

В. И. МАЛЫШЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТЫ ГРУППЫ О—Н В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ
МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

III. Комбинационный спектр растворов метилового спирта в бензоле, хлорбензоле, фторбензоле, ацетоне, диоксане, этиловом эфире, изоамиловом эфире, пиридине, пиперидине

(Представлено академиком Л. И. Мандельштамом 28 VI 1939)

В предыдущей работе ⁽¹⁾ исследовались растворы метилового спирта (CH_3OH) в CCl_4 и CHCl_3 .

Было показано, что при малых концентрациях молекулы спирта не взаимодействуют друг с другом. Далее установлено, что электрический момент молекул CHCl_3 не вызывает значительного возмущения колебания О—Н. Действие момента свелось лишь к затруднению ассоциации молекул спирта.

В дальнейших исследованиях мы старались выяснить, каким образом различные молекулярные характеристики взаимодействующих молекул сказываются на возмущении колебания О—Н. Для этой цели исследовались растворы CH_3OH в различных растворителях, молекулы которых различаются величиной электрического момента, структурой и атомами, входящими в состав молекулы. Результаты этих исследований и приведены в настоящей работе.

Все нижеприведенные растворы делались лишь небольших концентраций (2—5—10%), так как только при этих концентрациях молекулы спирта не взаимодействуют друг с другом и потому легко установить действие молекул растворителя на колебание О—Н молекулы спирта.

1. Растворы CH_3OH в бензоле (C_6H_6). Молекула бензола в отличие от молекул CCl_4 и CHCl_3 , имеющих тетраэдрическую структуру, имеет плоскую структуру в виде шестиугольного кольца. Момент молекулы бензола равен нулю. Исследовались спектры рассеяния растворов CH_3OH в 3.5—5—10%. На всех спектрах этих растворов наблюдается немного уширенная линия частоты $\nu = 3611 \text{ см}^{-1}$, соответствующая колебанию О—Н молекулы CH_3OH . Частота этой линии близка к частоте линии, наблюдаемой в растворах в CCl_4 и CHCl_3 . Полоса ассоциированных молекул появляется при больших (10%) концентрациях по сравнению с растворами в CCl_4 . Из этого можно сделать вывод, что молекулы бензола в большей степени препятствуют ассоциации молекул спирта, чем молекулы CCl_4 .

2. Растворы CH_3OH в хлорбензоле ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$). Молекула хлорбензола имеет такую же структуру, как и молекула бензола. Момент

молекулы хлорбензола $\mu = 1.5 \cdot 10^{-18}$. Исследовались концентрации 4—10—20%. На спектрах наблюдается линия частоты $\nu = 3630 \text{ см}^{-1}$, примерно такой же ширины, как и в растворах в бензоле. Наличие момента проявилось в появлении полосы при еще больших (20%) концентрациях по сравнению с растворами в бензоле.

3. Растворы CH_3OH в фторбензоле ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$). $\mu = 1.4 \cdot 10^{-18}$. Результаты аналогичны растворам в хлорбензоле. Наблюдается уширенная линия частоты $\nu = 3633 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, замена хлора на фтор в бензольном кольце не сказалась на возмущении колебания O—H в молекуле спирта.

Попытка исследовать растворы CH_3OH в бромбензоле ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$) не увенчалась успехом из-за сильного разложения бромбензола под действием света. Но можно предполагать, что результаты были бы аналогичны полученным для хлор- и фторбензола.

4. Растворы CH_3OH в ацетоне (CH_3COCH_3). Молекула ацетона имеет большой электрический момент $\mu = 2.7 \cdot 10^{-18}$, который по величине больше момента молекулы спирта. Кроме того в молекулу ацетона входит атом кислорода. Исследовались концентрации 4—10—20%. В спектрах этих растворов наблюдается сравнительно широкая полоска с max при $\nu = 3532 \text{ см}^{-1}$. По своему положению она находится примерно на середине между max полосы чистого спирта и линиями, наблюдаемыми в растворах в CCl_4 при малых концентрациях. Таким образом, колебание O—H молекулы спирта возмущается молекулами ацетона иначе, чем всеми вышеприведенными молекулами. Объяснение этому нужно искать либо в большей величине электрического момента, либо в наличии атома кислорода, который значительно возмущает колебание O—H , может быть, путем образования водородной связи. Для выяснения этого исследовались растворы CH_3OH в веществах, молекулы которых содержат кислород, но имеют небольшой электрический момент.

5. Растворы CH_3OH в диоксане ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$). Молекула диоксана имеет структуру шестигольного кольца с кислородом в паразположении. Результирующий момент молекулы диоксана равен нулю. Но если даже считать, что молекулы спирта подходят на такие близкие расстояния к молекуле диоксана, где моменты парагрупп нельзя считать компенсированными, то все же величина действующего момента будет меньше момента молекулы ацетона. Исследовались концентрации 2—3.5—10%. Наблюдается картина, аналогичная растворам в ацетоне. Появилась полоска с max при $\nu = 3516 \text{ см}^{-1}$. Но в концентрациях 2 и 3.5% полоска двойная и подобна полоске, наблюдаемой в растворах воды в диоксане (2). В этом, очевидно, проявилось специфическое действие диоксана. При концентрации же в 10% снимки спектров CH_3OH в ацетоне, CH_3OH в диоксане и H_2O в диоксане совершенно аналогичны. При 10%-й концентрации полосы ассоциированных молекул спирта еще нет.

6. Растворы CH_3OH в этиловом эфире $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$. $\mu = 1.1 \cdot 10^{-18}$. На снимках имеется полоска с max при $\nu = 3516 \text{ см}^{-1}$, аналогичная полоске в растворах в ацетоне.

Далее исследовались растворы CH_3OH в изоамиловом эфире $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}]$, в молекулах которого кислород экранируется наличием большого числа атомов углерода и водорода. Несмотря на появившийся фон, легко наблюдать полоску, расположенную на том же месте, что и в растворах в этиловом эфире. Таким образом, из опытов 4, 5, 6 следует, что присутствие кислорода в молекулах растворителя несмотря на различие в электрическом моменте и структуре вызывает сходное возмущение колебания O—H молекулы спирта.

7. Растворы CH_3OH в пиридине ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Молекула пиридина имеет структуру шестиугольного кольца. В состав ее входит атом азота. $\mu=2.3 \cdot 10^{-18}$. Исследовались концентрации в 5 и 10%. На снимках наблюдается полоска с max при $\nu=3406 \text{ см}^{-1}$. По своему положению и форме наблюдаемая полоска подобна полоске, наблюдаемой в растворах воды в пиридине (2).

Далее исследовались растворы CH_3OH в пиперидине ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$). $\mu=1.2 \cdot 10^{-18}$. Наблюдается картина, аналогичная растворам в пиридине, но точно промерить max полученной полоски невозможно из-за присутствия в исследуемой части спектра линий пиперидина. Таким образом, атом азота в молекулах растворителя дает также заметное возмущение колебания O—H . Если за меру степени возмущения колебания O—H принять смещение max полосы O—H от положения ее в парообразном спирте, то можно сказать, что атом кислорода молекул растворителя возмущает сильно, а атом азота еще сильнее.

Результаты наблюдений приведены в табл. 4. Измерение положений max полосы и ширины половинной интенсивности производилось по микрофотограммам, полученным на микрофотометре Цейсса.

Таблица 4

| Раствор | $\mu \cdot 10^{-18}$ молекул растворителя | ϵ растворителя | Положение max полосы в см^{-1} | Ширина полосы в см^{-1} | Смещение от линии пара CH_3OH | | |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| CH_3OH -пар | 1.67 | — | 3 672 | — | 0 | Тонкая линия | |
| CH_3OH -жидкость | — | 33.0 | 3 377 | ~ 348 | 295 | Широкая полоса | |
| 1% в CCl_4 | 0 | 2.2 | 3 647 | ~ 18 | 25 | Тонкая линия | |
| 1% в CHCl_3 | 1.15 | 5.0 | 3 630 | ~ 30 | 42 | Линия | |
| 10% в CCl_4 | — | — | 3 647 | ~ 18 | 25 | Линия и полоса | |
| | | | 3 563 | ~ 350 | 309 | | Полоса интенсивнее линия |
| 10% в CHCl_3 | — | — | 3 630 | ~ 30 | 42 | Линия интенсивнее полосы | |
| | | | 3 417 | ~ 200 | 255 | | |
| 10% в C_6H_6 | 0 | 2.3 | 3 611 | ~ 64 | 61 | Уширенная линия | |
| 10% в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ | 1.5 | 11.0 | 3 630 | ~ 50 | 42 | | » |
| 10% в $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ | 1.4 | — | 3 633 | ~ 72 | 39 | | » |
| 10% в CH_3COCH_3 | 2.7 | 21.4 | 3 532 | ~ 190 | 140 | Полоса | |
| 10% в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ | 0 | 2.2 | 3 516 | ~ 220 | 156 | » | |
| 5% в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | 1.1 | 4.0 | 3 516 | ~ 100 | 156 | » | |
| 5% в $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ | 2.3 | — | 3 406 | ~ 200 | 266 | » | |

Из сравнения результатов, приведенных в табл. 4, следует, что все исследованные растворители по своему возмущающему действию на колебание O—H молекулы спирта разделяются на два класса: растворители, молекулы которых содержат атомы кислорода или азота, и растворители, молекулы которых не содержат этих атомов. Первые дают сильно смещенную широкую полосу с max при $\nu=3520 \text{ см}^{-1}$ в случае кислорода и $\nu=3406 \text{ см}^{-1}$ в случае азота. Вторые дают мало смещенную линию, более или менее уширенную, частота $\nu=3630 \text{ см}^{-1}$. Такое сильное возмущающее действие кислорода и азота на колебание O—H можно приписать образованию водородной связи между гидроксильной группой молекулы спирта и кислородом или азотом молекул растворителя. Широкую полосу, характерную для колебания гидроксильной группы, наблюдаемую в чистых спиртах и воде, мы приписываем ассоциации одинаковых молекул.

кул путем образования водородной связи. Настоящее исследование показывает, что аналогичное сильное возмущение может иметь место и в случае различных молекул, если только у одной молекулы имеется группа O—H, а у другой атом кислорода или азота.

Для подтверждения этого положения был произведен следующий опыт. Был сделан 2%-й раствор CH_3OH в CCl_4 , в спектре которого наблюдаются резкие линии изолированных молекул спирта и очень слабые следы полосы. Далее, в этот раствор было добавлено 5% ацетона. В спектре такой тройной смеси линии спирта сильно ослабли, а появилась интенсивная полоса, положение которой отличается от полосы чистого спирта. Мах полосы имеет частоту $\nu = 3528 \text{ см}^{-1}$, т. е. такую же, как и в растворах CH_3OH в ацетоне. Этот результат можно истолковать следующим образом. В 2%-м растворе CH_3OH в CCl_4 вероятность ассоциаций молекул спирта мала и потому имеются преимущественно изолированные молекулы. Если молекулы спирта могут ассоциировать с молекулами ацетона, то, прибавляя ацетон, мы увеличиваем вероятность ассоциации и потому появляется широкая полоса, характерная для ассоциированных молекул, у которых колебание O—H сильно возмущено образованием водородной связи.

В тройной смеси из 2-го раствора CH_3OH и 5%-го раствора $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в CCl_4 также наблюдается ослабление линии спирта и появление полосы на том же месте, что и в растворах CH_3OH в пиридине.

В заключение приношу глубокую благодарность проф. Г. С. Ландсбергу, под руководством которого эта работа выполнялась.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академия Наук СССР
Научно-исследовательский институт физики
Московского государственного университета

Поступило
4 VII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Малышев, ДАН, XX, № 7—8 (1938). ² Г. С. Ландсберг
и В. И. Малышев, ДАН, XXVIII, № 8 (1938).