

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. ЗЕЗЮЛИНСКИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ В БЛИЗКОЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ
СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ФЕНОЛА
В НЕКОТОРЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 1 X 1951)

Несмотря на то, что молекулярное взаимодействие инертных растворителей с фенолом и другими спиртами весьма эффективно может изучаться методом инфракрасных спектров поглощения, число работ в данной области совершенно недостаточно. Так, если с растворами фенола в четыреххлористом углероде исследования проведены как в основных частотах колебания валентной связи ОН, так и в области первого и второго обертонов (¹⁻⁴), то с растворами фенола в бензоле и бромбензоле имеется лишь одна работа Горди и Нильсена в области основных частот (⁵).

В результате проведенных исследований была установлена тождественность спектральной картины растворов фенола в перечисленных растворителях, которая указывает на то, что с уменьшением концентрации фенола происходит распад ассоциированных посредством водородной связи молекул фенола на единичные молекулы.

Таким образом, имеется экспериментально установленная точка зрения о том, что в инертных растворителях при достаточном разведении растворенное вещество находится в мономолекулярном состоянии.

В основу данной работы, проведенной в области 0,75—1,2 μ , положен наблюдавшийся нами экспериментальный факт, противоречащий работе Горди и Нильсена, который заключается в том, что при растворении фенола в бензоле и толуоле он ведет себя иначе, чем в таких растворителях, как четыреххлористый углерод, *n*-гексан и циклогексан.

Примененная нами методика исследования аналогична описанной ранее (³). Мы пользовались стеклянным спектрографом аутоколлимационного типа; фотографируемое изображение спектра, получаемое на флуоресцирующем экране электронно-оптического преобразователя, в последующем микрофотометрировалось на саморегистрирующем фотоэлектрическом микрофотометре.

В качестве растворителей использовались следующие органические вещества: бензол, толуол, хлорбензол, четыреххлористый углерод, *n*-гексан и циклогексан.

На рис. 1 представлено положение полосы поглощения валентной связи ОН фенола, растворенного в бензоле (1 и 2); для удобства сравнения приведено положение той же самой полосы поглощения у растворов фенола в четыреххлористом углероде (3). Из кривых следует, что в широком диапазоне концентрации фенола (от 5 до 0,125 М) по сути дела почти не происходит смещения и сужения полосы поглощения валентной связи ОН фенола.

Такое постоянство положения максимума и ширины полосы поглощения ОН фенола при многократном разведении раствора свидетельствует о сохранении

комплексов молекул фенола, ассоциированных посредством водородной связи.

Почти аналогичная спектральная картина наблюдается у растворов фенола в толуоле и бромбензоле; это означает, что и в этих растворителях, даже при малых концентрациях фенола, молекулы его остаются в ассоциированном состоянии.

Объяснение столь резкому различию в спектральном отображении одного и того же явления растворения фенола в бензоле и его производных, получаемого в области основных частот и второго обертона, следует искать, возможно, в большей чувствительности обертонов к возмущающему влиянию, оказываемому на молекулу.

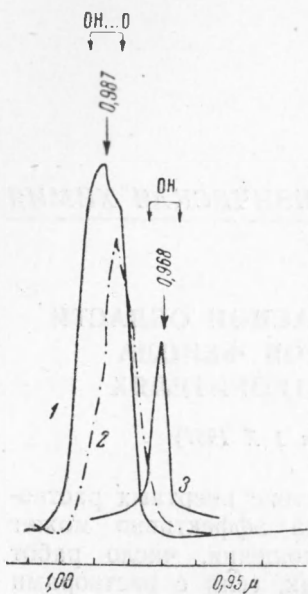


Рис. 1. Положение полосы поглощения ОН фенола при растворении в бензоле. 1—5,0 М раствор фенола в бензоле, $d = 7,5$ см; 2—1,125 М раствор фенола в бензоле, $d = 30$ см; 3—0,125 М раствор фенола в четыреххлористом углероде, $d = 30$ см

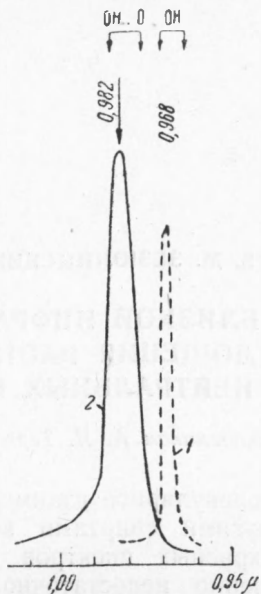


Рис. 2. Положение полосы поглощения ОН фенола при растворении его в четыреххлористом углероде. 1—5,0 М раствор фенола в четыреххлористом углероде, $d = 7,5$ см; 2—0,125 М раствор фенола в четыреххлористом углероде

Такое повышение чувствительности в области обертонов может иметь место вследствие более значительной амплитуды колебания взаимодействующих молекул. В отличие от бензола, с разбавлением фенола в четыреххлористом углероде наблюдается сужение полосы поглощения ОН фенола и перемещение ее максимума в сторону коротких волн (см. рис. 2).

К сожалению, вследствие малой растворимости фенола в *n*-гексане и циклогексане в них не удалось проследить такое же изменение полосы ОН, но, как показано на рис. 3, конечный результат во всех трех случаях одинаков. Положения максимума полосы поглощения ОН фенола в четыреххлористом углероде, *n*-гексане и циклогексане практически совпадают.

Последнее обстоятельство означает, что при растворении в таких нейтральных растворителях, как четыреххлористый углерод, *n*-гексан и циклогексан, молекулы фенола не испытывают никакого

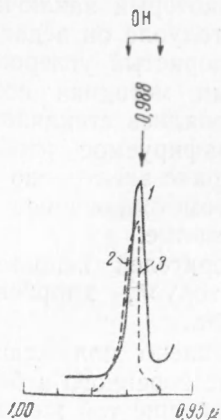


Рис. 3. Положение полосы поглощения ОН фенола в различных нейтральных растворителях. 1—0,125 М раствор фенола в четыреххлористом углероде, $d = 30$ см; 2—0,125 М раствор фенола в *n*-гексане, $d = 30$ см; 3—0,125 М раствор фенола в циклогексане, $d = 30$ см

специфического межмолекулярного воздействия со стороны молекулы растворителя.

В заключение приношу глубокую благодарность проф. Л. Ф. Верещагину, чья поддержка и постоянный интерес к работе дали возможность выполнить эти исследования.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
26 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Fox and A. Martine, *Nature*, **139**, 507 (1937). ² Н. Г. Ярославский, *ЖФХ*, **22**, 265 (1948). ³ В. М. Зезюлинский *ЖФХ*, **24**, 1448 (1950); **25**, 702 (1951). ⁴ H. Kempter u. P. Mecke, *Naturwiss.*, **27**, 587 (1939). ⁵ W. Gordy and A. Nilsen, *Journ. Chem. Phys.*, **6**, 12 (1938).