

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКИХ СИСТЕМ
ФТОРОФОРМ—ТРИМЕТИЛАМИН—АРГОН (КРИПТОН)
МЕТОДОМ КРИСПЕКТРОСКОПИИ**

В. В. Берцес, Н. С. Голубев и Д. Н. Щепкин

Сжиженные инертные газы представляют собой интересные растворители для исследования специфических межмолекулярных взаимодействий в растворах методами инфракрасной спектроскопии. Исключительно высокая их прозрачность во всем диапазоне инфракрасного спектра делает возможным изучение предельно разбавленных растворов (концентрация исследуемых веществ до 10^{-7} моль/л), термодинамические закономерности для которых весьма упрощаются. По инертности они превосходят все известные растворители, и, таким образом, исследуемые процессы минимальным образом возмущаются взаимодействием со средой. Низкая температура, которой можно достичь в жидких Ar и Kr, позволяет наблюдать в условиях предельного разбавления ассоциацию молекул, которая при обычных условиях наблюдается лишь в бинарных системах и чистых жидкостях.

К таким взаимодействиям относится образование водородной связи (ВС) с участием очень слабых СН-доноров протона. Обычно этот процесс исследуется с помощью метода ядерного магнитного резонанса, так как химический сдвиг протона чувствителен к образованию даже случайно слабых ВС. Так, показано наличие комплексов и определена энергия ВС в системе CHF_3 —диоксан [1]. Однако так как в спектрах ЯМР наблюдается обычно усредненный сигнал протонов, участвующих в образовании ВС, довольно трудно разделить влияние стехиометрических (образование комплекса определенного состава) и нестехиометрических (эффекты среды) взаимодействий на химический сдвиг. Это может привести к неточности при определении термодинамических параметров процесса в концентрированных растворах. Метод ИК спектроскопии в разбавленных растворах не обладает указанным недостатком.

В данной работе получены спектры растворов, содержащих CHF_3 (CDF_3) и $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ в области $3100 \div 1400 \text{ см}^{-1}$ в жидком Ar ($90 \div 130 \text{ K}$; $10^{-6} \div 10^{-4}$ моль/л) и Kr ($120 \div 160 \text{ K}$; $10^{-5} \div 10^{-3}$ моль/л). Спектры снимались на приборе ИКС-16. Был использован оптический криостат с окнами CaF_2 , дающий возможность работать со слоями до 40 см при давлениях до 30 атм, аналогичный описанному ранее [2]. Растворы составлялись путем дозирования газов по давлению в определенном объеме с помощью вакуумной установки. Концентрации вычислялись с учетом изменения объема жидкости за счет изменения с температурой плотности [3] и количества растворителя, находящегося в газовой фазе. Методика проведения эксперимента обеспечивала полное растворение компонентов в количествах, соответствующих указанным концентрациям, что контролировалось путем измерения интегральной интенсивности нескольких известных полос. При смешении растворов компонентов ни в одном случае не наблюдалось выпадения кристаллов (в использованном криостате можно одновременно получать спектры жидкой и кристаллической фаз). Температура измерялась по давлению насыщенного пара над жидкостью в условиях равновесия [4].

При добавлении амина в раствор CHF_3 полосы, относящиеся к колебаниям ν_1 (валентное колебание связи СН) и ν_4 (в основном деформационное колебание этой связи), уменьшаются по интенсивности и исчезают при большом избытке амина. Взамен появляются две другие полосы, которые можно отнести к соответствующим колебаниям в комплексе ВС. Такое же изменение наблюдается на полосе $\nu_1 \text{CDF}_3$ (полоса $\nu_1 \text{CDF}_3$ лежит вне области пропускания CaF_2). Полосы ν_2 и $\nu_3 \text{CHF}_3$ практически не изменяются. Расщепление наблюдается также на некоторых полосах амина. Так, полоса 1280 см^{-1} (в это колебание молекулы $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ наибольший вклад вносит изменение межъядерных расстояний С—N) при образовании ВС смещается до 1273 см^{-1} . При повышении температуры интенсивность полос свободных молекул увеличивается за счет полос комплекса.

Таблица 1

Частоты ν , полуширины $\Delta\nu_{1/2}$ и абсолютные интегральные коэффициенты $A \cdot 10^6$ полос поглощения ν_1 и $\nu_4 \text{CHF}_3$ и $\nu_1 \text{CDF}_3$

$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu_1 \text{CHF}_3$		$\nu_4 \text{CHF}_3$		$\nu_1 \text{CDF}_3$	
	свободная молекула	комплекс	свободная молекула	комплекс	свободная молекула	комплекс
3038					1373	1404
$\nu_2 \text{ см}^{-1}$	9.2 ± 0.3	10.5 ± 0.5	10.0 ± 0.5	12 ± 1	4.5 ± 0.5	18 ± 2
$A \cdot 10^6, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{X}$ Х — моль/л	6.0 ± 1.0	1.4 ± 0.5	4.5 ± 1	0.6 ± 0.3	21 ± 5	18 ± 5

Спектральные параметры полос ν_1 и ν_4 фтороформа приведены в табл. 1. Необычным является значительное уменьшение интегральной интенсивности полос ν_1 CHF_3 и CDF_3 при образовании ВС. Качественно эту аномалию можно объяснить, если принять, как это уже предполагалось [5], что знаки электрооптических параметров μ'_1 и $\mu''_{\text{C-H}}$ ($\mu''_{\text{C-D}}$) противоположны, т. е. дипольный момент связи уменьшается при уве-

Таблица 2
Стандартные энтальпии ΔH^0 и ΔS^0
реакции комплексообразования
 CHF_3 и CDF_3 с $\text{N}(\text{CH}_3)_3$

Молекула	ΔH^0 ккал./моль	ΔS^0 кал./моль·град.
CHF_3	3.5 ± 0.2	15 ± 2
CDF_3	3.8 ± 0.2	18 ± 2

По интегральной интенсивности полос ν_1 и ν_4 CHF_3 и полосы ν_1 CDF_3 были определены константы равновесия процесса ассоциации фтороформа с триметиламином при шести исходных концентрациях в указанном интервале температур. Несмотря на очень широкий интервал концентраций, эти константы оставались практически постоянными при данной температуре. Термодинамические параметры процесса определялись по формулам

$$\Delta H^0 = -R \frac{\partial \ln K^0}{\partial (1/T)} + R \frac{\partial \ln \rho}{\partial (1/T)}$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} + R \ln K^0,$$

где ΔH^0 и ΔS^0 — стандартные энтальпия и энтропия реакции, ρ — плотность растворителя. При этом прямая $(\ln K^0 + \ln \rho) - T^{-1}$ проводилась с помощью метода наименьших квадратов. В этом случае учет зависимости плотности от температуры обязателен и соответствующий вклад в ΔH^0 составляет 30% от полной величины. Результаты приведены в табл. 2. По-видимому, фтороформ как донор протона в ВС заметно слабее хлороформа. Большой изотопный эффект в энергии ВС, отмеченный [1] для систем CHF_3 —диоксан и CDF_3 —диоксан, в нашем случае не наблюдался.

Литература

- [1] C. J. Szwed, A. L. Allred. J. Am. Chem. Soc., 84, 3966, 1962.
- [2] В. В. Берцев, М. О. Буланин, Т. Д. Коломийцова. Опт. и спектр., 35, 277, 1973.
- [3] М. Г. Малков. Справочник по физико-техническим основам глубокого охлаждения, 72. Госэнергоиздат, М., 1963.
- [4] В. В. Берцев, М. О. Буланин, Т. Д. Коломийцова, Л. А. Жигула. Сб. «Молекулярная спектроскопия», вып. 2, стр. 81. Изд. ЛГУ, 1973.
- [5] P. M. Leroy. J. Am. Chem. Soc., 98, 2191, 1970.
- [6] C. M. Huggins, G. S. Pimentel. J. Phys. Chem., 60, 1615, 1956.

Поступило в Редакцию 25 марта 1975 г.

УДК 539.184

О ПРАВИЛАХ ОТБОРА ДЛЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПЕРЕХОДОВ АТОМА В СИЛЬНОМ СВЕТОВОМ ПОЛЕ

Б. А. Зон и Б. Г. Кацнельсон

Возникшая в последние годы нелинейная многоквантовая спектроскопия интенсивно изучает электромагнитные переходы в атомах и молекулах, недоступные для исследования с помощью традиционных некогерентных источников излучения. В связи с этим в литературе обсуждались правила отбора для многофотонных переходов. Для атомов этот вопрос обсуждался, в частности, в работах [1-3].