

Молекулярные структуры и расслаивание в системе 2-бутанол - вода

В.Ф. Королёв, О.Я. Шмелёв *

Московская Государственная академия приборостроения и информатики,
Проблемная лаборатория молекулярной акустики, 107076, Россия, Москва,
Стромынка 20. E-mail: shmelyoff@newmail.ru, web: <http://shmelyoff.nm.ru>.

УДК 535.14:539.193

Ноябрь, 2004.

В статье представлены результаты исследований спектров 2-бутанола в CCl_4 , чистого 2-бутанола и смеси 2-бутанол - вода в области 2-го обертона валентного колебания О-Н. Выполнено отнесение полос обертонов. Обсуждается роль различных ассоциатов в системе 2-бутанол - вода в процессах расслаивания указанной смеси.

Ключевые слова: спектр поглощения, обертон, 2-бутанол – вода, расслаивание, валентное колебание О-Н.

Molecular structures and stratification in 2-butanol – water mixture

V.F. Korolyoff, O.Ya. Shmelyoff *

Moscow State Academy of Instrument Engineering and Computer Science, Problem
Laboratory of Molecular Acoustics. Stromynka 20, Moscow, Russia, 107076.

E-mail: shmelyoff@newmail.ru, web: <http://shmelyoff.nm.ru>.

Absorption spectra of pure 2- butanol, 2- butanol in CCl_4 and 2- butanol - water mixture in the region of second overtone O-H stretching vibration are presented. The assignment of absorption peaks of overtones is done. The role of various associated species for processes of stratification in 2- butanol - water mixture is discussed.

Key words: Absorption spectrum, overtone, 2- butanol – water, stratification, O-H stretching vibration.

Характерными свойствами смеси 2-бутанол - вода (как и n-бутанол - вода) является наличие зависимости форм кривых расслаивания от прочности водородной связи между молекулами воды и спирта [1-4]. Авторами работ [3,4] достаточно подробно теоретически рассмотрен вопрос образования критических точек и кривых расслаивания для случая ассоциации между молекулами воды и спирта посредством Н -связи (в том числе и для системы 2-бутанол - вода и n-бутанол - вода). Хорошо известно, что спирты и вода представляют собой сильно ассоциированные жидкости [6]. Учитывая, что исследования

спиртов и их ассоциатов с другими жидкостями даёт достаточно полную структурную информацию в случае изучения оберточной области спектра, мы провели регистрацию спектров в области $\sim < 1$ мкм. Регистрация спектров проводилась на спектрофотометре СФ-16 с цилиндрическими кюветами длиной 5 см. (чистый 2-бутанол и смесь 2-бутанол - вода) и 10 см (2-бутанол в CCl_4) [5]. Для анализа использовались спирты марки "ЧДА" и бидистиллированная вода. Спектры приводятся на рис.1 и рис.2.

Изучая концентрационную зависимость спектров 2-го обертона валентного колебания О-Н 2-бутанола в CCl_4 , мы произвели следующее отнесение: полоса 0,96 мкм - полоса мономера, 0,91 мкм принадлежит димерам, а при 1,02 мкм - полимерным формам. Известно, что при образовании Н - связи частота валентного колебания обычно смещается в сторону меньших частот и образуется полоса, отвечающая за связанные О-Н колебания [6].

Хорошо известно, что в сильно разбавленных растворах наблюдаются только полосы неассоциированных О-Н групп. Поэтому отнесение полосы 0.96 мкм к мономеру связано с тем, что при концентрации 0.1 М 2-бутанола в CCl_4 именно она наиболее интенсивная. При увеличении концентрации относительная интенсивность этой полосы значительно уменьшается. Кроме того, ширина указанной полосы меньше других наблюдавшихся. В чистом 2-бутаноле (рис.2) интенсивность полосы 0.96 мкм весьма мала, что укладывается в представление о спиртах, как о сильно ассоциированных жидкостях.

Полоса свободных О-Н групп, как явствует из исследований обертонов метанола и бутанола, лежит: для метанола при 10440 см^{-1} (0,96 мкм) и 10320 см^{-1} (0,968 мкм) для трет-бутанола [7].

Паулинг (Pauling) [8] указывает на полосу свободных О-Н колебаний в метаноле при 10440 см^{-1} и отмечает ее малую ширину. Кроме того, имеется эмпирическая формула (которую, конечно, нельзя считать универсальной) для колебательного терма [9]:

$$E(OH) = [3735 \cdot (V + 1/2) - 82 \cdot (V + 1/2)^2] , \text{ см}^{-1} , \quad (1)$$

где V – колебательное квантовое число.

Вычисление по формуле (1) дает для частоты второго обертона мономера значение 0,978 мкм.

Полоса, отнесенная нами к димеру, в [8] объясняется как результат упрочнения связи О-Н и согласно правилу Бэджера (Badjer) [10] (применяемому в различных спектроскопических расчетах, например [11]) имеет частоту повышенную по сравнению с мономером.

Мы предлагаем повышение частоты объяснить частичной компенсацией ангармонизма, подразумевая под этим следующее. Потенциальная кривая связи может быть выражена как [12]:

$$V = \frac{1}{2}kQ^2 + k_3Q^3 + k_4Q^4 \quad , \quad (2)$$

где первый член – гармонический потенциал, высшие члены отображают механическую ангармоничность; k , k_3 , k_4 – гармонический, кубический и четвертого порядка константы потенциала; Q – нормальная координата. Возмущающий потенциал, как показано в работе [12], выбирается (во втором порядке теории возмущения) в виде:

$$H' = k_3Q^3 + k_4Q^4 \quad . \quad (3)$$

Колебательные термы (в приближении кривой Морзе) получаются в виде:

$$G_V = \omega_e(V + \frac{1}{2}) - X(V + \frac{1}{2})^2 \quad , \quad (4)$$

где ω_e – гармоническая частота, V – колебательное квантовое число, X – константа ангармоничности.

Частота второго обертона может быть вычислена из формулы (4) и равна

$$\nu_{03} = 3\omega_e - 12X \quad . \quad (5)$$

Величина X может быть записана следующим образом [12]:

$$X = \frac{15k_3^2}{4\omega_e} - \frac{3}{2}k_4 \quad . \quad (6)$$

Возможна ситуация, когда образование H – связи приводит к увеличению k_4 по отношению к k_3 и величина X , определяемая из (6), уменьшается. Поэтому, ν_{03} приближается по величине к $3\omega_e$, что трактуется нами, как “частичная компенсация ангармонизма” (на самом деле это не означает уменьшения реального ангармонизма

колебания). На возможность подобного эффекта указывается в [12], а экспериментально он наблюдался авторами работы [13]. Вместе с тем, возможно уменьшение величины X при образовании H – связи за счет уменьшения всех ангармонических постоянных потенциала, что представляется маловероятным.

Незначительно большая ширина полосы при 0,91 мкм по сравнению с полосой мономера и нарастание ее интенсивности при концентрациях больших 0.1 М 2-бутанола в CCl_4 (концентрация, при которой проявлялась практически только полоса мономера) позволяет нам относить указанную полосу к димеру.

Полоса при 1,02 мкм отнесена нами к полимерным формам по причине большой ширины и проявлении ее на спектре 2-бутанола в CCl_4 при концентрациях выше 0,5 М, а также по большой интенсивности и ширине в спектре чистого 2-бутанола.

Наши отнесения для полос второго обертона валентного колебания О-Н 2-бутанола не противоречат сходным результатам для различных ассоциированных форм других одноатомных спиртов, полученных в [7,8,12-14].

Из спектра на рис.1 следует, что смещение полосы, отвечающей полимерным формам, равно примерно 560 cm^{-1} . Полоса при 1,02 мкм становится значительно более асимметричной с ростом концентрации спирта, нежели полосы при 0,91 мкм и 0,96 мкм, что, видимо, указывает на проявление конформационной перестройки [15].

Изучение спектров 2-го обертона валентного колебания О-Н в смеси 2-бутанол - вода показывает, что с ростом концентрации H_2O в 2-бутаноле, частота мономера испытывает небольшой сдвиг в сторону меньших частот по сравнению со спектром чистого спирта. Кроме того, наблюдается квазиизобестическая точка при 0,925 мкм, что обычно связывают с изменением концентраций ассоциированных форм. Интенсивность мономера 2-бутанола при 12М H_2O в 2-бутаноле ничтожно мала по сравнению с чистым спиртом. Вместе с тем, частота димера (0,91 мкм) не испытывает видимого сдвига, что нами связывается с наличием значительного количества димеров спирта кольцевого типа, так как их концевые группы О-Н замкнуты и не могут образовать H - связь. Частота полимерной формы (при 1,02 мкм) практически не испытывает сдвига при увеличении концентрации воды, но максимум поглощения оказывается несколько растянутым.

В связи с возможным влиянием на спектр поглощения широкой полосы 2-го обертона валентного колебания О-Н воды, не вступившей в H - связь со спиртом, мы сняли спектр системы 2-бутанол - вода (10М H_2O в 2-бутаноле) за вычетом спектра воды в этой области. Эталонная кювета заполнялась 10М H_2O . Спектр практически идентичен спектру чистого 2-

бутанола (мы не приводим это спектр). Однако, в этом спектре полоса, отвечающая мономеру, практически не видна, что мы можем трактовать как:

1) образование ассоциатов полимерной формы воды с мономерами спирта и практическое исчезновение молекул мономера спирта при исследованных концентрациях;

2) невозможность для димеров спирта вступить в Н - связь с водой из-за наличия димеров преимущественно замкнутого типа (кольцевых);

3) значительное присутствие полициклических самоассоциатов спирта, которые не вступают в Н - связь с водой.

Таким образом, из анализа данных, полученных в диапазоне исследованных концентраций воды в 2-бутаноле, следует, что дальнейшая взаимная растворимость (при температурах эксперимента) за счёт образования Н - связи ограничена.

Литература

1. J.D. Hirshfelder, D. Stevenson, H. Eyring. *J. Chem. Phys.*, **5** (1937), 896-899.
2. J.A. Barker, W. Fock. *Discuss. Faraday Soc.*, **15** (1953), 188-202.
3. J.S. Walker, C.A. Vause. *J. Chem. Phys.*, **79** (1983), №6, 2660-2668.
4. J.S. Walker, C.A. Vause. *Sci. Amer.*, **256** (1987), №5, 620-626.
5. С.И. Дергунов, В.Ф. Королёв, В.Ф. Ноздрев. Сб. "Ультразвук и термодинамические свойства вещества", Курск, КГПИ, (1990), 86-89.
6. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. "Водородная связь", М. "Мир", (1964).
7. C. Bourderon, C. Sandorfy. *J. of Chem. Phys.*, **59** (1973), №5, 2527-2536.
8. Л. Паулинг. Природа химической связи. М.-Л. ГНТИ Хим. Лит-ры. (1947).
9. М.В. Волькенштейн. Строение и химические свойства молекул, М.-Л. Изд. АН СССР, (1955).
10. R.M. J. Badjer. *Chem. Phys.*, **3** (1935), 710-712.
11. В.Ф. Королёв, В.И. Тюлин. Вестник МГУ, сер.2, Химия, **29**, (1988), №2, 143-147.
12. C. Sandorfy. *Can. Journ. of Spectr.* **17**, (1972), №1, 24-37.
13. S. Detoni, D. Hadzi, M. Juranji. *Spectrochem. Acta Ser.*, **A30**, (1974), 249-252.
14. W.A.P. Luck, W. Ditter. *Ber. Bunsengens Phys. Chem.*, **72**, (1968), 365-368.
15. E.T.G. Lutz, J.H. Maas van der. *Spectrochim. acta*, **A34** (1978), № 1, 915-917.