

Л. СИНГУРЕЛУ, П. А. БАЖУЛИН

## ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА КОНТУР ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПИРИДИНА В РАСТВОРАХ С МУРАВЬИНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТАМИ

Исследовано влияние межмолекулярного взаимодействия на интенсивность и ширину линий комбинационного рассеяния пиридина в растворе с уксусной и муравьиной кислотами. По температурной зависимости интенсивности линии пиридина в тройных смесях определены константы равновесия  $K$  и энергия взаимодействия  $\Delta U$  для систем пиридин — муравьиная кислота и пиридин — уксусная кислота.

Межмолекулярная водородная связь  $R_1 AH \dots BR_2$  обычно возникает, когда в качестве атомов  $A$  и  $B$  берутся  $O, N, F, Cl, S$ . В колебательном спектре молекулы  $R_1 AH$  при этом наблюдаются характерные изменения: полоса валентного колебания  $AH$ -группы сильно уширяется и смещается к меньшим частотам на величину  $100 \text{ см}^{-1}$ . Эти признаки обычно и используются для исследования водородной связи. Изменения в спектре молекулы  $BR_2$  менее заметны, но, так как в механизме взаимодействия принимают участие по крайней мере все три атома  $A, H, B$ , исследование должно проводиться и по спектру  $BR_2$ -групп [1, 2]. Весьма характерные изменения были обнаружены у пиридина при взаимодействии его с водой [3—5], метиловым и этиловым спиртами [6, 7], с муравьиной и уксусной кислотами [8]. Однако эти исследования носят лишь качественный характер.

В настоящей работе исследуется влияние межмолекулярного взаимодействия на интенсивность и ширину линий комбинационного рассеяния пиридина в растворе с уксусной и муравьиной кислотами.

### Экспериментальная часть

Контуры линий исследовались фотоэлектрическим методом на дифракционном спектрометре ДФС-4 с дисперсией  $6,7 \text{ \AA м.м.}$  Диспергирующим элементом служила дифракционная решетка с  $600 \text{ штр/мм}$  с концентрацией света во втором порядке. Спектры возбуждались ртутной лампой низкого давления. Оптическим фильтром служил водный раствор  $\text{NaNO}_2$ . Исследовались красные сателлиты от возбуждающей  $\text{Hg } 4358 \text{ \AA}$ . Кювета для концентрационных исследований имела форму

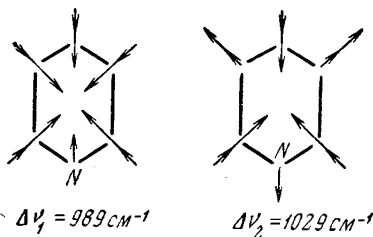
цилиндра с диаметром 20 мм. Кювета для температурных исследований имела дополнительный наружный кожух, через который протекала вода из термостата. При температурных исследованиях в тройных смесях использовался двойной эллиптический осветитель с двумя лампами низкого давления.

В работе приведены интегральные интенсивности, которые получены планиметрированием контура линий. В наших относительных измерениях мы всегда сравнивали линии с одинаковым числом ширины в основании. Ошибка измерения интенсивности составляла 5—20% в зависимости от характера линий. При измерении интенсивности линии вводилась поправка на показатель преломления вещества.

При определении истинной ширины линий учитывалось искажающее влияние спектрографа и источника света [9]. Ширина линии измерялась с точностью 5—8% в зависимости от интенсивности линии. Концентрационные исследования проводились при температуре 25°C.

### Полученные результаты и их обсуждение

В работе исследовались линии пиридина с частотами  $\Delta\nu_1=989\text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\nu_2=1029\text{ см}^{-1}$ , которые характеризуют плоские колебания кольца симметрии A [10]. Наглядно эти колебания представляются приведенной схемой.



Результаты концентрационного исследования растворов пиридина с муравьиной кислотой представлены на рис. 1 и в табл. 1. Концентрация выражена в виде отношения молекул пиридина к числу молекул муравьиной кислоты.

Наши исследования, а также работы [8] подтверждают, что в спектре комбинационного рассеяния в системе пиридин—муравьиная кислота наряду с линией пиридина  $\Delta\nu_1=989\text{ см}^{-1}$  появляется новая линия  $\Delta\nu=1006\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1). Эту новую линию естественно можно отнести к колебанию комплекса пиридин—кислота. Об этом свидетельствует зависимость ин-

Таблица 1

Истинная ширина  $\delta$  и интегральная интенсивность  $I_\infty$  линии пиридина в растворе с муравьиной кислотой

Концентрация	$\delta, \text{ см}^{-1}$			$I_\infty$ отн. ед.		
	$\nu, \text{ см}^{-1}$			989	1006	1029
	989	1006	1029			
100%	1,8	—	2,1	23	—	22
4:1	1,8	5,4	2,6	14,2	9,2	18
2:1	2	5,9	3,7	8,2	14	12,2
1:1	2	6,4	5,7	4	16	8,5
1:2	1,8	8,4	6,9	—	12,4	5,7
1:4	—	9,6	—	—	11,5	—
1:8	—	—	—	—	8	—

тенсивности этих линий от концентрации. Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации муравьиной кислоты в растворе интенсивность новой линии  $\Delta\nu=1006\text{ см}^{-1}$  возрастает, в то время как интенсивность линии  $\Delta\nu_1=989\text{ см}^{-1}$  падает. Однако сумма интегральных интенсивностей линий 989 и 1006  $\text{ см}^{-1}$  до концентрации 1:1 остается приблизительно

постоянной. Уменьшение интенсивности линии комплекса  $\Delta\nu=1006\text{ см}^{-1}$  ниже концентрации 1:1 связано с уменьшением количества пиридина в растворе.

Наши исследования показали, что ширина линии  $\Delta\nu_1=989\text{ см}^{-1}$  при понижении концентрации пиридина практически не меняется, а ширина линии комплекса  $\Delta\nu=1006\text{ см}^{-1}$  с ростом концентрации кислоты несколько увеличивается. Заметим, что частоты полос 989 и  $1006\text{ см}^{-1}$  в пределах ошибки измерения не изменяются. Линия пиридина  $\Delta\nu_2=1029\text{ см}^{-1}$  в растворах с муравьиной кислотой не смещается, но ширина ее увеличивается больше, чем в 2 раза, и контур этой линии в растворе становится асимметричным. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что имеет место наложение двух близких полос, комплексов и мономеров пиридина. Асимметрия линии  $\Delta\nu_2=1029\text{ см}^{-1}$  обнаруживается только при работе с лампой низкого давления и при узких щелях спектрографа. Ранее другими авторами этого не наблюдалось. Зависимость интенсивности линии  $\Delta\nu_2=1029\text{ см}^{-1}$  от концентрации такая же, что и для линии  $\Delta\nu_1=989\text{ см}^{-1}$ .

Обращаем внимание, что при понижении концентрации пиридина в растворе появляется линия с частотой  $\Delta\nu=1020\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1). Эта линия, вероятно, получается вследствие диссоциации сольватного комплекса при сильном разбавлении в кислоте [11].

Исследования в двойных смесях показали, что линии  $\Delta\nu_1=989\text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\nu=1006\text{ см}^{-1}$  очень чувствительны к изменению температуры. Это позволило использовать их для определения энергии взаимодействия пиридин—кислота. Наши исследования проводились в тройных смесях (кислота, пиридин, растворитель). В литературе [12] показано, что карбоновые кислоты в смеси с веществами, которые являются акцепторами протонов, существуют в виде димеров типа  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}\dots\text{Y}$ , где

$\text{Y}$  — молекула акцептора протона. Учитывая вышеизложенное, можно предположить, что в нашем растворе существуют ассоциаты типа

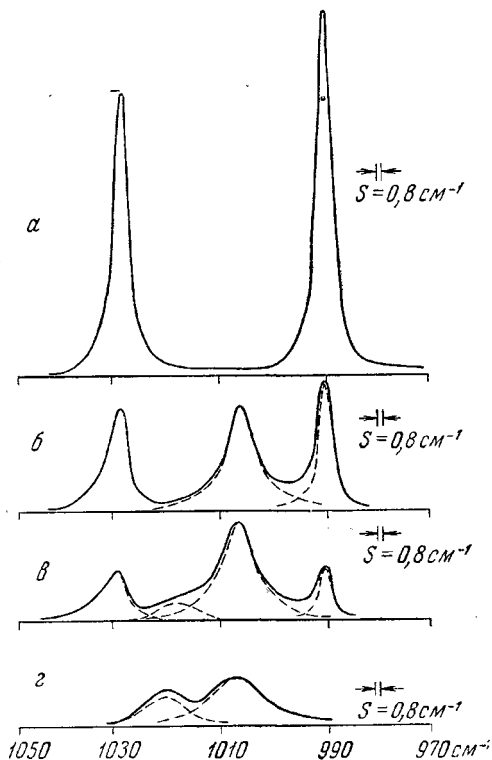
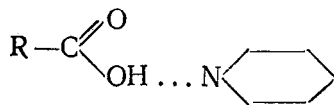


Рис. 1. Контурсы линии пиридина в растворе с муравьиной кислотой при различных концентрациях: а — чистый пиридин, б — пиридин — муравьиная кислота 1:1, в — пиридин — муравьиная кислота 1:2, з — пиридин — муравьиная кислота 1:8

При температурных исследованиях отношение числа молекул пиридина к молекуле кислоты было взято 1 : 1 и 2 : 1. В этом случае можно считать, что все молекулы кислоты взаимодействуют с пиридином, и это позволяет легче выяснить механизм взаимодействия. Кроме этого, при указанных отношениях линии ассоциатов и мономеров сравнимы по интенсивностям и их удобно было сравнивать. Концентрация муравьиной кислоты в тройных смесях была 0,13 моль/литр.

Температурные исследования показали, что с изменением температуры происходит перераспределение интенсивности между линиями  $\Delta\nu_1 = 989 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\nu = 1006 \text{ см}^{-1}$ , причем с ростом температуры число комплексов должно уменьшаться, а число мономеров расти (рис. 2). Это подтверждает еще раз, что линия  $\Delta\nu = 1006 \text{ см}^{-1}$  в исследуемой системе принадлежит комплексам пиридин—муравьиная кислота.

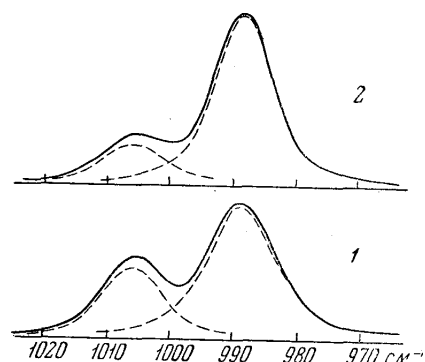


Рис. 2. Контуры линий пиридина в растворе с муравьиной кислотой при температуре, 24°С (1) и 54°С (2)

Исходя из предположения, что комплекс образуется из одной молекулы пиридина и одной молекулы кислоты, константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{C_k}{(C_0^{\text{П}} - C_k)(C_0^{\text{М}} - C_k)},$$

где  $C_k$  — концентрация ассоциатов в мольных долях,  $C_0^{\text{П}}$  — исходная концентрация в мольных долях пиридина,  $C_0^{\text{М}}$  — исходная концентрация в молярных долях муравьиной кислоты.

Нами были определены константы равновесия  $K$  для двух температур.  $K = (98 \pm 15) \text{ л/моль}$  при 24°С и  $K = (20 \pm 5) \text{ л/моль}$  при 65°С. На основании температурной зависимости константы равновесия  $K$  была

вычислена энергия взаимодействия  $\Delta u$  по формуле  $K = \text{const} e^{-\frac{\Delta u}{RT}}$ . Для комплекса пиридин—муравьиная кислота  $\Delta u = -(8 \pm 1) \text{ ккал/моль}$ .

Нами также были проведены исследования смеси пиридин—уксусная кислота. Полученные результаты (см. табл. 2) аналогичны системе пиридин—муравьиная кислота. Как видно из табл. 2, линия комплекса пиридин—уксусная кислота имеет частоту 1004  $\text{см}^{-1}$ . В пределах ошибок измерения линии  $\Delta\nu_1 = 989 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu = 1004 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\nu_2 = 1029 \text{ см}^{-1}$  не изменяют своей частоты. При уменьшении количества пиридина интенсивность линий  $\Delta\nu_1 = 989 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta\nu_2 = 1029 \text{ см}^{-1}$  уменьшается, а для линии  $\Delta\nu = 1004 \text{ см}^{-1}$  увеличивается до концентрации 1 : 1, а потом падает. Это указывает на образование комплекса пиридин—уксусная кислота [8].

Ширина линии  $\Delta\nu_1 = 989 \text{ см}^{-1}$  остается практически неизменной, а линия  $\Delta\nu = 1004 \text{ см}^{-1}$  немного увеличивается. Линия  $\Delta\nu_2 = 1029 \text{ см}^{-1}$  при повышении концентрации уксусной кислоты также становится асимметричной в сторону длинноволновой области, что, по-видимому, указывает на комплексобразование.

При температурных исследованиях в тройных смесях концентрация уксусной кислоты была 0,09 моль/литр. Предполагая образование комплекса 1 : 1, нами были определены константы равновесия для двух температур.  $K = (90 \pm 10) \text{ л/моль}$  при 25°С и  $K = (22 \pm 5) \text{ л/моль}$  при 60°С.

Из температурной зависимости  $K$  была рассчитана энергия взаимодействия  $\Delta u$ . Энергия взаимодействия для комплекса пиридин—уксусная кислота  $\Delta u = -(7 \pm 1)$  ккал/моль.

Таблица 2

Истинная ширина  $\delta$  и интегральная интенсивность  $I_{\infty}$  линии пиридина в растворе с уксусной кислотой

Концентрация	$\delta$ см <sup>-1</sup>			$I_{\infty}$ отн. ед.		
	$\nu$ см <sup>-1</sup>					
	989	1004	1029	989	1004	1029
100%	1,8	—	2,4	23,6	—	22
4:1	2	6,2	2,6	14,2	9,6	18
2:1	2,1	6,2	3,9	10	13,7	13,2
1:1	2,1	7,6	5,9	4	17,5	7,2
1:2	—	7,5	8,2	2	12,3	4,7
1:4	—	7,9	9,9	—	6,7	—
1:8	—	8,2	—	—	—	—

В полученных нами значениях энергии межмолекулярного взаимодействия могли быть ошибки, связанные с изменением интенсивности линии с температурой. Однако в расчетах энергии взаимодействия бралось отношение интегральных интенсивностей двух линий. Благодаря этому можно предполагать, что температурный эффект вообще должен мало сказываться на окончательных результатах.

Полученные величины энергии для обеих систем соответствуют обычно наблюдаемой энергии водородной связи. Так, согласно измерению по инфракрасным спектрам для раствора пиридин—этиловый спирт величина энергии взаимодействия порядка 5 ккал/моль [13]. Следует отметить, что энергия взаимодействия между самими молекулами уксусной кислоты в  $CCl_4$  равняется  $\Delta u = 5$  ккал/моль [14]. Полученные нами значения для  $\Delta u$ , по-видимому, указывают, что пиридин способен разъединять молекулы кислоты и образовать комплексы, состоящие из одной молекулы кислоты и одной молекулы пиридина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чувановский В. М. Сб. «Молекулярная спектроскопия». Изд-во ЛГУ, вып. 3, 1960.
2. Чувановский В. М. ДАН СССР, **101**, 457, 1955.
3. Krishnamurti P. Ind. Jour. Phys., **6**, 401, 1931.
4. Bayard P. Bull. Soc. Roy. Liege., **12**, 179, 1943.
5. Chiorboli P. Ann. Chem., **47**, 443, 1957.
6. Hattem S., Valladas-Oubois S., Volkinger H. Com. Rep. Acad. Sci., **228**, 182, 1949.
7. Kaszha G. S. Ind. Jour. Phys., **30**, 519, 1956.
8. Mierzecki R. Acta Phys. Polon., **19**, No. 1, 41, 1960.
9. Резаев Н. И. Диссертация, МГУ, 1959.
10. Березин В. И. «Оптика и спектр», вып. 15, № 3, 310, 1963.
11. Брандгмюлер И., Мозер Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. М., ИЛ, 1964, стр. 447.
12. Lascombe J. J. Chim. Phys. et phys. chem. biol., **59**, No. 11—12, 1233, 1962.
13. Бажулин П. А., Чекунов А. В. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 4, 66, 1965.
14. Kagaris R. E. Naval Res. Lab Rept., **8**, 4955, 1957.

Поступила в редакцию  
20. 6 1965 г.

Кафедра  
оптики