

Fluoruotų acetilacetono darinių struktūros ir sąveikos su vandens molekulėmis tyrimas

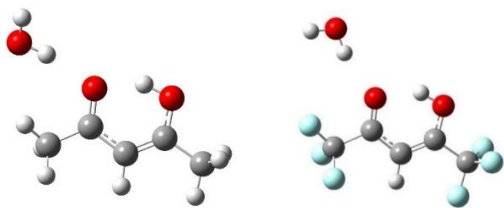
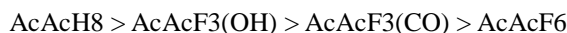
Study of fluorinated acetylacetone derivatives and their interaction with water

Rasa Platakytė¹, Justinas Čeponkus¹, Claudine Crepin-Gilbert², Valdas Šablinskas¹

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedra, Saulėtekio al. 9, Vilnius

²CNRS ir Paris-Sud Universitetas, Orsė molekulinio mokslų institutas, 91405 Orsay, Prancūzija
rasa.platakyte@gmail.com

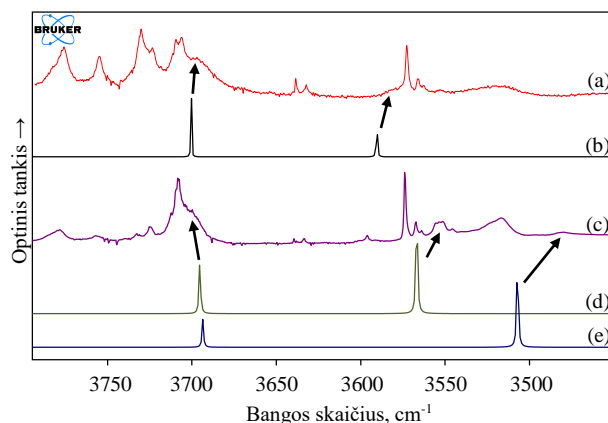
Biocheminėse sistemose vandenilinis ryšys yra svarbus veiksnys, darantis įtaką molekulės struktūrai, energijos bei krūvio pernašai. Jis susidaro ir tarp molekulių, ir jų viduje – vienas iš pavyzdžių yra β-diketonų tipo molekulės, iš kurių paprasčiausią struktūrą turi acetilacetonas (AcAcH8). Ši molekulė jau buvo tirta įvairiais teoriniais ir eksperimentiniais metodais, tačiau norint geriau suprasti vidinį vandenilinį ryšį ir tarpmolekulinius ryšius su vandens molekulėmis, svarbu tirti ir modifikuotas struktūras molekules. Pakeičiant abiejose radikalinėse CH₃ grupėse esančius vandenilius fluoro atomais gaunama heksafluoroacetilacetono (AcAcF6), o tik vienoje iš jų – trifluoroacetilacetono (AcAcF3) molekulė. Pastaroji molekulė įdomi dėl savo asimetrinės geometrijos – CF₃ grupė gali atsidurti CO arba OH grupių pusėje. Pagal B3LYP/6-311++G(3df,3pd) metodu atliktus skaičiavimus buvo nustatyta, kad stabilesnė molekulė yra AcAcF3(CO), kurią stabilizuoja π elektronų delokalizacija, nors vidinis vandenilinis ryšys šiuo atveju silpnas. Vidinio ryšio stipris pagal molekulinio modeliavimo rezultatus, įvertinant tarpatominius atstumus molekulėse, mažėja tokia tvarka:



1 pav. Acetilacetono ir heksafluoroacetilacetono molekulių asociatai su vandeniu

Eksperimentiškai molekulės buvo tiriamos infraraudonosios sugerties spektroskopijos metodu, kombinuojamu su žemų temperatūrų matricine izoliacija. Tyrimų metu užregistruoti gryną medžiagų ir jų mišinių izoliuotų argono matricioje spektrai (2 pav.). Heksafluoroacetilacetono ir vandens spektruose stebimos juostos ties 3700 cm⁻¹ bei 3580 cm⁻¹ (2 pav. b) priskiriamos molekuliniais asociatams. Pirmosios juostos pozicija lieka tokia pati ir trifluoroacetilacetono molekulės atveju, tačiau antroji (asimetrinis OH virpesys vandens molekulėje) yra mažiau nutolusi nuo vandens monomerų juostos (3760 cm⁻¹). Tai parodo, kad AcAcF3 atveju susidaro silpnas tarpmolekulinis vandenilinis ryšys su vandeniu. Trifluoroacetilacetono ir vandens

kompleksams priskiriamos juostos matomos ties 3550 cm⁻¹ bei 3480 cm⁻¹, pastaroji išryškėja tik esant pakankamai didelei vandens koncentracijai. Teoriniai skaičiavimai numato dviejų tipų vandens ir trifluoroacetilacetono asociatų molekulių struktūras. Taigi, nors gryno trifluoroacetilacetono bandiniuose stebime tik AcAcF3(CO) molekules, gali būti, kad matricioje formuojasi vandens asociatai su AcAcF3(CO) ir AcAcF3(OH) molekulėmis. Pačių AcAcF6 ir AcAcF3 molekulių OH valentinių virpesių juosta yra labai plati ir nestebima eksperimentiniuose spektruose.



2 pav. IR sugerties spektrai OH valentinių virpesių srityje: (a) eksperimentinis AcAcF6 ir H₂O 30 K argono matricioje, (b) teorinis AcAcF6+H₂O, (c) H₂O ir H₂O 30 K argono matricioje, (d) teoriniai AcAcF3(CO)+H₂O ir (e) AcAcF3(OH)+H₂O.

Remiantis atliktų tyrimų rezultatais galima teigti, kad tarp heksafluoroacetilacetono ir vandens bei trifluoroacetilacetono ir vandens molekulių susidaro vandenilinis ryšys. Teoriniai skaičiavimai numato, kad stipriausias vandenilinis ryšys suformuojamas AcAcF3(OH) ir vandens asociato atveju, tačiau šis asociatas yra mažiau tikėtinas nei AcAcF3(CO), nes jo susidarymui reikalingas vidinio vandenilio tuneliavimas tarp dviejų CO grupių. Iš eksperimentinių spektrų galima teigti, kad matricioje formuojasi didesnis kiekis (CO) ir mažesnis – (OH) AcAcF3 konfigūracijų molekulių su vandeniu kompleksų. Heksafluoroacetilacetono atveju vandenilinis ryšys susilpnėja tiek pačioje molekulėje, tiek ir asociatuose su vandeniu.

Reikšminiai žodžiai: matricinė izoliacija, vandenilinis ryšys, tarpmolekuliniai kompleksai, infraraudonoji spektroskopija.