

Ш. Ш. РАСКИН и А. В. СЕЧКАРЕВ

**ОБ ОДНОМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
АССОЦИИ МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ В РАЗНЫХ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЯХ**

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

При изучении спектра комбинационного рассеяния бензойной кислоты в кристаллическом состоянии и в жидкости при разных температурах нами было обнаружено изменение некоторых внутримолекулярных линий⁽¹⁾. Настоящая работа излагает результаты дальнейших исследований, принятых для выяснения природы этих изменений.

В спектре кристалла бензойной кислоты, например, наблюдается интенсивная линия 194 см^{-1} (ранее была показана⁽²⁾ ее принадлежность к внутримолекулярному колебанию). При плавлении вещества эта линия превращается в диффузную полосу триплетной структуры. При температуре 130° наиболее интенсивным является максимум около 190 см^{-1} ; при нагревании до 240° максимум интенсивности полосы смещается к 168 см^{-1} . Аналогичным образом частоты 420 и 812 см^{-1} в спектре расплава превращаются в диффузные дублеты (соответственно, 418 , 400 см^{-1} и 812 , 776 см^{-1}), причем нагревание жидкости до точки кипения приводит к относительному перераспределению интенсивностей среди компонент дублета. Сходное поведение обнаруживает также ряд линий в спектрах изученных в настоящей работе, фенилуксусной и гидрокориичной кислот. В табл. 1 приведены результаты этих исследований. Последняя строка таблицы иллюстрирует поведение частот карбонильной группы.

Изменение отдельных внутримолекулярных линий в спектрах монокарбонных кислот, вообще говоря, неоднократно отмечалось в литературе (например, в работах^(3, 5) и др.). Однако ни в одном случае вопрос о природе таких изменений не был выяснен. Как правило, наблюдавшиеся изменения касались одной, в редких случаях двух линий в спектре, причем оставалась неясной не только природа этих изменений, но и происхождение самой линии. Нередко авторы из одного только факта изменения частоты под действием температуры или растворителя делали необоснованное заключение о принадлежности такой частоты к внутримолекулярному спектру. Большинство же авторов либо ограничивалось одним только указанием на изменение той или иной частоты в спектре, либо высказывали единичные предположения, которые в дальнейшем не находили подтверждения.

Значительно больше данных в литературе имеется по изменениям частоты карбонильной группы. Во всех известных нам работах в основе объяснения таких изменений лежит предположение о существовании в жидких монокарбонных кислотах димерной ассоциации молекул, которая постепенно распадается при нагревании. Это предположение находится в определенной связи с результатами многочисленных физико-химических,

Таблица 1

Бензойная кислота			Фенилуксусная кислота			Гидрокориичная кислота	
кристалл	расплав		кристалл	расплав		расплав	
	130°	250°		80°	260°	40°	260°
линия: — — 194 (8)	полоса с макс.: 164 (1) 175 (1) 189 (8)	полоса с макс.: 168 (5) 175 (1) 190 (4)	линия: 283 (3)	диф. триплет: 242 (0) 258 (2) 268 (1)	полоска с макс.: 240 ± 10(2)	570 (00)* 603 (0)*	571 (0)* 603 (0)*
линия: — 420 (8)	диф. линия: 400 (0) 418 (5)	полоска с макс.: 405 (2) 418 (2)	линия: 480 (4)	диф. линия: 476 (1)	полоска: 470 ± 10	полоса: 800—840 с макс.: 810 (3) 835 (3)	диф. полоса: 800—840 с макс.: 807 (3) 836 (3)
			линия: — 568 (3)	диф. линии: 520 (1) 563 (0)	полоски: 515 ± 10 565 ± 10		
линия: — 812 (3)	диф. дублет: 776 (0) 812 (2)	полоска с макс.: 780 (2) 812 (1)	линия: — 903 (3)	диф. линия: — 897 (2)	диф. дублет: 883 (2) 895 (2)	диф. линия: 900 (2) 925 (2) 961 (1)	полоса: 890—970 с макс.: 900 (2) 930 (2) 960 (1)
			линия: 1228 (5) 1296 (0) 1314 (1) 1341 (5) 1368 (0)* 1407 (4) 1443 (2)	полоса: 1260—1314 с макс.: 1270 (2) 1290 (2) 1314 (0) полоса: 1405—1445 с макс.: 1417 (2) 1432 (2)	полоса: 1250—1320 полоса: 1385—1460	диф. линия: 1300 (0) 1333 (2) 1345 (2) 1388 (1) 1417 (3) 1445 (3)	полоса: 1290—1345 полоса с макс.: 1390 (1) 1420 (3) 1445 (3)
линия: 1637 — —	диф. линии: 1650 (3) 1692 (0) 1725 (1)	диф. линия: 1656 (2) 1695 (0) 1730 (2)	линия: 1655 — —	полоса с макс.: 1655 (3) 1690 (1) —	полоса с макс.: 1658 (0) 1690 (3) 1744 (3)	полоса с макс.: 1668	полоса с макс.: 1723

* О существовании линий, отмеченных звездочкой, в виду их крайне малой интенсивности нельзя говорить с достоверностью.

а также электронографических исследований по димерной ассоциации монокарбоновых кислот; однако подавляющее большинство этих работ, давая определенные доводы в пользу предположения димерной ассоциации в разведенных растворах и в парах, ничего не говорит об ассоциации в жидкой фазе. Обычно интерпретация изменений частот $C=O$ либо базируется на анализе температурных исследований, толкование которых, вообще говоря, неоднозначно, либо представляет собой лишь догадку автора. Кроме того, существуют отдельные исследования ⁽⁶⁾, в которых предложена интерпретация, отличная от принятой в большинстве работ. Поэтому, как нам кажется, на основании данных по частотам $C=O$ можно было бы сделать определенные заключения об ассоциации только в том случае, если бы эти заключения могли быть подтверждены и другими данными.

В одной из работ Вайссенберга ⁽⁷⁾ был произведен кристалло-химический анализ структур бензойной, фенилуксусной и гидрокоричной кислот (пространственная группа $C_{2h}^{25} z = 4$ ⁽⁸⁾). Автор допускает возможность существования в кристаллических решетках этих веществ ассоциации молекул в димерные комплексы. Вопрос о том, осуществляется ли такая ассоциация в действительности, не мог быть решен однозначно. В связи с этим представляют особый интерес спектроскопические исследования.

В этой работе, если мы не ошибаемся, впервые отмечены закономерные температурные изменения не у одной — двух линий, а сразу у ряда линий в спектрах исследованных веществ (см. табл. 1). Все эти частоты, в том числе и $C=O$, обнаруживают сходное поведение при переходе от кристаллического состояния к жидкому и при дальнейшем повышении температуры вещества. Поэтому есть все основания думать, что эти изменения обусловлены одной и той же причиной, а именно, ассоциацией.

Наблюдающиеся температурные изменения частот, как нам кажется, легко могут быть объяснены предположением о наличии в кристаллическом состоянии исследованных веществ полной димерной ассоциации молекул, которая в большей или меньшей степени сохраняется и при плавлении. В жидком состоянии при высокой температуре имеет место существование, наряду с димерами, также значительного процента мономерных молекул. Действительно, если допустить, что отмеченные выше частоты внутримолекулярных колебаний имеют несколько различные значения для неассоциированной молекулы и для димера, то становится понятным наблюдающееся при нагревании появления дублетной структуры у некоторых линий в спектре. Одна из компонент дублета относится к мономеру, другая — к димеру. Изменение условий равновесия между мономерами и димерами с повышением температуры ведет к наблюдающемуся перераспределению интенсивности между компонентами. В предельных случаях, когда остаются либо только одиночные молекулы, либо димеры, одна из компонент должна исчезать. Диффузность большинства таких линий в спектре жидкости, а также появление еще третьей компоненты в некоторых случаях (например, у линии 190 см^{-1} бензойной кислоты), может быть, свидетельствует о существовании в жидкой фазе, наряду с димерами и мономерами, также промежуточных форм ассоциации. Отметим также, что строгого параллелизма в поведении всех указанных в таблице линий не наблюдается, что вполне естественно.

Новым и важным аргументом в пользу высказанной точки зрения о природе изменений в спектрах исследованных веществ мог бы служить численный расчет, который позволил бы связать количественно величину наблюдающихся смещений линий при димеризации с константами водородной связи. Для случая бензойной кислоты такой расчет был проделан одним из нас. В настоящей работе приводятся только некоторые результаты вычислений.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что влиянию ассоциации подвержена частота $\sim 190\text{ см}^{-1}$ в спектре бензойной кислоты,

которая, как было указано, вызвана деформационным колебанием молекулы. Поэтому представляло интерес произвести численную оценку величин и других деформационных частот.

Анализ двух неплоских колебаний молекулы бензойной кислоты, соответствующих формам *a* и *b* (см. рис. 1), позволил отнести частоту в области 190 см^{-1} к колебанию *a* и частоту 400 см^{-1} — к колебанию *b*.

При расчете колебаний димера предполагалось, что внутримолекулярные деформационные квазиупругие коэффициенты имеют то же значение, что и в мономерной молекуле.

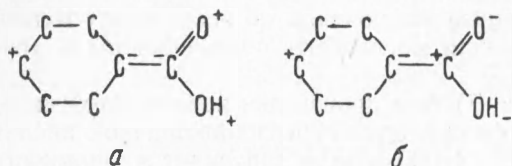


Рис. 1

Из расчета формы колебания *a*, для мономера мы получили значение частоты 165 см^{-1} и для димера — 205 см^{-1} . Для формы *b*, соответственно, 418 и 470 см^{-1} . Как видно из приведенных данных, эти значения находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Наблюдаемые линии, в соответствии с расчетами, испытывают некоторое повышение частоты при димеризации. По величине этого повышения представляется возможным уточнить принятые нами значения констант водородной связи и использовать их для расчета других форм колебаний димерного кольца.

Частоты в области $800\text{—}900\text{ см}^{-1}$ (см. табл. 1), пвидимому, относятся к C—C-связям; в области $1200\text{—}1450$ к C—O⁽¹⁰⁾. Таким образом, анализ экспериментальных данных, а также выполненные расчеты приводят к заключению, что частоты, которые испытывают изменение при переходе кристалл — жидкость, и при дальнейшем нагревании жидкости принадлежат к валентным и деформационным колебаниям группы COOH, осуществляющей ассоциацию.

Нам кажется, что систематическое изучение поведения внутримолекулярных, в частности, деформационных линий при изменении температуры и фазового состояния вещества дает метод спектроскопического исследования ассоциации монокарбоновых кислот в дополнении к существующим методам изучения частот C=O и O—H. Этот метод позволяет глубже подойти к вопросу об ассоциации молекул в кристаллической решетке (а также в жидком состоянии и в растворах) и обладает тем преимуществом, что его выводы могут быть проверены несложными расчетами колебаний механических систем.

Поступило
7 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Д. Полякова, Ш. Ш. Раскин и др., Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 419 (1950). ² Ш. Ш. Раскин, А. В. Сечкарев, ДАН, 86, № 2 (1952). ³ С. И. Лейтман, С. А. Ухолин, J. Chem. Phys., 2, 825 (1934). ⁴ В. D. Sakse-на, Proc. Ind. Ac. Sci., 12 A, 416 (1940). ⁵ К. S. Bai, Proc. Ind. Ac. Sci., 11 A, 212 (1940). ⁶ G. B. Sutherland, Trans. Farad. Soc., 36, 889 (1940). ⁷ K. Weissenberg, Zs. phys. Chem., 139 A, 529 (1928). ⁸ W. H. Bragg, J. Chem. Soc., 2767 (1922); A. L. Patterson, Phyl. Mag., 3, 1252 (1927). ⁹ I. O. Halford, J. Chem. Phys., 14, 395 (1946). ¹⁰ M. Davies, G. B. Sutherland, ibid., 6, 755 (1938).