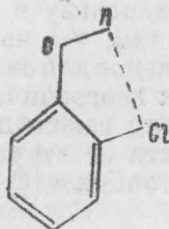


М. И. БАТУЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ
ГВАЯКОЛА МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
СВЕТА. III

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 11 VII 1944)

Исследование спектра комбинационного рассеяния света молекулы *o*-хлорфенола (¹) привело нас к предположению, что эта молекула кроме бензольного кольца имеет еще второе внутримолекулярное пятичленное кольцо, образование которого обусловлено взаимодействием между Н и Cl, не имеющим, конечно, характера валентной связи и приближающимся к межмолекулярным взаимодействиям типа водородной связи:



Следует, однако, отметить, что обычно не наблюдается сильных межмолекулярных взаимодействий между гидроксильной группой и растворителем, в состав молекулы которого входит хлор (²). Представляет

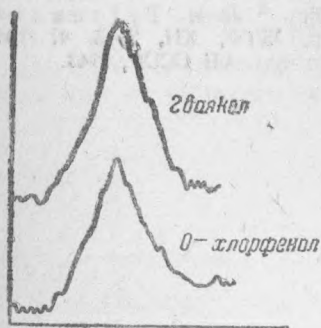


Рис. 1. Микрофотограмма полос рассеяния группы OH гваякола и *o*-хлорфенола.

поэтому интерес исследовать спектры рассеяния двузамещенных фенолов, где в ортоположении находился бы атом, обладающий сильным стремлением вступать в межмолекулярную водородную связь с гидроксильной группой. Таким атомом является кислород, и поэтому в качестве подходящего объекта для дальнейшего исследования мы выбрали гваякол. В настоящей работе исследовались спектры рассеяния гваякола и его растворов в бензоле и ацетоне.

Полученные нами спектры рассеяния показали, что собственные колебания гидроксильной группы гваякола обнаруживают большое сходство с соответствующими колебаниями *o*-хлорфенола. В обоих случаях мы получаем узкую полосу, максимум интенсивности которой для обоих веществ соответствует одной и той же частоте.

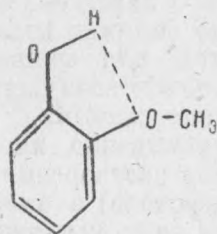
Этот максимум сдвинут более чем на 100 см^{-1} по сравнению с максимумом полос, характеризующих ту же гидроксильную группу в феноле или *p*-хлорфеноле, которые в то же время представляются значительно более широкими (рис. 1 и табл. 1).

Таблица 1
Положение середины полосы группы OH у фенола, *p*- и *o*-хлорфенола и гваякола в см^{-1}

Вещества	Частота	Ширина полосы *
Фенол	3410 ± 15	250
<i>p</i> -Хлорфенол	3420 ± 15	300
<i>o</i> -Хлорфенол	3535 ± 15	120
Гваякол	3535 ± 15	110

* Ориентировочный промер по микрофотограмме полосы, получающейся от возбуждающего триплета: 27388, 27353, 27293 см^{-1} .

Таким образом, повидимому приходится признать, что гидроксильная группа в молекуле *o*-хлорфенола находится в условиях, весьма сходных с условиями, в которых находится гидроксильная группа молекулы гваякола, и что для этой последней также надлежит предположить образование внутреннего пятичленного кольца, возникающего благодаря водородной связи между OH и O:



Это заключение подтверждается нашими исследованиями спектров растворов гваякола и *o*-хлорфенола в бензоле и четыреххлористом углероде.

Как известно (1, 2), при достаточно низких концентрациях такие растворы позволяют получить сведения относительно изолированных молекул растворенного вещества, так как эти последние защищены от взаимодействия друг с другом благодаря разведению, а со стороны молекул такого растворителя, как бензол, не наблюдается заметных воздействий на гидроксильную группу. Оказалось, что для 12% раствора гваякола в бензоле, как и для соответствующего раствора *o*-хлорфенола в четыреххлористом углероде, эти спектры характеризуются весьма суженной полоской, напоминающей уширенную линию. Частота этой полоски-линии, как у *o*-хлорфенола так и у гваякола, практически совпадает с частотой максимума полосы гидроксильной группы жидкого гваякола и смещена в сторону низких частот сравнительно с частотой колебаний гидроксильной группы изолированных молекул фенола и *p*-хлорфенола на 60 см^{-1} (табл. 2).

Таким образом, мы приходим к заключению, что в молекуле гваякола, как и в молекуле *o*-хлорфенола, образуется внутреннее пятичленное кольцо, достаточно защищающее гидроксильную группу от межмолекулярных взаимодействий с окружающими молекулами, приводящих обычно к размытию гидроксильной линии в широкую

Таблица 2
Комбинационные частоты группы
ОН растворов фенола, *p*- и *o*-хлор-
фенола в CCl_4 и гваякола в бензоле*
в cm^{-1}

Вещества	Частоты
12—15% раствор фенола в CCl_4 . . .	3603 ± 5
12—15% раствор <i>p</i> -хлорфенола в CCl_4	3602 ± 5
12—15% раствор <i>o</i> -хлорфенола в CCl_4	3540 ± 5
12—15% раствор гваякола в бензоле .	3540 ± 5

* Возбуждающий триплет: 27388, 27353, 27293 cm^{-1} .

полосу. Частота гидроксильной группы, включенной в пятичленное кольцо, характерна для этого последнего (3540 см^{-1}) и остается неизменной при переходе к изолированным молекулам гваякола и *o*-хлорфенола.

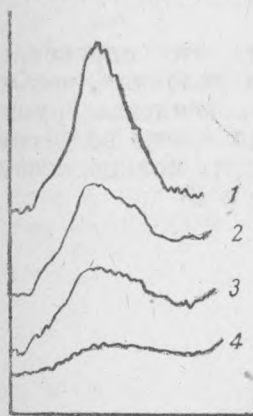


Рис. 2. Микрофотограмма полос рассеяния гидроксильной группы раствора гваякола в ацетоне: 1 — гваякол, 2 — гваякол + 15% ацетона, 3 — гваякол + 40% ацетона, 4 — гваякол + 50% ацетона

Несколько большая ширина полосы для чистых гваякола и *o*-хлорфенола по сравнению с их растворами показывает, по-видимому, что некоторое возмущение ОН-колебаний со стороны окружающих молекул имеет место, приводя, как всякое межмолекулярное взаимодействие, к размытию полосы вследствие неизбежных флуктуаций в величине этого межмолекулярного взаимодействия. Однако наличие кольца является достаточной защитой для гидроксильной группы, чтобы сделать это возмущающее взаимодействие сравнительно слабым.

Существенно иными получаются результаты при растворении гваякола (так же как и *o*-хлорфенола) в ацетоне. В этом случае узкая полоса гидроксильной группы гваякола по мере увеличения концентрации ацетона все более и более размывается в широкую полосу, смещенную в сторону низких частот и характерную для растворов фенола и спирта в ацетоне. При 25% концентрации ацетона еще явно сохраняется пик полосы гидроксильной группы жидкого гваякола (3535 см^{-1}), но при 40% кон-

центрации ацетона этот пик уже почти исчезает, а при 50% концентрации ацетона никаких следов пика не наблюдается, имеет место лишь широкая размытая в сторону низких частот полоса. По аналогии с соответствующими опытами с *o*-хлорфенолом можно предположить, что размывание узкой полосы в широкую в сторону низких частот объясняется разрывом внутримолекулярного пятичленного кольца гваякола у все большего и большего числа молекул гваякола и заменой внутримолекулярной водородной связи $O-H\cdots O$ между молекулярной водородной связью $O-H\cdots O$.

Итак, совокупность данных, относящихся к спектру гваякола, полученных в настоящей работе, подтверждает предположение об образовании пятичленного кольца как в *o*-хлорфеноле, так и в гваяколе. Несколько неожиданным, однако, является столь большое сходство результатов, полученных для обеих указанных молекул. Данные относительно межмолекулярных взаимодействий заставляли предполагать, что роль хлора и кислорода в *o*-положении

будет различна, и в случае молекулы гваякола можно было ожидать более эффективного воздействия на гидроксильную группу, чем в случае *o*-хлорфенола. Напомним, что спектр *o*-крезола, изученный нами (¹), показал, что наличие такой нейтральной группы, как метильная, в *o*-положении совсем не влияет на ОН-группу, которая ведет себя так же, как в *p*-крезоле или в феноле.

Варьируя возмущающие гидроксильную группу атомы рассматриваемых пятичленных колец, варьируя геометрию кольца (переходя от пятичленных к шестичленным кольцам), исследуя спектры *o*-хлорфенола, гваякола и других соответствующих веществ и их растворов в различных растворителях и при разных температурах, мы можем надеяться ближе подойти к уяснению природы рассматриваемых взаимодействий. Работа в этом направлении продолжается.

Приношу искреннюю благодарность члену-корреспонденту АН СССР Г. С. Ландсбергу за обсуждение полученных результатов.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
11 VI 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. И. Батуев, ДАН, XL, № 7 (1943). ² В. И. Малышев, Изв. АН СССР, сер. физ., 5, 13 (1941).

Поправка

В предыдущей статье автора: ДАН, XL, № 7, 315 (1943) был пропущен следующий пояснительный текст к рисункам:

Рис. 1. *A* — вода, *B* — фенол, *B* — *o*-хлорфенол, *Г* — *p*-хлорфенол

Рис. 2. *A* — *o*-крезол, *B* — *p*-крезол

Рис. 3. *a* — *o*-хлорфенол, *b* — *p*-хлорфенол, *c* — фенол

Рис. 4. *A* — *o*-хлорфенол, *B* — *o*-хлорфенол + 12% диоксана, *B* — *o*-хлорфенол + 25% диоксана