостью кратной C=O-связи по сравнению со значительно более полярзуемой связью O–H.

2.2. Влияние ван-дер-ваальсовых взаимодействий на частоты поглощения O–H-групп комплексов бутанола-1 с основаниями состава 1 : 1.

Долгое время считалось, что изменение частот поглощения молекул по сравнению с газовой фазой связано с образованием водородных связей или изменением их прочности, но никаким образом не зависит от физических взаимодействий. Однако детальный анализ влияния среды показывает, что эффект сольватации комплекса за счет многочастичных ненаправленных ван-дер-ваальсовых взаимодействий на частоты поглощения может достигать 200 см^{-1} .

В работе определены частоты валентных колебаний связанных O–H-групп бутанола-1 в комплексах с различными основаниями состава 1 : 1 (ROH...B) в серии растворителей. Сольватация исследуемых комплексов приводит к существенным изменениям положения полос поглощения. Полученные значения частот

Табл. 2

Параметры корреляций вида $\nu^{\text{ROH}\dots\text{B}} = a_B \cdot S_{VW} + b_B$ для частот валентных колебаний связанных О–Н-групп комплексов бутанола-1 с протоноакцепторами (R – коэффициент корреляции, S – стандартное отклонение)

Протоноакцептор	a_B	b_B	R	S
бутанол-1	–18.9	3534	0.997	2.1
ацетонитрил	–7.4	3564	0.996	1.0
ацетон	–7.5	3535	0.995	1.2
пиридин	–25.6	3393	0.987	6.2
3-пиколин	–26.2	3382	0.991	5.3
триэтиламин	–21.3	3251	0.987	7.8
диэтиловый эфир	–13.6	3514	0.993	2.4
диметилсульфоксид	–15.5	3451	0.988	3.7
N,N-диметилформамид	–13.4	3498	0.995	1.9

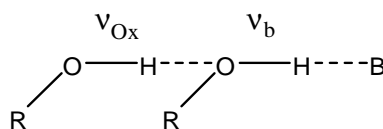


Рис. 2. Строение кооперативных комплексов спиртов с протоноакцепторами В

связанных О–Н-групп линейно уменьшаются с ростом параметра S_{VW} , что говорит об ослаблении ковалентной О–Н-связи за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия со средой. Таким же образом изменяется и интенсивность исследуемых полос поглощения, поскольку, чем сильнее неспецифические взаимодействия бутанола-1 с растворителем, тем меньшее количество комплексов образуется в растворе. Исходя из полученных данных (табл. 2) мы можем говорить о том, что и в случае комплексов состава 1 : 1, сольватационные эффекты могут быть количественно учтены при помощи параметра S_{VW} .

По полученным параметрам зависимостей можно наблюдать симбатность изменения протоноакцепторной силы основания и чувствительности О–Н-группы к ВВ-влиянию растворителя. Таким образом, в случае более сильной поляризации связи О–Н при образовании водородных связей молекул спирта с сильными протоноакцепторами, неспецифическое действие растворителя на величины частот валентных колебаний рассматриваемых групп проявляется в большей степени.

2.3. Влияние ван-дер-ваальсовых взаимодействий на частоты поглощения сложных комплексов с кооперативными водородными связями. В данной части мы обсудим влияние среды на частоты О–Н групп тройных комплексов $\text{ROH}\dots\text{O(R)H}\dots\text{B}$. В этих системах наблюдается эффект кооперативности. Он проявляется в виде упрочнения водородных связей за счет взаимного влияния молекул на свойства друг друга в сложном образовании, супрамолекуле или кластере [5]. В настоящее время эффекты влияния свойств среды на устойчивость систем с кооперативными водородными связями практически не изучены. Мы попытались исследовать влияние растворителя на полосы поглощения тройных комплексов некоторых спиртов с основаниями. Схема строения изучаемых комплексов приведена на рис. 2.

В соответствии с методикой, описанной в экспериментальной части, нами определены частоты поглощения связанной с основанием О–Н-группы в комплексах димеров этанола, бутанола-1, бутанола-2, 2-метилпроанола-1 с пиридином и 3-

Табл. 3

Параметры корреляций вида $\nu^{(\text{РОН})2\dots\text{В}} = a_{\text{В}} \cdot S_{\text{VW}} + b_{\text{В}}$ для частот валентных колебаний $\nu_{\text{в}}$ кооперативных комплексов спиртов с протоноакцепторами (R – коэффициент корреляции, S – стандартное отклонение)

РОН	В	a	b	R	S
этанол	пиридин	-43.8	3312	0.992	8.3
этанол	3-пиколин	-41.5	3284	0.987	10.8
бутанол-1	пиридин	-36.4	3299	0.993	6.7
бутанол-1	3-пиколин	-33.0	3277	0.990	7.2
бутанол-2	пиридин	-38.9	3308	0.989	8.8
бутанол-2	3-пиколин	-28.8	3262	0.985	7.7
2-метилпропанол-1	пиридин	-40.69	3299	0.988	9.7
2-метилпропанол-1	3-пиколин	-24.5	3236	0.989	5.6

пиколином. Выбор протоноакцепторов обусловлен необходимостью избежать в ИК-спектрах суперпозиции полос, относящихся к исследуемым колебаниям и ассоциатам иного состава (например, димерам спирта).

Анализ измеренных значений частот показывает большую роль эффекта сольватации и для данных систем. Для оценки этого влияния мы решили применить параметр S_{VW} . В результате сопоставления получены линейные зависимости между частотами связанных с основанием О–Н-групп комплексов РОН...О(Р)Н...В и величинами S_{VW} . Параметры корреляций приведены в табл. 3.

Таким образом, можно заключить, что параметр S_{VW} универсален для описания ван-дер-ваальсового влияния растворителя как на значения частот валентных колебаний свободных О–Н- и С=О-групп, так и на положение соответствующих полос в комплексах различного состава. Причем чувствительность частот валентных колебаний изучаемых групп в значительной степени зависит от жесткости и степени поляризуемости изучаемых группировок. Так, среди систем, исследованных в данной работе, наиболее слабая зависимость от неспецифической сольватации растворителя была обнаружена для кратной С=О-связи, наиболее сильная – для О–Н-групп комплексов спиртов с протоноакцепторами, где проявляется кооперативность водородных связей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-03-32734), гранта Президента РФ (проект № МК-1462.2008.3) и BRHE (проект № Y5-C-07-12).

Summary

M.A. Varfolomeev, D.I. Abaidullina, K.V. Zaitseva, B.N. Solomonov. Studying of van der Waals Influence of Media on Absorption Stretching Vibration Frequencies in IR-spectra.

The work regards the solvent effects on absorption stretching vibration frequencies of free molecules, complexes 1 : 1 and more complicated associated species in solution. It was shown that the solvent significantly influences band position. A model based on thermochemical solvent parameter S_{VW} for solvent effect analysis was used.

Frequencies of free C=O groups of acetone and free O–H groups of methanol, butanol-1 and phenol in inert (not capable of strong specific interaction) solvents were measured. Obtained values linearly depend on parameter S_{VW} . In these systems, solvent effect is induced by van der Waals interactions between solute and solvent molecules. Sensitivity of stretching vibration frequencies of studied molecules to media influence is increased in series C=O (acetone) < O–H (methanol) \approx O–H (butanol-1) < O–H (phenol). The reason of this growth is the large-scale polarization ability of O–H group.

Also, the influence of non-specific solvation on stretching vibration frequencies of H-bonded O–H group of butanol-1 was studied. Frequencies of O–H group of complexes ROH...B of butanol-1 with several bases B (acetone, acetonitrile, diethyl ether, dimethylsulphoxide, N,N-dimethylformamide, 3-methylpyridine, pyridine) in series of solvents were measured. Linear dependencies between obtained frequency values and solvent parameter S_{VW} were observed ($\nu^{\text{ROH}\dots\text{B}} = a_B \cdot S_{VW} + b_B$). For some systems, values of van der Waals interaction with solvent are similar to frequency shifts induced by hydrogen bond formation. The largest value of solvent effect is observed for complexes of butanol-1 with strong proton acceptors. From these results we can conclude that there exists a proportionality between proton acceptor ability of bases (B) and sensitivity to solvation effect.

Van der Waals interaction influence on frequencies of complicated complexes with cooperative hydrogen bond was studied. In order to analyze solvent effects frequencies of H-bonded O–H groups (ν_b) in ternary complexes (ROH)₂...B of ethanol, butanol-1, butanol-2 and 2-methylpropanol-1 with pyridine and 3-methylpyridine were measured. The solvent shifts of ν_b were found to correlate with an empirical thermochemical parameter of the solvent, S_{VW} . In case of complicated complexes, the contribution of van der Waals interactions with solvent is also additive but it is larger than that for free molecules and binary complexes ROH...B.

Key words: solvent effect, van de Waals interactions, cooperativity, hydrogen bonding, FTIR spectroscopy, thermochemical parameter S_{VW} .

Литература

1. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. – М.: Мир, 1991. – 765 с.
2. Соломонов Б.Н., Варфоломеев М.А., Климовицкий А.Е., Новиков В.Б. Оценка вандер-ваальсового взаимодействия молекул растворяемого вещества и растворителя по ИК-спектрам // Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79. – С. 1274–1277.
3. 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. – 2006. – V. A64, No 2. – P. 397–404.
4. Luck W.A.P., Klein D. Are the solvent effects on H-bonds a cooperativity with van der Waals interactions // J. Mol. Struct. – 1996. – V. 381, No 1. – P. 83–94.
5. Steiner Th. The hydrogen bond in the solid state // Angew. Chem. Int. Ed. – 2002. – V. 41, No 1. – P. 48–76.

Поступила в редакцию
26.02.08

Варфоломеев Михаил Алексеевич – кандидат химических наук старший преподаватель кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: mikhail.varfolomeev@ksu.ru

Абайдуллина Диляра Ильдаровна – аспирант кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: a.dilyara@inbox.ru

Зайцева Ксения Валерьевна – студент кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: zakv1@yandex.ru

Соломонов Борис Николаевич – доктор химических наук, профессор заведующий кафедрой физическая химия Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: boris.solomonov@ksu.ru