

УСПЕХИ В ПРИМЕНЕНИИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОН-СВЯЗЕЙ

Г. В. Юхневич

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1397
II. Спектральное проявление OH_n -группировок	1400
III. Зависимость колебательного спектра OH_n -группировок от их строения	1412

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение строения молекул и ионов методом ИК-спектроскопии основано на обнаруженной характеристичности частот колебаний таких функциональных групп как OH , CH , NH , $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{O}$ и многих других. Наличие полосы поглощения в области частот, характерной для данной группы, позволяет однозначно установить ее присутствие в исследуемом соединении.

Положение полосы поглощения внутри характеристической области частот зависит как от взаимодействия соседних (внутри молекулы) атомных группировок, так и от межмолекулярного воздействия. Поэтому по смещению полосы поглощения внутри характеристической области можно определять положение рассматриваемой группы атомов относительно других групп и ее участие во взаимодействии с соседними молекулами.

В обзоре рассмотрено спектральное проявление атомных группировок, состоящих из атомов кислорода и водорода. Входящими в одну группировку будут считаться только те атомы, связь между которыми носит существенно ковалентный характер. Группировки, состоящие из атомов кислорода и водорода, которые связаны между собой чисто ионной или водородной связью, рассматриваться здесь не будут.

Все ионы и молекулы, которые нами будут ниже разобраны, обязательно имеют хотя бы одну $\text{O}-\text{H}$ -связь. Атом водорода этой связи может быть или свободным, или возмущенным водородной связью. Поэтому все рассматриваемые нами системы можно изобразить формулой $\text{R}_1-\text{O}-\text{H...R}_2$, где под R_1 подразумевается любой атом или сочетание атомов, а под R_2 — любая протоноакцепторная молекула. Современными методами установлено, что из атомов водорода и кислорода образуются только группировки следующих форм:

OH^- , OOH^- , $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, HOON и пирамидалльная $\text{H}-\text{O}^+-\text{H}$. Для удобства назовем их одним общим названием — кислородо-водородные или O_mH_n -группировки. При исследовании строения новых классов соединений или при оценке их способности к образованию водородной связи (спирты, кислоты, углеводы, белки) неизменно возникает необходимость в изучении природы входящих в них O_mH_n -группировок.

Несмотря на свою актуальность этот вопрос не был рассмотрен ни в нашей, ни в зарубежной литературе в достаточно общем виде. Такой обзор дается впервые и некоторые выводы могли бы показаться спорными, поэтому в обзор включена вся без исключения отечественная и реферируемая иностранная литература, вышедшая с 1953 по май 1962 года включительно. Целью настоящего обзора является нахождение приемов для определения формы O_mH_n -группировок и их некоторых параметров методом ИК-спектроскопии. Для этого сопоставлены спектральные характеристики соединений, различающихся или формой самих O_mH_n -группировок, или природой соседних группировок, входящих в ту же молекулу, или, наконец, межмолекулярным взаимодействием.

Преимущество метода ИК-спектроскопии несомненно, так как любой физико-химический метод, применяемый для анализа этих группировок, всегда связан с разрушением исследуемого вещества. Во всех этих случаях любые O_mH_n -группировки, находящиеся в соединении, превращаются в молекулы H_2O и только уже затем регистрируются тем или иным методом. Так, например, если в соединение входит водород, то независимо от его природы, при сжигании, если вещество — органическое, выделяется вода. В ряде случаев при прокаливании неорганических веществ также выделяются молекулы воды. При этом истинная природа кислорода и водорода в исходных соединениях остается неизвестной. Формула неорганических соединений обычно записывается в виде окислов отдельных элементов, а водород — в виде нескольких молекул воды ($n H_2O$).

Поскольку заранее связь и взаимное расположение атомов кислорода и водорода бывают неизвестны, а вода, выделяющаяся из вещества после его разрушения, не позволяет установить этих параметров, то более правильно в этих случаях использовать введенное выше понятие кислородо-водородных группировок (O_mH_n -группировок).

При рассмотрении вопроса о природе связи атомов водорода и кислорода мы вынуждены столкнуться с рядом устоявшихся понятий и терминов. Поэтому следует хотя бы кратко остановиться на существующих до сих пор представлениях и их обоснованности. Огромное количество минералов и неорганических соединений при нагревании выделяют воду. Чаще всего такое выделение воды сопровождается изменением тех или иных физико-химических свойств исследуемого вещества. Такие изменения, регистрируемые тем или иным методом, послужили основанием для возникновения представления о различных «водах». Совершенно ясно, что употребляемое в этих случаях слово «вода» не имеет ничего общего с понятием молекулы воды. Оно никак не характеризует ни природы, ни взаимной связи, ни взаимного расположения атомов водорода и кислорода. Следовательно, все ранее использовавшиеся методы исследования «воды» в неорганических соединениях, которые были связаны с ее выделением, принципиально не могли позволить определить ни один из указанных параметров. Поэтому возникшие при использовании этих методов понятия: конституционная, плюсовая, цеолитная, катионная и т. д. вода характеризуют скорее метод исследования, а не форму O_mH_n -группировок. Продемонстрируем это на конкретных примерах.

Химический анализ O_mH_n -группировок в неорганических соединениях состоит в определении потери веществом воды при нагревании. Применение этого метода привело к появлению понятий *минусовой «воды»* (O_mH_n -группировки, удаляющиеся до $100-110^\circ$) и *плюсовой «воды»* (O_mH_n -группировки, удаляющиеся при температуре выше $100-110^\circ$). Использование рентгеноструктурного метода для изучения кристаллогидратов послужило причиной введения понятия *структурной «воды»*, т. е. O_mH_n -группировок, атомы кислорода которых занимают определенное положение в каждой

элементарной ячейке кристалла. Удаление таких группировок приводит к изменению структуры кристалла.

В минералогии употребляется своя классификация воды в кристаллах. По этой классификации структурная «вода» подразделяется на *катионную* и *анионную*. В понятие катионной «воды» входит такая вода, которая усиливает основные свойства катиона в соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием. Атомы кислорода такой воды образуют вокруг катионов правильные полиэдры. Анионной «водой» называется такая вода, которая усиливает кислотные свойства аниона в соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием. Эта вода бывает обычно связана сразу с несколькими катионами.

Кроме этих понятий минералоги ввели еще понятие *цеолитной* «воды», которое является промежуточным между структурной и адсорбированной. Цеолитная вода выделяется без нарушения кристаллической решетки и без изменения анизотропии и прозрачности кристалла. Кроме того, в отличие от структурной воды, уход цеолитной воды сопровождается уменьшением удельного веса и показателя преломления (у обезвоженных кристаллогидратов эти параметры увеличиваются). С другой стороны, цеолитная вода отличается от *адсорбированной*, удаление которой не вызывает изменения никаких свойств соединения. В то же время само понятие адсорбированной «воды» охватывает, не считая промежуточных, два существенно различных состояния: это — вода, *адсорбированная в монослое и капиллярно-конденсированная* фаза. Рядом специфических свойств обладает и *межслоевая* «вода», обнаруженная в слоистых минералах и выделяемая минералогами в отдельную группу. Удаление межслоевой воды, как и удаление цеолитной воды, происходит в широком интервале температур и не изменяет структуры кристалла. Однако, в отличие от последней, уход межслоевой воды, как и уход структурной воды, вызывает увеличение удельного веса и показателя преломления.

При изучении соединений, содержащих кислородо-водородные группировки спектральным методом (обычно используется область валентных ОН колебаний) употребляются термины *сильно связанные* и *слабо связанные* «вода» или — ОН-группа, *возмущенная сильной или слабой водородной связью*. Наиболее распространены введенные Полингом термины *кристаллизационной* и *конституционной* «воды». Кристаллизационная «вода» — это вода, сопутствующая рассматриваемому соединению при его выкристаллизации из водного раствора. Конституционная «вода» — «вода», потеря которой приводит к утрате веществом его химической индивидуальности. Однако даже эти наиболее корректно введенные понятия не отражают формы O_mH_n -группировок и тем более их геометрических и энергетических параметров.

Из рассмотренных примеров видно, что все перечисленные понятия характеризуют или отдельные свойства самих O_mH_n -группировок (плюсовая, минусовая, структурная, сильно связанные, капиллярно-конденсированная, вода в монослое) или влияние O_mH_n -группировок на некоторые свойства всего соединения (конституционная, цеолитная, кристаллизационная). При этом ни одно из перечисленных понятий не раскрывает основной характеристики O_mH_n -группировок, а именно — их форму, и поэтому имеет чисто условный характер. Такое положение вызвано косвенностью методов исследования. Действительно, термография, изучение потери веса, изменения показателя преломления, коэффициента рефракции, растворимости и даже рентгеноструктурная картина не дают прямой информации о форме O_mH_n -группировок. Данные, получаемые этими методами настолько косвенные, а определения столь не

ясны, что их взаимное сопоставление невозможно. Так, например, нельзя установить соотношения между такими, казалось бы, близкими понятиями как цеолитная и кристаллизационная «вода» или цеолитная и адсорбированная «вода» и т. д.

Все эти вопросы могут быть выяснены только при помощи методов, позволяющих непосредственно наблюдать кислородо-водородные группировки. Одним из таких методов является метод ИК-спектроскопии, который наиболее прост, быстр и требует малых количеств образца.

II. СПЕКТРАЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ OH_n -ГРУППИРОВОК

Разбору спектральных работ в свете применения ИК-спектроскопии к изучению формы O_mH_n -группировок* и посвящен настоящий обзор. Нами собрано более трехсот работ, в которых рассмотрены спектры полутора тысяч соединений. Во всех этих работах природа OH_n -группировок была заранее известна, а приписываемые им полосы поглощения достаточно надежно интерпретированы. Хотя распределение общего количества исследованных соединений по разным классам существенно неравномерно, тем не менее удается вывести ряд важных и полезных закономерностей.

Весь собранный литературный материал систематизирован с целью обнаружения спектральных свойств OH_n -группировок, связанных или с их собственной формой, или с природой окружающих их атомов и связей. Для этого сначала нами рассмотрены соединения, содержащие

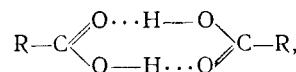
OH -группу, потом системы, включающие в себя молекулы и наконец,— соединения, в которых присутствуют ионы OH_3^+ . Соединений, содержащих OH -группу, имеется наибольшее количество. Поэтому на их примере можно проще всего проследить влияние ближнего и дальнего окружения на колебательные свойства OH -группы. Органические кислоты, спирты, фенолы, окисиоединения и оксимы — все содержат одну и ту же $\text{C}=\text{O}=\text{H}$ группу, однако атом углерода этой группы, в свою очередь, в разных соединениях образует разные связи и с различными атомами. Сравнение спектров этих соединений позволит обнаружить влияние дальнего окружения. Сопоставляя спектры разных неорганических кислот, элементоорганических кислот, гидроперекисей, поверхностных OH -групп и гидроокисей, мы можем проследить влияние атома, связанного уже непосредственно с OH -группой на ее колебательные свойства. И, наконец, рассмотрение спектров кислот, их кислых солей и органозамещенных кислот позволит определить, какое влияние на колебательный спектр OH -группы оказывают катионы.

1. Спектры поглощения гидроксилов (группировка $\text{O}-\text{H}$)

Органические кислоты — очень удобные объекты для исследования — изучались уже давно. Широкое развитие химии полимеров, биофизики и медицины привело к тому, что интерес к этим соединениям не ослабевает, а растет. Результаты исследований органических кислот, опубликованные к 1953 г., рассмотрены Беллами¹. Накопленный уже к тому

* Поскольку из всех возможных O_mH_n -группировок с числом атомов кислорода больше единицы известны только гидроперекисные группировки, а они, как будет показано ниже, являются одним из частных случаев OH -группы, то в дальнейшем мы будем говорить только об OH_n -группировках.

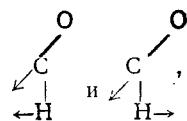
времени экспериментальный материал позволил установить некоторые закономерности. Так, было обнаружено, что кислоты в жидким, твердом, а некоторые даже и в парообразном состоянии находятся в форме димеров, имеющих структуру:



или более высоких полимеров. Комплексы образуются за счет сильной водородной связи, которая приводит к понижению частот валентных колебаний OH-группы до $3000-2500 \text{ см}^{-1}$. Наиболее часто эти полосы имеют большую полуширину и лежат в области от 2750 до 2500 см^{-1} . Интегральная и пиковая интенсивности при этом оказываются существенно различными.

У большинства кислот, находящихся в жидким состоянии, наблюдается полоса около 935 см^{-1} , смещающаяся при дейтерировании к 675 см^{-1} . При переходе к кристаллам интенсивность этой полосы падает, а полуширина возрастает. Почти все авторы приписывают ее неплоским деформационным колебаниям группы $\text{C}-\text{O}-\text{H}$.

Две сильных полосы в интервале $1320-1210 \text{ см}^{-1}$ относятся к комбинациям плоского деформационного колебания $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ группы и валентного $-\text{C}-\text{O}$ группы. Позднее были найдены формы этих колебаний:



которые даже в первом приближении нельзя считать чисто деформационными колебаниями COH -группы². К такому же выводу приходят и другие авторы³⁻¹².

Деформационное OH колебание становится характеристичным по форме только при возмущении OH-группы водородной связью или замене водорода на дейтерий^{12, 13}. Межмолекулярные колебания ассоциированных молекул, или иначе, колебания собственно водородной связи^{14, 15} проявляются в интервале $240-155 \text{ см}^{-1}$.

Работы последних лет подтверждают представление о том, что область спектрального проявления валентных OH колебаний обычно простирается от 3000 до 2500 см^{-1} . Однако в некоторых работах у ассоциированных кислот^{14, 16-18} обнаружены полосы поглощения в интервале 3300-3100 см^{-1} .

Следует отметить, что авторы, как правило, не указывают степень полимеризации исследуемого вещества, приводимые же ими концентрации изучаемых растворов также не могут служить ее однозначным критерием. В связи с этим в табл. 1 в графу «органические кислоты (свободные)» нами внесены значения частот только тех кислот, мономерная форма которых указана самими авторами. Все результаты, полученные для димеров и полимеров кислот, а также для кислот, находящихся в кристаллическом состоянии, сведены в рубрику «органические кислоты, возмущенные H-связью». Таким разделением мы хотели указать на сильную зависимость спектрального проявления OH-групп от водородной связи. Как видно из табл. 1, области валентных колебаний OH-групп, возмущенных и не возмущенных водородной связью, почти не перекрываются. Исключение составляет работа²³, в которой приведены полосы в интервале $3490-3420 \text{ см}^{-1}$, отнесенные из-за их малой полуширины

ТАБЛИЦА 1

Частоты основных колебаний гидроксилсодержащих соединений в см^{-1} *

Системы	ν_{OH}	Ссылки на литературу	δ_{OH}	Ссылка на литературу	γ_{OH}	Ссылки на литературу
<i>Органические кислоты</i> (свободные)	3590—3490 (2653—)	13,14,16,19—23 13,19,20	1284—1057 (973—865)	2,13,16,20,22,24 13,20,24	650—538 (546—421)	13,16,22 13
<i>Органические кислоты</i> (возмущенные Н-связью)	3300—2500 (—2260)	4,13,14,16—18,20, 21,25—38 13,31	1450—950 (1090—940)	2,6,7,13,14,16, 18,20,29—33, 38—42 13,31	975—830 (701—690)	4,10,11,13,16—18, 27,28,30,31,36, 43—46 13,31
<i>Спирты</i> (свободные)	3720—3500 (2760—2655)	9,14,23,33, 48—62 9,48—51,58	1330—1010 (950—770)	39,47—51,62—70 47—51,63—66	670—640 (490—475)	50,66,68 50,66,68
<i>Спирты</i> (возмущенные Н-связью)	3530—2900 (2577—2200)	9,14,33,47—50, 52—57,60,71,72 47—50,72	1440—1140 (1100—875)	9,14,18,33,50, 57,65—70,73,74 9,39,50,63,68,72	1090—858	57,74,75
<i>Неорганические кислоты</i>	3590—1900 (2655—2200)	25,33,76—91 83—86	1430—1000 (1086—860)	76,79—93 83—85,92	1050—650	79—83
<i>Кислые соли</i>	3300—2200	77,82,86,88,89, 94—99	1400—1030	82,86,88,89,94—101	1020—400	82,89,95—100
<i>Поверхностные OH-группы</i> (свободные)	3770—3730	102—109	870—790	103—105,110		
<i>Поверхностные OH-группы</i> (возмущенные Н-связью)	3660—3300	106—109,111,112	1150—935	110—112		
<i>Гидроокиси металлов</i> (щелочных и щелочноземельных)	3680—3530	113—120,129				
<i>Гидроокиси металлов</i> (кроме щелочных и щелочноземельных)	3600—2800	81,120—124	1160—840	81,116,121—125		

* Частоты, указанные в скобках, относятся к соответствующим дейтерсаналогам.

($\Delta S_{1/2} = 50-100 \text{ см}^{-1}$) к мономерной форме кислот. Как мы увидим ниже, полуширина полосы не является однозначным критерием образования водородной связи, хотя в большинстве случаев она и приводит к уширению полос до сотен обратных сантиметров. Такое уширение с ростом полимеризации хорошо видно на примере муравьиной кислоты¹⁶.

Спектральное проявление спиртов также рассматривалось ранее¹. Была отмечена зависимость частоты валентных колебаний OH-групп от силы водородной связи. Слабая связь приводит к понижению частоты на $100-200 \text{ см}^{-1}$ и не вызывает уширения полос ($\Delta S_{1/2} = 50 \text{ см}^{-1}$). Сильная водородная связь сопровождается понижением частоты до $3400-3200 \text{ см}^{-1}$ и увеличением полуширины до 200 см^{-1} . В последующие годы многочисленными авторами рассмотрено очень большое количество самых разнообразных спиртов. Сопоставляя результаты их исследований, нетрудно заметить, что мономерные спирты имеют полосу валентных колебаний OH-группы не ниже 3500 см^{-1} , с полушириной от 20 до 70 см^{-1} . Уверенное отнесение наблюдавшихся полос к димерам, тримерам и тетрамерам спиртов произведено только в двух работах^{52, 53}.

Поэтому мы здесь, также как и в случае кислот, проведем деление только на спирты свободные и возмущенные водородной связью (табл. 1). Типичный спектр⁵⁵ для сильно разбавленных спиртов имеет трет.-бутанол (рис. 1). Он содержит узкую полосу от невозмущенных OH-групп около 3630 см^{-1} и две широкие полосы ниже 3500 см^{-1} , обусловленные колебаниями OH-групп ассоциированных молекул. Фишман и Дрикамер⁵⁴ получили спектры бутанола при давлениях от 1 до 12 000 атм. Этим экспериментом, свободным от влияния посторонних растворителей, было показано, что уменьшение расстояния между взаимодействующими молекулами приводит к увеличению вероятности образования комплексов и очень слабо сказывается на колебаниях невозмущенных OH-групп.

Частота плоских и неплоских деформационных колебаний OH-группы гораздо меньше зависит от степени ассоциации молекул. Так, частоты плоских деформационных колебаний при переходе от мономеров к полимерам повышаются всего лишь на 120 см^{-1} (табл. 1).

Фенолы изучены сравнительно мало, и ни в одной работе не определена степень ассоциации исследуемого соединения. Тем не менее, можно отметить, что пары фенолов и их слабые растворы в инертных растворителях¹²⁶⁻¹²⁸ имеют полосы с полушириной $\Delta S_{1/2} = 15-60 \text{ см}^{-1}$ и максимумом около $3730-3540 \text{ см}^{-1}$. Фенолы, находящиеся в жидким состоянии, и их растворы в протоноакцепторных растворителях, т. е. фенолы с OH-группами, возмущенными водородной связью, имеют широкую полосу^{3, 128-131} в области $3580-2250 \text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания фенольных OH-групп попадают в интервал^{3, 5, 14, 129} $1410-1170 \text{ см}^{-1}$. Кроме указанных полос в салициловом альдегиде обнаружена еще полоса 715 см^{-1} , также относящаяся к колебаниям OH-группы. Дейтерофенолы были изучены только в двух работах^{5, 128}, найденные в них интервалы частот валентных и деформационных колебаний имеют, соответственно, границы $2700-2480$ и $980-925 \text{ см}^{-1}$.

Из рассмотренных соединений окисисоединения являются самыми сложными и самыми многообразными. Это позволяло ожидать, что область спектрального проявления OH-групп этих соединений будет бо-

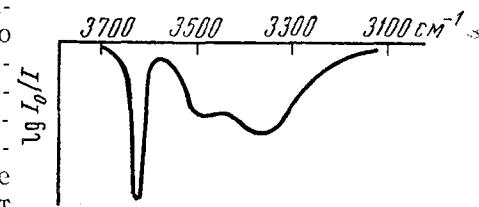


Рис. 1. Раствор трет.-бутанола в CCl_4 , $C=0,2 \text{ моль/л}$ ⁵⁵

лее широкой, чем в случае других соединений. Тем не менее результаты двадцати двух работ, которые нам удалось собрать, говорят о совершенно обратном. Валентные колебания OH-групп всех соединений¹³²⁻¹⁴⁰ имеют частоту от 3620 до 2760 см^{-1} , а дейтерированные окиссоединения¹³⁸ от 2610 до 2200 см^{-1} . Плоские деформационные колебания OH-групп^{8, 134-147} и OD-групп^{138, 142-145} имеют частоты, соответственно, 1475—915 и 1280—830 см^{-1} . Неплоские деформационные колебания обнаружены^{8, 138-140, 147} в области 880—400 см^{-1} .

Класс оксимов изучен наименее полно, а имеющиеся сведения не всегда бесспорны и однозначны. Надежно установлено смещение полос валентных OH колебаний при образовании водородной связи в сторону меньших частот. Так, установлено¹⁴⁸, что мономеры оксимов и их дейтероаналогов поглощают соответственно около 3650 и 2690 см^{-1} . Растворы, в которых OH-группы оксимов несколько возмущены молекулами растворителя, имеют полосу поглощения около¹⁴⁹ 3500 см^{-1} . Полимеры оксимов, связанные сильными водородными связями, имеют полосы поглощения¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ вплоть до 2340 см^{-1} и ниже¹⁵¹. Полосы плоских деформационных колебаний OH при образовании водородной связи и в случае ее отсутствия расположены в интервале^{148, 149, 152, 153} 1480—1200 см^{-1} . Нами указан общий интервал частот, поскольку возникновение водородной связи хотя и приводит к некоторому повышению частоты деформационных OH-колебаний^{148, 152}, но это повышение оказывается меньше тех изменений частот, которые имеют место в ряду всего класса оксимов. В связи с этим значение частоты деформационного колебания не может служить аналитическим признаком водородной связи. Неплоские деформационные OH-колебания имеют частоты^{148, 150} от 930 до 420 см^{-1} .

Диметилглиоксими исследованы дважды^{150, 151}. В каждом из исследований было зарегистрировано разное число полос и предложены различные интерпретации. Полосы около 1800—1650 см^{-1} приписываются валентным и деформационным колебаниям или расщеплению уровней в двугорбой потенциальной яме.

Неорганические кислоты образуют класс соединений, на примере которого можно хорошо проследить как влияет радикал R₁ в группировке R₁—OH на колебания группы OH. Опубликованные работы по изучению спектров поглощения неорганических кислот убедительно показывают, что все исследованные соединения имеют одни и те же области спектрального проявления валентных и деформационных OH-колебаний (табл. 1). В эти же самые области попадают и колебания OH-групп, входящих в состав органозамещенных кислот^{76, 93}.

Неорганические кислоты мало летучи и очень активно образуют водородную связь, поэтому даже их растворы в инертных растворителях нельзя априори относить к мономерным формам. В связи с этим все результаты, полученные для кислот в жидкой и кристаллической фазе, отнесены нами к их полимерным формам, т. е. к случаям, когда кислотные OH-группы возмущены водородной связью. Для таких соединений типичны перекрывающиеся полосы с полушириной в несколько сот обратных сантиметров. Водные растворы неорганических кислот нельзя сопоставлять с их растворами в других растворителях, так как диссоциация сильных кислот в воде приводит к образованию иона OH₃⁺ (подробнее этот вопрос будет рассмотрен ниже). Поэтому при анализе спектров кислот в присутствии молекул воды нужно очень осторожно относиться к интерпретации наблюдаемых полос.

OH-группы кислых солей имеют такое же спектральное проявление, как и у соответствующих им кислот (табл. 1). Наблюдаемое совпаде-

ние основных частот ОН-колебаний можно было ожидать, поскольку природа кислотных ОН-групп в кислотах и кислых солях очень близки. Некоторое отличие спектральных интервалов для обоих типов соединений следует отнести к их несколько различной природе, а также за счет разного выбора объектов исследования. По тем же соображениям, которые имели место в случае неорганических кислот, всем кислым солям, находящимся в твердой и жидкой фазе, приписывается полимерная форма.

Некоторые кислые соли имеют в области валентных ОН-колебаний по две полосы поглощения^{100, 154–156}. При этом полоса с более низкой частотой находится в области 2400–1900 см^{-1} . Этот факт может быть объяснен или различными формами ассоциации ОН-групп, осуществляющимися в соединении, или расщеплением энергетических уровней вследствие наличия двух минимумов у потенциальной кривой водородной связи.

Еще более неопределенной является интерпретация полос около 1850–1580 см^{-1} , обнаруживаемых в некоторых кислых фосфатах, арсенатах и иодатах^{99, 100, 156–158}. На основании смещения этих полос при дейтерировании их приписывают колебаниям R—O—H групп. В то же время форма этого колебания не определена ни в одной работе. Более того, формы колебаний, предполагаемые разными авторами, оказываются совершенно различными^{99, 156, 157}. В одном случае эти полосы относятся к валентным колебаниям ОН-групп, в другом — к деформационным, в третьем — к колебаниям группировки H_2PO_4 . Когда указанные полосы приписываются валентным колебаниям ОН-групп, их низкую частоту авторы объясняют или очень сильной водородной связью, или проявлением второго минимума потенциальной кривой. Неопределенность в интерпретации может быть устранена, если предположить, что кроме кислотных ОН-групп в соединении присутствуют группировки OH_3^+ , для которых характерно поглощение именно в этой области (см. ниже). Авторы указанных работ такую возможность не рассматривали. Поэтому частоты указанных полос в дальнейших выводах учитываться не будут.

Гидроперекиси по своему спектральному проявлению ОН-групп ничем не отличаются от всех остальных рассмотренных выше классов. Мономеры гидроперекисей имеют полосы валентных ОН-колебаний^{159–162} около 3580–3530 см^{-1} . При образовании водородной связи частота колебаний понижается^{161–172} до 3500–3000 см^{-1} . Аналогично другим соединениям, мономеры гидроперекисей характеризуются более узкими полосами, чем их полимерные формы.

Деформационные колебания ОН-групп полимеров гидроперекисей^{163–168, 170–172} лежат в области 1420–940 см^{-1} . В нее же попадают значения частот 1320 и 1000–930 см^{-1} , найденные для мономеров гидроперекисей^{159, 160}. Поскольку таких работ только две, то сделать отсюда определенный вывод нельзя. Полосы, вызванные неплоскими деформационными колебаниями ОН-групп, были обнаружены только у перекиси водорода¹⁶⁷ и гидроперекиси изопропилбензола¹⁶⁶. Эти полосы находятся в интервале от 880 до 700 см^{-1} . Кроме них обнаружены полосы¹⁶⁷ около 650–530 см^{-1} , отнесенные авторами к межмолекулярным колебаниям.

ОН-группы элементоорганических соединений в зависимости от степени их возмущения водородной связью^{56, 156, 173–179} имеют частоту валентных колебаний от 3690 до 2300 см^{-1} . Образование водородной связи, как и в случае других соединений, приводит к понижению частоты колебания и уширению полосы до нескольких сот обратных сан-

тиметров^{56, 156, 175-177}. Полосы плоских деформационных колебаний OH-групп наблюдаются^{156, 177-181} в интервале от 1400 до 800 см^{-1} . При образовании водородной связи эта частота немного повышается, однако это повышение оказывается меньше того интервала частот, в котором наблюдаются деформационные колебания различных элементо-органических соединений. Полосы неплоских деформационных колебаний, обнаруженные в кристаллах моно-, ди- и trimetилборатов, лежат¹⁷⁷ около 650 см^{-1} .

Кроме указанных полос поглощения некоторые элементоорганические соединения фосфора¹⁵⁶ имеют полосы в области 2350—1900 см^{-1} и около^{156, 173, 174} 1700 см^{-1} . Как и в случае кислых солей, эти полосы смещаются при дейтерировании, что позволяет отнести их к OH-колебаниям. В то же время форма колебаний, обуславливающих эти полосы, так же как и в случае кислых солей, совершенно неизвестна. Поэтому в дальнейших рассуждениях частоты этих полос учитываться не будут.

Поверхностные OH-группы в силу их своеобразного положения на поверхности могли бы иметь особое спектральное проявление. Как показано в табл. 1, такое предположение не оправдывается. Свободные поверхностные OH и OD группы¹⁰²⁻¹⁰⁴ характеризуются узкими полосами^{105, 107} не более 100 см^{-1} . Образование OH-группой даже слабой водородной связи¹¹¹ проводит к уширению полосы и ее смещению от 3770 до 3300 см^{-1} . Полосы деформационных колебаний свободных OH-групп лежат в области 870—790 см^{-1} , при возмущении OH-групп водородной связью полосы их деформационных колебаний смещаются к 1050 см^{-1} (табл. 1).

Исследованию *гидроокисей* посвящено много работ. Полученные в них спектры существенно различаются между собой (табл. 1). Для систематизации их можно разбить на две группы. В первую группу войдут гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов. Эти соединения имеют очень узкие, с полушириною от 4 до 60 см^{-1} , полосы в области 3680—3610 см^{-1} . Их дейтероаналоги¹¹³⁻¹¹⁵ имеют полосы в интервале 2715—2630 см^{-1} . При образовании водородной связи полоса валентного OH-колебания смещается в сторону меньших частот^{115, 116, 129} до 3570—3530 см^{-1} . Полосы деформационных колебаний в обычной для них области от 1800 до 400 см^{-1} в спектрах этих соединений обнаружено не было¹¹⁶. В спектрах комбинационного рассеяния этих же соединений были обнаружены полосы¹¹⁷ с частотами от 360 до 50 см^{-1} , однако авторам не удалось их интерпретировать.

Совсем иной спектр имеют гидроокиси остальных металлов. Гидроокиси железа, алюминия, галлия, индия, цинка и др. имеют широкие размытые полосы в области 3600—2800 см^{-1} , которые обусловлены валентными OH-колебаниями. В спектрах этих гидроокисей уже наблюдаются полосы деформационных колебаний около 1160—840 см^{-1} . В гидроокиси технеции¹²⁴ кроме полос 1060 и 841 см^{-1} обнаружена полоса 1543 см^{-1} . Гидроокиси меди и ванадия, по-видимому, занимают промежуточное положение между двумя выделенными группами. Они имеют полосы валентных и деформационных колебаний¹⁸², соответственно, около 3570—3530 и 790—470 см^{-1} .

2. Спектры поглощения молекул воды (группировка OH₂)

До сих пор мы рассматривали соединения, которые можно изобразить формулой R₁—O—H, где под R₁ подразумевается любая атомная группировка или любой один атом, кроме атома водорода. Теперь мы рассмотрим исключенный ранее случай — молекулы H—O—H.

В парообразном состоянии молекулы воды различного состава имеют частоты, приведенные в табл. 2.

Исследование воды в азотной матрице при 20° К¹⁸⁸ позволило установить спектральное различие молекул воды, находящихся в разных полимерных формах. Значения частот и полуширины полос поглоще-

ТАБЛИЦА 2

Частоты основных колебаний молекул воды

	Состав	ν_3	ν_1	$\nu_2 = \delta_{\text{ОН}}$	$\Delta S_{1/2}\nu \text{ и } \Delta S_{1/2}\delta$	$2\nu_2$	Ссылки на литературу
В парообразном состоянии	H ₂ O	3755,8	3656,6	1594,6			183, 184
	HDO	3707,5	2726,7	1402,2			183—186
	D ₂ O	2788,0	2671,5	1178,3			183—186
	D ₂ O ¹⁸	2764±5	2657±2	1169±2			187
В азотной матрице при 20° К	Мономер	3725	3627	1600	~20 ~8		188
	Димер	3691	3546	1620	~20 ~6		188
	Тример	3510	3355	1635	80 и 365		188
	Полимер	3320	3240	1635	~30		188
В жидкой фазе	H ₂ O	3480±20	3425±10	1645±5		3290±20	
	D ₂ O	2580±20	2510±10	1215±5		2435±20	
	HDO	3420±10	2510±5	1460±5		2930±10	

ния приведены в табл. 2 и на рис. 2. Аналогичные исследования воды в матрицах из криптона, аргона и ксенона^{189, 190} показали, что частота валентных колебаний молекул воды во всех этих случаях остается в интервале 3770—3660 см^{-1} . В области деформационных колебаний молекул H₂O, HDO и D₂O наблюдалась четкая вращательная структура, в которой наиболее интенсивные полосы¹⁸⁹ имели частоты 1608—1602, 1413 и 1195 см^{-1} . Полученные в этой же работе спектры воды в азотной матрице полностью совпадают с результатами работы¹⁸⁸ (рис. 2). Исследование паров воды в атмосфере азота и окиси углерода при давлении 50 атм показало, что взаимодействие молекул азота и воды не вызывает существенного изменения спектра последних. Молекулы же окиси углерода, напротив, образуя водородную связь с молекулами H₂O и D₂O, повышают частоту их деформационных колебаний до 1610 и 1190 см^{-1} ¹⁹¹.

Вторую группу исследований OH₂-группировок составляют работы по изучению спектров воды, растворенной в различных растворителях. В этом случае в области валентных OH-колебаний наблюдаются две полосы с полуширинами менее 70 см^{-1} . Их частоты 3705—3575 и 3650—3520 см^{-1} очень близки к значениям частот паров воды табл. 2. Поэтому они так же как и полосы паров воды приписываются соответственно антисимметричным и симметричным колебаниям^{129, 192—195} молекулы H₂O. Для молекул D₂O аналогичные полосы с полушириной 50 см^{-1} наблюдаются^{193, 196} в интервалах 2766—2700 и 2655—2600 см^{-1} .

Подробное исследование двойных смесей вода—пиридин и тройных смесей вода—пиридин—четыреххлористый углерод показало, что при образовании водородной связи спектр воды перестает иметь вид дублета, характерного для раствора в инертном растворителе¹⁹⁴. Полосы валентных OH-колебаний смещаются к 3500—3200 см^{-1} , а полоса де-

формационных колебаний к $1665-1640 \text{ см}^{-1}$. Аналогичные результаты были получены и в другой работе¹⁹².

Вода в жидкой и кристаллической фазе целиком состоит из молекул H_2O , возмущенных водородными связями. Результаты спектрального исследования воды подробно обсуждены в¹⁹⁴. Показано, что вода любого изотопного состава в жидкой фазе имеет широкие полосы поглощения в области валентных OH -колебаний. В случае молекул H_2O и D_2O на широкой полосе различаются три максимума. Их приписывают симметричному и антисимметричному валентным колебаниям и первому обертону деформационного колебания молекулы воды. Уверенного отнесения наблюдаемых полос к колебаниям ν_s и ν_{as} в литературе пока нет.

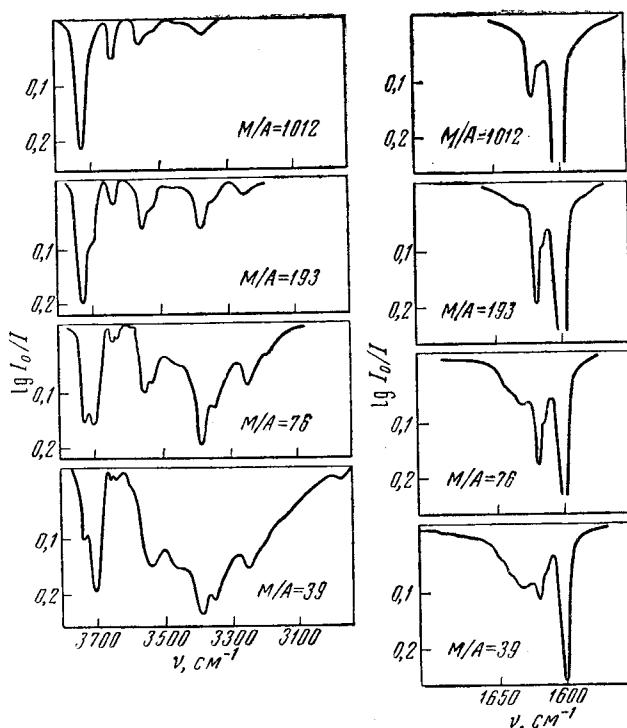


Рис. 2. Спектры воды в азотных матрицах¹⁸⁸ при 20°K и молярных соотношениях от $1/1012$ до $1/39$

Предполагаемая интерпретация и значения частот наблюдаемых полос поглощения приведены в табл. 2. Результаты последующих работ подтверждают приведенные результаты¹⁹⁷⁻²⁰¹. Небольшие отклонения в получаемых значениях частот объясняются различными условиями эксперимента и его недостаточной точностью. Только изменение температуры на 20° может уже вызвать подобное смещение частот²⁰⁰. Поскольку в данном обзоре нас интересуют только общие характеристики, то более подробно на этом мы останавливаться не будем.

Кроме указанных полос поглощения в жидкой воде наблюдаются еще полосы²⁰¹⁻²⁰³ около 2100 и $710-645 \text{ см}^{-1}$, которые обусловлены соответственно колебаниями типа $\text{бон} + \omega$ и ω . Последние работы²⁰⁴

в далекой ИК-области позволили обнаружить в спектре жидкой легкой и тяжелой воды по шести полос в области $230-140 \text{ см}^{-1}$. Это является первым наблюдением основных колебаний водородной связи в спектре поглощения.

В первых работах по спектральному исследованию льда²⁰⁵ были обнаружены полосы поглощения в интервалах $3380-3140$, $1650-1580$ и $850-820 \text{ см}^{-1}$. Результаты более поздних работ^{199, 201, 203, 206, 207}, в общем, согласуются с этими значениями. Было обнаружено, что спектр льда мало зависит от изменения внешних параметров. Так, при понижении температуры от 0 до -170° частота валентного ОН-колебания ($\nu_{\text{ОН}}$) понижается на $60-40 \text{ см}^{-1}$, а частоты деформационного ($\delta_{\text{ОН}}$) и межмолекулярного (ω) колебаний повышаются²⁰⁷ соответственно на 25 и 15 см^{-1} .

Так же, как и температура на спектр льда очень мало влияет внешнее давление. Сравнение спектрограмм, полученных при 1 и 9000 атм , показывает, что увеличение давления в 9000 раз приводит лишь к небольшому повышению частоты валентного ОН-колебания до 3600 см^{-1} и небольшому увеличению интенсивности полосы деформационного колебания²⁰⁸.

Особое место занимают работы^{201, 205}. В них было показано, что в зависимости от температуры замораживания паров воды образуются гексагональный или кубический лед. Хотя оба льда и поглощают приблизительно в одной и той же области, но характер их спектров совершенно различный. Так, кубический лед, получающийся конденсацией паров на подложку при температуре ниже -80° , имеет гораздо более узкие полосы (рис. 3).

Частоты межмолекулярных колебаний были определены по спектру комбинационного рассеяния. Они оказались равны²⁰⁷ 310 , 299 , 230 и 212 см^{-1} . Из всего вышесказанного следует, что в спектре льда при тех или иных условиях могут быть обнаружены полосы валентных ОН-колебаний с полушириной от 50 до 300 см^{-1} и с максимумом в более широком интервале частот (табл. 3), чем указывалось ранее²⁰⁵.

В ряде работ изучалась зависимость спектра воды от *характера растворенных в ней солей и кислот*. Было установлено, что ни концентрация, ни природа ионов существенно не изменяют спектр воды^{129, 193, 209-214}. Валентные ОН и OD колебания проявляются, соответственно, в областях $3460-3260$ и $2560-2470 \text{ см}^{-1}$. Деформационные колебания молекул H_2O и HDO наблюдаются в областях $1655-1620$ и $1475-1450 \text{ см}^{-1}$. Изучение тонкого эффекта влияния различных ионов на спектр воды показало^{129, 211}, что положение полос поглощения воды более чувствительно к природе аниона, и менее чувствительно к природе катиона. Замена ионов J^- на ионы F^- приводит к понижению частоты валентных ОН- и OD-колебаний на 160 и 90 см^{-1} и повышению частоты деформационных колебаний HDO на 50 см^{-1} . Присутствие в воде ионов Cl^- не вызывает заметного изменения спектра чистой воды. Введение в раствор различных катионов щелочных и щелочноземельных металлов приводит к смещению полосы валентного OD колебания всего лишь на 30 см^{-1} .

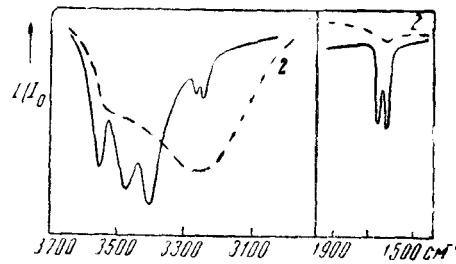


Рис. 3. Спектры льда, полученного конденсацией паров воды²⁰¹. 1 — при -80° и 2 — при -22°

ТАБЛИЦА 3
Частоты основных колебаний молекул воды

Системы	ν_{OH}	Ссылки на литературу	δ_{OH}	Ссылки на литературу	γ_{OH}	Ссылки на литературу
В кристаллической фазе	3600—3090	199, 201, 205, 207, 208	1660—1580	199, 201, 205, 207, 208	850—650	201, 203, 205, 208
Адсорбированных на поверхности	3580—3300	103, 105, 108, 215—217	1645—1620	102, 103, 105, 108, 110, 216—218		
В кристаллогидратах солей кислородных неорганических кислот	3620—2700	33, 77, 80, 82, 88, 94, 96, 116, 123, 129, 195, 219—239	1670—1590	33, 77, 80, 82, 88, 94, 96, 116, 123, 129, 223—233, 240, 241		
В кристаллогидратах галогеноводородных кислот	3600—2900	89, 121, 242—250	1670—1590	89, 121, 242—250		
В кристаллогидратах солей органических кислот	3530—3050	34, 199, 222, 251—253	1650—1614	34, 199, 222, 251—253		
В кристаллогидратах других соединений	3600—3120	254—263	1670—1600	255—254		

В процессе адсорбции молекул воды на каком-либо адсорбенте ее геометрические и силовые параметры могут несколько измениться. Тогда можно ожидать, что заметно изменится и ее колебательный спектр. Большинство работ посвящены исследованию адсорбции воды на силикагеле и только в двух работах^{216, 218} в качестве адсорбентов использованы целлюлоза и целлофан. Естественно, что по мере заполнения поверхности адсорбируемым веществом начнет также проявляться и взаимодействие между отдельными адсорбированными молекулами. Крайними случаями такого заполнения будут монослои и капиллярная конденсация. Установлено, что частота деформационного колебания молекул воды, адсорбированных монослоем, составляет 1620 см^{-1} . То же колебание у молекул воды, находящихся в капиллярно-конденсированной фазе^{102, 103}, совершается с частотой 1640 см^{-1} . Полосы валентных OH- и OD-колебаний монослоем адсорбированных молекул оказались уже, а частоты на 150 см^{-1} выше, чем у капиллярно-конденсированных молекул. Остальные работы приводят к аналогичным значениям частот. Обобщенные данные приведены в табл. 3.

Кристаллогидраты являются наиболее полно исследованным классом соединений. Анализ собранных результатов убедительно показывает единство спектрального проявления молекул воды, входящих в самые разнообразные соединения. Кристаллогидраты солей неорганических кислородных, галогеноводородных и органических кислот, а также кристаллогидраты щелочей и других более сложных соединений имеют полосы поглощения воды в одних и тех же интервалах частот (табл. 3).

Область валентных OH-колебаний во всех случаях распространяется от 3620 до 2700 см^{-1} . Выходящая за этот интервал частота 3690 см^{-1} была зарегистрирована только в одной работе²²⁵, причем,

в другом исследовании того же соединения²²⁷ было получено иное значение — 3570 см^{-1} . Поэтому за верхний предел валентных ОН-колебаний нами выбрана частота 3620 см^{-1} . Полуширина этих полос изменяется от 70 до $400\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ самым произвольным образом так, что ее не удается связать ни с какими параметрами соединения. Хорошим примером является уранилнитрат, полосы валентных ОН-колебаний которого при переходе от дигидрата к гексагидрату увеличивают свою полуширину в шесть раз (рис. 4).

Деформационные колебания молекул воды (дон) подавляющего числа кристаллогидратов имеют частоту от 1670 до 1590 см^{-1} . В очень редких случаях их частота повышается до 1680 см^{-1} . Такое повышение было обнаружено у пяти из 450 соединений из классов броматов, бензосульфатов и фосфатов^{77, 249, 264}. Выход полосы дон за нижний предел обычно наблюдаемых частот отмечен только у $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в их спектрах найдены полосы около 1560 и 1576 см^{-1} , соответственно^{244, 247}. Указанные отступления от обычного положения полосы дон не влияют на дальнейшее рассуждение и приведены здесь только для иллюстрации их малочисленности.

Иначе обстоит дело с результатами работ^{77, 96}, в которых наряду с полосами $1640\text{--}1620 \text{ см}^{-1}$ были найдены полосы с частотами $1705\text{--}1680 \text{ см}^{-1}$. Вопрос о существовании в кристаллогидратах молекул воды, имеющих частоту деформационных колебаний выше 1670 см^{-1} , как мы увидим дальше, является весьма существенным. Поэтому мы рассмотрим его подробнее. Оценивая надежность результатов указанных работ, следует отметить три основных факта. Во-первых, соединения, в спектрах которых были найдены полосы с частотами⁹⁶ $1705\text{--}1680 \text{ см}^{-1}$, изучались также другими авторами, которые приводят более низкие значения частот, а именно 1690 см^{-1} вместо⁸⁰ 1705 см^{-1} и 1670 см^{-1} вместо⁷⁷ 1680 см^{-1} . Этот факт заставляет с осторожностью относиться к точности определения частот. Во-вторых, во всех трех работах отнесение наблюдавшихся полос к колебаниям дон производилось на основании молчаливого предположения, что к валентным ОН-колебаниям и колебаниям фосфорно-кислородного аниона эти полосы отнесены быть не могут, что в общем слу-чае неверно. В работах не было проведено даже дейтерирования, которое могло бы доказать участие атома водорода в данном колебании. В-третьих, если даже считать, что рассматриваемая полоса действительно обусловлена колебанием, в котором участвует ОН-связь, а частота этого колебания, действительно, выше 1670 см^{-1} , то и тогда у нас нет оснований для однозначной интерпретации. Как будет показано ниже, в области $1750\text{--}1670 \text{ см}^{-1}$ проявляются деформационные колебания гидроксония, присутствие которого авторы почему-то не рассматривали. В связи с этим вышеуказанные полосы в дальнейшем нами рассматриваться не будут.

3. Спектры поглощения ионов гидроксония (группировка OH_3^+)

Выяснению спектральных характеристик иона гидроксония по его спектрам поглощения посвящены семь работ. Следует отметить, что методы ИК-поглощения и комбинационного рассеяния, дающие для молекул с симметрией C_{3v} одинаковые спектры, в случае иона гидро-

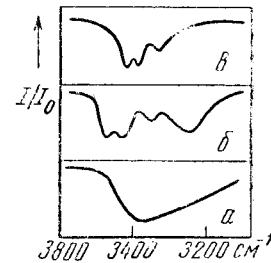


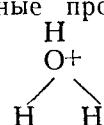
Рис. 4. Спектр валентных колебаний кристаллогидратной воды уранилнитрата²⁰⁷. а — гексагидрат; б — тригидрат; в — дигидрат

ксония приводят к различным результатам. Объяснения этого явления в литературе нет. Поскольку настоящий обзор посвящен проявлению OH_n -группировок в спектре поглощения, и к тому же в спектре комбинационного рассеяния^{265, 266}, проявление иона гидроксония всегда менее четко, то нами выбраны только значения частот, полученные из спектров поглощения.

Исследование иона гидроксония в водных растворах кислот при комнатной температуре^{210, 267-269}, а также в кристаллогидратах кислот и эквимолярных смесях вода+кислота²⁶⁹⁻²⁷² при -195° дают хорошо согласующиеся значения частот. Во всех указанных работах обнаруженные полосы поглощения неизменно оказывались в интервалах: 3380—2650, 2150—2100, 1750—1670 и 1200—1130 cm^{-1} . Две более высокочастотные полосы — всегда довольно слабые и очень широкие. Они разрешены только в двух случаях^{270, 271}. Полоса около 1700 cm^{-1} — значительно уже и интенсивнее. Она всегда наиболее четко проявляется в спектре поглощения и поэтому была обнаружена во всех работах кроме одной²⁷², в которой она перекрывается с двумя более высокочастотными полосами, образовав область поглощения от 2800 до 1650 cm^{-1} . Узкая полоса ($\Delta S_{1/2} = 100 \text{ cm}^{-1}$) около 1150 cm^{-1} имеет постоянную частоту, но очень малую интенсивность.

III. ЗАВИСИМОСТЬ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА OH_n -ГРУППИРОВОК ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

Мы рассмотрели спектральные проявления $\text{O}-\text{H}^-$, $\text{O}-\text{O}-\text{H}^-$, $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ и

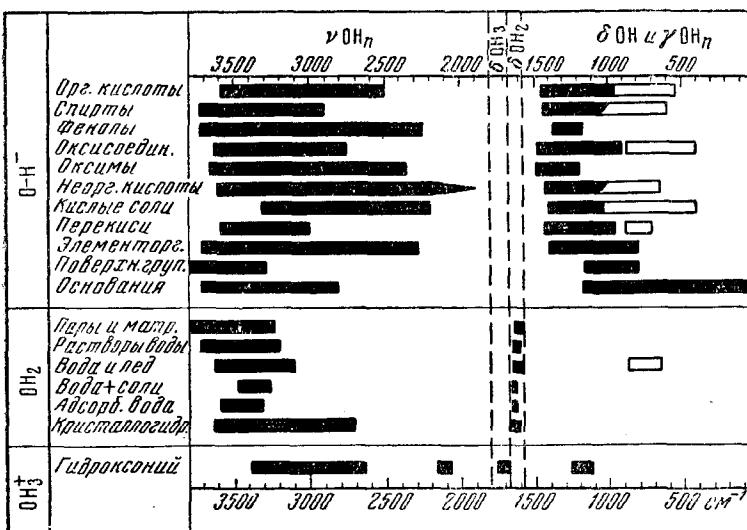


группировок в двадцати раз-

личных классах соединений и системах. Поскольку при этом использованы все без исключения работы, бывшие в нашем распоряжении, то выведенные на основании их закономерности следует считать достаточно общими, а, следовательно, и применимыми в молекулярном

ТАБЛИЦА 4

Частоты собственных колебаний OH_n -группировок в различных соединениях



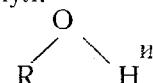
спектральном анализе. Для наглядности все собранные данные сведены в табл. 4, в которой сплошной полосой отмечены области проявления основных плоских колебаний OH_n -группировок, а контурном — области неплоских колебаний OH-группы и молекул H_2O , как целого.

1. Определение формы OH_n -группировок

Собранные сведения позволяют сделать очень важный для спектральных исследований вывод, дающий возможность однозначно устанавливать форму OH_n -группировки по ее деформационным колебаниям. Если область валентных колебаний любых OH_n -группировок оказывается одной и той же, то области их деформационных колебаний оказываются совершенно различными. Они не перекрываются ни при каких ни внутри-, ни межмолекулярных влияниях. Так, частоты деформационных колебаний молекул воды и OH-групп всегда остаются в пределах от 1680 до 1590 см^{-1} и от 1500 до 600 см^{-1} , соответственно. Одна из частот деформационного колебания иона OH_3^+ во всех исследованных системах попадает в область от 1750 до 1670 см^{-1} , что позволяет отличать его от молекулы H_2O и гидроксилов*.

Найденная зависимость очень удобна для аналитических целей. При ее выведении были использованы все имеющиеся в литературе данные, однако данные эти — чисто экспериментальные. Поэтому для полного подтверждения найденной экспериментальной зависимости она была сопоставлена с современной теорией колебаний молекул.

Рассмотрим в нулевом приближении колебание угла



проследим за изменением частоты этого колебания от кинематических его параметров. Будем считать колебание характеристическим по форме, а угловую постоянную такой же, как и у свободной молекулы воды. У молекулы воды частота этого колебания равна 1595 см^{-1} . Поместив в положение R атом дейтерия, мы понизим частоту до 1402 см^{-1} . В любой реальной молекуле кислород гидроксила связан с еще более тяжелым атомом R, а расстояние R—O обычно выше 0,96 Å, характерного для O—H-связи. Если выбрать один из самых легких атомов, например, атом бора и положить²⁷³ расстояние B—O равным 1,2 Å, то одни эти изменения уже приведут к понижению частоты деформационного колебания до 1180 см^{-1} . Еще большее увеличение массы атома R приведут к дальнейшему уменьшению частоты. Таким образом, мы видим, что одно только изменение кинематики R—O—H-группы должно привести к понижению частоты деформационного колебания гидроксила по сравнению с частотой деформационного колебания воды на 300—400 см^{-1} . Очевидно, в общем случае явление будет усложнено: возможно некоторое увеличение силовой постоянной угла, а также участие в деформационном OH-колебании соседних связей. И то и другое может привести к некоторому повышению частоты по сравнению с найденной нами частотой 1180 см^{-1} . Однако факты, повышающие частоту, — малы, поэтому естественно ожидать, что частоты деформационных колебаний OH-групп всегда будут ниже частот деформационных колебаний молекул H—O—H. Влияние водородной связи на эту частоту весьма незначительно. В ряде работ^{101, 274} пока-

* Полоса, соответствующая другому деформационному колебанию OH_3^+ , малоинтенсивна, а ее частота совпадает с частотами OH-колебаний. Поэтому она не может служить основным аналитическим признаком.

зано, что водородная связь вызывает очень небольшие изменения частоты деформационных OH-колебаний. Наглядно это можно проследить на примере сегнетовой соли. В ней обнаружены четыре типа молекул воды, отличающиеся силой взаимодействия с соседними молекулами и имеющие полосы поглощения в интервале от 3537 до 3049 см^{-1} . В то же время частота деформационных колебаний у молекул всех четырех типов²⁵² равна 1650 см^{-1} . Таким образом мы видим, что найденная нами экспериментальная зависимость находится в полном согласии с теоретическими представлениями, что еще больше подтверждает правильность сделанного вывода.

Разница частот деформационных колебаний OH_3^+ и OH_2 -группировок — значительно меньше. Однозначного теоретического объяснения она пока не имеет и поэтому является чисто экспериментальным фактом. Однако можно показать, что диагональный член приведенной по симметрии матрицы кинематических коэффициентов ионов OH_3^+ в ра-

O
 \ /
H H

зумных пределах угла H—H и расстояния O—H (от 115 до 105° и от 1,09 до 0,96 Å) всегда остается на 6—18% больше соответствующего коэффициента для молекулы воды. Отсюда видно, что для объяснения наблюдаемой разницы частот достаточно учета только форм OH_3^+ и OH_2 -группировок.

Из всего вышесказанного следует, что если на основании каких-либо данных рассматриваемая полоса отнесена к деформационному колебанию OH_n -группировок, то частота этого колебания сразу же указывает на форму группировки: OH_3^+ , OH_2 или OH^- .

Получив очень простой и удобный аналитический метод установления формы OH_n -группировок, не следует забывать и о его требованиях. По смещению полосы при дейтерировании (частота уменьшается в 1,28—1,35 раз) мы легко устанавливаем, что она обусловлена каким-то колебанием одной из OH_n -группировок. Основание же для приписания полосы именно деформационному колебанию может быть получено только при анализе всего спектра. В противном случае мы не имеем возможности отличить искомые полосы деформационных колебаний от несущественных для нашего рассмотрения полос неплоских деформационных колебаний гидроксилов, колебаний молекул воды как целого и низкочастотного деформационного колебания иона OH_3^+ .

Для установления формы OH_n -группировки нужно быть уверенным, что рассматриваемая полоса является самой высокочастотной из всех полос в интервале от 1800 до 400 см^{-1} , сместившихся при дейтерировании. Кроме того нужно помнить, что все полосы деформационных колебаний имеют среднюю интенсивность и, как правило, в случае OH^- и OH_2 -группировок бывают слабее полос валентных колебаний. Полоса деформационного колебания иона гидроксония около 1700 см^{-1} , наоборот, обычно бывает более интенсивной, чем обе полосы его валентных колебаний.

Как и предполагалось в начале обзора, ни перекись водорода, ни гидроперекиси не обладают специфическим спектральным проявлением OH-колебаний, отличающим их от остальных соединений типа R—O—H (табл. 4).

Рассмотрение спектрального проявления различных OH_n -группировок показало, что их форма может быть установлена только по частоте их деформационных колебаний. Никакой информации о форме OH_n -группировок из спектра валентных OH-колебаний получено быть не может. В связи с этим следует признать совершенно неправильным

молчаливое предположение авторов многих работ о том, что гидроксилам будто бы характерны более узкие полосы валентных ОН-колебаний, чем молекулам воды. Как было показано в соответствующих разделах второго параграфа, спирты, кислоты, фенолы, оксимы и т. д. в случае образования водородной связи имеют полосы поглощения полуширина в несколько сот обратных сантиметров (рис. 1). В то же время молекулы воды, изолированные в матрицах, а при низких концентрациях и в инертных растворителях имеют полосы поглощения уже 70 см^{-1} (рис. 2). Таким образом, из этих результатов неопровергнуто следует, что полуширина полосы валентного ОН-колебания не зависит от формы OH_n -группировки и поэтому не может быть использована для ее определения. В то же время под действием водородной связи полуширина полос валентных ОН-колебаний меняется в очень широких пределах. Закономерность этого уширения давно интересовала исследователей, но до сих пор еще не выяснена окончательно.

2. Нахождение некоторых параметров водородной связи по спектру валентных ОН-колебаний

Возможность определения формы OH_n -группировки только по частоте ее деформационного колебания могла создать представление о бесперспективности исследования ее валентных колебаний. Такое представление совершенно неверно, ибо именно валентные ОН-колебания являются самыми чувствительными к межмолекулярному взаимодействию.

Действительно, анализ всех собранных работ показывает, что частоты валентных ОН-колебаний наблюдаются в интервале $3750-1900 \text{ см}^{-1}$ и не зависят ни от формы OH_n -группировки, ни от типа соединения, в которое она входит. В то же время, они оказываются очень чувствительными к тому изолированы ли OH_n -группировки, возмущены ли дисперсионными силами молекул инертного растворителя или водородными связями. В зависимости от этого частоты валентных ОН-колебаний будут проявляться в интервалах $3750-3600$, $3600-3500$ и $3500-1900 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Отсюда следует, что по отношению к внутримолекулярному влиянию валентные ОН-колебания оказываются характеристичными по частоте, однако они теряют свою характеристичность, если рассматриваемая группа участвует в образовании хотя бы слабой водородной связи.

Поскольку форма валентного ОН-колебания остается характеристичной в любой системе²⁷⁵, то понижение его частоты, происходящее при образовании водородной связи, может быть обусловлено только уменьшением силовой постоянной ОН-связи. Отсюда вытекает, что исследования спектров валентных ОН-колебаний *не могут дать сведений о форме OH_n -группировок, но позволяют получать информацию о межмолекулярном влиянии и природе атома R_2* . Рассмотрим подробнее, какие параметры системы можно получить из спектра валентных ОН-колебаний.

В любом исследовании первое, что отмечает экспериментатор, — это число полос. Если мы имеем соединение, содержащее только одну ОН-группу, то казалось бы, что в области валентных ОН-колебаний мы должны наблюдать только одну полосу. В действительности, не считая случайных совпадений частот, их число бывает значительно больше.

Число наблюдаемых полос в области валентных ОН-колебаний может увеличиться за счет: а) осуществления различных типов ассоциа-

ции 52, 53, 188, 252; б) проявления обертона, усиленных резонансом Ферми, и составных частот типа $\nu_{\text{OH}} + \omega$, где ω — частота межмолекулярных колебаний^{118, 206, 207, 231, 237, 238, 276, 277} и в) расщепление полосы вследствие туннельного перехода протона^{37, 38, 131, 154, 155, 234, 277–284}. В связи с этим расшифровка спектра в области валентных OH-колебаний представляет неизмеримо большие трудности, чем расшифровка спектра в области их деформационных колебаний.

Затруднения подобного рода обычно удается устранить при помощи применения того или иного метода. Наличие различных типов ассоциаций обычно устанавливается по температурному^{55, 284–286} или концентрационному^{52, 162, 188} поведению интенсивностей рассматриваемых полос. Первый обертон деформационного колебания молекулы воды и составные частоты типа $\nu_{\text{OH}} \pm \omega$ могут быть легко выделены при сравнении со спектрами дейтероаналогов. Такие полосы очень часто наблюдаются в спектрах и, как показывают последние работы, их число, частоты и интенсивности сильнее зависят от симметрии кристалла, чем от его химического состава^{167, 201, 231, 237} (рис. 5).

Для того чтобы убедиться в существовании туннельного перехода протона в исследуемом соединении и приписать ему наблюдаемое удвоение полос, нужно получить спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния исследуемого соединения и его дейтероаналога²⁸³. Полученные данные позволяют также оценить величину потенциального барьера между двумя положениями протона.

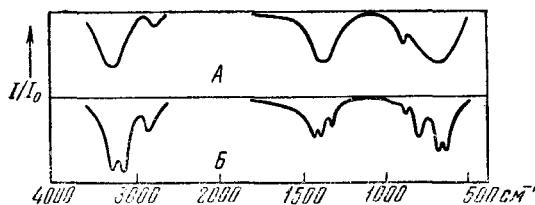


Рис. 5. Спектры перекиси водорода¹⁶⁷ при 80°К в А — аморфном и Б — в кристаллическом состоянии

каким-либо другим методом интерпретировать полосы валентных OH-колебаний. В случае, если форма OH_n-группировок уже установлена, то по числу полос чисто валентных OH-колебаний можно найти количество различных типов ассоциаций, реализующихся в данной системе.

Когда для какой-либо из OH_n-группировок найдены соответствующие ей частоты валентных OH-колебаний, по температурной зависимости интенсивности этих полос можно оценить энергию водородной связи. Такие измерения, проведенные для разных соединений, показали, что она колеблется от 0,9 до 9,0 ккал/моль^{55, 161, 162, 284, 285, 287–290}. При этом энергия оказывается тем выше, чем сильнее протонодонорное свойство соединения. Так, в ряду Ca(OH)₂; Mg(OH)₂; Ni(OH)₂; Al(OH)₃; Ba(OH)₃; AlOOH энергия возрастает от 2,35 до 6,85 ккал/моль²⁸⁷. Если атом водорода, участвующий в водородной связи, заменить на дейтерий, то энергия этой связи несколько уменьшится^{291–293}. Для льда при 0°К эта разница составляет 0,3±0,14 ккал/моль²⁹¹.

Не меньший интерес представляют вторые производные от потенциальной энергии водородной связи по разным колебательным координатам, или иначе, силовые постоянные. Эти величины необходимы для расчета спектров систем с водородными связями. Они могут быть вычислены, если известны колебательные спектры всех дейтероаналогов OH_n-группировок и их геометрия. Для органических кислот^{20, 294}, гидроперекисей¹⁶⁷ и воды^{250, 295} они, соответственно, равны: 0,42; 0,38 и $0,22 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$. Сравнивая силовые постоянные с приведенными выше

значениями энергии, мы видим, что в случае водородной связи, так же как и в случае остальных типов связей, ее силовая постоянная изменяется симбатно с энергией этой связи. Силовые постоянные углов, прилежащих к водородной связи, найдены для димеров муравьиной кислоты²⁰ — 0,06, льда²⁹⁶ — 0,05 и кристаллогидратов галлоидных солей²⁵⁰ $0,2-0,4 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$. Все эти значения получены в предположении линейности водородной связи. Это предположение для кристаллогидратов весьма сомнительно. Поэтому более правильной нужно считать величину около $0,05 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$. Недиагональные силовые постоянные водородной связи²⁰ оказались меньше $0,03 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Кроме силовых параметров, частота валентных ОН-колебаний позволяет довольно точно определить расстояние между атомами кислорода (R_{OO}) в системе О—Н...О. Это оказывается возможным благодаря большому числу работ, посвященных нахождению зависимости смещения частоты валентного ОН-колебания от положения ее в мономере в зависимости от длины водородной связи (R_{OO})^{25, 78, 91, 151, 287, 297-301}. Большинство полученных кривых совпадает в основной своей части, однако отдельные кривые имеют несколько различный характер (рис. 6). Установить аналогичную зависимость для полос деформационных ОН-колебаний нельзя. Во-первых, потому, что не существует однозначной зависимости²⁴⁶ между смещением полосы $\delta_{\text{ОН}}$ и расстоянием R_{OO} . А, во-вторых, если для некоторых соединений она и наблюдается, то изменение частоты $\delta_{\text{ОН}}$, как правило, оказывается слишком незначительным. В некоторых работах установлены простые зависимости смещения полосы валентных ОН-колебаний от константы ионизации, электроотрицательности протоноакцептора и постоянной Гамметта^{50, 61, 127, 290, 302-305}. Однако они, как правило, годятся только для одного класса соединений и поэтому не имеют большого значения для аналитического приложения ИК-спектроскопии.

Как было только что показано, по колебательному спектру ОН-группировок можно найти энергию водородной связи, ее жесткость (силовую постоянную) и длину (R_{OO}). Во всех этих случаях мы пользуемся только частотами и интенсивностями соответствующих полос поглощения. Во втором параграфе неоднократно отмечалось, что при образовании водородной связи происходит также резкое уширение полос валентных ОН-колебаний. Эта зависимость была давно отмечена экспериментаторами и теперь почему-то считается обязательной. Результаты работ^{112, 201, 306} показывают полную несостоятельность такого представления. В них обнаружены случаи, когда полосы поглощения, смещенные на $400-300 \text{ см}^{-1}$, имеют полуширину менее 70 см^{-1} (рис. 3 и 7). Обычно же полуширина полос в этой области бывает более 200 см^{-1} . Особенно наглядна в этом отношении работа²⁰¹, в которой показано, что спектр льда, полученный при -80° и фиксирован-

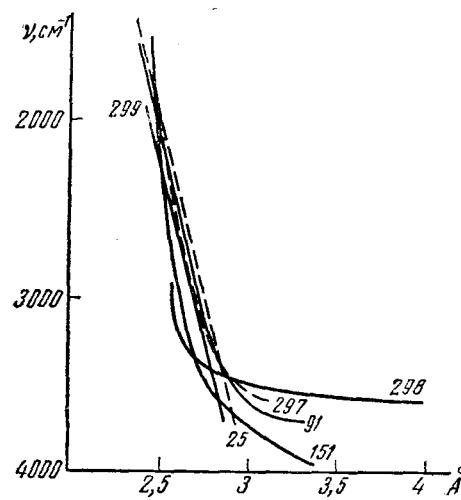


Рис. 6. Зависимости частоты валентного ОН-колебания от расстояния между атомами кислорода, полученные разными авторами. (Цифры около кривых — ссылки на литературу)

ном давлении паров воды, оказывается зависящим от способа его получения (рис. 3). Разные модификации льда, возникшие из-за разных условий в момент замерзания, имеют существенно отличные спектры. Этот результат ясно показывает, что одно и то же соединение при одинаковых условиях эксперимента будет иметь разные спектры, даже если изменится только взаимное расположение его молекул. При этом оказывается, что незначительная перегруппировка молекул приводит к одновременному изменению числа наблюдаемых полос, их положению и расположению их максимумов. Этот факт еще раз указывает на сложность природы полуширины полос, но не позволяет приблизиться к ее решению.

Спектральные исследования соединений, образующих водородную связь, позволили установить еще некоторые закономерности. Так, найдено, что в большинстве реальных систем водородная связь не бывает линейной. Угол $O-H-O$ в этих связях^{91, 188, 286, 307-311}, которые называются напряженными, достигает 160° .

Многие авторы, изучавшие спектры гидроксилсодержащих соединений, пришли к выводу, что при взаимодействии двух молекул такого вещества образуются димеры с четырехчленными циклами^{52, 55, 162, 188, 286, 289, 296, 312}

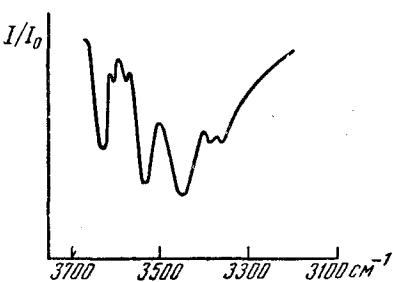
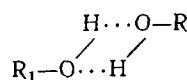


Рис. 7. Спектр гидроокиси алюминия¹¹²



Таким образом, мы видим, что правильное использование метода ИК-спектроскопии позволяет получать большую и разнообразную информацию о природе и взаимодействии OH-группировок в исследуемом соединении. Зная частоту деформационных OH-колебаний, можно определять форму OH_n-группировок. Число полос, наблюдаемых в области валентных колебаний при дополнительных сведениях, даваемых другими методами, позволяет установить сколько различных OH⁻, OH₂ и OH₃⁺ группировок присутствует в данной системе. По частоте валентных OH-колебаний можно найти длину и энергию водородной связи. Все эти сведения о природе OH_n-группировок и их взаимодействии мы получаем из числа и частот наблюдаемых полос поглощения. В то же время такие важные характеристики, как интенсивность и контур полосы остаются совершенно неиспользованными. Это обусловлено тем, что еще не установлена их общая зависимость от внутри- и межмолекулярных параметров рассматриваемой системы. Нахождение такой зависимости даст в руки экспериментаторов возможность получать новые сведения о межмолекулярном влиянии.

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, Москва, 1957.
- W. J. Orgville-Thomas, Research, **9**, No 4, S 15 (1956).
- P. Chiorbolo, P. Mironi, An. Chimica, **48**, 363 (1958).
- H. Susi, Spectrochim. acta, **17**, 1257 (1961).
- J. J. Lindberg, J. Kenttama, Suomen Kem., **32**, No 9, B 193 (1959).
- R. Blinc, D. Hadzi, Spectrochim. acta, **15**, 82 (1959).
- S. Yoshida, M. Asai, Chem. and Pharmac. Bull, **7**, 162 (1959).
- T. Takenisi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. sect., **81**, 1496 (1960).
- R. Guray-Deponthiere, Bull. Soc. chim. belg., **69**, 169 (1960).
- T. Takenisi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **82**, 15 (1961).
- T. Takenisi, Там же, **82**, 319 (1961).

12. D. Hadzi, M. Pintar, *Spectrochim. acta*, **12**, N 2—3, 162 (1958).
13. W. Weltner, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3941 (1955).
14. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. ИЛ, Москва, 1961.
15. K. Hirota, Y. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 769 (1959).
16. R. C. Millikan, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3515 (1958).
17. P. J. Corish, W. H. Davison, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2431.
18. N. H. E. Ahlers, R. A. Brett, N. G. McFaggart, *J. appl. chem.*, **3**, 433 (1953).
19. N. Fusion, M. L. Josien, *J. Opt. Soc. Amer.*, **43**, 1102 (1953).
20. Л. М. Свердлов, *ДАН*, **93**, 245 (1953).
21. D. Chapman, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 225.
22. R. C. Millikan, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1305 (1957).
23. M. L. Josien, *Bull. Soc. Chim. France*, **1957**, 1148.
24. C. Tanaka, K. Kuratani, S. Mizushima, *Spectrochim. acta*, **9**, 265 (1957).
25. R. C. Lord, R. E. Merrifield, *J. Chem. Phys.*, **21**, 166 (1953).
26. L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1207.
27. R. T. O'Connor, R. R. Mod, M. D. Murray, E. L. Skan, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 892 (1955).
28. F. Ganzalez-Sanchez, *Combustibles*, **15**, 121 (1955).
29. St. Venkol, *Bull. stiint. Acad. RRS Sec. mat. si fiz.*, **8**, 391 (1956).
30. K. Hirota, Y. Nakai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1044 (1959).
31. H. Susi, *Spectrochim. acta*, **15**, 1063 (1959).
32. J. Fischmeister, *Arkiv Kemi*, **16**, 151 (1960).
33. Применение спектроскопии в химии. Ред. В. Вест, ИЛ, Москва, 1959, стр. 345 и 447.
34. A. Weil, *C. r.*, **238**, 576 (1954).
35. H. Musso, *Ber.*, **88**, 1915 (1955).
36. F. Gansolell-Sanchez, *Spectrochim. acta*, **12**, 17 (1958).
37. D. Hadzi, *Ztschr. Elektrochem.*, **62**, 1157 (1958).
38. D. Hadzi, A. Novak, *Bull. scient. Conseil. Acad. RPEJ*, **4**, 40 (1958).
39. J. D. S. Gouden, *Spectrochim. acta*, **16**, 715 (1960).
40. J. K. Wilmshurst, *J. Chem. Phys.*, **25**, 478 (1956).
41. P. S. Narayanan, K. Sundaramma, R. S. Krishnan, *J. Ind. Inst. Sci.*, **A 36**, 137 (1954).
42. C. Rigaux, *C. r.*, **238**, 783 (1954).
43. L. Bardet, *J. chim. phys. et phys. chim. biol.*, **50**, 390 (1953).
44. P. J. Corish, D. Chapman, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1746.
45. G. Karragound, O. Petter, *Ztschr. elektrochem.*, **61**, 1094 (1957).
46. A. S. Jahn, H. Susi, *J. Phys. Chem.*, **64**, 953 (1960).
47. C. G. Swain, A. D. Ketley, R. F. Bader, *Am. Chem. Soc.*, **81**, 2353 (1959).
48. J. R. Quinan, S. E. Wiberley, *Analyst. Chem.*, **26**, 1762 (1954).
49. C. Duculot, *C. r.*, **241**, 1738 (1955).
50. J. G. Pritchard, H. M. Nelson, *J. Phys. Chem.*, **64**, 795 (1960).
51. P. J. Tarte, R. Deponthiere, *Bull. Soc. chim. belg.*, **66**, 525 (1957).
52. M. Van-Thiel, E. D. Becker, G. S. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **27**, 95 (1957).
53. C. G. Cannon, B. C. Stace, *Spectrochim. acta*, **13**, 253 (1958).
54. E. Fishman, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **24**, 548 (1956).
55. U. Liddel, E. D. Becker, *Spectrochim. acta*, **10**, 70 (1957); *Hydrogen Bonding*. Pergamon Press, 1959, стр. 155.
56. R. West, R. H. Baneg, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6145 (1959).
57. Y. Ikegami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 91, 94 (1961).
58. B. A. Никитин, *Оптика и спектроск.*, **1**, 593 (1956).
59. F. A. Anet, P. M. Bavin, *Canad. J. Chem.*, **34**, 1756 (1956).
60. A. V. Stuart, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1115 (1953).
61. T. D. Flynn, R. L. Werner, B. M. Graham, *Austral. J. Chem.*, **12**, 575 (1959).
62. D. Bircă-Gălăteanu, *Studi și cercetări fiz. Acad. RPR*, **11**, 13 (1960).
63. J. R. Quinan, S. E. Wiberley, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1896 (1953).
64. P. Tarte, R. Deponthiere, *J. Chem. Phys.*, **26**, 962 (1957).
65. S. Krimm, C. Liang, G. Sutherland, *J. Chem. Phys.*, **25**, 778 (1956).
66. A. V. Stuart, G. Sutherland, *J. Phys. et radium*, **15**, 321 (1954).
67. Nisino, Ykida, Kominami, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect.*, **58**, 159 (1955).
68. A. V. Stuart, G. B. Sutherland, *J. Chem. Phys.*, **24**, 559 (1956).
69. D. Hadzi, D. Jeramie, *Spectrochim. acta*, **9**, 263 (1957).
70. M. Malcon, L. Непту, *C. r.*, **244**, 1494 (1957).
71. В. И. Малышев, В. Н. Мурзин, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **22**, 1107 (1958).
72. H. Todokoro, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1252 (1959).
73. W. Kutzelnig, R. Mecke, *Rev. Univers. Mines*, **15**, Ser. 9, No 5, 456 (1959).
74. H. Todokoro, S. Seki, I. Nitta, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1351 (1955).
75. S. A. Barker, R. Stephens, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4550.

76. D. Hadzi, A. Novak, Proc. Chem. Soc., **1960**, 241.
 77. D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, J. Chem. Soc., **1954**, 493.
 78. C. Cabannes-Ott, C. r., **244**, 2491 (1957).
 79. R. R. Servoss, H. M. Clark, J. Chem. Phys., **26**, 1175 (1957).
 80. D. E. Corbridge, J. Appl. Chem., **6**, 456 (1956).
 81. O. Glemser, E. Hartert, Naturwiss., **40**, 552 (1953).
 82. D. E. Corbridge и др., J. Chem. Soc., **1954**, 4555.
 83. D. E. Bathell, N. Sheppard, Trans. Faraday Soc., **51**, 9 (1955).
 84. A. Palm, J. Chem. Phys., **26**, 855 (1957).
 85. A. Simon, R. Paetzold, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **301**, 246 (1959).
 86. W. E. Dason, T. C. Waddington, J. Chem. Soc., **1960**, 2429.
 87. D. Snegulka, M. H. Dusan, J. Chim. Phys. et phys. chim. biol., **53**, 760 (1956).
 88. H. Siebert, Ztschr. anorg. allgem. chem., **301**, 161 (1959).
 89. H. Siebert, Там же, **303**, 162 (1960).
 90. T. Dupuis, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **79**, 518 (1960).
 91. K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6480 (1955).
 92. A. Simon, R. Paetzold, Naturwiss., **44**, 108 (1957).
 93. A. Simon, R. Paetzold, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **303**, 72 (1960).
 94. A. Mutschin, K. Maennchen, Ztschr. anal. Chem., **156**, 241 (1957).
 95. L. Taurel, C. Delain, C. r., **246**, 260 (1958).
 96. A. Mutschin, K. Maennchen, Ztschr. analyt. chem., **160**, 81 (1958).
 97. P. Tarte, Spectrochim. acta, **13**, 107 (1958).
 98. A. Simon, R. Paetzold, Ztschr. Elektrochem., **64**, 209 (1960).
 99. Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая, Оптика и спектроск., **8**, 606 (1960).
 100. Г. П. Ставицкая, Я. И. Рыскин, Там же, **10**, 343 (1961).
 101. Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая, Там же, **7**, 834 (1959).
 102. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Кол. журн., **22**, 403 (1960).
 103. Н. А. Венеси, А. С. Jones, J. Phys. Chem., **63**, 179 (1959).
 104. В. А. Никитин, А. Н. Сидоров, А. В. Калякин, ЖФХ, **30**, 117 (1956).
 105. Н. Г. Ярославский, ЖФХ, **24**, 68 (1950).
 106. K. Naito, H. Shima, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., **10**, 13 (1959).
 107. В. И. Лыгин, Вестник МГУ, сер. мат., **1958**, № 1, 223.
 108. A. Chevet, J. Phys. et radium, **14**, 493 (1953).
 109. А. Н. Сидоров, ДАН, **94**, 1235 (1954).
 110. Л. М. Роеv, А. Н. Теренин, ДАН, **124**, 373 (1959).
 111. O. Glemser, G. Rieck, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **297**, 175 (1958).
 112. L. D. Frederickson, Anal. Chem., **26**, 1883 (1954).
 113. K. A. Wickersheim, R. A. Buchanan, J. Chem. Phys., **31**, 863, 870 (1959).
 114. W. R. Busing, J. Chem. Phys., **23**, 933 (1955).
 115. L. H. Jones, Там же, **22**, 217 (1954).
 116. Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая, Н. А. Торопов, Ж. неорг. химии, **5**, 2729 (1960).
 117. D. Krishnamurti, Proc. Indian. Acad. Sci., **A50**, 223, 232 (1959).
 118. Н. А. Венеси, J. Chem. Phys., **30**, 852 (1959).
 119. B. A. Phillips, W. R. Busing, J. Phys. Chem., **61**, 502 (1957).
 120. C. Cabannes-Ott, C. r., **242**, 355 (1956).
 121. E. Hartert, O. Glemser, Ztschr. Elektrochem., **60**, 746 (1956).
 122. В. А. Колесова, Я. И. Рыскин, Оптика и спектроск., **7**, 261 (1959).
 123. O. Clemser, Nature, **183**, 1476 (1959).
 124. C. W. F. T. Pistorius, J. Inorg. Nucl. Chem., **15**, 187 (1960).
 125. V. Stubican, R. Roy, Amer. Miner., **46**, 32 (1961).
 126. P. Barchewitz, C. r., **237**, 237 (1953).
 127. K. U. Ingold, Canad. J. Chem., **38**, 1092 (1960).
 128. J. Leicknam и др., Bull. Soc. Chim. France, **1959**, 1516.
 129. J. Lecomte, J. Chim. phys. et phys. chim. biol., **50**, с 64 (1953).
 130. W. M. Lüttke, Ztschr. Elektrochem., **57**, 680 (1953).
 131. C. L. Bell, G. M. Barron, J. Chem. Phys., **31**, 1158 (1959).
 132. R. Nahum, C. r., **240**, 1898 (1955).
 133. В. С. Коробков, Доклады Межвузовской научной конференции по спектроскопии и спектральному анализу, Томск, 1960, стр. 97.
 134. L. H. Briggs, L. D. Colebrook, Chem. a. Ind., **1955**, 200.
 135. J. R. Lacher, J. L. Bitner, J. D. Park, J. Phys. Chem., **59**, 610 (1955).
 136. F. Arcamone, L. Valentine, M. Reggiani, Gazz. chim. ital., **87**, 1499 (1957).
 137. E. Ferroni, F. Ciampelli, Там же, **89**, 979 (1959).
 138. D. Hadzi, N. Sheppard, Trans. Faraday Soc., **50**, 911 (1954).
 139. D. L. Frasco, E. L. Wagner, J. Chem. Phys., **30**, 1124 (1959).
 140. V. C. Farmer, Spectrochim. acta, **14**, 870 (1959).

141. B. Nath, J. Ind. Chem. Soc., **32**, 75 (1955).
 142. R. Mecke, G. Rossmy, Ztschr. Elektrochem., **59**, 866 (1955).
 143. R. J. Grisenthwaite, R. F. Hunter, J. Appl. Chem., **6**, 324 (1956).
 144. K. Ueno, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3066 (1957).
 145. D. M. Anderson, L. J. Bellamy, R. L. Williams, Spectrochim. acta, **12**, 233 (1958).
 146. J. D. Goulden, Chem. a. Ind., **1960**, 721.
 147. H. J. Becker, Hydrogen Bonding, Pergamon Press, **1959**, стр. 139.
 148. S. Califano, W. Lüttke, Ztschr. phys. chem., **6**, 83 (1956).
 149. A. Palm, H. Werbin, Canad. J. Chem., **31**, 1004 (1953).
 150. R. Blinc, D. Hadzi, J. Chem. Soc., **1958**, 4536.
 151. R. E. Rundle, M. Parssol, J. Chem. Phys., **20**, 1487 (1952).
 152. A. Palm, H. Werbin, Canad. J. Chem., **32**, 858 (1954).
 153. D. G. O'Sullivan, P. W. Sadler, J. Org. Chem., **22**, 283 (1957).
 154. R. Blinc, D. Hadzi, Molec. Phys., **1**, 391 (1958).
 155. R. Blinc, D. Hadzi, Spectrochim. acta, **16**, 853 (1960).
 156. J. T. Brauntholtz, J. Chem. Soc., **1959**, 868, 872.
 157. А. И. Стеханов, А. А. Ключикин, Вестник ЛГУ, 1960, № 16, стр. 145.
 158. D. Hadzi, A. Novak, Nuovo cimento, **2**, 715 (1955).
 159. O. Bain, P. A. Giguere, Canad. J. Chem., **33**, 527 (1955).
 160. Г. А. Хачкурузов, В. В. Кокушкин, Сб. трудов Гос. института прикладной химии, 1960, № 46.
 161. В. В. Жарков, Н. К. Рудневский, Оптика и спектроск., **7**, 848 (1959).
 162. В. В. Жарков, Н. К. Рудневский, Там же, **12**, 479 (1962).
 163. А. В. Калякин, В. А. Никитин, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 636 (1953).
 164. А. В. Калякин, В. А. Никитин, К. И. Иванов, ЖФХ, **27**, 1856 (1955).
 165. В. А. Никитин, Оптика и спектроск., **1**, 589 (1956).
 166. М. А. Ковнер, А. В. Калякин, А. П. Ефимов, Там же, **8**, 128 (1960).
 167. P. A. Giguere, K. B. Hargreave, J. Molec. Spectrosc., **3**, 36 (1959).
 168. А. В. Калякин, Усп. химии, **30**, 1050 (1961).
 169. R. L. Miller, D. F. Hognig, J. Chem. Phys., **34**, 265 (1961).
 170. A. L. Olsen, H. W. Krusse, J. Chem. Phys., **24**, 1106 (1956).
 171. H. R. Williams, H. S. Mosher, Anal. Chem., **27**, 517 (1955).
 172. G. I. Minkoff, Proc. Roy. Soc., **224**, 176 (1954).
 173. J. W. Maarsen и др., Rec. trav. chim., Pays-Bas, **76**, 713 (1957).
 174. D. F. Peppard, J. R. Ferrago, G. W. Mason, J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 60 (1959).
 175. M. Kakudo, P. N. Kazai, T. Watase, J. Chem. Phys., **21**, 1894 (1953).
 176. В. И. Касаточкин и др., Изв. АН СССР, сер. физ., **18**, 726 (1954).
 177. J. Goubeau, J. W. Ewers, Ztschr. Phys. Chem., **25**, 276 (1960).
 178. M. Falk, P. Gignere, Canad. J. Chem., **36**, 1680 (1958).
 179. ВИНИТИ, Экспресс-информация, Синтетические высокомолекулярные соединения, 1959, вып. 47, № 278, стр. 7.
 180. Я. И. Рыскин, Труды 5-го совещания по эксперимент. и технич. минералогии и петрографии, 1956 г., Москва, 1958, стр. 55.
 181. Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая, Оптика и спектроск., **7**, 278 (1959).
 182. C. Cabannes-Ott, C. r., **242**, 2825 (1956).
 183. W. S. Benedict, J. Chem. Phys., **24**, 1139 (1956).
 184. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, Москва, 1949, стр. 304.
 185. W. S. Benedict, N. Gailat, E. K. Plyler, J. Chem. Phys., **21**, 1301 (1953).
 186. F. R. Dickey, H. H. Nielsen, Phys. Rev., **73**, 1164 (1948).
 187. S. Pinchas, M. Halman, B. Stichett, J. Chem. Phys., **31**, 1692 (1959).
 188. W. V. Thiel, E. D. Becker, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., **27**, 486 (1957).
 189. E. Catalano, D. Milligan, J. Chem. Phys., **30**, 45 (1959).
 190. J. A. Glasel, J. Chem. Phys., **33**, 252 (1960).
 191. R. P. H. Retttschnick, Rev. Univers. Mines, **15**, ser. 9, 442 (1959).
 192. E. Greinacher, W. Lüttke, Ztschr. Electrochem., **59**, 23 (1955).
 193. Л. Д. Щерба, А. М. Сухотин, ЖФХ, **33**, 2401 (1959).
 194. А. Н. Сидоров, Оптика и спектроск., **8**, 51 (1960).
 195. В. М. Вдовенко, Д. Н. Суглубов, ЖФХ, **34**, 51 (1960).
 196. М. О. Буланин, Н. Д. Орлова, Оптика и спектроск., **4**, 569 (1958).
 197. R. M. Adams, J. J. Katz, J. Opt. Soc. Amer., **46**, 895 (1956).
 198. М. О. Буланин, Оптика и спектроск., **2**, 557 (1957).
 199. Chen Shin Wei, Acta chim. sinica, **24**, 270 (1958).
 200. J. J. Fox, A. E. Martin, Proc. Roy. Soc., ser. A, **174**, N 957, 234 (1940).
 201. R. Mutter, R. Mecke, W. Lüttke, Ztschr. Phys. Chem., **19**, 83 (1959).
 202. E. K. Plyler, N. Acguista, J. Opt. Soc. Amer., **44**, 505 (1954).
 203. P. A. Giguere, K. B. Harvey, Canad. J. Chem., **34**, 798 (1956).

204. А. Е. Станевич, Н. Г. Ярославский, ДАН, **137**, 60 (1961).
 205. N. Okman, Advanced Phys., **7**, N 26, 199 (1958).
 206. В. И. Вальков, Г. Л. Масленкова, Оптика и спектроск., **1**, 881 (1956).
 207. В. И. Вальков, Г. Л. Масленкова, Вестник ЛГУ, физ., 1957, № 22, 8.
 208. E. R. Lippincott, C. E. Wein, A. Van-Valkenburg, J. Chem. Phys., **32**, 612 (1960).
 209. M. Ceccaldi, C. Thro, E. Roth, Cahiers Phys., **1956**, № 73, 37.
 210. G. Fabbri, Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci fis. mat. e natur., **26**, 671 (1959).
 211. R. D. Waldron, J. Chem. Phys., **26**, 809 (1957).
 212. G. Fabbri, S. Roffia, Ann. chimica, **50**, 3 (1960).
 213. Th. Ackerman, Ztschr. phys. Chem., **27**, 253 (1961).
 214. R. Mecke, Current Sci., **30**, 43 (1961).
 215. M. Folman, D. J. Yates, Trans. Faraday Soc., **54**, 1684 (1958).
 216. O. Ant-Wiorinen, A. Visarait, Paperi ja puu, **42**, 367 (1960).
 217. H. P. Boehm, M. Schneider, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **301**, 326 (1959).
 218. И. Н. Ермоленко, С. С. Гусев, Высокомол. соед., **1**, 1462 (1959).
 219. А. И. Стеханов, ДАН, **92**, 281 (1953).
 220. R. Lafont, Ch. Bouhet, J. Chim. phys. et phys. chim. biol., **50**, с 91 (1953).
 221. J. Cabannes, L. Couture, J. P. Mathieu, Там же, **50**, с 89 (1953).
 222. C. Vassas-Dubuisson, Там же, **50**, с 98 (1953).
 223. Г. А. Зайцев, Б. С. Недорент, Изв. АН СССР, сер. физ., **18**, 665 (1954).
 224. J. P. Collman, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2054 (1958).
 225. B. M. Gatehouse, A. E. Sommerville, J. Chem. Soc., **1958**, 3965.
 226. C. Duval, J. Lecomte, C. r., **248**, 1977 (1959).
 227. J. G. Allpress, A. N. Hambley, Austral. J. Chem., **12**, 569 (1959).
 228. H. A. Szymansky, P. Peller, Appl. Spectr., **14**, 107 (1960).
 229. K. V. Narasimham, Indian J. Phys., **34**, 321 (1960).
 230. P. Poillette и др., Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 432.
 231. А. И. Стеханов, З. А. Габричидзе, Оптика и спектроск., **11**, 359 (1961).
 232. H. Siebert, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **301**, 316 (1959).
 233. F. A. Miller, C. H. Wilkins, Anal. Chem., **24**, 1253 (1952).
 234. А. И. Стеханов, ДАН, **106**, 433 (1956).
 235. E. Drouard, C. r., **240**, 1700 (1955).
 236. L. Sacconi, G. Carroti, P. Paoletti, J. Chem. Soc., **1958**, 4257.
 237. D. Krishnamurti, Proc. Indian Acad., A **48**, 355 (1958).
 238. T. Dupuis, C. r., **250**, 1232, 1237 (1960).
 239. E. Drouard, C. r., **252**, 1437 (1961).
 240. В. М. Вдовенко, А. Н. Суглобов, Е. А. Смирнова, Радиохимия, **2**, 296 (1960).
 241. Я. И. Рыскин, Ж. неорг. химии, **4**, 2268 (1959).
 242. Galy-Andre, C. r., **236**, 284 (1953).
 243. E. K. Plyler, N. Acquista, J. Opt. Soc. Amer., **44**, 505 (1954).
 244. R. E. Rundle, K. Nakamoto, J. W. Richardson, J. Chem. Phys., **23**, 2450 (1955).
 245. A. Weil-Marchand, C. r., **241**, 1456 (1955).
 246. P. J. Lucchesi, W. A. Glasson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1347 (1956).
 247. A. Weil-Marchand, C. r., **244**, 582 (1957).
 248. A. Weil-Marchand, Ann. Phys., **2**, 881 (1957).
 249. C. Rocchiccioli, C. r., **249**, 236 (1959).
 250. J. Elsken, D. W. Robinson, Spectrochim. acta, **17**, 1249 (1961).
 251. T. Noto и др., Japan J. Pharmacy and Chem., **30**, 341 (1958).
 252. M. R. Bergard, C. r., **250**, 1830 (1960).
 253. R. Vierne, Rev. univers. mines, **15**, 510 (1959).
 254. J. Lafon, C. r., **247**, 2120 (1958).
 255. D. M. Sweny и др., J. Am. Chem. Soc., **78**, 889 (1956).
 256. G. B. Bonino, G. Fabbri, Atti. Accad. naz. Lincei Rend. Cl. Sci. fiz. mat. e natur., **20**, 566 (1956).
 257. G. Bonino, G. Fabbri, Там же, **23**, 191 (1957).
 258. G. Fabbri, F. Cappelina, Там же, **25**, 299 (1958).
 259. G. Fabbri, F. Cappelina, Ann. chimica, **48**, 909 (1958).
 260. M. J. Schmely и др., J. Am. Chem. Soc., **81**, 287 (1959).
 261. G. Bonino, P. Chiorboly, G. Fabbri, Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. sci. fiz. mat. e natur., **26**, 137 (1959).
 262. A. Novak, Spectrochim. acta **16**, 1001 (1960).
 263. I. Nakagawa, T. Shimanouchi, Там же, **18**, 101 (1962).
 264. T. Nortia, Soumen Kem., **32**, 13 (1959).
 265. J. T. Mullhaup, D. F. Hornig, J. Chem. Phys., **24**, 169 (1956).
 266. R. C. Taylor, G. L. Vidale, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5999 (1956).

267. M. Falk, P. Giguere, Canad. J. Chem., **35**, 1195 (1957).
 268. W. J. Biermann, I. B. Gilmore, Там же, **37**, 1249 (1959).
 269. D. E. Bethell, N. Sheppard, J. Chem. Phys., **21**, 1421 (1953).
 270. C. C. Ferriso, D. F. Hornig, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4113 (1953).
 271. C. C. Ferriso, J. Chem. Phys., **23**, 1464 (1955).
 272. S. Detoni, D. Hadzi, Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat., 1957, стр. 601.
 273. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, Гостехиздат, 1949.
 274. Я. И. Рыскин, Оптика и спектроскопия, **12**, 518 (1962).
 275. Л. С. Маяниц, Труды физич. ин-та АН СССР, Москва, 1950, **5**, 156.
 276. D. Krishnamurti, Proc. Indian Acad. Sci., **A 50**, 247 (1959).
 277. А. И. Степанов, Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, 1109 (1958).
 278. S. Bratoz, D. Hadzi, J. Chem. Phys., **27**, 991 (1957).
 279. C. Reid, J. Chem. Phys., **30**, 182 (1959).
 280. L. J. Bellamy, P. E. Rogasch, Proc. Roy. Soc., **A 257**, 98 (1960).
 281. C. Haas, D. F. Hornig, J. Chem. Phys., **32**, 1763 (1960).
 282. G. M. Barron, Spectrochim. acta, **16**, 799 (1960).
 283. А. Н. Лазарев, Изв. АН СССР, сер. физ., **21**, 322 (1957).
 284. Н. Д. Соколов, Усп. физ. наук, **57**, 205 (1955).
 285. A. W. Ross, F. Zegger, Spectrochim. acta, **16**, 563 (1960).
 286. E. D. Becker, Hydrogen Bonding, Pergamon Press, 1959, стр. 155.
 287. O. Glemser, E. Hartert, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **283**, 111 (1956).
 288. A. R. H. Cole, M. Macritchie, Spectrochim. acta, **15**, 6 (1959).
 289. M. Maguire, R. West, Там же, **17**, 369 (1961).
 290. E. D. Becker, Там же, **17**, 436 (1961).
 291. E. Whalley, Trans. Faraday Soc., **53**, 1578 (1957).
 292. K. J. Gallagher, Hydrogen Bonding, Pergamon Press, 1959, стр. 45.
 293. R. Cardinaud, C. r., **249**, 1641 (1959).
 294. K. Toyoda, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **79**, 877 (1958).
 295. А. Е. Станевич, Н. Г. Ярославский, ДАН, **137**, 60 (1961).
 296. Miyazawa Tatsuo, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 202 (1961).
 297. E. R. Lippincott, R. Schroeder, J. Chem. Phys., **23**, 1099 (1955).
 298. O. Elemzter, E. Hartert, Naturwiss., **42**, 534 (1955).
 299. G. C. Pimentel, C. H. Sederholm, J. Chem. Phys., **24**, 639 (1956).
 300. H. Feilchenfeld, J. Phys. Chem., **62**, 117 (1958).
 301. H. Feilchenfeld, Spectrochim. acta, **12**, 280 (1958).
 302. M. Oki, H. Iawmura, Bull. Chem. Soc., Japan, **32**, 1135 (1959).
 303. D. Peltier, A. Pichevin, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 1141.
 304. M. L. Josien, D. Peltier, A. Pichevin, C. r., **250**, 1643 (1960).
 305. N. A. Puttmann, J. Chem. Soc., **1960**, 5100.
 306. Г. В. Юхневич и др., Геохимия, **1961**, 849.
 307. L. P. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4323 (1954).
 308. L. Hofacker, O. Glemser, Naturwiss., **42**, 369 (1955).
 309. W. Fuller, J. Phys. Chem., **63**, 1705 (1959).
 310. W. C. Hamilton, Acta crystallogr., **14**, 95 (1961).
 311. J. Rohleder, Spectrochim. acta, **17**, 1275 (1961).
 312. G. C. Pimentel, A. L. McClellan, Hydrogen Bond, Freeman, 1960, стр. 98.

Ин-т геохимии и аналит. химии
им. В. И. Вернадского
АН СССР