

УДК 532.74:541.571.9:541.65:543.422

**СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОАССОЦИАТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ДВОЙНОЙ ЖИДКОЙ СИСТЕМЕ HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O**© 2010 **Е.Г. Тараканова\***, **Г.В. Юхневич\*\****Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва**Статья поступила 21 июня 2009 г.*

Цель работы заключалась в определении строения прочных гетероассоциатов (ГА) со стехиометрическими соотношениями молекул 1:2, 2:1 и 4:1, образующихся в двойной жидкой системе HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O. Найденные с применением специальной методики обработки ИК спектров частоты валентных колебаний молекул HF каждого из ГА были сопоставлены с рассчитанными методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) значениями  $\nu_{\text{HF}}$  стабильных молекулярных комплексов (HF)<sub>m</sub>·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> ( $m = 1, 2, 4, 8$ ;  $n = 1, 2$ ) разной топологии. В результате было показано, что в растворах HF в диэтиловом эфире образуются самые устойчивые (среди H-связанных комплексов с одинаковым стехиометрическим соотношением молекул) ГА: HF·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, (HF)<sub>4</sub>·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> и (HF)<sub>8</sub>·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Все они имеют циклическую структуру и общую особенность строения: только одна неподеленная пара электронов атома кислорода молекулы (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O участвует в образовании водородной связи.

**Ключевые слова:** двойная жидкая система, ИК спектр, квантово-химический расчет, водородная связь, гетероассоциаты, фтористый водород, диэтиловый эфир.

**ВВЕДЕНИЕ**

Важной задачей химии растворов является установление состава, молекулярного строения и механизма образования устойчивых гетероассоциатов (ГА), определяющих реакционную способность двойных жидких систем (ДЖС) HF—Solv (Solv — органический растворитель). В последние годы эта задача, представлявшая интерес уже полвека назад (см., например, [ 1 ]), решается путем проведения экспериментальных и расчетно-теоретических исследований, потребовавших создания ряда новых методических приемов. Так, для нахождения стехиометрических соотношений HF:Solv в молекулярных комплексах, образующихся в ДЖС, были разработаны две методики [ 2, 3 ], адекватные закону действующих масс [ 4 ]. Одна из них базируется на данных денситометрии [ 2 ], а вторая — ИК-спектроскопии [ 3 ].

Применение и дальнейшее развитие этих методик показало, что при растворении фтористого водорода в органических растворителях может образовываться до четырех различных типов прочных\*\*\* ГА, в которых на одну молекулу Solv приходится от 1/2 до 12 молекул HF [см, например, 2, 3, 5, 6]. Как правило, каждый из них существует в широком интервале концентраций, вследствие чего при определенных мольных соотношениях компонентов в растворе

\* E-mail: egtar@igic.ras.ru

\*\* E-mail: gvyukhn@igic.ras.ru

\*\*\* Доказательством наличия в исследуемых ГА сильных H-связей являются: большие (на 1600 см<sup>-1</sup>) низкочастотные смещения по сравнению с полосой поглощения жидкого фтористого водорода полос валентных колебаний молекул HF, входящих в состав ГА; заметное увеличение реальной плотности раствора HF—Solv по сравнению с аддитивной.

одновременно присутствуют все реализующиеся в нем типы ассоциатов [ 5, 6 ]. Полученные данные позволяют также предположить, что число преобладающих в конкретной бинарной смеси ГА, характеризующихся различными стехиометрическими соотношениями HF:Solv, зависит от свойств молекулы растворителя (в частности, от ее строения) [ 5 ].

В работе [ 6 ] на примере серии растворов HF—CH<sub>3</sub>CN впервые было показано, что для установления молекулярного строения гетероассоциатов, образующихся в бинарной смеси HF—Solv, нужно последовательно решить четыре задачи:

— используя методики [ 2, 3, 5 ], определить число присутствующих в данной смеси различных видов ГА, найти характерные для них стехиометрические соотношения молекул и оценить диапазоны концентраций, при которых эти ГА образуются в растворе;

— путем анализа разностей спектров нормированной (на число молекул Solv в 1 см<sup>2</sup> слоя исследуемого раствора) оптической плотности растворов HF—Solv разных концентраций получить данные о положении полос валентных колебаний молекул HF, входящих в состав каждого из обнаруженных ГА;

— методом квантовой химии рассчитать оптимальные конфигурации и частоты колебаний молекулярных комплексов (HF)<sub>*m*</sub>·(Solv)<sub>*n*</sub> различной топологии, стехиометрические соотношения HF:Solv в которых совпадают с найденными из эксперимента, изучить их относительную стабильность;

— путем сопоставления результатов расчета и эксперимента получить сведения о структуре ГА, преобладающих в ДЖС HF—Solv.

Решение этих объединенных единой логикой экспериментальных и расчетных задач позволило установить, что при растворении HF в ацетонитриле образуются циклические гетероассоциаты (HF)<sub>2</sub>·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> (с симметрией C<sub>2h</sub>) и (HF)<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>CN. Каждый из них, согласно данным расчета, является наиболее устойчивым в ряду конформеров, характеризующихся одинаковыми значениями *m* и *n* [ 6 ].

Цель настоящего исследования заключалась в определении строения гетероассоциатов со стехиометрическим соотношением молекул 1:2, 2:1 и 4:1\*, присутствующих, согласно данным [ 5 ], в ДЖС HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O. Каждый из этих ассоциатов, так же как и четвертый обнаруженный в данной системе ГА (11—12:1), образуется в широком диапазоне концентраций. Поэтому практически во всей изученной области мольных соотношений компонентов (1:12—14:1) в растворе HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O реализуется не менее двух различных типов ГА, а при мольных соотношениях 2:1—8:1 в нем одновременно сосуществуют молекулярные комплексы четырех разных составов.

Таким образом, для решения поставленной задачи необходимо было, используя результаты эксперимента [ 5 ], найти частоты валентных колебаний молекул HF, входящих в состав ГА 1:2, 2:1 и 4:1, и сопоставить их с рассчитанными частотами ν<sub>HF</sub> стабильных молекулярных комплексов (HF)<sub>*m*</sub>·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> (*m* = 1, 2, 4, 8; *n* = 1, 2) разного строения.

#### МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

При выполнении данного исследования были использованы спектры оптической плотности (*A*) 17 растворов HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O (1:12—14:1) и чистого диэтилового эфира, измеренные в области частот 4000—1000 см<sup>-1</sup> в работе [ 5 ]. В соответствии с методикой, разработанной и подробно описанной в [ 6 ], каждый из этих спектров был пронормирован на число молекул (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O в 1 см<sup>2</sup> изученного слоя раствора (*S*). Затем из спектра *A/S* раствора каждой последующей представляющей интерес концентрации был вычтен спектр предыдущей\*\*. Полученные таким образом разностные спектры Δ*A/S* отражают изменения, происходящие при увели-

\* В дальнейшем вместо "гетероассоциаты со стехиометрическим соотношением молекул 4:1" для краткости будем писать "ГА 4:1".

\*\* Спектры растворов каких концентраций следует выбрать для получения разностных спектров зависит от стехиометрических соотношений молекул в исследуемых ГА, концентрационных диапазонов их существования, характера поглощения системы HF—Solv и т.д.

чении концентрации раствора, в поглощении молекул HF, приходящихся на одну молекулу растворителя.

В отличие от бинарной смеси HF—CH<sub>3</sub>CN, в которой до мольного соотношения компонентов 1:2 присутствуют лишь ГА 1:1, а все три превалирующих в ней типа ассоциатов сосуществуют в относительно узкой области концентраций (5:2—6:1) [6], в ДЖС HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O почти все спектры *A/S* включают в себя (в разных пропорциях) суммарное поглощение 2—4 ГА. Это существенно усложняет поиск частот колебаний молекул HF, входящих в состав каждого из исследуемых молекулярных комплексов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на носящие объективный характер трудности, связанные с определением положений полос  $\nu_{\text{HF}}$  разных ГА, из имеющихся экспериментальных данных удалось найти все искомые значения частот. Для этого были параллельно проанализированы три серии спектральных кривых. Наиболее информативные из них — спектры *A/S* и  $\Delta A/S$  — представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Третья серия, частично дублирующая первую и носящая вспомогательный характер, была получена путем вычитания из всех спектров *A/S* спектра диэтилового эфира.

Для облегчения восприятия результатов на рис. 1 приведены не все полученные спектры нормированной оптической плотности ДЖС HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, а лишь те из них, которые наиболее удобны для анализа концентрационного изменения *A/S*. Из них видно, что при уменьшении мольной доли диэтилового эфира в области 3800—2400 и 2000—1500 см<sup>-1</sup> наблюдаются монотонные, но четко фиксируемые изменения огибающей полос колебаний молекул HF, вошедших в состав ГА с образованием разных по прочности водородных связей.

Так, в спектре *A/S* раствора 1:12 (см. рис. 1, 1), содержащего практически только ГА 1:2, присутствует полоса поглощения этого ассоциата 3200 см<sup>-1</sup>, к которой уже в спектре раствора 1:2 (см. рис. 1, 2) добавляются полосы ~3500 и ~2600 см<sup>-1</sup>, отвечающие колебаниям молекул фтористого водорода в ГА 2:1. Начиная с раствора 1:1 (см. рис. 1, 3), в спектрах отчетливо видны четыре полосы  $\nu_{\text{HF}}$ , обусловленные колебаниями следующего по размеру ассоциата — 4:1. В растворе с максимальной концентрацией этого ГА (см. рис. 1, 5), судя в первую очередь по высокочастотному сдвигу полосы ~3500 см<sup>-1</sup> и низкочастотному сдвигу полосы ~1800 см<sup>-1</sup>, присутствует заметное количество крупных ассоциатов (~12:1), области поглощения которых наблюдаются в окрестностях ~3650, ~3400, ~2600—2850, ~1700 и ~1550 см<sup>-1</sup> (см. рис. 1, 6—9).

Поскольку практически каждая кривая нормированной оптической плотности ДЖС HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O является суперпозицией спектров 2—4 ГА, анализ серии кривых  $\Delta A/S$  этой системы не столь показателен, как в случае ДЖС HF—CH<sub>3</sub>CN. Тем не менее, заключения, сделанные на основании разностных спектров, полученных из спектров растворов с мольными соотношениями компонентов, равными соотношениям HF:(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O в четырех образующихся в этих растворах ГА (см. рис. 2), близки к выводам, следующим из рис. 1. Действительно, учитывая закономерности изменения спектров  $\Delta A/S$  (см. [6])\* , можно констатировать, что ГА 1:2 поглощают в районе 3200 см<sup>-1</sup> (см. рис. 2, максимум кривой 1 и минимум кривой 2). Полосы колебаний ГА 2:1 должны располагаться в окрестностях четко (~3500 см<sup>-1</sup>) и слабо (~2650 см<sup>-1</sup>) выраженных минимумов на кривой 3 рис. 2. Три области поглощения ассоциатов 4:1 можно найти, исходя из "провалов" на кривой 4, наблюдаемых в областях частот ~3600, ~2600 и 1850 см<sup>-1</sup>. Четвертую частоту  $\nu_{\text{HF}}$  этого ГА на основании данных рис. 2 оценить невозможно.

\* Суть этих изменений состоит в следующем. В тех случаях, когда при переходе от меньшей концентрации раствора к большей равновесие между образующимися в нем ГА заметно смещается в сторону более крупных ассоциатов, их относительный вклад в поглощение раствора, приходящееся на одну молекулу растворителя, резко возрастает, а вклад меньших ГА соответственно убывает. Вследствие этого интенсивность полос меньшего ассоциата в вычитаемом спектре оказывается существенно выше, чем в спектре, из которого производится вычитание, и в спектре  $\Delta A/S$  на месте максимумов этих полос появляются минимумы поглощения.

Детальный анализ трех серий спектральных кривых, использовавшихся при поиске экспериментальных значений  $\nu_{\text{HF}}$  разных ассоциатов, показал, что частоту, на которой поглощает Н-связанный комплекс со стехиометрическим соотношением молекул 1:2, можно установить с высокой точностью:  $3200 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ . Положения большинства полос  $\nu_{\text{HF}}$  ГА 2:1 и 4:1 в силу отмеченных выше причин были определены с большей погрешностью:  $3450 \pm 50$ ,  $2700 \pm 100$  (ГА 2:1) и  $3550 \pm 50$ ,  $3150 \pm 100$ ,  $2550 \pm 50$ ,  $1830 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  (ГА 4:1). Кроме того, удалось найти несколько частотных областей, в которых поглощают молекулы HF, входящие в состав самых крупных (~12:1) ассоциатов:  $3650 \pm 100$ ,  $3400 \pm 50$ , ~2600—2850, ~1700 и ~1550  $\text{см}^{-1}$ .

#### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГЕТЕРОАССОЦИАТОВ

$(\text{HF})_m \cdot ((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_n$  ( $m = 1, 2, 4, 8$ ;  $n = 1, 2$ )

Расчет оптимальных конфигураций 11 Н-связанных комплексов  $(\text{HF})_m \cdot ((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_n$  ( $m = 1, 2, 4, 8$ ;  $n = 1, 2$ ) различного состава и строения, а также свободных молекул HF и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O был выполнен методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) с использованием программы GAUSSIAN-98 [7]. Один из рассмотренных комплексов — циклический гетеротример HF·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> — имел состав 1:2, четыре системы (две с одной и две с двумя молекулами диэтилового эфира) представляли собой ГА 2:1. Шесть крупных ассоциатов (четыре с одной и два с двумя молекулами (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O) характеризовались стехиометрическим соотношением 4:1.

Вычисленные значения полной энергии  $E$  и энтальпии образования  $\Delta H$  всех изученных молекулярных систем, длины связей их мостиков O...H—F и частоты валентных колебаний  $\nu_{\text{HF}(i)}$  представлены в таблице. Здесь же приведены данные о величине энтальпии образования комплекса, приходящейся на одну молекулу фтористого водорода ( $\Delta H/m$ ), обеспечивающие возможность сравнения относительной устойчивости ГА, имеющих разный состав и структуру.

Из полученных результатов следует, что при взаимодействии молекул HF и диэтилового эфира, в принципе, возможно образование стабильных изомеров различного строения: циклических (см. таблицу, № 3, 4, 8, 9), цепочечных (№ 5, 6, 12), разветвленных (№ 10, 13) и содержащих два цикла, в образовании каждого из которых задействованы обе неподеленные пары электронов атома кислорода одной из молекул (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O (№ 7, 11). При этом во всех группах конформеров наиболее устойчивыми являются циклические структуры, в которых только одна неподеленная пара электронов молекулы (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O участвует в формировании Н-связи (№ 3, 4, 8).

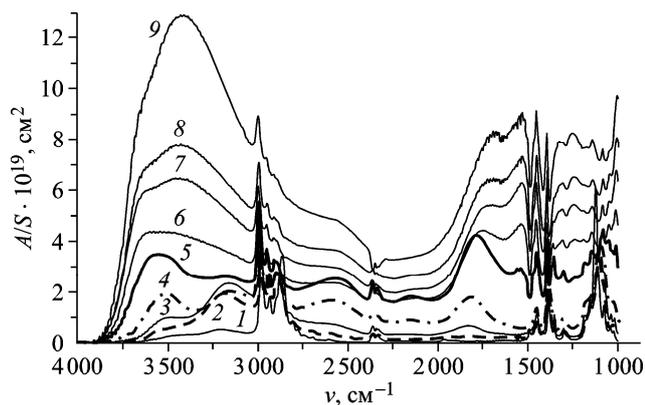


Рис. 1. Спектры оптической плотности растворов HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, нормированной на число молекул (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O в 1 см<sup>2</sup> изученного слоя раствора (S). Мольное соотношение компонентов: 1 — 1:12, 2 — 1:2, 3 — 1:1, 4 — 2:1, 5 — 4:1, 6 — 6:1, 7 — 8:1, 8 — 10:1 и 9 — 14:1

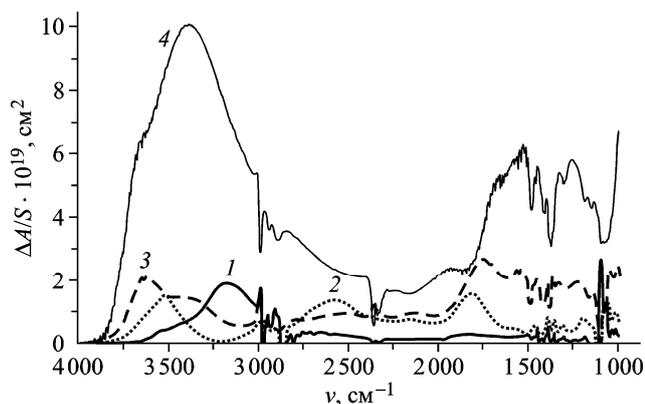


Рис. 2. Разностные спектры оптической плотности растворов HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, нормированной на число молекул (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O в 1 см<sup>2</sup> изученного слоя раствора (S). Разность спектров A/S растворов: 1 — 1:2 и 0:1, 2 — 2:1 и 1:2, 3 — 4:1 и 2:1, 4 — 14:1 и 4:1

Рассчитанные значения полной энергии ( $E$ , а.е.), энтальпии образования гетероассоциата ( $\Delta H$ , ккал/моль), энтальпии образования ГА, приходящейся на одну молекулу HF ( $\Delta H/m$ , ккал/моль), длин связей мостика O...HF ( $R_{O...H}$ ,  $r_{HF}$ , Å) и частот колебаний молекул HF ( $\nu_{HF(i)}$  ( $i = 1-4$ ),  $\text{см}^{-1}$ )

№	Система	$-E$	$\Delta H$	$\Delta H/m$	$R_{O...H}$	$r_{HF}$	$\nu_{HF(1)}$	$\nu_{HF(2)}$	$\nu_{HF(3)}$	$\nu_{HF(4)}$
1	HF 	100,449919	—	—	—	0,928	—	—	—	—
2	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O 	233,687181	—	—	—	—	—	—	—	—
3	HF·((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> 	567,845771	13,5	13,5	1,539	0,964	3298	—	—	—
4	(HF) <sub>4</sub> ·((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> 	869,256515	51,7	12,9	1,433	1,003	2621	3553	—	—
5	(HF) <sub>2</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O 	434,624418	23,5	11,8	1,672	0,952	3493	3554	—	—
6	(HF) <sub>2</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O 	434,623702	23,0	11,5	1,459	0,997	2704	3623	—	—
7	(HF) <sub>4</sub> ·((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> 	869,244028	43,9	11,0	1,684	0,953	3473	3540*	—	—
8	(HF) <sub>8</sub> ·((C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> 	1271,130619	98,4	12,3	1,274	1,083	1619	2780	3175	3489
9	(HF) <sub>4</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O 	635,562488	47,4	11,9	1,324	1,053	1884	2960	3296	3577
10	(HF) <sub>4</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O 	635,556746	43,8	11,0	1,180	1,167	1136	3146	3554	3701
11	(HF) <sub>8</sub> ·(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> 	1271,105662	82,7	10,3	1,595	0,969	3161	3259	3742	3752
12	(HF) <sub>4</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O 	635,552331	41,1	10,3	1,554	0,975	3034	3150	3698*	3702
13	(HF) <sub>4</sub> ·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O 	635,549660	39,3	9,8	1,101	1,279	1793	3580	3612	3712*

\* Интенсивность этих симметричных колебаний близка к нулю.

Интересно также отметить следующие особенности строения молекулярных комплексов (HF)<sub>*m*</sub>·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub>. Разветвленный ГА № 10 оказался единственной из рассмотренных систем, в которой реализуется квазисимметричный водородный мостик O...H...O, а в разветвленном ассоциате № 13 протон от ближайшей к атому кислорода молекулы HF перешел к молекуле диэтилового эфира (см. таблицу). Таким образом, образование комплексов из молекул HF и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O происходит несколько иначе, чем в случае молекул HF и CH<sub>3</sub>CN, когда ни в одной из рассмотренных структур не было зафиксировано переноса протона к молекуле растворителя. По-видимому, это обстоятельство, так же как и отличие механизма комплексообразования в системе HF—CH<sub>3</sub>CN от соответствующего механизма, характерного для систем HF—ДМФА и HF—NH<sub>2</sub>СОН (см. [ 6 ]), обусловлено тем, что сродство к протону молекулы ацетонитрила — 191,5 ккал/моль — заметно меньше сродства к протону молекулы диэтилового эфира — 205,4 ккал/моль (см. [ 8 ]).

Сравнение относительной стабильности ассоциатов (HF)<sub>*m*</sub>·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>*n*</sub> разного состава и строения показывает, что во всех изученных цепочечных, разветвленных и содержащих два цикла конформерах величины  $\Delta H/m$  составляют 9,8—11,8 ккал/моль, в то время как в циклических — 11,9—13,5 ккал/моль. При этом наибольшее значение энтальпии образования комплекса, приходящейся на одну молекулу HF (13,5 ккал/моль), наблюдается в гетеротримере HF·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (№ 3). Следующим по прочности ( $\Delta H/m = 12,9$  ккал/моль) является циклический комплекс состава 4:2 (№ 4). Величины  $\Delta H/m$  в циклических гетероассоциатах состава 8:2 (№ 8) и 4:1 (№ 9) близки между собой (12,3 и 11,9 ккал/моль соответственно) и заметно выше, чем в остальных изученных молекулярных комплексах с соотношением HF:((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O), равным 4:1 (9,8—11,0 ккал/моль).

Таким образом, на основании данных квантово-химического расчета можно было предположить, что образующиеся в ДЖС HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O ГА со стехиометрическим соотношением молекул 1:2, 2:1 и 4:1 должны иметь циклическое строение. Для однозначного определения струк-

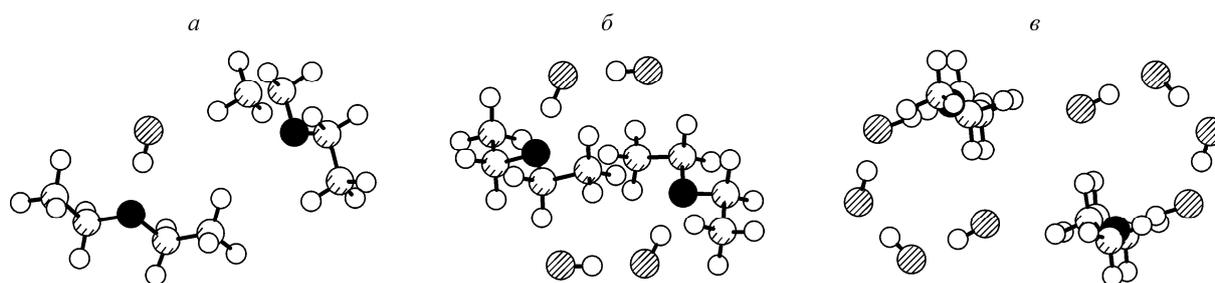


Рис. 3. Строение устойчивых гетероассоциатов 1:2, 2:1 и 4:1, образующихся в двойной жидкой системе HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O: HF·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> — *a*, (HF)<sub>4</sub>·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> — *б* и (HF)<sub>8</sub>·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> — *в*

туры каждого из этих ГА экспериментальные значения частот его колебаний  $\nu_{\text{HF}}$  и их взаимное расположение были сопоставлены с соответствующими характеристиками рассчитанных спектров комплексов состава 1:2, 2:1, 4:2, 4:1 и 8:2. При этом было учтено, что обе сравниваемые частоты — измеренная и рассчитанная — в ряде случаев могут быть найдены с большой погрешностью (достигающей 100—120 см<sup>-1</sup> и 200—250 см<sup>-1</sup> соответственно).

Из приведенных данных таблицы видно, что вычисленная частота колебаний молекулы HF, входящей в состав гетеротримера HF·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (рис. 3, *a*), находится в согласии с экспериментом ( $\Delta\nu_{\text{HF}} = \nu_{\text{HF}}^{\text{exp}} - \nu_{\text{HF}}^{\text{calc}} = 98 \text{ см}^{-1}$ ). Из четырех ГА со стехиометрическим соотношением молекул 2:1 только два (№ 4, 6) имеют значения  $\nu_{\text{HF}}$ , сравнительно близкие к результатам измерений. Похожая ситуация наблюдается и в случае более крупных молекулярных комплексов: детально сравнивать с экспериментом имеет смысл лишь частоты колебаний двух из шести изученных ассоциатов 4:1 (№ 8, 9).

Для повышения достоверности результатов такого сравнения были проанализированы следующие параметры четырех указанных ГА: среднеквадратичные отклонения вычисленных частот от экспериментальных ( $\delta$ ), центры тяжести спектров валентных колебаний HF в комплексах разного состава и строения, величины частотных интервалов ( $\Delta$ ), в которых лежат полосы колебаний  $\nu_{\text{HF}}$ , и взаимное расположение этих полос. При этом оказалось, что в случае ГА 2:1 с определенным из опыта набором частот хорошо согласуются значения  $\nu_{\text{HF}}^{\text{calc}}$  самого устойчивого комплекса (см. таблицу, № 4, рис. 3, *б*). Найденное для него среднеквадратичное отклонение, равное 130 см<sup>-1</sup>, по порядку величины совпадает с погрешностью расчета и эксперимента и существенно (в ~1,3 раза) меньше величины  $\delta = 173 \text{ см}^{-1}$ , полученной для ГА № 6. Отклонение рассчитанного центра тяжести ассоциата № 4 от экспериментального (13 см<sup>-1</sup>) также значительно меньше, чем в случае ГА № 6 (89 см<sup>-1</sup>), а величины полученных для обоих молекулярных комплексов  $\Delta$  (932 и 919 см<sup>-1</sup>) почти одинаково отличаются от данных эксперимента ( $\Delta = 750 \text{ см}^{-1}$ ).

Анализ рассчитанных спектральных характеристик относительно крупных ассоциатов — № 8 и 9 — показал, что лучшее согласие с результатами измерений наблюдается в случае более стабильного ГА — (HF)<sub>8</sub>·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (см. рис. 3, *в*). Полученное для него значение  $\delta = 184 \text{ см}^{-1}$  в ~1,4 раза меньше среднеквадратичного отклонения вычисленных частот от экспериментальных, найденного для гетеропентамера ( $\delta = 254 \text{ см}^{-1}$ ). Установленный опытным путем центр тяжести спектра колебаний  $\nu_{\text{HF}}$  расположен на частоте 2770 см<sup>-1</sup>, а рассчитанный для молекулярных комплексов № 8 и 9 — на частотах 2766 см<sup>-1</sup> и 2929 см<sup>-1</sup> соответственно. Лишь при рассмотрении спектральных интервалов, содержащих четыре полосы поглощения молекул HF, ближе к эксперименту (1720 см<sup>-1</sup>) оказался результат, полученный для ГА № 9 (1693 см<sup>-1</sup>). Но и значение  $\Delta = 1870 \text{ см}^{-1}$ , отвечающее ассоциату № 8, также в пределах погрешности методов, применявшихся при получении частот  $\nu_{\text{HF}}^{\text{exp}}$  и  $\nu_{\text{HF}}^{\text{calc}}$ , хорошо согласуется с опытными данными. Взаимное расположение полос в интервале  $\Delta$ , величина которого была принята за 100 %, было охарактеризовано выраженными в процентах расстояниями между всеми соседними па-

рами полос  $\nu_{\text{HF}}$  (начиная с низкочастотной). Определенные таким образом расстояния в экспериментальном спектре составили 23, 35 и 42 %, а в обоих рассчитанных спектрах — 17, 21(20) и 62(63) %.

Обобщив результаты настоящего исследования и аналогичные сведения, полученные для ДЖС HF—CH<sub>3</sub>CN [6], можно заключить, что в растворах HF в диэтиловом эфире и в ацетонитриле образуются наиболее стабильные (в ряду конформеров) циклические гетероассоциаты: HF·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ( $\Delta H/m = 13,5$  ккал/моль), (HF)<sub>4</sub>·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ( $\Delta H/m = 12,9$  ккал/моль), (HF)<sub>8</sub>·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ( $\Delta H/m = 12,3$  ккал/моль), (HF)<sub>2</sub>·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> с симметрией C<sub>2h</sub> ( $\Delta H/m = 15,2$  ккал/моль) и (HF)<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>CN ( $\Delta H/m = 11,6$  ккал/моль). Приведенные данные позволяют не только оценить прочность Н-связанных комплексов, обнаруженных в растворах HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O и HF—CH<sub>3</sub>CN ( $\Delta H/m > 11,5$  ккал/моль), но и отметить, что относительная устойчивость ассоциатов в каждой из изученных бинарных систем убывает по мере увеличения числа входящих в их состав молекул.

Одно из существенных различий в процессах комплексообразования, происходящих в исследованных ДЖС, судя по полученным результатам, связано с ГА 4:1. При взаимодействии молекул HF с ацетонитрилом в растворе формируются гетеропентамеры [6], а при взаимодействии с диэтиловым эфиром — комплексы удвоенного состава. При этом атом фтора четвертой молекулы HF каждого из пентамеров в одинаковой мере\* взаимодействует с атомами водорода двух CH<sub>2</sub>-групп "собственной" и двух CH<sub>2</sub>-групп "соседней" молекулы (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O (см. рис. 3, в). Для корректного объяснения различия составов ГА 4:1 в ДЖС HF—(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O и HF—CH<sub>3</sub>CN, по-видимому, необходимо получить и сопоставить между собой и с имеющимися данными сведения о строении аналогичных ГА, преобладающих еще в нескольких растворах HF в органических растворителях.

#### ВЫВОДЫ

В растворах HF в диэтиловом эфире образуются самые устойчивые среди Н-связанных комплексов с одинаковым стехиометрическим соотношением молекул гетероассоциаты: HF·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, (HF)<sub>4</sub>·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> и (HF)<sub>8</sub>·((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Все они имеют циклическую структуру и общую особенность строения: только одна неподеленная пара электронов атома кислорода молекулы (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O участвует в образовании водородной связи.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adams R.M., Katz J.J. // J. Mol. Spectroscop. — 1957. — **1**. — P. 306.
2. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г. // Докл. АН. — 2005. — **402**, № 5. — С. 639 [Dokl. Phys. Chem. — 2005. — **402**, N 5. (Engl. Transl.)].
3. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г. // Оптика и спектроскоп. — 2006. — **101**, № 5. — С. 755 [Opt. Spectroscop. — 2006. — **101**, N 5. — P. 708 (Engl. Transl.)].
4. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклоп., 1990. — **2**. — С. 22.
5. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г., Кепман А.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2008. — № 9. — С. 1833. [Russ. Chem. Bull. — 2008. — **57**, N 9. (Engl. Transl.)].
6. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. — 2008. — **49**, № 4. — С. 707.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN-98 (Revision A.1). — Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
8. Тараканова Е.Г., Цой О.Ю., Юхневич Г.В. и др. // Хим. физика. — 2008. — **27**, № 2. — С. 19.

\* Это следует из примерного равенства расстояний  $R_{\text{F}\dots\text{H}}$  (~2,5—2,6 Å) между атомами, участвующими в рассматриваемом взаимодействии.