Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. В. ПЕРШИНА и Ш. Ш. РАСКИН

О СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СИСТЕМ СЕРНАЯ КИСЛОТА—ФЕНОЛ И СЕРНАЯ КИСЛОТА—ПАРА-КРЕЗОЛ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 VII 1954)

Исследование спектров междумолекулярных соединений представляет интерес для теории каталитических явлений (1). В настоящее время известно большое число молекулярных соединений. Однако получение спектров комбинационного рассеяния многих из них невозможно или представляет большие трудности ввиду окрашивания образующихся соединений, сильной их флуоресценции и разложения под действием света. В настоящей работе изложены результаты исследования спектров систем: серная кислота + фенол и серная кислота + + *п*-крезол. Из литературы известно, что серная кислота является катализатором в некоторых химических реакциях.

Серная кислота образует с фенолом молекулярное соединение состава $H_2SO_4 \cdot 2C_6H_5OH$ (т. пл. 15,5°) (2), что соответствует концентрации фенола 66 вес. %. При приготовлении соединения было обнаружено, что свежеприготовленные образцы по своим свойствам отличаются от старых. Свежие образцы неоднородны (свили), тогда как старые образцы гораздо более однородны и обладают большой вязкостью.

Нами изучались спектры комбинационного рассеяния как свежих, так и старых образцов соединения при двух температурах: комнатной и 60°. Интенсивность спектров свежих образцов, повидимому, мало отличается от интенсивности спектров компонентов соединения (учитывая различия в концентрации); с течением времени, однако, наблюдается резкое падение интенсивности спектра.

Частоты полученных нами спектров комбинационного рассеяния помещены в табл. 1. В спектре соединения $H_2SO_4 \cdot 2C_6H_5OH$ по сравнению со спектрами серной кислоты и фенола наблюдается: появление новой линии с частотой 331 $см^{-1}$, заметное смещение ряда линий фенола (638, 835 $см^{-1}$), а также резкое ослабление интенсивных (например, 530, 812, 1170 $см^{-1}$) и усиление некоторых слабых (707, 835 $см^{-1}$) линий фенола. Не обнаружено (в пределах ошибок опыта) смещения частот серной кислоты и CH-групп фенола. При температуре 60° происходило настолько сильное ослабление всего спектра, что было трудно промерить частоты.

Для системы серная кислота + *п*-крезол показано существование двух соединений (2): $H_2SO_4 \cdot 2C_7H_7OH$ (т. пл. 11°, концентрация *п*-крезола 66,6 вес. %) и $2H_2SO_4 \cdot C_7H_7OH$ (т. пл. 93,5°, концентрация *п*-крезола 40 вес. %). В спектре системы $H_2SO_4 \cdot 2C_7H_7OH$, как видно из табл. 2, исчезает ряд линий чистого *п*-крезола, но не наблюдается смещения частот или появления новых линий.

Гораздо более резкие изменения видны в спектре соединения $2H_2SO_4 \cdot C_7H_7OH$, исследованного нами в переохлажденном состоянии а именно: 1) появление новых линий (132, 357, 884 и 1085 $см^{-1}$); 2) небольшое смещение ряда частот *п*-крезола и серной кислоты;

Таблица 1

Фенол (жидкость)	Серная кислота	Молекулярное соединение $H_2SO_4 \cdot 2C_6H_5OH$		Фенол (жидкость)	Серная кислота	Молекулярное соединение $H_2SO_4 \cdot 2C_6H_5OH$	
174 (½)		—	—	995 (1)		996 (½)	C_6H_5OH
216 (½)		—	—	1000 (8)		—	—
243 (3½)		233 (2)	C_6H_5OH	1022 (5)		—	—
285 (½)		—	—		1043 (3)	1040 (3)	H_2SO_4
—		331 (2)	Новая частота	1070 (2)		—	
					1133 (2)	1133 (5)	H_2SO_4
414 (½)	414 (3)	410 (3)	H_2SO_4	1159 (3)		—	—
476 (½)		—	—	1170 (3½)		—	—
508 (½)		—	—	1188 (½)		—	—
530 (3)		—	—	1225 (½)		—	—
558 (½)	567 (4)	565 (2)	H_2SO_4	1251 (2½)		—	—
614 (3)		638 (1½)	C_6H_5OH	1261 (1½)		—	—
690 (½)		697 (½)	C_6H_5OH	1384 (½)		—	—
710 (½)		707 (1)	C_6H_5OH	1471 (1)		—	—
756 (2)		—	—	1499 (1½)		1506 (1)	C_6H_5OH
812 (5)		—	—	1542 (½)		—	—
826 (3)		835 (5)	C_6H_5OH	1594 (4)		1592 (4)	C_6H_5OH
888 (½)		—	—	1600 (3½)		—	—
898 (½)		—	—	3060 (2)		3069 (1)	C_6H_5OH
	909 (5)	908 (3½)	H_2SO_4				

Таблица 2

n-Крезол (жидкость)	H_2SO_4	Молекулярные соединения серной кислоты с *n*-крезолом			Примечания
		$H_2SO_4 \cdot 2C_7H_7OH$	$2H_2SO_4 \cdot C_7H_7OH$		
			I*	II**	
—		—	132 (2)	138 (3)	Новая частота
276 (2)		280 (2)	277 (2)	271 (1)	C_7H_7OH
340 (4)		338 (3)	333 (3)	—	C_7H_7OH
—		—	357 (3)	357 (3)	Новая частота
	414 (3)	—	412 (½)	410 (½)	H_2SO_4
468 (4)		468 (3)	468 (5)	469 (4)	C_7H_7OH
507 (1)		—	—	—	
	567 (4)	—	579 (1)	—	H_2SO_4
651 (3)		651 (3)	648 (3)	652 (½)	C_7H_7OH
695 (1)		698 (1)	695 (3)	701 (4)	C_7H_7OH
739 (1)		—	—	—	—
821 (2)		821 (1)	815 (1)	—	C_7H_7OH
841 (4)		840 (4)	840 (4)	841 (½)	C_7H_7OH
			884 (5)	887 (4)	Новая частота
	909 (5)	—	912 (½)	912 (½)	H_2SO_4
1019 (½)		—	1029 (3)	1029 (4)	C_7H_7OH
	1043 (3)	—	1043 (½)	—	H_2SO_4
—		—	1085 (½)	1085 (½)	Новая частота
	1133 (2)	—	1139 (½)	1144 (½)	H_2SO_4(смещенная)
1212 (4)		1212 (3)	1219 (4)	1224 (5)	C_7H_7OH
1260 (3)		—	—	—	—
1296 (1)		—	1296 (3)	1296 (3)	C_7H_7OH
1313 (½)		1314 (½)	—	—	C_7H_7OH
1377 (3)		1378 (3)	1382 (4)	1382 (3)	C_7H_7OH
1446 (½)		—	1438 (1)	—	C_7H_7OH
1602 (3)		1612 (3)	1606 (1)	1612 (5)	C_7H_7OH
—		—	—	—	—
2918 (½)		2926 (½)	2926 (½)	2926 (½)	C_7H_7OH
—		—	—	—	—
3063 (½)		3060 (1)	3063 (½)	3066 (½)	C_7H_7OH

* Снимок сделан сразу после приготовления соединения.
** Снимок сделан через 6—7 час. после приготовления соединения.

3) перераспределение интенсивности; 4) исчезновение некоторых линий *п*-крезола.

Таким образом, в спектрах исследованных нами молекулярных соединений имеются характерные особенности, из которых мы в первую очередь отметим появление новых линий.

Появление новых линий в спектрах молекулярных соединений отмечалось многими авторами ([3–7]), однако до сих пор не существует общепринятого объяснения этого явления. Нам кажется, что результаты наших опытов с *п*-крезолом дают возможность сделать заключение о происхождении новых частот, по крайней мере в случае исследованных нами объектов.

Действительно, у соединения $2H_2SO_4 \cdot C_7H_7OH$ с течением времени происходит ослабление интенсивности линии 841 $см^{-1}$ *п*-крезола и увеличение интенсивности новой линии 887 $см^{-1}$. То же самое наблюдается и у линий 335 и 357 $см^{-1}$, причем линия 335 $см^{-1}$ *п*-крезола в спектре «старого» образца соединения вообще исчезает, но зато увеличивается интенсивность новой линии. Можно думать, что эти изменения, вероятно, связаны с постепенным увеличением концентрации образующегося молекулярного соединения, благодаря чему и происходят указанные изменения интенсивности. Но эти изменения имеют место только у двух линий *п*-крезола, где по соседству появляются новые линии соединения. Поэтому естественно предположить, что как эти, так и другие новые линии соединения являются смещенными линиями *п*-крезола.

В спектре соединения имеются некоторые линии, которые явно являются смещенными линиями компонент. Это заключение легко сделать в тех случаях, когда смещение мало. В случае же, когда смещение велико, трудно «новую» линию сопоставить с соответствующей линией компоненты. Однако, как мы видели выше, наши экспериментальные данные дают в этом случае, как нам представляется, прямое указание, какие линии соединения и компонент следует сопоставлять.

Однако пока нельзя исключить и другое объяснение наблюдаемых эффектов. Поскольку в спектрах соединений для линий фенола и *п*-крезола характерно перераспределение их интенсивностей, то встает вопрос, не являются ли в некоторых случаях новые линии соединения очень слабыми линиями компонент, интенсивность которых в спектре соединения резко возросла. С этой точки зрения частоту 1029 $см^{-1}$ (4) соединения $2H_2SO_4 \cdot C_7H_7OH$ можно считать несколько смещенной частотой 1019 $см^{-1}$ ($^1/_2$) *п*-крезола.

Следует отметить, что среди новых линий имеются линии малых частот, а именно: 123 и 357 $см^{-1}$ (в случае *п*-крезола) и 331 $см^{-1}$ (в случае фенола).

Можно думать, что некоторые из этих частот относятся к колебаниям комплекса, т. е. характеризуют взаимодействие между компонентами соединения. Если это так, то эти данные представляют интерес для суждения о взаимодействии в промежуточных комплексах при гомогенном катализе.

В заключение авторы выражают глубокую признательность акад. А. Н. Теренину за постоянный интерес к этой работе.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
15 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Теренин, Вестн. ЛГУ, № 11, сер. мат., физ., хим., в. 4, 143 (1953). [2] J. Kendall, C. Carpenter, J. Am. Chem. Soc., **34**, 2498 (1914). [3] G. Briegleb, W. Lauppe, Zs. phys. Chem., **28**, 154 (1935). [4] М. В. Волькенштейн, Я. К. Сыркин, Nature, **139**, 288 (1937). [5] М. С. Ашкинази, П. В. Курносова, ЖФХ, **11**, 6, 844 (1938). [6] H. Taufen, M. Murray, F. Clevelend, J, Am. Chem. Soc., **63**, 350 (1941). [7] B. Rubin, H. Sisler, H. Shechter, ibid., **74**, 877 (1952).