Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 3

ФИЗИКА

В. М. ЧУЛАНОВСКИЙ

СМЕЩЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГРУППЫ C = O АЦЕТОНА В РАСТВОРАХ*

(Представлено академиком А. Н. Терениным 25 X 1954)

Прочность связи между соседними молекулами можно характеризовать смещением колебательной полосы той группы, в которую входит атом, подвергающийся внешнему воздействию.

Колебания реальных молекул достаточно хорошо описываются при помощи модели ангармонического вибратора. Их воздействие друг на друга в жидкости носит локальный характер и относится, главным образом, к взаимодействию двух групп соседних молекул. Об этом можно судить по различной величине относительного смещения частоты различных колебаний тех же молекул в растворе. Поэтому для описания их взаимодействия можно пользоваться наиболее простой и общей формулой Френкеля ([1]), выведенной им для случая воздействия постоянного внешнего поля F на колебания ангармонического вибратора (f — силовая постоянная, g — коэффициент ангармоничности):

$$-\frac{\Delta\nu}{\nu}=\frac{geF}{f^2}.$$

В этом случае воздействие внешнего поля на колебания всегда ведет к смещению полосы в сторону меньших ν.

Соответственно исключительно большой прочности межмолекулярной связи при образовании водородного мостика и смещение полосы XH в этом случае достигает особенно большой величины.

На примере растворов воды автором было показано ([2]), что сильное смещение полосы в ее растворах следует относить не к смешанным ассоциациям (вода — растворитель), а к нераспавшимся ассоциациям самой воды в окружении растворителя. Как и в чистой воде, межмолекулярная связь в этом случае должна описываться схемой (OH)...(OH). В этой работе было высказано также предположение, что связь типа (OH)...(OCR) отличается от нее по прочности и, быть может, по своей природе. В общепринятом рассмотрении оба случая не различаются и описываются одной и той же схемой O—H...O.

В настоящей работе изучается влияние различных растворителей, в частности содержащих группу OH, на колебание группы C = O ацетона** с целью выяснить, не является ли смещение колебания $\nu_{C=O}$ в случае (OH)...(OCR) в той же мере исключительно большим, как это имеет место при воздействии на ν_0 группы гидроксила соседней молекулы.

Исследование выполнено на инфракрасном спектрофотометре НИФИ ЛГУ с эшеллетом (200 штрихов на 1 мм), построенном по зада-

* Предварительная часть этой работы была выполнена автором совместно с Ким Дён Доком.

** В других кетонах дело обстоит примерно так же.

ниям автора. Этот прибор позволяет работать в области около 1700 $см^{-1}$ со спектральной шириной щели около 1,4 $см^{-1}$. В этих условиях контур полосы C = O может быть измерен с большой точностью. Ввиду симметричности полос около вершины (см. рис. 1) их положение определялось в пределах 1 $см^{-1}$. В качестве нормалей служили линии паров воды, находящихся в воздухе.

На рис. 1 по оси ординат в случае растворов нанесена оптическая плотность, отнесенная к 1 см толщины слоя растворенного вещества. Для чистого ацетона масштаб по ординате условен, так как ввиду очень малой толщины слоя (раздавленная капля) она не была измерена.

Как видно из рисунка, все кривые, кроме *2* и, быть может, *5*, имеют простую форму. Сложность формы особенно отчетливо выступает на кривой *2*, в которой, помимо смещенного максимума, имеется второй, находящийся примерно на том же месте, что и в чистом ацетоне. Он становится более высоким при увеличении концентрации ацетона кривая *2а*).

Сложность кривой можно трактовать как результат наложения двух кривых: одной, относящейся к смешанным ассоциациям ацетон — метиловый спирт, и второй — ацетон — ацетон в окружении метилового спирта.

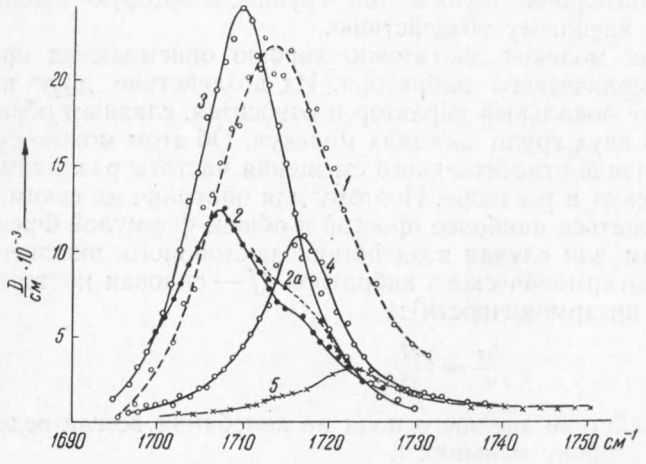


Рис. 1. Кривые поглощения ацетона и его растворов. *1* — чистый ацетон; *2—5* — растворы ацетона: *2* — в CH_3OH, $c_v = 5\%$; *2а* — в CH_3OH, $c_v = 15\%$; *3* — в $CHCl_3$, $c_v = 5\%$; *4* — в CCl_4, $c_v = 5\%$; *5* — в *н*-гексане, $c_v = 5\%$

Такое же частичное сохранение ассоциации молекул растворенного вещества наблюдается в растворах воды или спирта ([1]). Оно обнаруживается и рентгеноскопически ([3]).

Наибольшее смещение в сторону больших ν (наименьшее межмолекулярное воздействие) имеет место в растворе ацетона в *н*-гексане (см. табл. 1). Но даже в этом случае, как показали наши измерения в парообразном ацетоне, положение полосы C = O сильно отличается от ее положения у свободных молекул ацетона.

Кривые поглощения парообразного ацетона получены нами на приборе ИКС-6. Вращательное строение полосы не могло быть разрешено. Но на полосе отчетливо видны размытые *P*- и *R*-ветви с провалом интенсивности между ними около 1735 $см^{-1}$. Волновое число чистого колебательного перехода должно находиться вблизи этого провала. Условно ему приписано то же значение 1735,0 $см^{-1}$.

Как видно из табл. 1 *, смещение полосы при растворении ацетона в хлороформе и метиловом спирте разнится всего лишь на одну десятую от общего, вообще говоря довольно большого, смещения, хотя в одном из этих растворов по общепринятой схеме должна осуществляться водородная связь, в другом нет.

---

* Смещение полосы группы C = O в ацетоне почти во всех перечисленных растворах было измерено П. П. Шорыгиным ([4]) в спектрах комбинационного рассеяния света. Смещения в различных растворах близки к нашим. Бо́льшая разница имеет место в положении пика чистого ацетона по сравнению с его положением в растворах.

Этим обстоятельством оправдывается предположение, что и прочность связи (OH)...(OCR) не является в той же мере исключительной, как это имеет место для группы OH в случае связи (OH...(OH) *.

При рассмотрении табл. 1 обращает на себя внимание большое смещение полосы C = O при растворении ацетона в CCl_4 (по сравнению со смещением в растворе в *н*-гексане), которое, повидимому, следует отнести к непосредственному воздействию хлора на группу CO ацетона. Это смещение еще больше в растворе ацетона в хлороформе, когда на группу карбонила воздействуют не только атомы хлора, но и довольно большой по величине дипольный момент молекулы хлороформа.

Таблица 1

	ν, $см^{-1}$	Δν, $см^{-1}$
Парообраз. ацетон в воздухе	1735,0	0
Раствор ацетона в *н*-гексане	1722,6	— 12,4
Раствор ацетона в CCl_4 . .	1716,5	— 18,5
Жидкий ацетон	1713,5	— 21,5
Раствор в $CHCl_3$	1709,8	— 25,2
» CH_3OH	1707,2	— 27,8

Весьма различны интенсивности полос поглощения группы карбонила в различных растворах. Интенсивность наименьшая в *н*-гексане и растет параллельно со смещением в ряду *н*-гексан, CCl_4, $CHCl_3$. Исключением является раствор в метиловом спирте. Но в этом случае полоса сложная, и для оценки ее интенсивности необходимо знание относительной концентрации отдельных компонент раствора.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
11 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945, стр. 380—383. [2] В. М. Чулановский, ДАН, **93**, 25 (1953). [3] В. И. Данилов, А. М. Зубко, А. М. Данилова, ЖЭТФ, **19**, 242 (1949). [4] П. П. Шорыгин, ЖФХ, **23**, 873 (1949).

* Для раствора ацетона в хлороформе и метиловом спирте относительное смещение — $\Delta\nu/\nu$ равно, соответственно, $14{,}7 \cdot 10^{-3}$ и $16{,}3 \cdot 10^{-3}$. Для группы OH при сбразовании водородного мостика в метиловом спирте — $\Delta\nu/\nu = 75{,}3 \cdot 10^{-3}$, т. е. очень велико по сравнению со смещением частоты молекул спирта, не связанных водородным мостиком в различных растворителях.