

Специализированный учебно-научный центр (факультет) школа-интернат имени А.Н. Колмогорова

Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

# Курсовая работа

по химии на тему

## «Определение фактора кислотности метанола методом ИК-спектроскопии»

Выполнила:

ученица 11 класса «М»

СУНЦ — школы-интерната имени

А.Н. Колмогорова МГУ

имени М. В. Ломоносова.

Шенаева Элина Грантовна

Научный руководитель:

Осипова Елена Сергеевна

аспирант

Институт элементоорганических

соединений им. А. Н. Несмеянова

Российской Академии наук

Москва

2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	2
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	3
Природа водородной связи .....	3
Изучение водородных связей методом инфракрасной спектроскопии. ....	4
Энергия водородной связи .....	5
Экспериментальная часть .....	7
Взаимодействие метанола с основаниями. Общая методика. ....	7
Обсуждение результатов.....	8
1. Триэтиламин ( $\text{Et}_3\text{N}$ ). ....	8
2. Гексаметилфосфортриамид (ГМФТА).....	9
3. Трифенилфосфиноксид ( $\text{Ph}_3\text{PO}$ ).....	9
4. Пиридин ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) .....	10
5. Расчет фактора кислотности метанола .....	10
Выводы. ....	12
Список литературы.....	13

## ВВЕДЕНИЕ

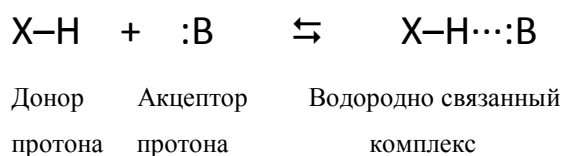
Водородная связь – один из видов взаимодействия, при котором образуется связь атома электроотрицательного элемента с атомом водорода, уже связанным с другим электроотрицательным атомом. Это взаимодействие может быть как межмолекулярным, так и внутримолекулярным. Первое упоминание о нём приписывается В. Латимеру и Р. Родебушу, которые с помощью него объясняли достаточно высокие температуры кипения воды, фтороводородной кислоты и некоторых других соединений. Действительно, сравнив температуры кипения воды, аммиака и метана можно сделать вывод о том, что наличие или отсутствие водородных связей между молекулами сильно сказывается на физических свойствах вещества (температура кипения метана  $-160^{\circ}\text{C}$ , аммиака –  $-33^{\circ}\text{C}$ , а воды  $100^{\circ}\text{C}$ , потому что водородные связи между молекулами воды сильнее, чем между молекулами аммиака, а в метане водородных связей совсем нет).

Одним из факторов, определяющих агрегатное состояние низкомолекулярных веществ при нормальных условиях, являются эффекты межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий, в частности водородные связи. Кроме того, этот вид связи влияет на другие физические свойства веществ, такие как вязкость, летучесть, растворимость, поверхностное натяжение жидкости, температура плавления и кипения, а так же на химические (кислотно-основные) свойства. Особенно важно наличие водородных связей в биополимерах, потому что благодаря именно этим связям определяется пространственная структура молекул (ярким примером является молекула ДНК). Поэтому точное определение параметров водородной связи, как в малых молекулах, так и в крупных структурах, является крайне актуальной задачей. Таким образом, целью данной работы является точное определение фактора кислотности метанола ( $P_i$ ) в реакциях с основаниями различной силы и природы с использованием метода ИК-спектроскопии.

# ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## ПРИРОДА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Водородная связь относится к межмолекулярным взаимодействиям и возникает при наличии подходящих условий. Возникает вопрос, какие же условия можно назвать подходящими для образования водородной связи? Из определения водородной связи, введенного Латимером [1] в 1920 году: водородная связь (или Н-связь) – это взаимодействие между двумя электроотрицательными атомами одной или разных молекул посредством атома водорода. Значит, для возникновения такой связи необходимо, чтобы водород был соединен с электроотрицательным элементом, которым чаще всего являются N, O, F, реже S и Cl. При этом образуется ковалентная полярная связь, и атом водорода приобретает частично положительный заряд  $\delta^+$ , который позволяет ему притягиваться к другому электроотрицательному элементу с зарядом  $\delta^-$ . Таким образом, в образовании Н-связи участвуют три атома: два электроотрицательных (В и Х) и находящийся между ними атом водорода - В---Н $^{\delta+}$ -Х $^{\delta-}$  (водородная связь обозначена пунктирной линией). Молекулу Х-Н условно называют донором протона, а В - его акцептором. В роли акцептора может выступать неподеленная электронная пара элемента или  $\pi$ -электроны непредельных соединений и ароматической системы. Согласно современной точке зрения, в образование Н-связи помимо электростатических сил большой вклад вносит поляризация партнеров и частичный перенос заряда [2].



Одной из отличительных черт водородной связи является сравнительно низкая ее энергия, которая почти на порядок ниже энергии химической связи и занимает промежуточное положение между химическими связями и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, которые удерживают молекулы в твердой или жидкой фазе. В свою очередь и водородные связи делят на слабые ( $< 4$  ккал·моль $^{-1}$ ), средней силы (4-15 ккал·моль $^{-1}$ ) и сильные (15-40 ккал·моль $^{-1}$ ) [3].

Водородные связи обладают рядом свойств, которые позволяют отличить их от других типов взаимодействия. В результате образования водородной связи [4] расстояние между атомами Х-Н протонодонора удлиняется, и чем сильнее взаимодействие Н $\cdots$ В, тем больше

растяжение связи X–H. Фрагмент X–H…В близок к линейному, причем его линейность также зависит от силы связи H…В. При образовании H-связи происходит перераспределение электронной плотности во взаимодействующих молекулах: частичный положительный заряд на атоме водорода протонодонора и частичный отрицательный заряд на гетероатоме протоноакцептора увеличиваются. Таким образом, при образовании водородных связей возрастает полярность связи X–H, что приводит к увеличению дипольного момента (молекулярная константа, характеризующая электрическую симметрию молекулы) молекулярного комплекса.

## ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Помимо косвенных способов выявления водородной связи (повышение температуры кипения и др.) существуют более конкретные и информативные методы, прежде всего инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия – раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами). При рассмотрении спектральных свойств химической связи ее можно представить в виде упругой пружинки. Частота колебаний каждой группировки атомов в любом соединении зависит от их массы и упругости связывающих пружин, иными словами, от природы химической связи. Чтобы выявить H-связь, нужно выбрать группировку атомов и вид колебаний, наиболее информативные для этой цели. Чаще всего обращают внимание на частоту валентных колебаний X–H-связей (колебаний, при которых изменяются длины связей), а также на изменение частоты колебаний группы В.

Анализируя ИК-спектры, можно увидеть отчетливый след, который оставляет H-связь, и по его "отпечатку" можно не только установить сам факт присутствия этой связи, но и количественно оценить энергетические и структурные характеристики. Так, при образовании водородной связи (X–H…В) между донором протона и его акцептором связь X–H удлиняется. Такое удлинение связи приводит к появлению новой широкой низкочастотной полосы в ИК-спектре в области валентных колебаний  $\nu_{\text{XH}}$ . Чем сильнее образующаяся водородная связь H…В в молекулярном комплексе, тем больше растяжение связи A–H. При понижении температуры равновесие (1) смещается в сторону образования H-комплекса.

Например, при взаимодействии трифторэтанола ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) в роли протонодонора с диметилформамидом ( $(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)H}$ ) в роли акцептора протона образуется классическая водородная связь, о чем свидетельствует появление полосы  $\nu_{\text{OH}}$  (связ.) (Рисунок 1).

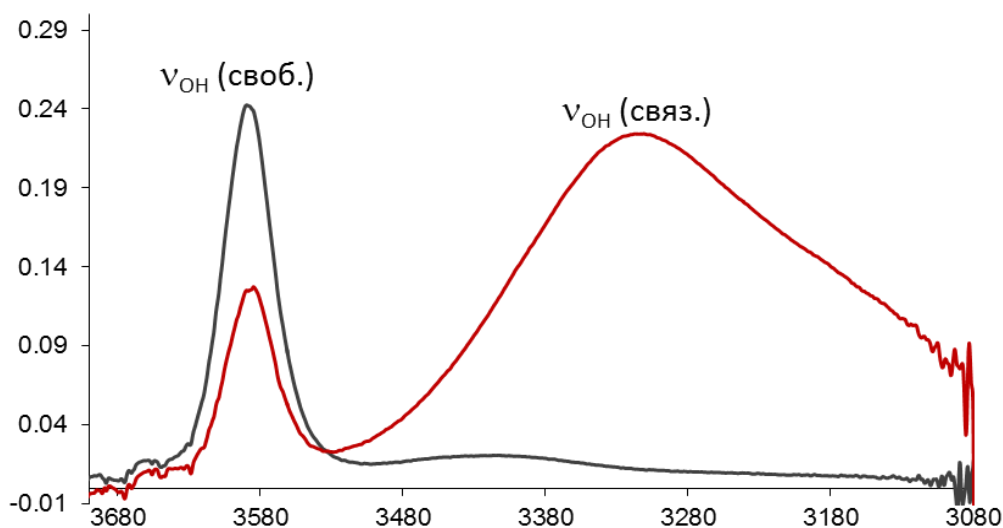


Рисунок 1. ИК-спектры в области  $\nu_{\text{OH}}$  трифторэтанола (черная линия) и в присутствии диметилформамида (красная линия). [5]

### ЭНЕРГИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

При образовании водородной связи две молекулы проявляют разные функции: одна выступает в роли донора протона (кислота), а вторая в роли акцептора протона (основание). Относительную способность кислоты к образованию водородной связи с любым основанием характеризует безразмерный фактор  $P_i$  (фактор кислотности). А протонакцепторную способность основания характеризует фактор основности  $E_j$ . Взаимосвязь между этими факторами и энтальпией образования Н-связи установлена Иогансенем для ряда органических кислот и оснований, которая называется «правило факторов» [6, 7]. «Правило факторов» основано на постоянстве протонодонорной ( $P_i$ ) и протонакцепторной ( $E_j$ ) способности кислот и оснований при образовании водородной связи вне зависимости от растворителя. В качестве стандартной реакции выбрано взаимодействие между фенолом ( $P_i = 1,00$ ) и диэтиловым эфиром ( $E_j = 1,00$ ), для них энтальпии образования водородной связи ( $-\Delta H_{11}$ ) составляют, например,  $4,6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  в хлористом метиле,  $5,7 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  в гексане. Зависимость, связывающая значение энтальпии стандартной реакции ( $\Delta H_{11}$ ) и значение энтальпии образования исследуемой водородной связи выглядит следующим образом:

$$-H^\circ = \Delta H_{11} P_i E_j \quad (1)$$

**Постановка задачи.** Исследование проводилось в рамках работ по изучению протонакцепторных свойств металлоорганических оснований в реакциях с переносом протона при взаимодействии с органическими кислотами, в том числе с метанолом. Практика показала, что имеющиеся в литературе [6] данные по протонодонорным свойствам метанола не вполне соответствуют экспериментально получаемым энтальпиям образования

водородно-связанных комплексов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На подготовительном этапе работы исследуемое вещество метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) перегоняли в токе аргона при температуре  $64^\circ\text{C}$ . В качестве растворителя использовался хлористый метилен ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), который предварительно очищали от следов воды перегонкой над гидридом кальция ( $T_{\text{кип}} = 39^\circ\text{C}$ ). ИК спектральные измерения проводились при комнатной температуре на Фурье-спектрометре Nicolet 6700. Спектры растворов измеряли в кюветах из флюорита ( $\text{CaF}_2$ ) толщиной 0,04 см. Запись и обработка спектров проводилась с помощью компьютерной программы Omnic. В ходе работы мы измеряли спектр хлористого метилена (спектр сравнения), а затем раствор метанола в хлористом метилене. Компьютерная программа Omnic автоматически вычитала спектр сравнения. Для отбора необходимых количеств жидких веществ использовались микрошприцы объемом 5, 10, 50 мкл.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАНОЛА С ОСНОВАНИЯМИ. ОБЩАЯ МЕТОДИКА.

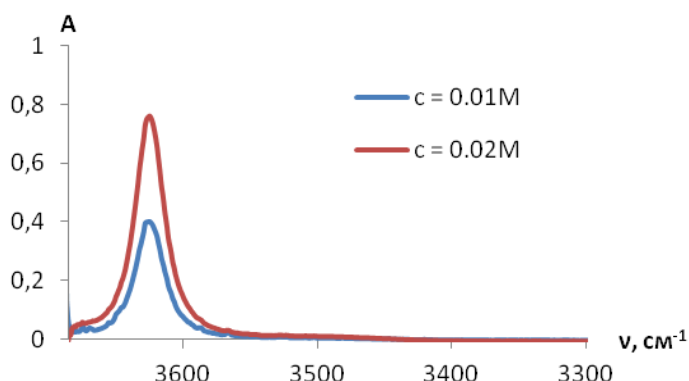
К 1 мл 0,02М раствора метанола в хлористом метилене добавляли избыток исследуемого основания, после чего регистрировали ИК-спектр смеси.



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Целью данной курсовой работы являлось определение фактора кислотности метанола в реакциях с основаниями различной силы и природы с использованием метода ИК-спектроскопии. Метанол – простейший одноатомный спирт, в котором положительно заряженный атом водорода связан с электроотрицательным атомом кислорода, следовательно, его молекула способна образовывать водородные связи, как внутримолекулярные, так и межмолекулярные. Кроме того, молекула метанола имеет характеристическую полосу в области валентных колебаний ОН-групп в высокочастотной области ИК-спектра. Исходно нам было необходимо определить «рабочую» концентрацию исследуемого вещества. Нам было нужно, чтобы при данной концентрации интенсивность полосы поглощения свободной ОН-группы при  $3625\text{ см}^{-1}$  была близка к единице. Для этого мы приготовили два раствора с концентрацией метанола  $0,01\text{М}$  и  $0,02\text{М}$  и сняли для них ИК-спектры (Рис.2).

При концентрации  $0,02\text{М}$  полоса поглощения свободной ОН-группы имеет оптимальную интенсивность (близкую к 1), поэтому данная концентрация метанола была выбрана в качестве рабочей.



**Рисунок 2.** Полоса валентных колебаний ОН-группы метанола.

Для исследования кислотных свойств метанола в качестве вспомогательных веществ взяли следующие основания - триэтиламин ( $\text{Et}_3\text{N}$ ), гексаметилфосфортриамид (ГМФТА,  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$ ), пиридин ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ), трифенилфосфиноксид ( $\text{Ph}_3\text{PO}$ ) Данные основания (акцепторы протона) содержат электроотрицательный атом (N, P) и, следовательно, способны образовывать водородные связи с метанолом.

### 1. ТРИЭТИЛАМИН ( $\text{Et}_3\text{N}$ ).

В спектре метанола в присутствии десятикратного избытка триэтиламина наблюдается падение интенсивности полосы свободного спирта ( $\nu_{\text{ОН свобод}} = 3625 \text{ см}^{-1}$ ) и появление новой широкой низкочастотной ОН полосы ( $\nu_{\text{ОН связ}} = 3289 \text{ см}^{-1}$ ) (Рис. 3). Это говорит о том, что часть молекул метанола образовала водородную связь с триэтиламином ( $\text{O-H}\cdots\text{N}$ ) и имеет свою новую полосу валентных колебаний ОН-групп (Схема 1).

### Схема 1. Связывание метанола с триэтиламином.

Для того чтобы рассчитать энергию образовавшейся связи, можно использовать эмпирическое уравнение Иогансена:

$$-\Delta H = \frac{18\Delta\nu}{720 + \Delta\nu} \quad (2),$$

где  $\Delta\nu$  – это разница между  $\nu_{\text{своб}}$  и  $\nu_{\text{связ}}$ :  $\Delta\nu = \nu_{\text{своб}} - \nu_{\text{связ}}$ .

По экспериментальным данным  $\Delta\nu = 3625 - 3289 = 336 \text{ см}^{-1}$ , следовательно,  $\Delta H = -5,73$  ккал/моль.

## 2. ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИД (ГМФТА)

Следующим основанием выбрали ГМФТА, для этого основания также использовался десятикратный избыток. При регистрации ИК-спектра смеси наблюдали появление полосы поглощения связанной ОН группы (Схема 2)  $\nu_{\text{ОН связ}} = 3332 \text{ см}^{-1}$  (Рис.3). Следовательно, смещение в данном случае составило  $\Delta\nu = 292 \text{ см}^{-1}$ . Рассчитали энергию водородной связи, используя уравнение (1) -  $\Delta H = -5,19$  ккал/моль.

### Схема 2. Связывание метанола с ГМФТА.

## 3. ТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИД ( $\text{Pn}_3\text{PO}$ )

При использовании двукратного избытка трифенилфосфиноксида полоса водородно связанной ОН-группы (Схема 3) появилась на  $3375 \text{ см}^{-1}$ . Смещение составило  $\Delta\nu = 250 \text{ см}^{-1}$ , а энтальпия  $\Delta H = -4,64$  ккал/моль.

### Схема 3. Связывание метанола с трифенилфосфиноксидом.

#### 4. ПИРИДИН (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)

В этом случае был использован двадцатикратный избыток основания. После регистрации ИК-спектра мы убедились, что метанол образует водородную связь с пиридином (Схема 4). Положение полосы связанной ОН-группы 3318 см<sup>-1</sup> ( $\Delta\nu = 307$  см<sup>-1</sup>) (Рис.2). Энтальпия образования водородной связи в соответствии с уравнением (1)  $\Delta H = -5,38$  ккал/моль.

### Схема 4. Связывание метанола с пиридином.

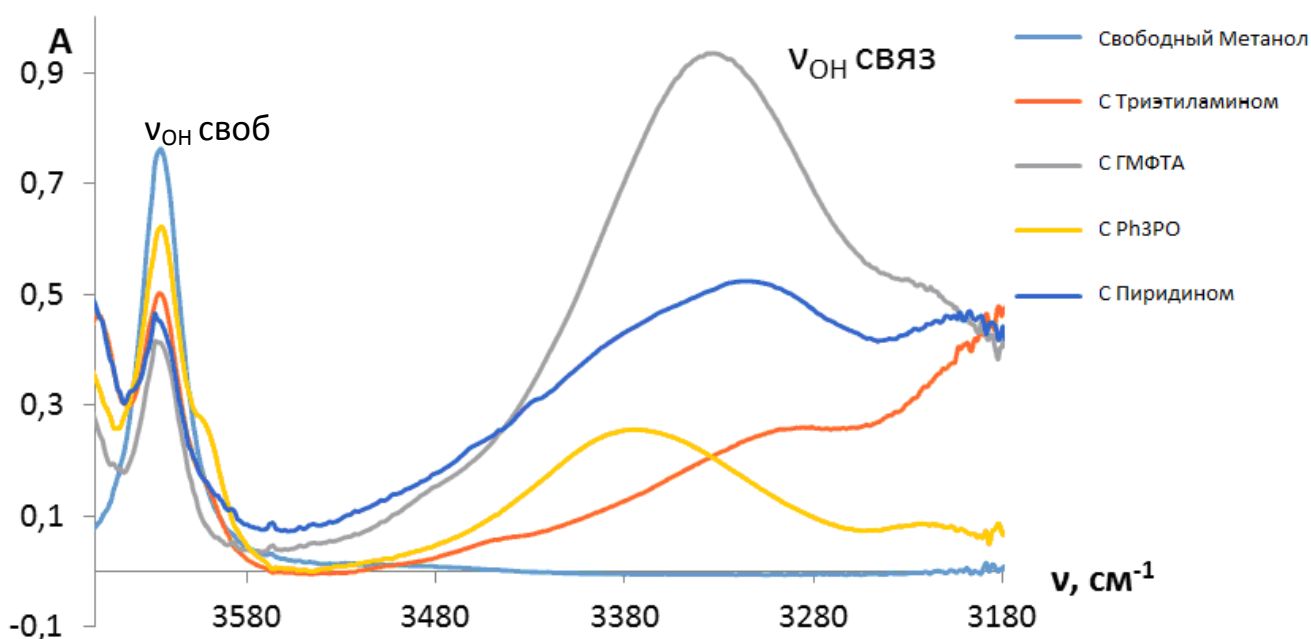


Рисунок 3. ИК-спектры метанола (C= 0,02M) и метанола с добавлением оснований.

#### 5. РАСЧЕТ ФАКТОРА КИСЛОТНОСТИ МЕТАНОЛА

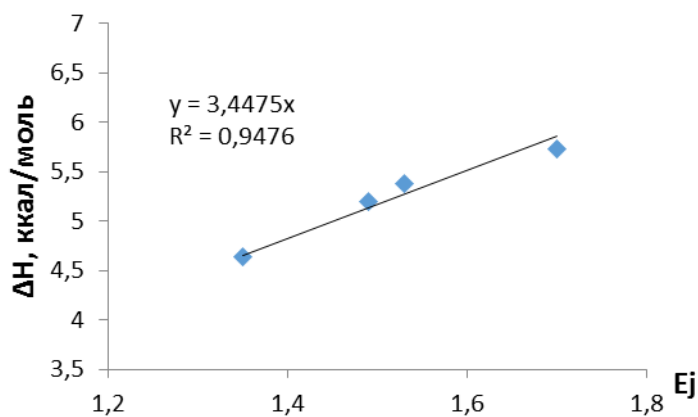
Для расчета фактора кислотности метанола  $P_i$  можно воспользоваться «правилом факторов» Иогансена (1).

$\Delta H_{11}$  – энтальпия стандартной реакции между диэтиловым эфиром и фенолом, которая в хлористом метиле составляет  $\Delta H_{11} = - 4,6$  ккал/моль. Факторы основности ( $E_j$ ) для выбранных нами оснований известны из литературы (Таблица 1). Полученные экспериментально значения смещений ( $\Delta v$ ) и энтальпий ( $\Delta H$ ) также занесли в Таблицу 1. Мы получили все необходимые данные для определения точного значения фактора кислотности.

**Таблица 1.**

	$E_j$	$\Delta v$	$\Delta H$
$Et_3N$	1,7	336	5,72
ГМФТА	1,53	307	5,38
$Ph_3PO$	1,35	250	4,64
$C_5H_5N$	1,49	292	5,19

Затем была построена зависимость энтальпии образования водородной связи от фактора основности используемых веществ. С помощью линейной аппроксимации находим уравнение прямой. Значение 3,4475 есть произведение  $\Delta H_{11} * P_i$ . Следовательно,  $P_i = 0,75$ . Это значение более точно соответствует массиву экспериментальных данных, чем указанное в литературе [6]  $P_i = 0,63$ .



**Рисунок 3.** Зависимость энтальпии образования водородной связи от фактора основности.

## Выводы.

1. Исследовано взаимодействие метанола с рядом оснований-акцепторов протона.
2. Определена энтальпия образования водородной связи.
3. Определено более точное по сравнению с литературными данными значение фактора кислотности метанола  $P_i = 0,75$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wendell M. Latimer , Worth H. Rodebush POLARITY AND IONIZATION FROM THE STANDPOINT OF THE LEWIS THEORY OF VALENCE. // *J. Am. Chem. Soc.* — **1920** — Vol. 42 — P. 1419–1433
2. Эпштейн Л. М., Шубина Е. С., Многоликая водородная связь // *Природа* — **2003** — №6 — С. 40-45
3. Yufeng Wei and Ann E. McDermott Effects of Hydrogen Bonding on <sup>1</sup>H Chemical Shifts // *ACS Symposium Series* — **1999** — Vol. 732 — Chapter 13 — P. 177–193
4. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж., Химическая связь. *Мир* — **1980** — С. 366
5. Частное сообщение Осиповой Е. С.
6. Иогансен А. В., Правило произведения кислотно-основных функций молекул при образовании водородных связей в растворе в ССl<sub>4</sub>. // *Теор. эксп. Химия* — **1971** — Т. 7 — С. 302-311
7. Иогансен А. В., Оценка влияния среды на свойства водородных связей по правилу произведения кислотно-основных функций молекул. // *Теор. эксп. Химия* — **1971** — Т. 7 — С. 312-317.