

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 2 — 1965

УДИ 539.196.3 : 543.422.25/27

Н. И. РЕЗАЕВ, К. ЩЕПАНЯК

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ПО КОНТУРАМ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Впервые исследованы контуры линий комбинационного рассеяния в растворах с диоксаном, этиловым эфиром, этиловым спиртом, ацетоном и хлористым фосфором. Во всех растворах обнаружено межмолекулярное взаимодействие типа водородной связи между СН-группой хлороформа и молекулами растворителя. Полученные результаты могут быть использованы для молекулярного спектрального анализа и теории спектров комбинационного рассеяния.

Методом ядерного магнитного резонанса [1], а также по инфракрасным спектрам [2—6] и спектрам комбинационного рассеяния [7, 8] были установлены признаки образования межмолекулярной водородной связи в растворе хлороформ—ацетон. Однако спектроскопическое проявление этой связи необычно. Частота валентного колебания СН-группы хлороформа не изменяется в растворе.

Настоящая работа посвящена исследованию хлороформа $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ в неко-

торых кислородсодержащих растворителях, когда можно ожидать образование межмолекулярной водородной связи. В качестве растворителей

выбраны диоксан $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$, этиловый эфир $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$, этиловый

спирт $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$, ацетон $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$, хлорид фосфора $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$.

Изучение хлороформа представляет интерес, так как он проявляет своеобразие при межмолекулярном взаимодействии. Большое

внимание в работе уделяется исследованию ширины линий комбинационного рассеяния. Этот параметр в подобных растворах ранее почти не изучался.

Результаты настоящей работы получены на фотоэлектрическом спектрометре. Точность измерения частот ν (волновых чисел) линий составляет $\pm 1 \text{ см}^{-1}$, а интегральных интенсивностей $I_{\infty} = \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu) d(\nu)$ и ши-

рин δ линий от 5 до 15%. При определении интенсивностей линий учитывался показатель преломления растворов и индивидуальных веществ, а при измерении ширины линий учитывалось искажающее влияние спектрометра и возбуждающей линии Hg 4358 Å. В качестве возбуждающего источника света использовалась ртутная лампа низкого давления. Следует отметить, что в некоторых случаях хлороформа и растворители имеют близкие по спектру линии. Исследование подобных линий проводилось только в том случае, если их контуры можно было надежно разделить. Например, для линии с частотой 3019 см^{-1} хлороформа близкими по спектру линиями в растворителях были: 2966 см^{-1} в диоксане, 2977 см^{-1} в этиловом эфире, 2974 см^{-1} в этиловом спирте, 3006 см^{-1} в ацетоне.

Результаты исследования

Исследования показали, что наиболее характерные изменения в растворах претерпевает линия с частотой 3019 см^{-1} , принадлежащая СН-колебанию хлороформа. Хотя интенсивность этой линии, принадлежащая на одну молекулу хлороформа, практически сохраняется в растворах, но ее форма и ширина изменяются весьма специфично (см. табл. 1, рис. 1). Эти результаты указывают на то, что в растворах осуществляется локальное взаимодействие между СН-группой хлороформа и молекулами растворителя. По-видимому, в растворах часть молекул хлороформа ассоциирована с молекулами растворителя. Мономерам и ассоциатам принадлежат две линии со своими параметрами. Но из-за большой собственной ширины линий и малого спектрального расстояния между ними линии ассоциатов и мономеров не разрешаются на наблюдаемом спектре. С изменением концентрации хлороформа относительное число ассоциатов и мономеров в растворах меняется, что отражается на форме суммарного контура (рис. 1). Обращают на себя внимание разные знаки смещения частоты для СН-колебания хлороформа в растворах с диоксаном, этиловым эфиром и хлорокисью фосфора. Смещение частот с разными знаками наблюдалось рядом авторов и на других объектах. Для объяснения этих экспериментальных результатов Чулановским с сотрудниками [9—11] были выдвинуты некоторые соображения.

Необходимо отметить, что наблюдаемый сдвиг частот нельзя объяснить действием обычных ван-дер-ваальсовых сил. При обычном межмолекулярном взаимодействии с увеличением дипольного момента μ молекул растворителя частота валентного колебания растворенных молекул должна уменьшаться [12].

Параметры линий для остальных колебаний молекулы хлороформа существенно не изменяются в растворах. Следует отметить только систематическое сужение линии с частотой 762 см^{-1} во всех растворах при уменьшении концентрации хлороформа. Вероятно, большая ширина этой линии в чистом хлороформе в значительной мере обусловлена межмолекулярным взаимодействием. Не исключено, что эта же причи-

Ширина (δ) и интенсивность (J_{∞}) линий комбинационного рассеяния хлороформа в различных растворителях

Частота, см ⁻¹	Преимущества колебания	Степень деполаризации, ρ	Концентрация хлороформа*, 100%	δ (см ⁻¹)					J_{∞} на 1 моль**					
				в этиловом эфире, $\mu=1,15$	в диоксане, $\mu=0,45$	в этиловом спирте, $\mu=1,68$	в ацетоне, $\mu=2,72$	в хлорокси фосфора, $\mu=2,40$	в этиловом эфире, $\mu=1,15$	в диоксане, $\mu=0,45$	в этиловом спирте, $\mu=1,68$	в ацетоне, $\mu=2,72$	в хлорокси фосфора, $\mu=2,40$	
261	Cl—C—Cl деф.	0,83	4:1	7,5	7,5	7,5	7,5	—	100	100	100	100	—	
				1:1	7,4	7,0	7,4	7,4	—	95	110	90	100	—
				1:4	—	6,9	7,8	7,5	—	—	115	95	90	—
366	Cl—C—Cl H—C—Cl деф.	0,20	4:1	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	100	100	100	100	100	
				1:1	5,1	5,4	5,3	5,0	—	105	105	90	95	—
				1:4	—	5,4	5,4	5,0	—	—	125	95	80	95
667	C—Cl вал.	0,07	4:1	—	4,0	4,0	4,0	4,0	—	100	100	100	100	
				1:1	—	4,7	5,5	4,0	—	—	105	95	100	—
				1:4	—	5,0	5,9	4,0	4,1	—	125	90	90	100
762	C—Cl вал.	0,79	4:1	35	35	35	35	35	100	100	100	100	100	
				1:1	28	29	31	30	—	95	100	85	100	90
				1:4	—	24	26	—	—	—	105	75	—	100
3019	C—H вал.	0,28	4:1	9,3	9,3	9,3	9,3	9,5	100	100	100	100	100	
				1:1	12	13	10	12	12	105	105	100	100	95
				1:4	23	15	13	15	17	105	100	90	110	95
				1:8	19	19	—	—	14	110	120	—	—	100
				—	—	—	—	13	—	—	—	90		

* Концентрация выражена в виде отношения числа молекул хлороформа к числу молекул растворителя.

** Интенсивность каждой линии чистого хлороформа принята за 100 условных единиц.

на вызывает некоторую асимметрию контура линии для СН-колебания хлороформа в чистой жидкости (см. рис. 1).

Как показали исследования, параметры линий растворителей в основном мало изменяются в смеси с хлороформом. Даже колебания,

в которых участвует атом кислорода, не испытывают существенного влияния молекул хлороформа (см. табл. 2). Наблюдается только некоторое изменение интенсивностей линий для молекул ацетона и этилового эфира. Следует отметить, что линия, принадлежащая колебанию остова молекулы этилового эфира, имеет сложную структуру. Около 90% интенсивности суммарного контура заключено в двух компонентах с частотами 832 и 843 cm^{-1} . Отношение интенсивности первого компонента ко второму равно 10:20 и характер этого расщепления сохраняется и в растворе с хлороформом и, как показали специальные исследования, в растворе с CCl_4 . Очевидно, оно вызвано внутримолекулярными причинами, а не межмолекулярным взаимодействием.

Для растворов хлороформ — этиловый эфир и хлороформ — хлорокись фосфора были выполнены специальные температурные исследования, которые подтверждают образование в этих растворах ассоциатов с помощью водородной связи. На рис. 2 и 3 представлены контуры линии для СН-колебания хлороформа соответственно в растворе с этиловым эфиром и хлорокисью фосфора

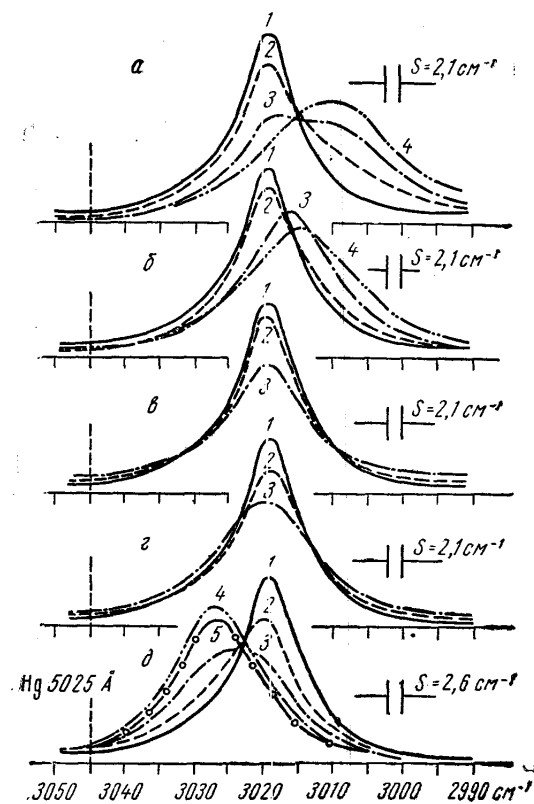


Рис. 1. Контур линии для СН-колебания хлороформа в растворах: а — с этиловым эфиром, б — с диоксаном, в — с этиловым спиртом, г — с ацетоном и д — с хлорокисью фосфора при различных концентрациях. 1 — чистый хлороформ, 2 — концентрация 4:1, 3 — концентрация 1:1, 4 — концентрация 1:4, 5 — концентрация 1:8. Концентрация выражена в виде отношения числа молекул хлороформа к числу молекул растворителя. s — ширина щели спектрометра

при различных температурах. Суммарный контур линии хлороформа был разделен на два компонента, принадлежащих мономерам и ассоциатам.

При разделении контура учитывалось, что с увеличением температуры линии комбинационного рассеяния уширяются. Однако для поляризованных линий температурное уширение невелико [13—15].

Необходимо отметить, что интегральная интенсивность линии хлороформа с увеличением температуры уменьшалась, как это обычно и наблюдается в жидкостях [16—20, 13, 14]. Поэтому абсолютное изменение с температурой каждого из компонентов суммарного контура непосредственно не характеризует изменение числа ассоциатов или мономеров. Но отношение интенсивностей компонента ассоциатов к компоненту мономеров при данной температуре равно отношению числа

Таблица 2

Частота (ν), ширина (δ) и интенсивность (J_{∞}) линий комбинационного рассеяния растворителей в смеси с хлороформом

Растворитель	Преимущ. форма колебания	Степень деполаризации, %	Концентрация исследуемого вещества*, %	ν , см ⁻¹	см ⁻¹	I_{∞} на 1 моль**
этиловый эфир	C—O C—C вал.	0,29	4:1	832	6	100
			1:1	—	6	130
			1:4	832	7	140
			4:1	843	7	100
			1:1	—	6	115
			1:4	843	7	135
диоксан	C—O C—C вал.	0,37	4:1	835	3,4	100
			1:1	—	4,1	105
			1:4	834	3,5	100
ацетон	C—O вал.	Р	4:1	1707	16	100
			1:1	—	16	110
			1:4	1708	15	140
хлорокись фосфора	P—O вал	0,4	4:1	1292	17	100
			1:1	—	17	90
			1:4	1292	16	90

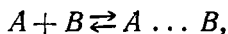
* Концентрация выражена в виде отношения числа молекул растворителя к числу молекул хлороформа.

** Интенсивность каждой линии чистого растворителя принята за 100 условных единиц.

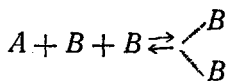
ассоциатов к числу мономеров. Это основано на том, что интегральная интенсивность суммарной линии, рассчитанная на моль вещества, не изменяется с разведением раствора (см. табл. 1).

Исходя из этого было вычислено содержание молекул хлороформа в мономерном и ассоциированном состоянии в двух растворах при различных температурах. В растворе хлороформ—эфир при концентрации 1:1 и температуре 20°С количество молекул хлороформа в мономерном состоянии равно 40%, а в комплексах с молекулами растворителя — 60%. При температуре 70°С соответственно 60 и 40%. В растворе хлороформ—хлорокись фосфора при концентрации 1:1 соответствующее содержание молекул хлороформа будет: при температуре 10°С — 37 и 63%, а при температуре 95°С — 65 и 35%.

Относительно вида комплексов в исследованных растворах можно предположить следующее. Во-первых, в результате парных взаимодействий могут возникать комплексы по следующей схеме:



где A — молекула растворителя, B — молекула хлороформа. Во-вторых, могут образоваться более сложные комплексы согласно реакции



Такое предположение для системы ацетон—дейтерохлороформ выдвигалось ранее другими авторами [6] на основании того, что атом кислорода в двухвалентном состоянии имеет две неподдельные электронные пары, которые могут участвовать в двух межмолекулярных водородных связях.

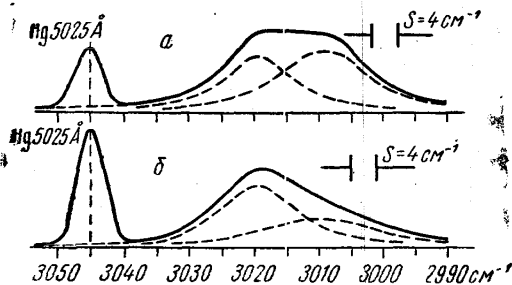


Рис. 2. Контур линии для СН-колебания хлороформа в растворе с этиловым эфиром (концентрация 1:1): a — при температуре 20° С и b — при 70° С. s — ширина щели спектрометра

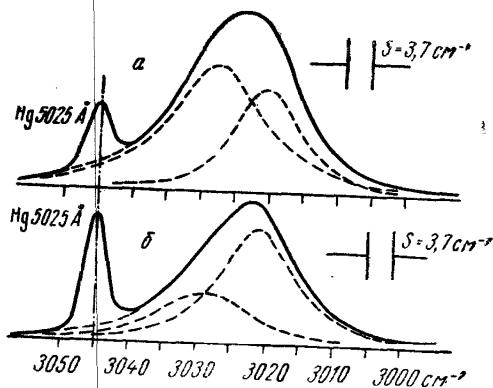


Рис. 3. Контур линии для СН-колебания хлороформа в растворе с хлорокисью фосфата (концентрация 1:1): a — при температуре 10° С и b — при 95° С. s — ширина щели спектрометра

На основании данных о концентрации мономерных и ассоциированных молекул, полученных выше, были вычислены константы равновесия K в молярных долях [21]. Для реакции первого типа $K = \frac{x_1}{x_2 \cdot x_3}$, а во

втором случае $K = \frac{x_1}{x_2^2 \cdot x_3}$, где x_1 — молярная доля комплексов в рас-

творе, x_2 — молярная доля свободных молекул хлороформа, x_3 — молярная доля свободных молекул растворителя. Для обоих типов реакций константы равновесия получились одинаковыми для одного раствора и одной температуры. Для раствора хлороформ—этиловый эфир константы равновесия будут: 5,3 при 20° С и 1,8 при 70° С. Для раствора хлороформ—хлорокись фосфора: 6,3 при 10° С и 1,4 при 95° С.

На основании температурной зависимости константы равновесия K

была вычислена энергия водородной связи ϵ по формуле $K = \text{const} \cdot e^{-\frac{\epsilon}{RT}}$. Для раствора хлороформ—этиловый эфир значение энергии водородной связи по абсолютной величине $|\epsilon|$ получилось равным $4,3 \pm 1$ ккал/моль, а для раствора хлороформ—хлорокись фосфора $3,7 \pm 2$ ккал/моль. Большой разброс в определении энергии, особенно во втором случае, объясняется некоторой неопределенностью при разделении суммарного контура на два компонента, поскольку они полностью не разрешены на спектрограмме. Полученные значения близки к данным для раствора хлороформ—ацетон, для которого различными методами [2, 7, 22]

была найдена энергия межмолекулярной связи в пределах от 2,5 до 4,1 ккал/моль.

Таким образом, для исследуемого ряда растворов энергия межмолекулярной связи с участием СН-группы имеет приблизительно такое же значение, как и в случае водородной связи в жидкостях с помощью ОН-группы (3,5÷5,5 ккал/моль) [23]. Известно, что колебания ОН-связи испытывают при этом значительные изменения частоты (порядка 100 см^{-1}). Малое изменение частоты для СН-колебания хлороформа в исследованных растворах, по-видимому, обусловлено особенностями строения молекулы хлороформа, которые проявляются при межмолекулярном взаимодействии.

Выражаем искреннюю благодарность проф. П. А. Бажулину за постоянное внимание к настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huggins C. M., Pimentel G. C., Schoolery J. N. *J. Chem Phys.*, **23**, No. 7, 1244, 1955.
2. Huggins C. M., Pimentel G. C. *J. Chem. Phys.*, **23**, No. 5, 896, 1955.
3. Lord R., Nolin B., Stidham H. *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1365, 1955.
4. Чулановский В. М., Бургова М. П. «Оптика и спектроскопия», **2**, вып. 3, 330, 1957.
5. Чулановский В. М. «Изв. АН СССР», сер. физическая **22**, 1103, 1958.
6. Денисов Г. С., Семенова А. Е. Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 100.
7. Бородько Ю. Г., Сыркин Я. К. ДАН СССР, **131**, № 4, 868, 1960.
8. Резаев Н. И., Баула Г. Г. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физики, астрономии, № 6, 63, 1962.
9. Чулановский В. М., Бургова М. П. «Оптика и спектроскопия», **2**, № 4, 433, 1957.
10. Чулановский В. М., Бургова М. П., Денисов Г. С., Жукова Е. П. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. I. Изд-во Львовского ун-та, 1957, стр. 42.
11. Чулановский В. М. Сб. «Молекулярная спектроскопия». Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 3.
12. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул, т. II. ГИТТЛ, 1949, стр. 233.
13. Резаев Н. И. «Вестн. Моск. ун-та», сер. мех., мат., astron., физ., химии, № 2, 145, 1957.
14. Резаев Н. И., Андреев Н. С. «Оптика и спектроскопия», **7**, 119, 1959.
15. Раков А. В. «Оптика и спектроскопия», **7**, 202, 1959.
16. Venkateswarlu K. *Curr. Sci.*, **16**, No. 1, 15, 1947.
17. Фишкова Л. М. ДАН СССР, **75**, 4, 1950.
18. Бобович Я. С. ДАН СССР, **98**, 39, 1954.
19. Bernstein H. J., Allen G. J. *Opt. Soc. Amer.*, **45**, 237, 1955.
20. Соколовская А. И. «Оптика и спектроскопия», **9**, вып. 5, 582, 1960.
21. Основные формулы физики под ред. Д. Мензела. ИЛ, М., 1957, стр. 542.
22. Moelwup-Hughes E. A., Scherman A. *J. Chem. Soc.*, **101**, 1936.
23. Соколов Н. Д. «Успехи физических наук», **57**, № 2, 1955.

Поступила в редакцию
10. 1 1964 г.

Кафедра
оптики