

УДК 541.64:543.422.4

ИК-СПЕКТРЫ И НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

© 2000 г. Е. Ф. Панарин, К. К. Калниньш, В. В. Азанова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 08.07.99 г.

Принята в печать 02.11.99 г.

Изучены ИК-спектры тонких пленок комплексов поливинилпирролидона с перекисью водорода (1 : 1) и комплексов включения мочевины с перекисью водорода. Показано, что под действием УФ-облучения H_2O_2 в полимерном комплексе превращается в воду. Неэмпирические квантово-химические расчеты (базис 6–31G**) выявили прочное взаимодействие между поливинилпирролидоном, который моделировался мономерным фрагментом полимерной цепи, и пятью молекулами H_2O_2 (энергия взаимодействия 188.1 кДж/моль), причем соседние молекулы перекиси водорода связаны двумя почти эквивалентными водородными связями. Установлено наличие более прочного взаимодействия H_2O_2 с карбонильным атомом кислорода (40.5 кДж/моль) по сравнению с водой (32.5 кДж/моль), что объясняет наблюдаемое на опыте связывание H_2O_2 поливинилпирролидоном в водном растворе.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных способов хранения и использования перекиси водорода ($\epsilon = 82$, $\mu = 2.2 \text{ Д}$, $T_{\text{кип}} = 150^\circ\text{C}$) является связывание ее полимерным носителем, например, поливинилпирролидоном (ПВП), по отношению к которому H_2O_2 химически инертна. В патентной литературе [1–3] имеются сведения о поглощении ПВП значительных количеств H_2O_2 (вплоть до 50 мас. %), однако механизм взаимодействия в подобных полимерных комплексах в литературе не исследован, за исключением работы [4], в которой изучен комплекс ПВП– H_2O_2 состава 6 : 1. Подобные полимерные комплексы достаточно устойчивы в отношении перекиси водорода, которая сохраняется в течение нескольких месяцев. Известен низкомолекулярный комплекс включения H_2O_2 с мочевиной – гидроперит состава 1:1 [5], в котором компоненты комплекса связаны между собой прочной водородной связью. Найдены три типа водородных связей: N–H...OH ($R_{\text{N...O}} = 3.04 \text{ \AA}$), N–H...OH ($R_{\text{N...O}} = 2.94 \text{ \AA}$) и C=O...H–O ($R_{\text{O...O}} = 2.63 \text{ \AA}$). Мочевина, имеющая собственную тетрагональную кристаллическую структуру, образует разнообразные комплексы включения гексагональной упаковки, в которых молекулы углеводородов размещаются в каналах диаметром около 5 Å [6, 7].

В связи с большим практическим интересом к полимерным композициям H_2O_2 в настоящей работе проведены неэмпирические квантово-химические расчеты в базисе 6–31G** энергии взаимодействия между молекулой этилпирролидона (ЭП), моделирующей мономерный фрагмент цепи ПВП, и молекулами перекиси водорода и воды, а также изучены ИК-спектры полимерных композиций H_2O_2 различного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс ПВП– H_2O_2 получали добавлением 2.22 г ПВП марки Гемодез ($M = 8 \times 10^3$) к 10 мл 16.5%-ного раствора H_2O_2 при постоянном перемешивании. Полученный прозрачный слегка желтоватый раствор комплекса высушивали лиофильно. Концентрацию перекиси водорода определяли титрованием раствором перманганата калия по методике [8].

Тонкие пленки ПВП– H_2O_2 отливали из метанола на окнах из CaF_2 и изучали в герметичной кювете с контролируемой упругостью паров воды. Пленки облучали ртутной лампой (50 Вт, $\lambda > 254 \text{ нм}$). Образцы комплексов мочевины и перекиси водорода (гидроперита) для съемок ИК-спектров готовили в виде прессованных таблеток с

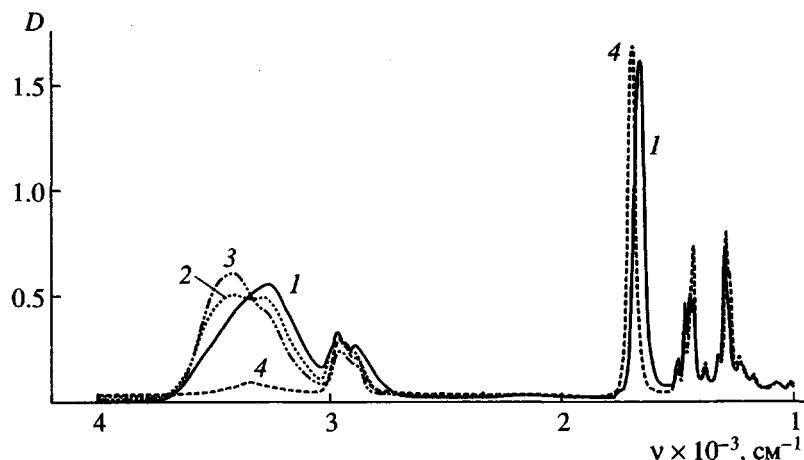


Рис. 1. ИК-спектры комплекса ПВП с H_2O_2 состава (1 : 1): 1 – исходная свежеприготовленная пленка на CaF_2 на воздухе; 2, 3 – та же пленка, но подвергнутая облучению ртутной лампой (50 Вт, $\lambda > 254 \text{ нм}$) в течение 15 мин (2) и 15 + 15 мин (3); 4 – пленка ПВП в герметичной кювете над P_2O_5 .

КВр. Перекись водорода из гидроперита удаляли нагреванием до 80°C.

Неэмпирические расчеты структуры и электронных характеристик молекул H_2O , H_2O_2 , мочевины и их комплексов выполняли по программе GAMESS с базисом 6-31G**, удовлетворительно описывающим структуру молекулы H_2O_2 . В квантово-химических расчетах ПВП заменили низкомолекулярной моделью ЭП, содержащей единственное пирролидоновое кольцо. Для упрощения расчетов базис 6-31G** применяли к атому кислорода ЭП и молекулам H_2O_2 , остальные же атомы в комплексах ЭП рассчитывали с минимальным базисом STO-3G.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перекись водорода в комплексе ПВП– H_2O_2 (1 : 1), приготовленном в виде пленок на окнах из CaF_2 (рис. 1), регистрируется только по полосе 3270 cm^{-1} валентных колебаний OH (кривая 1), остальные же полосы ($\nu_{\text{O}-\text{O}}$, δ_{HOH} и ϕ_{HOH}) малоинтенсивны и маскируются полосами поглощения ПВП. Спектр 1 на рис. 1 получен на воздухе непосредственно после отливки пленки из метанола и свидетельствует о наличии в пленке лишь следов воды, поглащающей при 3450 cm^{-1} . Следовательно, полимерный комплекс ПВП – H_2O_2 , в отличие от свободного ПВП, мало гигроскопичен, однако при выдерживании пленки на воздухе в течение нескольких часов перекись водорода разлагается с образованием воды, которая поглощается ПВП. H_2O_2 разлагается также под действием УФ-облуче-

ния, по-видимому, на O_2 и H_2O , о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы H_2O_2 3270 cm^{-1} и появление полосы воды 3450 cm^{-1} (рис. 1, спектры 2 и 3). Образующаяся вода участвует в гидратации звеньев ПВП и под действием осушителя P_2O_5 почти полностью удаляется (спектр 4).

Характерным признаком образования Н-связи H_2O_2 -ПВП, помимо смещения полосы ν_{OH} , является низкочастотный сдвиг полосы $\nu_{\text{C=O}}$ валентных колебаний C=O пирролидонового цикла с 1680.8 до 1656.0 cm^{-1} . Кроме того, комплексообразование вызывает значительные изменения в области валентных и деформационных колебаний групп CH_2 (3000 – 2800 и 1500 – 1200 cm^{-1}). Так, образование Н-связи $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$ приводит к резкому увеличению интенсивности полос 1470 , 1450 и 1300 cm^{-1} . Возможно, эффект связан с изменением формы колебаний групп CH_2 в пирролидоновом кольце в результате поляризации связи C=O под влиянием Н-связи. Поскольку аналогичные спектральные изменения имеют место при гидратации пленок ПВП, наблюдаемый спектральный эффект не связан с химическим взаимодействием перекиси водорода с ПВП при фотооблучении полимерных пленок, а обусловлен межмолекулярными взаимодействиями в комплексе.

В газовой фазе к колебаниям ν_{OH} перекиси водорода отнесены полосы в области 3610 – 3620 cm^{-1} [9]. Соответствующие полосы мономерных молекул воды в инертной среде (например, CCl_4) лежат при более высоких частотах 3669 и 3725 cm^{-1} . Более низкочастотное положение полос валентных колебаний OH перекиси водорода (3270 cm^{-1}) в конденсированной фазе по сравнению с водой (рис. 1) обусловлено прежде всего различной при-

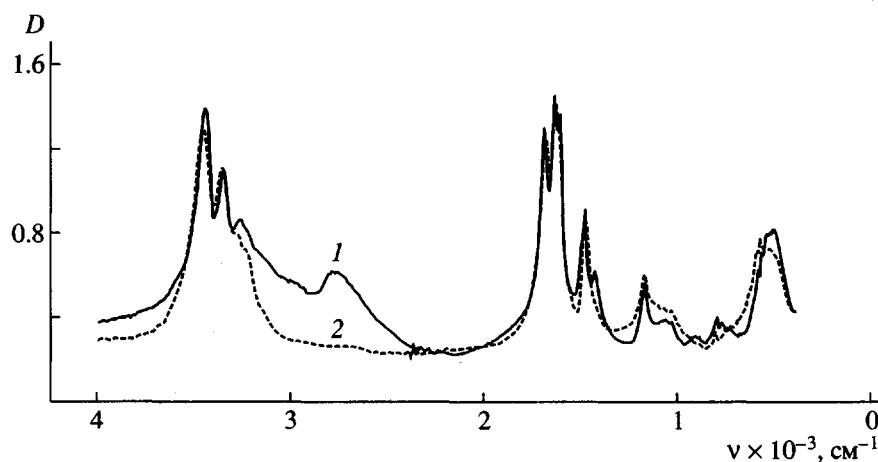


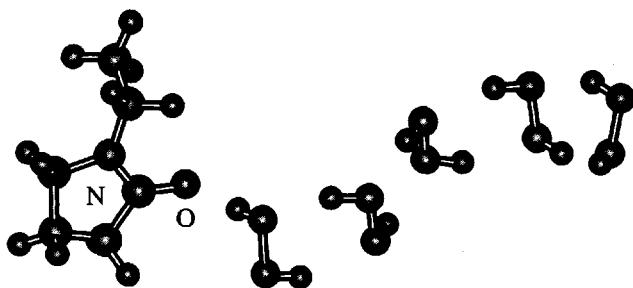
Рис. 2. ИК-спектры (таблетки с KBr) гидроперита – комплекса мочевины с H_2O_2 (1) и мочевины (2).

родой колебаний OH для этих молекул. Об этом свидетельствуют экспериментальные спектры изолированных молекул, а также расчетные ИК-спектры (базис 6–31G**): $\text{H}_2\text{O} - \nu_{\text{OH}}^{\text{as}} = 4264.2 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = 4147.5 \text{ см}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2 - \nu_{\text{OH}}^{\text{as}} = 4155.9$, $\nu_{\text{OH}}^{\text{s}} = 4154.6 \text{ см}^{-1}$. Кроме того, H_2O_2 образует более прочную водородную связь вследствие большей кислотности ($\text{p}K_a$ 11.65) по сравнению с водой ($\text{p}K_a$ 15.7). Последнее обстоятельство благоприятствует связыванию перекиси водорода с ПВП в водном растворе в условиях большого избытка воды.

В качестве модельной системы рассмотрен комплекс мочевины с H_2O_2 (1 : 1), который характеризуется сильным взаимодействием между компонентами за счет водородной связи [5,10]. Рентгеноструктурные данные [5] показывают близкие контакты $\text{O}-\text{O} \dots \text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ($R_{\text{O} \dots \text{O}} = 2.63 \text{ \AA}$) и, следовательно, прочную H-связь OH...O=C в кристаллической фазе гидроперита, более слабая H-связь образуется между группами NH...O(H)OH ($R_{\text{N} \dots \text{O}} = 3.04, 2.94 \text{ \AA}$). В ИК спектрах комплекса мочевины с перекисью водорода (рис. 2) к валентным колебаниям ν_{OH} следует отнести широкую полосу $3100\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$, которая маскируется интенсивным поглощением валентных колебаний ν_{NH} . В этой же спектральной области наблюдается еще одна широкая полоса 2780 см^{-1} , но, согласно работе [10], она не связана с валентными колебаниями ν_{OH} , а относится к комбинации колебаний $\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$ в молекуле H_2O_2 . Эта полоса в ИК-спектре комплекса ПВП– H_2O_2 (рис. 1) наблюдается как низкочастотное плечо на склоне полосы валентных колебаний ν_{CH} у 2800 см^{-1} .

Для теоретического анализа перекиси водорода и ее комплексов не пригодны полуэмпиричес-

кие методы, например, РМЗ, поскольку в противоречии с экспериментом предсказывают плоское строение молекулы. Структуру молекулы H_2O_2 (таблица) удовлетворительно описывает базис 6–31G** (в скобках эксперимент [9]): торсионный угол HOON $\angle = 116.3^\circ$ (119.8°); барьеры вращения (рис. 3) $V = 4.1$ (3.6) кДж/моль и 41.1 (15.6) кДж/моль; $R_{\text{O}-\text{O}} = 1.396$ (1.475) \AA , $R_{\text{OH}} = 0.946$ (0.950) \AA , $\angle \text{OHN} = 102.3^\circ$ (94.8°); дипольный момент $\mu = 1.9$ (2.2) Д. С этим базисом проведены расчеты ассоциатов молекул воды и перекиси водорода, а также их комплексов с модельной молекулой ЭП. Ниже приведена расчетная модель комплекса ЭП с пятью молекулами H_2O_2 .



В отличие от воды, которая образует цепочки структуры, молекулы H_2O_2 способны давать циклические ассоциаты – ленты, в которых каждая последующая молекула связана с предыдущей двумя эквивалентными H-связями, причем их суммарная энергия почти в 2 раза больше энергии одиночных H-связей (таблица). По этому типу осуществляется взаимодействие H_2O_2 с ПВП.

Энергия взаимодействия ЭП с молекулой воды (таблица) заметно меньше (32.5 кДж/моль), чем с молекулой H_2O_2 (40.5 кДж/моль). Этот важный теоретический результат объясняет наблюдаемое на опыте избирательное связывание перекиси водоро-

Расчетные характеристики молекул H_2O и H_2O_2 и их комплексов с ЭП (в скобках – эксперимент [9]; базис 6–31G**; 2 · H_2O_2 (o) и 3 · H_2O_2 (o) – открытые димеры)

Молекула, комплекс	E , кДж/моль	ΔE , кДж/моль	Дипольный момент, Д	Торсионный угол в молекулах H_2O_2 , град
H_2O	–	–	2.1(1.84)	–
2 · H_2O	23.2	–	2.6	–
H_2O_2	–	–	2.0(2.2)	115.8(119.8)
2 · H_2O_2 (o)	18.4	–	3.7	115.0, 117.3
3 · H_2O_2 (o)	34.9	–	3.1	120.1, 120.0, 123.2
2 · H_2O_2	32.2	32.2	3.4	116.7, 116.3
3 · H_2O_2	68.7	36.5	2.1	120.2, 115.8, 115.8
4 · H_2O_2	104.3	35.6	0.3	113.2, 116.5, 112.4, 112.3
5 · H_2O_2	138.7	34.4	1.7	118.5, 118.1, 120.1, 111.1, 113.6
ЭП– H_2O	32.5	–	5.9	–
ЭП– H_2O_2	40.5	40.5	5.8	104.6
ЭП–2 · H_2O_2	78.2	37.8	7.4	111.8, 109.2
ЭП–3 · H_2O_2	115.2	36.9	6.3	110.7, 109.3, 115.5
ЭП–4 · H_2O_2	151.8	36.7	6.9	111.7, 110.0, 121.2, 113.9
ЭП–5 · H_2O_2	188.4	36.5	9.2	109.1, 109.7, 120.8, 114.9, 114.3
$(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdots \text{HOON}$	47.8	–	4.8	107.7
$\text{OC}(\text{NH}_2)\text{NH} \cdots \text{O(H)OH}$	14.8	–	6.3	107.7
H				

да с ПВП в водном растворе. Присоединение первой молекулы H_2O_2 дает максимальный тепловой эффект 40.5 кДж/моль (таблица), а энергия взаимодействия каждой последующей молекулы составляет несколько меньшую величину и далее по мере увеличения числа молекул H_2O_2 слабо меняется (см. величину ΔE в таблице). Такой же ленточный тип ассоциации характерен для молекул перекиси водорода в отсутствие ЭП при несколько меньших абсолютных значениях теплового эффекта (таблица). Энергия взаимодействия пяти молекул перекиси водорода с карбонильным атомом кислорода молекулы ЭП составляет внушительную величину (188.1 кДж/моль), даже с учетом некоторой переоценки энергии H-связи, которая имеет место при неэмпирическом расчете.

Молекулы H_2O_2 , связанные водородной связью, в целом сохраняют характерную неплоскую структуру при некоторой вариации торсионного угла в пределах 104–122°. Из таблицы видно, что комплексы ЭП с водой и перекисью водорода обладают большими дипольными моментами и, следовательно, могут ассоциировать в конденсированной фазе, помимо водородной связи, также и по диполь-дипольному механизму.

Расчет комплекса мочевины с H_2O_2 (см. также таблицу), в сравнении с ПВП– H_2O_2 , показывает,

что водородная связь $\text{OH} \cdots \text{O=C}$ в обоих случаях имеет близкие характеристики: $E_{\text{H}} = 47.8$ ($R_{\text{O} \cdots \text{O}} = 2.80 \text{ \AA}$) и 40.5 кДж/моль ($R_{\text{O} \cdots \text{O}} = 2.80 \text{ \AA}$) соответственно; экспериментальное значение длины водородной связи $R_{\text{O} \cdots \text{O}}$ для комплекса мочевина – H_2O_2 составляет 2.63 Å. При взаимной ориентации молекул типа А возможны две водородные связи: $\text{OH} \cdots \text{O=C}$ и $\text{N-H} \cdots \text{OH}$, тогда как при ориентации типа В реализуется только одна H-связь $\text{N-H} \cdots \text{OH}$. Энергия $E_{\text{H}} = 47.8$ кДж/моль в случае ориентации А является суммой вкладов от H-связей $\text{OH} \cdots \text{O=C}$ и $\text{N-H} \cdots \text{OH}$, причем последний вклад от H-свя-

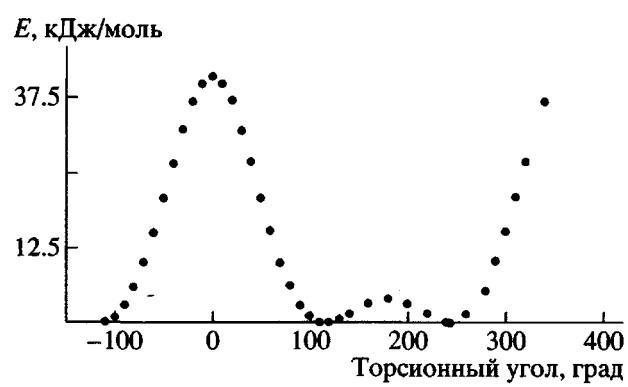
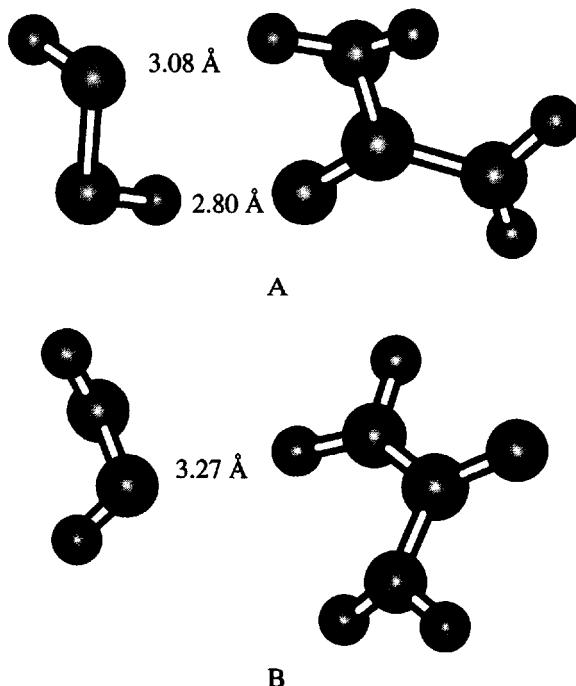


Рис. 3. Зависимость расчетной энергии (базис 6–31G**) молекулы H_2O_2 от торсионного угла.

зи N—H...OH невелик и составляет всего 8.4–12.5 кДж/моль. Эти данные указывают на то, что водородные связи HOOH...O=C в комплексах ПВП и мочевины близки друг к другу и, следовательно, полосу валентных колебаний ν_{OH} в ИК-спектрах этих комплексов следует ожидать в одной и той же спектральной области 3100–3300 см⁻¹, что подтверждается данными ИК-спектров на рис. 1 и 2.

Ниже показана расчетная модель комплекса мочевины с перекисью водорода.



Таким образом, расчеты выявили следующие особенности взаимодействия перекиси водорода с

мономерным звеном ПВП. Во-первых, молекулы H₂O₂ образуют более прочную H-связь с карбонильным атомом кислорода цепи по сравнению с водой и, следовательно, могут связываться с ПВП в водном растворе. Во-вторых, перекись водорода способна к прочной самоассоциации за счет двух H-связей между соседними молекулами с образованием структур в виде протяженных лент и, в-третьих, присоединение молекул H₂O₂ приводит к суммированию энергии элементарного взаимодействия OH...O 33.4–37.6 кДж/моль, что может объяснить связывание с ПВП значительных количеств H₂O₂. Найдено, что энергии взаимодействия и частоты поглощения ν_{OH} близки для комплексов ПВП–H₂O₂ и мочевина–H₂O₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 5,077,047 USA.
2. Pat. 5,312,619 USA.
3. Pat. 5,008,093 USA.
4. Панарин Е.Ф., Калниньш К.К., Пестов Д.В. // Докл РАН. 1999. Т. 363. № 2. С. 208.
5. Lu Chia-Si, Hughes E.W., Giguere P.A. // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 6. P. 1507.
6. Cramer F.D. // Rew. Pure Appl. Chem. 1955. V. 5. № 3. P. 143.
7. Smith A.E. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 1. P. 148.
8. Государственная фармакопея СССР. 9-е изд. М.: Медгиз, 1961. С. 466.
9. Redington R.L., Olson W.B., Cross P.C. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 5. P. 1311.
10. Giguere P.A. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 1. P. 88.

IR Spectra and *Ab Initio* Calculations of Poly(vinylpyrrolidone) Complexes with Hydrogen Peroxide

E. F. Panarin, K. K. Kalnin'sh, and V. V. Azanova

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—Thin films of poly(vinylpyrrolidone)–hydrogen peroxide (PVP–H₂O₂) (1 : 1) complexes and urea–hydrogen peroxide inclusion complexes were studied by IR spectroscopy. UV irradiation of the polymer complex converts H₂O₂ into water. *Ab initio* calculations in the 6–31G** basis set revealed a strong interaction between PVP (modelled by the monomer unit) and five H₂O₂ molecules (interaction energy 188.1 kJ/mol), while the adjacent molecules of hydrogen peroxide are linked by two virtually equivalent hydrogen bonds. The interaction of H₂O₂ with the carbonyl oxygen atom (40.5 kJ/mol) is stronger than that of water (32.5 kJ/mol), what explains the experimentally observed binding of H₂O₂ by PVP in aqueous solutions.