

М. И. БАТУЕВ

**МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВЯЗИ
НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ
СВЕТА**

(Представлено академиком Л. И. Мандельштамом 7 VI 1940)

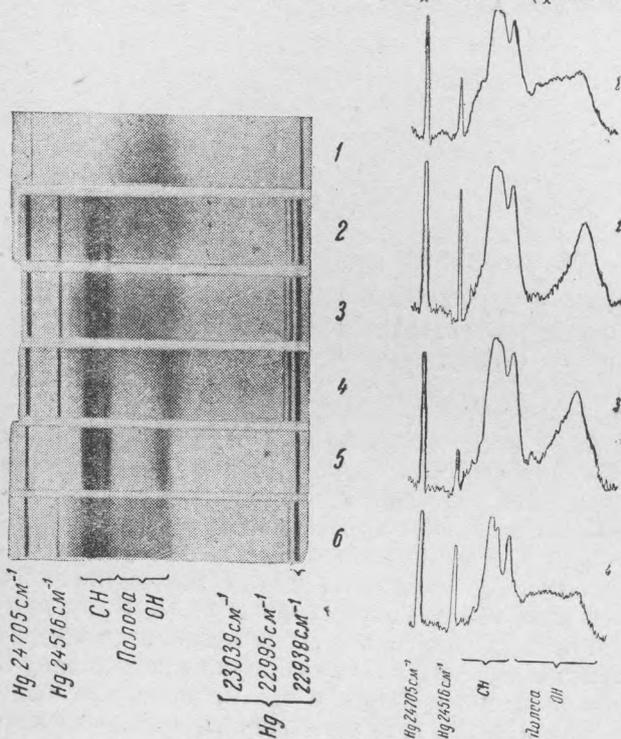
В работах Г. С. Ландсберга и С. А. Ухомина, Г. С. Ландсберга и В. И. Малышева было показано ⁽¹⁾, что гидроксильная группа воды и метилового спирта обуславливает образование ассоциативных комплексов молекул благодаря установлению так называемой междумолекулярной водородной связи (O—H...O). В комбинационном спектре установление этой связи приводит к размытию характерной для невозмущенного гидроксила линии в полосу и к смещению максимумов полосы. Были прослежены изменения комбинационных спектров воды и метилового спирта в зависимости от температуры, плотности и влияния окружающих молекул.

Для исследования водородной связи фенол и его производные представляют большой интерес, так как эти вещества дают возможность изучить не только междумолекулярную, но и внутримолекулярную водородную связь, устанавливающуюся между несвязанными атомами и группами атомов внутри одной и той же молекулы. Комбинационный спектр гидроксильной группы фенола (см. фиг. 1, 2 и таблицу) представляет собой при температуре немного выше точки плавления (+42,5°) широкую полосу, напоминающую полосу воды и спиртов в жидкой фазе. Как и у последних, эта полоса обусловлена возмущающим действием соседних молекул, именно образованием ассоциированных комплексов, благодаря установлению водородной связи между молекулами фенола. С повышением температуры возмущающее действие взаимодействующих молекул ослабляется, и следует ожидать сужения полосы и смещения центра тяжести ее в область более высоких частот. Действительно, при 200° полоса резко сужена, максимум этой полосы смещен в сторону высоких частот аналогично тому, как это наблюдается у спиртов и воды. На основании наблюдений над водой и спиртом можно ожидать, что при некоторой плотности вещества комбинационный спектр гидроксильной группы фенола, вероятно, сведется к линии.

По своим ассоциативным свойствам *p*-хлорфенол не должен отличаться от фенола, так как находящийся в пара-положении Cl не взаимодействует с гидроксильной группой той же молекулы из-за большого между ними расстояния. В этом смысле свободные гидроксилы молекул *p*-хлорфенола могут образовывать междумолекулярные водородные мосты подобно тому, как это наблюдается у фенола. Действительно, ком-

Соединения и температура	Положение максимумов полосы OH в см ⁻¹
Фенол 45° . . .	3291—3531
Фенол 200° . . .	3567
<i>o</i> -хлорфенол 25°	3522
<i>p</i> -хлорфенол 25°	3287—3557

бинационный спектр *p*-хлорфенола характеризуется широкой полосой, похожей на таковую у фенола (фиг. 1 и 2).



Фиг. 1. Фотографии комбинационного спектра: 1) вода 25°, 2) фенол 25°, 3) фенол 45°, 4) фенол 200°, 5) *o*-хлорфенол 25°, 6) *p*-хлорфенол 25°.

Фиг. 2. Микрофотограммы: 1) фенол 45°, 2) фенол 200°, 3) *o*-хлорфенол 25°, 4) *p*-хлорфенол 25°.

Комбинационный спектр гидроксильной группы *o*-хлорфенола может уже резко отличаться от комбинационного спектра гидроксильной группы фенола и *p*-хлорфенола, так как в случае *o*-хлорфенола возможно замыкание внутреннего кольца через внутримолекулярную водородную связь (O—H...Cl). По Pauling'у возможны две изомерные формы *o*-хлорфенола:

По оценке Pauling'a (2) в растворе *o*-хлорфенола в CCl₄ при концентрации 0,01 м/л имеется 90% молекул с *цис*-формой и лишь 10% молекул с *транс*-формой. И в чистом *o*-хлорфеноле могут иметься обе эти изомерные формы с явным преобладанием *цис*-формы, допускающей образование внутримолекулярной связи (O—H...Cl), что подтверждается целым рядом физико-химических данных.

Преобладание неассоциативных свойств *o*-хлорфенола благодаря установлению внутримолекулярной водородной связи (O—H...Cl) у большей части молекул сказывается в том, что полоса *o*-хлорфенола значительно уже, чем у фенола и *p*-хлорфенола. Она напоминает полосу гидроксильной группы фенола при 200° (см. фиг. 1 и 2).

Наличие молекул с *транс*-формой сказывается в некоторой асимметрии микрофотограммы полосы: сравнительно небольшое количество молекул с *транс*-формой обуславливает появление сравнительно слабой ассоциативной полосы с низкими частотами, которая сливается с более интенсивной полосой, обусловленной колебанием группы OH, входящей в водородный мост O—H...Cl молекул с *цис*-формой. Этим слиянием двух полос и объясняется некоторая асимметрия полосы рассеяния *o*-хлорфенола.

Выражаю благодарность Г. С. Ландсбергу за тему и руководство при выполнении этой работы, и В. И. Малышеву за ценные указания.

Институт физики
Московского государственного университета

Поступило
10 VI 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ., № 3, 373 (1938); ДАН, XVI, № 8 (1937); ДАН, XVIII, № 8 (1938); ДАН, XX, № 7—8 (1938); ДАН, XXIV, № 7 (1939). ² Pauling, J. Amer. Chem. Soc., 58, 94 (1936).