

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ СИСТЕМ С СИЛЬНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗАХ. ФОСФИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Р.Е. Асфин

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504, Россия

В статье представлены результаты экспериментальных спектроскопических исследований широкого круга фосфиновых кислот, образующих между собой чрезвычайно сильные водородные связи, в различных агрегатных состояниях в широком температурном интервале $T = 12-600$ К. На основе экспериментального материала, полученного при регистрации спектров кислот в газовой фазе, в растворах, в низкотемпературных инертных матрицах и в поликристаллических пленках, сделаны выводы о природе формирования аномально широкой полосы $\nu(\text{OH})$, характерной для спектров связанных молекул исследованных кислот.

The results of experimental spectroscopic researches of phosphinic acids, forming ultrastrong hydrogen bonds, in different aggregative states in the wide temperature range $T = 12-600$ K are presented. Inferences on a formation nature of the abnormal wide $\nu(\text{OH})$ band, typical for spectra of the acids, were made on the basis of experimental material for recording of spectra in the gas phase, in solutions, in low temperature inert matrixes, and in crystalline films.

Фосфиновые кислоты R_2POOH , подобно карбоновым, имеют два центра, которые могут образовывать водородную связь, выступая одновременно как донор протона (через гидроксильную группу) и как акцептор протона (посредством группы $\text{P}=\text{O}$). Это определяет как структурные, так и физико-химические свойства этих веществ в различных агрегатных состояниях. В газовой фазе, в растворах и низкотемпературных инертных матрицах фосфиновые кислоты образуют замкнутые циклические димеры [1, 2], в кристаллах стремятся образовать бесконечные спиральные цепи [3, 4] или, при невозможности их образования в силу стерических причин, замкнутые циклические димеры [5].

Со спектроскопической точки зрения фосфиновые кислоты интересны тем, что в спектрах поглощения полоса $\nu(\text{OH})$ связанного состояния занимает чрезвычайно широкий спектральный диапазон $3500-1000$ cm^{-1} . Низкочастотный сдвиг ее центра тяжести относительно полосы $\nu(\text{OH})$ мономера составляет $1300-1550$ cm^{-1} , интенсивность возрастает по сравнению с интенсивностью мономера примерно в 100 раз, а ее ширина, по сравнению с шириной на полувисоте мономера, увеличивается порядка в 50 раз.

В газовой фазе при температурах $T = 400-600$ К были зарегистрированы спектры в области полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ димеров достаточно большого круга фосфиновых кислот [6-8]. Отличительной особенностью данных спектров является форма этой полосы, имеющая так называемую АВС структуру или трио Хаджи (рис. 1), ранее регистрировавшуюся лишь в спектрах кристаллов и растворов систем с сильной водородной связью (например, [9, 10]). В данном температурном интервале наблюдается мономер-димерное равновесие, что позволяет уверенно регистрировать полосы мономера, и прежде всего полосу $\nu(\text{OH})$, расположенную в

области $3670\text{--}3640\text{ см}^{-1}$. Измерение интенсивности полос мономеров и димеров при различных температурах позволило определить энтальпию димеризации ряда фосфиновых кислот, а также, при известном количестве вещества в пробе, абсолютные интенсивности полос $\nu(\text{OH})$ мономеров и димеров.

Экспериментальные значения энтальпии димеризации лежат в диапазоне $21\text{--}60$ ккал/моль [8] или $10\text{--}30$ ккал/моль на одну связь в циклическом комплексе. Заметим, что верхняя граница диапазона (измеренная для $(\text{CH}_2\text{I})_2\text{POOH}$) является на сегодняшний день рекордной, зарегистрированной в газовой фазе энергией нейтрального комплекса. Эта величина вполне сравнима с самой сильной, по современным представлениям, энергией водородной связи в ионном комплексе HFH^- ($39\text{--}45$ ккал/моль [11, 12]). Эти данные находятся в хорошем согласии с расчетными величинами для димера $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ [1, 13], а также для димера $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POOH}$, полученными из анализа распределения электронной плотности в кристалле [4].

Примечательным фактом является то, что в ряду фосфиновых кислот с увеличением энергии димеризации абсолютные интенсивности полос $\nu(\text{OH})$ димеров падают [8]. Этот факт находится в противоречии с эмпирической зависимостью, связывающей абсолютную интенсивность полос $\nu(\text{OH})$ комплекса с водородной связью (A_C) и мономера (A_M) и энергии комплексообразования $\Delta H = \text{const}(A_C^{1/2} - A_M^{1/2})$, хорошо выполняющуюся для широкого ряда разнообразных систем с водородной связью с $\Delta H < 15$ ккал/моль [14]. Наши эксперименты показывают, что данная энергия является границей применимости этой зависимости.

В конденсированной фазе спектры фосфиновых кислот были зарегистрированы в растворах в инертных растворителях при комнатной температуре $T \sim 295$ К [15], в поликристаллических пленках при температурах $T = 300\text{--}100$ К [8, 16] и низкотемпературных инертных матрицах при температуре $T = 12$ К [17]. На рис. 2 в качестве примера приведены выделенные полосы $\nu(\text{OH})$ димеров $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$, зарегистрированные в различных агрегатных состояниях.

При комнатной температуре были зарегистрированы спектры растворов ряда ($R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5$) фосфиновых кислот в CCl_4 и CH_2Cl_2 при типичной

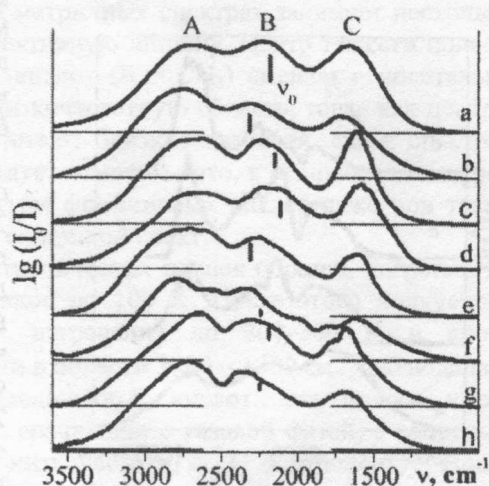


Рис. 1. Полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ димеров фосфиновых кислот в газовой фазе, полученные в результате разделения полос: *a* — H_2POOH , *b* — $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$, *c* — $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{POOH}$, *d* — $(\text{CH}_2\text{I})_2\text{POOH}$, *e* — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POOH}$, *f* — $(\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{POOH}$, *g* — $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POOH}$; *h* — $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{POOH}$. Вертикальными чертами отмечены частоты ν_0 центра тяжести полос. Буквами А, В, С обозначены подполосы АВС структуры.

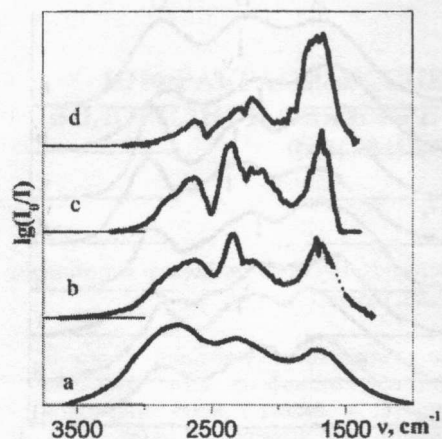


Рис. 2. Выделенные полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ связанных молекул $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ в различных агрегатных состояниях: *a* – газовая фаза ($T=530\text{ K}$); *b* – раствор в CCl_4 ($T=295\text{ K}$); *c* – аргонная матрица ($T=12\text{ K}$); *d* – отожженная пленка ($T=100\text{ K}$).

в спектрах очень прочных циклических димеров фосфиновых кислот при переходе из газовой фазы к относительно инертным органическим растворителям форма и структура широкой полосы поглощения $\nu(\text{OH})$ практически не изменяются. Наблюдаемые незначительные изменения в ширинах и частотах полос характерны для перехода обычных органических молекул из газовой фазы в раствор.

Спектры поглощения ряда фосфиновых кислот ($R = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5$) были зарегистрированы в низкотемпературных ($T \sim 12\text{ K}$) аргонной и азотной матрицах [17]. Поскольку в матрицах реализуется неравновесная термодинамическая ситуация, а также, что при достаточно низких температурах эффузии T_0 напыляемого вещества ($T_0 = 20^\circ\text{C}$ для $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$, $T_0 = 40^\circ\text{C}$ для $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{POOH}$ и $T_0 = 50^\circ\text{C}$ для $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POOH}$) его плотность паров достаточно мала, становится возможна регистрация мономеров исследуемых кислот. При переходе газовая фаза → аргонная матрица полоса $\nu(\text{OH})$ мономеров фосфиновых кислот испытывает низкочастотный сдвиг $10\text{--}15\text{ cm}^{-1}$. Аналогичные сдвиги регистрируются на полосах скелетных колебаний, зарегистрированных как в газовой фазе, так и в аргонной матрице. Зарегистрированные полосы мономеров $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ в целом совпадают с другими работами [18, 19], однако в работе [18] была неправильно отождествлена полоса на 3620 cm^{-1} , приписанная автором полосе $\nu(\text{OH})$, но принадлежащая спектру димеров воды. В действительности эта полоса лежит на 3639.0 cm^{-1} .

При увеличении температуры эффузии T_0 в спектрах матричной изоляции начинает проявляться широкая полоса $\nu(\text{OH})$ димеров исследуемых кислот, имеющая характерную ABC структуру (рис. 2, кривая *c*). В целом, особенности

концентрации $\sim 10^{-4}$ моль/л [15]. Максимальная концентрация была достигнута для $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ в хлористом метиле и составила 5×10^{-3} моль/л, что было близко к насыщенному раствору.

В обоих растворах регистрируются спектры с той же ABC структурой (рис. 2, кривая *b*), которая регистрируется в газовой фазе. Однако при этом наблюдается некоторое перераспределение интенсивности в C компоненту полосы, что также приводит к низкочастотному сдвигу центра тяжести полосы на 200 cm^{-1} . С другой стороны, следует отметить, что данный сдвиг лежит в рамках температурного изменения центра тяжести полосы, зарегистрированного в газовой фазе.

Спектральные характеристики полос, их минимумы и максимумы слабо зависят от растворителя. В то же время наблюдаются сдвиги полос скелетных колебаний, достигающие 50 cm^{-1} .

Резюмируя, можно утверждать, что в

этой полосы совпадают с особенностями полосы, зарегистрированной как в газовой фазе, так и в растворах, однако полоса в матричных спектрах занимает несколько меньшую область и имеет меньшую эффективную ширину. Центр тяжести полосы для наиболее слабой из исследованных кислот ($R = CH_3$) смещен относительно центра тяжести полосы газовой фазы в низкочастотную область, тогда как центры тяжести полос более сильных димеров имеют близкие значения, как в спектрах матричной изоляции и газовой фазы. Следует отметить, что, в отличие от спектров уксусной кислоты в матрицах [20], спектры фосфиновых кислот даже при таких низких температурах имеют практически сплошной спектр.

Для регистрации спектров поликристаллических пленок образец, нагретый до 50°C , напылялся на окно CsI, охлажденное до 100 К. После этого полученная пленка отжигалась путем медленного нагревания до 200–300 К и снова охлаждалась до 100 К [16]. При напылении в области $3300 - 1300 \text{ см}^{-1}$ наблюдалась полоса $\nu(\text{OH})$ связанных молекул исследованных кислот. Эта полоса имеет характерную АВС структуру, однако, по сравнению с газовой фазой, с заметным перераспределением интенсивности в низкочастотную С компоненту. После отжига это перераспределение становится еще более заметным (рис. 2, кривая *d*). При этом в области скелетных колебаний полосы становятся уже. В дальнейшем изменение спектра с температурой становится обратимым. Очевидно, такое поведение объясняется переходом от циклической структуры в газовой фазе к цепям, характерным для кристаллов. При этом в осажденной пленке наблюдается смесь из циклических и линейных структур.

На основе экспериментальных данных, полученных в широком температурном интервале $T = 12 - 600 \text{ К}$ для большого круга фосфиновых кислот, можно сделать следующие выводы о природе полосы $\nu(\text{OH})$ димеров и комплексов:

1. Структура полосы $\nu(\text{OH})$ и ее ширина практически неизменны во всем исследуемом диапазоне температур. Из этого следует, что полоса формируется из совокупности переходов в области $3300 - 1300 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которых слабо зависит от температуры. В частности, это означает, что вероятности переходов с фундаментального уровня на уровни, образованные ангармоническим взаимодействием колебания ν_{OH} с обертонами и составными скелетными колебаниями, достаточно велики.

2. Форма полос и их ширины практически одинаковы для всех исследованных фосфиновых кислот. Это означает, что в формировании полосы в основном принимают участие колебания молекул, входящих в цикл с водородными связями.

3. Близкие спектральные параметры полос в спектрах циклических комплексов (в газовой фазе, растворах, матрицах) и цепей (в поликристаллических пленках) говорят о том, что взаимодействие между водородными связями внутри цикла не является основной причиной ширины полосы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ, грант 12-03-00215-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. L.S. Khaikin, O.E. Grikina, L.V. Vilkov, A.V. Golubinskii, E.G. Atavin, R.E. Asfin, G.S. Denisov, J. Mol. Struct. **658**, 153 (2003).
2. Л.С. Хайкин, О.Е. Грикина, А.В. Голубинский, Л.В. Вилков, Е.Г. Атавин, Р.Е. Асфин, Г.С. Денисов, Доклады РАН, сер. физ. хим. **390**, 791 (2003).

3. F. Giordano, A. Ripamonti, *Acta Cryst.* **22**, 678 (1967).
4. K.A. Lyssenko, G.V. Grintselev-Knyazev, M.Yu. Antipin, *Mendeleev Comm.* **12**, 128 (2002).
5. M.E. Druyan, A.H. Reis, E. Gebert, S.W. Peterson, G.W. Mason, D.F. Peppard, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4801 (1976).
6. Г.С. Денисов, К.Г. Тохадзе, Доклады РАН, сер. хим. **337**, 54 (1994).
7. K.G. Tokhadze, G.S. Denisov, M. Wierzejewska, M. Drozd, *J. Mol. Struct.* **404**, 55 (1997).
8. R.E. Asfin, G.S. Denisov, D.N. Poplevchenkov, K.G. Tokhadze, T.V. Velikanova, *Polish J. Chem.* **76**, 1223 (2002).
9. J.T. Braunholtz, G.E. Hall, F.G. Mann, N. Sheppard, *J. Chem. Soc.* **1959**, 868 (1959).
10. M.F. Claydon, N. Sheppard, *J. Chem. Soc. D* **1**, 1431 (1969).
11. J.W. Larson, T.B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2944 (1983).
12. P.G. Wenthold, R.R. Squires, *J. Phys. Chem.* **99**, 2002 (1995).
13. L. Gonzalez, O. Mo, M. Yanez, J. Elguero, *J. Chem. Phys.* **109**, 2685 (1998).
14. A.V. Iogansen, *Spectrochim. Acta A* **55**, 1585 (1999).
15. R.E. Asfin, G.S. Denisov, K.G. Tokhadze, *J. Mol. Struct.* **790**, 11 (2006).
16. R.E. Asfin, G.S. Denisov, K.G. Tokhadze, *J. Mol. Struct.* **608**, 161 (2002).
17. Р.Е. Асфин, Г.С. Денисов, З. Мильке, К.Г. Тохадзе, *Оптика и спектр.* **99**, 62 (2005).
18. S.T. King, *J. Phys. Chem.* **74**, 2133 (1970).
19. S.G. Stepanian, I.D. Reva, E.D. Radchenko, Z. Latajka, M. Wierzejewska, H. Ratajczak, *J. Mol. Struct.* **484**, 19 (1999).
20. W. Sander, M. Gantenberg, *Spectrochim. Acta A* **62**, 902 (2005).