

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 1 — 1966

УДК 535.337

Н. И. РЕЗАЕВ, А. Н. ВАСИЛЬЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИРИДИНА В РАСТВОРАХ ПО КОНТУРАМ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

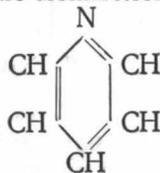
Приведены интенсивность, ширина и контур линий комбинационного рассеяния пиридина в растворах с диоксаном, хлороформом, водой и метиловым, этиловым и пропиловым спиртами. Результаты исследований необходимы для колебательных спектров и молекулярного анализа.

Известно, что межмолекулярная водородная связь $R_1AH...BR_2$ возникает, когда в качестве атомов А и В берутся О, N, F, Cl, S. При этом в колебательном спектре молекулы R_1AH наблюдаются характерные изменения, а именно полоса валентного колебания АН-группы сильно уширяется и смещается к меньшим частотам на величину порядка 100 см^{-1} . Эти спектральные признаки обычно и используются для исследования водородной связи. Изменения в спектре молекулы BR_2 менее заметны, а порой они совсем отсутствуют. Все же в некоторых случаях спектр молекулы BR_2 может быть использован для характеристики межмолекулярного взаимодействия.

Очень характерные изменения были обнаружены у пиридина в растворах с протонодонорными веществами. При взаимодействии с водой [1—3], метиловым [4] и этиловым [4, 5] спиртами, муравьиной и уксусной кислотами [6] в спектре комбинационного рассеяния пиридина наряду с линией $\sim 990\text{ см}^{-1}$, принадлежащей мономерным молекулам, появлялась линия $\sim 1000\text{ см}^{-1}$, которую относят к молекулам пиридина, связанным в комплекс с молекулами растворителя с помощью водородной связи. Аналогичные изменения для раствора пиридин—вода наблюдались и в инфракрасном спектре поглощения [7].

В настоящей работе исследовалось влияние межмолекулярного вза-

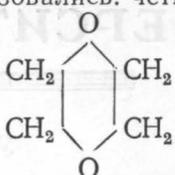
имодействия в растворах на линии пиридин



с частотами

990 и 1030 см^{-1} . Были измерены все основные параметры линий: частота, интенсивность, ширина и степень деполаризации. Изучалось влияние концентрации и температуры растворов. Были выбраны самые различ-

ные растворители, как нейтральные, так и заведомо образующие межмолекулярную водородную связь с пиридином. В качестве растворителей использовались: четыреххлористый углерод CCl_4 , хлороформ $CHCl_3$,

диоксан , вода H_2O , метиловый спирт CH_3OH , этиловый

спирт CH_3CH_2OH , н-пропиловый спирт $CH_3CH_2CH_2OH$. Особое внимание уделялось измерению интенсивности и ширины линий, т. е. параметрам, которые раньше в подобных растворах не исследовались.

Экспериментальная часть

Контуры линий комбинационного рассеяния исследовались фотоэлектрическим методом на дифракционном спектрометре ДФС-4 с дисперсией $6,7 \frac{A^\circ}{мм}$. Усиление электрического сигнала после фотоумножителя ФЭУ-17 производилось усилителем постоянного тока ЭМУ-2, а спектр записывался на бумажную ленту потенциометра ЭПП-09.

В качестве возбуждающей использовалась линия $Hg\ 4358$. Оптическим фильтром служил водный раствор $NaNO_2$. Концентрационные исследования проводились с лампой ПРК-2, а температурные — с лампой низкого давления.

Частоты линий (волновые числа) ν , $см^{-1}$ измерялись с точностью $\pm 1 см^{-1}$. Интегральные интенсивности $I_\infty = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) d\nu$ линий и их ширина δ измерялись с точностью от 5 до 20% в зависимости от концентрации раствора. При измерении интенсивности линий учитывался показатель преломления вещества, а при определении истинной ширины линий — искажающее влияние спектрометра и источника света. Изучение растворов проводилось при температуре $25^\circ C$; о специальном температурном исследовании будет сказано особо.

Полученные результаты и их обсуждение

Исследованные линии с частотами 990 и $1030 см^{-1}$ характеризуют плоские колебания симметрии A_1 кольца пиридина [8]. Эти колебания могут быть выражены следующей наглядной схемой 3:



Колебание с частотой $990 см^{-1}$ является аналогом пульсации бензольного кольца с частотой $992 см^{-1}$. Замещение CH -группы бензола на азот в пиридине привело к заметному изменению интенсивности линии. Наблюдаемые интенсивности линий на единицу объема вещества будут: в бензоле $I_\infty = 2300$ [9], а в пиридине по измерениям настоящей работы

$I_{\infty} = 1300$. Отношение интенсивностей этих линий, рассчитанное на одно и то же число молекул пиридина и бензола, с учетом поправки на показатель преломления n выразится следующим образом [10, 11]:

$$\frac{(5b^{12} + 7g^{12}) \text{ пиридин}}{(5b^{12} + 7g^{12}) \text{ бензол}} = \frac{I_{1\infty} n_1^2 M_1}{I_{2\infty} n_2^2 d_1} \frac{d_2}{M_2} = 0,61,$$

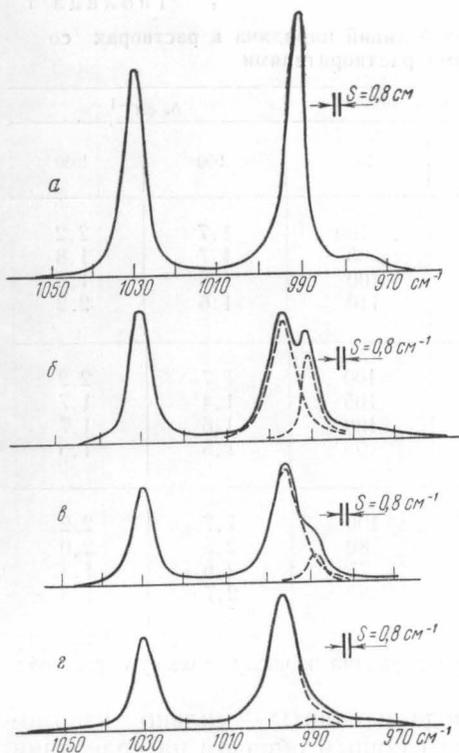


Рис. 1. Контуры линий пиридина в растворе с водой; а — чистый пиридин; пиридин—вода; б — концентрация 2 : 1, в — 1 : 1, г — 1 : 2

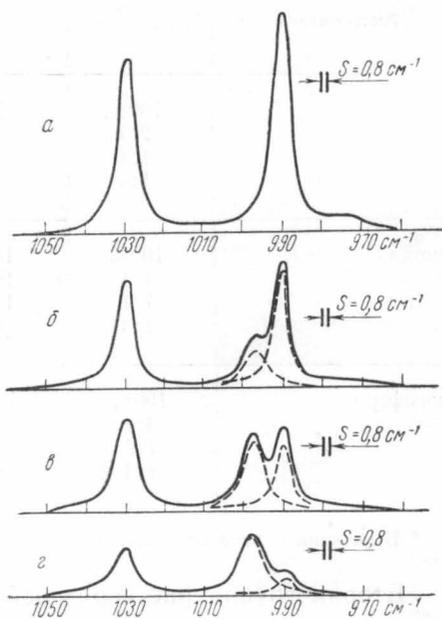


Рис. 2. Контуры линий пиридина в растворе с метиловым спиртом; а — чистый пиридин; пиридин—метиловый спирт; б — концентрация 4 : 1, в — 1 : 1, г — 1 : 4

где M и d — молекулярный вес и плотность вещества (индекс 1 относится к пиридину, а индекс 2 — к бензолу), b — след тензора производной поляризуемости, g — анизотропия произвольной поляризуемости. Это отношение показывает, что тензор производной поляризуемости у пиридина изменился по сравнению с бензолом. Все остальные параметры линии: частота, ширина и степень деполяризации у пиридина и бензола близки. Более того, форма контура линии пиридина весьма схожа с контуром линии бензола. Линия несколько асимметрична, и в ее крыльях, по-видимому, находится структура, аналогичная той, которая наблюдается у линии бензола [12]. Один из компонентов этой структуры с частотой $\sim 976 \text{ см}^{-1}$ отчетливо виден на рисунках 1 и 2.

Все исследованные растворители по своему действию на пиридин можно разделить на две группы. К первой группе слабозадействующих растворителей относятся: CCl_4 диоксан, хлороформ. Частота линий пиридина в растворах с этими растворителями не изменяется. Интегральная интенсивность на 1 моль и ширина линий в растворах с четыреххло-

ристым углеродом и диоксаном также не изменяется (табл. 1), однако в растворе с хлороформом наблюдается уширение линии с частотой 990 см^{-1} пиридина. Это, вероятнее всего, связано с локальным взаимодействием типа водородной связи между СН-группой хлороформа и азотом молекулы пиридина. На способность хлороформа образовывать межмолекулярные водородные связи указывалось ранее в ряде работ [13—21].

Таблица 1

Интегральная интенсивность J_{∞} и ширина δ линий пиридина в растворах со слабовзаимодействующими растворителями

Растворитель	Концентрация пиридина*	J_{∞} на 1 моль		$\delta, \text{см}^{-1}$	
		990	1030	990	1030
	100%	100	100	1,7	2,2
	2:1	85	95	1,7	1,8
	1:1	90	100	1,6	1,8
	1:4	90	110	1:6	2:2
Диоксан	100%	100	100	1,7	2,2
	4:1	100	105	1,4	1,7
	1:1	100	100	1,6	1,7
	1:4	80	90	1,5	1,9
Хлороформ	100%	100	100	1,7	2,2
	4:1	90	80	2,3	2,0
	1:1	95	75	3,0	1,8
	1:4	85	80	2,7	1,8

* Выражена в виде отношения числа молекул пиридина к числу молекул растворителя.

Вторая группа растворителей — вода и спирты — сильно взаимодействует с пиридином. Это отражается главным образом на колебании с частотой 990 см^{-1} , а в некоторой степени на колебании с частотой 1030 см^{-1} . В спектре растворов рядом с линией 990 см^{-1} появляется новая линия 997 см^{-1} (табл. 2). Положение этих линий в спектре сохраняется при изменении концентрации растворов. Очевидно, линия с частотой 997 см^{-1} принадлежит тому же колебанию, что и линия 990 см^{-1} , но только для молекул пиридина, находящихся в комплексах с молекулами растворителей. С уменьшением концентрации пиридина доля его молекул в мономерном состоянии естественно уменьшается, а в ассоциированном — растет. Это отражается на концентрационном ходе интенсивностей линий с частотами 990 и 997 см^{-1} (см. табл. 2, рис. 1, 2). Сумма интенсивностей этих двух линий на 1 моль пиридина практически не изменяется с уменьшением концентрации. Происходит только перераспределение интенсивности между линиями мономеров и ассоциатов. Интенсивности этих линий, таким образом, характеризуют долю молекул пиридина соответственно в мономерном состоянии и в комплексах.

На основании сохранения суммы интенсивностей линий с частотами 990 и 997 см^{-1} можно заключить, что тензор производной поляризуемости $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$ для пульсации кольца пиридина будет одним и тем же как для мономерных молекул, так и для молекул, находящихся в комплексах с водой и спиртами. Для растворов со спиртами аналогичный вывод

Таблица 2

Интегральная интенсивность J_{∞} и ширина δ линий пиридина в растворах с сильновзаимодействующими растворителями

Растворитель	Концентрац. пиридина*	J_{∞} на 1 моль				δ , см ⁻¹		
		990	997	Σ 990, 997	1030	990	997	1030
Вода	100%	100	0	100	100	1,7	—	2,2
	4:1	62	38	100	90	1,7	4,4	2,7
	3:1	42	58	100	72	1,6	4,4	2,9
	2:1	32	68	100	68	1,6	4,2	3,0
	1:1	12	70	82	65	1,7	4,4	2,9
	2:3	5	75	80	52	—	3,9	3,0
	1:2	~3	97	100	58	—	3,8	2,9
	1:4	0	80	80	55	—	4,4	2,9
Метиловый спирт	100%	100	0	100	100	1,7	—	2,2
	4:1	72	33	105	110	1,6	3,2	2,6
	1:1	40	50	90	90	1,8	3,7	3,4
	1:4	16	74	90	90	1,8	3,5	4,2
Этиловый спирт	100%	100	0	100	100	1,7	—	2,2
	1:1	43	57	100	85	1,6	4,5	3,2
	1:4	20	70	90	80	1,6	4,2	3,7
н-пропиловый спирт	100%	100	0	100	100	1,7	—	2,2
	4:1	85	25	110	110	1,7	4,0	2,5
	1:1	45	55	100	70	1,7	4,2	3,1
	1:4	20	90	110	80	1,4	4,0	3,0

* Выражена в виде отношения числа молекул пиридина к числу молекул растворителя.

можно сделать и для колебания с частотой 1030 см⁻¹. С этим согласуются измерения степени деполаризации линий чистого пиридина и в растворе с пропиловым спиртом (табл. 3).

Таблица 3

Степень диполаризации ρ линий чистого пиридина и в растворе с н-пропиловым спиртом

Вещество	Концентрация	990 см ⁻¹	Линия	
			997, см ⁻¹	1030, см ⁻¹
Пиридин	100%	0,04±0,02	—	0,03±0,02
Пиридин-н-пропиловый спирт . . .	1:1	0,01±0,01	0,005±0,005	0,005±0,005

Степень деполаризации линий при образовании комплексов не увеличивается, т. е. симметрия исследованных колебаний молекулы пиридина не понижается в комплексах с пропиловым спиртом. Для остальных растворов степень деполаризации не измерялась, но, по-видимому, для них следует ожидать аналогичных результатов.

Ширина у линии комплексов 997 см⁻¹ больше, чем у линии мономер-

ров 990 см^{-1} (см. табл. 2). Качественно явление такое же, как и обычно наблюдаемое для колебания ОН-групп, например, молекул воды или спиртов. Однако по абсолютной величине это уширение значительно меньше. Известно, что для колебания ОН-группы ширина линии комплексов достигает сотен обратных сантиметров. При образовании комплексов ширина линий подвержена гораздо большим изменениям, чем остальные параметры спектра (табл. 4). Например, в растворе с водой линия комплексов 997 см^{-1} имеет ширину в 2,6 раза большую, чем линия чистого вещества 990 см^{-1} , тогда как ее интенсивность в пределах точности измерения сохраняется, а частота изменяется всего на 0,7%, т. е. ширина линий является очень чувствительным параметром по отношению к межмолекулярному взаимодействию (табл. 4).

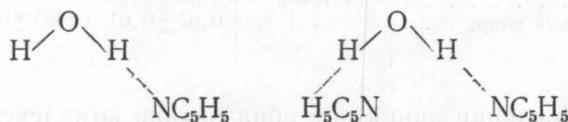
Таблица 4

Изменение параметров линий пиридина в растворах по сравнению с чистым веществом

Линия	Раствор при концентрации 1:4*	$\frac{\Delta V}{V} \cdot 100(\%)$	$\frac{\Delta J}{J} \cdot 100(\%)$	$\frac{\Delta \delta}{\delta} \cdot 100(\%)$
990 см^{-1}	пиридин	$<0,1$	10	6
	пиридин—диоксан	$<0,1$	20	12
	пиридин—хлороформ	$<0,1$	15	60
997 см^{-1}	пиридин—вода	0,7	20	160
	пиридин—метил. спирт	0,7	10	110
	пиридин—этил. спирт	0,7	20	150
	пиридин—пропил. спирт	0,7	10	140
1030 см^{-1}	пиридин— CCl_4	$<0,1$	10	0
	пиридин—диоксан	$<0,1$	10	14
	пиридин—хлороформ	$<0,1$	20	18
	пиридин—вода	$<0,1$	45	30
	пиридин—метил. спирт	$<0,1$	10	90
	пиридин—этил. спирт	$<0,1$	20	70
	пиридин—пропил. спирт	$<0,1$	20	40

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

Обращает на себя внимание то, что при уменьшении концентрации пиридина перераспределение интенсивности между линиями 990 и 997 см^{-1} в растворе с водой происходит более резко, чем в растворах со спиртами (см. табл. 2, рис. 1 и 2). Это, вероятнее всего, обусловлено тем, что молекула воды может образовывать комплекс и с одной молекулой пиридина и с двумя:



Тогда как молекула спирта—с одной молекулой пиридина $\text{ROH} \dots \text{NC}_5\text{H}_5$. На такую возможность образования комплексов воды с пиридином указывалось раньше [7]. По-видимому, в растворе пиридин—вода при исследованных концентрациях комплексы второго вида составляют значительную долю. Если же для объяснения наблюдаемого концентрацион-

ного хода интенсивностей линий исходить из того, что в растворе присутствуют только комплексы первого вида, то приходится предположить, что энергия связи вода—пиридин значительно больше связи вода—спирт. Но смещение линии комплексов для всех растворов одинаково. Поэтому второе предположение следует считать менее вероятным.

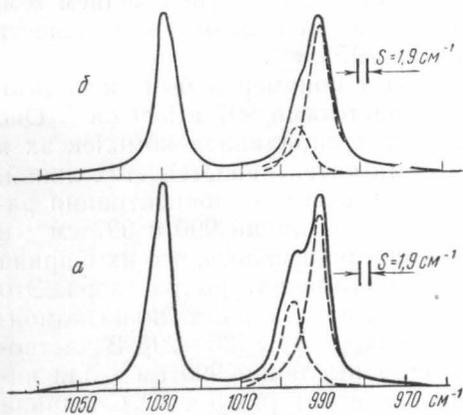


Рис. 3. Температурные исследования системы пиридин—вода при концентрации 3 : 1; а — температура 14°, б — 70° С

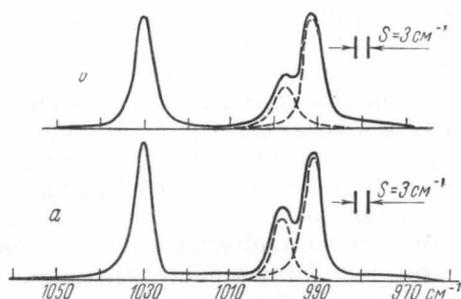


Рис. 4. Температурные исследования системы пиридин—этиловый спирт при концентрации 3 : 2; а — температура 10°, б — 54° С

Было исследовано влияние температуры на образование комплексов в растворах. Поскольку вода и спирты являются ассоциированными жидкостями, то температурные исследования проводились в тройных системах. В качестве нейтрального растворителя был выбран четыреххлористый углерод. Как было показано (см. табл. 1), это вещество практически не влияет на спектр пиридина. Следует ожидать также, что CCl_4 слабо взаимодействует с водой и спиртами. При выборе концентрации воды (или спирта) и пиридина учитывалось следующее. Количество воды (или спирта) должно быть по возможности наименьшим, чтобы эти вещества в растворе находились в диссоциированном состоянии. Количество пиридина должно быть таким, чтобы линии ассоциатов и мономеров были сравнимы по интенсивности и их было бы удобно измерять. С другой стороны, количество воды (или спирта) и соответственно пиридина нельзя брать слишком малым, так как при этом уменьшается интенсивность линий и измерение затрудняется. Для работы были выбраны следующие концентрации растворов. Объем воды и спирта составлял 2% по отношению к объему CCl_4 . Количество молекул пиридина в 2—3 раза больше молекул воды или спирта. Температурные исследования подтвердили, что дополнительная линия с частотой 997 см^{-1} , которая появляется в растворах, принадлежит ассоциатам. С изменением температуры происходит перераспределение интенсивности между линиями 990 и 997 см^{-1} , причем оно происходит в согласии с тем, что с ростом температуры число комплексов должно уменьшаться, а число мономеров расти (рис. 3, 4). Однако необходимо иметь в виду, что температурный ход интенсивности каждой из линий 990 и 997 см^{-1} в отдельности не характеризует непосредственно изменение числа мономеров или ассоциатов. Наблюдаемое изменение этих линий зависит также и от других причин, связанных с температурой. Как было установлено в целом ряде работ, например [10, 22—27], все линии комбинационного рассея-

ния в жидкостях уменьшают свою интенсивность с ростом температуры. Помимо этого температурного эффекта, обусловленного, по-видимому, межмолекулярным взаимодействием, интенсивность линий может дополнительно изменяться за счет температурного изменения показателя преломления исследуемого вещества и связанных с этим различных потерь света. В настоящей работе предполагалось, что с увеличением температуры все эти причины пропорционально уменьшают интенсивности линий и мономеров 990 см^{-1} и ассоциатов 997 см^{-1} .

Поэтому для расчета доли ассоциатов и мономеров было использовано отношение интенсивностей линий с частотами 997 и 990 см^{-1} . Оно будет определять отношение числа молекул пиридина в комплексах к числу мономерных молекул, так как сумма интенсивностей этих линий, рассчитанная на один моль пиридина, не зависит от концентрации раствора (см. табл. 2). При разделении контуров линий 990 и 997 см^{-1} и измерении их интегральных интенсивностей принималось, что их ширина практически не изменяется с увеличением температуры раствора. Это обосновывается тем, что обычно ширина поляризованных линий комбинационного рассеяния мало зависит от температуры [26—29]. В частности, это подтверждается измерениями ширины линии 990 см^{-1} для чистого пиридина в настоящей работе. При температурах 5 и 80°C ширина этой линии соответственно будет $1,7 \pm 0,1$ и $1,8 \pm 0,2 \text{ см}^{-1}$.

На основании температурных исследований интенсивности линий 990 и 997 см^{-1} были рассчитаны доли молекул пиридина в мономерном и ассоциированном состоянии и константы равновесия K в молярных долях. Используя экспериментально найденные значения констант равновесия K при различных температурах и теоретическую зависимость

$$K = \text{const } e^{-\frac{\Delta H}{RT}},$$

мы вычислили энергии водородной связи (или теплоты образования комплексов) для различных растворов. Для раствора пиридин—спирт расчеты проводились в предположении, что в комплексе участвуют одна молекула пиридина и одна молекула спирта. Энергии водородной связи получились: пиридин—метилловый спирт $\Delta H = -3,3 \pm 1,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, пиридин—этиловый спирт $\Delta H = -3,0 \pm 1,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, пиридин—*n*-пропиловый

спирт $\Delta H = -3,1 \pm 1,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Для раствора пиридин—вода были проведены расчеты для двух случаев: 1) комплекс образуется из одной молекулы воды и двух молекул пиридина, 2) в комплексе участвуют по одной молекуле воды и пиридина. В первом случае энергия водородной связи будет $\Delta H = -3,5 \pm 1 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, а во втором — $\Delta H = -7 \pm 1 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Для реального раствора при исследованной концентрации энергия, вероятно, занимает промежуточное положение между этими значениями, причем ближе к первой величине.

Полученные величины энергии связей согласуются с данными измерений инфракрасным методом в области частот 3000 — 4000 см^{-1} . В работе [30] для растворов метилловый спирт — пиридин и этиловый спирт — пиридин были получены энергии $\Delta H = -3,88 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ и $\Delta H = -3,66 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Однако наши результаты несколько занижены по сравнению с этими данными. Это, вероятно, связано с тем, что в настоящей работе концент-

рация спирта (или воды) была недостаточно малой и в растворах присутствовали ассоциаты спирт—спирт (или вода—вода).

В заключение искренне благодарим проф. П. А. Бажулина за внимание к настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krishnamurti P. *Ind. Journ. Phys.*, **6**, 401, 1931.
2. Bayard P. *Bull. Soc. Roy. Sci. Liege*, No. 12, 179, 1943.
3. Chiorboli P. *Annali di Chimica*, **47**, 443, 1957.
4. Plattem S., Valladas-Dubois S., Volkinger H. *Copte Rendue Acad. Sci.*, **228**, 182, 1949.
5. Kस्था G. *Indian Journ. Phys.*, **30**, 519, 1956.
6. Mierzecki R. *Acta Phys. Polon.*, **19**, No. 9, 41, 1960.
7. Сидоров А. Н. «Оптика и спектроскопия», **8**, № 1, 51, 1960.
8. Березин В. И. «Оптика и спектроскопия», **15**, № 3, 310, 1963.
9. Ландсберг Г. С., Бажулин П. А., Сущинский М. М. Основные параметры комбинационного рассеяния углеводов. М., Изд-во АН СССР, 1956.
10. Bernstein H. J., Allen G. J. *Opt. Soc. Amer.*, **45**, 237, 1955.
11. Бажулин П. А., Сущинский М. М. «Успехи физ. наук», **68**, № 1, 135, 1959.
12. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М., ИЛ, 1952, стр. 316.
13. Huggins C. M., Pimentel G. C. *J. Chem. Phys.*, **23**, 896, 1955.
14. Huggins C. M., Pimentel G. C., Schoolery J. N. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1244, 1955.
15. Lord R., Nolin V., Stidham H. J. *Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1365, 1955.
16. Чулановский В. М., Бугрова М. П. «Оптика и спектроскопия», **2**, 330, 1957.
17. Чулановский В. М. «Изв. АН СССР», сер. физическая, **22**, 1103, 1958.
18. Денисов Г. С., Семенова А. Б. Молекулярная спектроскопия. Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 100.
19. Бородько Ю. Г., Сыркин Я. К. *ДАН СССР*, **131**, 868, 1960.
20. Резаев Н. И., Баула Г. Г. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 6, 63, 1962.
21. Резаев Н. И., Щепаняк К. «Оптика и спектроскопия», **16**, № 3, 436, 1964.
22. Venkateswarlu K. *Curr. Sci.*, **16**, 15, 1947.
23. Фишкова Л. М. *ДАН СССР*, **75**, 4, 1950.
24. Бобович Я. С. *ДАН СССР*, **98**, 39, 1954.
25. Соколовская А. И. «Оптика и спектроскопия», **9**, 582, 1960.
26. Резаев Н. И. «Вестн. Моск. ун-та», сер. мат., мех., астрон., физ., химии, № 2, 145, 1957.
27. Резаев Н. И., Андреев Н. С. «Оптика и спектроскопия», **7**, 119, 1959.
28. Резаев Н. И. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. Изд-во Львовск. университета, вып. 1, 230, 1957.
29. Раков А. В. «Оптика и спектроскопия», **7**, 202, 1959.
30. Becket R. D. *Spectrochimica Acta*, **17**, No. 4, 436, 1961.

Поступила в редакцию
14. 6 1964 г.

Кафедра
оптики