

Ш. Ш. РАСКИН и А. В. СЕЧКАРЕВ

О ПРОИСХОЖДЕНИИ НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВЕЩЕСТВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 16 VII 1952)

1. При исследовании спектра рассеяния кристалла бензойной кислоты была ранее нами обнаружена группа из 17 линий в области $2500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ (1)*. Такое большое число линий в этой области спектра, если мы не ошибаемся, наблюдалось впервые. Поэтому мы предприняли дальнейшее изучение этого явления, тем более, что в этой области обычно ожидают появления частот водородной связи.

С этой целью был исследован спектр комбинационного рассеяния жидкой бензойной кислоты при разных температурах. Между 2500 и 3300 см^{-1} в спектре жидкой бензойной кислоты мы наблюдали 9 линий, которые по своему положению и относительным интенсивностям соответствуют ярким линиям в спектре кристалла. С повышением температуры жидкости до точки кипения (250°) значения частот этих линий в пределах точности измерений (5 см^{-1}) остаются неизменными. Визуально не заметно и изменений в интенсивностях. Если даже и происходит некоторое небольшое перераспределение интенсивности, то оно, во всяком случае, несравненно меньше того, что наблюдается на тех же спектрограммах среди частот в области $1600\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ ($C=O$). Это приводит к предположению, что наблюдаемые нами 9 частот в спектре жидкой бензойной кислоты и соответствующие им частоты в спектре кристалла, повидимому, не связаны с ассоциацией молекул. Что касается остальных 8 линий, то либо они отсутствуют, либо они не были выявлены вследствие их малой интенсивности и появления сплошного фона, вызываемого длительными экспозициями при высоких температурах (несмотря на частую смену кювет с веществом во время съемки).

Для дальнейшего изучения природы линий в области $2500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ мы исследовали спектры некоторых производных бензойной кислоты: хлористого бензоила, бензальдегида, ацетофенона и бензойнометилового эфира. В молекулах этих веществ радикал OH замещен, соответственно, на Cl , H , CH_3 и OCH_3 .

В спектре каждого из этих соединений в области $2500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ мы также обнаружили многочисленную группу линий, а именно 21 линию в спектре бензойнометилового эфира, 17 линий в спектре бензальдегида, 12 линий в спектре ацетофенона и 11 в спектре хлори-

* Не исключена возможность, что, кроме этих 17 линий, имеются еще более слабые линии. Кроме того, было обнаружено не менее 10 частот в области выше 3300 см^{-1} , природу которых в настоящей работе мы не обсуждаем.

стого бензоила*. В литературе в спектрах этих веществ в указанной области отмечалось наличие не более 2—3 линий, совпадающих по частоте с наиболее интенсивными линиями, обнаруженными нами. Интересно отметить, что 8 линий ацетофенона в пределах точности измерений совпадают с соответствующими линиями бензойной кислоты. В спектрах других производных таких совпадающих линий меньше. Все эти данные наводят на мысль, что, быть может, линии в области $2500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, наблюдающиеся как в спектре бензойной кислоты, так и в спектрах ее производных, имеют общее происхождение.

После опубликования нами предварительных результатов⁽¹⁾ некоторыми авторами было высказано предположение, что найденная нами группа линий в спектре кристалла бензойной кислоты представляет собой специфическое проявление водородной связи⁽²⁾. В основе такой интерпретации лежали развитые этими авторами теоретические соображения⁽³⁾.

Выполненное исследование температурного поведения большинства линий в спектре бензойной кислоты, а также сам факт существования аналогичной группы линий в спектрах веществ, не имеющих водородной связи, показывает, что предположение этих авторов относительно явления в целом не оправдывается. При этом пока, конечно, нельзя исключить, что некоторые из самых слабых наблюдаемых нами линий в спектре кристалла бензойной кислоты и вызваны водородной связью.

Вопрос о природе линий в области $2500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ у этих веществ до конца еще не выяснен. Однако, если придерживаться распространенного мнения о том, что в эту область могут попасть только основные частоты ОН и СН, то при анализе указанной совокупности линий, помимо частот валентных колебаний СН, быть может, следует учитывать возможность провращения в этой области обертонов основных колебаний молекул. Справедливость такого предположения нами сейчас проверяется. Одновременно ведущиеся опыты позволяют выявить частоты гидроксильной группы в спектре бензойной кислоты.

II. Из остальных результатов настоящей работы остановимся только на частотах в области $150\text{--}250\text{ см}^{-1}$. Ранее указывалось⁽¹⁾, что в спектре жидкой бензойной кислоты при температуре 130° наблюдается диффузная полоса (возможно, триплетной структуры) с максимумом интенсивности при 180 см^{-1} . Положение максимума полосы смещается к 168 см^{-1} при нагревании жидкости до точки кипения (250°). Поскольку ее интенсивность мало зависит от температуры, нами было высказано предположение, что эта полоса не связана непосредственно с ассоциацией молекул. В спектре кристалла бензойной кислоты этой полосе соответствует линия 197 см^{-1} (помимо этой линии в спектре кристалла в области $140\text{--}197\text{ см}^{-1}$ наблюдаются еще 6 частот очень малой интенсивности, в отношении которых мы высказали предположение, что они, быть может, относятся к междумолекулярным колебаниям кристаллической решетки).

Изучение спектров хлористого бензоила, бензальдегида, ацетофенона и бензойнометилового эфира показало, что в спектре каждого из них в области $150\text{--}250\text{ см}^{-1}$ также имеются от 1 до 3 линий. Эти результаты находятся в соответствии с данными других авторов. В литературе имеются указания на наличие частот в этой области в спектрах и других производных бензойной кислоты в жидком состоянии и⁽⁴⁾. Поскольку большинство из этих соединений не имеет

* Следует, конечно, иметь в виду, что в спектрах бензойнометилового эфира, ацетофенона и бензальдегида в исследуемую область могут попасть частоты алифатических групп С—Н.

водородной связи, естественней всего предположить, что такие частоты вызваны внутримолекулярными колебаниями*.

Появление внутримолекулярных частот в низкой области спектра не раз отмечалось в литературе. В частности, в одной из работ Кольрауш (6), анализируя спектры различных монозамещенных бензола C_6H_5R , высказывает предположение, что три наиболее низких частоты в спектре каждого из них вызваны колебаниями заместителя R относительно бензольного кольца. Некоторые из этих частот попадают в область $150-250\text{ см}^{-1}$. Нами был произведен полуэмпирический расчет молекул этого типа соединений ($R = CH_3, NH_2, OH, F, SH, Cl, Br, J$).

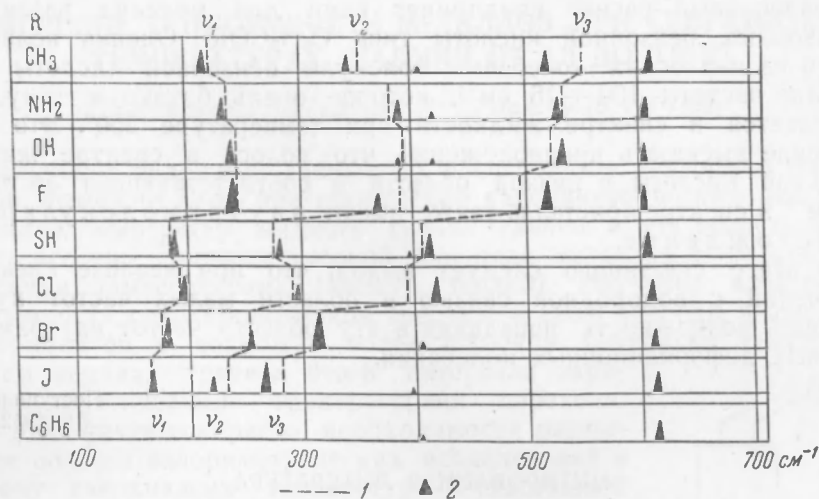


Рис. 1. 1 — вычисленная кривая, 2 — наблюдаемые частоты

В этом расчете мы могли не учитывать внутренних степеней свободы бензольного кольца, поскольку все собственные частоты бензола попадают в более высокую область спектра (7).

Для трех рассмотренных нами форм колебаний, двух деформационных и одного валентного, мы получили следующие частотные зависимости от массы заместителя m :

$$\nu_1^2 = \frac{k_1}{b^2} \left(\frac{c^2}{A} + \frac{m+M}{mM} \right), \quad \nu_2^2 = \frac{k_2}{b^2} \left(\frac{c^2}{B} + \frac{m+M}{mM} \right),$$

$$\nu_{\text{вал}}^2 = k_3 \frac{m+M}{mM},$$

где M — масса, A и B — моменты инерции бензольного кольца, b и c — геометрические параметры модели. Значения коэффициентов k_1 , k_2 и k_3 были определены из спектра одного произвольно выбранного вещества, и величины частот для всех остальных веществ были вычислены по приведенным формулам. Между наблюдающимися значениями частот и вычисленными величинами получилось совпадение в

* В работах некоторых авторов были высказаны другие предположения о природе этих частот. Например, Е. Ф. Гросс и В. И. Вальков (6) отнесли частоты в области 200 см^{-1} в спектрах веществ с водородной связью к «квази-характеристическим» колебаниям $O-H \dots O$. В спектре бензойной кислоты эти авторы с такими колебаниями связали частоту 197 см^{-1} . Уже один тот факт, что частоты в этой области наблюдаются в спектрах других веществ типа C_6H_5COR , но не имеющих водородной связи, показывает недостаточную обоснованность такой интерпретации. Этот наш вывод подтверждается изложенными ниже расчетами.

пределах 3% для неплоского колебания и в пределах 5% для колебаний, происходящих в плоскости бензольного кольца. Рис. 1 иллюстрирует эти результаты. Наиболее низкой частотой обладает неплоское колебание. Оно же дает и наиболее интенсивную линию в спектре. Интересно отметить, что частоты фенола ($R = OH$), имеющего, как известно, водородную связь, также укладываются в полученную нами зависимость*. Таким образом, можно считать установленным внутримолекулярный характер происхождения низких частот в спектрах монозамещенных бензола, включая и те, которые имеют водородную связь.

Аналогичный расчет предпринят нами для молекул различных производных бензойной кислоты типа C_6H_5COR . Оценка величины одного из неплоских колебаний молекулы бензойной кислоты дает значение частоты $160 \pm 15 \text{ см}^{-1}$, которое очень близко к тому, что наблюдается в спектре жидкости при температуре 250° . Это дает основание высказать предположение, что полоса в спектре жидкой бензойной кислоты в низкой области и соответствующая ей линия 197 см^{-1} в спектре кристалла также имеют внутримолекулярное происхождение.

Из всего сказанного следует вывод, что при анализе спектров соединений с водородной связью в области малых частот нужно учитывать возможность попадания в эту область частот внутримолекулярных деформационных колебаний.

Поступило
7 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Д. Полякова, Ш. Ш. Раскин и др., Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 419 (1950). ² М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, ЖФХ, 24, 1158 (1950). ³ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебание молекул, 2, М.—Л., 1949, стр. 256; М. И. Батуев, ЖФХ, 23, 1938 (1949). ⁴ E. Herz, L. Kahovec, K. W. F. Kohlrusch, M. Chemie 74, 253, 1943. ⁵ Е. Ф. Гросс, В. И. Вальков, ДАН, 67, 619 (1949); 68, 473, 1013 (1949). ⁶ K. W. F. Kohlrusch, Ramanspektren, Leipzig, 1943, стр. 364. ⁷ R. C. Lord, J. E. Ahlbery, D. H. Andrews, J. Chem. Phys., 5, 649 (1937).

* Это связано, повидимому, с тем, что значения коэффициентов k_1 , k_2 , k_3 на порядок величины выше, чем соответствующий квази-упругий коэффициент водородной связи. Вследствие этого водородная связь может лишь на несколько процентов изменить частоты внутримолекулярных колебаний, что находится в пределах принятой здесь точности вычислений.