

## ИК СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗИНОВ

С.А. Гнедой, Г.А. Ляхов, К.Ф. Шипилов

*Обработкой ИК спектров водных растворов ряда моно- и диазинов восстановлены концентрационные зависимости числа свободных и вступивших в водородную связь с водой молекул азинов. Обнаружено, что все молекулы азинов связываются при мольной концентрации воды  $\approx 0,70-0,75$ .*

Аномалия свойств расслаивающегося раствора 2,4,6-триметилпиридина (ТМП) в воде наблюдалась /1-4/ вдали от точки расслоения. Например, в эксперименте /1/, когда роль одного из зеркал резонатора играла кювета с раствором ТМП, наблюдалась генерация оптического импульса в недовозбужденном лазерном кристалле. Спектр протонного магнитного резонанса в растворе содержит две линии вблизи частоты протона из группы ОН воды /2/, которые при той же, что и в /1/ температуре  $T \approx 41$  °С сливаются в одну линию; температурная зависимость скорости гиперзвука в растворе обнаруживает излом при  $T \approx 42$  °С; скорость ультразвука в легкой фазе раствора ТМП в воде при  $T < 43$  °С выше скорости в отдельных компонентах /3/.

Эти результаты свидетельствуют о том, что магнитные, оптические и акустические свойства раствора обнаруживают особенности в одном и том же интервале температур около 40 °С. По-видимому, в этом интервале двухкомпонентная жидкость изменяет свою структуру ближнего порядка. Этот вывод подкреплен в /4/: сдвиг спектра вынужденного рассеяния крыла линии Рэлея в растворе имеет резкий минимум при  $T \approx 43$  °С. Результаты /1-4/ (ср. с результатами исследования ПМР водных растворов пиридина /5/ и солей аммония /6/) естественно связать с ролью, которую играет в процессах переноса протона, формирующих структуру, водородная связь ОН---N между молекулами воды и ТМП. В то же время данные /1-4/ не позволяют перевести наблюдаемые аномалии на язык структурных особенностей раствора.

Связь между молекулами азинов и воды осуществляют водород гидроксильной группы воды и азот пиридинового кольца /7/, поэтому особенно заметно должны изменяться частоты колебаний группы ОН воды и группы СNС пиридинового кольца. Была выбрана хорошо выделяемая линия, соответствующая колебанию пиридинового кольца (данные по ТМП приведены в /8/).

Измерения для раствора фиксированной концентрации проводились при  $T \approx 25$  °С в диапазоне частот  $1020-980$  см<sup>-1</sup> с разрешением  $0,5$  см<sup>-1</sup>. Спектры всех азинов (пиридин, 3-метилпиридин, 2,6- и 3,4-диметилпиридин, 2,4,6-ТМП) обнаружили одну особенность (рис. 1а): при добавлении воды в спектре появляется линия, смещенная приблизительно на  $4$  см<sup>-1</sup> от линии свободных колебаний

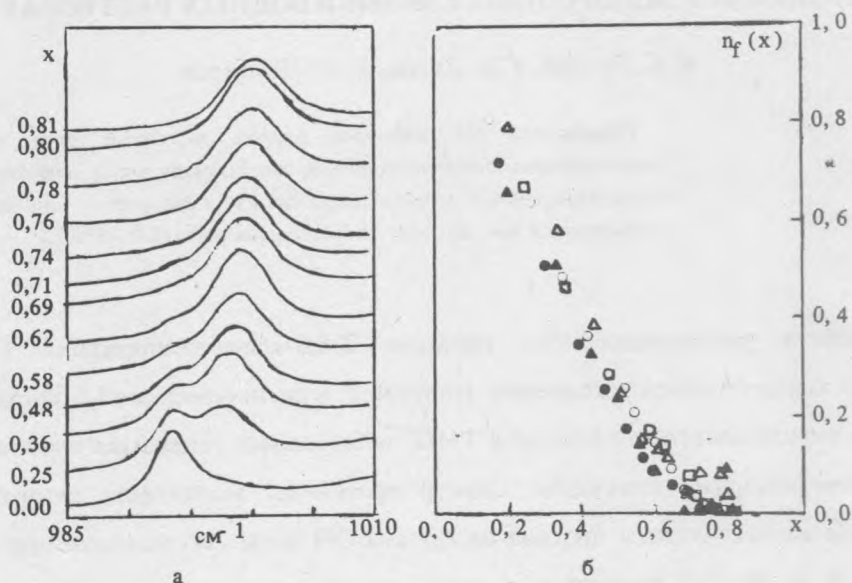


Рис. 1. а) ИК спектры водного раствора 2,4,6-триметилпиридина в области  $1000 \text{ см}^{-1}$  при различных концентрациях  $x$  (молярные доли). б) Концентрационная зависимость относительного числа свободных азинных молекул в водных растворах (○ — пиридина, ● — 3-метилпиридина, Δ — 2,6,-диметилпиридина, ▲ — 3,4-диметилпиридина, □ — ТМП).

( $993 \text{ см}^{-1}$  для ТМП). Увеличение концентрации воды-ведет к росту интенсивности новой линии и убыванию — вплоть до исчезновения — линии чистого азина. Естественно заключить, что смещенная линия соответствует колебаниям связанных молекул.

Параметры спектральных линий получены аппроксимацией амплитуды  $F$  в исследуемом участке спектра суммой двух лоренцианов и параболы пьедестала:

$$F(\nu) = \frac{A_f}{1 + \left[ \frac{\nu - \nu_f}{\Delta\nu_f} \right]^2} + \frac{A_b}{1 + \left[ \frac{\nu - \nu_b}{\Delta\nu_b} \right]^2} + a_1\nu^2 + a_2\nu + a_3,$$

где  $A$  — амплитуды линий;  $\nu$  — частоты;  $\Delta\nu$  — полуширины линий; индекс  $f$  обозначает параметры линии свободной молекулы азина,  $b$  — молекулы, связанной с молекулой воды. Обработка спектров показала, что погрешность аппроксимации меньше 0,5%. Далее по параметрам спектральных линий восстанавливалось число свободных и связанных молекул азина. Используя проверенный в /2/ закон сложения парциальных объемов и предположение о том, что число  $N_f$  свободных молекул

азина пропорционально интегральной интенсивности соответствующей линии,  $N_f = \text{const} \cdot \Delta\nu_f(x) \cdot A_f(x)$ , получаем для относительного числа свободных молекул  $n_f(x)$  выражение:

$$n_f(x) = \frac{N_f}{N_f + N_b} = \left[ 1 + \frac{x M_w \rho_a}{(1-x) \rho_w M_a} \right] \frac{\Delta\nu_f(x) A_f(x)}{\Delta\nu_f(x=0) A_f(x=0)}$$

Здесь  $\rho_{a,w}$  — плотности чистых азина и воды;  $M_{a,w}$  — молекулярные массы. Из полученных результатов (рис. 1б) следует, что при концентрации воды  $x > 0,75$  практически все молекулы азина связаны.

Для сопоставления с результатами [1-4] необходим учет температурной зависимости исследуемых величин. Были проведены дополнительные измерения; при концентрациях  $x = 0,25, 0,5$  и  $0,7$  кювету нагревали до  $T = 50^\circ\text{C}$ , регистрируя спектры через  $10^\circ$ . Оказалось, что в диапазоне  $T = 25-50^\circ\text{C}$  изменение параметров линий находится в пределах ошибки измерений, поэтому результаты можно без изменений перенести на кривую расслоения.

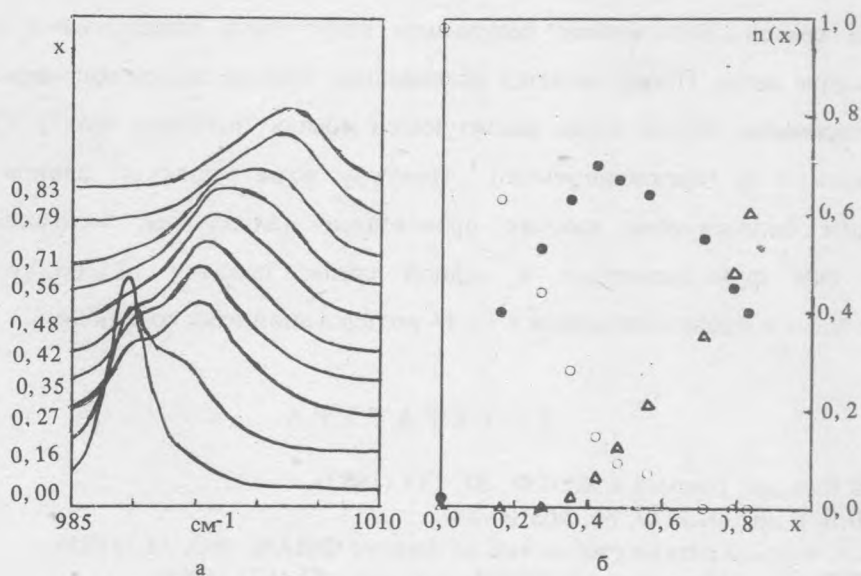


Рис. 2. а) ИК спектры водного раствора пириимидина в области  $1000 \text{ см}^{-1}$  при различных концентрациях  $x$  (мольные доли). б) Концентрационная зависимость относительного числа свободных (O), одно- (●) и двусвязанных (Δ) молекул пириимидина в водном растворе.

Таким образом, когда на одну молекулу ТМП в растворе приходится три или более молекул

воды, микроструктура раствора стремится связать все молекулы ТМП. Это подтверждает предположение /2,4/ о возможности образования тетраэдрической квазиструктуры раствора при соотношении чисел молекул воды и ТМП  $\approx 3:1$  и дает основу для объяснения обнаруженных в /1-4/ и характерных для фазового перехода аномалий.

Концентрационные зависимости числа вступивших в водородную связь с водой молекул азинов, содержащих в пиридиновом кольце один атом азота, позволяют предположить наличие аналогичных свойств у водных растворов более сложных гетероциклов. В растворе пиримидина (два атома азота в ароматическом кольце) ожидается расщепление линии поглощения на три: молекула пиримидина может быть свободной, связанной с одной либо двумя молекулами воды. И действительно, в спектре раствора пиримидина в воде происходит концентрационное перераспределение интенсивности поглощения между тремя линиями (рис. 2а), причем большим концентрациям воды соответствуют состояния с большим числом связей. Здесь спектры аппроксимированы суммой трех лоренцианов и параболы (рис. 2б). Как и в случае моноазинов, число свободных молекул пиримидина убывает с концентрацией воды и при  $x \geq 0,7$  все молекулы вступают в водородные связи.

Таким образом, для водных растворов и моноазиновых, и диазиновых соединений характерно одно свойство: при соотношении чисел молекул воды и азина около 3:1 все молекулы азина вступают в связь  $\text{OH} \cdots \text{N}$ . Параметром порядка для этого перехода, по-видимому, может служить плотность числа связей. Полученные результаты могут быть использованы и в подходах к описанию структуры воды. Представляется обещающим переход к нестационарной модификации методики (по отношению к воде точно реализующей модель "пробного тела"). Существенно, что хорошо встраиваемые в (предполагаемую) структуру воды молекулы азинов принадлежат к классам, дающим биологически важные производные (алкалоиды, витамины, нуклеиновые кислоты). Все они функционируют в водной среде, поэтому целесообразно расширение представленных здесь и продолжающихся в /1-4/ исследований этих соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бункин Ф.В. и др. Письма в ЖЭТФ, **37**, 147 (1983).
2. Бункин Ф.В. и др. ЖЭТФ, **86**, 963 (1984).
3. Гнедой С.А. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, №3, 58 (1985).
4. Бункин Ф.В. и др. Известия АН СССР, сер. физ., **52**, 407 (1988).
5. Fratello A., Douglas D.S. J. Mol. Spectr., **11**, 465 (1963).
6. Ogg R.A. J. Chem. Phys., **22**, 560 (1954).
7. Малышев В.И. УФН, **63**, 323 (1957).
8. Гнедой С.А., Ляхов Г.А., Шипилов К.Ф. Оптика и спектроскопия, **67**, 230 (1989).