

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И ВНУТРЕННЕГО ПОЛЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CD}_3\text{OH}-\text{CCl}_4$

Н. Л. Лаврик и Ю. И. Наберухин

Экспериментально исследовано поведение интегральной интенсивности колебания ОН метилового спирта при разбавлении его в CCl_4 . Полученные данные показывают, что интегральная интенсивность мономерного осциллятора в 1.5 раза больше, чем связанного водородной связью. Из сравнения поведения интегральной интенсивности линий колебаний ОН и СН спирта делается вывод о неприменимости концепции внутреннего поля для осциллятора, вступающего в водородную связь.

Многими экспериментами четко установлено, что при образовании водородной связи интегральная интенсивность инфракрасного поглощения валентных колебаний ОН очень сильно возрастает (в 10 или более раз) [1]. Напротив, исследования о влиянии водородной связи на интегральную интенсивность в комбинационном рассеянии (КР) практически отсутствуют. Из теоретических соображений следует, что интенсивность валентных колебаний КР должна уменьшаться с ростом полярности химической связи [2], и такая закономерность подтверждается экспериментом [3]. Поэтому нужно ожидать уменьшения интенсивности КР валентного колебания осциллятора ОН при его вступлении в водородную связь. Действие водородной связи на интегральную интенсивность донорного осциллятора исследовалось экспериментально только в двух работах. Ри [4] в пределах погрешности измерений $\sim 10\%$ не смог зарегистрировать изменения интенсивности валентного колебания CD дейтерохлороформа при вступлении его в водородную связь даже в том случае, когда (при растворении в диоксане) интенсивность в ИК спектре увеличивалась в 18 раз. Лотье и Новак [5] установили, что при самоассоциации пиррола интегральная интенсивность полосы NH в КР уменьшается примерно в два раза. Однако эта система отнюдь не является типичной: хотя исследуемая водородная связь довольно сильна ($\Delta\nu=93\text{ см}^{-1}$), увеличение интенсивности в ИК спектре при самоассоциации происходит всего только в два раза. По-видимому, такое аномальное поведение связано с тем, что в данном случае ассоциатом является π -комплекс. Таким образом, количественные закономерности поведения интенсивности в спектрах КР при образовании водородной связи нельзя считать полностью установленными.

Поскольку следует ожидать малых изменений в интенсивности КР под влиянием водородной связи, экспериментальное изучение этого явления сталкивается с необходимостью учета изменения внутреннего поля в среде.¹ Проблема внутреннего поля также, как известно, далека от окончательного решения [6]. Однако найден ряд выражений, которые удовлетворительно описывают влияние макроскопической поляризации среды на интенсивность в ограниченных экспериментальных условиях. Так, Мироне [7, 8] предложил формулу

$$\frac{I_p}{I_{\text{ж}}} = \left[\frac{2 + (n/n_0)^2}{3} \right]^4 \approx 1 + \frac{8}{3} \frac{\Delta n}{n_0}, \quad (1)$$

¹ В работах [4, 5] этот вопрос обходится молчанием.

определяющую зависимость интенсивности одного из компонентов бинарного раствора от показателя преломления. Здесь $I_{\text{ж}}$ и $I_{\text{р}}$ — интегральные интенсивности КР компонент в жидкости и растворе с показателями преломления n_0 и n соответственно, $\Delta n = n - n_0$. Эта формула качественно правильно передает температурную зависимость [9] и хорошо описывает явления, обусловленные разбавлением, в растворах без водородных связей [8]. В системах с водородной связью наблюдаются отклонения от (1), однако в работе [8] приведены данные по интенсивностям только для осцилляторов, участвующих в водородной связи в качестве акцепторов протона.

В настоящей работе мы предприняли попытку количественно исследовать влияние водородной связи и внутреннего поля на интенсивность КР валентного колебания ОН на примере системы $\text{CD}_3\text{OH} - \text{CCl}_4$.

Экспериментальная часть

Продажный дейтерированный спирт CD_3OH содержал 97.5% основного продукта. После перегонки концентрация воды, определенная методом Фишера, не превышала 0.3 вес. %. CH_3OH и CCl_4 подвергались очистке и осушке по стандартным методикам, причем оптическая чистота была такой, что фон в КР на протяжении всей полосы ОН не менялся.

Ввиду ограниченного количества CD_3OH при съемке спектров КР мы использовали методику последовательного разбавления. Чистый спирт дистиллировался непосредственно в рабочую кювету и производилась съемка его спектра. После этого часть объема кюветы освобождалась и в кювету приливался CCl_4 . Полученный раствор тщательно перемешивался и записывался его спектр. Затем описанная процедура повторялась уже со вновь полученным раствором и т. д. Определение концентрации данного раствора проводилось после каждой съемки пикнометрически, по предварительно снятой кривой зависимости плотности этой системы от состава (табл. 1).

Съемка спектров КР производилась на модернизированном спектрометре ДФС-12, снабженном двухлучевой регистрирующей схемой и блоком коррекции спектральной чувствительности. Двухлучевая схема позволяла регистрировать интегральную интенсивность КР с воспроизводимостью не хуже 2%. Контроль стабильности ФЭУ в канале образца проводился методом внешнего стандарта, посредством периодического измерения интенсивности в максимуме полосы ОН чистого CH_3OH . Интегральная интенсивность находилась планиметрированием. Спектральная ширина щели была 30 см^{-1} , скорость сканирования менялась от 30 до $60 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Использовался стандартный осветитель со спиральной ртутной лампой. Кювета объемом 30 мл помещалась в термостатируемую рубашку, поддерживавшую в рабочей части кюветы температуру $25 \pm 0.2^\circ \text{C}$. В качестве оптического фильтра использовался насыщенный раствор нитрита натрия и комплекса азотнокислой меди с этилендиаминном. Поправки на оптический эффект показателя преломления мы не делали, так как в работе [10] было показано, что в наших экспериментальных условиях она постоянна.

Концентрация мономерных молекул спирта определялась по ИК-спектрам, полученным с помощью спектрометра UR-20. Использовались кюветы из NaCl толщиной от 21.7 мкм до 3 см. Толщина кювет определялась интерферометрически. Температура в ИК экспериментах была 25°C . При малых концентрациях спирта в CCl_4 наряду с полосой 3400 см^{-1} , соответствующей молекулам CD_3OH , вступившим в водородную связь,

Таблица 1

Зависимость плотности d раствора $\text{CD}_3\text{OH} - \text{CCl}_4$ от весовой доли спирта
Р. Т = 25°C

P	d, г/см ³
1.00	0.8707
0.8143	0.9498
0.6399	1.036
0.487	1.129
0.3987	1.2069
0.265	1.308
0.1471	1.418
0.0737	1.495

наблюдается линия 3650 см^{-1} мономерных молекул (ср., например, [11]). Концентрация мономерных молекул спирта в растворе определялась по поглощению в максимуме линии 3650 см^{-1} . Найденная таким образом зависимость доли мономерных молекул x_m от концентрации спирта в рас-

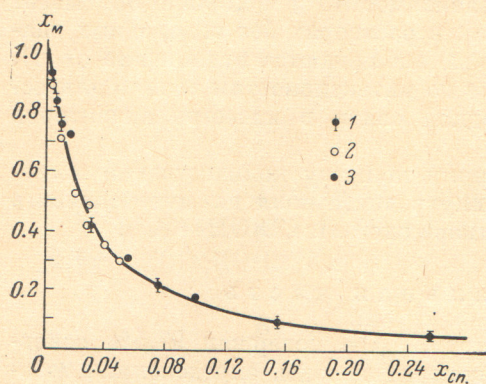


Рис. 1. Доля свободных групп OH (мономеров) в системе $\text{CD}_3\text{OH}-\text{CCl}_4$.

1 — данные настоящей работы, 2 — по данным [13]
3 — по данным [12, 14]. Состав раствора выражен в мольных долях спирта x_{cn} .

по объему) еще видны ассоциаты. Заметим, что найденная нами зависимость доли мономерных молекул от концентрации спирта в CCl_4 очень хорошо согласуется с результатами Мекке [13] (для CH_3OH) и Лука [12, 14] (для CD_3OH), полученным по линиям обертона 7120 см^{-1} (рис. 1). От всех этих результатов резко отличаются данные Боннера [15] (как по абсолютной величине, так и по относительному поведению), которые следует признать ошибочными.

Обсуждение результатов

Наблюдаемую интегральную интенсивность КР можно всегда представить в виде $I = \sigma E_{\text{вн.}}^2$. Сечение рассеяния σ определяется внутренними свойствами молекулы, именно на него может оказывать влияние водородная связь. Для колебания связи CH , не подверженной влиянию специфического взаимодействия, сечение σ не изменяется с концентрацией, и интенсивность I_{CH} целиком определяется внутренним полем $E_{\text{вн.}}$. Рис. 2, а показывает, что влияние внутреннего поля в нашей системе хорошо описывается формулой Мироне (1).

Более сложным является вопрос о том, как учесть влияние внутреннего поля, когда осциллятор участвует в водородной связи. Если стать на простейшую точку зрения, что внутреннее поле возникает вследствие макроскопической поляризации среды, то естественно считать, что оно оказывает одинаковое влияние на все осцилляторы молекулы и является универсальным фоном, от которого следует отсчитывать влияние специфических взаимодействий. В таком случае для сечения рассеяния осциллятора OH справедливо соотношение

$$\sigma_{\text{OH}} = \frac{I_{\text{OH}}}{E_{\text{вн.}}^2} = \frac{I_{\text{OH}}}{I_{\text{CH}}} \quad (2)$$

(здесь условно принято $\sigma_{\text{CH}}=1$). Зависимость σ_{OH} от концентрации, вычисленная по этой формуле, показана на рис. 2, а. Для объяснения получившегося немоного поведения сечения в зависимости от состава в принципе можно предложить три гипотезы.

1. Сечение рассеяния σ_{OH} монотонно зависит от силы водородной связи. Поскольку при очень большом разбавлении спирта в CCl_4 все водородные

связи, очевидно, разорваны, то возрастание $\sigma_{\text{ОН}}$ при $x_{\text{сп.}} < 0.1$ (рис. 2, а) свидетельствует о том, что сечение рассеяния при разрушении водородной связи, как и ожидалось, увеличивается. Но тогда уменьшение $\sigma_{\text{ОН}}$ в области средних концентраций должно означать усиление водородных связей по мере добавления CCl_4 к спирту.

2. Сечение рассеяния $\sigma_{\text{ОН}}$ немонотонно зависит от силы водородной связи. При больших концентрациях спирта ослабление водородной связи приводит к уменьшению $\sigma_{\text{ОН}}$, а при малых концентрациях — к увеличению.

3. Внутреннее поле для осциллятора ОН, вступившего в водородную связь, не описывается формулой Мироне (1).

Первую гипотезу нужно отбросить, поскольку предположение об усилении водородных связей при разбавлении спирта, конечно, не соответствует действительности. Это легко показать при помощи спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Смещение сигнала протонов гидроксильной группы в сторону сильного поля при разбавлении спирта в CCl_4 (рис. 2, в) означает ослабление в среднем водородных связей в системе [17]. Однако среднее ослабление не свидетельствует, вообще говоря, об ослаблении оставшихся неразорванными водородных связей, и может целиком обуславливаться появлением свободных, мономерных ОН-групп спирта,

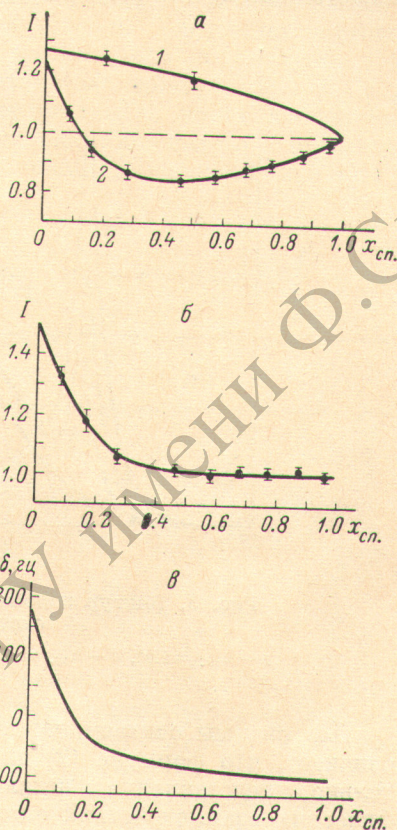


Рис. 2. Зависимость различных спектральных характеристик молекулы спирта от состава раствора $\text{CD}_3\text{OH}-\text{CCl}_4$.

а: 1 — наблюдаемая интегральная интенсивность КР линии валентных колебаний группы CH_3 (точки), сплошная кривая вычислена по формуле (1); 2 — сечение рассеяния полосы колебания ОН, вычисленное по формуле (2); б — наблюдаемая интегральная интенсивность полосы колебания ОН в спектре КР, интенсивность в чистом спирте принята за единицу; в — химический сдвиг гидроксильных протонов, измеренный относительно сигнала группы CH_3 метанола. Данные работы [18] $T = 23^\circ\text{C}$.

к которым очень чувствителен химический сдвиг в спектрах ЯМР. Посмотрим, какова должна быть при такой интерпретации концентрация мономеров, чтобы объяснить химический сдвиг при составе $x_{\text{сп.}} = 0.35$, соответствующем минимуму $\sigma_{\text{ОН}}$. Наблюдаемый химический сдвиг δ описывается формулой [17] $\delta = \delta_m x_m + \delta_a (1 - x_m)$, где δ_m и δ_a — химические сдвиги протона в мономерной и ассоциированной молекуле. Если считать, что водородная связь в ассоциате при разведении не изменяется ($\delta_a = \delta_{\text{сп.}}$), то

$$x_m = \frac{\delta - \delta_{\text{сп.}}}{\delta_m - \delta_{\text{сп.}}} = \frac{31 \text{ гц}}{265 \text{ гц}} = 0.12.$$

Эту цифру нужно еще увеличить, потому что приведенный на рис. 2, в химический сдвиг гидроксильного протона измерен относительно сигнала группы CH_3 метанола, который сам будет смещаться при разбавлении в сторону сильного поля (на ~ 14 гц при $x_{\text{сп.}} = 0.35$) за счет различия магнитных восприимчивостей метанола и CCl_4 . Поэтому $x_m = 45/279 = 0.16$. На самом деле эта цифра будет еще больше, если водородная связь при разбавлении усиливается. Однако непосредственное измерение концентрации мономеров по ИК спектрам показывает, что при $x_{\text{сп.}} = 0.35$ их молярная доля заведомо меньше, чем 5% (рис. 1). Таким образом, поведение химиче-

ского сдвига при разбавлении не может быть объяснено только появлением мономеров. Совершенно необходимо, чтобы также ослаблялись оставшиеся нераззорванными водородные связи.

Что касается второй гипотезы, то немонотонная зависимость от силы водородной связи, вообще говоря, могла бы возникать вследствие изменения конфигурации ассоциатов спирта при разбавлении. Нельзя также исключить, что кроме водородной связи и макроскопической поляризации на интенсивность КР в нашей системе влияют какие-либо другие причины. Однако конкретные рассуждения, разрабатывающие эти представления, в настоящее время отсутствуют.

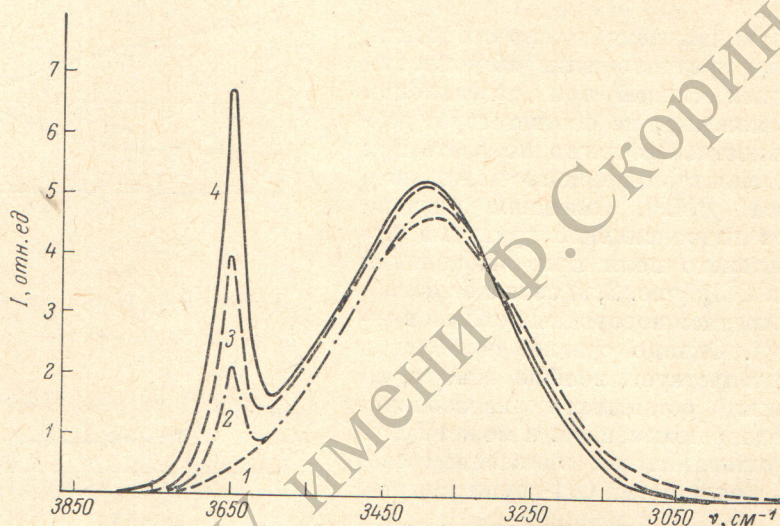


Рис. 3. Контур полосы колебаний OH спирта в спектре КР системы $\text{CD}_3\text{OH}-\text{CCl}_4$.

1 — $x_{\text{сп.}} = 1.00$, 2 — $x_{\text{сп.}} = 0.28$, 3 — $x_{\text{сп.}} = 0.165$, 4 — $x_{\text{сп.}} = 0.08$, $T = 25^\circ$.

Поэтому мы считаем наиболее правдоподобной третью гипотезу. Она означает, что формула (2) для нашей системы не работает и, следовательно, представление о независимом влиянии внутреннего поля и специфических взаимодействий оказывается неправильным. Полностью подобное поведение наблюдаемой интенсивности $I_{\text{ОН}}$ гидроксильной полосы в КР (рис. 2, б) и химического сдвига (рис. 2, в) свидетельствует о том, что истинную зависимость сечения рассеяния от состава дает именно $I_{\text{ОН}}$, т. е. справедливо скорее $\sigma_{\text{ОН}} = I_{\text{ОН}}$, чем формула (2). Все это позволяет предположить, что интегральную интенсивность осцилляторов, участвующих в водородной связи, не нужно исправлять на влияние внутреннего поля.

Таким образом, мы приходим к выводу, что взаимодействие молекулярного осциллятора со средой при наличии специфического взаимодействия не может быть описано в терминах внутреннего поля. Этот вывод нельзя признать полностью неожиданным. Концепция внутреннего поля является по существу одночастичным приближением к описанию взаимодействия. Рассмотрение конкретных взаимодействий между всеми молекулами среды оно сводит к действию на одну данную молекулу эффективного поля. Однако водородная связь является существенно локальным взаимодействием, определяющимся конфигурацией и свойствами непосредственно взаимодействующих групп. Концепция внутреннего поля оказывается здесь тем более неприменимой, что водородная связь не сводится к далекодействующему кулоновскому взаимодействию, но определяется в основном перераспределением электронной плотности между взаимодействующими молекулами [18].

Принимая в соответствии с этими рассуждениями, что поведение истинного сечения рассеяния описывается наблюдаемой интенсивностью I_{OH} , и зная концентрацию мономеров в растворе, мы можем вычислить сечения рассеяния мономеров и ассоциатов в отдельности. Для этого в контуре полос КР (рис. 3) линии мономеров и ассоциатов разделяются на глаз и находятся их относительные интегральные интенсивности I_m и I_a (интегральная интенсивность полосы в чистом метаноле принята за единицу). После этого искомые сечения определяются по формулам $\sigma_{мон} = I_m/x_m$; $\sigma_a = I_a/(1-x_m)$. Значения x_m берутся из рис. 1. Результаты подсчетов представлены в табл. 2. Они показывают, во-первых, что сечение рассеяния мономеров в полтора раза превосходит сечение рассеяния чистого ассоциированного спирта. Во-вторых, из данных для σ_a следует, что общее возрастание интенсивности КР при разбавлении спирта в CCl_4 (рис. 2, б) обусловлено не только появлением мономеров, но и ослаблением неразрушенных водородных связей между молекулами спирта. Этот вывод находится в полном согласии с рассмотренными выше данными ЯМР.

Таблица 2

Параметры полос мономеров и ассоциатов спирта в спектре КР раствора $CD_3OH-CCl_4$

$x_{сп.}$	x_m	I_{OH}	I_a	I_m	$\sigma_{мон}$	σ_a
0.08	0.20	1.32 ± 0.03	1.05 ± 0.04	0.28 ± 0.03	1.40 ± 0.15	1.31 ± 0.05
0.165	0.08	1.17 ± 0.04	1.04 ± 0.04	0.13 ± 0.01	1.63 ± 0.13	1.13 ± 0.04
0.28	0.05	1.06 ± 0.02	0.99 ± 0.01	0.075 ± 0.01	1.50 ± 0.2	1.04 ± 0.01

Примечание. В среднем $\sigma_{мон} = 1.5 \pm 0.2$.

Поскольку значение сечения рассеяния мономеров $\sigma_{мон} = 1.5$ вычислено нами для сильно разбавленного раствора, с показателем преломления, близким к таковому для CCl_4 , то логично его исправить на влияние внутреннего поля. Пользуясь формулой Мироне (1), получим $\sigma_{мон} = 1.20 \pm 0.16$. Эта цифра кажется неестественно малой, поскольку она практически не отличается от сечения ассоциатов при $x_{сп.} = 0.08$. Такая ситуация могла бы означать, что концепция внутреннего поля не работает и для мономеров спирта. Однако нам кажется более разумным другое объяснение. Дело в том что при определении концентрации мономеров по ИК спектрам ни мы, ни другие авторы [12-14] не вводили поправок на внутреннее поле. Хотя удовлетворительных формул для этой поправки в ИК спектрах не существует, ясно, что она должна приводить к уменьшению оценки концентрации мономеров. Тогда сечение рассеяния мономеров снова возрастает, и отмеченное противоречие может исчезнуть.

Литература

- [1] Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. Изд. «Мир», М., 1964.
- [2] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, т. 2, 204. ГИТТЛ М.—Л., 1949.
- [3] Я. С. Бобович. Опт. и спектр., 11, 161, 1961.
- [4] D. G. Rea. J. Chem. Phys., 33, 1875, 1960.
- [5] A. Lautie, A. Novak. J. Chem. Phys., 56, 2479, 1972.
- [6] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [7] P. Mirone. Spectrochim. Acta, 22, 1897, 1966.
- [8] G. Fini, P. Mirone, P. Patella. J. Mol. Spectr., 28, 144, 1968.

- [9] Н. К. Сидоров, Л. С. Стальмахова, Н. В. Богачев. Опт. и спектр., 30, 639, 1971.
- [10] Н. Л. Лаврик, Ю. И. Наберухин. Ж. прикл. спектр., 26, 533, 1972.
- [11] H. C. van Ness, J. Van Winkle, H. H. Richtol, H. B. Hollinger. J. Phys. Chem., 71, 1483, 1967.
- [12] W. Luck, W. Ditter. Ber. Bunsenges., 72, 365, 1968.
- [13] R. Mecke. Disc. Farad. Soc., 9, 161, 1950.
- [14] W. Luck, W. Ditter. J. Phys. Chem., 74, 3687, 1970.
- [15] O. D. Bonner. J. Chem. Thermod., 2, 577, 1970.
- [16] J. C. Davis, K. S. Pitzer, C. N. P. Rao. J. Phys. Chem., 64, 1744, 1960.
- [17] Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернстейн. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. ИЛ, М., 1962.
- [18] P. A. Kollman, L. C. Allen. Chem. Rev., 72, 283, 1972.

Поступило в Редакцию 19 февраля 1973 г.
