

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. И. БАТУЕВ

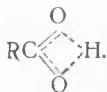
**ЧАСТОТА КОЛЕБАНИЙ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ ЖИРНЫХ
КИСЛОТ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 6 XII 1947)

Многочисленные специальные исследования превратили отсутствие частоты $O-H$ в комбинационных спектрах жирных кислот в, казалось, хорошо экспериментально обоснованный факт. Был создан ряд теорий, объясняющих это отсутствие. Особенно широкое распространение получила теория Берналя⁽¹⁾, которая пользуется признанием до самого последнего времени⁽²⁾.

Введя понятие водородной и гидроксильной связи, Берналь отождествил водородную связь с полным протонным резонансом и свел к этому последнему явлению ассоциацию в жирных кислотах. Понятая так водородная связь вызывает, по Берналю, в ассоциированных комплексах жирных кислот разрушение гидроксильной группы как таковой, что и приводит к исчезновению в комбинационных спектрах кислот частоты $O-H^*$.

Исходя из представления Ганча⁽⁴⁾ о структуре молекул жирных кислот, многие исследователи⁽⁵⁻⁸⁾ развивали теорию, по которой уже отдельная молекула жирных кислот (а не ассоциированные их комплексы) так построена, что в ней нет гидроксильной группы, так как атом водорода карбоксильной группы уже в пределах одной молекулы одинаково связан с двумя атомами кислорода:

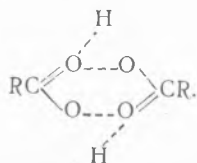


Следствием отсутствия нормальной гидроксильной группы в отдельной молекуле жирных кислот, по мнению этих авторов, и является отсутствие частоты $O-H$ в комбинационных спектрах жирных кислот**.

* «Водородная связь,— пишут Берналь и Мигуэ⁽¹⁾,— это такая связь, при которой водородный атом резонирует между двумя кислородами, так что не существует уже никакой определенной группы OH », при гидроксильной же связи эта группа, согласно этим авторам, сохраняется. «Разумно назвать связь водородной,— пишет Берналь⁽³⁾,— когда расстояние $O-O$ достигает 2,5 Å и характеристическая рамановская частота OH отсутствует; гидроксильной, когда расстояние $O-O$ составляет 2,75 Å и имеется рамановская частота OH ».

** «Следует ожидать, что в молекуле, имеющей такую структуру,— пишет Гупта,— колебание $O-H$ чрезвычайно затруднено, так как водородный атом связан с двумя кислородами и поэтому он не может колебаться относительно лишь одного атома кислорода. Отсутствие в комбинационных спектрах частоты $O-H$, которая, по Гибену, обычно интенсивна, с этой точки зрения вполне понятна»⁽⁸⁾.

В. В. Челинцев (⁹), опираясь на те же оптические данные, что и названные выше авторы, и полагая, кроме того, доказанным существование сильных высших валентностей у карбонильной группы, приходит к заключению, что ассоциация в жирных кислотах происходит без водородной связи и без участия гидроксильной группы по следующей схеме:



Наконец, согласно теории Бернштейна (¹⁰), отсутствие частоты О—Н в комбинационных спектрах кислот объясняется электролитической диссоциацией кислот по связи О—Н, наблюдающейся, по Бернштейну, даже в чистых, нерастворенных кислотах.

Наши предыдущие исследования комбинационных спектров жирных кислот в жидком состоянии (¹¹) показали, что кислоты обладают гидроксильной группой как таковой и она находит отражение в комбинационных спектрах в виде в той или иной мере размытой и смещенной полосы, характерной для группы О—Н, участвующей в образовании водородной связи. Таким образом, результаты наших исследований показывают, что основной экспериментальный факт, который явился базой для развития указанных выше теорий, неверен.

Из сказанного очевидна несостоятельность теории Берналя, которая вводит подразделение на гидроксильную и водородную связи, так как наши экспериментальные данные показывают, что водородная связь в том смысле, который придает ей Берналь (полный протонный резонанс с разрушением гидроксильной группы), просто не имеет места. Неверны представления Бернштейна, так как гидроксильная группа кислот в жидком состоянии сохраняется и находит яркое проявление в комбинационных спектрах. Неверны и представления В. В. Челинцева об ассоциации в жирных кислотах без водородной связи, так как полученные нами спектры кислот в жидком их состоянии со всей очевидностью показывают, что гидроксильная группа кислот вне всякого сомнения участвует в образовании сильной водородной связи (частота О—Н резко смещена в сторону низких частот и размыта в полосу).

Таблица 1
Частота О—Н мономерных молекул жирных кислот в газовой фазе*

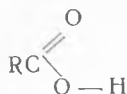
Кислота	Формула	Частота, см ⁻¹
Муравьиная	H·COOH	3563
Уксусная	CH ₃ ·COOH	3578
Изовалериановая	(CH ₃) ₂ CH·CH ₂ ·COOH	3572

* Для уксусной и изовалериановой кислот частоты были сообщены нами в докладе на Всесоюзной спектральной конференции в декабре 1946 г. в Ленинграде.

Но при всем этом, может быть, имеет смысл говорить о полном протонном резонансе в пределах одной молекулы, как это делает вторая из указанных выше теорий (⁵⁻⁸)? На этот вопрос отвечают результаты наших исследований жирных кислот в парообразном состоя-

нии при температуре, при которой ассоциированные комплексы кислот в подавляющем количестве распались уже на мономеры. Исследование пара муравьиной кислоты велось при температуре около 120° С, уксусной и изовалериановой кислот — около 200°. Возбуждающей линией служил триплет 27388, 27353, 27293 см⁻¹, пользование которым весьма облегчает идентификацию частоты гидроксильной группы. Для всех трех кислот в парообразном состоянии в соответствии с возбуждающим триплетом нами обнаружен резкий триплет комбинационных частот гидроксильной группы мономерных молекул с частотой около 3570 см⁻¹.

Таким образом, и у мономерных молекул жирных кислот гидроксильная группа как таковая сохраняется; мономерная молекула кислоты в газовой фазе имеет классическую структуру:



Другими словами, не соответствует действительности и теория, согласно которой полный протонный резонанс, сопровождающийся разрушением гидроксильной группы, якобы имеется уже в отдельной молекуле кислот.

Важно отметить, что найденная нами частота гидроксильной группы мономерных молекул жирных кислот является наиболее низкой частотой О—Н изолированных молекул из всех до сих пор наблюдавшихся комбинационных частот группы ОН мономерных молекул различных веществ, как это видно из табл. 2.

Т а б л и ц а

Частота О—Н мономерных молекул
различных веществ

Вещества	Формула	Частота, см ⁻¹
Гидроксил-ион (12) . . .	ОН ⁻	~4200
Метиловый спирт . . .	CH ₃ ·ОН	3670
Вода	НО	3650
Фенол	C ₆ H ₅ ·ОН	3603
Муравьиная кислота . .	H·COOH	3563
Уксусная кислота . . .	CH ₃ ·COOH	3578
Изовалериановая кислота	(CH ₃) ₂ CH·CH ₂ ·COOH	3572

Такая сравнительно низкая комбинационная частота гидроксильной группы жирных кислот отражает их тенденцию к диссоциации по связи О—Н, т. е. относительную слабость энергии связи гидроксильной группы жирных кислот. Другими словами, сделанное в табл. 2 сопоставление частот гидроксильной группы мономерных молекул различных веществ показывает, что чем более гомеополярна связь О—Н,

тем более высокой комбинационной частотой она характеризуется, чем более электровалентна связь О — Н, тем более низка ее комбинационная частота, а следовательно, и ее энергия связи.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
6 XII 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. D. Bernal and H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. London, A 151, 384 (1935).
² W. G. Palmer, Valency, Cambridge, 1945. ³ J. D. Bernal, Trans. Farad. Soc., 33, 211 (1937). ⁴ A. Hantzsch, Ber., 1422 (1917). ⁵ K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem., 22, 359 (1933). ⁶ I. Peuchès, Bull. Soc. Chim. Fran., 2, 2195 (1935).
⁷ C. Sannière et V. Poremski, ibid., 4, 880 (1937). ⁸ J. Gupta, Ind. J. of Phys., 10, III, 199 (1936). ⁹ В. В. Челинцев, ДАН, 19, № 6—7 (1938). ¹⁰ H. J. Bernstein, R. G. Romans, O. H. Howden and W. H. Martin, Tran. Roy. Soc. Canada, 30, 49 (1936). ¹¹ М. И. Батуев, ДАН, 52, № 5 (1946); 53, № 4 (1946); 53, № 6 (1946). ¹² М. И. Батуев, ДАН, 59, № 4 (1948).