

УДК 539.194 + 543.422

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕНТАХЛОРФЕНОЛА С АКЦЕПТОРАМИ ПРОТОНА

Шейх-Заде М. И.

*ГБОУВО РК «Крымский инженерно-педагогический университет имени Февзи Якубова»,
Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: tosprimea@gmail.ru*

Получены инфракрасные спектры растворов пентахлорфенола в CCl_4 в области валентных колебаний ОН-группы. Установлен интервал концентраций, в котором отсутствует самоассоциация молекул пентахлорфенола. С использованием коэффициента поглощения в максимуме полосы ν_{OH} мономерных молекул пентахлорфенола определены значения константы K образования комплексов с межмолекулярной водородной связью пентахлорфенола с акцепторами протона в интервале температур 22–72 °С. Из температурной зависимости K найдены значения ΔH и ΔS образования этих комплексов.

Ключевые слова: пентахлорфенол, акцепторы протона, водородная связь, термодинамические характеристики, инфракрасные спектры.

ВВЕДЕНИЕ

Инфракрасная (ИК) спектроскопия является одним из распространённых методов изучения водородной связи. Обусловлено это тем, что при образовании водородных связей ИК спектры претерпевают весьма заметные изменения. Используя эти изменения в ИК спектрах, можно определить или оценить энергию водородной связи. При этом в качестве меры энергии водородной связи обычно выбирают общепринятую термохимическую меру энергии водородной связи – изменение энтальпии ΔH реакции образования комплексов с водородной связью [1].

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран пентахлорфенол (ПХФ), протонодонорная способность которого определяется совокупностью нескольких факторов: положительным эффектом сопряжения (+M) и отрицательным индукционным эффектом (-I) атомов хлора, внутримолекулярной водородной связью (ВВС) O–H...Cl, стерическим эффектом из-за наличия в орто-положениях атомов хлора с довольно значительным Ван-дер-ваальсовским (180 пм) [2] радиусом.

Целью данной работы являлось определение термодинамических характеристик образования комплексов с межмолекулярной водородной связью (МВС) ПХФ с акцепторами протона, в качестве которых выбраны представители разных классов органических соединений: ацетонитрил, метилэтилкетон (МЭК), тетрагидрофуран (ТГФ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ИК спектры растворов ПХФ и растворов ПХФ с акцепторами протона в CCl_4 регистрировались на спектрофотометре Spесord 75 IR. Условия регистрации выбирались такими, чтобы свести к минимуму искажающее влияние прибора на спектры. При регистрации спектров использовались термостатируемые кюветы с окнами из CaF_2 . Температура измерялась медь-константановой термопарой. При обработке результатов вводилась поправка на зависимость плотности раствора от температуры. Измерения проводились в интервале концентраций ПХФ 0,002–0,06 моль/л и интервале температур 22–72 °С. В этих интервалах концентраций и температур самоассоциация молекул ПХФ не наблюдается. Толщина слоя раствора выбиралась такой, чтобы свести к минимуму погрешность в определении оптической плотности в максимуме аналитической полосы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ИК спектры в области ν_{OH} растворов ПХФ и ПХФ + ацетонитрил в CCl_4 .

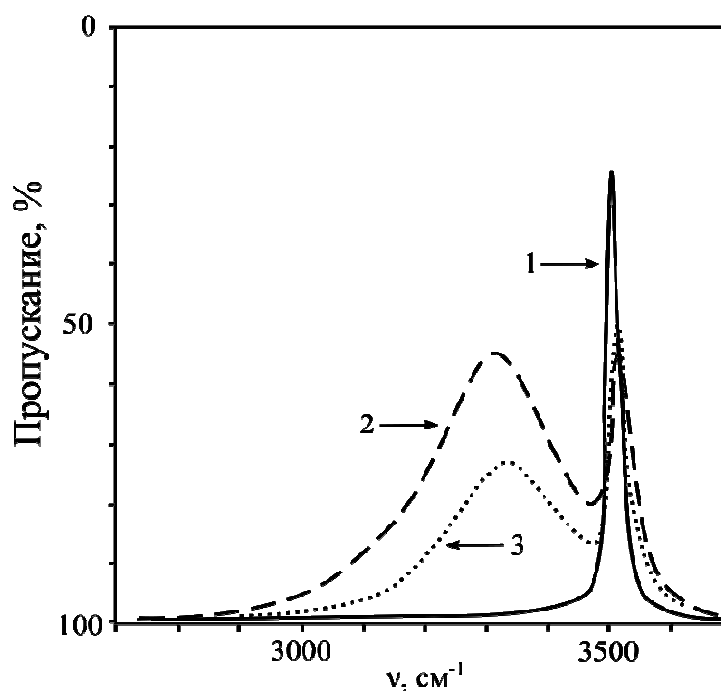


Рис. 1. ИК спектры растворов в CCl_4 : 1 – ПХФ ($2,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л), $t=22^\circ\text{C}$, $d=1$ см. 2,3 – ПХФ ($2,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л) + ацетонитрил (0,693 моль/л), 2 – $t=22^\circ\text{C}$, 3 – $t=72^\circ\text{C}$, $d=1$ см.

Из рис. 1 можно видеть, что в области $\nu_{\text{ОН}}$ наблюдается одиночная полоса с частотой в максимуме 3525 см^{-1} и полушириной 22 см^{-1} . Смещение этой полосы в низкочастотную область по сравнению с полосой $\nu_{\text{ОН}}$ 3610 см^{-1} [3] незамещённого фенола (раствор CCl_4) объясняется наличием в ПХФ ВВС $\text{O}-\text{H}\dots\text{Cl}$, а также +М и –I эффектами атомов хлора. На такое смещение полосы $\nu_{\text{ОН}}$ более существенное влияние оказывает ВВС, чем +М и –I эффекты атомов хлора. Этот вывод следует из рассмотрения частоты $\nu_{\text{ОН}}$ фенола и, например, 4-Cl- и 2-Cl-фенолов, для которых значения $\nu_{\text{ОН}}$ (раствор в CCl_4) равны 3607 и 3546 см^{-1} [4] соответственно. Видно, что в 2-Cl-феноле, в котором имеется ВВС, снижение частоты $\nu_{\text{ОН}}$ по сравнению с фенолом составляет 104 см^{-1} , а в 4-Cl-феноле составляет 3 см^{-1} , хотя и в том, и в другом случаях действуют +М и –I эффекты атома хлора. Конечно, влияние электронных эффектов атома хлора из *орто*- и *пара*-положений количественно различны, но это различие не столь существенно по сравнению с влиянием ВВС.

Так как полоса $\nu_{\text{ОН}}$ 3525 см^{-1} ПХФ является одиночной и расположена в области высокой прозрачности CCl_4 , то эта полоса выбрана в данной работе для аналитических целей. Обозначим эту полосу $\nu_{\text{ВОН}}$, так как она соответствует мономерным молекулам ПХФ с ВВС.

Повышение температуры раствора ПХФ в CCl_4 до 72°C не приводит к появлению в ИК спектре полосы транс-формы ПХФ. Это указывает на то, что в рабочем интервале температур ВВС в ПХФ не разрывается. При повышении температуры раствора оптическая плотность в максимуме полосы $\nu_{\text{ВОН}}$ уменьшается, а полуширина $\Delta\nu_{1/2}$ полосы остаётся неизменной. Поэтому уменьшение оптической плотности в максимуме этой полосы следует отнести за счёт температурной зависимости коэффициента поглощения ϵ в максимуме полосы $\nu_{\text{ВОН}}$.

При введении в раствор ПХФ в CCl_4 акцептора протона, в ИК спектре в области $\nu_{\text{ОН}}$ появляется новая широкая полоса, смещённая в низкочастотную область по сравнению с полосой $\nu_{\text{ВОН}}$. Это показано на рис. 1 на примере системы ПХФ + ацетонитрил. Как при разбавлении раствора, так и при повышении его температуры, интенсивность низкочастотной полосы уменьшается, а интенсивность полосы $\nu_{\text{ВОН}}$ увеличивается. Это указывает на то, что низкочастотная полоса соответствует молекулам ПХФ, участвующим в МВС. Обозначим эту полосу $\nu_{\text{МОН}}$. Температурная зависимость полос $\nu_{\text{МОН}}$ и $\nu_{\text{ВОН}}$ показывает, что для ПХФ состояния с МВС с использованными акцепторами протона энергетически выгоднее состояния с ВВС.

Таким образом, при наличии в растворе акцептора протона, имеет место равновесие



Константа равновесия K реакции (1) определялась из выражения:

$$K = \frac{C_0^a - C^a}{C^a (C_0^b - C_0^a + C^a)} \quad (2)$$

где C^a – концентрация свободных молекул ПХВ с ВВС, C_0^a , C_0^b – исходные концентрации ПХФ и акцептора протона соответственно. Как видно из (2), для определения значения K достаточно измерить значение C^a . Измерения C^a проводились с использованием ϵ полосы ν_{OH} с учётом температурной зависимости ϵ . При приготовлении растворов всегда соблюдалось условие $C_0^b > C_0^a$, которое позволяет свести к минимуму относительную ошибку определения K [5]. Найденные значения K при температуре 22°C реакции (1) ПХВ с акцепторами протона приведены в табл. 1.

Таблица 1
Значения K при 22 °С, $-\Delta H$ и $-\Delta S$ образования МВС ПХФ с акцепторами протона.

Аццептор	K, л/моль	$-\Delta H$, ккал/моль	$-\Delta S$, кал/(моль·град)
CH ₃ CN	3,5	3,3	8,7
МЭК	6,2	4,4	11,3
ТГФ	11,0	5,3	13,2

Значения ΔH и ΔS определялись из уравнения Вант-Гоффа, которое приводилось к виду:

$$K = A \cdot \exp(B \cdot x), \quad (3)$$

где: $A = \exp(\Delta S/R), B = -\Delta H/R, \quad (4)$

$x=1/T$, R – универсальная газовая постоянная. Определив значения параметров A и B , из выражений (4) можно найти значения ΔH и ΔS .

Оптимальные значения параметров A и B определялись как в [6] линеаризацией функции (3) путём разложения её в ряд Тейлора и последующего применения интерационного процесса. В качестве начального приближения были использованы значения A и B , полученные из графиков зависимости $\ln K$ от $1/T$. Полученные таким способом значения ΔH и ΔS приведены в табл. 1.

Если, как это указывалось выше, в качестве меры энергии МВС использовать значение $-\Delta H$, то из табл. 1 можно видеть, что энергия МВС ПХВ с использованными акцепторами протона увеличивается в ряду ацетонитрил <МЭК<ТГФ. Это означает, что в этом ряду возрастает протоноакцепторная способность. Дополнительное подтверждение вывода о возрастании протоноакцепторной способности в рассмотренном ряду акцепторов протона можно получить из величины низкочастотного сдвига $\Delta\nu_{\text{OH}}$ полосы ν_{OH} ПХФ при образовании комплексов с МВС. Величина $\Delta\nu_{\text{OH}}$ часто используется для оценки прочности МВС [1, 7]. Для комплексов ПХФ с ацетонитрилом, МЭК, ТГФ значения $\Delta\nu_{\text{OH}}$ составляют 200, 215, 380 см⁻¹ соответственно, что подтверждает сделанный выше вывод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены термодинамические характеристики образования комплексов с межмолекулярной водородной связью пентахлорфенола с ацетонитрилом, метилэтилкетон, тетрагидрофураном.
2. Показано, что протоноакцепторная способность увеличивается в ряду ацетонитрил, метилэтилкетон, тетрагидрофуран.

Список литературы

1. Иогансен А. В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородных связей. В кн.: Водородная связь / Под ред. Н. Д. Соколова – М.: Наука, 1981. – С. 112–155.
2. Эткинс П. Физическая химия : В 2 т. / П. Эткинс. – М.: Мир, 1980. – Т. 2. – С. 268.
3. Spencer J. N. Influence of solvation on thermodynamic properties of H-bonding systems / J. N. Spencer, R. S. Harner, C. D. Penturelli // J. Phys. Chem. – 1975. – Vol. 79, № 23. – P. 2488.
4. Салимов М. А. Расчёт некоторых молекулярных констант у производных фенола / М. А. Салимов, Н. П. Курносова // Научные труды Московского лесотехнического института. – 1974. – Вып. 64. – С. 197–202.
5. Валиев Э. В. О минимизации относительной погрешности спектрофотометрического определения константы равновесия образования комплексов с водородной связью / Э. В. Валиев, М. И. Шейх-Заде // Учёные записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Сер. Биология, химия. – 2012. – т. 25(64), № 2. – С. 224–227.
6. Шейх-Заде М. И. Определение термодинамических характеристик образования комплексов фенилантралиновая кислота-тетрагидрофуран по ИК спектрам поглощения / М. И. Шейх-Заде // Учёные записки Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2018. – Т. 4(70), № 3. – С. 242–246.
7. Луцкий А. Е. Сдвиг частоты $\Delta\nu(\text{X-H})$ как мера прочности комплексов с водородной связью / А. Е. Луцкий // Ж. структ. хим. – 1972. – Т. 13, № 3. – С. 534–536.

**SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF THE THERMODYNAMIC
CHARACTERISTICS OF THE FORMATION OF PENTACHLOROPHENOL
COMPLEXES WITH PROTON ACCEPTORS**

Sheikh-Zade M.-I.

*Fevzi Yakubov Crimean Engineering and Pedagogical University, Simferopol, Crimea,
Russian Federation
E-mail: tospcrimea@gmail.com*

Infrared spectra of pentachlorophenol solutions in CCl_4 in the valence vibrations range of the OH-group were obtained. It is shown that the band with a frequency at a maximum of 3525 cm^{-1} refers to the valence vibration of the OH-group involved in intramolecular hydrogen bond O–H...Cl. When a solution of pentachlorophenol is heated to a temperature of 72°C , which is the upper limit of the working temperature range, the intramolecular hydrogen bond in the pentachlorophenol molecules does not break. The

concentration interval in which there is no selfassociation of pentachlorophenol molecules has been established.

In the presence of proton acceptor B in the solution, equilibrium $C_6Cl_5OH + B \leftrightarrow C_6Cl_5OH \dots B$ takes place. The equilibrium constant K of this reaction was determined using the absorption coefficient ε at the maximum of the band 3525 cm^{-1} , taking into account the temperature dependence of ε and the density of the solution.

The values of ΔH and ΔS in the formation of complexes with intermolecular hydrogen bond were determined from the Van't-Hoff equation, which was reduced the form:

$$K = A \cdot \exp(B \cdot x), \quad (1)$$

were: $A = \exp(\Delta S/R)$, $B = -\Delta H/R$, $x = 1/T$. The optimal values of the parameters A and B were determined by multiplying the function (1) into a Taylor series with the subsequent application of the iteration procedure.

It was shown that the proton acceptor capacity of the used proton acceptors increases in the series acetonitrile, methylethylketone, tetrahydrofuran.

Keywords: pentachlorophenol, proton acceptors, hydrogen bond, thermodynamic characteristics, infrared spectra.

References

1. Iogansen A. V. *Infrared spectroscopy and spectroscopic determination of hydrogen bonds energy, Hydrogen bond*, edited by Sokolov N.D., p. 112 (Nauka, Moscow, 1981). (in Russ).
2. Atkins P. *Physical chemistry*, 2 vols., **2**, p. 268 (Mir. Moscow, 1980). (in Russ).
3. Spencer J. N., Harner R. S., Penturelli C. D., Influence of solvation on thermodynamic properties of H-bonding systems, *J. Phys. Chem.*, **79**(23), 2488 (1975).
4. Salimov M. A., Kurnosova N. P., Calculation of some molecular constants in phenol derivatives, *Scientific works of the Moscow Forestry Institute*, **64**, 197 (1974). (in Russ).
5. Valiev E. V., Sheikh-Zade M. I., The minimization of the relative error of the spectrophotometric determination of the equilibrium constant of formation of complexes with a hydrogen bond, *Scientific Notes of V. I. Vernadsky Tavrida National University. Ser. Biology, Chemistry*, **25**(2), 224 (2012). (in Russ).
6. Sheikh-Zade M. I. Determination of the thermodynamic characteristics of the formation of phenylanthranilic acid-tetrahydrofuran complexes by IR absorption spectra, *Scientific Notes of V. I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, **4**(3), 242 (2018). (in Russ).
7. Luczkij A. E. Frequency shifts $\Delta\nu(X-H)$ as a measure of the strength of hydrogen-bonded complexes, *Zhurn. Struct. Chem.*, **13**(3), 534 (1972). (in Russ).