

ФИЗИКА

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⁽¹⁾, предиссоциационной⁽²⁾ и частотно-модуляционной⁽³⁾.

Несмотря на различие этих теорий, все они в той или иной мере допускают, что флуктуации расстояний в связях О—Н...О могут сказываться на контуре полосы О—Н... 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 О—Н... в области 6500 см^{-1} (первая гармоника основной частоты валентного колебания О—Н) для ряда веществ с междомолекулярной водородной связью типа О—Н...О в различных фазовых состояниях (аморфное и кристаллическое) при температурах $+20^\circ$ и -180° .

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...O.

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

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. Выращенные 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 $1,3-1,9 \mu$, в котором расположены первые обертоны колебаний связей: O—H, O—H..., N—H (в группах =NH и —NH₂), C—H (в группах —CH₂ и —CH₃), а также C=O (второй обертон). Кроме

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

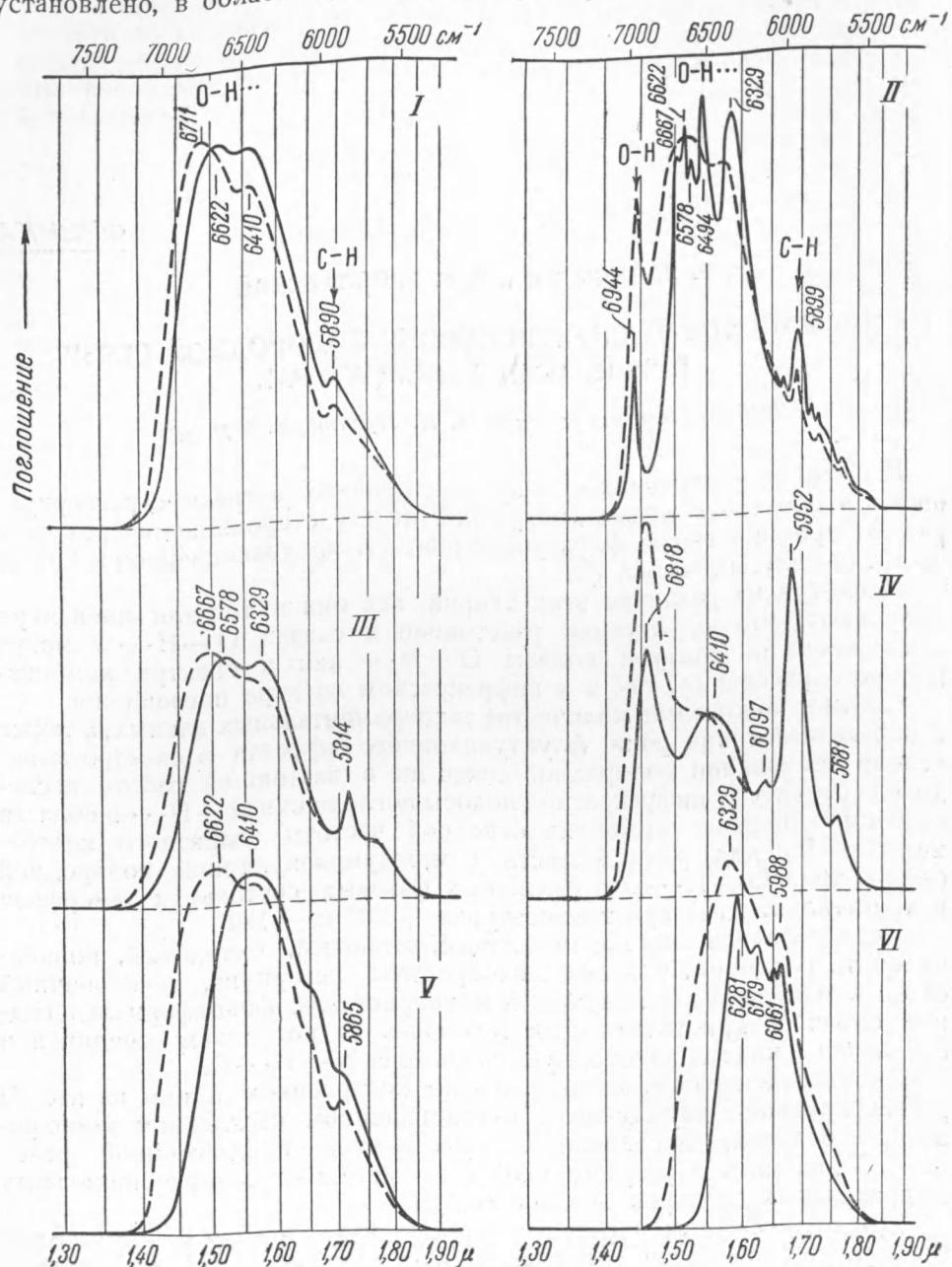


Рис. 1. Спектры поглощения при температуре $+20^\circ$ (пунктирные кривые) и -180° (сплошные кривые). I — сахар (леденец), II — сахар (кристалл), III — поливиниловый спирт, IV — фенолформальдегидная смола, V — глицерин, VI — резорцин

$1,065$, 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 см^{-1}), характеризующую колебания невозмущенных гидроксильных групп, и две смещенные широкие полосы с центрами у $1,51 \mu$ (6622 см^{-1}) и $1,58 \mu$ (6329 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 (6).

При температуре -180° полосы $1,51$ и $1,58 \mu$ претерпевают значительные изменения: вместо двух широких максимумов появляется пять острых пиков $1,50 \mu$ (6667 см^{-1}), $1,51 \mu$ (6622 см^{-1}), $1,52 \mu$ (6578 см^{-1}), $1,54 \mu$ (6494 см^{-1}) и $1,58 \mu$ (6329 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 см^{-1}) и $1,67 \mu$ (5988 см^{-1}) появляются четыре острые полосы: $1,592 \mu$ (6281 см^{-1}), $1,62 \mu$ (6179 см^{-1}), $1,65 \mu$ (6061 см^{-1}) и $1,67 \mu$ (5988 см^{-1})*.

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

Подобный эффект наблюдался также в спектрах комбинационного рассеяния неорганических кристаллов с водородной связью и был объяснен с точки зрения флюктуационной теории (1).

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 $O-H\cdots$ в сторону меньших частот и перераспределение интенсивностей компонент полосы. Смещение достигает больших значений ($150-200 \text{ см}^{-1}$) для молекул жидкых 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 (7).

Истолкование изменений, которые претерпевает спектр гидроксилов при переходе от кристаллического сахара к леденцу, было дано одним из нас ранее (8). Полагалось, что расширение и смещение полосы $O-H\cdots$ 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 $O-H\cdots O$.

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 $C-H$ в молекуле резорцина. Отсутствие же поглощения в области $1,45 \mu$ указывает на то, что все гидроксильные группы резорцина включены в водородную связь.

структуре не изменится и при низкой температуре. Действительно, контур полосы О—Н... леденца не претерпевает больших изменений. Это подтверждается также неизменностью полосы связанных гидроксилов для поливинилового спирта и фенолформальдегидной смолы, беспорядочная структура которых также фиксирована различными водородными связями.

Заметим, что контур полосы поглощения О—Н..., исследованный для фенолформальдегидной смолы и поливинилового спирта в той же спектральной области⁽⁹⁾, изменяется лишь при переходе к более высоким температурам. Это изменение наблюдается начиная с +50°, +60°; оно вызвано другой причиной, связанной с разрушением водородных связей и высвобождением свободных гидроксилов.

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

В фенолформальдегидной смоле существуют как свободные (острый максимум 1,452 μ — 6818 см⁻¹), так и связанные (широкая полоса с центром у 1,56 μ — 6440 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° до -180°) не указывает на уменьшение числа свободных гидроксильных групп в этих соединениях. Наблюданное изменение связано с наложением коротковолновой части широкой полосы О—Н... на острый пик свободных гидроксилов; 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 О—Н... претерпевают различные изменения при переходе к низким температурам. Так, в случае жидких спиртов при низких температурах наблюдается значительное сужение полосы О—Н... 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 О—Н... вызвано в основном вариацией расстояний между кислородами в связях О—Н...О.

Поступило
17 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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