

СТРУКТУРА ПОЛОС ν_{A-H} АССОЦИАТОВ И ЭНЕРГИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

В. М. Билобров, В. И. Шурпач

Значительная часть данных о прочности межмолекулярной водородной связи (МВС) получена в результате исследований положения, формы и интенсивности полос поглощения ν_{A-H} в ИК-спектрах ассоциатов. В работах [1—6] была изучена МВС в кислотно-основных системах и показано, что в их ИК-спектрах наблюдается ряд широких полос поглощения в интервале частот $3500-700 \text{ см}^{-1}$ (полосы *A, B, C, D, E*). Однако до сих пор в литературе нет единого мнения о причинах происхождения указанного поглощения. В настоящем сообщении на базе собственных и литературных экспериментальных данных мы попытались рассмотреть существующие точки зрения на происхождение сложной структуры полос ν_{A-H} ассоциатов и проанализировать термодинамические характеристики МВС в некоторых системах, полученные экспериментально.

Наиболее высокочастотная из указанных полос (*A*) расположена в непосредственной близости от полосы поглощения ν_{A-H} мономера и в зависимости от прочности Н-связи в комплексе смещается от 3500 до 3000 см^{-1} . Положение полос *B—E* не зависит от природы кислотного и основного компонентов, а интегральная интенсивность вновь возникающих низкочастотных полос заимствуется из предыдущих — высокочастотных. Авторы работ [2—6] считают, что происхождение полос *B—E* (как и сложной структуры полосы *A*) обусловлено резонансным взаимодействием ν_{A-H} и ν_{B^+-H} с обертоном плоского (δ) и внеплоскостного (γ) деформационных колебаний *A—H*- и *B⁺—H*-групп и их комбинациями со «скелетными» (ν_R) колебаниями кислоты.

Естественно, нельзя исключить возможность резонанса Ферми как фактора, приводящего к появлению в ИК-спектрах сложных полос [7]. В настоящее время для ряда простых молекулярных систем наличие резонанса Ферми сомнений не вызывает [8]. Имеются также системы, в которых резонансная природа происхождения сложных полос ν_{A-H} не установлена [9]. Однако приписывать все многообразие форм полос ν_{A-H} ассоциатов только резонансу Ферми без каких бы то ни было расчетов (хотя бы модельных) нам представляется необоснованным. Более того, даже теоретические расчеты частот не являются достаточным доказательством резонанса Ферми [9].

Ниже приведен ряд экспериментальных данных, которые, на наш взгляд, также противоречат попытке приписать наблюдающееся многообразие полос поглощения в ИК-спектрах ассоциатов исключительно резонансу Ферми. Известно, что относительное содержание комплексов определенного состава зависит от самых разнообразных характеристик системы (концентрации, температуры, природы растворителя и др.). Для многих систем, в том или ином приближении, рассчитаны константы и энтальпии образования отдельных комплексов, установлен ход зависимости относительного содержания различных молекулярных форм от условий эксперимента [10—13].* Во многочисленных работах, например [15—17], показано, что по мере разбавления кислотно-основных систем инертным растворителем доля сложных комплексов уменьшается, а равновесие смещается в сторону образования наиболее простых из них. Установлено также, что в том же направлении полоса *A* ассоциатов становится все более симметричной. Так, в работе [18] были изучены сильные Н-связи, образованные фторированными спиртами с третичными аминами в газовой фазе. Оказалось, что полоса ν_{O-H} ассоциата смещена в низкочастотную область на $\approx 500 \text{ см}^{-1}$ от-

* Более подробную библиографию по этому вопросу можно найти в обзоре [14].

носителю $\nu_{\text{O-H}}$ мономера и субмаксимумов не имеет. Следовательно, при наличии в системе комплексов одного и того же состава и строения полоса $\nu_{\text{A-H}}$ ассоциата, даже в случае сильной Н-связи, является бесструктурной.

В работах [19—21] показано, что в растворах неполярных растворителей при относительно высоких концентрациях одного (или обоих) взаимодействующих компонентов наряду с комплексами $\text{R-A-H} \dots \text{BR}_1$ присутствуют также ассоциаты $\text{R-A}^- \dots \text{H-B}^+ \text{-R}_1$, причем по-

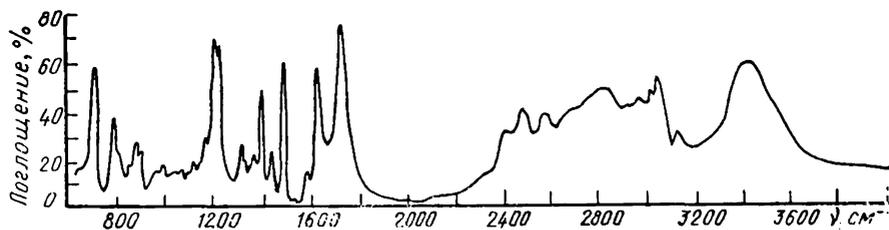


Рис. 1. ИК-спектр пиридиниевой соли монохлоруксусной кислоты (таблетка в KBr).

ложение равновесия $\text{R-A-H} \dots \text{BR}_1 \rightleftharpoons \text{R-A}^- \dots \text{H-B}^+ \text{-R}_1$ зависит от самых различных характеристик системы.

Авторы [22—24] пришли к заключению, что полосы *B* характеризуют валентные колебания $\text{V}^+ \text{-H}$ в комплексах $\text{A}^- \dots \text{H-B}^+$. Аналогичный вывод следует из работ [25—27]. На основании этого можно предположить, что фиксированное положение максимумов полос поглощения *B—E* в ИК-спектрах, не зависящее (или мало зависящее) от природы партнеров по Н-связи, является следствием существования набора равновесных позиций, которые может принимать протон в водородном мостике $\text{A-H} \dots \text{B}$ ассоциатов определенного состава. Можно предположить, что полосы *C, D, E* отвечают валентным колебаниям $\nu_{\text{A-H}}$ или $\nu_{\text{V}^+ \text{-H}}$ в различных комплексах с переносом протона (Н-связь, ионные двойники, тройники и пр.) [28], хотя отнесение этих полос к тем или иным ассоциатам в настоящее время представляется затруднительным.

Постоянство частот максимумов низкочастотных полос *B—E* в спектрах многочисленных систем, отмеченное в [2—6], дает основание думать, что причиной этого могут быть электронные эффекты, локализованные на протонодонорном (A-H) и протоноакцепторном (B) центрах молекул R-A-H и BR_1 . Действительно, по данным [2—6], полосы *B—E* присутствуют и в спектрах систем с HCl , HBr , HI , то есть в спектрах тех систем, где разнообразие возможностей резонанса трудно представить. В некоторых работах [1, 29, 30] низкочастотное дискретное поглощение в ИК-спектрах кислотно-основных систем (полосы *B, C, D, E*) характеризуется как «широкое непрерывное поглощение» и объясняется наличием в растворах различных ионных структур $(\text{A} \dots \text{H} \dots \text{B})^\pm$, находящихся в сильно сольватирующей среде. Сказанное выше дает основание считать, что резонанс Ферми в происхождении низкочастотного непрерывного поглощения, как и полос *B—E*, заметной роли не играет. Более аргументированным и перспективным является подход, согласно которому структура полос $\nu_{\text{A-H}}$ ассоциатов объясняется сложным характером комплексобразования в растворах.

Не противоречат этой точке зрения и полученные нами экспериментальные результаты, согласно которым относительная интенсивность полос *A—E* в спектрах кислотно-основных систем во многом определяется полярностью среды, концентрацией взаимодействующих компонентов и их отношением в растворах. Нами установлено, что в концентрированном (50 вес. %) растворе CCl_4 монохлоруксусная кислота (MXU) с пиридином (Py) при соотношении концентраций компонентов ≈ 1 образует нерастворимую в CCl_4 соль. Как видно из рис. 1, в ИК-спектре полученного продукта наблюдаются характерные полосы по-

глощения карбоксилат иона (≈ 1500 и ≈ 1650 см^{-1}) и широкие интенсивные полосы *A* и *B* [3]. При существенном избытке Py в указанной системе продукт взаимодействия $\text{MXU} \cdot \text{Py}$ не выпадает в осадок, что, по-видимому, обусловлено его достаточно высокой растворимостью в пиридине. При этом в ИК-спектре наблюдается ряд широких полос, аналогичных *A*, *B*, *C*, *D* и *E* по [3] (рис. 2). Однако полосы *E* и *D* при разбавлении CCl_4 быстро исчезают, и в спектрах отчетливо регистрируются лишь полосы *A*, *B* и *C*. Учитывая, что в рассматриваемой си-

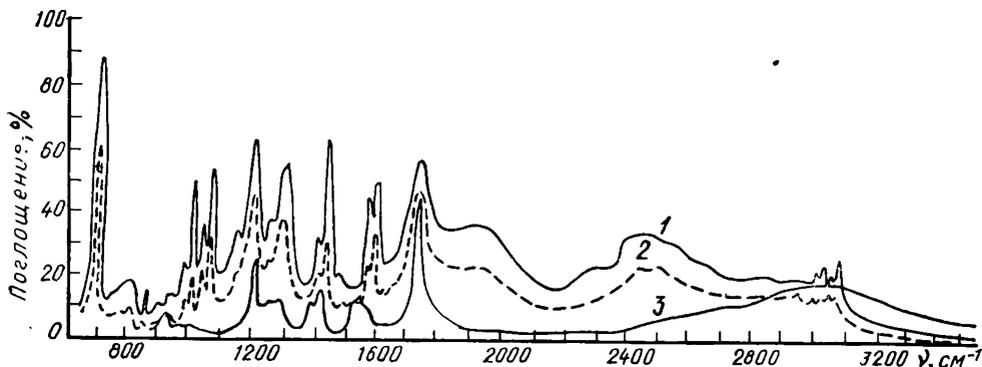


Рис. 2. ИК-спектры системы монохлоруксусная кислота (A) + пиридин (B) в CCl_4 при различных C_B , моль/л: 1 — 0,65; 2 — 0,43; 3 — 0. $C_A = 0,27$ моль/л; $l = 0,06$ мм.

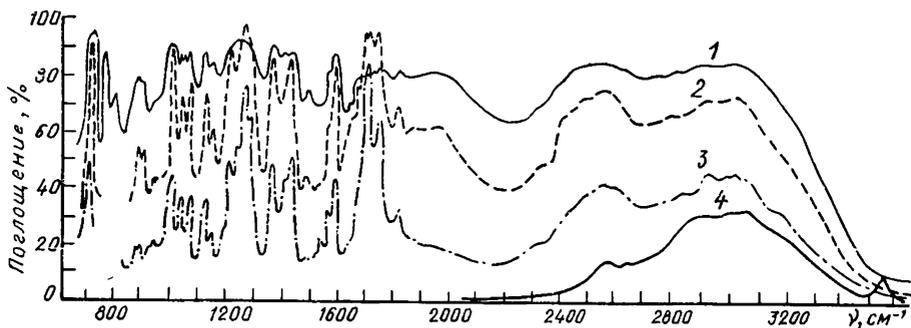


Рис. 3. ИК-спектры системы уксусная кислота (A) + пиридин (B) в бинарной смеси компонентов 1:1 при $l = 0,026$ мм (1) и в растворах CCl_4 : 2 — $C_A = 4$, $C_B = 3,8$ моль/л, $l = 0,026$ мм; 3 — $C_A = 1,0$, $C_B = 1,0$, $C_B = 0,9$ моль/л, $l = 0,026$ мм; 4 — $C_A = 0,024$, $C_B = 0,02$ моль/л, $l = 0,42$ мм.

стеме имеет место образование пиридиниевой соли MXU , полосы *B* и *C*, согласно [22—28], следует отнести к валентным колебаниям связи $\text{N}^+ - \text{H}$.

ИК-спектры системы, образованной уксусной кислотой и пиридином, приведены на рис. 3. В этом случае также наблюдается резкое уменьшение интенсивности полос *C—E* по мере разбавления системы CCl_4 *. При концентрации компонентов $\leq 0,02$ моль/л и их отношении, равном 1, в спектре отчетливо регистрируется только полоса *A* комплекса $\text{RCOOH} \dots \text{N} \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5 \end{array}$.

Это подтверждает точку зрения о том, что

появление полос *A—E* в ИК-спектрах кислотно-основных систем, очевидно, обусловлено наличием в растворах различных молекулярных и ионных форм продуктов взаимодействия кислота — основание, отличающихся друг от друга структурой и стехиометрией комплексов, а также разной степенью сольватации полярными молекулами основания (пиридина), находящегося в избытке.

* Как следует из рис. 2, 3 и литературных данных для аналогичных систем, само существование полос *D* и *E* является проблематичным.

Исходя из сказанного о причинах происхождения сложной структуры полос ν_{A-H} ассоциатов, рассмотрим экспериментально измеренные значения энтальпий МВС. Для определения энтальпий МВС в системах со сложной структурой полосы A , а также при наличии в спектрах полос $B-E$, было предложено [3, 5, 6, 31] «правило интенсивностей»:

$$-\Delta H = k \cdot \Delta A^{1/2}, \quad (1)$$

где ΔA — приращение интегральной интенсивности полос ν_{A-H} вследствие межмолекулярного взаимодействия. Из результатов этих работ следует, что в системах со слабыми Н-связями ($-\Delta H \approx 5$ ккал/моль) теплоты смешения, полученные прямым калориметрированием и по приращению интегральных интенсивностей полос A в ИК-спектрах (1), хорошо согласуются между собой. В то же время для систем с сильной водородной связью ($-\Delta H > 6$ ккал/моль, полосы $B-E$) энтальпии, полученные

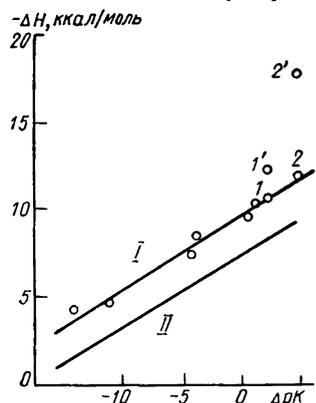


Рис. 4. Зависимость $-\Delta H$ комплексообразования в системах кислота+пиридин от $\Delta \rho K$ компонентов ($\Delta \rho K = \rho K_{\text{вн}^+} - \rho K_A$): I — общая энергия взаимодействия, измеренная по «правилу интенсивностей» [3]; II — общая энергия взаимодействия в системах с Н-связью [14].

методом «спектральной калориметрии» [31], значительно больше, чем значения $-\Delta H$, найденные из калориметрических измерений (ср. ход зависимостей I и II на рис. 4)*. Особенно эти различия существенны в случае спектральных измерений бинарных систем.

Рассмотрим более подробно условия определения энтальпий МВС, описанные в работе [3] (прямая I, рис. 4), в которой методом «спектральной калориметрии» были определены взаимодействия различных кислот с пиридином. Величины $-\Delta H$ измерены при концентрации кислот 0,4—0,8 моль/л. Концентрацию пиридина авторы не указывают, однако, если исходить из условия, что избыток основания должен был обеспечить полную гетероассоциацию кислот, надо полагать, что концентрация пиридина должна быть порядка нескольких молей на литр раствора. При таких больших концентрациях кислот и особенно пиридина вряд ли есть основания считать, что измерения проводились в инертных растворителях (CCl_4 , CH_2Cl_2). Выше мы указывали на влияние концентрации компонентов на вид ИК-спектров кислотно-основных систем (см. рис. 2, 3), а в работе [14] нами было показано влияние среды на термодинамику МВС. Данные работы [3] также свидетельствуют о существенном влиянии среды на экспериментально измеряемые величины $-\Delta H$. Достаточно сравнить величины $-\Delta H$ взаимодействия монохлор- и трифторуксусной кислот (МХУ и ТФУ соответственно) с пиридином в «инертных» растворителях и двухкомпонентных системах (кислота+пиридин): для системы с МХУ они отличаются на $\approx 2,4$ ккал/моль, а для системы с ТФУ — на ≈ 6 ккал/моль (ср точки 1, 1' и 2, 2' на рис. 4). Следовательно, относить значения $-\Delta H$, полученные по уравнению (1), к комплексам одного состава и строения вряд ли обосновано. С другой стороны, если предположить, что полосы $A-E$ являются проявлениями в ИК-спектрах комплексов различного состава и строения с разной сольватной оболочкой, то различия в ходе зависимостей I и II на рис. 4 можно объяснить следующим образом. Согласно [32], значения коэффициентов пропорциональности в выражении (1) для систем, содержащих в качестве кислотной компоненты

* Прямая II построена по многочисленным экспериментальным точкам (≈ 200), отвечающим $-\Delta H$ МВС, которые были получены для различных систем калориметрическим и спектроскопическим методами [14].

алифатические спирты, фенолы и карбоновые кислоты, значительно различаются между собой. Если исходить из того, что каждому спектральному образу отвечает определенный вид комплекса в растворе, то значения k в уравнении (1) для каждой из полос $A-E$ также отличаются друг от друга. В таком случае уравнение (1) надо записать в следующем виде:

$$-\Delta H = \sum k_i \cdot \Delta A_i^{1/2},$$

где k_i и ΔA_i — константа пропорциональности и приращение интегральной интенсивности одной из полос ассоциата. Следовательно, суммирование ΔA_i всех компонент $\nu_{A-H}(A-E)$ при использовании одного коэффициента пропорциональности для всех полос поглощения в ИК-спектрах ассоциатов приводит к завышенным значениям $-\Delta H$ для кислотно-основных систем.

Таким образом, «правило интенсивностей», являющееся универсальным [31] и не требующее предположений о характере и степени ассоциации, а также интерпретации спектров, может быть использовано для определения общей энергии взаимодействия в растворах, включающей в себя энергии образования комплексов различного состава и строения и энергии их сольватации. Для изучения водородной связи $A-H \dots B$, которая является лишь одной составляющей общей энергии взаимодействия в кислотно-основных системах, необходимо, как это следует из приведенных данных, использовать другие, менее универсальные методики. При этом нужно учитывать, что сложная структура полос ν_{A-H} в ИК-спектрах концентрированных растворов кислота + основание является следствием межмолекулярных и межзонных взаимодействий в них.

1. *Водородная связь* / Под ред. Н. Д. Соколова. — М.: Наука, 1981. — 278 с.
2. *Рассадин Б. В., Иогансен А. В.* Интенсивности инфракрасных полос ν (АН) и водородная связь. 3. Резонансная структура и параметры полос Н-комплексов фенола. — Журн. прикл. спектроскопии, 1969, 10, вып. 2, с. 290—297.
3. *Spectral manifestations of intramolecular and interionic hydrogen bonding in adducts of various acids with pyridine* / S. E. Odínokov, A. A. Mashkovsky, V. P. Glazynov et al. — Spectrochim. acta. A, 1976, 32, N 6, p. 1355—1363.
4. *Иогансен А. В.* Резонанс Ферми и структура полос ν (АН) в комплексах с водородной связью. I. Ожидаемая картина. — Оптика и спектроскопия, 1967, вып. 3, с. 228—231.
5. *Odínokov S. E., Iogansen A. V.* Torsional ν (OH) vibrations. Fermi resonance [$2\nu(\text{OH}) \leftrightarrow \nu(\text{OH})$] and isotopic effects in i. r. spectra of H-complexes of carboxylic acids with strong bases. — Spectrochim. acta. A, 1972, 28, N 8, p. 2343—2350.
6. *Иогансен А. В., Рассадина Б. В., Султанов Б. Ю.* Спектральное исследование водородных связей *n*-бутанола с протооакцепторными растворителями. — Учен. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим. наук, 1975, № 1, с. 418—424.
7. *Wolff H., Miller H., Wolff E.* Structure of the OH stretching vibrational band of formic acid. — J. Chem. Phys., 1976, 64, N 5, p. 2192—2196.
8. *Драго Р.* Физические методы в неорганической химии. — М.: Мир, 1967, с. 214—215.
9. *Marechal Y.* Comment on «Structure of the OH stretching vibrational band formic acids». — J. Chem. Phys., 1976, 65, N 8, p. 3393—3396.
10. *Singh S., Rao C. N. R.* Spectroscopic studies of self-association due to hydrogen bonding. — J. Phys. Chem., 1967, 11, N 4, p. 1074—1078.
11. *Аарна А., Мэлдер Л., Суурпере А.* Исследование ассоциации фенолов в неполярных растворителях. Сообщ. II. — Изв. АН ЭстССР. Сер. химия, геол., 1971, 20, № 2, с. 101—108.
12. *Аарна А., Мэлдер Л., Суурпере А.* Исследование ассоциации фенолов в неполярных растворителях. Сообщ. III. — Там же, № 3, с. 101—109.
13. *Комаров Е. В., Кардо-Сысоева Л. Г.* Зависимость ступенчатых констант ассоциации от размеров ассоциации. — Теорет. и эксперим. химия, 1973, 9, вып. 2, с. 205—211.
14. *Билобров В. М., Титов Е. В.* Некоторые вопросы изучения систем с Н-связями методом ИК-спектроскопии. — В кн.: Проблемы физико-органической химии. Киев: Наук. думка, 1978, с. 45—77.
15. *Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А.* Физическая химия неводных растворов. — Л.: Химия, 1973. — 376 с.
16. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Перепелкова Т. И.* Полярность и прочность межмолекулярной водородной связи. — Успехи химии, 1976, 45, № 9, с. 1568—1593.
17. *Бугаевский А. А.* Планирование эксперимента при исследовании равновесия в растворах. — В кн.: Математика в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1980, с. 164—176.

18. Мильке С., Тохадзе К. Г. Сравнительное исследование инфракрасных спектров комплексов с сильной водородной связью в матрице и газовой фазе.— В кн.: Теорет. спектроскопия. М.: Изд-во АН СССР, 1977, с. 85—87.
19. Водородная связь и переход протона в системе карбоновая кислота — амин. Спектроскопическое исследование равновесия между молекулярным комплексом и ионной парой / Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, В. М. Шрайбер.— Докл. АН СССР, 1970, 193, № 5, с. 1065—1068.
20. Гусакова В. Г., Денисов Г. С., Смолянский А. Л. Спектроскопическое исследование взаимодействия уксусной и изомасляной кислот с третичными аминами.— Журн. прикл. спектроскопии, 1972, 17, вып. 4, с. 666—671.
21. Denisov G. S., Gusakova G. V., Smolyansky A. L. Hydrogen bond and proton transfer in complexes of trioctylamine with halogenoacetic acids.— J. Molec. Structure, 1973, 15, N 3, p. 377—382.
22. ИК-спектры систем с кислотно-основным взаимодействием молекул в недиссоциирующих средах. 1. Взаимодействие фенолов с триэтиламином / А. Е. Луцкий, Т. И. Клепанда, Г. Г. Шейна, Л. П. Батракова.— Журн. общ. химии, 1976, 46, вып. 6, с. 1356—1361.
23. ИК-спектры систем с кислотно-основным взаимодействием молекул в недиссоциирующих средах. 2. Взаимодействие фенолов с азаароматическими аминами / А. Е. Луцкий, Т. И. Клепанда, Г. Г. Шейна, Л. П. Батракова.— Там же, с. 1361—1368.
24. ИК-спектры и взаимодействие с аминами фенолов с внутримолекулярной водородной связью / А. Е. Луцкий, Т. И. Клепанда, Г. Г. Шейна, Л. П. Батракова.— Журн. прикл. спектроскопии, 1976, 25, вып. 4, с. 735—737.
25. Smith J. W., Vitoria M. C. Infrared spectroscopic investigations of acid-base interactions in aprotic solvents. Part 1. The interaction of tri-*n*-propylamine and some carboxylic acids.— J. Chem. Soc. A, N 10, p. 2468—2474.
26. Clerbaux T. Estudio dielectrico infrarojo de la complexacion dietilamina-fenols.— Bol. Dep. ciencia basicas Pontif univ. catol. Peru, 1968, 1, N 2, p. 8—29.
27. Pawlak Z., Sobczyk L. Hydrogen bond investigation of some symmetric [АНА]⁻ and [ВНВ]⁺ complexes in acetonitrile.— Adv. Molec. Relaxat. Processes, 1973, 5, N 1—3, p. 99—106.
28. Wojtowicz A., Malecki J. Electronic absorption of hydrogen bonded complexes and proton transfer process.— Bull. acad. polon. sci., ser. sci. chim., 1977, 25, N 5, p. 385—395.
29. Либрович Н. Б., Сакун В. П., Соколов Н. Д. Колебательный спектр гидратированного протона.— Теорет. и эксперим. химия, 1978, 14, № 4, с. 435—446.
30. Sobczyk L. Spectroscopic, dielectric and NQR studies of strongly hydrogen bonded complexes.— В кн.: XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. М., 1981, с. 17—18.
31. Иогансен А. В. Интенсивность в инфракрасных спектрах и межмолекулярные взаимодействия в жидкостях.— В кн.: Прикладная спектроскопия: Доклады XVII Всесоюз. съезда по спектроскопии. Минск, 1974, с. 167—194.
32. Перельгин И. С. ИК-спектроскопическое изучение влияния особенностей строения гидроксилсодержащих соединений на водородную связь.— Термодинамика и строение растворов, 1976, 3, с. 83—101.

Институт физико-органической химии и углекислоты
АН УССР

Поступила
6 июля 1982 г.

УДК 546.36'131+546.45'131

ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ БЕРИЛЛИЯ И ЦЕЗИЯ

Б. П. Подафа, В. Т. Барчук, П. Г. Дубовой, О. Г. Зарубицкий

Расплавленные смеси хлоридов щелочных металлов и бериллия являются удобной средой для проведения электролитического рафинирования и получения бериллия. При этом важно учитывать унос бериллия из расплавов в виде летучих соединений. Величину равновесного парциального давления паров хлорида бериллия над расплавами можно оценить, например, используя данные упругости пара над индивидуальным хлоридом бериллия [1] и результаты измерений э. д. с. расплавленных смесей [2]. Учитывая специфическое взаимодействие с образованием тетрахлорбериллатов Me_2BeCl_4 , следует ожидать, что хлорид бериллия переходит в пар, главным образом, в связанном виде, поскольку для подобных систем получено много примеров повышенной летучести двойных соединений — продуктов взаимодействия между ис-