



УДК 538.9

© 2011

І. Ю. Дорошенко

## Спектроскопічні прояви процесу кластероутворення в метанолі в області валентних коливань О–Н групи

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

*Зареєстровано спектри інфрачервоного поглинання метанолу, ізольованого в аргоновій матриці, в області валентних коливань гідроксильної групи. Прослідковано процес трансформації кластерної структури метанолу від мономерів до кластерів, які складаються з п'яти і більше молекул, що дозволяє розглядати проведений експеримент як модель фазового переходу газ – рідина.*

Рідини з міжмолекулярними водневими зв'язками [1] дуже поширені в природі, зокрема як фізіологічні рідини в живих організмах, а також широко використовуються у виробництві різноманітних полімерних та композитних матеріалів. Утворення водневого зв'язку відіграє надзвичайну роль у хімічних та біохімічних процесах, починаючи з унікальних властивостей води і закінчуючи формуванням специфічної структури біомолекул. Однак, незважаючи на величезне значення такого класу рідин, глибина нашого розуміння їхньої структури та динаміки на сьогодні є недостатньою. Метанол — це найпростіша органічна сполука, здатна до утворення водневого зв'язку. Таким чином, кластери метанолу можуть слугувати простою, але водночас реалістичною моделлю для дослідження структури водневозв'язаних агрегатів та їх динаміки в спиртах та інших фізіологічно важливих сполуках в конденсованому стані. Отже, немає нічого дивного в тому, що протягом останніх років водневозв'язані кластери метанолу викликали надзвичайний інтерес науковців. Одним з найінформативніших методів дослідження процесу утворення водневого зв'язку є коливальна спектроскопія, що відображається в кількості робіт, присвячених спектроскопічним дослідженням кластерної структури метанолу як в рідкому, так і в газоподібному стані.

Мета даної роботи полягає в аналізі температурної залежності зареєстрованих Фу-р'є-спектрів інфрачервоного поглинання молекул метанолу, ізольованих в аргоновій матриці. Метод матричної ізоляції дозволяє отримувати та інтерпретувати коливальні спектри окремих молекул або невеликих кластерів досліджуваної речовини без впливу на них молекулярного оточення. Очікується, що подібні експерименти допоможуть відслідкувати про-

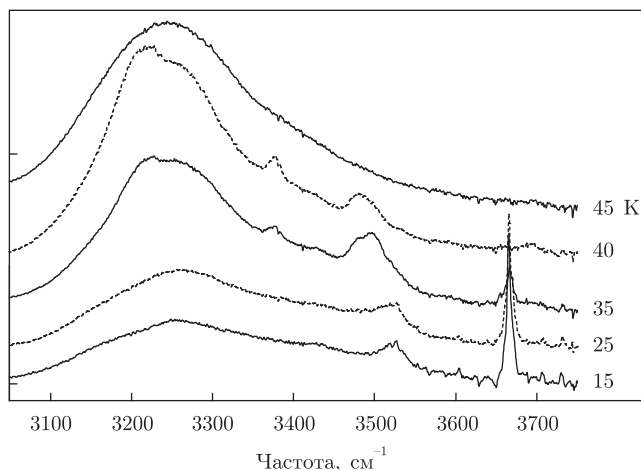


Рис. 1. Зареєстровані Фур'є-спектри інфрачервоного поглинання метанолу, ізолюваного в аргонівій матриці в області валентних коливань O–H групи

цес поступового формування молекулярних кластерів метилового спирту і таким чином змоделювати структурні перетворення, які відбуваються при фазовому переході від газу до рідини.

**1. Методика експерименту.** Рідкий метанол (ступінь чистоти > 99,9) додатково витримувався протягом 48 год на молекулярних сітках (рівень 3А) з метою очистки від присутніх у ньому молекул води. Перед приготуванням сумішей для матричної ізоляції підготовлений метиловий спирт було дегазовано методом багаторазового повторення циклу замороження, відкачки та розморожування зразка на стандартній вакуумній установці.

Зразки для матричної ізоляції готувались шляхом змішування метилового спирту з аргонном на вакуумній установці. Співвідношення між кількістю молекул спирту і аргону вимірювалося з використанням стандартного манометричного обладнання. Це співвідношення становило 1 : 1000. Отримана суміш газів напилювалась на охолоджене до 10 К віконце (CsI) у гелієвому кріостаті замкненого циклу (Laybold-Nareus RW2). Потік газу в кріостаті контролювався за допомогою голкового клапана. Швидкість напилення становила приблизно 2 молі суміші за годину. Така швидкість дозволяє отримати частково кристалізовану аргоніву матрицю, необхідну для запланованого експерименту.

Фур'є-спектри інфрачервоного поглинання реєструвались за допомогою вакуумного FTIR-спектрометра IFS 113 виробництва Bruker. Спектри отримані в діапазоні частот від  $4000\text{ см}^{-1}$  до  $600\text{ см}^{-1}$  з роздільною здатністю  $1\text{ см}^{-1}$ . Для збільшення відношення сигнал — шум кожний спектр знімався як усереднення 128 сканів. Спектри реєструвались при різних температурах від 10 до 50 К з кроком в 5 К.

**2. Результати експерименту та їх обговорення.** З метою дослідження спектральних проявів формування міжмолекулярного водневого зв'язку між молекулами метилового спирту було зареєстровано Фур'є-спектри інфрачервоного поглинання метанолу, ізолюваного в аргонівій матриці. На рис. 1 показано температурну залежність отриманих спектрів в області валентних коливань гідроксильної групи (O–H), оскільки саме ця група безпосередньо задіяна у формуванні водневого зв'язку. Спектральні прояви існування міжмолекулярного водневого зв'язку в цій частотній області відомі вже давно і полягають у зсуві частоти валентних коливань гідроксильної групи в низькочастотний бік відносно частоти

коливань вільної гідроксильної групи (що спостерігається, наприклад, в газовій фазі) та значному збільшенні ширини цієї смуги [2].

Як видно з рис. 1, із збільшенням температури матриці зовнішній вигляд зареєстрованих спектрів кардинально змінюється. При найнижчій температурі (15 К) в цьому частотному інтервалі спостерігається коливальна смуга з частотою  $3667\text{ см}^{-1}$ , яка поступово зменшується і зовсім зникає при 40 К. В області  $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  при низьких температурах також помітні широкі, не дуже інтенсивні смуги. Їх інтенсивність із підвищенням температури, навпаки, зростає. А при температурі близько 45 К, коли аргонова матриця починає руйнуватись, залишається лише одна дуже широка смуга з максимумом на частоті  $\sim 3250\text{ см}^{-1}$ . Картина, яку ми бачимо при найвищій температурі існування матриці, дуже схожа на те, що спостерігається в рідкій фазі, а саме: в рідкому метанолі в інтервалі частот  $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$  помітна одна смуга з частотою  $\sim 3250\text{ см}^{-1}$  і шириною близько  $200\text{ см}^{-1}$ . Те, що ми спостерігаємо при найнижчій температурі в матриці, подібне до спектра метилового спирту в газовій фазі, є інтенсивна коливальна смуга з частотою близько  $3670\text{ см}^{-1}$ , що відповідає коливанням вільної (незв'язаної) гідроксильної групи.

Отже, вузька смуга з частотою  $3667\text{ см}^{-1}$ , що реєструється в спектрах при низьких температурах аргонової матриці, відповідає коливанням гідроксильної групи, яка не бере участі в утворенні водневого зв'язку, тобто належить мономеру метанолу [3–12]. Зсунуті в низькочастотний бік широкі смуги зазвичай відносять до коливань зв'язаних гідроксильних груп, причому вважається, що чим більше молекул входить до складу кластера, тим нижчою є частота коливання [3–12]. Таким чином, ми вважаємо, що смуги ІЧ поглинання в діапазоні  $3480\text{--}3525\text{ см}^{-1}$  належать димеру метанолу, а смуги в діапазонах  $3370\text{--}3430\text{ см}^{-1}$  і  $3250\text{--}3350\text{ см}^{-1}$  — тримеру і тетрамеру, відповідно [5–7]. Коливальні частоти із найбільшим зсувом в низькочастотний бік можна віднести до кластерів найвищого порядку.

Відповідно до зазначеного вище віднесення коливальних смуг в області валентних коливань вільних та зв'язаних гідроксильних груп метилового спирту, проаналізувавши відносні інтенсивності відповідних смуг в спектрах, можна зробити висновки про співвідношення різних за розміром кластерів при кожній температурі. Отже, при температурі 15 К в аргоновій матриці присутні окремі молекули (мономери) метанолу, а також в невеликій кількості димери (смуга з частотою  $3525\text{ см}^{-1}$ ), тримери (смуга на частоті  $3428\text{ см}^{-1}$ ) та кластери більш високого порядку (частота  $3250\text{ см}^{-1}$ ). Нагрівання матриці до 25 К не призводить до помітних змін у спектрі, а вже при підвищенні температури до 35 К кількість мономерів помітно зменшується, натомість зростає кількість димерів, а також більших кластерів. Це означає, що із зростанням температури аргонова матриця розм'якшується, що дає можливість ізолюванню в ній молекулам метанолу зайняти енергетично більш вигідне положення, тобто об'єднуватись у водневозв'язані кластери [11].

Відзначимо, що при цій температурі (35 К) відбуваються певні зміни в області поглинання димера: значно зростає інтенсивність смуг з частотами  $3482$  і  $3496\text{ см}^{-1}$ , які при нижчих температурах були ледь помітні. Такий перерозподіл інтенсивностей свідчить про те, що димери, ізолювані в аргоновій матриці, можуть існувати в різних конфігураціях, і зміна температури призводить до перетворення однієї конфігурації в іншу [3]. Аналогічна ситуація спостерігається і для тримерів: при температурах  $15\text{--}25\text{ К}$  більшу інтенсивність має смуга з частотою  $3428\text{ см}^{-1}$ , а при 35 К підсилюється поглинання на частоті  $3376\text{ см}^{-1}$ . З підвищенням температури до 40 К відбувається подальша перекачка інтенсивності з високочастотних смуг поглинання димерів та тримерів до низькочастотних. При цьому мономерів вже зовсім немає, а кількість кластерів більшого розміру зростає, що

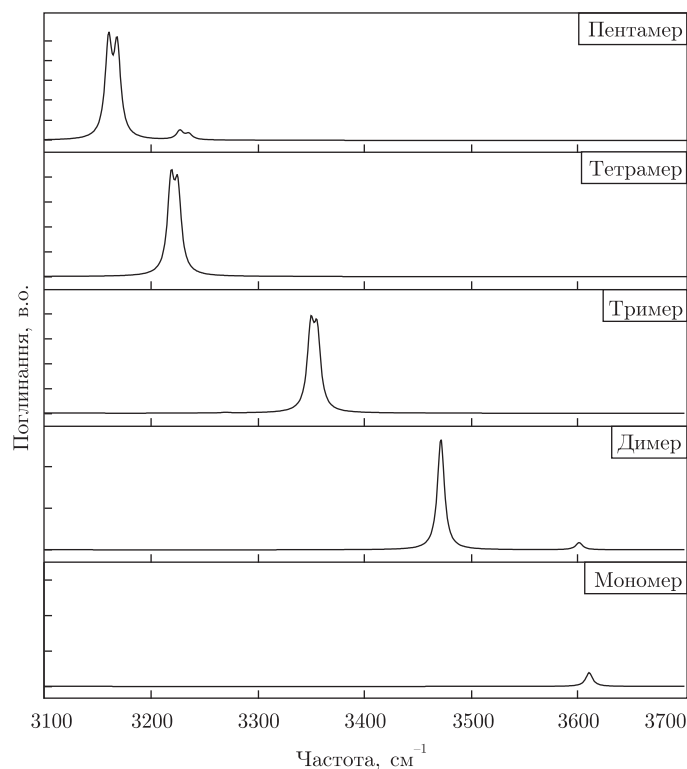


Рис. 2. Розраховані спектри інфрачервоного поглинання мономера та різних за розміром кластерів метанолу

проявляється в істотному збільшенні інтенсивності коливальних смуг з найбільшим зсувом у низькочастотний бік. Про існування різних типів кластерів розміром  $n \geq 4$  свідчить складність контура широкої низькочастотної смуги, в якій можна виділити щонайменше чотири складових з частотами 3225, 3256, 3292 і 3322  $\text{cm}^{-1}$ . Широка смуга, що спостерігається на цій частоті при 45 К, є наслідком накладання багатьох смуг поглинання кластерів розміром  $n \geq 4$  [13] і є, по суті, відтворенням тієї картини, яка спостерігається в рідкому метанолі.

**3. Квантово-хімічне моделювання.** Наведена вище інтерпретація отриманих експериментальних даних добре узгоджується з виконаними за допомогою програми Gaussian 03 [14] квантово-хімічними розрахунками оптимальної просторової структури та коливальних спектрів окремої молекули метанолу і водневозв'язаних кластерів різного складу (B3LYP, базис 6-31G(d,p)). На рис. 2 наведено розраховані спектри інфрачервоного поглинання мономера, димера, тримера, тетраметра та пентаметра метанолу в області валентних коливань гідроксильної групи (3200–4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Згідно з виконаними розрахунками, частота коливань гідроксильної групи мономера має становити 3610  $\text{cm}^{-1}$ ; в димері ця смуга розщеплюється на дві: смуга з частотою 3601  $\text{cm}^{-1}$  відповідає коливанням гідроксильної групи тієї молекули, яка виступає акцептором протона в утворенні водневого зв'язку, а смуга 3471  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно, належить молекулі-донору протона. Для тримера було отримано три смуги: 3269, 3349 і 3355  $\text{cm}^{-1}$ , для тетрамера — чотири: 3112, 3218, 3224, 3264  $\text{cm}^{-1}$  і т. д. Подальше збільшення кількості молекул в кластері дає майже такий самий зсув частоти коливань гідроксильної групи, як і у випадку пентамера, при збільшенні кількості смуг у відповідності до кількості молекул у кластері. Тобто, розрізнити в зареєстрованих спект-

рах смуги поглинання, що належать кластерам з кількістю молекул більше чотирьох, стає практично неможливо.

В табл. 1 порівнюються отримані різними дослідницькими групами експериментальні та теоретично розраховані значення коливальних частот гідроксильної групи, що відповідають різним за розміром кластерам, а також показані спектральні зміщення відповідних смуг у низькочастотний бік відносно частоти поглинання мономера. Як видно з табл. 1, розщеплення між двома коливальними смугами димера становить 110–180  $\text{см}^{-1}$ . В одержаному нами спектрі частота коливань молекули, що є акцептором протона в димері, зміщена відносно коливань вільної гідроксильної групи лише на 9  $\text{см}^{-1}$ , що проявляється у появі низькочастотного крила смуги 3667  $\text{см}^{-1}$ . Частота коливання молекули-донора протона для димера зміщена на 143–185  $\text{см}^{-1}$ . Зареєстровані величини зміщення коливань ОН групи в тримерах, тетраметрах і т. д. також добре корелюють з розрахованими значеннями. Так, зміщення для тримера становить 240–290  $\text{см}^{-1}$ , для тетрамера — 345–445  $\text{см}^{-1}$ . Як показують розрахунки (табл. 1), частоти коливань гідроксильних груп, що належать кластерам, більшим за тетрамер, мають дуже близькі значення, тому розрізнити їх на зареєстрованих нами спектрах в аргонівій матриці неможливо. Широка смуга, яку ми спостерігаємо при 45 К, зміщена на 420  $\text{см}^{-1}$  відносно коливань вільної гідроксильної групи мономера метанолу в аргонівій матриці. Таке зміщення є характерним для метанольних кластерів розміром  $n \geq 4$  [13].

Отже, температурна еволюція зареєстрованих спектрів інфрачервоного поглинання метанолу, ізольованого в аргонівій матриці, в області валентних коливань гідроксильної групи дає змогу відслідкувати процес трансформації кластерної структури метилового спирту, яка відбувається при підвищенні температури матриці. В описаному спектральному експерименті було зафіксовано перехід від мономерів до кластерів, що складаються з п'яти і більше молекул. Цей перехід відображається у зміні зовнішнього вигляду спектра, який

Таблиця 1. Експериментальні та теоретично розраховані значення коливальних частот гідроксильної групи, що відповідають різним за розміром кластерам. В дужках показані зміщення відносно частоти поглинання мономера. Частоти та зміщення наведені в  $\text{см}^{-1}$

Кластери	Експериментальні значення		Розраховані значення			
	Дана робота	Робота [5]	Дана робота	Робота [11]	Робота [13]	Робота [8]
Мономер	3667	3681	3610	3669	3750	3856
Димер	3524 (143)	3684 (+3)	3601 (9)	3671 (+2)	3660 (90)	3847 (9)
	3496 (171)	3574 (107)	3471 (139)	3525 (144)		3693 (163)
	3482 (185)					
Тример	3428 (239)	3503 (178)	3355 (255)	3454 (215)	3450 (300)	3623 (233)
		3494 (187)	3349 (261)	3443 (226)		3611 (245)
	3377 (290)	3473 (208)	3269 (341)	3387 (282)		3556 (300)
		3467 (214)				
Тетрамер		3432 (249)				
	3322 (345)	3278 (403)	3396 (214)	3335 (334)	3310 (440)	3485 (371)
	3292 (375)	3354 (256)	3298 (371)	3448 (408)		
	3256 (411)	3348 (262)	3297 (372)	3448 (408)		
Пентамер та кластери вищого порядку	3225 (442)	3238 (372)	3207 (462)	3358 (498)		
	3250 (417)		3365 (245)		3308 (448)	3457 (399)
			3356 (254)		3305 (445)	3444 (412)
			3296 (314)		3300 (450)	3402 (454)
			3287 (323)			3391 (465)
		3185 (425)			3314 (542)	

при низьких температурах має такий самий вигляд, як для газової фази, а з підвищенням температури стає подібним до спектра, який реєструється для рідкого метанолу. Такі результати дають підстави розглядати цей експеримент як своєрідну модель фазового переходу від газу, що складається з окремих молекул — мономерів, до рідкої фази з її кластерної структурою.

*Автор висловлює щирю подяку проф. В. Є. Погорелову за ініціювання досліджень в цьому напрямку, а також декану фізичного факультету Вільнюського університету проф. Вітаутасу Бялявічусу за надану можливість для експериментальних досліджень.*

1. Адаменко І. І., Булавін Л. А. Фізика рідин та рідинних систем. — Київ: АСМІ, 2006. — 659 с.
2. Badger R. M., Bauer S. H. Spectroscopic study of the hydrogen bond. II. The shift O—H vibrational frequency in the formation of the hydrogen bond // J. Chem. Phys. — 1937. — **5**. — P. 839–851.
3. Huisken F., Kulcke A., Laush C., Lisy J. M. Dissociation of small methanol clusters after excitation of the O—H stretch vibration at  $2.7\mu\text{m}$  // Ibid. — 1991. — **95**, No 6. — P. 3924–3929.
4. Huisken F., Kaloudis M., Koch M., Werhahn O. Experimental study of the O—H ring vibrations of the methanol trimer // Ibid. — 1991. — **105**, No 19. — P. 8965–8968.
5. Provencal R. A., Paul J. B., Roth K. et al. Infrared cavity ringdown spectroscopy of methanol clusters: single donor hydrogen bonding // Ibid. — 1999. — **110**, No 9. — P. 4258–4267.
6. Perchard J. P., Mielke Z. Anharmonicity and hydrogen bonding I. A near-infrared study of methanol trapped in nitrogen and argon matrices // Chem. Phys. — 2001. — **264**. — P. 221–234.
7. Wugt Larsen R., Suhm M. A. Cooperative organic hydrogen bonds: the librational modes of cyclic methanol clusters // J. Chem. Phys. — 2006. — **125**. — P. 154314–1–154314–5.
8. Wugt Larsen R., Zielke P., Suhm M. A. Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: a combined IR and Raman isotopomer study // Ibid. — 2007. — **126**. — P. 194307–1–194307–18.
9. Zielke P., Suhm M. A. Concerted proton motion in hydrogen bonded trimers: a spontaneous Raman scattering perspective // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2006. — **8**. — P. 2826–2830.
10. Vener M., Sauer J. Vibrational spectra of the methanol tetramer in the OH stretch region. Two cyclic isomers and concerted proton tunneling // J. Chem. Phys. — 2001. — **114**, No 6. — P. 2623–2628.
11. Doroshenko I. Yu., Lizengevych O. I., Pogorelov V. E., Savransky L. I. Associates of methanol molecules: quantum-chemical calculations and vibrational spectra // Ukr. J. Phys. — 2004. — **49**, No 6. — P. 540–544.
12. Wu X., Chen Y., Yamaguchi T. Hydrogen bonding in methanol studied by infrared spectroscopy // J. Mol. Spectr. — 2007. — **246**. — P. 187–191.
13. Boyd S., Boyd R. A density functional study of methanol clusters // J. Chem. Theory Comput. — 2007. — No 3. — P. 54–61.
14. Frisch M. J., Trucks G. W. et al. Gaussian 03. — Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2005.

*Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка*

*Надійшло до редакції 10.06.2010*

**I. Yu. Doroshenko**

### **Spectroscopic manifestations of the cluster formation process in methanol in the region of O—H stretch vibrations**

*Infrared absorption spectra of methanol trapped in the Ar matrix in the region of O—H stretch vibrations are registered. The process of methanol cluster structure transformation from monomers to clusters consisting of five and more molecules is traced. The results of this experiment allow considering it as a model of the gas — liquid phase transition.*