

*На правах рукописи*

**ХАТМУЛЛИНА Маргарита Талгатовна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ  
В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ ДИПОЛЯРНЫХ  
АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ  
МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

**Специальность 01.04.17- химическая физика,  
в том числе физика горения и взрыва**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

**Уфа - 2008**



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Известно, что в полярных растворителях и их растворах происходит динамическое образование короткоживущих молекулярных структур (ассоциатов), которые оказывают заметное влияние на свойства растворов. Наличие значительного дипольного момента у молекул диполярных апротонных растворителей (ДАР) предполагает образование ассоциатов за счет взаимодействия молекулярных диполей. Однако исследования последних лет не исключают влияния водородных связей (ВС) на процессы формирования ассоциатов.

Наиболее информативными методами в изучении процессов ассоциации молекул, идентификации водородных связей и изучении их свойств являются методы колебательной спектроскопии. Основным признаком образования водородной связи  $X-H...Y$  (где  $Y=O, N$ , реже  $Cl, Br, J$ ;  $X=O, N, C$ ) является смещение полосы валентного колебания  $X-H$  связи в низкочастотную область и увеличение ее интенсивности. Однако при образовании водородных связей вида  $C-H...Y$  сдвиг полосы валентного колебания  $C-H$  связи может быть незначительным, а также наблюдаться смещение полосы в высокочастотную область. За последние годы накоплен большой экспериментальный и теоретический материал по изучению таких «несвойственных» водородных связей. Важно заметить, что водородные связи  $C-H...Y$  долгое время рассматривались как вторичные молекулярные взаимодействия с незначительным влиянием на физико-химические свойства жидкостей. Однако число известных молекулярных явлений определяемых  $C-H...Y$  водородной связью постоянно растет. Более того, сегодня признается, что этот тип слабых взаимодействий повсеместно встречается в биологических системах и во многом определяет структуру различных молекулярных кристаллов.

В этой связи большой научный и практический интерес представляет исследование возможности образования водородных связей в диполярных апротонных растворителях и их роли в формировании различных типов ассоциатов.

Современные исследования комплексов с водородными связями невозможно представить без проведения детальных квантово-химических расчетов. Только на основе последовательного согласования результатов расчетов с данными спектральных исследований можно установить как качественные, так и количественные закономерности в сложных и разнообразных процессах ассоциации молекул в растворах.

Результаты работы использованы в исследованиях по теме «Спектроскопия конденсированного состояния вещества», выполнявшихся в течение ряда лет на кафедре общей физики УГАТУ в рамках Координационного плана АН СССР и РАН по проблеме «Спектроскопия атомов и молекул» (№ гос.рег. 77008632,81094241 и 01860092103), а также по наряду-заказу Министерства образования РФ (№№ НФ-ОФ-01-02-ОЗ, НФ-ОФ-01-03-ОЗ, НФ-ОФ-01-04-ОЗ, НФ-ОФ-01-05-ОЗ, НФ-ОФ-01-06-ОЗ, НФ-ОФ-01-07-ОЗ).

**Целью работы** является установление типов образующихся ассоциатов в полярных растворителях: диметилсульфоксид (ДМСО), нитрометан (НМ), ацетон (АЦ) и в их бинарных растворах и изучение роли водородных связей в образовании различных видов ассоциатов; получение оптимальных геометрий, частот нормальных колебаний молекул и комплексов квантово-химическими методами, проведение сравнительного анализа экспериментальных и расчетных данных.

### **Научная новизна.**

Установлены типы ассоциатов, которые образуются в средах ДМСО, НМ, АЦ и найдены их спектральные проявления. Показано, что в образовании различных типов ассоциированных молекулярных структур важную роль играют не только сильные взаимодействия молекулярных диполей, но и слабые водородные связи.

В растворах ДМСО-ТХМ в области валентного колебания  $\nu(\text{SO})$  молекулы ДМСО в спектрах ИК и КР света найдены две новые составляющие, которые отнесены к колебаниям  $\nu(\text{SO})$  молекул ДМСО в составе димеров ( $1037\text{см}^{-1}$  в КР и  $1034\text{см}^{-1}$  в ИК спектрах) и тримеров ( $1017\text{см}^{-1}$ ).

В растворах ДМСО-НМ в области валентного колебания  $\nu(\text{SO})$  ДМСО в спектрах КР света найдены новые составляющие, которые отнесены к колебаниям  $\nu(\text{SO})$  молекул ДМСО в составе циклических и цепочечных димеров ( $1035\text{см}^{-1}$  и  $1050\text{см}^{-1}$ ) и тримеров ( $1017\text{см}^{-1}$ ). Установлено, что образование димеров и тримеров происходит посредством водородных связей двух видов  $\text{SO}\dots\text{HS}$  и  $\text{NO}\dots\text{HS}$ . В одном случае это приводит к смещению полосы валентного колебания  $\nu_s(\text{CH})$  НМ в низкочастотную область, а в другом случае смещению полосы валентного колебания  $\nu_s(\text{CH})$  ДМСО в высокочастотную область.

По зависимости интегрального коэффициента поглощения полосы  $\text{CH}$ -колебания ТХМ от состава раствора АЦ – ТХМ определено относительное содержание ассоциатов, рассчитаны параметры ассоциации.

Получены оптимальные структуры, вычислены частоты нормальных колебаний (ИК и КР) изолированных молекул и ассоциатов методом *ab initio* по теории возмущения Меллера-Плессе MP2 и методом гибридного функционала плотности (B3LYP) с использованием базисных наборов 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p), а также найдены энергии образования ассоциатов с учетом базисной суперпозиционной ошибки (BSSE).

### **Практическая значимость работы.**

Определены структурные типы ассоциатов в смесях исследованных растворителей. Установлены зависимости концентраций ассоциатов в растворе от общего состава раствора. Установлена количественная и качественная сопоставимость данных квантово-химических расчетов и экспериментальных данных. Результаты исследований процессов ассоциации молекул в полярных растворителях представляют интерес для исследователей, работающих в области физики, химии, медицины.

Разработан автоматизированный комплекс VibSpectr для обработки спектров ИК-поглощения и КР света. Результаты спектральных исследований, приведенные в данной работе, получены с использованием данного комплекса.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на Международной конференции «Физико-химический анализ жидкофазных систем» (Саратов, 2003г.), на X, XII-XV Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2003-2007г.), на IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Плес, 2004г.), на XV и XVII Всероссийском Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2003 и 2005г.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе – 6 статей в центральных отечественных научных журналах, 4 статьи в сборниках докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях, получено 1 авторское свидетельство.

**Структура и содержание диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка литературы, приложения. Объем диссертации – 137 страниц, в том числе 37 рисунков и 16 таблиц. Список литературы содержит 120 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** отмечается актуальность темы, сформулирована цель работы, обоснована научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

### Глава 1. Ассоциированные растворы

Содержится обзор литературы по теме исследования, в котором: описаны экспериментальные методы оценки параметров ассоциации, расчетные методы квантовой химии; дан обзор экспериментальных и теоретических работ по исследованию процессов самоассоциации молекул в среде полярных растворителей; ассоциации молекул в бинарных растворах полярных жидкостей. Обоснован выбор объектов исследования.

### Глава 2. Техника и методика эксперимента

Описана методика и техника эксперимента. Спектры КР получены на спектрометре ДФС-24 при температуре  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Источником возбуждающего излучения служила линия 488нм аргонового лазера. Использовалась стандартная 90-градусная геометрия освещения, при которой регистрируются спектры  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$  с поляризацией, соответственно, параллельно и перпендикулярно возбуждающему излучению. Спектры ИК-поглощения записаны на спектрометре Spered M-80.

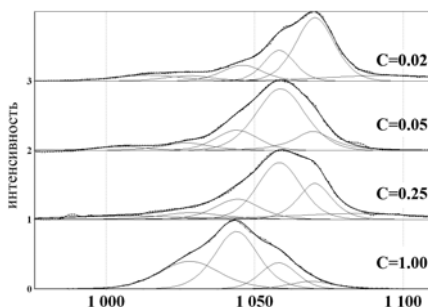
Приводится описание оригинального автоматизированного комплекса VibSpectr обработки колебательных спектров, позволяющий проводить разложение сложных спектров на составляющие с одновременным учетом аппаратурных искажений. Формы контуров составляющих аппроксимированы симметричными кривыми вида произведения функций Гаусса и Лоренца, относительный вклад той и другой функций является варьируемым параметром.

### Глава 3. Исследование процессов ассоциации молекул дипольных апротонных растворителей

#### 3.1. Самоассоциация молекул диметилсульфоксида

Исследованиями методом КР было установлено, что в чистом ДМСО реализуются циклические и цепочечные димеры. Образование димеров происходит главным образом за счёт взаимодействия молекулярных диполей, что обусловлено большим дипольным моментом молекулы ДМСО ( $\mu=3.96D$ ), локализованным преимущественно на S=O группе. Однако в недавних исследованиях не исключается возможность образования димеров ДМСО посредством водородной связи.

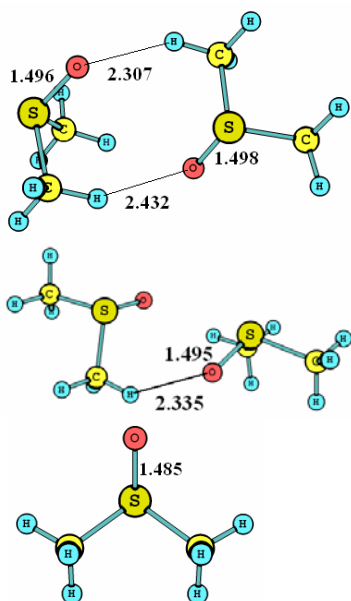
Целью диссертационной работы являлось исследование ассоциации молекул ДМСО с учётом возможного образования водородных связей, на основе спектральных проявлений и проведения квантово-химических расчетов методами MP2/6-31G(d,p) и B3LYP/6-31++G(d,p). Экспериментально про-



**Рис.1.** Нормированные КР спектры смеси ДМСО – CCl<sub>4</sub> при различной мольной доле ДМСО в области валентного колебания  $\nu(SO)$  ДМСО (см<sup>-1</sup>).

**Таблица 1.** Составляющие контура валентного колебания  $\nu(SO)$  ДМСО в ИК спектре

мольн доля ДМСО	$\nu$	$\Delta\nu$	I	$\nu$	$\Delta\nu$	I	$\nu$	$\Delta\nu$	I	$\nu$	$\Delta\nu$	I
	см <sup>-1</sup>	см <sup>-1</sup>	отн. ед.	см <sup>-1</sup>	см <sup>-1</sup>	отн. ед.	см <sup>-1</sup>	см <sup>-1</sup>	отн. ед.	см <sup>-1</sup>	см <sup>-1</sup>	отн. ед.
1	1028	25	0.4	1046	20	0.5	1058	19	0.7	1068	11	0.3
0.8	1027	27	0.3	1046	20	0.4	1059	19	0.8	1069	13	0.4
0.5	1027	29	0.3	1046	15	0.3	1059	19	0.8	1068	14	0.5
0.1	1028	24	0.4	1046	20	0.4	1059	15	0.4	1069	15	0.8
0.05	1028	20	0.3	1045	19	0.3	1059	19	0.3	1070	17	0.9
0.02							1059	45	0.1	1071	17	0.9
0.01							1061	24	0.1	1073	16	0.9



**Рис. 2.** Циклический и цепочечный димеры ДМСО, молекула ДМСО (MP2/6-31G(d,p))

которая относится к колебаниям  $\nu(\text{SO})$  мономера ДМСО, т.к. неполярный растворитель ослабляет взаимодействие между молекулярными диполями в ассоциате, приводя к их разрушению.

#### *Область валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ ДМСО*

Об образовании водородной связи между молекулами ДМСО можно судить по поведению симметричного и антисимметричного валентных колебаний  $\nu_s(\text{CH})$   $2911\text{см}^{-1}$  и  $\nu_a(\text{CH})$   $2994\text{см}^{-1}$  молекул ДМСО при изменении концентрации ДМСО в инертном растворителе. С уменьшением концентрации ДМСО происходит постепенное сужение полос (табл.2) и смещение в высокочастотную область, что свидетельствует о разрушении в инертном растворителе ассоциатов,

**Таблица 2.** Параметры симметричного и антисимметричного валентных колебаний  $\nu(\text{CH})$  ДМСО в ИК спектре

мольн.доля ДМСО	$\nu$ $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ $\text{см}^{-1}$	I отн. ед.	$\nu$ $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ $\text{см}^{-1}$	I отн. ед.
1	2911	18	0.6	2994	28	0.9
0.8	2910	17	0.7	2994	26	0.9
0.1	2913	10	0.9	2996	21	0.7
0.05	2914	9	0.9	2996	19	0.7

цессы ассоциации молекул ДМСО изучались при разведении ДМСО в неполярном растворителе  $\text{CCl}_4$ .

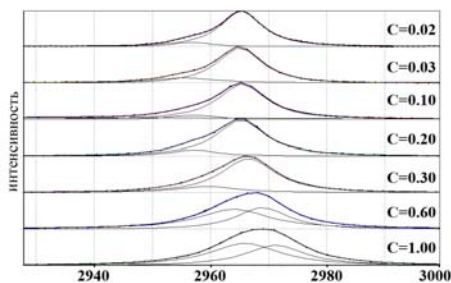
*Область валентного колебания  $\nu(\text{SO})$ .* Наиболее отчетливые проявления ассоциации молекул ДМСО наблюдаются в колебательных спектрах на полосе валентного колебания  $\nu(\text{SO})$   $1058\text{см}^{-1}$  наиболее полярной связи, дипольным моментом которой ( $\mu=3.05\text{D}$ ) определяется в основном дипольный момент всей молекулы ( $\mu=3.96\text{D}$ ). Варьированием концентрации ДМСО в инертном растворителе ( $\text{CCl}_4$ ) можно выделить отдельные компоненты из сложного контура этой полосы. В контуре этой полосы в ИК спектре - четыре составляющие с максимумами:  $1028$ ,  $1046$ ,  $1058$  и  $1068\text{см}^{-1}$  (табл.1). В контуре  $\text{SO}$ -полосы КР спектра - составляющие с максимумами  $1028$ ,  $1044$ ,  $1058$  и  $1069\text{см}^{-1}$  (рис.1). Из рисунка 2 и таб.1. видно, что при малых концентрациях ДМСО преобладающей по интенсивности остается полоса  $\sim 1069\text{см}^{-1}$ , которая

образованных посредством водородной связи.

Установленные структуры циклического и цепочечного димеров представлены на рис.2. Образование устойчивого циклического и цепочечного димеров происходит за счет взаимодействия молекулярных диполей и образования водородных связей между С-Н группой одной молекулы и атомом кислорода S=O группы другой молекулы ДМСО. Длины водородных связей S=O...H-C составили 2.432Å и 2.307Å в циклическом димере, 2.335Å в цепочечном димере ДМСО. Образование водородной связи между молекулами приводит к удлинению S=O связи (длины этой связи в молекуле ДМСО - 1.485Å, в димере – 1.496 и 1.498Å, в цепочечном димере – 1.495Å) и, соответственно, к ослаблению силовой постоянной этой связи, что вызывает смещение  $\nu(\text{SO})$  в низкочастотную область. Частота колебания  $\nu(\text{SO})$  ДМСО по расчету B3LYP/6-31G++(d,p) для молекулы –  $1063\text{см}^{-1}$ , в циклическом димере –  $1048\text{см}^{-1}$  антифазных колебаний и  $1038\text{см}^{-1}$  синфазных колебаний. Соответственно экспериментальные составляющие соотносятся:  $\sim 1058, 1044\text{см}^{-1}$  колебаниям  $\nu(\text{SO})$  в циклическом димере,  $1028\text{см}^{-1}$  в цепочечном димере ДМСО. Энергия образования циклического димера – 33 кДж/моль, цепочечного – 21 кДж/моль. При взаимном антипараллельном расположении молекулярных диполей, исключающем образование водородных связей, устойчивая структура по квантово-химическим расчетам не образуется.

### 3.2. Самоассоциация молекул нитрометана

Наличие значительного дипольного момента у молекулы нитрометана ( $\mu=3.46\text{Д}$ ) предполагает возможность существования димеров в жидком НМ, однако нет единого мнения среди исследователей по вопросу об ассоциации в НМ. Экспериментально процессы ассоциации НМ изучались при разведении НМ в неполярном растворителе  $\text{CCl}_4$  по спектрам КР света. Ассоциация молекул жидкого НМ проявляется на полосах валентных колебаний  $\nu_s(\text{CH})$   $2968\text{см}^{-1}$  и  $\nu(\text{CN})$   $917\text{см}^{-1}$ . При уменьшении мольной доли НМ в  $\text{CCl}_4$  максимум полосы колебания  $\nu(\text{CH})$  смещается на  $\sim 6\text{см}^{-1}$  в КР спектрах в низкочастотную область. Полоса валентного колебания  $\nu(\text{CN})$   $917\text{см}^{-1}$  при разведении НМ в  $\text{CCl}_4$  смещается в низкочастотную сторону на  $\sim 4.5\text{см}^{-1}$  (при содержании НМ в растворе 0.03 мол. доли). По проведенным квантово-химическим расчетам (MP2/6-31G(d,p)), устойчивыми ассоциатами в НМ являются цепочечные и циклические димеры (рис.4). Ассо-



**Рис.3.** Полоса колебания  $\nu(\text{CH})$  НМ в нормированном спектре КР смеси НМ -  $\text{CCl}_4$ . при различной мольной доле НМ



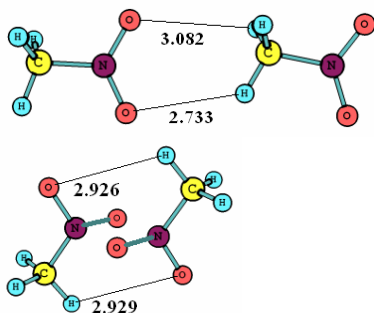
**Таблица 3.** Параметры валентных колебаний  $\nu(\text{CH})$  НМ в КР спектре

Мольн доля НМ	I			I		
	отн. ед.	$\nu$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{см}^{-1}$ )	отн. ед.	$\nu$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{см}^{-1}$ )
1	0.6	2971	12	0.6	2966	14
0.6	0.6	2969	11	0.5	2964	15
0.2	0.8	2967	11	0.2	2962	15
0.1	1.0	2965	10	0.2	2957	10
0.03	1.0	2965	9	0.1	2956	13
0.02	1.0	2965	9	0.1	2957	8

циаты образуются за счет взаимодействия параллельно расположенных молекулярных диполей в цепочечном димере и антипараллельного расположения в циклическом димере, а также водородных связей. Водородная связь образуется между С-Н группой одной молекулы и атомом кислорода другой молекулы НМ. Энергия образования циклического димера составила 32 кДж/моль, цепочечного 16 кДж/моль.

Неполярный растворитель ослабляет взаимодействие между молекулярными диполями, прежде всего, в цепочечных ассоциатах, приводя к их разрушению. В чистом НМ наблюдается распределение циклических и цепочечных димеров относительно друг друга. Неоднородное уширение полосы  $\nu_s(\text{CH})$  колебания отражает распределение относительных ориентаций соседних пар молекул. При разведении НМ в  $\text{CCl}_4$  пик  $\nu_s(\text{CH})$  смещается на  $\sim 6 \text{ см}^{-1}$  в область низких частот, неоднородность этой полосы «исчезает», мы отчетливо наблюдаем две полосы (Рис.3). Обе составляющие при разведении НМ смещаются в область низких частот (Рис.3, Табл.3).

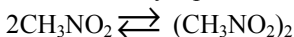
Интенсивную полосу с максимумом  $2965 \text{ см}^{-1}$  при концентрации НМ  $\text{С}=0.02$  моль.д. в растворе с  $\text{CCl}_4$  можно отнести к колебаниям С-Н связи молекул НМ в составе циклического димера, который по квантово-химическим расчетам является более устойчивым. Слабую полосу с максимумом  $2957 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям С-Н связи НМ в составе цепочечного димера. По



**Рис.4** Цепочечный и циклический димеры НМ.

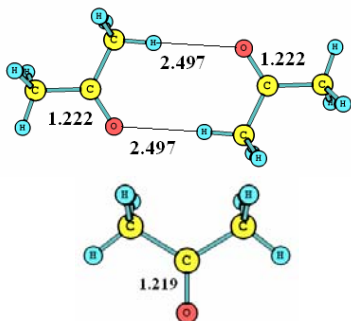
мере увеличения концентрации НМ в бинарном растворе максимумы полос смещаются в высокочастотную область и сравниваются по интенсивности. Можно сделать вывод, что в чистом НМ концентрации димеров различных типов сопоставимы. Смещение в область низких частот можно объяснить влиянием локального электрического поля, образуемого диполями, окружающими выделенную молекулу НМ. Это влияние различно для основного колебательного состояния и возбужденного состояния. Если НМ разводить в  $\text{CCl}_4$  уменьшается число полярных сосе-

дей, это приводит к изменению локального электрического поля и, следовательно, к различию в энергиях основного и первого возбужденного состояний. Можно предположить, что при малых концентрациях НМ в  $CCl_4$ , существует равновесие между мономерными молекулами и димерами с антипараллельной ориентацией молекулярных диполей.



Этому равновесию отвечает интенсивная полоса в области валентного колебания  $\nu(CH)$   $2965\text{см}^{-1}$ .

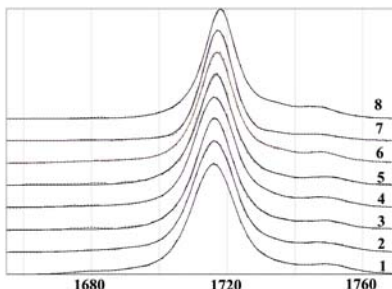
### 3.3. Самоассоциация молекул ацетона.



**Рис.5.** Циклический димер, молекула АЦ (B3LYP/6-31++G(d,p))

максимум полосы постепенно смещается (рис.6) в высокочастотную область -  $1719\text{см}^{-1}$  при мольной доле АЦ 0.1. Полуширина полосы уменьшается от  $15\text{ см}^{-1}$  в чистом АЦ до  $11\text{ см}^{-1}$  при мольной доле АЦ 0.1 в смеси с  $CCl_4$ . По квантовым расчетам B3LYP/++6.31G(d,p) устойчивым является циклический димер, который образуется за счет взаимодействия антипараллельных молекулярных диполей с образованием двух водородных связей (рис.5). Водородные связи  $CH...O$  образуются между атомом кислорода  $C=O$  группы одной молекулы АЦ и  $C-H$  группой другой молекулы АЦ. По полученным расчетам длины водородной связи составили  $2.497\text{Å}$ . Энергия образования комплекса -  $9.2\text{ кДж/моль}$ . Согласно расчетам длина  $C=O$  связи в молекуле АЦ  $-1.219\text{Å}$ , в циклическом димере -  $1.222\text{Å}$ . Удлинение  $C=O$  - связи приводит к ослаблению ее силовой

Молекула ацетона (АЦ) обладает симметрией  $C_{2v}$ , дипольный момент ( $\mu=2.86D$ ) локализован преимущественно на карбонильной группе и направлен вдоль оси симметрии молекулы. Невысокое значение диэлектрической проницаемости ( $\epsilon=20.7$ ) и значительный дипольный момент, локализованный на  $C=O$  группе, обуславливают самоассоциацию молекул в жидком ацетоне. Проявления самоассоциации молекул АЦ наблюдаются в колебательных спектрах на полосе валентных колебаний  $\nu(CO)$   $1716\text{см}^{-1}$ . При разведении АЦ в неполярном растворителе  $CCl_4$



**Рис. 6** Область валентного колебания  $\nu(CO)$  АЦ в нормированном ИК – спектре смеси АЦ –  $CCl_4$  (мол. доля АЦ: 1 – 1.0, 2 – 0.8, 3 – 0.7, 4 – 0.6, 5 – 0.4, 6 – 0.3, 7 – 0.2, 8 – 0.1)

постоянной и, как следствие, смещению в низкочастотную сторону максимума полосы, обусловленной колебаниями молекул АЦ в составе димеров. Частота колебания  $\nu(\text{CO})$  молекулы АЦ составила по расчетам -  $1720\text{см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO})$  АЦ в составе димера -  $1714\text{см}^{-1}$  с учетом масштабирующего множителя 0.96. Смещение происходит на  $\Delta\nu=6\text{см}^{-1}$  в высокочастотную сторону, экспериментально смещение происходит на  $3\text{см}^{-1}$ . При уменьшении мольной доли АЦ происходит разрушение циклических димеров и увеличение доли мономерных молекул АЦ, поэтому происходит смещение полосы  $\nu(\text{CO})$  в высокочастотную сторону. Меньшее смещение в эксперименте объясняется тем, что и при малых концентрациях часть молекул АЦ ассоциирована в димеры.

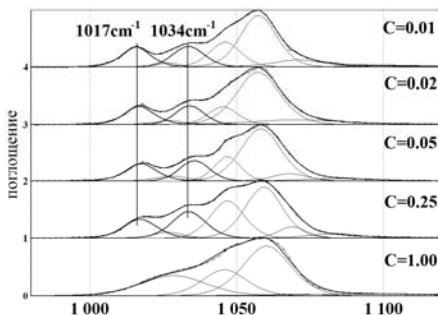
#### Глава 4. Исследование процессов ассоциации молекул в неводных растворах дипольных апротонных растворителей

##### 4.1. Ассоциация молекул в смеси диметилсульфоксид – трихлорметан

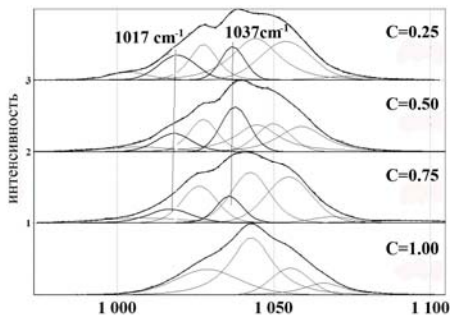
Исследованы смеси ДМСО-ТХМ в диапазоне концентраций ДМСО от 1.0 до 0.005 мольных долей в области  $950\text{--}3200\text{см}^{-1}$ . В области колебания  $\nu(\text{SO})$  ДМСО в спектрах смесей ДМСО-

ТХМ появляются две новые полосы с максимумами  $1017$  и  $1034\text{см}^{-1}$  в спектрах ИК поглощения (рис.7),  $1017$  и  $1037\text{см}^{-1}$  в спектрах КР света (рис.8). Изменение состава бинарной смеси не влияет на положения полос в спектре. С уменьшением концентрации ДМСО в спектре КР происходит перераспределение интенсивностей этих полос. Образование смешанных ассоциатов ДМСО - ТХМ отчетливо проявляется на полосе валентных колебаний  $\nu(\text{CH})$  ТХМ. Область валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  молекул ТХМ ( $3018\text{см}^{-1}$ )

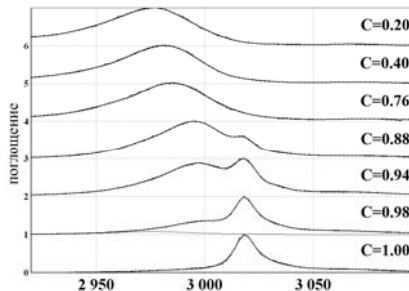
была исследована в бинарных растворах ДМСО- $d_6$  с ТХМ для исключения перекрытия полос валентных колебаний С-Н молекул ДМСО и ТХМ (рис.9). В ИК - спектрах растворов наблюдается новая ассиметричная низкочастотная полоса, интенсивность и полуширина которой возрастают, максимум постепенно смещается в низкочастотную область (на  $20\text{см}^{-1}$ ) при уменьшении мольной доли ТХМ в ДМСО. Появление такой полосы свидетельствует об образовании водородной связи между молекулами растворителей. Водородная связь образуется



**Рис.7** Спектры ИК-поглощения (нормированные) ( $\text{см}^{-1}$ ) смеси ДМСО-ТХМ в области валентного колебания  $\nu(\text{SO})$  ДМСО (С-мольная доля ДМСО).



**Рис.8.** Спектры КР света ( $\text{cm}^{-1}$ ) смеси ДМСО-ТХМ (нормированные) в области валентного колебания  $\nu(\text{SO})$  ДМСО (C- мольная доля ДМСО).

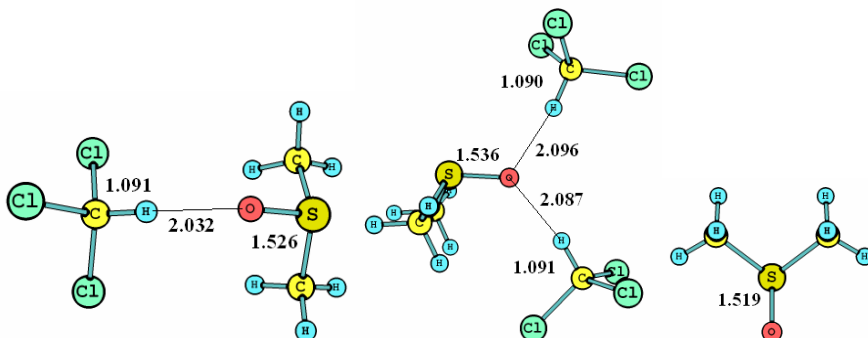


**Рис.9.** Спектры ИК - поглощения смеси ДМСО- $\text{d}_6$ -ТХМ в области валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  ТХМ ( $\text{cm}^{-1}$ ). (C - мольная доля ТХМ)

между С-Н группой ТХМ и атомом кислорода ДМСО. Новая полоса соответствует колебаниям  $\nu(\text{CH})$  молекулы ТХМ в составе ассоциата.

Устойчивыми ассоциатами по квантово-химическим расчетам (B3LYP/6-31++G(d,p)) являются димеры и тримеры (рис.10). Рассчитанные длины водородной связи  $\text{S}=\text{O}\dots\text{H}-\text{C}$  представлены на рис. 10. При образовании водородной связи между молекулами происходит удлинение  $\text{S}=\text{O}$  связи в молекуле ДМСО (длина этой связи в молекуле ДМСО равна  $1.519\text{\AA}$ , в димере –  $1.526\text{\AA}$ , в тримере –  $1.536\text{\AA}$ ). Это приводит к ослаблению силовой постоянной  $\text{SO}$ -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 колебания  $\nu(\text{SO})$ , можно отнести к колебаниям  $\text{S}=\text{O}$  связи молекул ДМСО в составе димеров

**Рис.10.** Димер и тример ДМСО-ТХМ, молекулы ТХМ, ДМСО (B3LYP/6-31++G(d,p))



(1037 $\text{cm}^{-1}$  в КР и 1034 $\text{cm}^{-1}$  в ИК спектре) и тримеров (1017 $\text{cm}^{-1}$ ). Частоты  $\nu(\text{SO})$ , рассчитанные методом B3LYP/6-31++G(d,p) для молекулы ДМСО - 1063 $\text{cm}^{-1}$ , для димера - 1052 $\text{cm}^{-1}$ , для тримера - 1035 $\text{cm}^{-1}$ . Качественно смещение частоты по квантовому расчету для тримера больше, чем для димера. Вычисленные частоты  $\nu(\text{CH})$  для молекулы ТХМ - 3063 $\text{cm}^{-1}$ , в тримере - 3013 $\text{cm}^{-1}$ , в димере - 3004 $\text{cm}^{-1}$  (с учетом масштабирующего множителя 0.96). Энергии образования комплексов, вычисленные с учетом базисной суперпозиционной ошибки, составили для димера ДМСО - ТХМ ~21 кДж/моль, тримера - 40 кДж/моль.

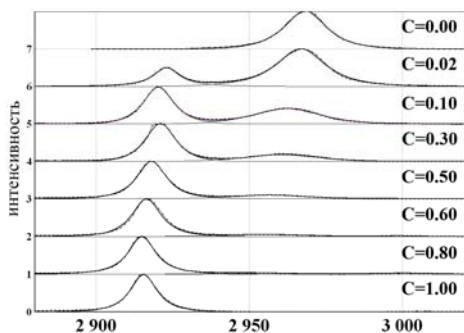
Количественная оценка содержания димеров и тримеров произведена из следующих соображений. Известно, что сечения рассеяния молекул в КР практически не зависят от типов ассоциатов, в которые входит молекула. Соответственно относительное содержание рассеивающих центров в ассоциатах отражается в интенсивностях соответствующих полос. Таким образом, относительное содержание ассоциатов (димеров и тримеров) можно вычислить как отношение интегральной интенсивности идентифицированной полосы  $\text{SO}$ -колебания к сумме интегральных интенсивностей всех полос контура. По расчетам с уменьшением мольной доли ДМСО содержание димеров в смеси уменьшается, а тримеров возрастает. Так, при мольной доле ДМСО  $C=0.75$  получаем следующую оценку относительного содержания ассоциатов в растворе: димеров ~13.5%, тримеров ~7%, при мольной доле ДМСО  $C=0.25$  соответственно - ~11% и ~12.5%. Область валентных колебаний  $\nu(\text{SO})$  в спектре КР смесей при мольной доле ДМСО менее 0.25 исследовать не удалось ввиду малой интенсивности полос. Смещение в низкочастотную сторону максимума новой полосы в области колебания  $\nu(\text{CH})$  ТХМ (рис.7) по мере увеличения доли ДМСО обусловлено смещением равновесия между количественным содержанием димеров и тримеров. Положение максимума полосы колебания  $\nu(\text{CH})$  молекул ТХМ, не входящих в состав ассоциатов, остается в пределах погрешности неизменным, интенсивность убывает с увеличением доли ДМСО в растворе.

## 4.2. Ассоциация молекул в смеси диметилсульфоксид – нитрометан

Образование смешанных ассоциатов между молекулами ДМСО и НМ проявляется в спектре валентных колебаний  $\nu(\text{SO})$  и  $\nu(\text{CH})$  ДМСО (соответственно 1058 и 2915 $\text{cm}^{-1}$ ) и валентных колебаний  $\nu(\text{CH})$  НМ (2968 $\text{cm}^{-1}$ ). Исследована область концентраций ДМСО от 1.0 до 0.02 мольных долей в его смесях с НМ.

### *Область валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ ДМСО и НМ*

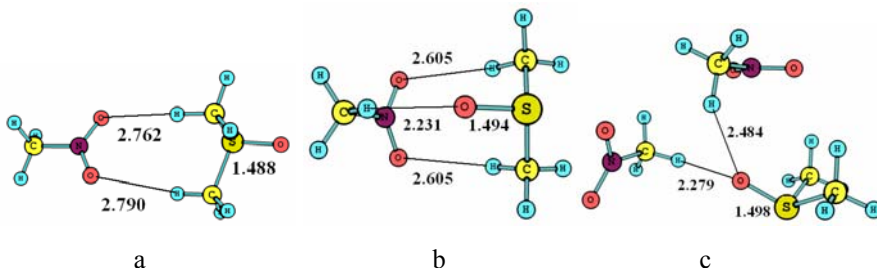
Максимум полосы валентного симметричного колебания  $\nu(\text{CH})$  ДМСО по мере разбавления ДМСО в НМ смещается в высокочастотную сторону (рис.11) (с ~2916 $\text{cm}^{-1}$  в чистом ДМСО до ~2924 $\text{cm}^{-1}$  при мольной доле ДМСО в растворе  $C=0.02$ ). Максимум полосы валентного симметричного колебания  $\nu(\text{CH})$  НМ по мере уменьшения концентрации НМ смещается в низкочастотную сторону и уширяется (с ~2968 $\text{cm}^{-1}$  в чистом НМ до ~2950 $\text{cm}^{-1}$  в растворе при мольной доле



**Рис.11.** КР спектры бинарных смесей ДМСО – НМ в области полос валентных колебаний  $\nu(\text{CH})$  ДМСО ( $\sim 2916\text{см}^{-1}$ ) и  $\nu(\text{CH})$  НМ ( $\sim 2968\text{см}^{-1}$ ) ( $C$  - мольная доля ДМСО)

$\text{NO}\dots\text{HC}$  между атомом кислорода молекулы НМ и С-Н группой ДМСО. Циклический димер образуется за счет взаимодействия антипараллельных молекулярных диполей с образованием трех Н-связей (рис.12б). Две водородные связи  $\text{NO}\dots\text{HC}$  образуются между атомами кислорода молекулы НМ и С-Н группой ДМСО, одна водородная связь  $\text{SO}\dots\text{HC}$  между атомом кислорода молекулы ДМСО и С-Н группой молекулы НМ. Согласно квантово-химическим расчетам, такой димер обладает симметрией  $C_s$ . В тримере молекула ДМСО взаимодействует с двумя молекулами НМ посредством ВС (рис.12с). Водородная связь  $\text{NO}\dots\text{HC}$  образуются между атомом кислорода  $\text{S}=\text{O}$  группы ДМСО с С-Н группой молекулы НМ. Таким образом, в бинарных смесях образуются комплексы между молекулами ДМСО и НМ посредством ВС двух видов:  $\text{SO}\dots\text{HC}$  и  $\text{NO}\dots\text{HC}$ , что приводит к смещению полосы валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  НМ в низкочастотную область и смещению полосы валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  ДМСО в высокочастотную область.

Согласно расчетам, длина связи  $r(\text{CH})$  ДМСО в его комплексах с НМ



**Рис.12.** Ассоциаты ДМСО-НМ: а) цепочечный димер, б) циклический димер, с) тример

**Таблица 5.** Длины связей и их изменения в молекулах НМ, ДМСО и ассоциатах по расчетам MP2/6-31G(d,p)

Длины связей	Молек.	цеп. димер	тример	цикл димер
$r(\text{CH})$ ДМСО Å	1.0831	1.0826		1.0822 1.0822
$\Delta r(\text{CH})$		-0.0005		-0.0010 -0.0009
$r(\text{CH})$ НМ Å	1.0759		1.0767 1.0776	1.0802
$\Delta r(\text{CH})$			+0.0013 +0.0022	+0.0043
$r(\text{SO})$ Å ДМСО	1.4855	1.4879	1.4977	1.4937
$\Delta r(\text{SO})$		+0.0024	+0.0126	+0.0082
$\text{SO}\dots\text{H}$ Å			2.4844 2.2788	2.2310
$\text{N0}\dots\text{H}$ Å		2.7620 2.7900		2.6054 2.6054

уменьшается. В табл.5 приведены изменения длины этой связи  $\Delta r(\text{CH})$  для димеров и тримера по сравнению с длиной связи  $r(\text{CH})$  в молекуле ДМСО. Уменьшение длины связи приводит к увеличению ее силовой постоянной и, соответственно, смещению частоты колебания  $\nu(\text{CH})$  в высокочастотную область. Длина связи  $r(\text{CH})$  НМ в составе димеров увеличивается по сравнению с  $r(\text{CH})$  молекулы НМ (табл.5.) Увеличение длины этой связи приводит к уменьшению ее силовой постоянной и, соответственно, низкочастотному смещению полосы колебания  $\nu(\text{CH})$ . Плавное смещение

пиков СН колебаний можно объяснить тем, что при изменении соотношения ДМСО - НМ реализуются в разных пропорциях тримеры.

Если частота симметричного валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  ДМСО по расчетам V3LYP/6-31G++(d,p) молекулы ДМСО составила  $3052\text{см}^{-1}$ , то при образовании комплексов происходит незначительное смещение частоты в высокочастотную сторону на  $\Delta\nu=2\text{см}^{-1}$ . Частота симметричного валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  НМ составила  $3090\text{см}^{-1}$ , в циклическом димере частота этого колебания по -  $3057\text{см}^{-1}$  по квантово-химическим расчетам. Происходит смещение частоты этого колебания в низкочастотную сторону на  $\Delta\nu=23\text{см}^{-1}$ . В других комплексах изменение частоты  $\nu(\text{CH})$  НМ не происходит.

#### *Область валентного колебания $\nu(\text{SO})$ ДМСО*

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.13). При изменении состава бинарной смеси их интенсивности меняются, положение в спектре в пределах погрешности определения ( $\pm 1\text{см}^{-1}$ ) 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 колебания  $\nu(\text{SO})$  в низкочастотную сторону. При сильном разбавлении ДМСО (мольная доля ДМСО менее 0.1) полоса валентного колебания  $\nu(\text{SO})$  молекул ДМСО перекрывается со

стороны больших частот с полосами деформационных НСН- и NCN-колебаний ( $1104\text{см}^{-1}$ ) молекулы НМ.

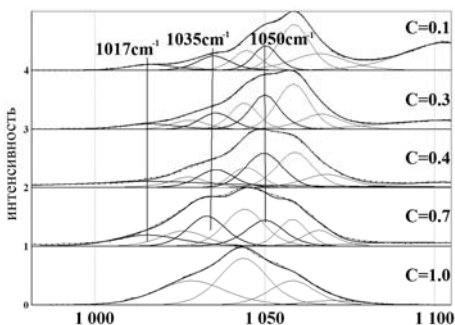
Полоса  $1017\text{см}^{-1}$  обусловлена колебаниями  $\nu(\text{SO})$  молекул ДМСО в составе тримера. В пользу такого отнесения свидетельствует наибольшее удлинение связи S=O, которое, согласно расчетам, приводит к наибольшему возмущению частоты SO-колебания в таком комплексе по сравнению с мономерной молекулой ДМСО ( $1069\text{см}^{-1}$ ). Полоса  $1035\text{см}^{-1}$  относится к колебаниям

S=O связи ДМСО в составе циклического димера. Интенсивная при сильном разбавлении полоса  $1050\text{см}^{-1}$  относится к колебаниям S=O связи ДМСО в составе цепочечного димера. Частота валентного колебания  $\nu(\text{SO})$  ДМСО по расчетам B3LYP/6-31G++(d,p) для молекулы ДМСО составила  $1063\text{см}^{-1}$ , в циклическом димере частота  $\nu(\text{SO})$  ДМСО составила  $1049\text{см}^{-1}$ . В цепочечном димере частота  $\nu(\text{SO})$  ДМСО составила  $1061\text{см}^{-1}$ . Энергия образования комплексов, вычисленная с учетом базисной суперпозиционной ошибки составила: циклического димера – 27 кДж/моль, цепочечного димера – 10 кДж/моль, тримера – 4 кДж/моль.

По полосе валентного колебания  $\nu(\text{SO})$  КР спектра ДМСО рассчитано процентное содержание ассоциатов различных типов относительно общего количества молекул ДМСО в смеси ДМСО-НМ при различной мольной доле ДМСО. По мере уменьшения концентрации ДМСО происходит разрушение самоассоциатов. Цепочечные ассоциаты ДМСО разрушаются быстрее циклических и при мольной доле ДМСО 0.1 практически отсутствуют. В диапазоне 0.3-0.8 мол. долей ДМСО относительное содержание смешанных ассоциатов ДМСО-НМ примерно сравнимо с содержанием самоассоциатов ДМСО.

### 4.3. Ассоциация молекул в смеси ацетон – трихлорметан.

Наиболее отчетливо ассоциация молекул АЦ и ТХМ наблюдается в области валентного колебания  $\nu(\text{CO})$   $1716\text{см}^{-1}$  АЦ и валентного колебания  $\nu(\text{CH})$   $3018\text{см}^{-1}$  ТХМ. Максимум полосы колебания  $\nu(\text{CO})$  при уменьшении мольной доли АЦ в смеси АЦ-ТХМ постепенно смещается в низкочастотную область (от  $1716\text{см}^{-1}$  в чистом АЦ до  $1712\text{см}^{-1}$  при мольной доле АЦ в смеси 0,1). Область валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  ТХМ ( $3019\text{см}^{-1}$ ) в смесях АЦ- $d_6$ -ТХМ представлена



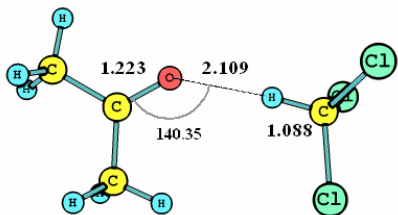
**Рис.13.** Полоса валентного колебания  $\nu(\text{SO})$  ДМСО в нормированном спектре КР ( $\text{см}^{-1}$ ) в бинарных смесях ДМСО-НМ. (C- мольная доля ДМСО)



на рис.14. Дейтерированный ацетон АЦ- d<sub>6</sub> был использован для исключения перекрытия сложной и интенсивной полосы колебания  $\nu(\text{CH})$  АЦ и полосы валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  ТХМ.

В бинарных смесях АЦ-ТХМ образуются димеры посредством водородной связи между атомом кислорода СО-группы АЦ и атомом водорода СН-группы молекулы ТХМ, оптимальная структура, полученная B3LYP/6-31++G(d,p) расчетами, представлена на рис.15. Рассчитанная длина водородной связи O...H-C составила 2.109Å. При образовании водородной связи между молекулами происходит незначительное удлинение С=О связи молекулы АЦ (длина этой связи в молекуле АЦ равна 1.219Å, в димере – 1.223Å). Это приводит к ослаблению силовой постоянной С=О связи в ассоциатах и смещению максимума полосы колебания  $\nu(\text{CO})$  молекул АЦ в составе ассоциатов в низкочастотную область при уменьшении доли АЦ в смеси (рис.16).

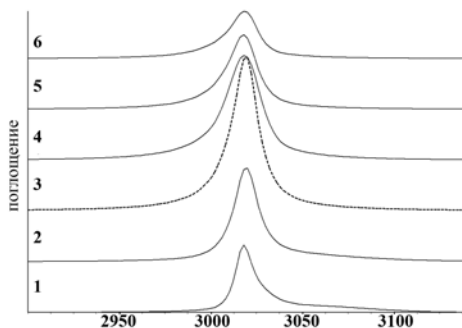
Частота колебания по расчетам (B3LYP)  $\nu(\text{CO})$  АЦ в димере составила 1708см<sup>-1</sup>, для молекулы АЦ – 1720см<sup>-1</sup>, смещение частоты в низкочастотную сторону равно  $\Delta\nu=12\text{см}^{-1}$ . Наблюдаемое в эксперименте меньшее смещение на  $\Delta\nu=4\text{см}^{-1}$  объясняется тем, что чистый АЦ в основном ассоциирован в димеры, при разведении в ССl<sub>4</sub> частота  $\nu(\text{CO})$  свободных молекул АЦ – 1719см<sup>-1</sup>. Таким образом, экспериментальное смещение максимума полосы в низкочастотную сторону составляет  $\Delta\nu=1719\text{ см}^{-1}-1712\text{см}^{-1}=7\text{см}^{-1}$ . Кроме того, надо заметить, что при малых концентрациях АЦ в смеси АЦ-ТХМ наблюдается сложное равновесие



**Рис.15.** Димер АЦ-ТХМ (B3LYP/6-31++G(d,p))

между свободными молекулами АЦ, самоассоциатами АЦ и водородно - связанными димерами АЦ – ТХМ, наблюдаемый же контур представляет собой суммарную огибающую, этим можно объяснить наблюдаемое меньшее смещение полосы колебания  $\nu(\text{CO})$  АЦ по сравнению с расчетом.

*Область валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  ТХМ.*



**Рис.14.** ИК - спектры смеси АЦ-d<sub>6</sub>-ТХМ в области валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  ТХМ (объемная доля ТХМ: 1 -1.0, 2- 0.9, 3- 0.6, 4- 0.3, 5 - 0.2, 6 - 0.1)

Интенсивность полосы  $\nu(\text{CH})$  ТХМ с уменьшением мольной доли ТХМ в смеси до 0,5 растет (рис.14), дальнейшее уменьшение доли ТХМ в смеси сопровождается ослаблением интенсивности указанной полосы. Рост интенсивности полосы можно объяснить образованием комплексов между молекулами ТХМ и АЦ посредством водородной связи, число таких комплексов увеличивается с повышением доли АЦ в смеси. При мольных долях АЦ > 0.5 большинство молекул ТХМ взаимодействуют посредством водородной связи с молекулами АЦ, поэтому дальнейший рост мольной доли АЦ уменьшает долю водородно-связанных и свободных молекул ТХМ и, как результат, интенсивность полосы начинает уменьшаться. Изменение интенсивности этой полосы свидетельствует о том, что доля водородно-связанных комплексов имеет максимум примерно при половинной доле ТХМ. Возрастание интенсивности валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  является самым чувствительным критерием при образовании слабых водородных связей и может быть использовано для количественных расчетов.

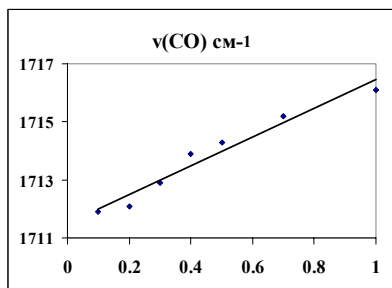
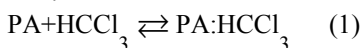


Рис.16. Зависимость положения максимума  $\nu(\text{CO})$  колебания АЦ от мольной доли в смеси АЦ - ТХМ.

Водородную связь образуется в результате взаимодействия между не поделенной парой электронов (РА) атома кислорода молекулы АЦ с молекулой ТХМ:



Константа равновесия такой реакции:

$$K = \frac{[\text{РА}:\text{HCCl}_3]}{[\text{РА}][\text{HCCl}_3]}, \quad (2)$$

где  $[\text{РА}]$  - молярная концентрация свободных молекул АЦ;  $[\text{HCCl}_3]$  - молярная концентрация не связанных водородных связей молекул ТХМ;  $[\text{РА}:\text{HCCl}_3]$  - молярная концентрация водородно-связанных молекул ТХМ.

Молярная концентрация ТХМ в растворе  $C_T$  равна сумме молярных концентраций связанных водородной связью и свободных молекул ТХМ

$$C_T = [\text{РА}:\text{HCCl}_3] + [\text{HCCl}_3] \quad (3)$$

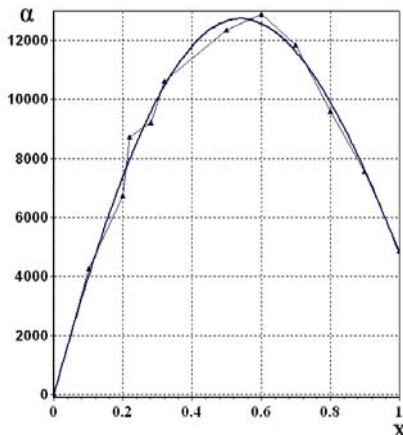


Рис.17. Зависимость  $\alpha$  от объемной доли  $x$  ТХМ: сплошная линия — расчетная кривая, ▲ — экспериментальные значения

Молярная концентрация АЦ  $C_2$

$$aC_2 = [\text{РА:НССl}_3] + [\text{РА}] \quad (4)$$

$a$  – число, которое определяет «эффективность» действия электронной пары одной молекулы кислорода возникающей вследствие стерических затруднений. Решая уравнения 2, 3 и 4 получим молярные концентрации водородно-связанных и свободных молекул ТХМ как функции молярной концентрации ТХМ и АЦ в растворе.

$$[\text{РА:НССl}_3] = (1/2) \left\{ C_1 + aC_2 + 1/K - \left[ (C_1 + aC_2 + 1/K)^2 - 4aC_1C_2 \right]^{1/2} \right\} \quad (5)$$

и

$$[\text{НССl}_3] = C_1 - [\text{РА:НССl}_3] \quad (6)$$

Эмпирические параметры  $K$  и  $a$  неизвестны, но могут быть определены на основе экспериментальных данных. Интегральный коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) СН полосы ТХМ в растворах можно представить как линейную комбинацию интегральных молярных коэффициентов поглощения,  $\epsilon_b$  и  $\epsilon_f$ , для СН полос связанных и свободных молекул ТХМ, соответственно:

$$\alpha = [\text{РА:НССl}_3] \epsilon_b + [\text{НССl}_3] \epsilon_f \quad (7)$$

Интегральный молярный коэффициент поглощения  $\epsilon_f$  свободных молекул ТХМ можно определить, например, при разведении чистого ТХМ дейтерированным ТХМ. Интегральный молярный коэффициент поглощения  $\epsilon_b$  водородно-связанных молекул ТХМ можно определить в растворах, где  $[\text{РА:НССl}_3] \neq 0$  и  $[\text{НССl}_3] = 0$ . Однако водородная связь между АЦ и ТХМ относительно слабая и часть молекул ТХМ остаются свободными даже при малых концентрациях ТХМ. Простая модель, описанная выше, позволяет обойти эту трудность. Подставляя уравнения 5 и 6 в 7, получим:

$$\alpha = (\epsilon_b - \epsilon_f)(1/2) \left\{ C_1 + aC_2 + 1/K - \left[ (C_1 + aC_2 + 1/K)^2 - 4aC_1C_2 \right]^{1/2} \right\} + C_1 \epsilon_f \quad (8)$$

Последнее уравнение (8) может быть переписано через объемные доли ТХМ -  $x$ :

$$\alpha = (\epsilon_b - \epsilon_f)c(1/2) \left\{ \left[ x + a \left( \frac{V_1}{V_2} \right) (1-x) + V_1 / K - \left[ \left( x + a \left( \frac{V_1}{V_2} \right) (1-x) + V_1 / K \right)^2 - 4v_1 a \left( \frac{V_1}{V_2} \right) (1-x) \right]^{1/2} \right] + xc \epsilon_f \right\}, \quad (9)$$

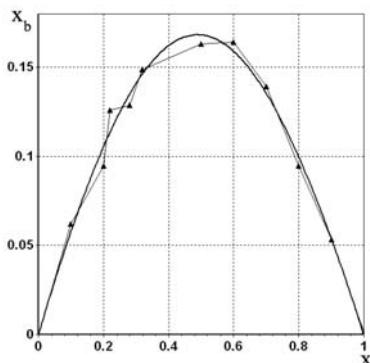
где  $V_1$ - молярный объем чистого ТХМ,  $V_2$ - молярный объем чистого АЦ и  $c$  - молярная концентрация молекул ТХМ в чистом ТХМ ( $c=1/V_1$ ).

Интегральный коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) может быть определен по спектру поглощения. Все параметры этой модели, входящие в уравнение 9 ( $\epsilon_b$ ,  $\epsilon_f$ ,  $K$  и  $a$ ), получены путем аппроксимации экспериментальных данных ( $\alpha$ ) теоретической зависимостью (9) нелинейным методом наименьших квадратов. Инте-

гральный коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) определен по спектрам СН полосы ТХМ в смесях ТХМ - АЦ в области  $2850 - 3150\text{см}^{-1}$ , с использованием соотношения:

$$\alpha = \frac{1}{d} \int D(\nu) d\nu, \quad (10)$$

где  $d$  – толщина кюветы или пленки. Экспериментальная и рассчитанная по уравнению (9) зависимости интегрального коэффициента поглощения СН полосы от объемной доли ТХМ ( $x$ ) представлены на рис. 17.



**Рис.18.** Зависимость объемной доли водородно-связанных молекул ТХМ  $x_b$  от объемной доли ТХМ  $x$  в смеси ТХМ – АЦ.

Результаты обработки экспериментальных данных согласно рассматриваемой модели:

$$\epsilon_b = 0.531 \cdot 10^4 \text{ см/ммоль}$$

$$\epsilon_f = 0.038 \cdot 10^4 \text{ см/ммоль}$$

$$K = 0.2 \text{ л/ммоль и } a = 0.8$$

Относительные объемные доли связанных и свободных молекул ТХМ в зависимости от объемной доли ТХМ вычислены из уравнений 5 и 6 (сплошная линия на рис.18). Экспериментальные значения получены из уравнений 7 и 8 по значениям  $\alpha$  с использованием рассчитанных интегральных молярных коэффициентов поглощения  $\epsilon_b$ ,  $\epsilon_f$  (линия  $\blacktriangle$  - на рис.18)

Энтальпию водородной связи можно оценить по корреляции Иогансена  $-\Delta H = 12.2\sqrt{\Delta\epsilon} = 12.2(\sqrt{\epsilon_b} - \sqrt{\epsilon_f})$ , которая в нашем случае равна:  $-\Delta H = 6.5 \text{ кДж/ммоль}$ . Интегральные молярные коэффициенты берутся в «практических» единицах  $10^4 \text{ см/ммоль}$ .

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Совместным использованием спектроскопических методов и проведением квантово-химических расчетов установлены структурные типы образующихся ассоциатов в средах диполярных апротонных растворителей (диметилсульфоксид, нитрометан, ацетон) и вычислены энергии их образования.
2. Обнаружено, что на процессы самоассоциации молекул в полярных растворителях существенное влияние оказывают водородные связи: в чистых растворителях циклические и цепочечные димеры образуются за счет диполь-дипольного взаимодействия и водородных связей вида С-Н...О.
3. Показано, что в бинарных смесях диметилсульфоксид - трихлорметан реализуются два типа смешанных ассоциатов (димеры и тримеры) посредством водородной связи между атомом кислорода S=O группы диметилсульфок-

- сида и атомом водорода С-Н группы молекулы трихлорметана. Проведена оценка относительного содержания ассоциатов в зависимости от концентрации раствора.
4. Установлено существование смешанных ассоциатов между молекулами диметилсульфоксида и нитрометана, образование которых обусловлено двумя типами водородных связей:
    - образование водородной связи вида  $\text{NO}\dots\text{HC}$  - между атомом кислорода молекулы нитрометана и атомом водорода С-Н группы молекулы диметилсульфоксида приводит к смещению полосы валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  диметилсульфоксида в высокочастотную область;
    - образование водородной связи вида  $\text{SO}\dots\text{HC}$  - между атомом кислорода молекулы диметилсульфоксида и атомом водорода С-Н группы нитрометана приводит к смещению полосы валентного колебания нитрометана  $\nu(\text{CH})$  в низкочастотную область.
  5. Проведен анализ зависимости интегрального коэффициента поглощения полосы валентного колебания  $\nu(\text{CH})$  трихлорметана от концентрации трихлорметана в его смеси с ацетоном. Установлено, что максимальная доля водородно-связанных ассоциатов ацетон - трихлорметан достигает 17% при 50% объемном содержании трихлорметана в смеси. Найдены интегральные молярные коэффициенты поглощения водородно-связанных и свободных молекул трихлорметана, энтальпия образования водородной связи.

### **СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Перельгин И.С., Краузе А.С., Ахмадеева М.Т. (Хатмуллина М.Т.) Динамика молекул нитрометана в ионных растворах по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света // Химическая физика - 1991, Т.10, №12. – С. 1663-1669.
2. Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В., Лазарев В.В., Краузе А.С. Исследование ассоциации молекул в смеси ацетона с трихлорметаном методом ИК-спектроскопии. // Журн. структ. химии. - 2008 -Т. 49, №3. - С. 488-492.
3. Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В., Краузе А.С. Исследование ассоциации молекул в смесях диметилсульфоксида с трихлорметаном методами колебательной спектроскопии и ab initio расчётами. // Журн. структ. химии.. - 2007 -Т. 48, №3.- С. 609-612.
4. Краузе А.С., Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В. Исследование ассоциации молекул в смесях диметилсульфоксид - нитрометан методом спектроскопии комбинационного рассеяния света и ab initio расчётами. // Журн. физ. химии. - 2007 -Т. 81, №8.- С. 1267-1270.
5. Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В., Краузе А.С. Исследование ближнего порядка в бинарных смесях апротонных растворителей методами колебательной спектроскопии. // Ж «Вестник УГАТУ».- 2006. - Т.8, №1(17).- С.142-145.

6. Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В., Краузе А.С. Ассоциация молекул жидкого диметилсульфоксида по данным колебательной спектроскопии. // Баш. хим. журн.-2005.-Т.12.-№3.-С.31-34.
7. Хатмуллина М.Т., Краузе А.С., Михайлов Г.П., Шатохин С.А. Алгоритмы и программы. Программа по анализу сложных колебательных спектров (комбинационное рассеяние и ИК – поглощение) и расчёту корреляционных функций. //Зарегистрирована в ВНИИЦ №50200500711 от 27.05.2005.
8. Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В., Краузе А.С. Исследование ассоциации молекул в бинарных смесях диполярных апротонных растворителей методами колебательной спектроскопии // XI Всероссийская конференция, «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик 2004, Сборник статей, вып. XI, ч. 2, Казань, -2004.-с. 311-313.
9. Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В., Краузе А.С. Исследование ассоциации молекул в смеси диметилсульфоксид-трихлорметан методами колебательной спектроскопии и *ab initio* расчётами. // XII Всероссийская конференция, «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик 2005, Сборник статей, вып. XII, ч.2, Казань, 2005.-С.280-283.
10. Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В., Краузе А.С. Исследование ассоциации молекул нитрометана методом спектроскопии комбинационного рассеяния света и *ab initio* расчетов. //«Структура и динамика молекулярных систем»: Сб. статей. Вып. XIII, Ч.1.-Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. – С.357-360.
11. Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В., Лазарев В.В., Краузе А.С. Исследование ассоциации молекул в смеси ацетона с трихлорметаном методом ИК-спектроскопии и квантовохимическими расчётами. // XIV Всероссийская конференция, «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик 2007, Сб. статей. Ч.2 - 2007. С. 617-622.

ХАТМУЛЛИНА Маргарита Талгатовна

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ  
В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ  
ДИПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ  
МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Специальность 01.04.17- химическая физика,  
в том числе физика горения и взрыва

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Подписано к печати 22.05.2008. Формат 60x84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать плоская. Гарнитура Таймс.  
Усл. печ. л. 1,0. Усл. кр.-отг. 1,0. Уч.-изд. л. 0,9.  
Тираж 100 экз. Заказ № 175.

ГОУ ВПО Уфимский государственный авиационный технический университет  
Центр оперативной полиграфии  
450000, Уфа-центр, ул. К. Маркса, 12