Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ФИЗИКА

В. М. ЧУЛАНОВСКИЙ

ИНФРАКРАСНАЯ ПОЛОСА ПОГЛОЩЕНИЯ ГРУППЫ С—О МЕТИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО РАСТВОРОВ*

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

Группа С—О в молекуле метилового спирта связана с гидроксилом непосредственно, через атом кислорода. Поэтому исследование влияния растворителя на ее полосу поглощения представляет интерес с двух точек зрения.

Во-первых, влияние соседних молекул на атом кислорода должно сказаться как на колебании группы О—Н, так и на колебании С—О, т. е. такое исследование должно дать дополнительные сведения о величине и характере межмолекулярной связи, определяемой ею, в частности о водородной связи.

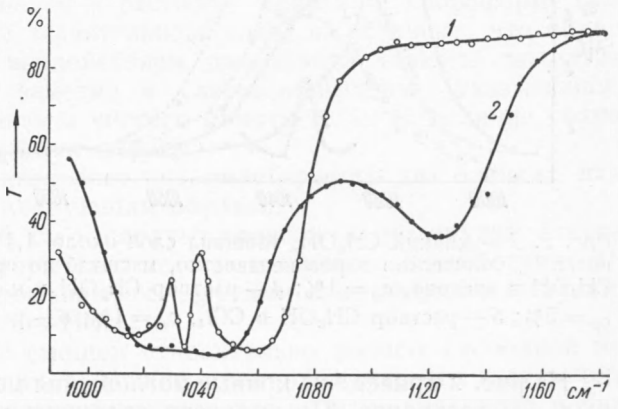


Рис. 1. *1* — пары CH_3OH в воздухе при большой плотности, слой 25 см; *2* — жидкость CH_3OH, $d = 12$ μ

Во-вторых, изучение влияния межмолекулярной связи группы О—Н на колебание С—О представляет самостоятельный интерес. В невозмущенной группе гидроксила ядро атома водорода должно плавать внутри электронной оболочки, окружающей ядро атома кислорода. Так, например, обстоит дело в молекулах H_2O и HCl. Можно ожидать, что в случае особенно прочной связи атома водорода из группы гидроксила с другими молекулами он может выйти наружу. Это поведет к смещению электронного облака в сторону атома углерода и таким образом скажется на усилении прочности внутримолекулярной связи С—О. При этом полоса поглощения должна сместиться к бо́льшим ν, т. е. в направлении, обратном тому, которое имеет место при непосредственном воздействии внешнего поля на поглощающую группу (1).

На рис. 1 изображены полученные при помощи спектрофотометра ИКС6 полосы пропускания паров метилового спирта в воздухе (*1*) и тонкого слоя жидкого метилового спирта (*2*). Толщина поглощающих слоев подобрана так, чтобы поглощение в обоих случаях было примерно одинаковым. Чистое колебание группы С—О свободных моле-

* Предварительная часть этой работы была выполнена автором совместно с Ким Дён-Доком на менее совершенной аппаратуре.

кул метилового спирта в пределах 1 см $^{-1}$ совпадает с вершиной ветви Q (на рисунке в виде острого пика) ([2]).

Как видно из рисунка, вершина полосы поглощения группы С—О в жидком спирте близко содпадает с этим пиком (1034,2 см$^{-1}$). Однако в жидком спирте имеется еще вторая полоса, лежащая в сторону бо́льших ν (около 1118 см$^{-1}$), которая полностью отсутствует в его парах. Это дает нам право приписать ее колебанию группы С—О в тех молекулах спирта, которые связаны с другими молекулами водородной связью через группу гидроксила. Интересно отметить, что величина относительного смещения $\Delta\nu/\nu$, характеризующая прочность водородной связи, имеет для групп С—О и О—Н практически одинаковое численное значение: в первом случае $\Delta\nu/\nu = \frac{84}{1076} = 7{,}8 \cdot 10^{-2}$, во втором $\frac{260}{3520} = 7{,}4 \cdot 10^{-2}$. В случаях обычной связи она во много раз меньше.

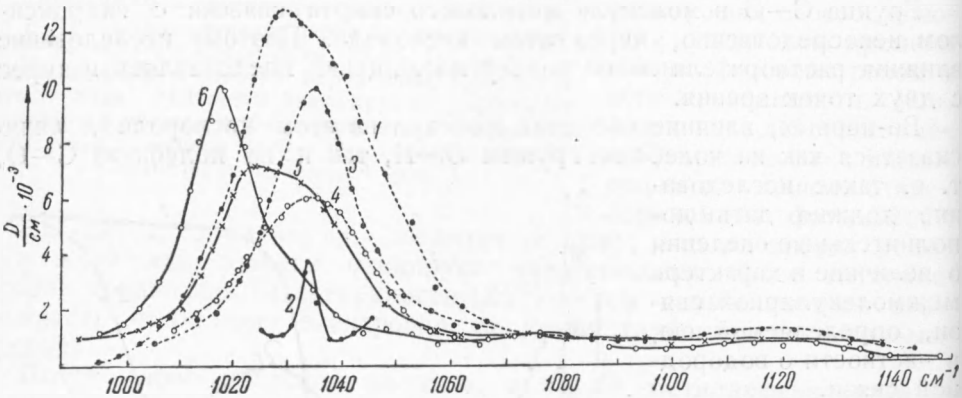


Рис. 2. *1* — жидкий CH_3OH, толщина слоя около 1,4 μ; *2* — парообразный CH_3OH, ветвь Q, количество паров неизвестно, масштаб по ординате условный; *3* — раствор CH_3OH в ацетоне, $c_v = 1\%$; *4* — раствор CH_3OH в *н*-гексане, $c_v = 1\%$; *4а* — то же, $c_v = 5\%$; *5* — раствор CH_3OH в CCl_4, $c_v = 1\%$; *6* — раствор CH_3OH в $CHCl_3$, $c_v = 1\%$

На рис. 2 приведены кривые поглощения метилового спирта и некоторых его растворов. По ординате отложена величина коэффициента поглощения, пересчитанная на толщину поглощающего слоя в 1 см, по абсциссе — волновые числа.

Несмотря на малый масштаб чертежа, в области 1120 см$^{-1}$ нетрудно видеть, что вторая полоса метилового спирта (1118 см$^{-1}$), хотя и ослабленная, сохраняется при растворении в гексане, но полностью отсутствует в растворе в CCl_4. Она отсутствует также и в растворе в ацетоне *.

Полоса чистого метилового спирта (*1*) явно двойная. Более высокий максимум находится при $\nu = 1030{,}0$ см$^{-1}$, второй около 1036 см$^{-1}$. Существенно отметить, что второй, более слабый, максимум лежит очень близко к частоте колебания свободной молекулы, а также к частоте спирта, растворенного в ацетоне (*3*) и *н*-гексане (*4*).

Из сказанного можно сделать два вывода.

Во-первых, полосу спирта $\nu = 1036$ см$^{-1}$ следует отнести к молекулам спирта, не связанным водородным мостиком, а полосы (*3*) и (*4*) — к таким же молекулам спирта, но в окружении молекул растворителя и связанным с ними (смешанные ассоциации). Так как эта связь в

* Область 1070—1090 см$^{-1}$ не могла быть в этом случае промерена ввиду сильного поглощения ацетона.

случае, например, ацетона [1], хотя и слабее водородной, но все же довольно велика, то можно заключить, что только действие водородной связи передается на колебание соседней группы C—O. Максимум в гексановом растворе можно объяснить сохранившимися ассоциациями спирта [3].

Во-вторых, на интенсивности полосы C—O водородная связь сказывается обратным образом, чем на полосе O—H. В то время как полоса O—H мономерных молекул метилового спирта тонет на спаде широкой и интенсивной полосы ассоциированных, в описанном случае она оказывается доминирующей. Такая большая интенсивность указывает также на значительное число групп O—H, не связанных водородным мостиком в жидком метиловом спирте.

Кривая *5* поглощения группы C--O раствора метилового спирта в CCl_4 сложная. В ней повторяются оба максимума чистого спирта и, кроме того, имеется новый максимум при $\nu = 1023{,}4$ см$^{-1}$. Можно предположить, что в этом растворе лишь часть молекул спирта образует смешанные ассоциации с молекулами CCl_4, остальные сохраняются в спиртовых ассоциациях, окруженных молекулами CCl_4.

Максимум 1023,4 см$^{-1}$ довольно сильно смещен в сторону меньших ν, и потому мы, в согласии с принятой схемой [1] рассуждений, должны отнести его к непосредственному воздействию атомов хлора на группу C—O. Такое воздействие на кислород или углерод карбонильной группы было нами наблюдено и в растворах ацетона в CCl_4 [1].

На кривой *6*, относящейся к раствору спирта в хлороформе ($\nu = 1013{,}4$ см$^{-1}$), смещение значительно больше по величине, что объясняется дополнительным воздействием дипольного момента молекулы хлороформа. На кривой заметно и слабое повышение, указывающее на максимум на месте полосы чистого спирта, т. е. на наличие сохранившихся ассоциаций молекул спирта.

Все сказанное выше позволяет интерпретировать два близких максимума молекул спирта следующим образом.

Максимум около 1036 см$^{-1}$ следует отнести к молекулам спирта, на кислородный атом которых нет непосредственного воздействия. Это могут быть молекулы, связанные с другими спиртовыми молекулами по схеме $H_3C—O—H\ldots O—HCH_3$.

Максимум 1030,0 см$^{-1}$ смещен относительно полосы свободной молекулы в сторону меньших ν. Можно предположить, что в этом случае межмолекулярная связь осуществляется атомами кислорода и описывается формулой $H_3C—O—H$. Относительное смещение $\Delta\nu/\nu =$

$$\vdots$$

$$H—OCH_3$$

$= 0{,}53 \cdot 10^{-2}$, т. е. на порядок меньше, чем для водородной связи.

Факты, описанные в этой и в предыдущих статьях [1, 3], позволяют высказать предположение, что полосы смешанных ассоциаций молекул спирта, в частности с кислородсодержащими веществами, следует искать гораздо ближе к полосе мономерных молекул спирта, чем это делалось до сих пор. Эти факты дают также дополнительную аргументацию в пользу особого положения водородной связи среди других типов связи и по ее прочности и по ее характеру.

Нам кажется, что этот особый тип связи определяется особым расположением протона в невозмущенных группах OH, HCl, NH и др., как это было указано в начале статьи.

С этой точки зрения схему водородной связи в двумерных молекулах (OH)...(OH) можно изобразить примерно так, как это показано на стр. 652. Внешне она напоминает схему молекулы водорода, но связующими здесь являются не электроны, а протоны, и связь соседних ядер осуществляется ими не непосредственно, а через сильно дефор-

мированные электронные оболочки. Самое существенное в этой схеме заключается в том, что связанными в этом случае оказываются не 2 атома, как в общепринятых схемах, а 4.

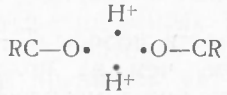


Схема водородной связи (OH)...(OH).

Такая схема содержит в себе возможности объяснения и непосредственного обмена атомами водорода при разрыве водородной связи ([3]), и сложной структуры полос O—H, как это было наблюдено в нашей лаборатории на полосах ассоциированных молекул карбоновых кислот ([4]) и метилового спирта ([5]).

В случае связи (OH)...(OCR), вероятно, имеет место акцепторно-донорный тип связи. Ее схема с теми же оговорками должна напоминать модель молекулярного иона водорода.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
11 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. М. Чулановский, ДАН, **101**, № 3 (1955). [2] A. Borden, E. F. Barker, J. Chem. Phys., **6**, 553 (1938). [3] В. М. Чулановский, ДАН, **93**, 25 (1953). [4] В. М. Чулановский, П. Д. Симова, ДАН, **68**, 1033 (1949). [5] В. М. Чулановский, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 624 (1953).