

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3 — 1966

УДК 535.338

Н. И. РЕЗАЕВ, К. ЩЕПАНЯК

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИОКСАНА В РАСТВОРАХ ПО КОНТУРАМ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Установлены признаки объемного и локального межмолекулярного взаимодействия в растворе диоксан—вода. Обнаружено, что взаимодействия «диоксан—диоксан» сильно влияют на ширину линий комбинационного рассеяния. Результаты необходимы для теории жидкого состояния вещества и для целей межмолекулярного спектрального анализа.

Изучение влияния растворителей на параметры спектров комбинационного рассеяния является весьма плодотворным методом исследования межмолекулярного взаимодействия. Данные таких исследований необходимы также для целей молекулярного спектрального анализа. При такого рода исследованиях обычно измеряется положение линий в спектре (частота) и реже интенсивность. Из-за больших экспериментальных трудностей ширину и форму линий изучают весьма редко.

В настоящей работе исследовались все основные параметры спектра комбинационного рассеяния диоксана в растворе с водой, хлороформом и четыреххлористым углеродом. При выборе растворителей учитывалось, что четыреххлористый углерод является достаточно нейтральным, а вода может сильно взаимодействовать с диоксаном. Например, на основании исследования инфракрасного спектра [1] и спектра комбинационного рассеяния воды [2] предполагают, что вода образует с диоксаном водородные связи.

Запись спектра производилась на фотоэлектрическом спектрометре ДФС-4 с дисперсией 6,7 Å/мм. Источником света служила ртутная лампа низкого давления. Изучались красные сателлиты от возбуждающей линии ртути 4358Å. Оптическим фильтром служил водный раствор  $\text{NaNO}_2$ . Частоты линий измерялись с точностью  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ . Ошибка в измерении

интегральной интенсивности линий  $I_\infty = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) d\nu$  составляла от 5

до 20%, а в измерении ширины линий  $\delta$  от 5 до 10%. При измерении интенсивности линий учитывался показатель преломления вещества, а при определении истинной ширины линий учитывалось искажающее влияние спектрометра и возбуждающего источника света. Растворы изучались при температуре 25°C, кроме случая специального температурного исследования, о котором будет оговорено особо.


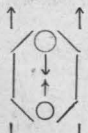
## Полученные результаты и их обсуждение

Результаты и исследования параметров линий диоксана в растворах представлены в табл. 1. В этой таблице по литературным данным [3] указана преимущественная форма колебания молекулы диоксана и степень деполаризации соответствующих линий. Интенсивность каждой линии чистого диоксана принята за 100 условных единиц.

Были изучены линии, принадлежащие к различным формам колебания как кольца, так и  $\text{CH}_2$ -групп диоксана. Линии с частотами 835,

Таблица 1

Частота  $\nu$ , интенсивность  $I_\infty$  и ширина  $\delta$ -линий комбинационного рассеяния диоксана в различных растворителях

Преимущественная форма колебания	Степень деполаризации линий, $\rho$	Концентрация диоксана*	$\nu, \text{см}^{-1}$			$I_\infty$ на 1 моль			$\delta, \text{см}^{-1}$		
			растворители			растворители			растворители		
			$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CCl}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CCl}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CCl}_4$
 вал.	0,37	100%	835	835	835	100	100	100	3,4	3,4	3,4
		1:1	833,7	834,7	835,2	100	100	105	5,1	3,9	3,3
		1:4	831,7	834	835,4	100	100	105	5,7	3,5	3,5
		1:8	830,8	—	—	100	—	—	6,1	—	—
		1:16	830,4	—	—	100	—	—	6,8	—	—
 деф.	0,73	100%	1305	1305	1305	100	100	100	8,9	8,9	8,9
		1:1	1306,5	1304	1304	100	105	105	8,6	7,1	7,1
		1:4	1308	1304	1303	105	105	110	7,9	6,0	6,8
		1:8	1309	—	—	100	—	—	7,5	—	—
		1:16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{CH}_2$ деф.	0,76	100%	1440	1440	1440	100	100	100	11,3	11,3	11,3
		1:1	1441	1440	1439	100	95	100	10,2	8,8	9,4
		1:4	1441,5	1440	1439	90	105	100	8,7	7,8	9,1
		1:8	1442	—	—	85	—	—	8,2	—	—
		1:16	1442	—	—	80	—	—	8,2	—	—
$\text{CH}$ вал.	0,33	100%	2854	2854	2854	100	100	100	19	19	19
		1:1	2859	2856	2854	90	100	115	20	16	15
		1:4	2864	2857	2854	80	105	120	19	14	13
		1:8	2867	—	—	70	—	—	17	—	—
		1:16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{CH}$ вал.	0,57	100%	2966	2966	2966	100	100	100	31	31	31
		1:1	2971	2966	2964	90	95	105	31	26	25
		1:4	2977	2967	2964	85	105	110	31	22	22
		1:8	2979	—	—	85	—	—	28	—	—
		1:16	—	—	—	—	—	—	—	—	—

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

1305 и 1440  $\text{см}^{-1}$  не одиночные, а рядом с ними имеются еще менее интенсивные компоненты с частотами 853, 1277, 1336, 1392, 1455  $\text{см}^{-1}$ . Эти линии наблюдаются как у чистого диоксана, так и в растворах. По-видимому, они обусловлены структурой молекулы диоксана, а не межмолекулярным взаимодействием, которое изменяется в различных растворах. В области валентных  $\text{CH}$ -колебаний наблюдалась смесь линий с частотами 2966, 2912, 2888, 2854, 2781, 2749, 2718  $\text{см}^{-1}$ . Линии 2966, 2854, 2781  $\text{см}^{-1}$  имеют наибольшую интенсивность. Две первые из них, как самые интенсивные, и исследовались в растворах.

В исследованных растворах межмолекулярное взаимодействие, как правило, сильнее всего влияет на ширину линий (см. табл. 2). Малое изменение интенсивности линий для большинства колебаний диоксана как в растворе с водой, так и в нейтральном растворителе говорит о том, что тензор производной поляризуемости  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$  соответствующих колебаний не испытывает заметного влияния соседних молекул. Форма исследованных линий диоксана у чистого вещества и в растворах близка к дисперсионной

$$I(\nu) = I_0 \frac{\left(\frac{\delta}{2}\right)}{\left(\frac{\delta}{2}\right) + \nu^2}.$$

Наиболее специфические изменения обнаружены у линии валентного полносимметричного колебания кольца с частотой  $835 \text{ см}^{-1}$  при растворении диоксана в воде (табл. 1, рис. 1). Наряду со значительным уширением эта линия постепенно уменьшает свою частоту с уменьшением концентрации диоксана. Остальные колебания диоксана также монотонно изменяют свою частоту в растворе с водой. Особенно это заметно для валентных колебаний СН-групп (см. табл. 1). Только в отличие от полносимметричного колебания кольца все остальные колебания увеличивают свою частоту в растворе.

Наблюдаемые изменения спектра для раствора диоксан — вода имеют признаки двух различных типов взаимодействия. Во-первых, монотонное изменение параметров линий в зависимости от концентраций характеризует объемное взаимодействие, когда каждая молекула диоксана взаимодействует со многими молекулами воды. Во-вторых, большое уширение линии диоксана с частотой  $835 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащей полносимметричному колебанию, в котором участвует атом кислорода, может быть истолковано как влияние образующейся водородной связи между ОН-группой воды и кислородом диоксана.

Интерпретация наблюдающихся изменений спектра диоксана в растворе с водой с помощью только одного какого-либо типа взаимодействия (объемного или локального) имеет свои трудности. В. М. Чулановским с сотрудниками [4, 5] было установлено, что признаки объемного характера межмолекулярного взаимодействия обычно наблюдаются при растворении неассоциированной жидкости в каком-либо достаточно нейтральном растворителе. Изменение взаимодействия молекул при переходе от чистой жидкости к раствору при этом предполагается незначительным. В настоящем же случае для раствора диоксан—вода наблюдаемые признаки объемного взаимодействия являются необычными, поскольку другой факт — сильное уширение линий диоксана — указывает на то, что в этом растворе молекулы сильно взаимодействуют. Если же истолковывать наблюдаемые изменения спектра с помощью локального взаимодействия, то следует допустить, что диоксан с водой может образовывать смешанные комплексы самого различного состава. Причем при каждой концентрации раствора существенно преобладают комплексы определенного вида, которым и соответствует своя линия диоксана. Поскольку линия, соответствующая чистому диоксану, в растворе отсутствует, то приходится также предположить, что в растворе при исследованных концентрациях изолированных молекул диоксана нет. Такое образование комплексов является необычным. Например, в сходном растворе пиридин—вода в спектре комбинационного рассеяния наблюдаются две линии пиридина с частотами  $988$  и  $996 \text{ см}^{-1}$  [6—8]. Первая принадлежит полносимметричному колебанию

кольца пиридина для изолированных молекул, а вторая относится к молекулам пиридина, связанным в комплексы с молекулами воды.

При изменении концентрации пиридина происходит перераспределение интенсивности между этими компонентами, тогда как их положение в спектре не изменяется. Наблюдающееся постепенное изменение частоты линии полностью симметричного колебания диоксана в растворе с водой является поэтому аномальным с точки зрения образования комплексов. Не исключено, что одновременно с образованием водородных связей в растворе диоксан—вода действуют силы объемного характера.

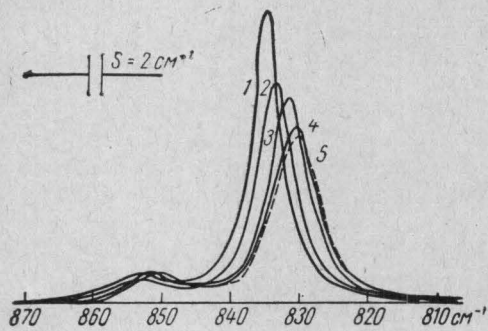


Рис. 1. Контуры линии полностью симметричного колебания кольца диоксана в растворе с водой: 1—чистый диоксан; 2—диоксан—вода, концентрация 1:1; 3—диоксан—вода, концентрация 1:1; 4—диоксан—вода, концентрация 1:8; 5—диоксан—вода, концентрация 1:16. Интегральная интенсивность линий для каждой концентрации относится к одному молу диоксана

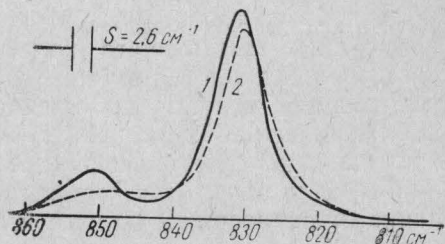


Рис. 2. Контуры линий полностью симметричного колебания кольца диоксана в растворе с водой при концентрации 1:16 и температурах: 1—5°, 2—95°

Как видно из табл. 2, при малых концентрациях диоксана последующее возрастание воды оказывает все меньшее влияние на параметры линий диоксана. При переходе от концентрации 1:8 к концентрации 1:16 изменение влияния хотя и мало, но все же заметно. Таким образом, при концентрации 1:16 каждая молекула диоксана взаимодействует (или образует комплекс) более чем с десятком молекул воды.

Специальные температурные исследования раствора диоксан—вода показали, что контур линии диоксана с частотой  $\sim 830 \text{ см}^{-1}$  не претерпевает заметных изменений (см. табл. 3, рис. 2), т. е. межмолекулярное взаимодействие в исследуемом интервале температур, по видимому, существенно не изменяется. Плотность раствора при нагревании от 5 до 95°C уменьшалась на 4,5%. Температурные исследования не могут полностью опровергнуть как предположение об объемном характере взаимодействия, так и о локальном взаимодействии с помощью водородных связей. Отметим, что на спектрограмме (рис. 2) видно заметное уменьшение интенсивности в максимуме и уширение с ростом температуры компонента с частотой  $\sim 850 \text{ см}^{-1}$ . Это, вероятно, связано с влиянием на контур этой деполаризованной линии хаотической периориентации молекул [9, 10].

Взаимодействие «вода—вода» гораздо сильнее влияет на контур полосы валентного колебания ОН-группы, чем взаимодействие «диоксан—вода». В [2, 11], где наблюдалось постепенное сужение этой полосы и увеличение частоты ее максимума при разведении воды в диоксане. Это подтверждают и наши измерения (см. табл. 4, рис. 3). При уменьшении

Таблица 2

Изменение параметров линий диоксана в растворах по сравнению с чистым веществом

Линия, $\text{см}^{-1}$	Раствор	Концентрация*	$\frac{\Delta\nu}{\nu}$ 100 (%)	$\frac{\Delta I}{I}$ 100 (%)	$\frac{\Delta\delta}{\delta}$ 100 (%)
835	диоксан—вода . . . . .	1:16	0,55	0	100
	диоксан—хлороф. . . . .	1:4	0,12	10	3
	диоксан— $\text{CCl}_4$ . . . . .	1:4	0,05	5	3
1305	диоксан—вода . . . . .	1:8	0,31	0	16
	диоксан—хлороф. . . . .	1:4	0,08	5	33
	диоксан— $\text{CCl}_4$ . . . . .	1:4	0,15	10	24
1440	диоксан—вода . . . . .	1:16	0,14	20	27
	диоксан—хлороф. . . . .	1:4	0	5	31
	диоксан— $\text{CCl}_4$ . . . . .	1:4	0,07	0	19
2854	диоксан—вода . . . . .	1:8	0,46	30	10
	диоксан—хлороф. . . . .	1:4	0,11	5	26
	диоксан— $\text{CCl}_4$ . . . . .	1:4	0	20	32
2966	диоксан—вода . . . . .	1:8	0,44	15	10
	диоксан—хлороф. . . . .	1:4	0,03	5	29
	диоксан— $\text{CCl}_4$ . . . . .	1:4	0,07	10	29

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

концентрации воды частота и ширина полосы изменяется в сторону, соответствующую линии для изолированных молекул воды. Однако влияние диоксана на полосу воды все же значительно. Ширина полосы в растворе большая, а интегральная интенсивность почти такая же, как и у

Таблица 3

Параметры линии полностью симметричного колебания кольца диоксана в растворе диоксан—вода при концентрации 1:16 и различных температурах

Температура, °C	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$I_\infty$	$\delta$ , $\text{см}^{-1}$
5	830,9	100	7,1
25	830,4	95	6,8
55	830,4	90	6,6
75	830,0	90	6,4
95	829,8	85	6,8

Таблица 4

Частота  $\nu$ , ширина  $\delta$  и интенсивность  $I_\infty$  полосы валентного ОН-колебания воды в растворе с диоксаном

Концентрация воды*, %	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\delta$ , $\text{см}^{-1}$	$I_\infty$ на 1 моль
100	3460	435	100
4:1	3480	285	80
1:1	3515	230	80

\* Концентрация выражена в виде отношения числа молекул воды к числу молекул диоксана.

чистой воды. Это указывает на то, что вода сильно взаимодействует с диоксаном. Контур полосы воды имеет асимметричную форму; очевидно, эта полоса состоит из нескольких линий, которые полностью не разрешаются на спектрограмме из-за большой собственной ширины. При переходе от чистой воды к раствору полоса деформируется, но все же остается асимметричной.

На основании результатов настоящей работы (см. табл. 1) можно заключить, что молекулы диоксана сильно взаимодействуют между собой. Действительно, при растворении диоксана в хлороформе и четыреххлористом углероде наблюдается систематическое сужение линий с частотами 1305, 1440, 2854, 2966  $\text{см}^{-1}$  (см. табл. 1, рис. 4). Очевидно, большая ширина этих линий в чистом диоксане в значительной мере обусловлена межмолекулярным взаимодействием. Поскольку молекулы диоксана не имеют дипольного момента, то некоторые виды межмолекулярного взаимодействия могут быть опущены из рассмотрения. Можно предположить, что взаимодействие молекул диоксана носит резонансный характер или осуществляется за счет дисперсионных сил. Не исключено, что оба вида взаимодействия вносят определенный вклад в уши-

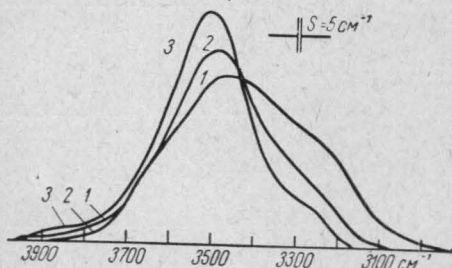


Рис. 3. Контуры линии валентного колебания воды в растворе с диоксаном: 1 — чистая вода; 2 — вода—диоксан, концентрация 4 : 1; 3 — вода — диоксан, концентрация 1 : 1. Интегральная интенсивность линии для каждой концентрации относится к одному молю воды

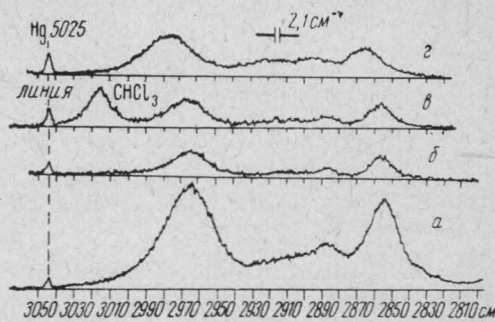


Рис. 4. Наблюдаемые спектры в области валентных СН-колебаний диоксана различных растворов: а — чистый диоксан, б, в, г — растворы диоксана соответственно в четыреххлористом углероде, хлороформе и воде при концентрации 1 : 4

рение линий диоксана. Для раствора с водой линии с частотами 1305, 1440, 2854, 2966  $\text{см}^{-1}$ , а в особенности последние две, подвержены меньшим изменениям ширины. В этом случае взаимодействие «диоксан—диоксан» заменяется взаимодействием «диоксан—вода». Как видно, оба взаимодействия почти одинаково влияют на ширину этих линий.

Авторы глубоко признательны покойному проф. П. А. Бажулину за внимание и помощь в работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gordy W. J. Chem. Phys., JACS, **4**, 769, 1936; **60**, 605, 1938; **9**, 215, 1941.
2. Малышев В. И. Диссертация. МГУ, 1940.
3. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М., ИЛ, 1952.
4. Чулановский В. М., Бургова М. П., Денисов Р. С., Жукова Е. Л. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, вып. 1. Львов, 1957, стр. 42.
5. Чулановский В. М., Бургова М. П. «Оптика и спектроскопия», **2**, № 3, 330, 1957.
6. Krishnamurti P. Ynd. Journ. Phys., **6**, 401, 1931.
7. Bayard P. Bull. Soc. Roy. Sci. Liedc., No. 12, 179, 1943.
8. Chioboli P. Annali di Chimica, **47**, 443, 1957.
9. Резаев Н. И. «Вестн. Моск. ун-та», сер. мат., мех., астроном., физ., химии, № 2, 145, 1957.
10. Резаев Н. И., Андреев С. «Оптика и спектроскопия», **7**, 119, 1959.
11. Ландсберг Г. С., Малышев В. И. ДАН СССР, **18**, 549, 1938.

Поступила в редакцию  
14. 6 1964 г.

Кафедра  
оптики