

СОСТАВ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РАСТВОРАХ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА В МЕТАНОЛЕ

© 2008 г. Е. Г. Тараканова*, канд. физ.-мат. наук; Г. В. Юхневич*, доктор физ.-мат. наук; И. В. Быков**, А. В. Кепман***, канд. хим. наук

* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

E-mail: gvyukhn@igic.ras.ru

** Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

E-mail: bykov@geokhi.ru

*** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: alex@thermo.chem.msu.ru

Измерены ИК спектры растворов HF в метиловом спирте при изменении мольного соотношения компонентов от 1:12 до 7:1. Проанализированы особенности поглощения бинарных смесей HF–CH₃OH разной концентрации, выявлены спектральные признаки присутствующих в них молекулярных гетерокомплексов. Путем анализа концентрационной зависимости нормированной (на суммарное число молей в литре) оптической плотности исследованных растворов установлено, что в них образуются ассоциаты молекул со стехиометрическими соотношениями HF:CH₃OH, равными 2:1 и примерно 6:1. Эти результаты сопоставлены с аналогичными данными, полученными из концентрационной зависимости избыточной плотности растворов HF в метаноле.

Коды OCIS: 300.0300, 300.6340.

Поступила в редакцию 24.07.2007.

Введение

Химические, физико-химические и спектральные свойства растворов фтористого водорода в органических растворителях во многом определяются присутствием в них гетерокомплексов, большинство из которых содержат сильные водородные связи. Данные о строении и составе таких комплексов (включающих в себя молекулы HF и растворителя) имеют не только научное, но и практическое значение. При исследовании их молекулярно-структурных параметров используется целый ряд экспериментальных методов: физико-химический [1], дифференциально-термический и рентгеноструктурный анализ [2, 3], ЯМР [4] и ИК спектроскопия [5–7].

Постоянно возрастающий интерес к системам HF–Solv во многом способствовал усовершенствованию известного метода физической химии [8] и разработке нового способа определения состава H-связанных комплексов, образующихся в бинарных смесях [9, 6]. Первый из этих способов основан на анализе концентрационного хода нормированной (на число молей в единице объема) избыточной плотности раствора [9]. Суть второго приема заключается в применении закона действующих масс [10] при обработке колебательных спектров бинарной системы, взаимодействие молекул в которой приводит к образованию гетероассоциатов [6]. Согласно этому закону максимальное число моле-

кул перейдет в состав продукта реакции тогда, когда мольное соотношение компонентов системы будет равно стехиометрическому соотношению их молекул в комплексе.

При применении данного способа экспериментальным материалом должна служить серия ИК спектров исследуемой бинарной смеси, зарегистрированных в как можно большем интервале концентраций и имеющих области частот (назовем их аналитическими), поглощение в которых обусловлено практически только (или преимущественно) гетерокомплексами. При поиске максимума концентрационной зависимости оптической плотности D на любой из аналитических частот нужно учитывать, что значения D в спектрах смесей разных концентраций, измеренные при одинаковой толщине образцов, будут зависеть не только от мольной доли ассоциатов, но и от изменения общего числа частиц в единице объема при переходе от одного мольного соотношения компонентов к другому. Для того чтобы интенсивность аналитических полос гетерокомплекса была функцией только мольного соотношения компонентов бинарной смеси, необходимо спектр ее оптической плотности, измеренный при единой для всей серии толщине образца, пронормировать на суммарное число молей в единице объема смеси N (например, в одном литре).

Изучение с помощью этого способа растворов HF в ацетоне, ДМФА, ацетонитриле [6] и формами-

де [7] показало, что в первом из этих растворов образуются гетероассоциаты состава 6:1, а в остальных – состава 4:1. Наиболее интересный результат был получен при исследовании бинарной смеси HF–C₅H₅N [7]. Оказалось, что при любой концентрации фтористого водорода в этой системе присутствуют комплексы, в которых на одну молекулу пиридина приходится три молекулы HF. В разбавленных растворах одновременно с ними были обнаружены ассоциаты состава 1:2, а в концентрированных – состава, по-видимому, превышающего 6:1.

Цель настоящей работы заключалась в измерении ИК спектров растворов HF в метиловом спирте при изменении мольного соотношения компонентов от 1:12 до 7:1 и в определении состава гетероассоциатов, образующихся в этих растворах.

Экспериментальная часть

При приготовлении необходимой для выполнения поставленной задачи серии бинарных смесей HF–CH₃OH (1:12–7:1) использовали жидкий фтористый водород (99,95%, ГОСТ 14022-88) и метанол марки “х. ч.”. Высококонцентрированные растворы готовили путем смешивания фтористого водорода с метиловым спиртом в сосудах из прозрачного фторопласта марки 4МБ. Растворитель вводили в замороженный (находящийся в твердой фазе) HF малыми порциями (для предотвращения вскипания) с помощью медицинского шприца при температуре –95 °С. Состав раствора контролировали путем взвешивания на электронных лабораторных весах ВЛЭ-1 (погрешность измерения ± 0,01 г). Приготовление бинарных смесей с более низким содержанием HF осуществляли путем разбавления концентрированных растворов метиловым спиртом.

ИК спектры двенадцати растворов HF–CH₃OH и чистого метанола снимали в области частот 4000–1000 см⁻¹. Измерения проводили на ИК фурье-спектрометре PU9804 фирмы Philips с пошаговой регистрацией, обеспечившей высокую точность обработки первичных экспериментальных данных. Образец помещали в разборную флюоритовую кювету постоянной толщины (3,7 ± 0,2 мкм), прозрачную в видимой области спектра (что позволяло контролировать полноту заполнения ее рабочего поля) и достаточно химически стойкую к воздействию HF. Конструкция кюветы, описанная в работе [11], обеспечивала простоту и надежность ее промывки. Спектр оптической плотности раствора получали путем вычитания из спектра кюветы с раствором спектра окон кюветы.

Данные о составе гетероассоциатов, образующихся в исследуемых бинарных смесях, получали

из концентрационных зависимостей D/N на нескольких аналитических частотах с использованием методики [6]. Необходимые для проведения нормировки значения плотности растворов HF–CH₃OH разной концентрации были определены ранее [9]. При графическом изображении найденных зависимостей D/N по оси абсцисс откладывали логарифм мольного соотношения компонентов смеси.

Экспериментальные значения нормированной оптической плотности аппроксимировали функциями Лорентца. Такой способ представления результатов является наглядным и удобным для детального анализа. Если в изучаемом диапазоне концентраций присутствуют гетерокомплексы одного состава, кривые зависимостей D/N на всех аналитических частотах будут симметричными, что позволит точнее находить положения их максимумов и осуществлять интерполяцию любых их участков. Ярко выраженная асимметрия экспериментальной кривой или наличие у нее нескольких экстремумов будут свидетельствовать о том, что в исследуемой бинарной смеси образуются гетероассоциаты с различными стехиометрическими соотношениями молекул.

Результаты и обсуждение

Для того чтобы максимально корректно определить аналитические частоты, характерные для гетероассоциатов, образующихся в растворах HF в метиловом спирте, проанализируем особенности поглощения компонентов этих растворов. Полученный в настоящей работе спектр нормированной оптической плотности метанола и прецизионно измеренный ранее [12] спектр жидкого фтористого водорода (также подвергнутый нормировке) представлены на рис. 1. Они обладают рядом общих свойств, таких как сильное поглощение в области частот валентных колебаний молекул HF и CH₃OH (выше 2700 см⁻¹) и существенно меньшее поглощение в районе 1700–1000 см⁻¹. Кроме того, область прозрачности спектра D/N метанола (2300–1750 см⁻¹) сильно перекрывается с областью минимального поглощения жидкого HF (2500–2000 см⁻¹). Таким образом, оптимальным для выбора аналитических частот является интервал 2300–2000 см⁻¹, несколько менее предпочтительным – 2000–1750 см⁻¹ и существенно менее удобными, но допустимыми – частотные диапазоны 2000–1500 и 1350–1150 см⁻¹.

Спектры нормированной оптической плотности бинарных смесей HF–CH₃OH изображены на рис. 2. Для облегчения восприятия результатов на нем приведены данные не для всех изученных концентраций растворов, а лишь для шести мольных соотношений HF:CH₃OH, на примере которых можно наи-

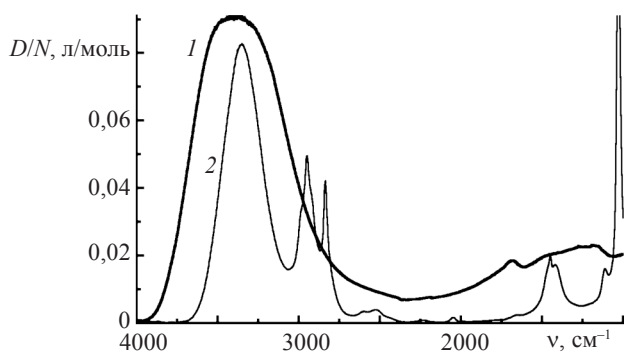


Рис. 1. Спектры нормированной оптической плотности. 1 – жидкий HF (по данным работы [12], 2 – метанол.

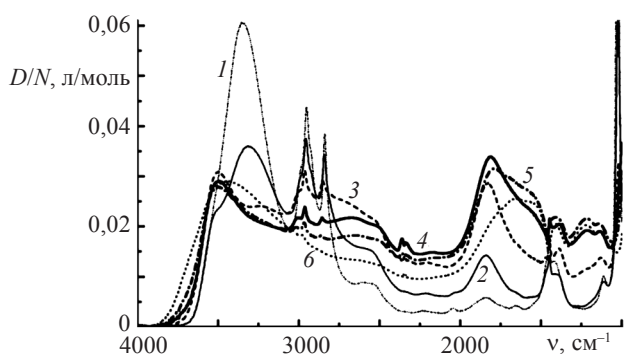


Рис. 2. Спектры нормированной оптической плотности растворов HF–CH₃OH с разными мольными соотношениями компонентов. 1 – 1:12, 2 – 1:3, 3 – 1:1, 4 – 2:1, 5 – 3:1, 6 – 7:1.

более четко проследить концентрационный ход исследуемых спектральных кривых. Из рисунка видно, что при уменьшении мольной доли метилового спирта в области 4000–2500 см⁻¹ происходит плавное изменение огибающей полос колебаний молекул HF, образующих водородные связи разной прочности. В интервале наибольшей прозрачности обоих компонентов раствора четко наблюдаются спектральные признаки гетероассоциатов – континуальное поглощение и относительно узкая полоса в районе 1800 см⁻¹. Их интенсивности одинаковым образом зависят от соотношения HF:CH₃OH.

Следует отметить, что указанные концентрационные изменения и проявления поглощения гетерокомплексов типичны для большинства изученных бинарных смесей HF–Solv [5, 6]. Несколько отличная ситуация наблюдается в растворах HF в пиридине и в формамиде, значения нормированной оптической плотности которых в окрестностях частот 2100 и 1800 см⁻¹ проходят через максимум при разных соотношениях HF:Solv [7]. Существенно иной

характер имеют лишь спектральные кривые растворов HF–CH₃CN [6].

В результате тщательного анализа спектров D/N бинарной смеси HF–CH₃OH (рис. 2) в них были выделены области частот, поглощение в которых обусловлено только (или преимущественно) гетерокомплексами. Это интервал 2250–2050 см⁻¹, где наиболее отчетливо проявляется континуальное поглощение, сильная полоса, максимум которой при возрастании мольной доли HF смещается от 1823 см⁻¹ (при 1:12) до 1811 см⁻¹ (при 2:1), а также частоты 1651 и 1539 см⁻¹, соответствующие сильно перекрывающимся полосам колебаний гетероассоциатов в концентрированных растворах, и относительно слабая полоса 1217 см⁻¹, появляющаяся при возрастании доли HF на фоне интенсивного поглощения. Важным аргументом в пользу выбора перечисленных частотных областей является тот факт, что нормированная оптическая плотность в них сначала монотонно возрастает, при некотором мольном соотношении компонентов раствора достигает наибольшего значения, затем начинает уменьшаться. Отсюда следует, что кривая зависимости D/N от концентрации раствора на любой из аналитических частот будет иметь максимум.

Для проверки устойчивости получаемых результатов и повышения точности определения состава молекулярных комплексов, образующихся при растворении HF в метаноле, их поглощение в области 2250–2050 см⁻¹ было проанализировано на пяти частотах (взятых с шагом в 50 см⁻¹). Значения D/N на каждой из них, найденные для всех двенадцати исследованных мольных соотношений компонентов раствора, хорошо описываются функцией Лорентца, максимум которой отвечает составу гетерокомплекса 2:1. В качестве примера на рис. 3 приведены две из полученных концентрационных зависимостей, построенные для частот 2200 см⁻¹ (кривая 1, проходящая через экстремум при $N_{\text{HF}}/N_{\text{solv}} = 2,02$) и 2100 см⁻¹ (кривая 2, максимум которой наблюдается при $N_{\text{HF}}/N_{\text{solv}} = 2,26$).

Аналогичная ситуация имеет место на частотах 1823 и 1811 см⁻¹. Экспериментальные значения D/N в обоих случаях ложатся на симметричную кривую Лорентца, положение максимума которой с высокой степенью точности соответствует стехиометрическому соотношению молекул в гетероассоциате, равному 2:1. Одна из этих кривых, полученная для частоты 1823 см⁻¹, также представлена на рис. 3 (кривая 3).

Теперь рассмотрим концентрационный ход нормированной оптической плотности в частотных интервалах, менее предпочтительных для проведения количественных оценок состава гетерокомплекс-

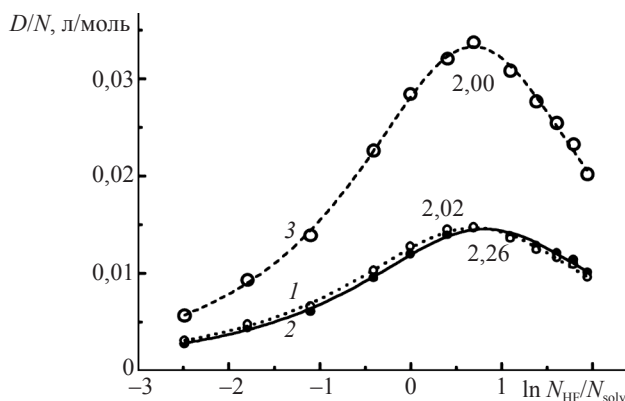


Рис. 3. Концентрационные зависимости нормированной оптической плотности растворов HF в метаноле на частотах 2200 см^{-1} (1), 2100 см^{-1} (2) и 1823 см^{-1} (3). Пояснения см. в тексте.

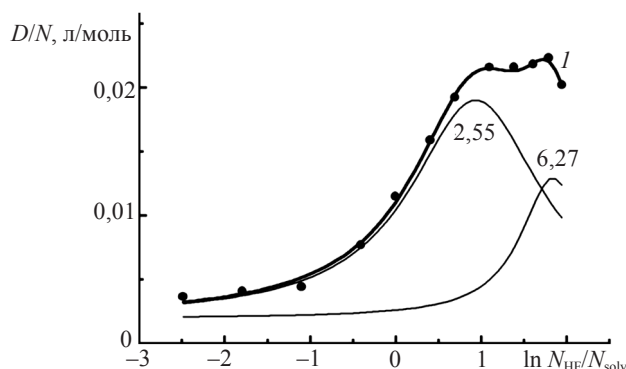


Рис. 5. Концентрационная зависимость нормированной оптической плотности растворов HF в метаноле на частоте 1217 см^{-1} (1).

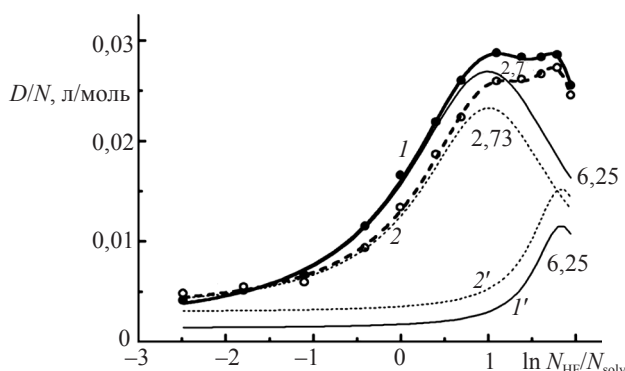


Рис. 4. Концентрационная зависимость нормированной оптической плотности растворов HF в метаноле на частотах 1651 см^{-1} (1) и 1539 см^{-1} (2). Тонкими сплошными и тонкими штриховыми линиями показано разложение на две функции Лорентца кривых 1 и 2 соответственно.

сов. В первую очередь отметим, что обе экспериментальные кривые, полученные в области поглощения растворов с высоким содержанием HF – на частотах 1651 и 1539 см^{-1} (рис. 4, кривые 1 и 2 соответственно), – принципиально отличаются от концентрационных зависимостей, приведенных на рис. 3.

Из взаимного расположения точек, отвечающих разным мольным соотношениям компонентов раствора, следует, что результаты измерений на частотах 1651 и 1539 см^{-1} не могут быть описаны одним Лорентцианом. Математическая обработка этих результатов показала, что каждая из найденных зависимостей представляет собой сумму двух функций Лорентца (рис. 4), положения максимумов которых соответствуют стехиометрическим соотношениям HF:CH₃OH, примерно равным (2–3):1 и 6:1. Следует еще раз подчеркнуть, что точность опреде-

ления состава гетерокомплексов из спектров поглощения в данном частотном интервале заведомо меньше, чем в интервале прозрачности компонентов раствора.

Несмотря на оценочный характер приведенных на рис. 4 результатов, они представляют собой наглядную качественную иллюстрацию того, как по мере повышения в растворе мольной доли HF уменьшается содержание комплексов состава 2:1 (убывает интегральная интенсивность первого Лорентциана) и увеличивается число комплексов состава 6:1 (возрастает интегральная интенсивность второго Лорентциана). Из этих результатов (в данном случае из полуширин кривых Лорентца) также следует, что гетероассоциаты со стехиометрическим соотношением 2:1 присутствуют в бинарной смеси HF–CH₃OH во всем изученном диапазоне концентраций. В то же время комплексы, в которых на одну молекулу спирта приходится порядка шести молекул HF, в заметных количествах образуются лишь при мольных соотношениях компонентов раствора, превышающих 3:1.

Аналогичный вывод вытекает и из данных, представленных на рис. 5. Концентрационная зависимость D/N , полученная на частоте 1217 см^{-1} , имеет такой же общий вид и почти столь же хорошо описывается двумя функциями Лорентца, как и зависимость, построенная для частоты 1539 см^{-1} . Оцененные на основании положения максимумов этих функций соотношения HF:CH₃OH совпадают с соотношениями, найденными из концентрационных зависимостей нормированной оптической плотности на частотах 1651 и 1539 см^{-1} .

Сопоставим результаты настоящей работы с данными, полученными путем анализа концентрационной зависимости нормированной избыточной

плотности растворов HF в метаноле, согласно которым стехиометрическое соотношение HF:CH₃OH составляет 5:1 [9]. При этом будем иметь в виду, что денситометрический эксперимент позволяет обнаруживать лишь комплексы с сильными водородными связями, а из ИК спектров можно получать информацию о наличии в исследуемой системе молекулярных ассоциатов любой прочности. С учетом того, что погрешность обоих способов определения состава гетероассоциатов составляет 10–15% [6], можно считать, что рассматриваемые результаты находятся в удовлетворительном согласии. Их сравнение позволяет также предположить, что комплексы состава 6:1 образованы за счет более сильных Н-связей, чем комплексы состава 2:1.

Выводы

1. Измерены ИК спектры бинарных смесей HF–CH₃OH при изменении мольного соотношения компонентов от 1:12 до 7:1. Выявлены спектральные признаки присутствующих в этих смесях молекулярных гетерокомплексов.

2. Путем анализа концентрационной зависимости нормированной (на суммарное число молей в литре) оптической плотности исследованных растворов установлено, что в них образуются ассоциаты молекул со стехиометрическими соотношениями HF:CH₃OH, равными 2:1 и примерно 6:1.

3. На основании сравнения этих результатов с аналогичными данными, полученными из концентрационной зависимости избыточной плотности растворов HF в метаноле, высказано предположение, что комплексы состава порядка 6:1 содержат более прочные Н-связи, чем гетероассоциаты состава 2:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-00329).

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхневич Г.В., Суховерхов В.Ф., Тараканова Е.Г. Плотности растворов в системах HF–(CH₃)₂NCHO и

HF–(CH₃)₂CO // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 7. С. 1222–1224.

2. Boenigk D., Mootz D. The System Pyridine – Hydrogen Fluoride at Low Temperatures: Formation and Crystal Structures of Solid Complexes with Very Strong NHF and FHF Hydrogen Bonding // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 7. P. 2135–2139.
3. Mootz D., Boenigk D. Poly(hydrogen Fluorides) with the Tetramethylammonium Cation: Preparation, Stability Ranges, Crystal Structures, [H_nF_{n+1}][–] Anion Homology, Hydrogen Bonding F–H...F // Z. anorg. allg. Chem. 1987. V. 544. P. 159–166.
4. Shenderovich I.G., Limbach H.-H., Smirnov S.N., Tolstoy P.M., Denisov G.S., Golubev N.S. H/D Isotope Effects on the Low-Temperature NMR Parameters and Hydrogen Bond Geometries of (FH)₂F[–] and (FH)₃F[–] Dissolved in CDF₃/CDF₂Cl // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 5488–5497.
5. Adams R.M., Katz J.J. Infrared Spectral Studies of Hydrogen Bonding Phenomena in Solutions Containing Hydrogen Fluoride // J. Mol. Spectrosc. 1957. V. 1. № 2. P. 306–332.
6. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г. Определение методом ИК спектроскопии состава гетерокомплексов, образующихся в бинарной системе // Опт. и спектр. 2006. Т. 101. № 5. С. 755–762.
7. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Суховерхов В.Ф., Быков И.В. Состав гетероассоциатов, образующихся в двойных жидких системах HF–пиридин и HF–формамид // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 7.
8. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 502 с.
9. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г. Определение состава прочных молекулярных ассоциатов, образующихся в двойных жидких системах // Докл. АН. 2005. Т. 402. № 6. С. 639–642.
10. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энцикл., 1990. Т. 2. С. 22.
11. Буслов Д.К., Сушко Н.И., Юхневич Г.В. Измерение толщин тонких разборных кювет // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 1. С. 38–41.
12. Буслов Д.К., Сушко Н.И., Юхневич Г.В. Инфракрасный спектр жидкого фтористого водорода // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 1. С. 35–37.