

В. Н. НИКИТИН и Н. Г. ЯРОСЛАВСКИЙ

## ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 19 II 1951)

Настоящее исследование было предпринято в связи с развернувшейся в последнее время дискуссией между сторонниками трех теорий водородной связи: флуктуационной <sup>(1)</sup>, преддиссоциационной <sup>(2)</sup> и частотно-модуляционной <sup>(3)</sup>.

Несмотря на различие этих теорий, все они в той или иной мере допускают, что флуктуации расстояний в связях  $O-H\cdots O$  могут сказываться на контуре полосы  $O-H\cdots$  как в спектре комбинационного рассеяния, так и в инфракрасном спектре поглощения.

С целью пополнения количества экспериментальных данных, а также с целью выяснения роли флуктуационного эффекта в спектроскопическом проявлении водородной связи мы в настоящей работе исследовали структуру инфракрасной полосы поглощения  $O-H\cdots$  в области  $6500\text{ см}^{-1}$  (первая гармоника основной частоты валентного колебания  $O-H$ ) для ряда веществ с междумолекулярной водородной связью типа  $O-H\cdots O$  в различных фазовых состояниях (аморфное и кристаллическое) при температурах  $+20^\circ$  и  $-180^\circ$ .

Исследовались спирты: метиловый, этиловый, бутиловый, поливиниловый, глицерин, а также монокристалл резорцина, свекловичный сахар в модификации леденца и монокристалла, фенолформальдегидная смола и кристаллическая мочевина. В последнем соединении следовало ожидать водородную связь типа  $N-H\cdots O$ .

Съемка спектров производилась на построенном одним из нас <sup>(4)</sup> регистрирующем двухлучевом пятипризменном стеклянном монохроматоре большой дисперсии с применением предложенной ранее А. Н. Терениным и разработанной нами методики дифференциальных инфракрасных спектров поглощения <sup>(5)</sup>.

При получении спектрограмм веществ, находящихся при комнатной температуре, последние помещались в кварцевой кювете толщиной 1,4 мм на пути одного из пучков дифференциальной схемы; на пути другого пучка помещалась такая же пустая кювета. Выраженные монокристаллы сахара и резорцина отшлифовывались до нужной толщины и помещались в пучок в держателе без кюветы.

При низкотемпературных инфракрасных исследованиях чрезвычайно упростило эксперимент то обнаруженное нами обстоятельство, что жидкий воздух в слое толщиной в несколько сантиметров оказался прозрачным в области интересующего нас спектрального участка  $1,3-1,9\text{ }\mu$ , в котором расположены первые обертоны колебаний связей:  $O-H$ ,  $O-H\cdots$ ,  $N-H$  (в группах  $=NH$  и  $-NH_2$ ),  $C-H$  (в группах  $=CH_2$  и  $-CH_3$ ), а также  $C=O$  (второй обертоны). Кроме

того, спектр поглощения жидкого воздуха, состоящий, как было установлено, в области 0,9—2,0  $\mu$  из трех узких максимумов (0,920,

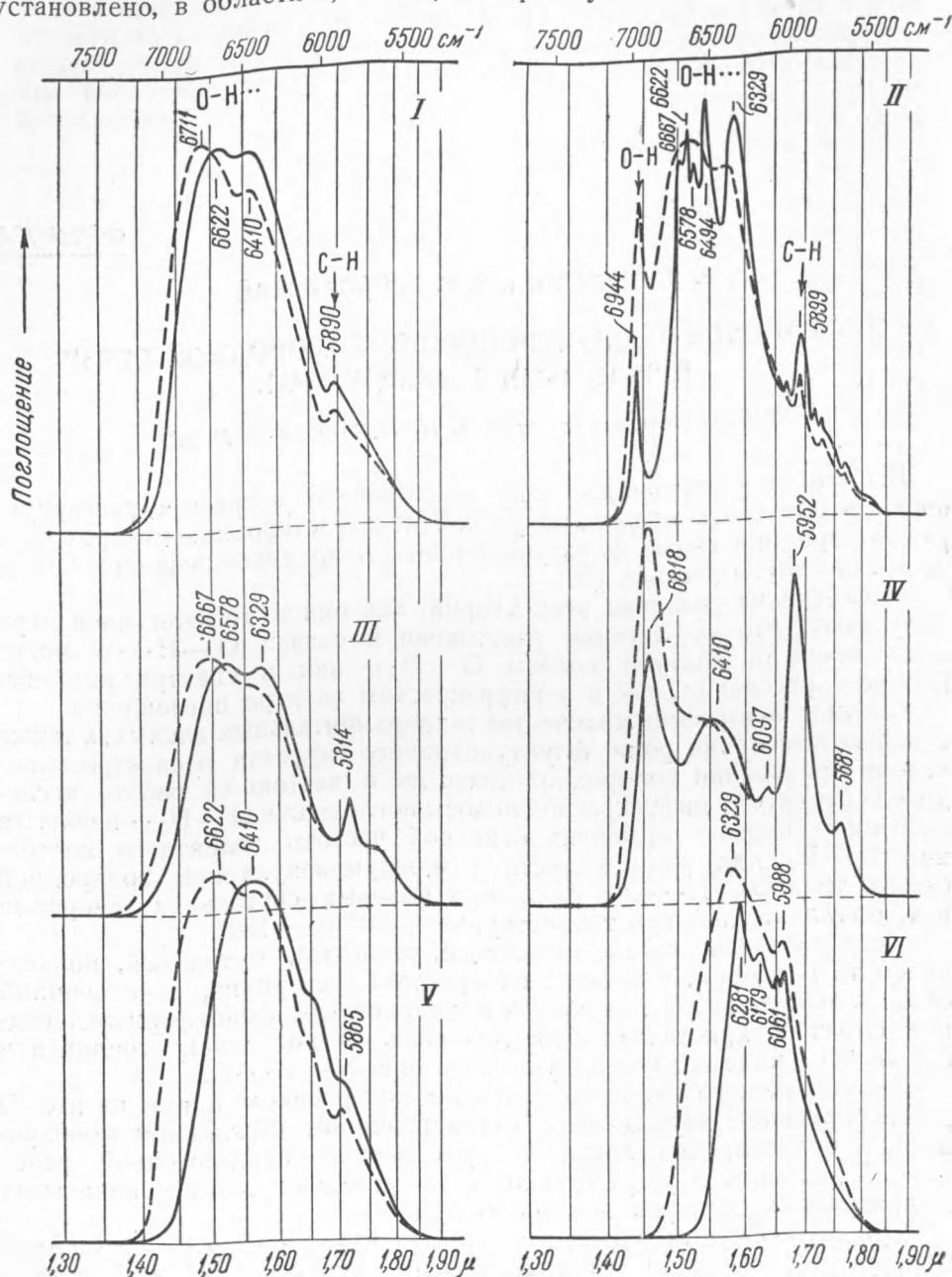


Рис. 1. Спектры поглощения при температуре  $+20^\circ$  (пунктирные кривые) и  $-180^\circ$  (сплошные кривые). I — сахар (леденец), II — сахар (кристалл), III — поливиниловый спирт, IV — фенолформальдегидная смола, V — глицерин, VI — резорцин

1,065, и 1,262  $\mu$ ), обусловленных, повидимому, электронными переходами в молекулах  $O_2$ , не маскирует и более высоких гармоник вышеуказанных связей и некоторых их комбинаций.

Вещество в кварцевой кювете (или вещество без кюветы) для получения его спектра при комнатной температуре опускалось в помещенный в одном из пучков прозрачный дьюаровский стакан, наполненный

профильтрованным через бумагу и вату жидким воздухом. Для компенсации некоторого рассеяния и собственного поглощения жидкого воздуха в другом пучке помещался такой же стакан с воздухом и производилась съемка спектра.

На рис. 1 представлены некоторые спектрограммы исследованных объектов, полученные при комнатной температуре и температуре жидкого воздуха.

Свекловичный сахар в кристаллическом состоянии при температуре  $+20^\circ$  имеет в спектре острую полосу  $1,44 \mu$  ( $6944 \text{ см}^{-1}$ ), характеризующую колебания невозмущенных гидроксильных групп, и две смещенные широкие полосы с центрами у  $1,51 \mu$  ( $6622 \text{ см}^{-1}$ ) и  $1,58 \mu$  ( $6329 \text{ см}^{-1}$ ), которые относятся к гидроксилам, включенным в водородную связь. Можно полагать, что полосы  $1,51$  и  $1,58 \mu$  принадлежат возмущенным гидроксилам, различно ориентированным в кристалле, поскольку интенсивность этих полос меняется в зависимости от направления плоскости поляризации <sup>(6)</sup>.

При температуре  $-180^\circ$  полосы  $1,51$  и  $1,58 \mu$  претерпевают значительные изменения: вместо двух широких максимумов появляется пять острых пиков  $1,50 \mu$  ( $6667 \text{ см}^{-1}$ ),  $1,51 \mu$  ( $6622 \text{ см}^{-1}$ ),  $1,52 \mu$  ( $6578 \text{ см}^{-1}$ ),  $1,54 \mu$  ( $6494 \text{ см}^{-1}$ ) и  $1,58 \mu$  ( $6329 \text{ см}^{-1}$ ).

Аналогичное явление при переходе к низким температурам наблюдается и в спектре монокристалла резорцина: здесь вместо двух максимумов поглощения с центрами  $1,58 \mu$  ( $6329 \text{ см}^{-1}$ ) и  $1,67 \mu$  ( $5988 \text{ см}^{-1}$ ) появляются четыре острые полосы:  $1,592 \mu$  ( $6281 \text{ см}^{-1}$ ),  $1,62 \mu$  ( $6179 \text{ см}^{-1}$ ),  $1,65 \mu$  ( $6061 \text{ см}^{-1}$ ) и  $1,67 \mu$  ( $5988 \text{ см}^{-1}$ ) \*.

В спектре кристаллической мочевины наблюдается при комнатной температуре три максимума ( $1,47 \mu$  —  $6802 \text{ см}^{-1}$ ;  $1,495 \mu$  —  $6677 \text{ см}^{-1}$  и  $1,534 \mu$  —  $6512 \text{ см}^{-1}$ ) и пять острых полос поглощения при температуре жидкого воздуха. Две из этих полос, принадлежащие аминок группам молекул, по положению совпадают с первыми двумя указанными полосами. Остальные три лежат у  $1,457 \mu$  ( $6863 \text{ см}^{-1}$ ),  $1,53 \mu$  ( $6536 \text{ см}^{-1}$ ) и  $1,55 \mu$  ( $6451 \text{ см}^{-1}$ ).

Подобный эффект наблюдался также в спектрах комбинационного рассеяния неорганических кристаллов с водородной связью и был объяснен с точки зрения флуктуационной теории <sup>(1)</sup>.

В инфракрасных спектрах исследованных нами аморфных веществ при переходе к низким температурам не обнаруживается тонкой структуры, как это имеет место для кристаллов. Здесь наблюдается смещение полосы  $\text{O} - \text{H} \cdots$  в сторону меньших частот и перераспределение интенсивностей компонент полосы. Смещение достигает больших значений ( $150 - 200 \text{ см}^{-1}$ ) для молекул жидких спиртов (метиловый, этиловый, бутиловый спирты и глицерин). Кроме того, для этих соединений имеет место сужение полосы, что находится в согласии с данными, полученными из спектров комбинационного рассеяния <sup>(7)</sup>.

Истолкование изменений, которые претерпевает спектр гидроксильных групп при переходе от кристаллического сахара к леденцу, было дано одним из нас ранее <sup>(8)</sup>. Полагалось, что расширение и смещение полосы  $\text{O} - \text{H} \cdots$  в сторону больших частот является следствием более беспорядочного расположения в нем молекул по сравнению с кристаллическим сахаром, что приводит к увеличению среднего расстояния между кислородами в связях  $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ .

Поскольку в леденце при комнатной температуре не имеет места перемещение молекул и беспорядочная структура фиксирована различными водородными связями, естественно было ожидать, что эта

\* Последний несмещенный максимум принадлежит группам  $\text{C} - \text{H}$  в молекуле резорцина. Отсутствие же поглощения в области  $1,45 \mu$  указывает на то, что все гидроксильные группы резорцина включены в водородную связь.

структура не изменится и при низкой температуре. Действительно, контур полосы  $O-H\cdots$  леденца не претерпевает больших изменений. Это подтверждается также неизменностью полосы связанных гидроксильных для поливинилового спирта и фенолформальдегидной смолы, беспорядочная структура которых также фиксирована различными водородными связями.

Заметим, что контур полосы поглощения  $O-H\cdots$ , исследованный для фенолформальдегидной смолы и поливинилового спирта в той же спектральной области (<sup>9</sup>), изменяется лишь при переходе к более высоким температурам. Это изменение наблюдается начиная с  $+50^\circ$ ,  $+60^\circ$ ; оно вызвано другой причиной, связанной с разрушением водородных связей и высвобождением свободных гидроксильных.

Отсутствие максимума поглощения в области  $1,45\mu$  в спектрах леденца сахара, резорцина, глицерина и спиртов указывает на то, что в этих соединениях гидроксильные в основном включены в водородную связь.

В фенолформальдегидной смоле существуют как свободные (острый максимум  $1,452\mu$  —  $6818\text{ см}^{-1}$ ), так и связанные (широкая полоса с центром у  $1,56\mu$  —  $6440\text{ см}^{-1}$ ) гидроксильные группы, подобно тому, как это имело место в монокристалле сахара.

Уменьшение интенсивности острых полос в спектрах поглощения фенолформальдегидной смолы и кристаллического сахара при переходе к низким температурам (от  $+20^\circ$  до  $-180^\circ$ ) не указывает на уменьшение числа свободных гидроксильных групп в этих соединениях. Наблюдаемое изменение связано с наложением коротковолновой части широкой полосы  $O-H\cdots$  на острый пик свободных гидроксильных; при понижении температуры широкая полоса, смещаясь, как обычно, в длинноволновую область спектра, в меньшей степени перекрывает острый пик и приводит к кажущемуся уменьшению его интенсивности.

Проведенная работа показала, что в зависимости от состояния вещества полосы поглощения  $O-H\cdots$  претерпевают различные изменения при переходе к низким температурам. Так, в случае жидких спиртов при низких температурах наблюдается значительное сужение полосы  $O-H\cdots$ . В кристаллах имеет место появление тонкой структуры. В твердых аморфных веществах (поливиниловый спирт, леденец сахара и фенолформальдегидная смола), имеющих беспорядочную фиксированную структуру, контур полосы практически не меняется при переходе к низким температурам. Полученные результаты позволяют считать, что в таких веществах, как поливиниловый спирт, фенол, формальдегидная смола и леденец сахара, уширение полосы  $O-H\cdots$  вызвано в основном вариацией расстояний между кислородами в связях  $O-H\cdots O$ .

Поступило

17 XII 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. С. Ландсберг и Ф. С. Барышанская, Изв. АН СССР, сер. физ., **10**, 509 (1946). <sup>2</sup> Б. И. Степанов, ЖФХ, **19**, 507 (1945); **20**, 407 (1946); М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и В. И. Степанов, Колебания молекул, **2**, гл. 26, 1949; ЖФХ, **24**, 1158 (1950). <sup>3</sup> М. И. Батуев, ЖФХ, **23**, 1399 (1949). <sup>4</sup> Н. Г. Ярославский, Вестн. ЛГУ, № 3, 55 (1950). <sup>5</sup> А. Н. Теренин и Н. Г. Ярославский, Acta Physicochim. URSS, **17**, 240 (1942). <sup>6</sup> J. W. Ellis and J. Bath, Journ. Chem. Phys., **6**, 221 (1938). <sup>7</sup> В. И. Малышев, ДАН, **20**, 533 (1938); **24**, 675 (1939). <sup>8</sup> В. Н. Никитин, ЖФХ, **23**, 775 (1949). <sup>9</sup> С. Н. Журков и Б. Я. Левин, Вестн. ЛГУ, № 3, 45 (1950).