

В. И. МАЛЫШЕВ и М. В. ШИШКИНА

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ВЫСШИХ СПИРТАХ И ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 13 IV 1949)

Общие соображения о природе водородной связи заставляют предполагать, что все факторы, затрудняющие достаточное сближение молекул, содержащих гидроксильную группу, должны вести к уменьшению вероятности образования водородных мостиков. Так, при понижении плотности воды или спирта (путем нагревания до температуры, близкой к критической⁽¹⁾), равно как и при понижении концентрации (растворы метилового спирта в четыреххлористом углероде⁽²⁾) удалось оптическим методом наблюдать, наряду с ассоциированными через посредство водородной связи молекулами, также и изолированные молекулы. Эти последние характеризуются частотами колебаний О—Н-группы, отличающимися лишь незначительно от частоты колебания заведомо одиночных молекул (в газовой фазе при умеренном давлении); для первых же характерна значительно более низкая частота колебания, указывающая на сильное возмущение О—Н-колебания кислородом соседней молекулы, вступившей с первой в водородную связь. На это основное явление обычно накладывается вторичный эффект⁽³⁾, связанный с неизбежными вариациями в величине этих возмущений вследствие флуктуаций плотности и ориентации: возмущенные частоты представляют целый набор, благодаря чему линия О—Н ассоциированных молекул расплывается в полосу значительной ширины.

Изменение концентрации раствора значительно меняет относительную интегральную интенсивность полосы и линии, что указывает на изменение соотношения числа ассоциированных и одиночных молекул. Измерение этого соотношения может быть также получено путем повышения температуры раствора. Наблюдение такой тепловой диссоциации ассоциированных молекул может быть использовано для определения энергии водородной связи⁽⁴⁾.

Очевидно, что одной из причин, затрудняющих необходимые для образования водородной связи сближение и ориентацию гидроксильных групп, мог бы явиться также стерический фактор⁽⁵⁾. С этой точки зрения представляет интерес исследование высших одноатомных спиртов, длинный углеродный „хвост“ которых может затруднять сближение и необходимую ориентацию гидроксильных групп отдельных молекул. Другими словами, можно предполагать, что в жидкой фазе у высших спиртов уже при сравнительно низкой температуре имеется некоторое количество изолированных „свободных“ молекул с невозмущенной гидроксильной группой, и число их будет тем больше, чем больше углеводородная часть молекулы. Кроме того, можно также предполагать, что число таких „свободных“ молекул может быть увеличено, если повышать температуру жидкости.

В данной работе исследовались спектры комбинационного рассеяния 10 одноатомных спиртов от метилового до октилового при различной температуре.

Снимки спектров и марок почернения обрабатывались на регистрирующем микрофотометре. По полученным микрофотограммам определялись частоты линий и максимумов полосы O—H, а также измерялась полуширина полосы и вычислялось отношение интенсивности линии к интенсивности максимума полосы.

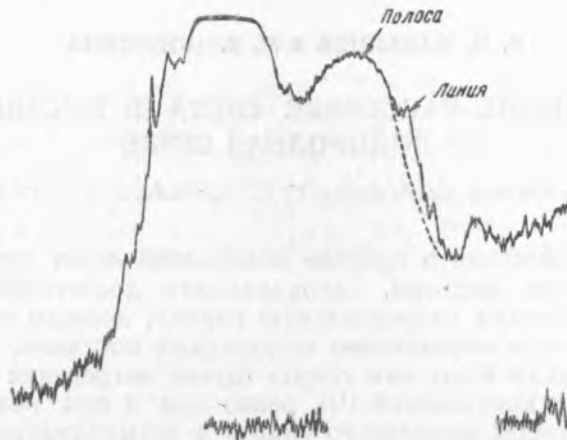


Рис. 1. Бутиловый спирт, $t = 75^\circ$

В спектрах этилового, пропилового, бутилового, гексилового, гептилового и октилового спиртов, снятых при температуре 75° , наряду с очень интенсивной, сильно смещенной по отношению к газовой фазе и широкой полосой колебания O—H, была найдена резкая линия,

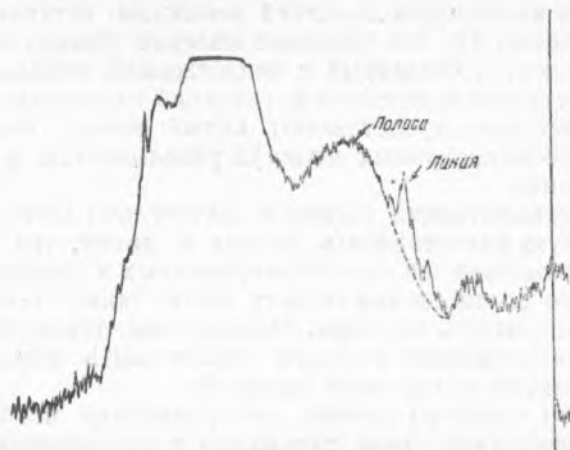


Рис. 2. Гептиловый спирт норм., $t = 75^\circ$

лишь незначительно смещенная по сравнению с линией газовой фазы. Относительная интенсивность этой линии, характеризующей изолированные молекулы спирта, тем больше, чем больше углеводородная часть молекулы (см. микрофотограммы рис. 1 и 2).

У метилового спирта интенсивность этой линии настолько мала, что в чистом спирте мы не могли ее обнаружить даже при значительном увеличении экспозиции. Лишь при разведении метилового спирта в CCl_4 (при концентрациях меньше 75%) мы наблюдали соответствующую линию.

При температуре 5° на снимках всех спиртов эта линия или отсутствует или становится очень слабой (см. микрофотограммы рис. 2 и 3 гептилового спирта при $t = 75^\circ$ и $t = 5^\circ$), что свидетельствует о значительном смещении равновесия между числом ассоциированных и одиночных молекул.

Кроме вышеуказанных нормальных спиртов, нами были исследованы 3 изомерных спирта: изобутиловый и 2 изоамиловых. У этих спиртов при повышении температуры наблюдались такие же эффекты



Рис. 3. Гептиловый спирт норм., $t = 5^\circ$

в смысле смещения максимума полосы и изменения ее полуширины. Но интенсивность линии у изобутилового спирта больше, чем у нормального бутилового спирта, снятого при той же температуре.

Интенсивность линии ОН у первичного изоамилового спирта (2-метилбутанол-4, $t_{\text{кип}} = 131^\circ$) меньше, чем у вторичного изоамилового спирта (метилпропилкарбинол). Это указывает на то, что положение гидроксильной группы в углеводородной цепи заметно сказывается на экранировке группы ОН.

Результаты наблюдений представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что при повышении температуры максимум полосы смещается в сторону более высоких частот, причем величина этого смещения у нормальных спиртов имеет тенденцию увеличиваться с ростом углеводородной цепи.

Полуширина полосы с ростом температуры увеличивается*, что находится в согласии с работами И. А. Яковлева (6).

Частота линий одиночных молекул у всех первичных спиртов примерно одна и та же и заключена в интервале $\nu_d = 3630 - 3639 \text{ см}^{-1}$. Частота линии вторичного изоамилового спирта несколько ниже $\nu_d = 3624 \text{ см}^{-1}$.

Фотометрическое определение соотношения числа ассоциированных и одиночных молекул представляет большие затруднения. Поэтому мы ограничились измерением отношения интенсивности в максимуме линии и интенсивности в максимуме полосы $I_d/I_{\text{макс}}$ при температуре 75° , которое может дать лишь ориентировочную характеристику нарастания доли одиночных молекул при переходе к более тяжелым спиртам.

* Исключение составляет октиловый спирт, у которого полуширина при $t = 75^\circ$ несколько выше, чем при $t = 5^\circ$, но это может быть объяснено тем, что на спектре этого спирта имеется относительно большой фон, который мог внести ошибку при фотометрировании.

Таблица I

Спирт	t в °С	Частота линии ν_l в см^{-1}	Частота максимума по- лосы $\nu_{\text{макс}}$ в см^{-1}	Полуши- рина по- лосы в см^{-1}	$I_l/I_{\text{макс}}$	Смещение максимума полосы в см^{-1}
Метилловый норм.	5	—	3376	330		45
	62	—	3421	340		
Этиловый норм.	5	—	3371	340		56
	75	3632	3427	380	*	
Пропиловый норм.	5	—	3370	300		63
	75	3631	3433	315	0,11	
Бутиловый норм.	5	—	3348	290		76
	75	3630	3424	315	0,19	
Гексиловый норм.**	5	—	3344	330		66
	75	3632	3410	335	0,35	
Гептиловый норм.	5	—	3332	310		77
	75	3639	3409	350	0,39	
Октиловый норм.**	5	—	3333	375		99
	75	3630	3432	355	0,54	
Изобутиловый	5	—	3363	290		66
	75	3633	3429	310	0,22	
Изоамиловый первичный (2-метилбутанол-4)	5	—	3343	280		72
	75	3634	3415	330	0,30	
Изоамиловый вторичный (метилпропилкарбинол) .	5	—	3357	260		97
	75	3624	3454	270	0,37	

* У этилового спирта интенсивность линии по сравнению с интенсивностью полосы была так мала, что фотометрировать ее было невозможно.

** Заметный фон.

Кроме того, отношение $I_l/I_{\text{макс}}$ для изобутилового спирта несколько больше, чем для нормального бутилового. У вторичного изоамилового спирта это отношение больше, чем у первичного.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
8 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Ухолин, ДАН, 16, № 8 (1937); Г. С. Ландсберг и С. А. Ухолин, ДАН, 16, № 8 (1937). ² В. И. Малышев, ДАН, 20, № 7—8 (1938). ³ Г. С. Ландсберг и Ф. С. Барышанская, Изв. АН СССР, сер. физич., 10, № 5—6, 509 (1946). ⁴ В. И. Малышев, Изв. АН СССР, сер. физич., 9, № 3 (1945). ⁵ Г. С. Ландсберг, Изв. АН СССР, сер. физич., 3, № 3 (1938). ⁶ И. А. Яковлев, Изв. АН СССР, сер. физич., 9, № 3 (1945).