

УДК 539.193:543.422.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. САВЕЛЬЕВ, Н. Д. СОКОЛОВ

ОБ АНОМАЛЬНОМ ИЗОТОПИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ ДЛЯ ЧАСТОТЫ
ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ $\nu(\text{АН})$ В СИЛЬНЫХ
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ А—Н...В

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 27 XII 1974)

Хорошо известно, что при замещении Н на D в системах с водородными связями А—Н...В центр тяжести полосы валентных колебаний $\nu(\text{АН})$ смещается в сторону низких частот, причем для водородных связей средней прочности изотопическое отношение $\nu(\text{АН})/\nu(\text{АD})$ составляет около 1,35 ⁽¹⁾. Для сильных связей отношение $\nu(\text{АН})/\nu(\text{АD})$ значительно ниже ⁽²⁻⁴⁾; в некоторых соединениях оно достигает 1,0 или даже 0,95 (HCrO_2 , $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁾). Для объяснения аномального изотопического эффекта $\nu(\text{АН})/\nu(\text{АD}) \approx 1$ были предложены различные гипотезы ⁽³⁻⁷⁾. В работах ⁽⁸⁻¹⁰⁾ высказывалось предположение, что малость изотопического сдвига частоты $\nu(\text{АН})$ обусловлена ослаблением водородной связи при дейтерировании, которое проявляется в известном увеличении равновесной длины $R_0(\text{А...В})$ при замещении Н на D.

Снайдер и Айберс ⁽¹⁰⁾ при исследовании и.к. спектров хромовой кислоты нашли, что в HCrO_2 имеется широкая полоса колебаний $\nu(\text{ОН}) \approx 1650 \text{ см}^{-1}$, в то время как для DCrO_2 соответствующая полоса представляет собой дублет, центр тяжести которого лежит при 1747 см^{-1} . Вследствие этого расщепления имеется некоторая неопределенность при вычислении величины $\nu(\text{ОН})/\nu(\text{OD})$. Сходная картина наблюдалась также и для кобальтовой кислоты HCoO_2 и ее дейтероаналога DCoO_2 ⁽¹¹⁾.

Происхождение дублетной структуры полосы DCrO_2 Снайдер и Айберс пытались объяснить, предполагая, что потенциальные кривые для H^+ и для D^+ имеют сильно различную форму. Именно, для H^+ кривая симметрична и имеет один минимум, а для D^+ — два минимума, разделенных довольно высоким барьером. Такое объяснение нельзя считать удовлетворительным. Появление дублетной структуры полосы $\nu(\text{OD})$ в хромовой кислоте можно объяснить резонансом Ферми между валентными колебанием $\nu_0(\text{OD})$ и обертоном $\delta'_0 = 2\delta(\text{OD})$ плоскостного деформационного колебания (индексом «нуль» отмечены невозмущенные значения частот). Если принять, что $\nu_0(\text{OD})$ совпадает с центром тяжести дублета, т. е. равно 1747 см^{-1} , то это будет означать, что невозмущенный возбужденный уровень валентного колебания О—D лежит достаточно близко ко второму возбужденному уровню деформационного колебания $\delta'_0 \approx 1672 \text{ см}^{-1}$; их взаимодействие и приводит к расщеплению полосы $\nu(\text{OD})$ на две компоненты $\nu' = 1594 \text{ см}^{-1}$ и $\nu'' = 1916 \text{ см}^{-1}$ приблизительно одинаковой интенсивности. В отличие от DCrO_2 , в легкой хромовой кислоте HCrO_2 условие резонанса не выполняется, так как $\nu_0(\text{ОН}) \approx 1650 \text{ см}^{-1}$, $\delta'_0(\text{ОН}) \approx 2400 \text{ см}^{-1}$ ⁽¹⁰⁾; поэтому полоса $\nu(\text{ОН})$ не имеет структуры.

Благодаря резонансному происхождению дублета $\nu'(\text{OD})$ и $\nu''(\text{OD})$ вполне правомерно при определении величины изотопного отношения в качестве $\nu(\text{OD})$ принять положение центра тяжести дублета, т. е. 1747 см^{-1} . При этом для $\nu(\text{ОН})/\nu(\text{OD})$ в хромовой кислоте получается упомянутое выше значение 0,95.

Для объяснения аномального изотопического эффекта для частоты $\nu(\text{АН})$ будем рассматривать ряд сходных водородных связей $\text{РА}—\text{Н}...\text{ВР}'$, в котором группа $\text{А}—\text{Н}...\text{В}$ остается одной и той же (например, $\text{О}—\text{Н}...\text{О}$). Далее, будем предполагать, что вплоть до сильных водородных связей гамильтониан системы $\text{А}—\text{Н}...\text{В}$ может быть записан в следующем виде (^{12, 13}):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \nabla_x^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \nabla_X^2 + \frac{1}{2} k_1(X) (x-x_0)^2 + \frac{1}{2} k_2 X^2. \quad (1)$$

Здесь x и X — колебательные координаты $\text{А}—\text{Н}$ ($\text{А}—\text{Д}$) и $\text{А}...\text{В}$ соответственно; x_0 — равновесное значение x ; μ_1 и μ_2 — отвечающие им эффективные массы; k_1 и k_2 — упругие постоянные связей $\text{А}—\text{Н}$ ($\text{А}—\text{Д}$) и $\text{А}...\text{В}$; зависимость $k_1(X)$ одна и та же для всего выбранного ряда водородных связей. Выражение (1) заведомо не пригодно для систем, в которых потенциальная кривая для Н^+ (D^+) имеет низкий или нулевой потенциальный барьер, разделяющий две одинаковые или почти одинаковые потенциальные ямы.

Подразделяя систему $\text{А}—\text{Н}...\text{В}$ ($\text{А}—\text{Д}...\text{В}$) на две подсистемы — «быструю» (Н или D) и «медленную» ($\text{А}...\text{В}$), соответствующее гамильтониану (1) уравнение Шредингера легко решить в адиабатическом приближении. Собственное значение быстрой подсистемы, играющее роль потенциальной энергии медленной подсистемы, имеет вид (^{12, 13})

$$E_v(X) = \hbar\omega(X) (v+1/2) + 1/2 k_2 X^2, \quad (2)$$

где

$$\omega(X) = \left[\frac{k_1(X)}{\mu_1} \right]^{1/2}, \quad v=0, 1, \dots \quad (3)$$

Из условия минимума функции $E_v(X)$ следует, что

$$X_{0v} = -\frac{b_v}{k_2} (v+1/2), \quad b_v = \hbar \left(\frac{d\omega}{dX} \right)_{X=X_{0v}}, \quad (4)$$

где X_{0v} — положение равновесия подсистемы $\text{А}...\text{В}$ для v -го состояния $\text{А}—\text{Н}$ ($\text{А}—\text{Д}$); параметр b_v , очевидно, характеризует степень взаимодействия быстрой и медленной подсистем.

В соответствии с принципом Франка — Кондона будем считать, что основная частота ($v=0 \rightarrow v=1$) валентного колебания $\text{А}—\text{Н}$ ($\text{А}—\text{Д}$) в водородном мостике $\text{А}—\text{Н}...\text{В}$ ($\text{А}—\text{Д}...\text{В}$) определяется равенством

$$\hbar\nu(X_{00}) = E_1(X_{00}) - E_0(X_{00}). \quad (5)$$

Согласно (5), положение равновесия X_{00} , зависящее от b_0 , является единственным параметром, который определяет изменение частоты ν колебаний $\text{А}—\text{Н}$ ($\text{А}—\text{Д}$) при переходе от одной водородной связи к другой.

Будем условно рассматривать некоторую водородную связь $\text{А}'—\text{Н}...\text{В}'$ ($\text{А}'—\text{Д}...\text{В}'$), имеющую равновесие при X_{00}' , в качестве стандартной, и разложим $\nu(X_{00})$ (5) в ряд по величине $(X_{00}-X_{00}')$, причем ограничимся линейным членом. Тогда, согласно (2), (4) и (5), будем иметь

$$\begin{aligned} \hbar\nu(X_{00}) &= \hbar\nu(X_{00}') + \left\{ \frac{d}{dX} \left[\frac{3\hbar\omega(X)}{2} - \frac{\hbar\omega(X)}{2} \right] \right\}_{X=X_{00}'} (X_{00}-X_{00}') = \\ &= \hbar\nu(X_{00}') - \frac{b_0'}{2k_2} (b_0 - b_0'), \end{aligned} \quad (6)$$

где $b_0' = \hbar \left(\frac{d\omega}{dX} \right)_{X=X_{00}'}$. Введем обозначения

$$\nu(X_{00}) = \nu, \quad \nu(X_{00}') = \nu', \quad S = \frac{b_0'}{2k_2\hbar} (b_0 - b_0') \quad (7)$$

и запишем равенство (6) для систем $A-H...B$ и $A-D...B$:

$$\nu(AH) = \nu'(AH) - S(AH), \quad (8a)$$

$$\nu(AD) = \nu'(AD) - S(AD). \quad (8b)$$

Выберем теперь в качестве стандартной настолько слабую водородную связь $A'-H...B'$ ($A'-D...B'$), чтобы можно было принять $\nu'(AD) \simeq \nu'(AH)/\sqrt{2}$ и $\nu' \simeq \nu^0$, где ν^0 — частота колебаний свободной группы $A'-H$ (или $A'-D$). Тогда, замечая, что, согласно (7), (3) и (4), $S(AD) \simeq \simeq 1/2 S(AH)$, с помощью (8) найдем

$$\frac{\nu(AH)}{\nu(AD)} \simeq \frac{2}{(\sqrt{2}-1)\nu^0(AH)/\nu(AH)+1}. \quad (9)$$

Из (9) следует, что изотопическое отношение $\nu(AH)/\nu(AD)$ определяется отношением $\nu^0(AH)/\nu(AH)$ частоты ν^0 валентных колебаний изолированной группы $A-H$ к частоте ν ее валентных колебаний, возмущенных водородной связью.

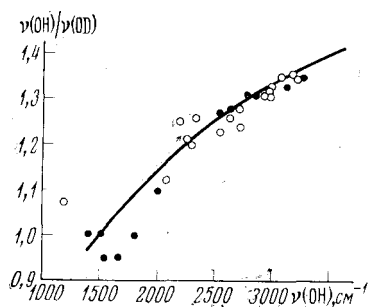


Рис. 1. Корреляция между отношением $\nu(OH)/\nu(OD)$ и частотой $\nu(OH)$ в системах с водородными связями $O-H...O$. Темными кружками обозначены экспериментальные данные (2), светлыми (3, 4). Сплошная кривая вычислена по уравнению (9)

В слабых водородных связях, когда $\nu^0(AH)/\nu(AH)$ мало отличается от единицы, должен наблюдаться приблизительно нормальный изотопический эффект $\nu(AH)/\nu(AD) \simeq \sqrt{2}$. Чем сильнее водородная связь, т. е. чем больше снижение частоты при ее образовании, тем меньше $\nu(AH)/\nu(AD)$. Согласно (9), при значениях $\nu^0(AH)/\nu(AH) \simeq 2 \div 2,5$, характерных для сильных водородных связей, следует ожидать аномально малого изотопического эффекта $\nu(AH)/\nu(AD) \simeq 1$.

Как видно из рис. 1, экспериментальные данные для $\nu(OH)/\nu(OD)$, найденные Новаком (2) для ряда кристаллов* и Иогансенем, Одиноким и Машковским (3, 4) для комплексов карбоновых кислот с различными основаниями, находятся в удовлетворительном согласии с формулой (9).

В (13) было найдено выражение для изотопического изменения $\Delta R_0 = R_0(D) - R_0(H)$ длины водородной связи (см. также (14)):

$$\Delta R_0 \simeq \frac{b_0(AH)}{2k_2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right). \quad (10)$$

С помощью (10), учитывая (7), (8a) и (9), легко найти связь между $\nu(AH)/\nu(AD)$ и ΔR_0 :

$$\frac{\nu(AD)}{\nu(AH)} \simeq \frac{1}{2} \left[\frac{\sqrt{2}-1}{1 + \frac{b_0'^2(AH)}{2k_2 h \nu^0(AH)} - \frac{\sqrt{2} b_0'(AH) (\Delta R_0)}{(\sqrt{2}-1) h \nu^0(AH)}} + 1 \right]. \quad (11)$$

Поскольку в формулу (4) входят два неизвестных параметра b_0' и k_2 , на основании (11) можно сказать только, что отношение $\nu(AH)/\nu(AD)$

* Данные (2, 5, 6) для кислых солей карбоновых кислот $NaH(CH_3COO)_2$, $KN(CF_3COO)_2$ и $KN(CH_2COO)_2$, естественно, не подчиняются зависимости (9), так как потенциальная кривая для протона в этих соединениях имеет один симметричный минимум.

уменьшается с увеличением ΔR_0 . Выше упоминалось, что в ряде работ⁽⁸⁻¹⁰⁾ высказывалось предположение о существовании такой зависимости.

Заметим, что поскольку между частотой $\nu(\text{OH})$ и равновесной длиной $R_0(\text{O}\dots\text{O})$ водородной связи имеется известная корреляция (см., например, ⁽¹⁵⁾), с ее помощью, естественно, может быть получена зависимость $\nu(\text{OH})/\nu(\text{OD})$ от R_0 .

Из сказанного выше следует, что между изотопными эффектами для частоты $\nu(\text{АН})$ и для равновесной длины $R_0(\text{А}\dots\text{В})$ в системе $\text{А}-\text{Н}\dots\text{В}$ имеется внутренняя связь. Взаимодействие между валентными колебаниями $\text{А}-\text{Н}$ и $\text{А}\dots\text{В}$, характеризуемое параметром b_0 , является основным фактом, обуславливающим как наблюдаемое смещение частоты $\nu(\text{АН})$ при образовании водородной связи (см. (8а)), так и изотопические эффекты для частоты ν и для равновесной длины R_0 .

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, М., 1964. ² A. Novak, Plenary Lecture, First European Crystallographic Meeting, Bordeaux, 1973 (Preprint). ³ S. E. Odínokov, A. V. Iogansen, Spectrochim. acta, v. 28A, № 12, 2343 (1972). ⁴ А. А. Машковский, Автореф. канд. дисс., Тихоокеанск. ин-т биоорганич. химии ДВНЦ АН СССР, Владивосток, 1974. ⁵ A. Novak, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., v. 69, № 11-12, 1615 (1972). ⁶ D. Hadži, B. Orel, A. Novak, Spectrochim. acta, v. 29A, № 9, 1745 (1973). ⁷ R. L. Somorjai, D. F. Hornig, J. Chem. Phys., v. 36, № 8, 1980 (1962). ⁸ J. de Villepin, A. Novak, Spectrochim. acta, v. 27A, № 8, 1259 (1971). ⁹ J. de Villepin, A. Novak, Spectroscop. Lett., v. 4, № 1-2, 1 (1971). ¹⁰ R. G. Snyder, J. A. Ibers, J. Chem. Phys., v. 36, № 5, 1356 (1962). ¹¹ R. G. Delaplane, J. A. Ibers et al., J. Chem. Phys., v. 50, № 5, 1920 (1969). ¹² Y. Maréchal, A. Witkovski, J. Chem. Phys., v. 48, № 6, 3697 (1968). ¹³ В. А. Савельев, Н. Д. Соколов, Теоретич. и эксп. хим., т. 8, в. 5, 598 (1972). ¹⁴ Y. Maréchal, Chem. Phys. Lett., v. 13, № 3, 237 (1972). ¹⁵ Ю. Я. Ефимов, Ю. И. Наберухин, ЖСХ, т. 12, № 4, 591 (1974).