

В. М. ЧУЛАНОВСКИЙ

## ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ГРУППЫ О—Н В ВОДЕ И НЕКОТОРЫХ ЕЕ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 30 VI 1953)

Колебательная спектроскопия становится все более эффективным средством для изучения взаимодействий, возникающих между молекулами вещества при его переходе из газообразного состояния в жидкое.

Исследованию колебательных спектров карбоновых кислот, спиртов и воды, содержащих группу гидроксила, посвящено большое число работ. Предполагается, что между молекулами этих веществ возникает связь по схеме  $O—H\cdots O$ . По поведению спектров при изменении температуры можно было сделать предположение о наличии в этом случае нескольких типов комплексов. Большая величина смещения полосы связанных молекул по сравнению с полосой свободных (в парах) служила указанием на прочность возникшей между их молекулами водородной связи.

При растворении спиртов и воды в веществах, содержащих кислород, не входящий в группу гидроксила (ацетон, эфиры и т. д.), наблюдаемая полоса также сильно смещается по отношению к полосе мономера. В настоящее время широко распространено убеждение, что эта полоса принадлежит смешанным комплексам, составленным из молекул растворенного вещества и растворителя, связанных также по схеме  $O—H\cdots O$  водородной связью.

Рассмотрение с этой точки зрения литературных данных и результатов измерения, выполненных в нашей лаборатории, наталкивается на серьезные трудности и требует более подробного изучения этого вопроса. На рис. 1 изображены кривые поглощения ( $k_\nu$ ) группы  $O—H$  метилового спирта и его растворов в ацетоне, диэтиловом эфире и  $CCl_4$ , полученные в нашей лаборатории М. Г. Батищевой. Как видно из рисунка, около  $3650\text{ см}^{-1}$  в спектре слабого раствора метилового спирта в  $CCl_4$  видна очень интенсивная полоса молекул спирта, не связанных водородной связью. Для краткости будем ее называть мономерной.

Около  $3530\text{ см}^{-1}$ , примерно в одном и том же месте спектра, находятся максимумы поглощения группы  $O—H$  растворов метилового спирта в ацетоне или в диэтиловом эфире. Величина смещения относительно полосы мономера составляет около  $100\text{ см}^{-1}$ , т. е. очень велика и свидетельствует о большой прочности межмолекулярной связи. С другой стороны это смещение почти одинаково для обоих растворителей, несмотря на очень большое различие в величине дипольного момента обеих молекул и в характере внутримолекулярной связи кислорода в обоих случаях. Почти столь же велико смещение и при растворении метилового спирта в  $CCl_4$ , что с указанной точки зрения вообще не может рассматриваться.

Многу были заново получены кривые поглощения группы  $O—H$  чистой воды и ее растворов в указанных выше растворителях. С ацетоном вода смешивается в любой пропорции. В диэтиловом эфире ее растворимость измеряется процентами. В  $CCl_4$  она почти не растворяется. В этих усло-

виях трудно ожидать образования смешанных комплексов одинаковой прочности. Между тем спектральная картина в этом случае по существу такая же, как и в растворах спиртов или карбоновых кислот (см. рис. 2). Полоса чистой воды имеет явно сложное строение. В ней отчетливо видны максимумы поглощения около 3280, 3420, 3560 и 3490  $\text{см}^{-1}$ . Очень невелик, но уверенно наблюдается провал интенсивности около 3220  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующий о полосе с максимумом при 3200  $\text{см}^{-1}$ . В этом месте спектра (3216  $\text{см}^{-1}$ ) Сутерланд наблюдал полосу в воде при 0° (1) в спектре комбинационного рассеяния. Распределение интенсивности в области 3450—3550  $\text{см}^{-1}$  (перелом кривой) с несомненностью указывает на присутствие и в этом месте сильно замаскированной полосы с макси-

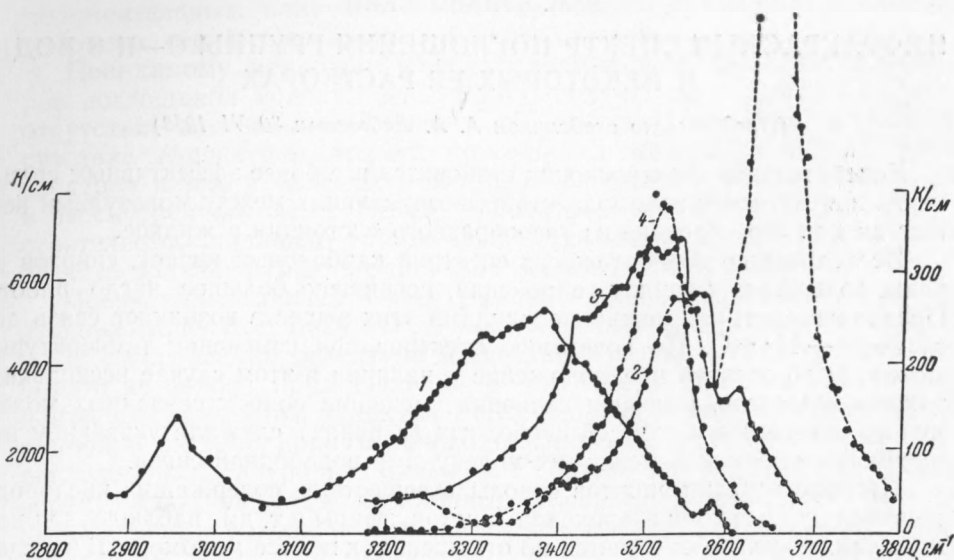


Рис 1. Спектр группы О—Н метилового спирта и его растворов. 1—чистый метиловый спирт,  $d = 4\mu$ ; 2—0,1% раствор метилового спирта в  $\text{CCl}_4$ ,  $d = 40\mu$ ; 3—5% раствор метилового спирта в ацетоне,  $d = 57\mu$ ; 4—2% раствор метилового спирта в диэтиловом эфире,  $d = 57\mu$

мумом около 3520—3530  $\text{см}^{-1}$ . На том же месте наблюдается также мало отчетливая полоса в некоторых спиртах. Для слабых растворов воды известны две полосы: около 3610—3620  $\text{см}^{-1}$  и 3700—3710  $\text{см}^{-1}$ , которые относят к молекулам, не связанным водородной связью. В парах им соответствуют полосы 3650  $\text{см}^{-1}$  (наблюдается только в комбинационном рассеянии света) и 3750  $\text{см}^{-1}$ , известная только по инфракрасному спектру поглощения. Следы полосы 3610  $\text{см}^{-1}$  заметны и на нашей кривой жидкой воды.

Как видно из рис. 2, спектры поглощения жидкой воды в ацетоне, диэтиловом эфире,  $\text{CCl}_4$  и спектр самой воды, несмотря на свою сложность, обнаруживают большое сходство.

Главные максимумы поглощения всех растворов имеют одинаковые волновые числа: 3525—3530  $\text{см}^{-1}$  и 3560  $\text{см}^{-1}$ . Их расхождение в разных растворителях не превышает нескольких  $\text{см}^{-1}$ . Это те же максимумы, которые имеются и в самой воде. Кроме этих максимумов в растворах воды наблюдались другие со значительно меньшей интенсивностью: в растворе в ацетоне максимум около 3280  $\text{см}^{-1}$ , а в  $\text{CCl}_4$  с убывающей интенсивностью максимумы 3420 и 3280  $\text{см}^{-1}$ . Интенсивность максимумов в рассмотренных растворителях несколько изменяется, но их положение сохраняется достаточно точно. С различной интенсивностью в разных случаях наблюдаются и обе мономерные полосы.

Из сказанного с несомненностью следует, что во всех этих случаях мы имеем дело не со смешанными комплексами, а с сохранившимися в растворе комплексами самой воды. Роль растворителя сводится главным образом к тому, что из различных видов комплексов в них сохраняются лишь некоторые и притом в различной степени.

Этот вывод согласуется с результатами В. И. Данилова, показавшего с помощью метода рентгеноструктурного анализа, что в растворе воды в ацетоне должны сохраняться комплексы и воды и ацетона порознь (3).

В 1941 г. Горди (2), исходящий из предположения об образовании смешанных комплексов в кислород- и азотсодержащих растворителях, показал, что по величине смещения полосы  $O-H$  при растворении тяжелой воды в разных растворителях их можно разбить на три группы, для каждой из которых характерны следующие волновые числа: 2624, 2515 и 2452  $cm^{-1}$ . Так как электрические и геометрические свойства молекул тяже-

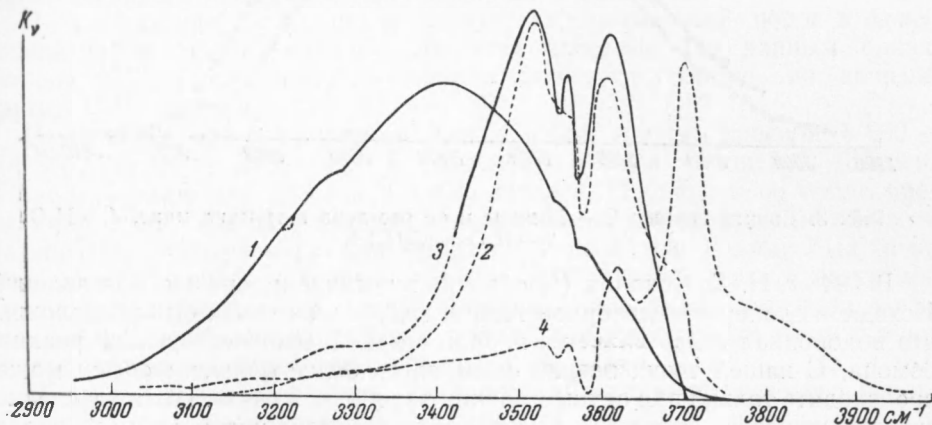


Рис. 2. Спектр  $O-H$  воды и ее раствор. 1 —  $H_2O$ ; 2 —  $H_2O$  в  $(C_2H_5)_2O$ ; 3 —  $H_2O$  в  $(CH_3)_2CO$ ; 4 —  $H_2O$  в  $CCl_4$

лой и простой воды очень похожи, то можно вычислить каким должно быть положение этих максимумов в простой воде. Простой пересчет дает 3525, 3379 и 3293  $cm^{-1}$ , т. е. опять максимумы, близкие к максимумам самой воды.

Этот вывод был нами подтвержден непосредственно на растворе воды в триэтиламинe.

Из рис. 3 видно, что главные максимумы поглощения раствора близки к максимумам воды при 3425, 3280 и 3200  $cm^{-1}$ . Таким образом, избирательность растворителя, в смысле сохранения лишь определенного вида комплексов воды, в данном случае проявилась иначе, чем например в ацетоне. Разумеется, описанные опыты ничего не говорят о прочности возможной связи между молекулами растворенного вещества и растворителя в рассмотренных случаях. Для дальнейшего существенно лишь установить, что связь между молекулами воды значительно прочнее, чем между молекулами воды и растворителя, так как водные комплексы сохраняются даже при значительном разведении ( $c < 1\%$ ).

Из сказанного следует, что формулой  $O-H \cdots O$  описываются два совершенно различные типа связи и что для доказанного типа особенно прочной связи, когда группа  $X-H$  (например  $O-H$ ) имеется в обоих случаях, необходимо иное описание, учитывающее это обстоятельство.

О возможности возникновения прочной связи между молекулами, содержащими атомы водорода, можно судить и по явлению обмена этими атомами, которое нетрудно осуществить, пользуясь мечеными атомами. Такой обмен возникает лишь в определенных случаях.

Так, он происходит в группах  $O-H$  и  $O-D$  простого и дейтеризован-

ного спирта. Но он не возникает между группами  $O—D$  и  $C—H$  тех же спиртов. Значит в определенных случаях между группами  $O—H$  обеих молекул возникает столь сильное взаимодействие, что при их разрыве имеется достаточно большая вероятность ухода молекулы с чужим атомом водорода. Естественно, что при таком сильном взаимодействии будет особенно велико и смещение полосы  $O—H$  связанных молекул. А это как раз и наблюдается в случае водородной связи.

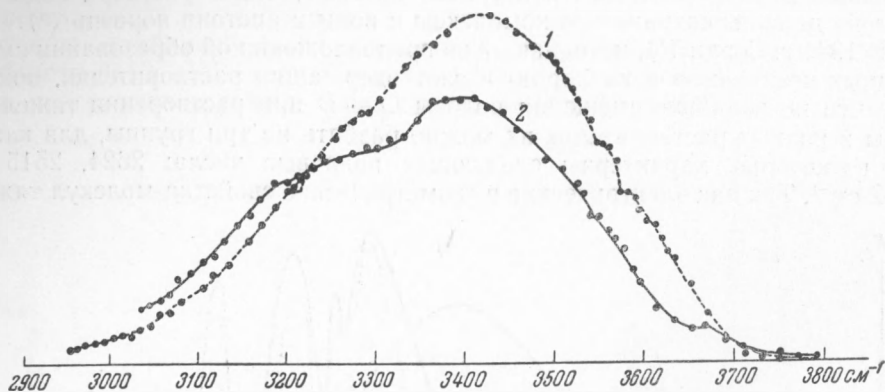


Рис. 3. Спектр группы  $O—H$  воды и ее раствора в триэтиламинe. 1 —  $H_2O$ ; 2 —  $H_2O$  в  $(C_2H_5)_3N$

В 1948 г. Н. Д. Соколов<sup>(4)</sup> обратил внимание на связь обоих явлений. Исходя из доноро-акцепторной теории водородной связи он предположил, что водородная связь является первой стадией, предшествующей реакции обмена. С нашей точки зрения связь здесь более близкая; обмен может происходить только при осуществлении водородной связи. Поэтому следует считать, что связь группы  $O—H$  одной молекулы с кислородом, не входящим в группу гидроксила другой молекулы, не является водородной. Ей не должно сопутствовать столь большое смещение полосы (сотни  $cm^{-1}$ ), как в случае водородной связи. Не должно быть в этом случае и обмена атомом водорода. Это утверждение находится в полном согласии с результатами работы И. П. Грагеров и Г. П. Миклухина<sup>(5)</sup>.

Указанные в настоящей статье условия для образования водородной связи (наличие группы  $X—H$  в обеих молекулах) требуют серьезного пересмотра схем водородной связи, в частности в димерах карбоновых кислот, да и самих основ теории этой связи.

В недавно опубликованной статье С. Н. Андреева и Т. Г. Баличевой дается несколько иное распределение интенсивности в той же полосе воды<sup>(6)</sup>. При повторении ряда максимумов, указанных и нами, оно обнаруживает большой провал интенсивности около  $3400\ cm^{-1}$ , которого нет в наших кривых. Причина этого отличия не может заключаться в большей разрешающей силе, которая была использована авторами. Для обнаружения провала разрешающей силы использованной нами призмы из  $LiF$  более чем достаточно. Скорее ее следует искать в различной подготовке воды для съемки спектра.

Указанная разница не может иметь значения для сделанных нами выводов.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
23 VI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. B. V. M. Sutherland, Proc. Roy. Soc., London, 141, 535 (1933).  
<sup>2</sup> W. Gordy, J. Chem. Phys., 9, 217 (1941). <sup>3</sup> В. И. Данилов, А. М. Зубко, А. Т. Данилова, ЖЭТФ, 19, 242 (1949). <sup>4</sup> Н. Д. Соколов, ДАН, 60, 825 (1948). <sup>5</sup> И. П. Грагеров, Г. П. Миклухин, ДАН, 62, 79 (1948).  
<sup>6</sup> С. Н. Андреев, Т. Г. Баличева, ДАН, 90, 149 (1953).