

ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТ КРУТИЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ  
ОН-ГРУПП ОТ ЭНЕРГИИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

М. Ш. Розенберг и А. В. Иогансен

Показана новая закономерность водородных связей — пропорциональность энергии связи и приращения квадрата частоты колебания  $\gamma$  (ОН). Последнее рассматривается как аддитивный вклад упругости изгиба самой водородной связи. Пропорциональность справедлива для различных ОН-кислот во всем известном интервале энергий водородных связей, представляя новую возможность спектральной оценки их прочности и направленности.

## Введение

Известно, что водородная связь А—Н... В повышает частоты деформационных колебаний группы А—Н [1]. Однако не было выяснено, как зависит это повышение от энергии ассоциации молекул и существует ли такая общая зависимость. С энергиями обычно сопоставляли параметры валентных колебаний  $\nu$  (АН), которые изучены много лучше, чем деформационные.

Полосы валентного и деформационных колебаний водорода в ИК спектре Н-комплекса изменяются противоположно [1-3]. Первые многократно усиливаются и (по сравнению с этим лишь немного) снижаются по частоте. Вторые сохраняют или несколько теряют интенсивность, но значительно повышаются по частоте; особенно сильно (в 2—3 раза) возрастает частота крутильного колебания  $\gamma$  (ОН). Соответственно должна различаться и трактовка изменений полос тех и других колебаний в Н-связях.

Для колебаний  $\nu$  (АН) первичным эффектом водородной связи — аддитивным вкладом собственного момента связи Н...В — является их усиление в ИК спектре [1, 2, 4]. Потому усиление оказывается более значимым критерием Н-связи и лучшей мерой ее энергии, чем снижение частоты колебания [5]. Последнее, несовместимое с аддитивной моделью, представляется вторичным эффектом «взаимодействия» связей А—Н и Н...В [6] и сложнее зависит от энергии связи [1, 5, 7].

В случае деформационных колебаний водорода интенсивность и частота как бы меняются ролями. Здесь второстепенны изменения интенсивности, а приращение квадрата частоты колебаний, поскольку оно положительно, можно считать прямым, аддитивным вкладом упругости изгиба самой водородной связи. Последнее и должно сопоставлять с прочностью этой связи. Такой подход к колебаниям  $\gamma$  (ОН) выявил общую пропорциональность  $\Delta\gamma^2 \sim \Delta H$  в различных водородных связях фенола, спиртов, карбоновых кислот, вероятно, прочих ОН-кислот и, возможно, других соединений.

## Предпосылки и экспериментальные данные

1. Рассмотрим деформационное колебание молекулы RAN, локализованное в двухатомной группе AN и независимое от прочих колебаний молекулы. При колебании смещается перпендикулярно к линии А—Н



в основном один легкий атом водорода, а частота выражается простой формулой гармонического осциллятора

$$\gamma_0^2 = 16.7 \mu^{-1} (K_Y^0/r_0^2) [\text{см}^{-2}], \quad (1)$$

где  $K_Y^0$  [дин. см], или  $(K_Y^0/r_0^2)$  [дин. см<sup>-1</sup>] — силовые коэффициенты угла поворота связи А—Н, или смещения водорода, а  $\mu \approx 0.94$  и  $r_0 \approx 10^{-8}$  [см] — приведенная масса (в единицах атомного веса) и межатомное расстояние А—Н.

Наблюдаемое повышение — и только повышение<sup>1</sup> — частоты колебания в Н-комплексе можно приписать упругости изгиба водородной связи, вводя наряду с (неизменной)  $K_Y^0$  силовой коэффициент угла А—Н—В ( $K_Y^H$ ). Изменение кинематики колебания в комплексе пренебрежимо мало, так как тяжелая группа В практически не участвует в колебании [ее кинематический вклад  $1/m_B r_H^2 \ll 1/\mu r_0^2$ , поскольку  $m_B \gg \mu$  и  $r_H(\text{Н} \cdots \text{В}) > r_0(\text{А}—\text{Н})$ ]. Поэтому частоту колебания  $\gamma_H$  в Н-комплексе с линейной водородной связью А—Н $\cdots$ В приближенно можно представить в виде

$$\gamma_H^2 - \gamma_0^2 = 16.7 \mu^{-1} (K_Y^H/r^2). \quad (2)$$

В случаях свободного вращения несвязанной группы АН, в частности для двухатомных галогеноводородов, или молекул типа HNCО, частота  $\gamma_0 = 0$ , а

$$\gamma_H^2 = 16.7 \mu^{-1} (K_Y^H/r^2). \quad (2a)$$

Исходя из представления о «ковалентной» (донорно-акцепторной) природе Н-связи или просто из факта ее направленности [1, 6] естественно предполагать некоторый параллелизм энергии диссоциации водородной связи ( $D_H$ ) и упругости ее изгиба. Последнюю удобнее характеризовать линейным силовым коэффициентом ( $K_Y^H/r^2$ ), т. е. возвратной силой при перпендикулярном к линии А—Н—В смещении атома Н на единицу длины. В силу примерного постоянства приведенной массы  $\mu$ , вместо  $(K_Y^H/r^2)$  можно, согласно (2), использовать непосредственно приращение квадрата частоты  $\Delta\gamma^2 \equiv \gamma_H^2 - \gamma_0^2$ , а в случаях (2a) —  $\gamma_H^2$ .

Таким образом, модельные соображения подсказывают вероятность общей для разных Н-связей пропорциональности

$$D_H \sim \Delta\gamma^2 \quad (3)$$

и направляют на поиск таковой в экспериментальных данных.

2. В настоящей работе исследована зависимость (3) для различных Н-комплексов молекул ROH, водородные связи которых наиболее изучены. Деформационные колебания ROH разделяются по симметрии на плоскостные  $\delta(\text{OH})$  и внеплоскостные или крутильные  $\gamma(\text{OH})$ . Первые с частотами 1200—1600 см<sup>-1</sup> не локализованы в OH-группах,<sup>2</sup> а смешаны с близкими по частоте плоскостными колебаниями скелета — прежде всего с  $\nu(\text{C}—\text{O})$ , — и поэтому простые формулы (1), (2) к ним заведомо неприменимы. Ввиду этого мы рассматриваем только крутильные колебания  $\gamma(\text{OH})$ , которые слабо связаны с другими колебаниями молекулы и должны соответствовать принятой модели.

Коэффициент пропорциональности (3) оцененвался по данным о бинарных комплексах кислота—основание, где и полосы  $\gamma(\text{OH})$  и энергии ( $\Delta H$ ) однозначно относятся к единственной Н-связи R—OH $\cdots$ В. Энергии таких Н-связей измерены наиболее широко и надежно для систем фенол—основание [7]. Полосы  $\gamma(\text{OH})$  фенола в газе, в инертных растворителях (гептан, CCl<sub>4</sub>) и в ряду оснований, сильнейшим из которых был эфир (табл. 1), измерили Хуонг и соавторы [3]. Мы дополнили данные [3],

<sup>1</sup> Так как по условию устойчивости комплекса все силовые коэффициенты  $K_i \equiv \equiv (\partial^2 U / \partial q_i^2)_0 > 0$ .

<sup>2</sup> Кроме тривиального случая H<sub>2</sub>O.



измерив полосы  $\gamma(\text{OH})$  фенола в более сильных основаниях — сульфоксиде и амине. Тем самым расширен еще на  $100 \text{ см}^{-1}$  интервал сдвигов частот  $\gamma(\text{OH})$ , а диапазон энергий связи увеличен от 5.5 до 9 ккал./моль. Все данные о комплексах фенола сведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры полос  $\gamma_n(\text{OH})$  в ИК-спектрах и энтальпии Н-связей для растворов фенола в основаниях \*

Номер системы	Основание (растворитель)	Частота полосы $\gamma_n$ , ** $\text{см}^{-1}$	Ширина полосы $\gamma_n$ , $\text{см}^{-1}$	Энтальпия Н-связи, *** - $\Delta H$ , ккал./моль	
				I	II
1	Бензол	$380 \pm 5$	—	1.3	1.6
2	Нитроциклогексан	$535 \pm 15$	170	3.1	—
3	Ацетонитрил	$623 \pm 15$	145	4.7	3.9
4	Ацетон	$660 \pm 20$	225	5.5	4.6
5	Дибутилловый эфир	$690 \pm 15$	167	4.8	5.5
6	Диметилсульфоксид	$745 \pm 20$	140	7.9	6.7
7	Триэтиламин	$780 \pm 20$	140	8.9	9.0

\* Параметры полос  $\gamma_n$  для систем № 1, 3-5 — данные работы [3], а для систем № 2, 6, 7 — наши измерения. Оценка ширины полосы очень груба вследствие наложения других полос.  
 \*\* Частота  $\gamma_0 = 318 \text{ см}^{-1}$  для раствора в  $\text{CCl}_4$  и  $\gamma_0 = 300 \text{ см}^{-1}$  для газообразного фенола [3].  
 \*\*\* I — вычисленное значение для бинарного раствора фенол-основание по «правилу интенсивностей» [5, 7] (см. текст). II — экспериментальное значение для тройного раствора фенол-основание- $\text{CCl}_4$ ; усредненные данные разных работ, сводка которых содержится в [7].

Из других систем, данные о которых (литературные и наши) собраны в табл. 2, важны исследованные С. Е. Одиноким и одним из авторов (А. В. И.) Н-комплексы карбоновых кислот с сильными основаниями, где энергии водородной связи достигают 11 ккал./моль, а частоты  $\gamma_n(\text{OH})$  превышают

Таблица 2

Параметры полос  $\gamma_n$  и энтальпии  $-\Delta H$  для Н-комплексов спиртов и карбоновых кислот

Номер системы *	Система	$\gamma_n$ , $\text{см}^{-1}$	$-\Delta H$ , ** ккал./моль	Источник
1	н. Бутанол *** (жидкость)	$650 \pm 15$	5.5	[1, 5] [12, 13] Настоящая работа [1]
2 (8)	Этанол *** — бензол	$300 \pm 10$	0.83	
3 (9)	н.-Бутанол — диметилсульфоксид	$625 \pm 10$	5.3	
4 (10)	Муравьиная кислота (димер)****	917	7.5	} Данные С. Е. Одино- кова и А. В. И.
5 (11)	Уксусная кислота — пиридин	1020	10.0	
6 (12)	Безводная кислота — пиридин	1030	11.2	

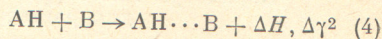
\* В скобках номер точки на рис. 1.  
 \*\*  $\Delta H$  для систем 1 и 3 рассчитаны по «правилу интенсивностей» [5], а для системы 2 оценена по «правилу факторов» [5, 13].  
 \*\*\* Для газообразных спиртов  $\gamma_0 = 200 \text{ см}^{-1}$  [12].  
 \*\*\*\* Для газообразной кислоты  $\gamma_0 = 636 \text{ см}^{-1}$  [1].

$1000 \text{ см}^{-1}$ . При столь высоких  $\gamma_n$  несущественны ошибки, допущенные при вычислении  $\Delta\gamma^2$  тем, что для всех кислот принято одно значение  $\gamma_0 = 636 \text{ см}^{-1}$  [1] муравьиной кислоты. Измерен также спектр спирта в сульфоксиде, где полоса  $\gamma_n(\text{OH})$  наблюдаема лучше, чем в других системах (ср. рис. 2 и 3). Мы использовали и данные о циклических димерах карбоновых кислот, пренебрегая (неизвестным) расщеплением  $\gamma$ -колебания в них на два — симметричное и антисимметричное, — лишь последнее из которых разрешено в ИК спектре, а первое не наблюдалось. По причине неоднозначности детальной интерпретации спектров полимерных ассоциа-



тов данные о них не использовались для оценки зависимости (3), хотя привлекаются при ее обсуждении.

3. Принимая, как обычно, за меру энергии Н-связи энтальпию ее образования ( $-\Delta H$ ), мы должны сопоставлять между собой пары величин  $\Delta H$ ,  $\Delta\gamma^2$  для одной и той же реакции образования Н-комплекса



и, строго говоря, в идентичных ее условиях. Последнее, однако, не всегда возможно. Так, энтальпии  $\Delta H$  обычно находятся по температурной зависимости равновесия (4) в тройном растворе кислота—основание— $\text{CCl}_4$ , а величины  $\Delta\gamma^2$  — по спектрам бинарных растворов кислота—основание и кислота— $\text{CCl}_4$ . Поэтому для сопоставления с величинами  $\Delta\gamma^2$  Н-комплексов фенола мы привлекли значения  $\Delta H$  для тех же бинарных растворов фенола [7], рассчитанные по интенсивностям полос  $\nu(\text{OH})$

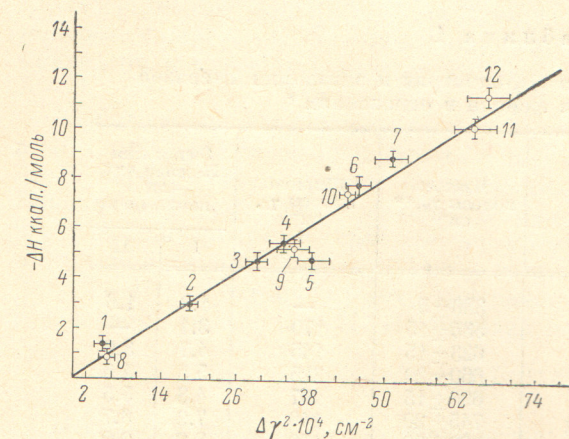


Рис. 1. Зависимость приращения квадрата частоты крутильного колебания ОН-группы ( $\Delta\gamma^2$ ) от энтальпии образования Н-комплекса ( $\Delta H$ ).

Нумерация точек, согласно табл. 1 и 2. Темные кружки — комплексы фенола (табл. 1); светлые кружки — комплексы спиртов и карбоновых кислот (табл. 2). Прямая соответствует пропорциональности (5).

фенола на основании «правила интенсивностей» [5]. Эти значения  $\Delta H$  приведены в табл. 1 наряду с термодинамическими значениями для соответствующих тройных растворов в  $\text{CCl}_4$ , и, как видно, несильно отличаются от них (сравни графы I и II в табл. 1). Поэтому использование тех других  $\Delta H$  для корреляции с  $\Delta\gamma^2$  никоим образом не затрагивает существования пропорциональности (3), но несколько влияет на величину коэффициента пропорциональности (5) и на точность зависимости рис. 1.

### Зависимость частот $\gamma(\text{OH})$ от энергии Н-связи

1. Собранные данные о частотах полос  $\gamma(\text{OH})$  и энергиях ассоциации сопоставлены на рис. 1. В согласии с предпосылками приращение квадрата частоты колебания  $\gamma(\text{OH})$ , действительно, прямо пропорционально энергии водородной связи, а именно,

$$\Delta\gamma^2 = -6.1 \cdot 10^4 \Delta H, \quad (5)$$

где  $\Delta\gamma^2 = \gamma_{\text{H}}^2(\text{OH}) - \gamma_0^2(\text{OH})$  в  $\text{см}^{-2}$ , а изменение энтальпии  $\Delta H$  в ккал./моль. Единая зависимость (5) соблюдается в пределах ошибок экспериментов для Н-комплексов разных ОН-кислот — фенола, спиртов, карбоновых кислот — с разнообразными основаниями.<sup>3</sup> Она же равно справедлива для циклических димеров кислот и несколько хуже для полимерных ассоциатов жидких спиртов. Некоторое превышение частоты  $\gamma(\text{OH})$  в последних  $650 \text{ см}^{-1}$  вместо соответствующего (5) значения  $620 \text{ см}^{-1}$  можно объяснить тем, что в полимерной цепочке  $\cdots \text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H} \cdots$  крутильное колебание группы ОН наряду с изгибом Н-связи  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  деформирует (иным образом) также и соседнюю связь  $\text{H} \cdots \text{O}-\text{H}$ . Очевидно, здесь намечается возможность изучения типов ассоциатов ОН-кислот, либо их энергетического распределения, по контурам полос  $\gamma(\text{OH})$  в ИК спектре. Отметим также, что формула (5) дает примерно правильные

<sup>3</sup> Больше других отклоняется лишь точка Н-комплекса фенол-бутиловый эфир (№ 5), где неизбежно расходятся значения  $\Delta H$  для бинарного и тройного растворов (табл. 1). Если взять последнее значение, то указанного отклонения от (5) не будет.



значения энергий Н-связей жидкой воды и льда ( $\sim 4.3$  и  $\sim 5.3$  ккал./моль вместо 5.0 и 5.7 ккал./моль [4]) по частотам ИК полос их либрационных колебаний ( $\sim 710$  и  $\sim 800$  см<sup>-1</sup> [1]).<sup>4</sup>

2. Существенно, что зависимость (5) соблюдается для Н-связей разной прочности от очень слабых до сильнейших, охватывая весьма широкий интервал энергий 1.5—11 ккал./моль и такой же интервал частот колебаний 200—1100 см<sup>-1</sup>. Только это и позволяет говорить о прямой пропорциональности энергии и упругости изгиба водородной связи, придает значение и смысл как самой зависимости (5), так и исходной простой модели деформационного колебания водорода в группе О—Н...В. Именно это и делает новую зависимость (5) более важной и интересной, чем обычные линейные корреляции небольших изменений свойств ограниченного круга Н-связей.

Прямая пропорциональность (5), по-видимому, сохранится и при еще больших энергиях взаимодействия. В частности, она дает правильный результат для самой сильной из известных (симметричной) водородной связи в ионе бифторида калия  $K^+(F \dots H \dots F)^-$ , где частота деформационного (дважды вырожденного) колебания  $\gamma_H(F \dots H) = 1250$  см<sup>-1</sup> [8], а  $\gamma_0 = 0$ . Подставляя эти частоты в (5), получим  $-\Delta H = 26$  ккал./моль, что совпадает с результатом термохимического определения энергии связи ( $\sim 27$  ккал./моль [9]). С другой стороны, для самых слабых Н-взаимодействий порядка 1 ккал./моль и менее соотношение (5) должно терять смысл и, вероятно, тем скорее, чем выше частота  $\gamma_0$ . Одной из причин может быть то, что неспецифические взаимодействия молекул в жидкостях, влияя на частоту колебания (обычно понижая ее), будут маскировать эффект слабого специфического Н-взаимодействия. Особенно это должно проявляться при переходе от газообразной кислоты к ее раствору в «инертном» растворителе. Действительно, хотя частота  $\gamma(OH)$  фенола в  $CCl_4$  (318 см<sup>-1</sup>) выше, чем у газообразного (308 см<sup>-1</sup>), соответствующая этому по (5) энергия Н-взаимодействия фенола с  $CCl_4$  0.2 ккал./моль существенно меньше, чем найденная по усилению полосы  $\nu(OH)$  величина 0.8 ккал./моль [5], которую следует считать правильным значением. Поэтому мы допускаем, что прямая рис. 1 может миновать начало координат, а уточненная зависимость (5)

$$-\Delta H = 0.16 \cdot 10^{-4} \Delta \gamma^2 + C \quad (5a)$$

содержать постоянную  $C$ , которая, однако, не превысит 0.5—1 ккал./моль.

3. Судя по результатам с  $KHF_2$  и  $H_2O$  возможно, что та же пропорциональность (5) сохраняется для возникающих из свободного вращения колебаний  $\gamma(XH)$  в комплексах галогеноводород—основание или подобных им ( $OSNH$ —основание,  $SCNH$ —основание и пр.). Вообще, можно ожидать близкую к (5) зависимость для Н-связей молекул  $RAH$  с низкими частотами  $\gamma_0(AH)$ . Разумеется, это еще нуждается в подтверждении опытом; например, у комплекса  $HCl$ —эфир с  $-\Delta H = 6$  ккал./моль, согласно (5), должна быть новая ИК полоса  $\gamma(HCl) \approx 600$  см<sup>-1</sup>. В то же время ясно, что формула (5) не является общей для всех деформационных колебаний водорода, что при высоких начальных частотах колебания коэффициент пропорциональности может сильно отличаться от такового в (5). Например, приращение квадрата частоты ножничного колебания  $H_2O$  (1595 и 1650 см<sup>-1</sup> в паре и кристалле) в 3.5 раза меньше квадрата частоты либрации и по формуле (5) соответствует энергии Н-связи льда всего в 1.5 ккал./моль на связь.

<sup>4</sup> По грубой оценке, прямо подставляя частоту ИК полосы в (4) и относя половину результата к одну группу ОН. По кинематике либраций молекулы  $H_2O$  нужен расчет более сложный, минимум пятимассовой модели  $B \dots H - O - H \dots V$ , но расчет не оправдан: пока в очень широких полосах  $\gamma(OH)$  воды и льда нельзя выделить полосы разных либраций.



Поэтому формула (5) относится пока только к крутильным колебаниям  $\gamma(\text{OH})$ , а распространение подобных соотношений на деформационные колебания иного типа и других групп АН еще нуждается в изучении.

4. Пропорциональность (5) имеет очевидное значение как новый способ спектральной оценки энергий водородных связей. В частности, интересна возможность изучать влияние на Н-комплекс его окружения: разных агрегатных состояний, разных растворителей, температуры и т. д. Действительно, небольшое изменение энергии Н-связи некоторой ОН-кислоты, согласно (5), выражается в виде

$$-\delta(\Delta H) = 0.33 \cdot 10^{-4} \gamma \delta \gamma, \quad (6)$$

т. е. определяется по одному лишь смещению полосы  $\gamma(\text{OH})$  в ИК спектре, причем не нужно знать ее частоту для свободной молекулы кислоты. Например, частоты полос  $\gamma(\text{OH})$  твердой и растворенной в  $\text{CCl}_4$  бензойной кислоты почти совпадают (935 и 938  $\text{см}^{-1}$ ), т. е., согласно (6), прочность Н-связи димера  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$  при растворении кристалла практически не меняется. При плавлении же льда энергия Н-связи уменьшается на  $\sim 1$  ккал./моль, что согласуется с теплотой плавления 0.8 ккал./моль (на одну связь ОН).

5. В рамках принятой модели соотношение (5) эквивалентно прямой пропорциональности между энергией и упругостью изгиба водородной связи  $\text{O}-\text{H}\dots\text{V}$ . Действительно, исключая из (2) и (5) частоты и полагая  $\mu = 0.94$ , получим

$$D_{\text{H}} = 0.20 \cdot 10^{-16} (K_{\gamma}^{\text{H}}/r^2), \quad (7)$$

где  $D_{\text{H}}$  [эрг/молекула] — отождествляемая с энергией диссоциации связи  $\text{H}\dots\text{V}$  энthalпия образования Н-комплекса по реакции (3), а  $K_{\gamma}^{\text{H}}/r^2$  [дин/см] — силовой коэффициент деформации Н-связи (в расчете, как говорилось, по смещению атома водорода от линии  $\text{O}-\text{V}$ ).<sup>5</sup>

Таким образом, приведенная ( $D_{\text{H}} = 1$ ) потенциальная кривая изгиба водородной связи для разных  $\text{O}-\text{H}\dots\text{V}$  оказывается одинаковой. Согласно (7), смещение атома водорода от линии  $\text{O}-\text{V}$ , при котором (в гармоническом приближении!) достигается диссоциационный предел и упругая связь  $\text{H}\dots\text{V}$  должна разрываться, постоянно для всех Н-связей  $\text{O}-\text{H}\dots\text{V}$  и составляет  $\sqrt{0.20 \cdot 10^{-16}} \text{ см} = 0.45 \text{ \AA}$ . Напомним, однако, что речь идет лишь о неплоскостных колебаниях  $\gamma(\text{OH})$ , а в плоскости  $\text{R}-\text{O}-\text{H}\dots\text{V}$  потенциальная кривая, судя по частотам  $\delta(\text{OH})$ , будет в 3—4 раза менее крутой.

Если сравнить соотношение (7) с теми же величинами для обычных химических связей молекул, то коэффициент пропорциональности (7) будет много меньшим, т. е. водородная связь оказывается более направленной, чем валентные связи простых молекул. То же самое следует из сопоставления ( $K_{\gamma}^{\text{H}}/r^2$ ) с силовым коэффициентом растяжения самой Н-связи ( $K_{\text{H}}$ ). Например, для комплекса фенол—триэтиламин ( $K_{\gamma}^{\text{H}}/r^2$ ) =  $0.31 \times 10^5$  дин  $\text{см}^{-1}$ ,  $K_{\text{H}} = 0.23 \cdot 10^5$  дин  $\text{см}$  (по данным [10]), в то время как для простых молекул деформационные силовые коэффициенты обычно на порядок меньше, чем валентные.

### Экспериментальная часть

Измерены полосы  $\gamma(\text{OH})$  в ИК спектрах растворов фенола в нитроциклогексане, диметилсульфоксиде и триэтиламине, а также растворы н-бутанола в диметилсульфоксиде. Растворители очищали и тщательно осушали, как указано в [7]. Спектры, примеры которых даны на рис. 2 и 3, получали на спектрофотометрах Хильгер *H-800* (призмы  $\text{KBr}$  и  $\text{LiF}$ ) и *UR-10* (призма  $\text{KBr}$ ) в выверенных парных кюветах толщиной

<sup>5</sup> Соответствующий ему силовой коэффициент изменения угла  $\text{O}-\text{H}-\text{V}$  равен  $K_{\gamma}^{\text{H}}[r(\text{H}-\text{V})/r(\text{O}-\text{V})]^2$ .



0.02—0.04 мм. В случае Н-комплексов фенола на широкую полосу  $\gamma_n$  (ОН) накладываются более сильные (в максимумах), но и много более узкие полосы скелетных колебаний фенола, а также полосы поглощения самих оснований (рис. 2). Для наилучшей компенсации этого поглощения мы измеряли дифференциальные спектры идентичных растворов обычного и

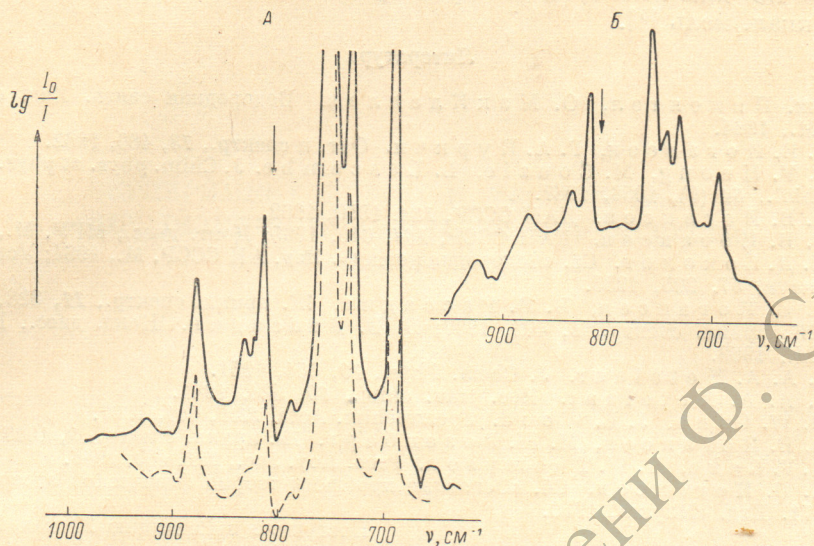


Рис. 2. Спектры растворов  $C_6H_5OH$  и  $C_6H_5OD$  в триэтиламинe.

А — спектры раствора относительно растворителя в кювете сравнения. Сплошная линия — раствор  $C_6H_5OH$ ; штриховая — раствор  $C_6H_5OD$  ( $c=3 M$ ,  $l=0.03$  мм). Б — дифференциальный спектр раствора  $C_6H_5OH$  относительно идентичного раствора  $C_6H_5OD$  в кювете сравнения. Стрелка указывает место сильной полосы триэтиламина.

дейтерированного (по кислороду) фенола, используя метод [11]. Тем не менее и этот прием не обеспечивает полной компенсации, поскольку налагающиеся на  $\gamma$  (ОН) полосы скелетных колебаний фенола несколько смещаются при дейтерировании и значительно искажают наблюдаемый кон-

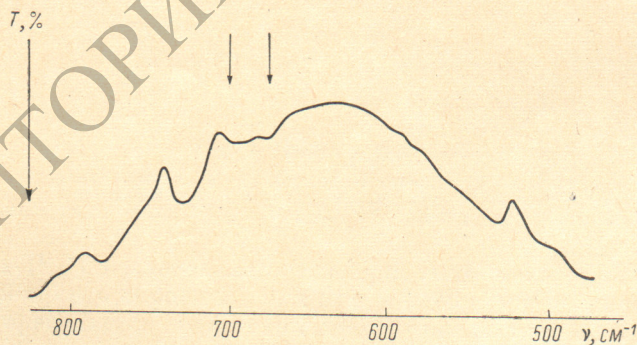


Рис. 3. Спектр раствора н.-бутанола в диметилсульфоксиде (3М) относительно растворителя; кювета 0.04 мм.

Стрелками отмечены искажения контура полосы  $\gamma$  (ОН) из-за остаточной некомпенсации находящихся в этих местах полос диметилсульфоксида.

тур полосы  $\gamma_n$  (см., например, рис. 2). По этой причине мы определяли частоту полосы  $\gamma_n$  не по максимуму, а по средней линии, которая делит пополам площадь под контуром полосы. Вероятная ошибка определения составляет  $\pm 20$   $cm^{-1}$ . Для оценки энергии Н-связи измерены параметры полосы  $\nu$  (ОН) н.-бутанола в диметилсульфоксиде. Частота по-



лосы  $3374 \text{ см}^{-1}$ , ширина —  $175 \text{ см}^{-1}$ , интегральная интенсивность  $A = 6.1 \cdot 10^4 \text{ л. моль}^{-1} \text{ см}^{-2} (\ln e)$ . Интенсивность той же полосы  $\nu(\text{OH}) = 3636 \text{ см}^{-1}$  н.-бутанола в  $\text{CCl}_4$   $A = 0.45 \cdot 10^4$ , и по «правилу интенсивностей»,  $-\Delta H = 2.9 \Delta A^{1/2} = 5.3 \text{ ккал./моль}$ . Эту величину можно сравнить с тем, что для системы трет.-бутанол—диметилсульфоксид —  $\text{CCl}_4$  измерено  $-\Delta H = 4.5 \text{ ккал./моль}$ , а по правилу интенсивностей найдено  $-\Delta H = 4.6 \text{ ккал./моль} [^5]$ .

#### Литература

- [1] Дж. Пиментел, О. МакКеллан. Водородная связь. Изд. «Мир», М., 1964.
- [2] А. В. Иогансен, Г. А. Куркчи. Опт. и спектр., 13, 480, 1962.
- [3] P. V. Huong, M. Couzic, L. Lascombe. J. Chim. phys. et phys. chim. biol., 64 (6), 1056, 1967.
- [4] А. В. Иогансен. ДАН СССР, 184, 1350, 1969.
- [5] А. В. Иогансен. ДАН СССР, 164, 610, 1965; Докт. дисс., МГУ, М., 1969.
- [6] Н. Д. Соколов. Сб. «Водородная связь». Изд. АН СССР, М., 1964; Усп. физ. наук, 57, 205, 1955.
- [7] А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин. Ж. прикл. спектр., 11, 828, 1969; Ж. прикл. спектр., 6, 492, 1967; Б. В. Рассадин. Канд. дисс., ГИАП, М., 1969.
- [8] J. A. A. Ketelaar. J. Chem. Phys., 19, 654, 1951.
- [9] J. A. A. Ketelaar. Rec. trav. chim., 60, 523, 1941.
- [10] G. W. Ginn, J. L. Wood. Spectrochim. Acta, 23A, 611, 1967.
- [11] А. В. Иогансен, М. Ш. Розенберг. Ж. прикл. спектр., 9, 1027, 1968.
- [12] R. F. Lake, H. W. Thompson. Proc. Roy. Soc., 291, 469, 1966.
- [13] А. В. Иогансен. Сб. «Основные проблемы теории физической адсорбции», 71. Изд. «Наука», 1970.

Поступило в Редакцию 20 мая 1970 г.