

УДК 535.375: 539.196: 532.74

А. С. КРАУЗЕ, М. Т. ХАТМУЛЛИНА, Л. В. РАБЧУК

ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методами колебательной спектроскопии (ИК-поглощение и комбинационное рассеяние света) исследована ассоциация молекул в смесях диметилсульфоксид (ДМСО) – трихлорметан (ТХМ), диметилсульфоксид (ДМСО) – нитрометан (НМ). Установлено, что в них реализуются смешанные ассоциаты, образованные за счет взаимодействия молекулярных диполей ДМСО, ТХМ и НМ с образованием водородных связей. Найдены спектральные проявления взаимодействия между молекулами ДМСО и ТХМ, ДМСО и НМ. Методом *ab initio* теории возмущений MP2 с использованием базиса 6-31G** рассчитаны оптимальные геометрии основных состояний комплексов ДМСО с ТХМ и НМ (димеров и тримеров). Диметилсульфоксид (ДМСО), трихлорметан (ТХМ), нитрометан (НМ), водородная связь, димер, тример, спектры КР и ИК-поглощения, *ab initio* расчеты

ВВЕДЕНИЕ

Короткоживущий ближний порядок в жидкостях, обусловленный процессами ассоциации и сольватации, оказывает значительное влияние на многие их свойства. Эти свойства напрямую зависят от типов реализующихся ассоциатов и от их количественного содержания.

В колебательных спектрах проявляются внутримолекулярные колебания, частоты которых зависят как от величины внутримолекулярных силовых постоянных, так и от межмолекулярных взаимодействий. Одно и то же внутримолекулярное колебание будет иметь различающиеся частоты у однотипных молекул, находящихся в различном локальном окружении. Время релаксации внутримолекулярных колебаний составляет величину порядка нескольких пикосекунд, что на порядки меньше времени жизни локального окружения, поэтому внутримолекулярное колебание успевает возникнуть и затухнуть в течение времени, когда ближний порядок остается практически неизменным. Поэтому в колебательных спектрах жидкость проявляет себя как набор дискретных локальных микроструктур, а не как сплошной континуум. Для многих других экспериментальных методов эта локальная микроструктура жидкости усреднена тепловым движением молекул и жидкость проявляет себя как некоторый континуум.

В апротонных растворителях картина межчастичных взаимодействий достаточно проста и, кроме этого, в колебательных спектрах есть четкие проявления ассоциации молекул (появляются новые полосы, обусловленные молекулами, входящими в состав различных ассоциатов). Все это дает возможность проследить за ассоциацией молекул и однозначно интерпретировать полученные результаты.

В диполярных апротонных растворителях ассоциаты образуются за счет взаимодействия молекулярных диполей. Результаты настоящей работы показывают, что при этих взаимодействиях образуется водородная связь.

В настоящей работе приводятся результаты исследования ближнего порядка в бинарных смесях диполярных апротонных растворителей – диметилсульфоксида (ДМСО) с трихлорметаном (ТХМ) и нитрометаном (НМ).

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры КР получены на спектрометре ДФС-24 при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Источником возбуждающего излучения служила линия 488 нм аргонового лазера. Спектры ИК-поглощения записаны на спектрометре Specord M-80. Исследованы смеси ДМСО-ТХМ, ДМСО-НМ в диапазоне концентраций ДМСО от 1.0 до 0.005 мольных долей в области $950\text{--}3200\text{ см}^{-1}$.

Обработка спектров проводилась с помощью программы [1], позволяющей проводить разложение сложных спектров на составляющие с одновременным учетом аппаратных искажений. Формы контуров составляющих аппроксимировались симметричными кривыми вида произведения функций Гаусса и Лоренца.

Оптимальные геометрии основных состояний комплексов ДМСО с ТХМ были оптимизированы градиентной процедурой второго порядка по теории возмущений Меллера-Плессета MP2 для замкнутых оболочек с использованием базисного набора 6-31G** [2].

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из спектроскопических проявлений (КР и ИК) и квантово-химических расчетов [3-6], установлено, что в чистом ДМСО реализуются цепочечные и циклические димеры (рис.1). Образование устойчивого циклического димера происходит за счет взаимодействия молекулярных диполей с антипараллельной ориентацией с образованием водородных связей средней силы, между Н-атомом метильной группы одной молекулы и О-атомом S=O группы другой молекулы ДМСО. Цепочечный димер образуется за счет взаимодействия молекулярных диполей с па-

раллельной ориентацией с образованием водородной связи.

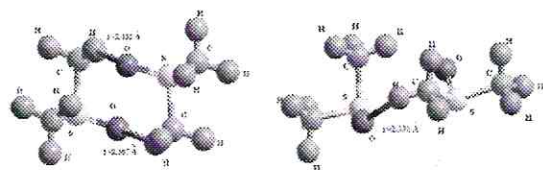


Рис. 1. Циклический и цепочечный димеры ДМСО

Наиболее отчетливые проявления ассоциации молекул ДМСО наблюдаются в колебательных спектрах на полосе валентных SO-колебаний (1058см^{-1}). [3-6]. В контуре этой полосы могут быть выделены составляющие, соответствующие различным комплексам. Составляющая с максимумом $\sim 1069\text{см}^{-1}$ обусловлена SO-колебаниями мономерных молекул ДМСО, ~ 1044 , 1058см^{-1} антифазными и синфазными колебаниями молекулы ДМСО в циклических димерах, 1028см^{-1} – в цепочечных димерах.

Ассоциации молекул в смеси ДМСО-ТХМ

В колебательных спектрах взаимодействия между молекулами ДМСО и ТХМ проявляются на полосах валентных SO- и СН-колебаний молекул ДМСО и ТХМ соответственно.

В области SO-колебания молекул ДМСО в спектрах смесей появляются две новые полосы с максимумами 1017 и 1037см^{-1} в спектрах КР света, 1017 и 1034см^{-1} в спектрах ИК поглощения (рис. 2). Изменение состава бинарной смеси не влияет на положения этих полос в спектре и соотношения между их интенсивностями.

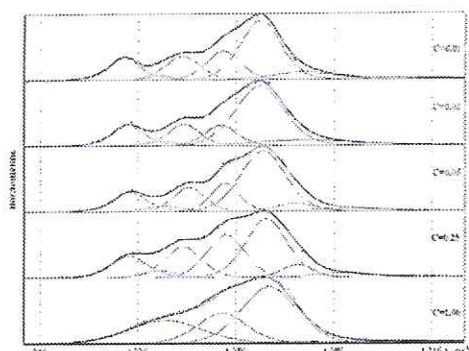


Рис. 2. Полоса SO-колебания молекул ДМСО в спектре ИК-поглощения в бинарных смесях ДМСО-ТХМ (С-мольная доля ДМСО)

Область валентного СН-колебания молекул ТХМ (3019см^{-1}) была исследована в бинарных растворах ДМСО- d_6 с ТХМ (для исключения перекрытия полос ДМСО и ТХМ). В спектрах ИК-поглощения растворов наблюдается новая ассиметричная низкочастотная полоса (рис. 3), максимум которой постепенно смещается в низкочастотную область при уменьшении мольной доли ТХМ в ДМСО.

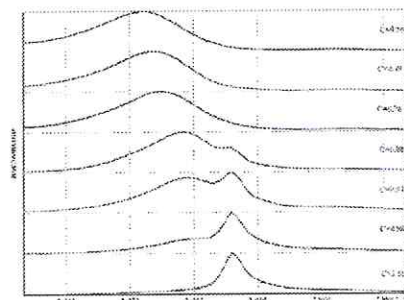


Рис. 3. Полоса СН-колебания молекул ТХМ в спектре ИК-поглощения в бинарных смесях ДМСО- d_6 – ТХМ (С-мольная доля ТХМ)

Смещение полосы валентных колебаний группы СН в сторону меньших частот и значительное возрастание интенсивности этой полосы, как известно, свидетельствует об образовании водородной связи между молекулами ДМСО и ТХМ. Проведенный квантово химический расчет показал, что устойчивыми ассоциатами являются димер и тример. На рис. 4 представлены оптимальные геометрии основных состояний димера и тримера, полученные ab initio расчетами. Рассчитанные длины водородной связи S=O...H-C в комплексах составили 2.054Å в димере, 2.1395 и 2.1190Å в тримере. При образовании водородной связи между молекулами происходит удлинение SO-связи в молекуле ДМСО (длина этой связи в молекуле ДМСО равна 1.4854Å , в димере – 1.4936Å , в тримере – 1.5021Å). Это приводит к ослаблению силовой постоянной SO-связи в ассоциатах и смещению максимумов полос, обусловленных колебаниями молекул ДМСО в составе различных комплексов, в низкочастотную область. Следовательно, наблюдаемые новые полосы в области валентного SO-колебания, можно отнести колебаниям молекул ДМСО в составе димеров (1037см^{-1} в КР и 1034см^{-1} в ИК спектре) и тримеров (1017см^{-1}).

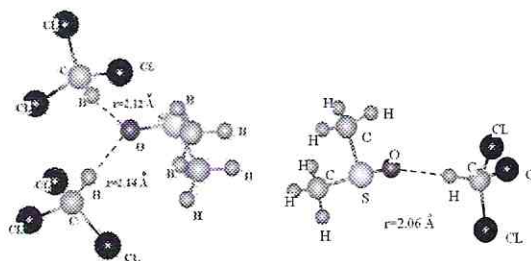


Рис. 4. Ассоциаты ДМСО-ТХМ: тример и димер

Согласно расчетам, длина СН-связи в молекуле ТХМ составляет 1.0726Å , в димере – 1.0743Å , в тримере – 1.0727 и 1.0738Å . Удлинение СН-связи приводит к ослаблению ее силовой постоянной и, как следствие, смещению в низкочастотную сторону максимума новой полосы, обусловленной колебаниями молекул ТХМ в составе комплексов. Смещение в низкочастотную сторону максимума полосы в области СН-колебания ТХМ (рис. 3) по мере увели-

чения доли ДМСО обусловлено, по-видимому, смещением равновесия между количественным содержанием ассоциатов различных типов в бинарной смеси. Положение максимума 3019 см^{-1} полосы СН-колебания молекул ТХМ, не входящих в состав ассоциатов, остается в пределах погрешности неизменным, интенсивность убывает с увеличением доли ДМСО в растворе.

Ассоциация молекул в смеси ДМСО-НМ

Образование смешанных ассоциатов между молекулами ДМСО и НМ посредством водородной связи проявляется в спектре валентных SO- и СН-колебаний ДМСО (соответственно 1058 и 2915 см^{-1}), валентных СН-колебаний НМ (2968 см^{-1}).

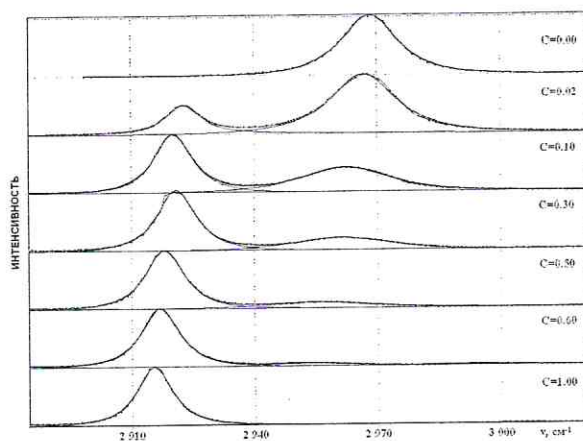


Рис. 5. Полосы СН-колебаний молекул ДМСО ($\sim 2916 \text{ см}^{-1}$), НМ ($\sim 2968 \text{ см}^{-1}$) в изотропном спектре КР в бинарных смесях ДМСО – НМ (С-мольная доля ДМСО)

Область $2800 - 3100 \text{ см}^{-1}$ в изотропном спектре КР при различных концентрациях ДМСО в смеси ДМСО – НМ представлена на рис. 5. Максимум полосы СН-колебания ДМСО по мере разбавления ДМСО в НМ постепенно смещается в высокочастотную сторону (с $\sim 2916 \text{ см}^{-1}$ в чистом ДМСО до $\sim 2924 \text{ см}^{-1}$ в растворе при мольной доле ДМСО $C=0,02$). Максимум полосы СН-колебания НМ (2968 см^{-1}) по мере уменьшения концентрации НМ смещается на 18 см^{-1} в низкочастотную сторону и уширяется (табл.1). Такие изменения в спектрах могут быть объяснены образованием водородных связей между молекулами ДМСО и НМ. С помощью ab initio метода теории возмущений MP2 с использованием базиса $6-31G^{**}$ [11] рассчитаны оптимальные геометрии основных состояний образующихся комплексов. Устойчивыми комплексами являются димеры (циклический и цепочечный) и тример (рис. 6). Циклический димер образуется за счет взаимодействия антипараллельных молекулярных диполей с образованием трех Н-связей (рис. 6,б). Две водородные связи О...НС образуются между атомами кислорода молекулы НМ и атомами водорода метильных групп ДМСО, одна водородная связь SO...Н между атомом кислорода молекулы ДМСО и атомом водорода молекулы НМ.

Согласно квантово-химическим расчетам, такой димер обладает симметрией C_s . В тримере молекула ДМСО взаимодействует с двумя молекулами НМ (рис. 6,с).

Таблица 1

Мол. доля ДМСО	полоса СН-колебания ДМСО		Мол. доля НМ	полоса СН-колебания НМ	
	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$		$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
1.00	2916	10			
0.80	2915	10	0.20	2950	29
0.60	2916	11	0.40	2955	32
0.50	2918	11	0.50	2957	27
0.40	2921	11	0.60	2961	26
0.30	2920	11	0.70	2962	26
0.10	2923	10	0.90	2967	19
0.02	2924	11	0.98	2968	16
0.00			1.00	2968	16

Водородные связи О...НС образуются за счет взаимодействия атома кислорода S=O группы ДМСО с атомами водорода метильных групп двух молекул НМ. Таким образом, в бинарных смесях образуются комплексы между молекулами ДМСО и НМ посредством Н-связей двух видов: SO...Н и О...НС, что приводит к низкочастотному («красному») сдвигу СН-колебания молекул НМ и высокочастотному («голубому») сдвигу СН-колебания молекул ДМСО.

Согласно расчетам, длина связи $r(\text{СН})$ ДМСО в его комплексах с НМ уменьшается. В табл. 2 приведены изменения длины этой связи $\Delta r(\text{СН})$ для димеров и тримера по сравнению с длиной связи $r(\text{СН})$ в молекуле ДМСО. Уменьшение длины связи приводит к увеличению ее силовой постоянной и, соответственно, смещению СН-колебаний в высокочастотную область. Длина связи $r(\text{СН})$ НМ в составе димеров увеличивается по сравнению с $r(\text{СН})$ молекулы НМ (табл. 2.) Увеличение длины этой связи приводит к уменьшению ее силовой постоянной и, соответственно, низкочастотному смещению СН-колебания.

$\Delta\nu$ – ширина полосы на полувысоте

В бинарной смеси ДМСО – НМ в спектре КР в области валентного SO-колебания появляются новые полосы с максимумами $1017, 1035, 1050 \text{ см}^{-1}$ (рис. 7). При изменении состава бинарной смеси их интенсивности меняются, положение в спектре в пределах погрешности ($\pm 1 \text{ см}^{-1}$) определения остается неизменным. Образование комплексов за счет водородных связей средней силы приводит к удлинению полярной связи S=O ДМСО и, соответственно, к уменьшению ее силовой постоянной, что вызывает смещение полосы SO-колебания в низкочастотную сторону.

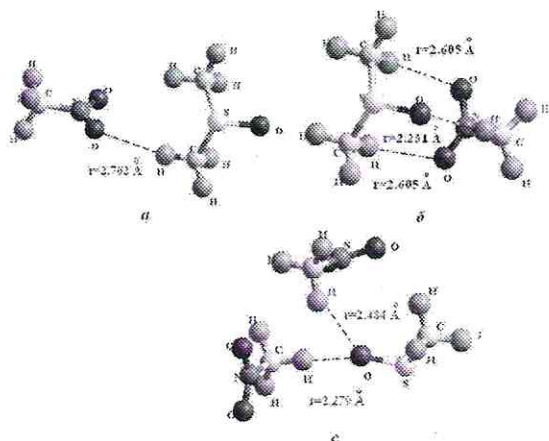


Рис. 6. Ассоциаты ДМСО-НМ: а – цепочечный димер, б – циклический димер, с – тример

Таблица 2

MP2/6-31G**	молекула	цеп. димер	тример	цикл димер
r(CH) ДМСО Å	1.0831	1.0826	-	1.0822 1.0822
$\Delta r(CH)$		-0.0005	-	- 0.0010 - 0.0009
r(CH) НМ Å	1.0759	-	1.0767 1.0776	1.0802
$\Delta r(CH)$		-	0.0013 0.0022	0.0043
r(SO) ДМСО Å	1.4855	1.4879	1.4977	1.4937
$\Delta r(SO)$		0.0024	0.0126	0.0082
SO...H Å		-		2.2310
O...HC Å		2.7620	2.4844 2.2788	2.6054 2.6054

При сильном разбавлении ДМСО (молярная доля ДМСО менее 0,1) полоса валентного SO колебания молекул ДМСО перекрывается со стороны больших частот с полосами деформационных НСН- и NСN-колебаний (1104 см⁻¹) молекул НМ. Полоса 1017 см⁻¹ обусловлена SO-колебаниями молекул ДМСО в составе тримера. В пользу такого отнесения свидетельствует наибольшее удлинение связи S=O, которое, согласно расчетам, приводит к наибольшему возмущению частоты SO-колебания в таком комплексе по сравнению с мономерной молекулой ДМСО (1069 см⁻¹). Полоса 1035 см⁻¹ относится к колебаниям молекул ДМСО в составе циклического димера. Интенсивная при сильном разбавлении полоса 1050 см⁻¹ относится к SO-колебаниям молекул ДМСО в составе цепочечного димера.

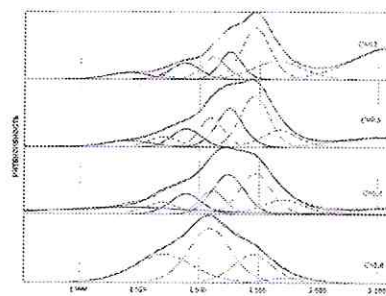


Рис. 7. Полоса SO-колебания молекул ДМСО в спектре КР в бинарных смесях ДМСО (С-молярная доля ДМСО)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами колебательной спектроскопии исследована ассоциация молекул в жидком ДМСО и его растворах в полярных (ТХМ, НМ) растворителях. Установлены спектроскопические проявления ассоциации молекул и на их основании предложены возможные типы молекулярных ассоциатов, реализующихся в исследованных системах. Для корректного отнесения полос в колебательных спектрах тем или иным типам ассоциатов были выполнены квантово-химические расчеты, позволившие уточнить геометрию основных состояний ассоциатов. В образовании ассоциатов существенную роль играет водородная связь, которая приводит в смеси ДМСО-ТХМ к низкочастотному сдвигу валентного СН-колебания молекул ТХМ, в смеси ДМСО-НМ к высокочастотному сдвигу валентного СН-колебания молекул ДМСО и низкочастотному сдвигу валентного СН-колебания молекул НМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краузе, А. С. Программа по анализу сложных колебательных спектров (комбинационное рассеяние и ИК-поглощение) и расчёту корреляционных функций / А. С. Краузе, Г. П. Михайлов, С. А. Шагохин, М. Т. Хатмуллина // А.с. № 50200500711 ВНИИЦ от 27.05.2005.
2. HyperChem 7.02. Trivial versia. www.hyper.com
3. Figueroa, R. H. Infrared study on the self-association of dimethyl sulfoxide / R. H. Figueroa, E. Roig, H. H. Szmant // Spectrochim. Acta. 1966. V. 22, No.1. P. 587–592.
4. Перельгин, И. С. Ассоциация молекул жидкого диметилсульфоксида по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света / И. С. Перельгин, И. Г. Иткулов, А. С. Краузе // Журн. физич. химии. 1991. Т. 65, № 2. С. 410–414.
5. Sastry, M. X., Self-association of dimethyl sulfoxide and its dipolar interactions with water: Raman spectral studies / M. X. Sastry, S. Singh // J. Raman Spectrosc. 1984. V.15, No.2. С. 80–85.
6. Martens, S. A. Raman spectroscopy of dimethyl sulphoxide and deuterated dimethyl sulphoxide at 298 and 77 K / S. A. Martens, R. L. Frost, J. Kristol, J. T. Klopogge // J. Raman Spectrosc. 2002. V. 33. P.84–91.