Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 4—1965

УДК 535.34

П. А. БАЖУЛИН, А. В. ЧЕКУНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ ИНФРАКРАСНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ПИРИДИНА В РАСТВОРАХ

Исследована концентрационная зависимость интенсивности инфракрасных полос поглощения пиридина в CS_2, CCl_4, хлороформе, бромоформе, ацетоне и этиловом спирте. Показано, что интенсивность полос поглощения пиридина мало меняется в растворителях, не содержащих группу OH. В спектре пиридина, растворенного в этиловом спирте, наблюдается новая полоса поглощения, соответствующая комплексам пиридина с молекулами спирта. По температурной зависимости интенсивности определена энергия водородной связи пиридина с этиловым спиртом: по полосе пиридина в CS_2 (5,8 *ккал/моль*) и по полосе спирта в CCl_4 (5,3 *ккал/моль*).

Спектроскопическое проявление водородной связи между пиридином и веществами, содержащими гидроксильную группу OH, в основном изучалось на частоте валентного колебания OH групп вещества, образующего комплексы с пиридином. Однако при образовании водородной связи могут наблюдаться также значительные изменения частот и интенсивности в спектре пиридина. В работах [1—4] отмечалось, что в спектре комбинационного рассеяния пиридина, растворенного в этиловом спирте, воде, кислотах и т. д., появляется линия $\nu \cong 1000$ *см*$^{-1}$, которая отсутствует в спектре чистого пиридина и в растворах с нейтральными растворителями.

Исследования концентрационной зависимости интенсивности линий комбинационного рассеяния пиридина в этиловом спирте [1], уксусной и муравьиной кислотах [3] показали, что интенсивность линий $\nu \cong 1000$ *см*$^{-1}$ и $\nu = 991$ *см*$^{-1}$ (последняя принадлежит спектру чистого пиридина) зависит от концентрации пиридина в растворе. Уменьшение концентрации пиридина в растворе сопровождается ростом интенсивности линии $\nu \cong 1000$ *см*$^{-1}$ и ослаблением $\nu = 991$ *см*$^{-1}$. Положение линий практически остается неизменным с разбавлением раствора. Влияние межмолекулярного взаимодействия на инфракрасный спектр поглощения пиридина в растворах изучалось в [5, 6]. В работе [5] показано, что взаимодействие пиридина с D_2O смещает некоторые частоты пиридина, причем наибольшие смещения наблюдаются для частот $\nu = 991$ *см*$^{-1}$ и $\nu = 1581$ *см*$^{-1}$. При исследовании системы пиридин — иод [6] в инфракрасном спектре пиридина наряду с частотой $\nu = 996$ *см*$^{-1}$ наблюдается частота $\nu = 1005$ *см*$^{-1}$, которая соответствует колебанию молекул пиридина, образующих комплексы с иодом.

В указанных работах по исследованию инфракрасного спектра поглощения пиридина отсутствуют какие-либо данные по интенсивности полос поглощения. Поэтому представляет интерес исследовать зависимость интенсивности, смещения и полуширины инфракрасных полос поглощения пиридина от концентрации и свойств растворителя.

В настоящей работе исследовалась концентрационная зависимость интегрального показателя поглощения K_∞ и полуширины $\Delta\nu_D$ инфракрасных полос поглощения пиридина $\nu=991$ *см*$^{-1}$ и $\nu=1030$ *см*$^{-1}$ (обе частоты принадлежат колебанию кольца, симметрии A_1) и $\nu=1147$ *см*$^{-1}$ (колебание CH-групп, симметрии B_1).

Измерения проводились на спектромерах ИКС-2 и ИКС-14 с призмами NaCl и LiF. В качестве растворителей применялись CS_2, CCl_4, хлороформ, бромоформ, ацетон и этиловый спирт. Растворы исследовались в кюветах постоянной толщины. Толщины кювет измерялись по интерференции света в пустой кювете. Истинные параметры полос поглощения определялись по методу, изложенному в работах [7, 8]. Интегральный показатель поглощения рассчитывался по формуле

$$K_\infty = \frac{1}{c \cdot d} \int D(\nu)\, d\nu \ [см^{-2}\, моль^{-1}\, л],$$

где D — оптическая плотность, c — концентрация; d — толщина кюветы в *см*.

Обсуждение результатов

Результаты исследования пиридина в неактивных растворителях приведены в таблице. Из таблицы видно, что интенсивность $\nu=1147$ *см*$^{-1}$ не зависит от дипольности растворителя и постоянна в широком интервале концентраций. Наиболее чувствительными к эффекту растворения являются колебания кольца, интенсивность которых имеет тенденцию возрастать с уменьшением концентрации пиридина в растворе. Как видно из таблицы, общее поведение ширин полос поглощения (уменьшение полуширины с разбавлением раствора), а также изменение интенсивности с концентрацией может указывать, что в чистой жидкости между атомами азота одной молекулы и атомом водорода другой молекулы существует слабое взаимодействие. Эти данные согласуются с выводами работы [9], где исследовались ультрафиолетовые спектры поглощения пиридина в жидком и твердом состояниях.

Кроме того, нами были проведены исследования пиридина в этиловом спирте при различных концентрациях в инфракрасной области спектра. Из литературы известно, что в спектре комбинационного рассеяния пиридина в данной смеси наблюдается ряд изменений [1].

Предварительно была исследована бинарная смесь пиридина с этиловым спиртом. Наши исследования показали, что в бинарной системе кроме полосы поглощения $\nu=991$ *см*$^{-1}$, принадлежащей чистому пиридину, наблюдается полоса поглощения $\nu=998$ *см*$^{-1}$. На рис. 1 представлен спектр поглощения пиридина в этиловом спирте и для сравнения спектр поглощения чистой жидкости. С уменьшением концентрации пиридина в растворе интенсивность $\nu=991$ *см*$^{-1}$ понижается, наоборот, интенсивность $\nu = 998$ *см*$^{-1}$ возрастает. Эти данные находятся в полном согласии с результатами работы по комбинационному рассеянию [1]. С целью исключения самоассоциаций спирта последующие исследования были проведены в тройных системах. В качестве растворителей были использованы CS_2 и CCl_4.

Как и в случае бинарного раствора, в тройной системе также наблюдаются две полосы поглощения пиридина: $\nu=991$ *см*$^{-1}$ и $\nu=998$ *см*$^{-1}$.

Интенсивность инфракрасных полос поглощения пиридина в растворах

ν в $см^{-1}$	Концентрация пиридина в *моль/л*	Растворитель *							
		Четыреххлористый углерод, $P=0$ D		Хлороформ $P=1{,}15$ D		Ацетон, $P=2{,}72$ D		Бромоформ, $P=0{,}99$ D	
		$\Delta\nu_D$ в $см^{-1}$	K_∞ в $см^{-2}$ $моль^{-1}/л$	$\Delta\nu_D$ в $см^{-1}$	K_∞ в $см^{-2}$ $моль^{-1}/л$	$\Delta\nu_D$ в $см^{-1}$	K_∞ в $см^{-2}$ $моль^{-1}/л$	$\Delta\nu_D$ в $см^{-1}$	K_∞ в $см^{-2}$ $моль^{-1}/л$
1147	0,615	4	370	4	390				
	1,230	5	380	5	380				
	2,460	5	380	—	—				
	3,690	—	—	6	390				
	7,380	6	370	—	—				
	Чистая жидк.	7	380	7	380				
1030	0,615	3	820			5	870	3	770
	1,230	—	—			5	870	—	—
	2,460	3	780			5	800	3	820
	3,690	4	680			—	—	—	—
	7,380	5	650			6	760	—	—
	Чистая жидк.	5	640			5	640	5	640
991	0,615	—	—			—	—	4	900
	1,230	—	—			6	900	—	—
	2,460	3	660			6	800	4	930
	3,690	5	630			—	—	—	—
	7,380	5	610			6	730	—	—
	Чистая жидк.	5	630			5	630	5	630

* Для растворителей приведен постоянный дипольный момент P в (Д)

Изменения интенсивности полос поглощения в тройной системе аналогичны изменениям интенсивности в бинарной смеси. Так как увеличение интенсивности полосы поглощения $\nu=998$ *см*$^{-1}$ с разбавлением раствора сопровождается ослаблением интенсивности $\nu=991$ *см*$^{-1}$, можно предположить, что полоса $\nu=998$ *см*$^{-1}$ соответствует колебанию кольца, возмущенного молекулами спирта.

Наши исследования показали, что смещенная полоса $\nu=998$ *см*$^{-1}$ появляется только в растворителе, содержащем ОН-группу. В растворах пиридина с CS_2, CCl_4, хлороформом, бромоформом, ацетоном каких-либо изменений частот в области 1000 *см*$^{-1}$ не обнаружено. Очевидно, смещенная полоса поглощения наблюдается в тех случаях, когда имеет

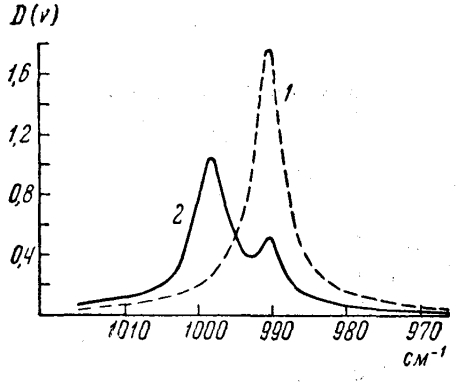

Рис. 1. Спектр пиридина в области 1000 *см*$^{-1}$: *1* — чистый пиридин, *2* — пиридин (c=6,16 *моль/л*) в этиловом спирте. Толщина кюветы 0,0017 *см*

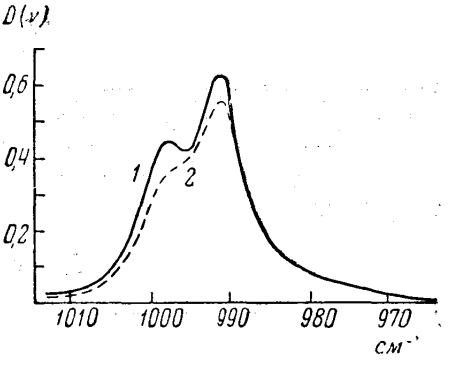

Рис. 2. Температурные изменения интенсивности полос поглощения пиридина в тройной системе (пиридин, этиловый спирт, CS_2): *1* — при 8°С, *2* — при 34°С

место достаточно сильное взаимодействие молекул пиридина с молекулами другого вещества. По колебаниям ОН-групп наблюдалось образование водородной связи в системе пиридин — метиловый спирт по спектрам комбинационного рассеяния [10], а также в системе пиридин — этиловый спирт по спектрам инфракрасного поглощения [11]. Поэтому представляет интерес определить величину энергии взаимодействия пиридина с этиловым спиртом из температурной зависимости интенсивности полос поглощения пиридина $\nu=991$ *см*$^{-1}$ и $\nu=998$ *см*$^{-1}$ в тройной системе. В качестве растворителя был взят CS_2. Концентрации спирта и пиридина составляли 0,3 *моль/л* и 0,6 *моль/л* соответственно. Измерения проводились в кювете, температура которой поддерживалась с помощью термостата с контактным термометром и измерялась термопарой. Точность измерения температуры $\pm 1°$ С. Небольшое поглощение спирта в исследуемой области исключалось с помощью кюветы сравнения с раствором спирта в CS_2 при заданной температуре. На рис. 2 приведен спектр пиридина при двух температурах. Как видно из рисунка, полоса $\nu=998$ *см*$^{-1}$, соответствующая колебаниям связанных молекул пиридина, налагается на полосу поглощения свободных молекул пиридина. Разделение полос производилось графическим методом. При разделении полос принималось, что форма и полуширина полосы $\nu=991$ *см*$^{-1}$ мало меняются в исследованном температурном интервале (от 8 до 40° С). Это предположение было подтверждено специальными температурными исследованиями полосы $\nu=991$ *см*$^{-1}$ пиридина в бинарной смеси с CS_2.

Предполагая, что пиридин и этиловый спирт образуют между собой комплексы 1 : 1, константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{c_к}{(c^{сп} - c_к)(c^п - c_к)}, \quad (1)$$

где $c_к$ — концентрация комплекса; $c^{сп}$, $c^п$ — исходные концентрации спирта и пиридина соответственно.

Концентрация комплекса $c_к$ при данной температуре определялась по интегральной интенсивности димерной полосы поглощения $\nu = 998$ *см*$^{-1}$

$$c_к = \frac{\int \ln \frac{I_0}{I} d\nu}{K_\infty d}. \quad (2)$$

Интегральный показатель поглощения K_∞ димерной полосы был найден из концентрационной зависимости интегральной интенсивности полосы и равен 800 (*см*$^{-2}$ *моль*$^{-1}$ *л*).

В соответствии с уравнением температурной зависимости константы равновесия

$$K = \text{const} \cdot e^{-\Delta U/RT}, \quad (3)$$

для энергии связи имеем соотношение

$$\ln K = -\frac{\Delta U}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}. \quad (4)$$

График зависимости $\ln K$ от $\frac{1}{T}$ приведен на рис. 3. Из наклона прямой была определена энергия связи пиридина с этиловым спиртом в CS_2

$$\Delta U = -5{,}8 \pm 0{,}8 \text{ ккал/моль}.$$

Нами также были приведены измерения энергии связи по колебаниям групп OH этилового спирта. В этом случае исследовалась температурная зависимость интенсивности полосы поглощения валентного колебания νOH этилового спирта в тройной системе (пиридин, этиловый спирт, CCl_4). Концентрация спирта в растворе составляла 0,02 *моль/л* (концентрация пиридина 0,2 *моль/л*), что практически исключало присутствие самоассоциированных молекул спирта в системе.

При этой концентрации в области валентного колебания νOH спирта в бинарном растворе с CCl_4 наблюдается одна полоса $\nu = 3640$ *см*$^{-1}$, соответствующая колебаниям νOH-группы свободных молекул спирта. В тройной системе, наряду с полосой νOH свободных молекул спирта, появляется новая полоса $\nu = 3360$ *см*$^{-1}$, которая принадлежит колебанию групп OH молекул спирта, взаимодействующих с пиридином. Толщина слоя бралась 0,4 *см*. На рис. 4 приведен спектр этилового спирта при двух температурах. С повышением температуры интенсивность полосы связанных OH-групп уменьшается, что обусловлено понижением концентрации комплексов в растворе. Следует отметить, что интенсивность полосы поглощения свободных OH-групп меняется мало. Для расчета энергии связи бралась интегральная интенсивность полос.

Так как в наших условиях $c^п > c^{сп}$ и $c^п \gg c_к$, уравнение (1) для константы равновесия принимает вид

$$K = \frac{c_к}{(c^{сп} - c_к)\, c^п}. \qquad (5)$$

Концентрации комплексов $c_к$ и мономеров $c_м = c^{сп} - c_к$ спирта можно представить в виде

$$c_к = \frac{I_к}{K^к_\infty d} \qquad (6)$$

и

$$c_м = \frac{I_м}{K^м_\infty d}, \qquad (7)$$

где $I_к = \int\limits_к \ln \frac{I_0}{I}\, d\nu$ и $I_м = \int\limits_м \ln \frac{I_0}{I}\, d\nu$ соответственно интегральная интенсивность полос поглощения комплексов и мономеров спирта. Подстановка (6) и (7) в уравнение (5) дает

$$K = \frac{K^м_\infty I_к}{K^к_\infty I_м} \cdot \frac{1}{c^п}. \qquad (8)$$

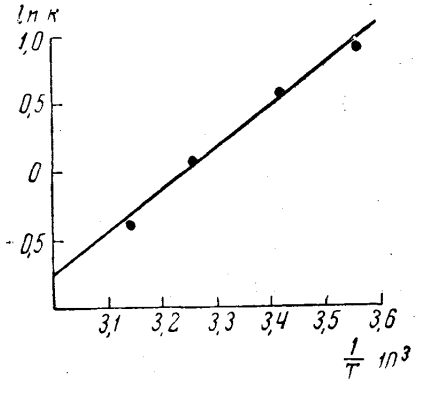

Рис. 3. График зависимости $\ln K$ от температуры

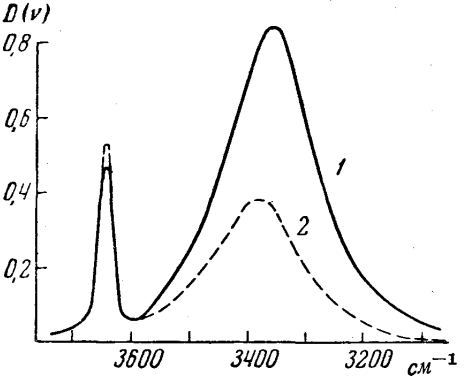

Рис. 4. Температурные изменения интенсивности полос поглощения этилового спирта в тройной системе (этиловый спирт, пиридин, CCl_4): *1* — при 15°C, *2* — при 48°C

Для энергии связи имеем соотношение

$$\Delta U = -R \frac{\ln \dfrac{I^{(1)}_к I^{(2)}_м}{I^{(2)}_к I^{(1)}_м}}{\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)}. \qquad (9)$$

Формула (9) получена при дополнительном предположении, что отношение интегральных показателей поглощения полос $\frac{K^м_\infty}{K^к_\infty} = \text{const}$ в исследуемом интервале температур. Энергия связи пиридина с этиловым спиртом в CCl_4, рассчитанная по формуле (9), равна $-5{,}3 \pm 0{,}8$ *ккал/моль*.

Таким образом, величины энергии связи, полученные из температурной зависимости интенсивности полос поглощения пиридина и спирта, удовлетворительно совпадают между собой. Это указывает, что предположения, которые были выдвинуты при рассмотрении этой системы, справедливы. Значение энергии соответствует обычно наблюдаемому порядку энергии водородной связи. В работе [11] по измерению оптической плотности в максимуме полосы поглощения νOH в системе этиловый спирт — пиридин была получена величина энергии связи 3,66 *ккал/моль*. Эта величина несколько ниже полученной нами (~5 *ккал/моль*) по измерениям интегральной интенсивности полос поглощения, принадлежащих как колебаниям спирта, так и колебаниям пиридина.

В заключение следует отметить: в работе [12] было показано, что пиридин с бромоформом может образовывать комплексы, подобные водородной связи в спиртах. Однако в наших исследованиях этой системы отсутствие дополнительных линий пиридина в области 1000 $см^{-1}$, по-видимому, указывает, что молекулы пиридина взаимодействуют с бромоформом слабее, чем со спиртом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hatem S., Valladas-Dubois S., Volkinger H. *C. r.* Acad. Sci., **228**, 182, 1949.
2. Chiorboli P. Annali di Chimica, **47**, 443, 1957.
3. Mierzecki R. Acta Phys. Polonica, **19**, 41, 1960.
4. Kastha G. S. Indian J. Phys., **30**, 519, 1956.
5. Сидоров А. Н. «Оптика и спектроскопия», **8**, 51, 1960.
6. Ham N. S., Rees A. L., Walsh A. Nature, **169**, 110, 1952.
7. Смирнов В. Н. «Вестн. Моск. ун-та», сер. матем., мех., астрон., физ., химии, № 1, 61, 1959.
8. Смирнов В. Н. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 6, 10, 1960.
9. Banerjee S. B. Indian J. Phys., **30**, 480, 1956.
10. Малышев В. И. ДАН СССР, **24**, 675, 1939; «Изв. АН СССР», сер. физическая, **4**, 106, 1940.
11. Becker E. D. Spectrochimica Acta, **17**, 436, 1961.
12. Чулановский В. М., Бургова М. П. «Оптика и спектроскопия», **2**, 330, 1957.

Поступила в редакцию
29. 4 1964 г.

Кафедра
оптики