

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛЫ ХЛОРОФОРМА

В. Е. Борисенко и Д. Н. Щепкин

В рамках валентно-силового поля произведен расчет частот и нормированных форм нормальных колебаний молекул CHCl_3 и CDCl_3 в нейтральном растворителе. Показано, что при переходе к активным растворителям форма нормальных колебаний исследуемых полос поглощения практически не меняется. По ИК спектрам поглощения при использовании валентно-оптической схемы расчета вычислены электрооптические параметры CHCl_3 и CDCl_3 . Установлено, что во всех используемых растворителях, кроме бензола, значения электрооптических параметров $\mu_{\text{CH(D)}}$, $\mu_{\text{C-Cl}}$ и $\frac{\partial \mu}{\partial r_{\text{C-Cl}}}$

меняются мало, тогда как значения $\frac{\partial \mu}{\partial r_{\text{CH(D)}}}$ возрастают с увеличением протон-акцепторной способности растворителя. Увеличение параметра $\mu_{\text{CH(D)}}$ и увеличение интенсивности основного тона деформационного колебания C—H в бензоле могут быть объяснены спецификой водородной связи хлороформ—бензол.

Одним из методов изучения водородной связи (H-связи) является изучение ее влияния на электрооптические параметры взаимодействующих молекул. Начало систематического исследования влияния акцептора протона на производную дипольного момента по межъядерному расстоянию групп X—H положено работами Чулановского и Хайкина [1-3].

В предлагаемой работе ставилась задача исследовать влияние H-связи не только на производную дипольного момента связи X—H, но и на другие электрооптические параметры молекулы. Объектами для исследования нами выбраны хлороформ и *d*-хлороформ.

Образование H-связи хлороформом в большинстве случаев не сопровождается заметным уменьшением частоты валентного колебания C—H (D) (ν_1). В то же время интегральная интенсивность полосы поглощения колебания ν_1 резко возрастает. В работах [4-9] было показано, что при образовании H-связи интегральная интенсивность полосы поглощения деформационного колебания C—H (ν_4) несколько уменьшается. В предложенной Хаггинсом и Пиментелом [5] модели H-связи такое изменение интегральной интенсивности объясняется поляризацией свободной пары электронов основания, что приводит к появлению индуцированного дипольного момента. Эта модель описывает изменение производной дипольного момента по естественной координате (межъядерному расстоянию или углу), в то время как из экспериментальных данных непосредственно определяется производная по нормальной координате Q .

Если валентные колебания групп N—H и O—H, рассмотренные в [2, 3, 10], достаточно характеристичны по интенсивности, то в интегральную интенсивность полос поглощения колебаний ν_1 и особенно ν_4 молекул хлороформа значительный вклад могут дать дипольный момент связи C—Cl и его производная по межъядерному расстоянию.

В настоящей работе были измерены частоты и интегральные интенсивности полос поглощения колебаний ν_1 , ν_4 , ν_5 (C—Cl колебание симмет-

рии E) молекул CHCl_3 и CDCl_3 в ряде нейтральных и электронодонорных растворителей. Полученные данные использованы для расчета электрооптических параметров молекул хлороформа и изучения их изменения при образовании Н-связи.

Эксперимент

Экспериментальные данные по частотам и интегральным интенсивностям полос поглощения молекул CHCl_3 и CDCl_3 приведены в табл. 1 и 2. Табл. 1 содержит результаты исследования колебаний ν_4 и ν_5 в пяти нейтральных и электронодонорных растворителях. В табл. 2 представлены

Таблица 1

Частоты (в ед. см^{-1}) и интегральные интенсивности A^* (в ед. $10^8 \text{ см}^2/\text{молек. сек.}$) полос поглощения колебаний ν_4 и ν_5 симметрии E молекул CHCl_3 и CDCl_3 в растворах

Растворители	CHCl_3				CDCl_3			
	ν_5	A^*	ν_4	A^*	ν_5	A^*	ν_4	A^*
Газ	773	—	1220	—	748	—	912	—
Гептан	761	86.4	1215	11.6	736	65.0	908	33.8
CCl_4	—	—	1215	10.9	—	—	908	32.1
Бензол	758	81.4	1219	14.0	733	57.3	908	32.5
Ацетонитрил . . .	758	88.7	1233	11.3	735	68.5	918	—
Триэтиламин . . .	754	92.2	1260	—	734	71.4	936	32.8

данные по частотам и интегральным интенсивностям основного тона и первого обертона валентного колебания ν_1 молекул CHCl_3 и CDCl_3 в десяти различных растворителях.

ИК спектры в области $700-1300 \text{ см}^{-1}$ получены на приборе UR-20, в области $2000-6000 \text{ см}^{-1}$ — на приборе с дифракционной решеткой 200 штр./мм [11]. Спектральная ширина щели всегда была меньше 0.2 полуширины исследуемой полосы, что позволяло не вносить поправки на конечную ширину щели при определении интегральной интенсивности полос поглощения. Толщины кювет до 100 мкм промерялись интерферометрически. При изучении полос поглощения молекул CHCl_3 и CDCl_3

Таблица 2

Частоты (в ед. см^{-1}), интегральные интенсивности A^* (в ед. $10^8 \text{ см}^2/\text{молек. сек.}$) полос поглощения основного тона (ν_{01}) и первого обертона (ν_{02}) валентного колебания С—Н(D) молекул CHCl_3 и CDCl_3 в растворах ($\%e$ — величина, характеризующая ангармоничность)

Растворители	CHCl_3					CDCl_3				
	ν_{01}	A^*	ν_{02}	A^*	$\%e$	ν_{01}	A^*	ν_{02}	A^*	$\%e$
CCl_4	3021	1.63	5907	0.47	0.0208	2254	0.54	4434	0.16	0.0154
Бензол	—	—	—	—	—	2249	2.75	4428	0.13	0.0151
Дибутыловый эфир	3005	17.7	5908	0.16	0.0163	2242	10.9	—	—	—
Диоксан	3011	18.1	—	—	—	2248	8.9	—	—	—
Ацетонитрил . . .	3022	12.9	5925	0.25	0.0191	—	—	—	—	—
Бензонитрил . . .	3021	11.1	5915	0.27	0.0200	2253	5.25	4442	0.04	0.0138
Пиридин	2968	35.3	5895	0.10	0.0068	—	—	—	—	—
Циклогексанон . .	3015	18.5	5916	0.16	0.0182	2249	7.1	—	—	—
Метилэтилкетон	3021	17.3	—	—	—	2252	10.3	—	—	—
Триэтиламин . . .	2906	—	—	—	—	2176	28.4	—	—	—

в растворах кювета сравнения заполнялась раствором CDCl_3 (CHCl_3) той же концентрации.

В растворах хлороформ-электронодонорный растворитель присутствуют как мономерные, так и связанные с растворителем молекулы. Доля связанных молекул определялась по полосам поглощения деформационного колебания $\text{C}-\text{H}$ (D); полученные данные приведены в табл. 3. Интегральные интенсивности полос поглощения, приведенные в табл. 1 и 2, получены с учетом неполной ассоциации и с учетом искажения поля световой волны [12]

Таблица 3

Константа равновесия K
(в ед. л/моль) и доля (β)
ассоциированных с растворителем
молекул при концентрации
хлороформа в растворе 1 моль/л

Растворители	K	β
Дибутиловый эфир . . .	0.56	0.72
Диоксан . . .	> 1.90	> 0.95
Ацетонитрил . . .	> 1.05	> 0.95
Бензонитрил . . .	0.60	0.83
Пиридин . . .	0.63	0.87
Циклогексанон . . .	> 2.20	> 0.95
Метилэтилкетон	> 2.60	> 0.95
Триэтиламин	0.69	0.80

$$A^* = A_{\text{эсп.}} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2}$$

Все измерения проводились не менее пяти раз, концентрации составлялись взвешиванием, разброс значений интегральной интенсивности не превышал 5–7%. Погрешность в определении положения максимума полосы поглощения в области 2000–6000 см^{-1} составляла 1–3 см^{-1} , в области 700–1300 см^{-1} — 1 см^{-1} .

Расчет электрооптических параметров

Решение прямой колебательной задачи проводилось на ЭВМ на основе силового поля, приведенного в [13] и уточненного в процессе расчета до наилучшего совпадения экспериментальных фундаментальных частот молекул CHCl_3 и CDCl_3 с расчетными.

Решение задачи является неоднозначным, и данному набору частот соответствует ряд совокупностей силовых постоянных, причем значения недиагональных членов матрицы F могут отличаться в несколько раз, диагональных — на 20–30%. Однако форма большинства нормальных колебаний при столь значительном изменении силового поля меняется незначительно. Исключение составляют самые низкочастотные колебания молекул хлороформа ν_3 и ν_6 с частотами 260 и 360 см^{-1} , поэтому они не привлекались к расчету электрооптических параметров. В работе [14] были рассчитаны изменения силового поля молекул хлороформа при образовании H -связи с триэтиламином. Из анализа результатов расчета следует, что силовые постоянные при этом меняются незначительно. Наибольшие изменения (около 7%) из диагональных членов претерпевает силовая постоянная $\text{C}-\text{H}$ -связи. При образовании более слабых связей (нитрилы, кетоны, эфиры) мало меняется и эта постоянная.

Малая чувствительность формы нормальных колебаний к вариации силовых постоянных и слабая чувствительность последних к образованию H -связи позволили решать электрооптическую задачу для молекул хлороформа в нейтральном и активных растворителях с неизменной формой колебаний.

В табл. 4 приведены коэффициенты нормированных форм колебаний молекул CHCl_3 и CDCl_3 , используемые нами для расчетов электрооптических параметров. Из табл. 4 видно, что колебания ν_1 и ν_4 молекулы CHCl_3 довольно характеристичны по форме, в то время как эти же колебания для молекулы CDCl_3 в большей мере зависят от изменения длин связей $\text{C}-\text{Cl}$ (q_2) и углов $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ (γ).

Расчет электрооптических параметров молекул хлороформа проводился в нулевом приближении валентно-оптической схемы. Были рассчи-

Таблица 4

Частоты (в ед. см⁻¹) и нормированные коэффициенты формы нормальных колебаний ν_1, ν_4, ν_5 молекул CHCl_3 и CDCl_3 , используемые для решения электрооптической задачи

Молекула	Тип симметрии	Частоты		Нормированные коэффициенты формы колебаний		
		эксперимент	расчет	q_1	q_2	γ
CHCl_3	A, ν_1	3021	3021	1.044	-0.054	0.089
CDCl_3	A, ν_1	2254	2254	0.776	-0.076	0.123
				q_2	γ	δ
CHCl_3	E, ν_4	1215	1215.5	0.070	0.041	1.183
CHCl_3	E, ν_5	761	758.5	0.382	0.277	-0.541
CDCl_3	E, ν_4	908	911.5	0.176	0.115	0.681
CDCl_3	E, ν_5	736	738.5	0.346	0.256	0.705

таны 4 параметра: дипольные моменты связей C—H (D) и C—Cl и их производные по междядерному расстоянию. Для определения $\mu_{\text{CH(D)}}$, μ_{CCl} , $\frac{\partial \mu}{\partial r}_{\text{CCl}}$ свободных молекул хлороформа в нейтральном растворителе использовались интегральные интенсивности полос поглощения колебаний ν_4 и ν_5 симметрии E, а также дипольный момент молекулы хлороформа в CCl_4 , равный 1.2 дебая [15]. Дипольные моменты на связях C—H и C—Cl считались одинаково направленными, угол H—C—Cl (δ) принимался равным 108°31' [16].

Большое количество работ, посвященных изучению электрооптических параметров свободных молекул галогензамещенных метана в жидкости и газе [16–20], дает разнообразие и порой противоречивые их значения для молекул хлороформа. Эти противоречия касаются, в частности, как направления дипольных моментов по связям (однако направлены и противоположнонаправлены), так и относительных значений по величине (дипольный момент связи C—H больше или меньше дипольного момента связи C—Cl). Дипольные моменты по связям C—H и C—Cl определялись, исходя из электроотрицательности атомов [17–18], а также по ИК спектрам с использованием валентно-оптической схемы расчета [16, 19, 20]. Наиболее полной работой, охватывающей большое число галогензамещенных метана, из опубликованных в последнее время является работа [19]. Однако непосредственный расчет электрооптических параметров молекул типа CHNa_3 авторами [19] не проводился. Выбор знаков производных по нормальным координатам и в связи с этим соотношение знаков величин $\mu_{\text{CH(D)}}$, μ_{CCl} , $\frac{\partial \mu}{\partial r}_{\text{CCl}}$ в работе [16] достаточно аргументированы и используются нами в данной работе. При расчетах электрооптических параметров молекул хлороформа в комплексах предполагалось, что дипольный момент связи C—Cl не меняется при образовании H-связи. Величина μ_{CCl} была принята равной среднему значению μ_{CCl} для легкого и тяжелого хлороформа. Найденные величины приведены в табл. 5.

Производная $\frac{\partial \mu}{\partial r}_{\text{CH(D)}}$ рассчитывалась по интегральной интенсивности полосы поглощения валентного колебания C—H (D) с привлечением параметров μ_{CCl} и $\frac{\partial \mu}{\partial r}_{\text{CCl}}$ найденных из расчета по интегральным интенсивностям полос поглощения дважды вырожденных колебаний. В приведенных в табл. 6 значениях $\frac{\partial \mu}{\partial r}_{\text{CH(D)}}$ учитывалась и ангармоничность колебаний C—H(D). Учет ангармоничности может быть осуществлен

Таблица 5

Значения электрооптических параметров μ_{CCl} , $\mu_{\text{CH(D)}}$, μ_0 (в ед. D) и $\frac{\partial \mu}{\partial r_{\text{CCl}}}$ (в ед. $\frac{D}{\text{Å}}$) молекул CHCl_3 и CDCl_3 в различных растворителях

Растворители	CHCl_3					CDCl_3				
	$\frac{\partial \mu}{\partial r_{\text{CCl}}}$	μ_{CCl}	$\mu_{\text{CH(D)}}$	μ_0 , расчет	μ_0 , эксперимент	$\frac{\partial \mu}{\partial r_{\text{CCl}}}$	μ_{CCl}	$\mu_{\text{CH(D)}}$	μ_0 , расчет	μ_0 , эксперимент
Газ	—	—	—	—	1.12	—	—	—	—	1.12
Гептан	-4.30	0.98	0.27	1.23	1.20	-4.36	0.92	0.33	1.23	1.20
CCl_4	—	—	—	—	1.20	—	—	—	—	1.20
Бензол	-4.26	0.95	0.33	1.26	1.27	-4.20	0.95	0.36	1.29	1.27
Ацетонитрил	-4.36	0.95	0.26	1.19	—	-4.38	0.95	0.29	1.22	—
Триэтиламин	-4.43	0.95	0.25	1.19	—	-4.46	0.95	0.28	1.22	—

по модели осциллятора Морзе, естественным образом учитывающим ангармоничность и дающим в первом приближении для $\partial \mu / \partial r$ выражение [21]

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} = \sqrt{2} (1 - 2x_e) (1 - 3x_e)^{1/2} \alpha^{1/2} R_{01} - 8 (1 - 3x_e) [(1 - 5x_e) (1 - 2x_e)]^{1/2} \alpha^{1/2} R_{02},$$

где $\alpha = \frac{\omega_e m_0}{n}$, $x_e = \frac{2\nu_{01} - \nu_{02}}{2(3\nu_{01} - \nu_{02})}$ — величина, учитывающая ангармоничность; R_{01} и R_{02} — матричные элементы, определяемые из интенсивностей основного тона и первого обертона валентных колебаний C—H(D); поправка на ангармоничность составляла около 4%.

Таблица 6

Значение производной $\frac{\partial \mu}{\partial r_{\text{CH(D)}}}$ (в ед. $\frac{D}{\text{Å}}$) молекул CHCl_3 и CDCl_3 в различных растворителях

Растворители	CHCl_3	CDCl_3	Растворители	CHCl_3	CDCl_3
	$\frac{\partial \mu}{\partial r_{\text{CH}}}$	$\frac{\partial \mu}{\partial r_{\text{CD}}}$		$\frac{\partial \mu}{\partial r_{\text{CH}}}$	$\frac{\partial \mu}{\partial r_{\text{CD}}}$
CCl_4	0.34	0.26	Бензонитрил	0.72	0.66
Бензол	—	0.50	Пиридин	1.26	—
Дибутыловый эфир	0.89	0.92	Циклогексанон	0.88	0.73
Диоксан	0.86	0.84	Метилэтилкетон	0.84	0.89
Ацетонитрил	0.76	—	Триэтиламин	—	1.50

Обсуждение результатов

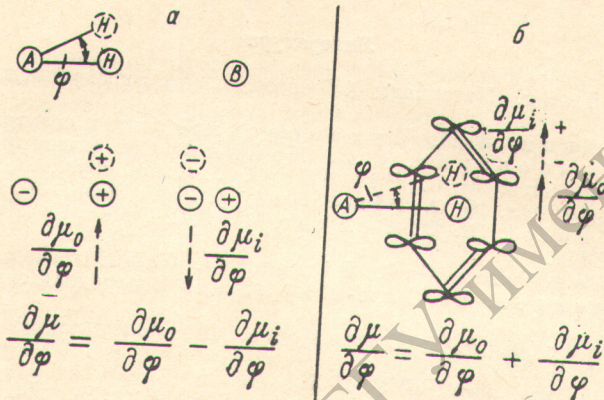
Из данных табл. 1 следует, что интенсивность полосы поглощения колебания ν_4 для молекул тяжелого хлороформа примерно в три раза больше, чем для легкого. Если судить по форме нормальных колебаний (табл. 4), то это колебание довольно характеристично. Однако большая величина производной $\partial \mu / \partial r_{\text{CCl}}$ приводит к тому, что ее вклад в производную по нормальной координате $\partial \mu / \partial Q_4$ для колебания ν_4 составляет ~50% для легкого и возрастает до 80% для тяжелого хлороформа. Таким образом, интегральная интенсивность полосы поглощения колебания ν_4 в значительной мере определяется не величиной дипольного момента связи C—H(D), а параметром $\partial \mu / \partial r_{\text{CCl}}$ связи C—Cl.

Производная дипольного момента по нормальной координате для колебания ν_1 свободной молекулы CHCl_3 в жидкости может быть записана в следующем виде:

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q_1} = (0.305 - 0.140 + 0.130) \left[\frac{D}{\text{Å}} \right].$$

Первый член обусловлен $\partial \mu / \partial r_{\text{CH}}$, второй — $\partial \mu / \partial r_{\text{CCl}}$, третий — μ_{CCl} . Следовательно, и для валентного колебания С—Н учет формы нормального колебания оказывается существенным. Правда, в этом случае члены, содержащие $\partial \mu / \partial r_{\text{CCl}}$ и μ_{CCl} , компенсируют друг друга и $\partial \mu / \partial Q_1$ примерно равна $\partial \mu / \partial r_{\text{CH}}$.

Электрооптические параметры, полученные из интегральных интенсивностей полос поглощения молекул CHCl_3 и CDCl_3 , находятся в разум-



Модель деформационного колебания в случае линейного комплекса хлороформ—донор электронов (а) и комплекса хлороформ—бензол (б).

ном согласии между собой. Но, поскольку колебания молекул CHCl_3 более характерны, чем колебания молекул CDCl_3 , мы считаем более надежными результаты расчета параметров μ_{CH} и $\partial \mu / \partial r_{\text{CH}}$ по легкому хлороформу.

Величина параметра μ_{CH} меняется мало, в то время как $\partial \mu / \partial r_{\text{CH(D)}}$ увеличивается значительно. По-видимому, производная дипольного момента более чувствительна к межмолекулярному взаимодействию, чем дипольный момент связи. Поскольку $\partial \mu / \partial r_{\text{CCl}}$ практически постоянна, можно ожидать, что и μ_{CCl} не изменится при образовании Н-связи. Это оправдывает сделанное при решении электрооптической задачи предположение о постоянстве дипольного момента связи С—Сl.

Дипольный момент связи С—Н(D) несколько уменьшается при образовании Н-связи, однако эти изменения лежат на пределе точности эксперимента и расчета. Противоположное поведение дипольного момента связи С—Н молекул хлороформа в бензоле обусловлено, по всей вероятности, спецификой Н-связи хлороформ—бензол. Наиболее вероятная конфигурация комплекса хлороформ—бензол показана на рисунке, б. При таком взаимодействии электронные оболочки молекул могут перекрываться и отрицательный заряд в области локализации атома С несколько возрастет. Это приведет к небольшому увеличению дипольного момента связи С—Н (D). Средний расчетный и измеренный [15] дипольные моменты для молекул хлороформа в бензоле совпадают.

Рисунок поясняет и ожидаемое уменьшение интегральной интенсивности деформационного колебания С—Н в случае линейной связи хло-

роформ—донор электронов и увеличение интегральной интенсивности в случае комплекса хлороформ—бензол. На основном тоне деформационного колебания C—D этот эффект не наблюдается вследствие большей нехарактеристичности колебания C—D. Из рисунка видно, что в первом случае производные $\partial\mu_0/\partial\varphi$ и $\partial\mu_1/\partial\varphi$ имеют противоположный знак, во втором — одинаковый.

Таким образом, при H-связи молекул хлороформа с электронодонорными растворителями значительные изменения претерпевает производная $\partial\mu/\partial r_{\text{CH(D)}}$ -связи, активно участвующей в межмолекулярном взаимодействии. Остальные электрооптические параметры меняются незначительно. Можно лишь отметить слабое уменьшение дипольного момента связи C—H(D).

Авторы благодарны Д. С. Быстрову за любезно предоставленную программу для решения прямой колебательной задачи на ЭВМ.

Литература

- [1] С. Я. Хайкин. Материалы XV совещ. по спектроскопии, т. 3, 152, Минск, 1963.
- [2] С. Я. Хайкин, В. М. Чулановский. Опт. и спектр., 20, 234, 1966.
- [3] В. М. Чулановский, С. Я. Хайкин. Опт. и спектр., 23, 709, 1967.
- [4] С. М. Huggins, G. C. Pimentel. J. Chem. Phys., 23, 896, 1955.
- [5] С. М. Huggins, G. C. Pimentel. J. Phys. Chem., 60, 1615, 1956.
- [6] M. Van Thiel, E. D. Becker, G. C. Pimentel. J. Chem. Phys., 27, 486, 1957.
- [7] W. E. Thompson, G. C. Pimentel. Z. Elektrochem., 64, 748, 1960.
- [8] Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. Изд. «Мир», М., 1964.
- [9] Г. С. Денисов, А. Е. Семенова. Сб. «Молекулярная спектроскопия». Изд. ЛГУ, 1960.
- [10] Ли Хоа. Канд. дисс., ЛГУ, 1969.
- [11] В. А. Боргест, Д. Н. Щепкин. ПТЭ, № 2, 173, 1962.
- [12] Н. Г. Бахшчев, О. П. Гирин, В. С. Либов. Опт. и спектр., 14, 757, 1968.
- [13] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, ч. 1. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
- [14] J. Devaure, G. Turrell, P. V. Huong, J. Lascombe. J. Chim. Phys., 65, 1064, 1968.
- [15] О. А. Осипов, В. И. Минкин. Справочник по дипольным моментам. М., 1965.
- [16] M. M. Denariez, A. Lesuyer. J. Chim. Phys., 60, 421, 1963.
- [17] В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов. Дипольные моменты в органической химии. Изд. «Химия», 1968.
- [18] Г. В. Быков. ЖФХ, 33, 422, 1959.
- [19] В. М. Мохнаткин, П. М. Свердлов. Ж. прикл. спектр., 10, 276, 1969.
- [20] Л. А. Грибов, В. И. Смирнов. Усп. физ. наук, 75, 527, 1961.
- [21] G. Trischka, H. Salwen. J. Chem. Phys., 31, 218, 1959.

Поступило в Редакцию 26 декабря 1969 г.