

УДК 532.733 : 532.74 : 543.421

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АССОЦИИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ РАСТВОРОВ

А. Г. Ковалева

Для использования метода жидкостной экстракции необходима полная характеристика жидких систем, подлежащих разделению. Изучение и сопоставление комплекса физико-химических и спектральных свойств систем позволяет выявить факторы, влияющие на взаимную растворимость жидкостей и установить наличие специфического взаимодействия между компонентами.

Рассмотрение специфических взаимодействий с целью выявления их природы сложно и требует создания для каждого случая конкретных моделей, учитывающих индивидуальные особенности взаимодействующих частиц. Сочетание этой работы с исследованием растворов методами физико-химического анализа приводит к постепенному выяснению природы растворов и механизма процессов, протекающих в них.

В статье дан обзор по растворимости и важнейшим физико-химическим методам изучения водородной связи в растворах. Рассмотрены некоторые вопросы проявления универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий в ИК спектрах и проявление водородной связи типа $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ в системах с кетонами и жирными кислотами.

Библиография — 146 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	168
2. Растворимость и некоторые физико-химические свойства	169
3. Проявление универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий в ИК спектрах	173
4. Спектральное проявление водородной связи типа $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$	176

1. Введение

Техническая операция экстракции веществ из их растворов другими растворителями основывается на знании взаимной растворимости компонентов. Взаимной растворимости в жидких системах посвящено большое число публикаций. В некоторых из них сообщаются результаты экспериментальных измерений растворимости, в других обсуждаются изменения бинодальной кривой с изменением температуры, в третьих приводятся данные о коэффициентах распределения. Однако лишь в единичных работах приводятся экспериментальные данные о влиянии водородных связей и строения молекул компонентов на взаимную растворимость.

Физико-химические методы анализа позволяют судить об общем характере происходящих в системах процессов. Метод же молекулярной спектроскопии является прямым методом, позволяющим определить, между какими функциональными группами происходит взаимодействие и каково строение образующихся соединений. При этом косвенные методы часто не дают однозначного ответа.

Выяснение механизма взаимодействия компонентов жидких систем требует изучения и сопоставления комплекса физико-химических и спектральных характеристик растворов.

2. РАСТВОРИМОСТЬ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Растворимость — одно из наиболее ярких проявлений действий межмолекулярных сил. Д. И. Менделеев считал, что растворы — лучший объект исследования для познания общих явлений химического взаимодействия. Растворимость он рассматривал как химический процесс, приводящий к образованию в растворе неопределенных и определенных соединений, между которыми нет резкой границы, а растворы — как «жидкие диссоциационные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря по природе составляющих начал»¹.

В растворах очень многообразно проявляется химическое взаимодействие, приводящее к образованию соединений различной устойчивости, поэтому в решении общего вопроса о природе химического соединения растворы должны сыграть немалую роль. «В среде раствора, — писал Менделеев, — должна быть ассоциация разнородных частиц, друг с другом химически изменяющихся, сочетающихся, распадающихся, то образующих системы». При этом действуют силы различной интенсивности, которые и приводят к образованию соединений различной степени прочности. И, по мнению Менделеева² «напрасно искать простоты, проходящей через всю шкалу растворения. Напрасно будет искать функцию, выражающую всю сумму наблюдаемого». И далее³: «...образование растворов может рассматриваться с двух сторон: физической и химической, и в растворах виднее, чем где-либо, насколько эти стороны естествознания обличены между собой». Именно растворы были выбраны Менделеевым для исследования проблемы химического соединения.

Современное изучение проблемы растворимости идет по пути установления частных закономерностей растворения отдельных групп веществ в растворителях одной химической природы. До настоящего времени количественный теоретический расчет растворимости в большинстве случаев остается невыполнимым. Успехи теории ограничиваются главным образом установлением качественных и полуколичественных закономерностей. Создание же количественной теории растворимости открыло бы большие возможности для познания законов действия межмолекулярных сил в концентрированных растворах и изучения внутреннего строения растворов.

Попытка создать теорию растворимости и синтезировать физическую и химическую точку зрения на растворы была предпринята Шредером⁴, Семенченко⁷⁻⁹, который обработал материал по растворимости справочника Сайделя¹⁰, Шахпароным¹¹⁻¹⁴.

Сложная проблема межмолекулярного взаимодействия решена лишь для разреженных газов, т. е. для случая, когда межмолекулярное расстояние значительно превышает размер молекулы. При изучении же жидкого состояния мы встречаемся с расстояниями, близкими к равновесным, и известное выражение для ориентационных, поляризационных, дисперсионных сил перестает быть справедливым, что создает трудности для удовлетворительного описания межмолекулярного взаимодействия в жидкой фазе.

Кроме того, для жидкого состояния вещества характерно многообразие форм взаимодействия между молекулами. К ним могут относиться как различные виды классического ван-дер-ваальсовского взаимодействия (ориентационные, индукционные, дисперсионные взаимодействия), так и физико-химические взаимодействия разнообразных типов (комплексобразование и водородная связь).

Взаимодействия первого типа (универсальные межмолекулярные взаимодействия) после усреднения по конфигурации и объему приводят к воздействию растворителя как физической диэлектрической среды (объемный диэлектрический эффект).

Взаимодействия второго типа, характерные своей направленностью, носят уже физико-химический характер и фактически приводят к образованию более или менее сильной связи между молекулами, энергия которой все же существенно меньше энергии химической связи. Очевидно, этот тип взаимодействия в большей степени, чем первый, определяется индивидуальными свойствами и природой молекул растворенного вещества и растворителя (специфические межмолекулярные взаимодействия).

Рассмотренные типы взаимодействия не являются равноправными. Возможно существование систем, в которых специфические взаимодействия того или иного типа отсутствуют, тогда как ван-дер-ваальсовские взаимодействия наблюдаются во всех случаях. Вопрос о рассмотрении специфических взаимодействий с целью выяснения их природы, несомненно, очень сложен и требует создания для каждого случая конкретных моделей, учитывающих индивидуальные особенности взаимодействующих частей.

Физические и химические свойства воды, спиртов, кислот, белков и многих других важных в практическом отношении веществ существенным образом зависят от взаимодействия двух функциональных групп одной или различных молекул.

Образование водородных связей является основным фактором, определяющим характер изменения в растворе или в чистом веществе большинства физических и некоторых химических свойств. Это вполне закономерно, так как образование водородной связи может изменить не только массу, размеры, форму частиц и расположение отдельных атомов, но и электронную структуру функциональных групп.

Впервые водородные связи были обнаружены Ильинским¹⁵ при исследовании растворимости, а затем были найдены и другими классическими методами — при изучении давления и плотности пара, молекулярного веса, диэлектрической постоянной, распределения между фазами, молярного объема, показателя преломления, электропроводности, теплопроводности.

В зависимости от строения молекул межмолекулярные водородные связи могут приводить к образованию различных ассоциатов и комплексов, структур со множественными связями, цепей, колец, пространственных сеток.

Отличия в типах ассоциатов, образуемых посредством водородных связей, — одна из основных причин различия физико-химических свойств этих веществ в жидком и твердом состояниях. Как подчеркивает Гильдебранд⁵, не следует относить все отклонения за счет действия одного из факторов. Вместе с тем несомненно, что во многих случаях существенная часть отклонений в физико-химических свойствах жидкостей и растворов определяется именно водородной связью.

Способность различных классов органических соединений к образованию водородной связи была тщательно изучена Эвеллом, Гаррисоном и Бергом¹⁶. Авторы разработали простую классификацию, в соответствии с которой различные жидкости были разбиты на пять групп.

Необходимо подчеркнуть не только количественное, но и качественное различие между пространственно-сеточными ассоциатами и кольцевыми димерами, а также между цепочечными ассоциатами и кольцевыми димерами. Поэтому Эвелл не совсем прав, объединяя в один класс и

спирты, и кислоты, и амины. Кислоты, образующие почти исключительно кольцевые димеры, должны были бы составлять совершенно особый класс.

Предложенная система дает основу для качественных предсказаний, когда происходит только образование или разрыв водородных связей. В тех же случаях, когда растворение нарушает существующее равновесие или добавляет новое, классификация имеет меньшую значимость.

Различное количество объединенных в ассоциаты молекул и его непрерывное изменение во времени затрудняет применение известных термодинамических положений для расчетов динамического равновесия между ними. Возникает сложная зависимость между прочностью водородной связи данного типа, средней «продолжительностью жизни» ассоциатов с разным числом молекул и способностью молекул данной структуры образовать несколько водородных связей одновременно.

Все эти проблемы еще больше осложняются в случае образования сольватов из молекул разных компонентов.

Растворимость воды, метилового спирта и муравьиной кислоты в ацетоне и диоксане, как указано в работах Ландсберга¹⁷, Малышева¹⁸ и Батуева¹⁹⁻²¹, обусловлена разрывом водородных связей чистого вещества и образованием новых связей между молекулами растворителя и растворенного вещества.

Было установлено²², что помимо водородной связи типа $\text{OH}\cdots\text{O}$ и $\text{N} - \text{H}\cdots\text{O}$, наблюдающейся в случае воды, спиртов, фенолов, карбоновых кислот и аммиака, при растворении хлороформа, бромформа или хлористого водорода в растворителях, содержащих кислород и азот, образуется водородная связь типа $\text{C} - \text{H}\cdots\text{O}$ или $\text{C} - \text{H}\cdots\text{N}$. Это подтвердилось измерением вязкости²³, диэлектрической постоянной²⁴ и точки замерзания этих растворов²⁵.

Важнейшими методами изучения водородной связи в растворах, кроме спектроскопических, следует считать определение диэлектрических свойств жидкостей, измерение давления паров, криоскопию, исследование растворимости и распределения между фазами, изучение вязкости и плотности.

Теорию диэлектрической проницаемости можно рассматривать как дополнение к современной теории жидкого состояния. Диэлектрические свойства — среднестатистический результат многих микропроцессов. Представления о связи диэлектрических свойств со структурой были высказаны Жирандом²⁶. Для одноатомных спиртов он считает возможным образование двух видов ассоциатов — полярных и неполярных, причем для первичных и вторичных спиртов преобладает первый тип, для третичных, в силу особенностей строения, — второй. В соответствии с этим в первом случае будет наблюдаться аномальное повышение поляризации, а во втором — понижение. Температурное изменение поляризации подтверждает, что разрушение ассоциатов первого типа должно сделать падение диэлектрической проницаемости с температурой более крутым, а разрушение ассоциатов второго типа может не только уменьшить предсказываемое общей теорией падение поляризации с температурой, но и вызвать рост диэлектрической проницаемости. Это подтвердилось на опыте для некоторых изомеров высших спиртов²⁷, а также для пиридина²⁸ и карбоновых кислот^{29, 30}. Особенность диэлектрических свойств уксусной, пропионовой, масляной и валериановой кислот выражается в росте диэлектрической проницаемости с температурой и отмечена в работах³⁰⁻³⁵. У капроновой, энантовой и каприловой кислот диэлектрическая проницаемость остается почти постоянной в изученном

интервале температур³⁶. Эти явления обычно объясняются образованием в жидком состоянии неполярных димеров.

Мнения о механизме температурного изменения диэлектрической проницаемости весьма различны. Наиболее обоснованно предположение, что при образовании водородных связей в димере дипольный момент молекулы существенно изменяется не только в результате индуцирования диполей за счет дальних и близкодествующих сил, но и вследствие наложения при этом электронных облаков и перераспределения электронной плотности в димере. С ростом температуры наблюдается деформация и изменение длины водородных связей в димере, что проявляется в изменении колебательных частот молекул и сигналов парамагнитного резонанса³⁷⁻³⁹. Значения молекулярных постоянных Керра, рассчитанные по результатам измерений диэлектрической проницаемости разбавленных растворов уксусной кислоты в бензоле позволили утверждать⁴⁰, что для димеров карбоновых кислот наиболее приемлема центросимметричная плоская конформация. Расчет же этих величин для комплекса диоксан — уксусная кислота показал, что такой комплекс имеет неплоскую структуру и угол ϕ между плоскостями молекул кислоты и диоксана составляет примерно 80° . Таким образом, в общем случае влияние водородной связи на диэлектрические свойства следует рассматривать в двух аспектах — как фактор, определяющий корреляцию в ориентации молекул по отношению друг к другу, и как фактор, приводящий к дополнительному изменению величины дипольного момента молекулы.

Метод криоскопии широко применялся в исследованиях водородной связи, главным образом для качественного суждения о существовании и типах ассоциатов, а также для определения констант равновесия K_n изучаемых ассоциаций. Черкашин^{41, 42} провел криоскопические определения степени ассоциации и молекулярного состава ряда органических веществ, растворенных в бензоле, в частности^{43, 44}, пропионовой и уксусной кислот. Полученное среднее значение константы ассоциации уксусной кислоты $K_n = 0,5 \cdot 10^5$, для пропионовой $K_n = 1,5 \cdot 10^3$. По данным Черкашина, прямая для идеального димера ($K_n = \infty$) и расчетные кривые для CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ весьма отличаются от экспериментальных кривых для карбоновых кислот, что автор объясняет межмолекулярным взаимодействием полей и слабым химическим взаимодействием с образованием легко диссоциирующих ассоциатов. Автор подтвердил, что уксусная кислота в бензольном растворе имеет молекулярный состав $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$. Большое отклонение от кривой идеального димера для муравьиной кислоты объясняется цепочечной ассоциацией и резко выраженным изменением молекулярного состава в зависимости от концентрации кислоты.

Исследованиями Луцкого^{45, 46} показано, что данные о плотности и вязкости растворов могут быть использованы для качественного установления наличия и характера ассоциации растворенного вещества. Автор показал, что при использовании в качестве растворителей спирта и бензола наблюдается одинаковый ход изменения плотности и вязкости, несмотря на предполагаемое различие характера ассоциации в этих различных растворителях, причем изменение одинаково не только в качественном, но и в количественном отношении. Автор объясняет это тем, что в исследованных ориентировочно концентрированных растворах в ассоциации с молекулами растворителя (спирт, бензол) участвуют не одиночные молекулы исследуемого вещества, а комплексы. Последние, очевидно, не разрушаются при растворении. Интересно, что найденные соотношения для плотности и вязкости растворов кислот ароматическо-

го ряда в бензоле и спирте подобны тем, которые наблюдаются для индивидуальных веществ в жидком состоянии, что, как считает автор, позволяет по плотности растворов соответствующих соединений судить о наличии и характере ассоциации растворенного вещества.

Свойства водно-кислотных растворов изучал ряд авторов. Вязкость плотность и критическую температуру систем уксусная кислота — вода и масляная кислота — вода изучал Соломко⁴⁷. Изотермы вязкости и плотности этих систем имеют максимумы, причем для системы уксусная кислота — вода эти максимумы соответствуют одинаковому процентному содержанию компонентов. Для системы масляная кислота — вода максимум плотности смещен в сторону большего содержания воды.

В работах Голика с сотр.⁴⁸ исследована кинематическая вязкость уксусной и масляной кислот в воде при 30—90° и установлено, что изотермы вязкости водных растворов кислот имеют максимум, величина которого тем больше, чем выше критическая температура кислоты и разность вязкостей компонентов. С повышением температуры максимум несколько сглаживается. Сложный ход концентрационной зависимости вязкости исследователи объясняют возникновением структурных образований, обусловленных взаимодействием между карбоксильными группами кислот и гидроксильными группами воды. Глаголева исследовала равновесие в системе муравьиная кислота — вода⁴⁹, а также вязкость и удельный вес^{50,51} систем муравьиная кислота — вода и уксусная кислота — вода. По этим данным ею было установлено образование соединений $\text{НСООН} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{НСООН} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{СН}_3\text{СООН} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{СН}_3\text{СООН} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При изучении тепловых эффектов и интегральной теплоты разведения растворов муравьиной кислоты Глаголева⁵² установила, что значения этих величин наибольшие, если в растворе 1—2 моля воды приходится на 1 моль кислоты. По ее предположению, в водном растворе при соотношении 2 моля воды на 2 моля уксусной кислоты возникает гидрат цепочечной структуры и димер состава $2\text{СН}_3\text{СООН} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при соотношении 2 моля воды на 1 моль кислоты образуется гидрат состава $\text{СН}_3\text{СООН} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти предположения были в дальнейшем подтверждены Глаголевой⁵³ и другими исследователями^{54–57} методом комбинационного рассеяния света.

Особое значение для исследования строения жидкостей и растворов имеют спектроскопические работы. При изучении молекулярных спектров растворов более отчетливой становится роль отдельных групп атомов в молекуле при образовании межмолекулярных связей.

3. ПРОЯВЛЕНИЕ УНИВЕРСАЛЬНЫХ И СПЕЦИФИЧЕСКИХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ИК СПЕКТРАХ

Достаточно полно описать реальные системы можно лишь путем учета коллективного и индивидуального воздействия молекул окружающей среды на спектр молекулы в растворе. Однако в настоящее время отсутствует строгая и последовательная теория влияния межмолекулярных взаимодействий на ИК спектры растворенных молекул. Поэтому подразделение взаимодействий на универсальные (коллективные) и специфические (индивидуальные), которое связано с введением модельных представлений при рассмотрении специфических взаимодействий, учитывающих индивидуальные особенности взаимодействующих частиц, оправдывает себя, хотя и является весьма условным, так как в реальных системах наблюдается непрерывный переход от парных взаимодействий к суммарному воздействию окружающих частиц на растворенную молекулу⁵⁸.

Условия, в которых исследуемая молекула в растворе взаимодействует со световой волной, отличаются от условий для изолированной молекулы. Этим обусловлена необходимость введения обобщенных параметров, таких, как диэлектрическая постоянная и показатель преломления, которые учитывают влияние на исследуемую молекулу совокупности окружающих частиц как физической среды. При этом весьма плодотворным оказалось введенное Онзагером⁶⁰ представление о реактивном поле, действующем на молекулу со стороны окружающих ее соседей, поляризованных этой молекулой. Кирквуд⁶¹, Бауэр и Магат⁶² на основе модели Онзагера показали, что если рассматривать инфракрасное колебание как простой осциллирующий диполь, то его частоты в парообразном состоянии ν_v и в растворе ν_s связаны соотношением $(\nu_v - \nu_s)/\nu_v = C(\epsilon - 1)/2\epsilon + 1$. В данном соотношении ϵ — диэлектрическая постоянная растворителя, C — постоянная величина. Приведенное соотношение лучше всего соблюдается для малополярных растворителей, в которых взаимодействие между молекулами растворенного вещества и растворителя незначительно. Количественной проверке этих теорий препятствует невозможность определения коэффициента C , величина которого зависит от предположения о размерах и форме общей ориентации молекул растворителя вокруг молекулы растворенного вещества и не может быть получена экспериментально.

Графики зависимости $\epsilon - 1/2\epsilon + 1$ от $\nu_v - \nu_s/\nu_v$ представляют собой прямую линию для неполярных растворителей, но для растворителей, обладающих протоно-донорными или протоно-акцепторными свойствами, точки значительно отклоняются от прямой. Вероятно, в этих случаях к влиянию поляризационных взаимодействий, имеющих место в неполярных растворителях, прибавляется эффект ориентации молекул растворителя или эффект, вызванный образованием молекулярного комплекса⁶³. Диэлектрическую теорию влияния растворителя на ИК спектры молекул разрабатывает Пуллин^{64, 65}. Он предположил, что сдвиг частоты в общем случае зависит как от диэлектрической постоянной ϵ и показателя преломления n_0 растворителя, так и от молярного объема V растворителя и растворенного вещества, неявно входящего в выражение для радиуса полости Онзагера. Пуллин предлагает следующий вид функции $f(x, V) = \frac{(x-1)}{(2x+1)} \frac{1}{V}$, где $x = \epsilon$ или n_0^2 , а V — характеристика размеров полости Онзагера. Объяснение влияния растворителя на ИК спектры молекул с точки зрения как универсальных, так и специфических взаимодействий содержится в работах Бэкингема^{66, 67}. Беллами с соотр.^{68, 69} показали, что проблема влияния растворителя на инфракрасные частоты растворенных молекул не может быть решена при учете только эффектов универсального характера. Преобладающую роль играют не диэлектрические эффекты, а взаимодействия специфического характера, которые выражаются в образовании ассоциатов растворенной молекулы с молекулами растворителя, природа же ассоциатов может быть различной. Так, при использовании полярных сред (спирты, вода) ассоциаты возникают за счет водородных связей и, согласно положению Беллами⁷⁰, чем выше полярность связи, тем больше относительный сдвиг частоты.

Таким образом, возможность трактовки воздействия растворителя на интенсивность и положение полос в ИК спектрах очень ограничена. В общем случае специфические взаимодействия всегда с неизбежностью проявляются на фоне универсального влияния среды.

Спектральный метод изучения ассоциации молекул, обусловленной водородными связями, является основным; только он позволяет выяс-

нить расположение атомов вблизи донорных и акцепторных групп и механизм образования водородной связи.

Силы, обуславливающие образование водородной связи, отличаются по величине от сил, образующих обычные химические связи. В общем случае энергия водородной связи складывается из энергии электростатического $E_{эл}$, акцепторно-донорного (с участием s -орбиты атома водорода) и π -электронного взаимодействия, возникающего благодаря участию p -орбиты атома водорода E_{π} ⁷¹. При этом роль отдельных слагаемых для различных типов водородной связи неодинакова.

Спектры соединений, образующих водородную связь, особенно подробно изучали Ландсберг и сотр.⁷²⁻⁷⁴, Чулановский с сотр.⁷⁵⁻⁸⁰, Батуев¹⁹⁻²¹, Степанов⁸¹⁻⁸³, Волькенштейн⁸⁴ и Соколов⁸⁵⁻⁸⁷. В их работах была развита теория водородной связи на основе экспериментального изучения спектрального проявления водородной связи во многих важнейших веществах (спиртах, органических кислотах и т. д.). Причины образования водородной связи последовательно рассмотрены Соколовым^{88,89}. Условия, необходимые для ее образования, сводятся к асимметрии взаимодействующих групп. Чтобы окончательно выяснить распределение электронной плотности в водородном мостике, следует обратиться к экспериментальным данным. ИК спектры не дают сведений об изменении электронной плотности вблизи атома водорода. Спектры же протонного магнитного резонанса, положение сигналов в которых очень чувствительно к образованию водородной связи, представляют лучшие возможности. По мнению Александрова и Соколова⁹⁰, величина изменения экранирования протона при образовании комплекса $RA - H \dots BR'$, вероятно, зависит: 1) от изменения степени полярности связи $A - H$ (сдвиг центра тяжести электронного облака этой связи в сторону атома A); 2) от растяжения связи $A - H$; 3) от образования донорно-акцепторной связи $H \dots B$, которое приводит к некоторому смещению центра тяжести облака неподеленной пары электронов B в сторону атома H ; 4) от действия электронного поля диполя молекулы BR' ; 5) от влияния неподеленной пары p -электронов атома B (или π -связи $B - R'$). Основную роль, вероятно, играет увеличение постоянной σ магнитного экранирования протона за счет увеличения полярности при образовании донорно-акцепторной связи $H \dots B$. Таким образом, Соколов^{85-87, 91} основное внимание обращает на изменение ИК спектра поглощения валентного колебания ν_s и на процессы переноса протона.

При переводе вещества в раствор различные полосы поглощения могут испытывать различные по величине и по характеру возмущения. Установлено два типа таких возмущений^{76,77} — объемный и локальный. При объемном взаимодействии состояние молекулы определяется большим числом окружающих молекул, а при постепенном изменении состава растворителя также постепенно происходят изменения в характеристике полосы поглощения.

Локальные взаимодействия очень разнообразны и имеют различный характер даже при хорошо изученном типе межмолекулярного взаимодействия — водородной связи. Состояние активной группы поглощающей молекулы определяется несколькими соседними молекулами, и изменения в спектральной характеристике полосы носят дискретный характер. Влияние локального межмолекулярного поля на частоту ИК поглощения валентного колебания $C=O$ -группы кетонов в широком температурном интервале (от $+80$ до -180°) изучал Гаджиев⁹². Наблюдаемые смещения полосы валентного колебания $C=O$ -группы кетонов при понижении температуры объясняются увеличением межмолекулярного

взаимодействия за счет уменьшения расстояния между молекулами и увеличения времени пребывания молекул в равновесном состоянии. Зависимость смещения частоты ИК полосы поглощения $C=O$ -группы кетонов от температуры является линейной.

В случае перехода от одного типа локальных связей к другому, образования одних и разрушения других ассоциаций, что наблюдается при растворении, происходят следующие возможные изменения в колебательном спектре: 1) полосы валентных колебаний смещаются в сторону низкой частоты (по сравнению с полосой поглощения для изолированной молекулы), причем положение максимума этой полосы зависит от температуры, и чем ниже температура, тем больше максимум смещен в низкочастотную сторону; известны, однако, и исключения^{77, 93}, когда образование локальных связей не вызывает смещения полосы валентных колебаний к меньшим частотам; 2) заметно изменяется интенсивность поглощения, иногда очень значительно в области основного тона валентных колебаний, принимающих участие в образовании молекулярной связи; дискретность в этом случае выявляется сложнее, чем при смещении; 3) значительно уширяется полоса поглощения этих связей.

При разрушении ассоциаций в чистой жидкости или растворе изменение характеристик валентной полосы носит обратный характер.

Самое характерное различие между молекулярными связями образующихся ассоциатов, с одной стороны, и химическими связями в молекулах, — с другой, заключается в легкой обратимости процесса ассоциации при обычных условиях в результате теплового движения молекул, многообразии возможных взаимодействий между молекулами, недостаточной определенности получающихся при этом ассоциаций.

Все это осложняет наше понимание состояния молекулы в растворах. К тому же в жидкости в отличие от твердого тела могут сосуществовать с различной степенью вероятности разные типы межмолекулярной водородной связи, в том числе и не соответствующие абсолютному минимуму потенциальной энергии⁷⁸.

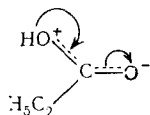
Спектроскопически структурные изменения в растворах могут быть изучены более подробно, чем методами физической химии. При структурном анализе растворов представляют интерес выяснение структурных элементов молекул, определяющих межмолекулярную связь, ее характер, а также природа и прочность межмолекулярной ассоциации.

4. СПЕКТРАЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ ТИПА $OH...O=C$

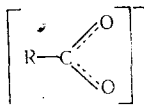
Спектроскопическое проявление водородной связи типа $OH...O=C$ обычно изучали по данным о валентном колебании группы $O-H$, что давало возможность судить о состоянии только атома водорода⁹⁴. Более подробное изучение этой связи указывает на необходимость выяснения роли по крайней мере трех атомов A , H и B в схеме водородной связи $RA-H...BR'$. Для этого нужно исследовать не только спектр $A-H$, но и спектры $R-A$ и $B-R'$ -групп. Образование же связи $OH...O=C$ влечет за собой как изменение частоты валентного колебания OH , так и частоты валентного колебания $C=O$. Хотя величина смещения в этом случае меньше; значительно меньше и перекрытие другими полосами (CH , OH) при изучении равновесия с такими ассоциированными веществами, как, например, вода и спирты.

По данным ИК спектроскопии, карбоксильная группа жирных кислот имеет несимметричное строение: протон находится внутри электронной оболочки одного из атомов кислорода⁹⁵. Свойства кислот и квантовохи-

мические соображения позволяют ⁹⁶ приписать, например, пропионовой кислоте формулу:



Частота карбонильной связи очень чувствительна к взаимодействию с другими связями ⁹⁷. В зависимости от природы заместителей в органическом радикале положение полосы карбонильной группы может быть несколько сдвинуто ⁹⁸⁻¹⁰⁰. При замещении алифатического радикала ароматическим полоса сдвигается в длинноволновую область (1690 см^{-1} у бензойной кислоты). Наличие электрофильных заместителей в органическом радикале вызывает сдвиг в коротковолновую область: 1735 см^{-1} у монохлоруксусной кислоты ⁹⁸, 1730 см^{-1} у α -хлорпропионовой ¹⁰¹. Это явление непосредственно объясняется взаимным влиянием связей: частичным сдвигом электрона на связь $\text{C}=\text{O}$ или, наоборот, сдвигом электрона связи $\text{C}=\text{O}$ к электроноакценторной группе. При переходе электрона на связь $\text{C}=\text{O}$ ее силовая постоянная $k_{\text{C}=\text{O}}$ и, следовательно, частота понижаются, в обратном случае — повышаются. Ионы же кислот не имеют таких частот, а содержат характеристическую полосу в области $1510\text{—}1650\text{ см}^{-1}$ (асимметричное колебание группы COO^-) и $\sim 1400\text{ см}^{-1}$, соответствующее симметричному колебанию этой группы ^{96, 102, 103}. Спектр изменяется таким образом потому, что оба атома кислорода в ионе, связанные с углеродом, становятся равноценными



Симметричное строение карбоксилат-ион имеет в водных растворах кислот в результате диссоциации кислоты, а также в солях, когда атом металла в равной мере принадлежит обоим атомам кислорода ⁹⁶. Необходимо отметить, что частота валентного колебания группы карбонила $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ относится к связанной водородной связью в димеры группам $\text{C}=\text{O}$ и имеет большую интенсивность в ИК спектрах. Однако эта полоса может вовсе не наблюдаться или наблюдаться в виде очень слабой полосы в спектрах комбинационного рассеяния (КР). Если димерная форма ассоциации кислот имеет центр симметрии, то активными в ИК спектре будут только асимметричные колебания, тогда как в спектрах комбинационного рассеяния активными будут симметричные колебания ¹⁰⁴, которым соответствует частота карбонила 1660 см^{-1} . Появление частоты $1660\text{—}1670\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре связано с нарушением симметрии кольца в жидкой фазе в результате взаимодействия между димерами.

В ряде работ ^{55-57, 104-106} рассматривалось влияние водородной связи и ассоциации в жидких кислотах на частоту и интенсивность характеристического колебания $\text{C}=\text{O}$ -связи. Джиллет и Дэниелс ¹⁰⁶ наблюдали изменение структуры полосы $\text{C}=\text{O}$ в широком температурном интервале в парах. Структурные изменения полосы авторы интерпретируют как одновременное присутствие мономерных и димерных форм уксусной кислоты.

Багуев ⁵⁵⁻⁵⁷, сравнивая спектры КР жидких муравьиной, уксусной изомасляной и изовалериановой кислот при комнатной температуре, приходит к заключению, что карбонильная группа весьма чувствительна

к образованию водородной связи и под влиянием последней полоса $\text{C}=\text{O}$ значительно смещается и размывается в широкие диффузные линии. В зависимости от числа и положения полос поглощения $\text{C}=\text{O}$ исследователь разбил кислоты на три группы: НСООН с частотой 1670 и 1724 см^{-1} , $\text{CH}_3\text{СООН}$ с частотами 1665 , 1713 и 1740 см^{-1} ; остальные кислоты характеризуются одной частотой в виде узкой линии в области $1660\text{—}1670\text{ см}^{-1}$. Батуев считает, что ассоциация в НСООН и $\text{CH}_3\text{СООН}$ имеет в значительной степени полимерный характер, в отличие от более тяжелых кислот, которым можно приписать димерный характер. Однако Смолянский¹⁰⁷ в ИК спектре жидкой изомасляной кислоты наблюдал появление второй компоненты со стороны высоких частот на полосе поглощения $\text{C}=\text{O}$ -группы, связанной водородной связью. Дублетная структура полосы объясняется наличием открытых димеров в кислоте, что подтверждает увеличение интенсивности высокочастотной компоненты 1720 см^{-1} с ростом температуры.

Фенан-Эмар¹⁰⁸ подтвердил наблюдение Батуева при изучении спектров КР кислот и одновременно выявил более высокую частоту при 1760 вместо 1740 см^{-1} . Он заметил, что эти две полосы вероятно, можно приписать открытому димеру, так как если принять гипотезу цепочечной полимерной ассоциации, то, по-видимому, концентрация свободных от водородной связи групп на конце цепи будет очень малой, и их окажется невозможным наблюдать в спектрах КР.

Кусто¹⁰⁹ методом ультразвуковой спектроскопии показал, что существуют не только полимеры уксусной кислоты, но и полимеры алифатических кислот с более длинной цепью. Он считает, что процент полимеризации уменьшается с удлинением углеродной цепи кислоты.

Лаком, Ори и Жозьен¹¹⁰ по положению полосы $\text{C}=\text{O}$ -группы в ИК спектре пропионовой, масляной, капроновой кислот в жидком состоянии нашли, что карбонильная группа кроме полосы димера имеет полосу с частотой более низкой, чем у свободной группы $\text{C}=\text{O}$ в инертных растворителях. Относительная интенсивность второй компоненты этих кислот уменьшается с увеличением углеродной цепи. Эти авторы считают, что как появление в ИК спектре полосы $1748\text{—}1755\text{ см}^{-1}$, так и полосы $1740\text{—}1760\text{ см}^{-1}$ в спектре КР, связано с образованием полимеров, в которых только ОН карбоксильной группы входит в водородную связь, что согласуется с данными Кусто¹⁰⁹. Интенсивность же высокой компоненты димерной полосы находится, как заметил и Фенан-Эмар, в непосредственной зависимости от молекулярного веса полимеров. Однако, как считают Лаком, Ори и Жозьен, присутствие этой полосы не может быть объяснено только существованием открытых димеров, ибо в этой же области имеется и полоса, наблюдаемая в растворах, когда растворителем является акцептор протона, и образуемому комплексу приписывают строение $\text{R}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}\text{ОН}\dots\text{Y}$.

Шубин^{111, 112} исследовал полосу гидроксильной группы в ИК спектрах муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, изомасляной и изовалериановой кислот в газовой и жидкой фазах. Он показал, что положение и форма полос поглощения, характеризующих связь по гидроксильной группе, а также молярное поглощение, практически не изменялись при переходе от газовой фазы к жидкой. Исключение составила лишь муравьиная кислота. Для НСООН полоса в жидкой фазе несколько шире, чем в газовой, что объясняется частичной цепочечной ассоциацией кислоты в жидкой фазе. Это дало основание считать, что исследованные кислоты в жидкой фазе ассоциированы по тому же типу, что и в газовой, для которой димерная ассоциация была установлена электро-

нографически Полингом и Бреквеем¹¹³. Температурная зависимость максимума поглощения полосы димера дала возможность определить теплоту диссоциации муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, изомасляной, изовалериановой кислот в газовой фазе. Энергия водородной связи $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ оказалась для всех исследованных случаев (за исключением HCOOH) одинаковой и равной примерно $8,3 \text{ ккал/моль}$.

Закономерности влияния соседних атомов на интенсивность и частоту валентного колебания карбонильной группы карбоновых кислот сходны с закономерностями, свойственными кетонам. Поскольку лишь в единичных работах карбонил монокарбоновых кислот был объектом систематического исследования в различных по природе растворителях в ИК спектрах, то для сравнения мы будем обращаться к работам по карбонилу кетонов.

Выяснением влияния неполярных растворителей (гексана) на частоту валентного колебания карбонильной группы кетонов занимались Ботро, Жеррье и Грег¹¹⁴. Глубокое исследование привело к выводу, что наблюдаемые изменения в спектрах являются результатом двух сосуществующих эффектов.

1. *Эффект разрушения ассоциатов кетона*. При рассмотрении двух

ассоциированных соседних молекул $\begin{array}{c} \overset{+}{\text{C}}=\overset{-}{\text{O}} \\ \text{O}=\overset{+}{\text{C}} \end{array}$, каждая из которых

находится в электронном поле другой, направление поля вызывает перемещение электронов двойной связи к атому кислорода. Растворение в гексане ведет к удалению диполей друг от друга и позволяет смещенным электронам вернуться на связь $\text{C}=\text{O}$, что сопровождается прогрессивным повышением частоты колебания карбонила.

2. *Эффект Кирквуда*. Растворение кетонов в исследуемых растворителях (четырёххлористый углерод, гексан, циклогексан) вызывает уменьшение диэлектрической константы среды (выражается в виде повышения частоты колебаний карбонильной группы). Желая выявить вклад каждого из двух эффектов, авторы устранили эффект разрыва связей, вводя молекулы кетона в водородную связь с молекулами фенола до разведения растворителем. Это дало возможность наблюдать влияние только эффекта Кирквуда на частоты карбонильной группы. Нетрудно заметить, что если инертные растворители вызывают повышение частоты карбонила кетонов, то в таких протон-донорных растворителях, как хлороформ, бромформ, бутанол, происходит понижение частоты $\text{C}=\text{O}$ в результате образования комплекса типа $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ или $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$. Так, частота валентных колебаний чистого ацетона $\text{C}=\text{O}$ 1715 см^{-1} , в растворе гексана — 1722 , в циклогексане — 1721 , четырёххлористом углероде — $1717,5$, а в хлороформе — $1709,5$, в бромформе — 1707 , бутаноле — 1709 см^{-1} . Аналогично ведет себя карбонил мономеров карбоновых кислот.

Изменение антисимметричной частоты $\text{C}=\text{O}$ димера кислот и частоты $\text{C}=\text{O}$ мономера кислот различно в разных по природе растворителях. Полоса валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ димеров кислот зависит от полярности растворителя. В растворах с высокой концентрацией кислоты поляризация уменьшается вследствие ассоциации кислот в димеры. Наоборот, поляризация увеличивается в инертных растворителях (гептан, четырёххлористый углерод) с разбавлением. Это вызвано присутствием в таких растворах смеси высокополярных одиночных молекул кислоты и слабо полярных или неполярных димеров. Эти изменения поляризации раствора и сказываются на частоте колебаний $\text{C}=\text{O}$ димеров

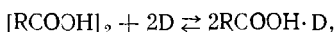
кислот, изменяя симметрию кольца и частоту карбонильной группы димера.

Растворы кислот в растворителях, способных образовывать комплексы посредством водородной связи, изучены гораздо меньше и интерпретация полученных данных значительно сложнее.

В систематических работах Денисова^{115, 116} рассмотрены вопросы влияния водородной связи типа $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ на полосу валентного колебания карбонильной группы кетонов. Денисов показал, что в жидких системах, содержащих сильную кислоту (уксусную, моно-, ди- и трихлоруксусную, трифторуксусную) и кетон, процесс образования смешанного комплекса доминирует над процессом димеризации кислот. Спектры поглощения растворов циклогексанона (0,39 моль/л) и трихлоруксусной кислоты (0,016 моль/л) в четыреххлористом углероде содержат полосы, принадлежащие циклогексанону — 1717, димерам кислоты — 1751 и мономерам кислоты — 1787 см^{-1} . В спектре же смеси циклогексанона и трихлоруксусной кислоты эти полосы отсутствуют, но появляются полосы, соответствующие продуктам взаимодействия.

Денисов относит к колебаниям карбонильной группы кислоты, участвующей своей гидроксильной группой в водородной связи с кетоном, полосу с частотой 1764 см^{-1} . Полоса 1691 см^{-1} интерпретируется автором как частота $\text{C}=\text{O}$ -группы кетона, участвующего в водородной связи с молекулами кислоты. Исследуя зависимость параметров полосы $\text{C}=\text{O}$ от свойств аддендов, автор показал, что спектральная характеристика полосы $\text{C}=\text{O}$ кетонов, участвующих в водородной связи типа $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HO}$, зависит не только от свойств группы $\text{C}=\text{O}$, но и от свойств группы OH . То же самое можно сказать о системах, содержащих сильную кислоту и эфир¹¹⁷, нитрил, сложный эфир или любую другую молекулу, электронодонорная способность которой достаточно высока.

Образование комплекса кислота — кетон наблюдал и Рив¹¹⁸ при изучении водородной связи методом протонного резонанса. Автор показал, что в сильно электронодонорном растворителе, как ацетон и ацетонитрил, димерные молекулы кислот участвуют в равновесии водородно-связанного комплекса с мономером типа:



где D — сильный донор.

Отметим, что в спектрах растворов кислот с растворителями, которые являются сильными акцепторами протонов (эфиры, сложные эфиры, кетоны, ацетонитрил, диоксан), наблюдается всегда одна полоса⁹⁸ в области валентных колебаний карбонила. И только при концентрации, равной или превышающей 10^{-1} моль/л, при низких частотах появляется полоса, характерная для димера. Можно предвидеть, что по аналогии с поведением кетонов в растворителях — донорах протонов с кислотами образуются комплексы типа $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$, благодаря чему интенсивность полосы мономеров кислот увеличена за счет полосы димера и несколько смещена к низким частотам. Становится ясным, что еще более сложные взаимодействия будут наблюдаться в растворах, в которых растворитель является и донором и акцептором протона.

Молекула воды обладает и протонодонорными и протоноакцепторными свойствами. Оба эти свойства в воде как растворителе слабо выражены, так как большинство водородных и кислородных атомов заняты в образовании водородных межмолекулярных связей самой воды. Изучение растворимости карбоновых кислот в воде — важный вопрос

для биологии и химии, и потому в этом направлении велись работы. Однако исследовались в основном только муравьиная и уксусная кислоты, да и то в очень малом диапазоне концентраций. В табл. 1 приведены спектральные данные для двухкомпонентных систем монокарбоновая кислота — гидроксилсодержащий растворитель. Из табл. 1 видно, что полоса $C=O$ -группы кислот чувствительна к ассоциации и образованию водородной связи. Кроме того, при изучении полосы валентных колебаний карбонильной группы можно, по-видимому, получить данные о непосредственном окружении группы $COOH$, что особенно важно при изучении свойств растворов и проведении процесса экстракции кислот. Рассмотрим данные некоторых работ. Лаком, Ори и Жозьен¹¹⁰ утверждают, что кислоты CH_3COOH , C_2H_5COOH , C_4H_9COOH , $C_5H_{11}COOH$ и C_6H_5COOH в бутаноле наблюдаются две частоты (в частности CH_3COOH 1710, 1754 cm^{-1}), приписываемые двум типам комплексов, при образовании которых образуются водородные связи по карбонилу (1710 cm^{-1}) и гидроксилу кислот (1754 cm^{-1}), причем изменение концентрации от 10^{-2} моль/л до 1 моль/л не влияет на наблюдаемые полосы. Измайлов и Куцына¹²¹ в спектрах КР тех же растворов (уксусная кислота в бутаноле) наблюдали следующие изменения с изменением концентрации кислоты: при концентрации 10 мол. % они наблюдали единственную частоту 1706 cm^{-1} , которая, по предположению исследователей, соответствует продуктам присоединения состава AB_2 ; при 20—40 мол. % — две частоты 1706 и 1736 cm^{-1} ; причем первая интенсивнее второй; в спектре раствора концентрации 60 мол. % — три полосы 1660, 1703, 1745 cm^{-1} . Эти же частоты сохраняются и в растворах 80—90 мол. % концентрации кислоты, причем интенсивность линии, принадлежащей димеру, все более возрастает, что свидетельствует о присутствии димерных молекул кислоты наряду с молекулами, связанными растворителем. Авторы считают, что в растворах уксусной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислот при низких концентрациях, когда растворителем служит вода, метиловый или бутиловый спирты, образуются одинаковые продукты, присоединения, так как во всех растворах им соответствует единственная частота: для уксусной кислоты — 1706 cm^{-1} в спиртах и 1710 cm^{-1} в воде, для монохлоруксусной соответственно 1736 и 1728 cm^{-1} , для трихлоруксусной — 1760 и 1748 cm^{-1} .

Очень тщательно, через небольшие интервалы концентраций Глаголева и Ферхлин¹²² исследовали водные растворы уксусной кислоты небольших концентраций. Их данные показывают, что при 33 вес. % кислоты карбонильная полоса резко выражена и имеет максимум при 1700 cm^{-1} ; наблюдаются еще полосы 1710 и 1680 cm^{-1} . При большем разбавлении полоса сохраняет свое положение до концентрации 8,3 вес. %, затем максимум при 1700 cm^{-1} исчезает, но сохраняются полосы 1690 и 1710 cm^{-1} до концентрации кислоты 1,3 вес. %. Появление полосы 1690 cm^{-1} объясняется образованием гидратов. Наличие полосы 1690 cm^{-1} может свидетельствовать о том, что водородная связь молекул воды с карбонильной группой кислот сохраняется довольно долго, несмотря на то, что с концентрации 6,0 вес. % начинается диссоциация кислоты. Эти данные дают основание полагать, что в разбавленных растворах существуют сольваты нескольких типов.

Не менее интересно сравнить данные Глаголевой и Ферхлина¹²² с данными Фенан¹²⁴, относящимися к области высоких концентраций кислоты в той же системе (обе работы выполнены методом спектроскопии КР). В области концентраций от 87,0 до 63,0 вес. %, по данным¹²², основной по интенсивности полосой является полоса 1700 cm^{-1} , а при концентрации 78,8 вес. % появляется новая полоса при 1690 cm^{-1} ; в этой

ТАБЛИЦА

Частоты в спектрах КР двухкомпонентных систем монокарбоновая
кислота — гидроксилсодержащий растворитель

Растворитель	Кислота	Концентрация кислоты	Частоты, см^{-1}	Ссылки на литературу
H_2O	HCOOH	10—15%	1660 сл., 1710	19—21, 55—57
H_2O	HCOOH	40%	1708	119
H_2O	HCOOH	1:2	1712	120
H_2O	CH_3COOH	10%	1710	19—21, 55—57
H_2O	CH_3COOH	Слабый водный раствор	1710	120 ^a
H_2O	CH_3COOH	Концентрированный рас- вор с незначительным коли- чеством воды	1730, 1660, 1766 сл.	120
H_2O	CH_3COOH	10 мол. %	1710	121
CH_3OH	CH_3COOH	10 мол. %	1707	121
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COOH	10 мол. %	1707	121
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	CH_3COOH	20—40 мол. %	1706, 1736	121
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	CH_3COOH	60—80—90 мол. %	1660, 1703, 1745	121
H_2O	CH_3COOH	83,5 вес. %	1697, 1665, 1745	122
H_2O	CH_3COOH	78,8 вес. %	1690, 1667, 1745	122
H_2O	CH_3COOH	76,9 вес. %	1700, 1687	122
H_2O	CH_3COOH	65,4 вес. %	1700, 1680, 1760	122
H_2O	CH_3COOH	21,9 вес. %	1700, 1695	122
H_2O	CH_3COOH	1,3 вес. %	1695, 1705	122
H_2O	CH_3COOH	87%	1715, 1670 сл.	91 ^b
H_2O	CH_3COOH	Эквимолекулярный раствор	1715, 1670 сл.	91
H_2O	CH_3COOH	63%	1715, 1760 сл.	91
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	CH_3COOH	10^{-2} моль/л	1710, 1754 ^b	110
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	CH_3COOH	1,0 моль/л	1710, 1754 ^b	110
H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	Эквимолекулярный раствор	1720, 1708, сл., 1750 сл. ^b	123
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	10^{-2} моль/л	1715, 1740 ^b	110
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	1 моль/л	1715, 1740 ^b	110
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	10^{-2} моль/л	1709, 1737 ^b	110
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	10^{-2} моль/л	1708, 1737 ^b	110

^a В спектре чистой CH_3COOH наблюдались частоты 1660, 1712, 1745 см^{-1} .

^b В спектре чистой CH_3COOH наблюдались частоты 1670, 1715, 1760 см^{-1} .

^в Приведены частоты в ИК спектре.

области концентраций работами Глаголевой, а также Измайлова и Куцыной показано образование моногидратов. При дальнейшем разбавлении, по данным авторов, не наблюдалось изменений в конфигурации полосы, но при концентрации 62,8 и 65,0 вес. % кислоты полоса 1700 см^{-1} становится более резкой и узкой. По заключению тех же авторов, в этой области концентраций образуются бигидраты. По данным же Фенан¹²⁴, в растворах с концентрацией 65 вес. % основной по интенсивности является полоса 1715 см^{-1} , которую приписывают моногидрату в форме димерных молекул, а при дальнейшем разбавлении (63 вес. %) эта же частота остается наиболее интенсивной и интерпретируется авторами как полоса, принадлежащая бигидрату. По наблюдениям авторов обеих работ, при этих концентрациях происходит исчезновение полосы, принадлежащей димерам. Изменения, происходящие в растворах, описываются образованием ассоциатов нескольких видов.

Значительный интерес представляет изменение контура полосы валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ -группы карбоновых кислот при возникновении

межмолекулярной водородной связи^{104, 107}. Поскольку закономерности влияния соседних атомов на интенсивность и частоту валентного колебания $C=O$ -группы карбоновых кислот сходны с закономерностями, которые свойственны кетонам, то отнесение наблюдаемых частот было произведено¹²³ по аналогии с частотами $C=O$ кетонов, согласно с данными работ^{114–116, 125}, а также в соответствии с данными о валентном колебании карбонильной группы кислот в различных по природе растворителях^{19–21, 55–57, 100, 106–117, 110, 121–122, 124, 126}. Спектр эквимолекулярного раствора пропионовой кислоты и воды¹²³ (табл. 1) характеризуется полосой 1723 см^{-1} и плечом около 1708 см^{-1} на ее длинноволновом склоне.

Присутствие одной интенсивной полосы говорит о том, что в растворе образуется в основном продукт присоединения одного состава с отношением компонентов 1:1. В растворе сохраняется незначительное количество димеров кислот и сольватов состава A_2B и AB , о чем говорит слабая полоса при 1750 см^{-1} . В таких комплексах остается свободным карбонил кислоты (кислота — A , вода — B).

Изучение ИК спектров гомогенных насыщенных систем вода — монокарбоновая кислота (пропионовая, валериановая, энантовая) — гептан¹²³ в широком диапазоне концентраций и анализ полученных данных позволил сделать следующие предположения и выводы. В растворах с высоким молярным содержанием инертного растворителя (гептана) $5,70\text{—}4,20\text{ моль/л}$ и концентрацией кислот $0,7\text{—}0,9$ и воды $0,04\text{—}0,10\text{ моль/л}$ наблюдается близкое для всех систем значение частот $C=O$ -группы — $1720\text{—}1725\text{ см}^{-1}$. По-видимому, в таких растворах присутствуют открытые димеры кислот, взаимодействующие с молекулами воды по схемам $O\text{—}H\cdots O\text{—}H$ и $O\text{—}H\cdots O=C$, а характер водородной связи в продуктах присоединения и строение ассоциатов мало различаются.

В спектрах растворов с большим содержанием кислот ($1,00\text{—}5,00\text{ моль/л}$) и воды ($0,5\text{—}3,0\text{ моль/л}$) появляются полосы поглощения $C=O$ -группы при $1740\text{—}1745\text{ см}^{-1}$, что указывает на присутствие продуктов присоединения состава A_2B и AB , содержащих свободные карбонильные группы.

В растворах с высокой концентрацией кислот ($8,0\text{—}5,0\text{ моль/л}$) и воды ($0,6\text{—}7,0\text{ моль/л}$) в строении гидратов изученных систем наблюдаются различия¹²³. Гидраты состава AB_2 (полоса $\sim 1690\text{ см}^{-1}$) образуются в основном в растворах с пропионовой кислотой, а в незначительных количествах они содержатся в растворах валериановой и энантовой кислот. В высококонцентрированных растворах последних появляются полосы, принадлежащие димерам кислот и, возможно, свободным молекулам воды (полоса 1715 см^{-1}). Подобные полосы отсутствуют в спектрах системы с пропионовой кислотой. Строение предполагаемых комплексов можно уточнить после изучения спектров растворов дейтерированных производных¹²⁶.

Изменение интенсивности карбонильной полосы исследовали Беноград и Спир¹²⁷, а также Хаггинс и Пиментел¹²⁸. Измеренное Беноградом и Спиром отношение интегральных коэффициентов поглощения полос карбонильной группы димеров и мономеров кислот равняется для уксусной кислоты 1,15, пропионовой — 1,36, бензойной — 1,22, толуйдиновой — 1,32. При образовании сложных агрегатов ассоциированных молекул трактовка интенсивности и ширины полосы значительно усложняется. Для объяснения спектров таких комплексов необходимо принимать во внимание деформационные угловые колебания. К такому же выводу приходят Хаггинс и Пиментел¹²⁸, которые разделили системы с водородными связями на два класса: к первому они отнесли

системы, в которых образуются водородно-связанные комплексы; ко второму отнесены системы с водородно-связанными полимерами.

Между смещением частоты и интенсивностью поглощения водородно-связанных комплексов авторы наблюдали простую зависимость. В водородно-связанных комплексах осуществляется линейная водородная связь. При образовании таких связей увеличение интенсивности полос валентных колебаний происходит одновременно со смещением полосы. Те же авторы показали, что интенсивность не изменяется при образовании нелинейной водородной связи. Образованием нелинейной водородной связи в ассоциатах кислота — вода¹²³, по-видимому, можно объяснить уменьшение интегральной интенсивности полосы $\text{C}=\text{O}$ -группы с увеличением концентрации кислоты и воды в растворах. Такие данные позволяют сделать вывод, что при отклонении системы $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ от линейности интенсивность полос валентных колебаний, участвующих в образовании водородных связей, не увеличивается.

Соколов⁸⁶ показал, что можно связать спектроскопическое проявление водородной связи с процессом перехода протона и, следовательно, с изменением кислотности. Причиной уменьшения кислотности в гомологическом ряду кислот является положительный индуктивный эффект¹²⁹. Особенностью индуктивного влияния является его быстрое ослабление, затухание вдоль цепи простых связей, что видно из значений констант диссоциации кислот: $\text{HCOOH} - 17,6 \cdot 10^{-5}$; $\text{CH}_3\text{COOH} - 1,76 \cdot 10^{-5}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} - 1,34 \cdot 10^{-5}$; $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH} - 1,50 \cdot 10^{-5}$; $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH} - 1,38 \cdot 10^{-5}$. С другой стороны, в ряду $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_3\text{H}_7$ возрастает первый ионизационный потенциал жирных кислот¹³⁰: $\text{HCOOH} - 11,33$; $\text{CH}_3\text{COOH} - 10,66$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} - 10,47$; $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} - 10,22$ эв.

Энергия водородной связи, образуемой монокарбоновыми кислотами, зависит от обоих факторов, и постоянство ее в гомологическом ряду кислот ($\Delta H = 7,5 - 8,0$ ккал/моль) означает, что увеличение электронодонорной способности группы $\text{C}=\text{O}$ компенсируется уменьшением протонодонорной способности группы $\text{O}-\text{H}$.

Начало систематическому изучению спектроскопических проявлений водородной связи положили работы Горди и Станфорда^{131, 132}, а также Сирлза и Тамреса^{133, 134}. Ими установлено, что низкочастотный сдвиг полосы валентного колебания $\text{A}-\text{H}$ при образовании водородной связи возрастает линейно с основностью растворителя.

Изучая взаимодействие гидроксилсодержащих веществ и веществ — акцепторов протонов (ацетон, ацетофенон, циклогексанон), Сингул и Игнатьева¹³⁵ обратили внимание на изменение частот, которое наблюдается в колебательных спектрах молекул акцепторов протонов. Они установили обратную корреляционную зависимость между сдвигом полосы $\text{C}=\text{O}$ -группы и pK_a гидроксилсодержащих веществ. В качестве гидроксилсодержащих растворителей изучены первые члены гомологического ряда предельных одноатомных спиртов от метилового до бутилового, вода и фенол, причем в этом ряду наибольший сдвиг частоты $\text{C}=\text{O}$ -группы наблюдается при взаимодействии кетонов с фенолом. Поскольку получена линейная зависимость для каждого из кетонов, то это также характеризует различную основность изучаемых кетонов.

Прямая корреляция была установлена¹³⁵ между изменением частоты $\text{C}=\text{O}$ -группы уксусной кислоты и ее замещенных, а также замещенных бензойной кислоты и силой кислот в спиртовых растворах. Аналогичная зависимость найдена¹²³ между частотой карбонильной группы карбоновых кислот, участвующей в образовании комплекса кислота — вода, и значением силы кислот в водных растворах.

Линейную зависимость между смещением частоты $C=O$ -группы и pK можно объяснить тем, что сила кислот и частота группы связаны с поляризацией карбонильной группы, и поэтому любое межмолекулярное взаимодействие, изменяющее поляризацию связи, ведет к изменению как силы кислоты, так и частоты карбонила.

В ряде случаев обнаружена корреляция между спектральными характеристиками $C=O$ -группы и параметрами свободных молекул^{93, 115, 116}. Исследования Денисова¹¹⁵ показали, что для систем кетон — кислота наблюдается корреляция между смещением карбонильной полосы кетона и значением его первого ионизационного потенциала. Величина последнего, по-видимому, может служить мерой относительной электронодонорной способности кетонов. Подобно ряду кетонов в ряду сложных эфиров¹³⁷ обнаружено изменение относительного смещения карбонильной полосы с изменением их первых ионизационных потенциалов. Однако для карбонильной полосы сложных эфиров меньшему диапазону значений ионизационных потенциалов соответствует большее изменение величин смещения карбонильных полос, хотя сложные эфиры являются худшими акцепторами протона¹³⁸, чем кетоны. По-видимому, смещение частоты $C=O$ -группы может служить мерой электронодонорной способности только внутри отдельного класса соединений.

Определению энергии димеризации карбоновых кислот в газовой фазе как основной характеристики водородной связи посвящен ряд работ^{112, 139}. Энергия водородной связи монокарбоновых кислот, ассоциированных в димеры, не изменяется в газовой фазе ни при увеличении молекулярного веса кислот, ни при изменении строения радикала^{111, 140}.

В ряде работ^{141–144} определено значение энергии водородной связи некоторых кислот в растворах CCl_4 . Однако опубликовано очень мало данных, характеризующих прочность водородной связи карбоновых кислот в различных растворителях¹⁰⁷. Значения энергии водородной связи в карбоновых кислотах в расчете на одну $O-H...O=C$ -связь приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Энергия образования водородных связей $O-H...O=C$,
по спектроскопическим данным

Кислота	Среда	Энергия, ккал/моль	Ссылки на литературу
От уксусной до вале- риановой	Газ. фаза	2 (8–8,5)	112
Уксусная	CCl_4	2 (5,38)	141
Уксусная	CCl_4	2 (5,38)	139
Изомасляная	CCl_4	2 (5,5)	107
Бензойная	CCl_4	2 (5,25)	144
Бензойная*	CCl_4	2 (8,2)*; 2 (4,2)*	145, 146
Бензойная*	$CHCl_3$	2 (6,35)	145
Изомасляная	$CHCl_3$	2 (4,2)	107

* Данные об энергии водородной связи получены в¹⁴⁵.

** Данные получены в¹⁴⁶.

Сравнение влияния различных растворителей на энергию водородной связи показывает, что при переходе от газообразного состояния к растворам даже в таком инертном растворителе, как CCl_4 , наблюдается значительное уменьшение энергии водородной связи. Еще меньше оказывается значение энергии $O-H...O=C$ -связи для растворов кислот

в хлороформе. По-видимому, замена растворителей может изменить как тип равновесия (димер \rightleftharpoons раскрытый димер \rightleftharpoons мономер), так и относительное содержание мономера. Присутствием открытых димеров карбоновых кислот можно объяснить расхождение в величинах энергии связи для газов и растворов кислот в CCl_4 . Для объяснения уменьшения энергии водородной связи кислот в HCl_3 по сравнению с растворами в CCl_4 предполагается¹⁰⁷, что комплексы образуются посредством водородной связи $\text{RC}=\text{O}\cdots\text{HCCl}_3$ и мономеры кислоты сильнее взаимодействуют с хлороформом, чем с CCl_4 .

В растворах в гидроксилсодержащих растворителях можно определить только константу образования комплекса, и мы получаем сведения о суммарной энергии водородных связей в соединении, а достаточных сведений об энергии отдельной связи $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ не имеем. Поэтому не представляется возможным сопоставить частоту $\text{C}=\text{O}$ -группы, связанной в комплексе, с энергией соответствующей водородной связи.

Зависимость относительного смещения $\Delta\nu/\nu$ полос поглощения $\text{C}=\text{O}$ -группы димеров и мономеров кислот от функции универсального взаимодействия $n^2-1/2n^2+1$ дает возможность судить о силе взаимодействия компонентов в растворе^{110, 123}. Влияние растворителей на частоту $\text{C}=\text{O}$ -группы димеров кислот значительно отличается от их действия на частоту $\text{C}-\text{O}$ -группы мономеров. Независимо от природы растворителя на графиках, построенных по формуле Кирквуда — Бауэра — Магата, все точки, соответствующие частоте $\text{C}=\text{O}$ -группы димеров, располагаются вокруг прямой, точки же, соответствующие частотам $\text{C}=\text{O}$ -групп мономеров ложатся вправо от линии графика. Действие растворителя на димер меньше, так как димер представляет собой симметричный комплекс с дипольным моментом, близким к нулю, поскольку его активные полярные группы $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ связаны водородной связью. Воздействие же среды, приводящее к уменьшению потенциальной энергии, может рассматриваться как следствие взаимодействия молекулы кислоты с одной или несколькими из окружающих ее молекул растворителя.

Итак, мы рассмотрели результаты многих исследований^{55-57, 106-108, 110, 115-117, 123, 126}, посвященных влиянию водородной связи на полосы поглощения групп — акцепторов протонов в ИК и КР спектрах. Данные этих исследований говорят о том, что полоса валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ -группы кетонов и монокарбоновых кислот чувствительна к ассоциации и образованию водородной связи, а изменение контура полосы $\text{C}=\text{O}$ -группы карбоновых кислот при возникновении межмолекулярной связи позволяет получить данные о непосредственном окружении карбоксильной группы.

Увеличение числа наблюдаемых полос в области валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ -группы карбоновых кислот свидетельствует об образовании различных типов ассоциатов (димер, раскрытый димер, соединения состава AB , A_2B , AB_2). Наличие различных типов ассоциаций устанавливается по температурной^{104, 107} или концентрационной^{55-57, 107, 110, 115-117, 120-123, 126} зависимости положения полос. Во многих случаях имеется возможность определить тип образующихся в системах ассоциатов при совместном применении метода ИК и КР спектроскопии с физико-химическими методами исследования^{34, 36, 40-53, 121-123}.

Поскольку работы, посвященные влиянию водородной связи на полосы поглощения в ИК спектрах, обусловленные валентным колебанием групп — акцепторов протонов, появились лишь в последние годы, то еще не выяснен общий характер зависимости силовых параметров рассматриваемых систем. Его выяснение даст новые сведения о структуре образующихся в системах комплексов.

Подводя итог, следует отметить, что изучение физико-химических и спектральных характеристик ассоциированных соединений и их растворов свидетельствует о многообразии межмолекулярных взаимодействий в растворах, а всестороннее изучение свойств определенной группы веществ и вскрытие закономерностей, имеющих частный характер, войдет в будущем составной частью в общую и единую теорию растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Избр. соч., ОНТИ, Л. т. III, 1934, стр. XI.
2. Д. И. Менделеев, Там же, стр. 210.
3. Д. И. Менделеев, Основы химии, 13-е изд., М.,—Л., 1947, стр. 383.
4. И. Ф. Шредер, Горный журнал 4, 272 (1890).
5. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, The solubility of nonelectrolytes, 3 ed. N., Y., 1950.
6. В. А. Киреев, ЖФХ, 14, 1456 (1940).
7. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов. Гостехтеоретиздат, М.,—Л., 1941.
8. В. К. Семенченко, М. И. Шахпаронов, ЖФХ, 22, 243 (1948).
9. В. К. Семенченко, М. И. Шахпаронов, Там же, 22, 1256 (1948).
10. A. Seidel, Solubilities, 1, 2, 3 (1941).
11. М. И. Шахпаронов, ЖФХ, 25, 1374 (1951).
12. М. И. Шахпаронов, Там же, 25, 1103 (1951).
13. М. И. Шахпаронов, Вестн. МГУ, 1954, № 9, 55.
14. М. И. Шахпаронов. Введение в молекулярную теорию растворов, М., 1956, стр. 457, 459.
15. Юбилейный сборник, посвященный 55-летию научной работы почетного академика М. А. Ильинского, Изд. АН СССР, 1938.
16. R. H. Ewell, J. M. Harrison, L. Berg, Ind. Eng. Chem., 36, 871 (1944).
17. Г. С. Ландсберг, Изв. АН СССР, сер. физ., 3, 373 (1938).
18. В. И. Малышев, ДАН, 24, 675, (1939).
19. М. И. Батуев, Там же, 59, 913, 117 (1948).
20. М. И. Батуев, ЖФХ, 24, 381 (1950).
21. М. И. Батуев, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 429 (1950).
22. C. F. Zellheffer, M. I. Copley, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 60, 1337 (1938).
23. M. C. Leod, E. B. Wilson, Trans. Faraday Soc., 31, 596 (1935).
24. S. Glasston, Там же, 33, 200 (1937).
25. J. Wyatt, Там же, 25, 43 (1929).
26. P. Girard, Там же, 30, 763 (1934).
27. C. P. Smyth, W. W. Stoops, J. Am. Chem. Soc., 51, 3330 (1929).
28. P. Walden, H. Hilgert, Ztschr. Phys. Chem., A165, 241 (1933).
29. J. Briegleb, Там же, B10, 205 (1930).
30. C. P. Smyth, H. E. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 52, 1824 (1930).
31. W. C. Pierce, D. B. MacMillan, Там же, 60, 779 (1938).
32. H. O. Pohl, M. E. Holbs, P. M. Gross, J. Chem. Phys., 9, 408 (1941).
33. L. J. Bonner, R. Hofstadter, Там же, 6, 531 (1938).
34. В. В. Удовенко, ЖОХ, 17, 665 (1947).
35. R. P. Phake, J. Indian. Inst. Sci., 34, 189 (1952).
36. С. А. Михайленко, А. Е. Луцкий, Укр. физ. ж., 7, 812 (1962).
37. J. Davies, K. Pitres, J. Phys. Chem., 64, 886 (1960).
38. P. Pimentel, Hydrogen Bond, San-Francisco, 1960, стр. 25, 26, 253.
39. J. Schemder, Trans. Faraday Soc., 54, 314 (1958).
40. А. Е. Луцкий, Н. Н. Иванова, Ж. структ. химии, 9, 326 (1968).
41. Е. Е. Черкашин, ДАН, 69, 551 (1952).
42. Е. Е. Черкашин, М. Ю. Теслюк, И. И. Малеев, Научные записки Львовского гос. ун-та, сер. хим., 21, 79 (1952).
43. Е. Е. Черкашин, О. А. Приб, Там же, 34, 91 (1955).
44. Е. Е. Черкашин, Метрика равновесной химической диаграммы систем с ассоциированными компонентами. Изд. Львовск. гос. ун-та 1958.
45. А. В. Луцкий, ЖОХ, 24, 203 (1954).
46. А. В. Луцкий, Там же, 24, 74 (1954).
47. В. П. Соломко, Сб. Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, под ред. А. З. Голик, Изд. Киевск. ун-та, Киев, 1953., стр. 97—108.
48. А. З. Голик, А. В. Орищенко, С. Д. Равикович, Г. П. Рощина, В. П. Соломко, Ю. И. Шиманский, Укр. хим. ж., 21, 480 (1955).

49. А. А. Глаголева, ЖОХ, **11**, 765 (1941).
50. А. А. Глаголева, Там же, **16**, 21 (1946).
51. А. А. Глаголева, Там же, **15**, 259 (1945).
52. А. А. Глаголева, Там же, **6**, 1769 (1936).
53. А. А. Глаголева, Там же, **28**, 289 (1958).
54. G. W. L. M. Murty, T. F. Seshadri, Proc. Indian. Acad. Sci., **A16**, 238 (1942).
55. М. И. Батуев, ДАН, **52**, 405 (1946).
56. М. И. Батуев, Там же, **53**, 511 (1947).
57. М. И. Батуев, Там же, **59**, 1117 (1948).
58. В. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, **8**, 777 (1960).
59. О. П. Гиндин, Н. Г. Бахшиев, Усп. физ. наук, **79**, 235 (1963).
60. L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1486 (1936).
61. J. Kirkwood, J. Chem. Phys., **2**, 351 (1934).
62. E. Bauer, M. Magat, J. Phys. Radium, **9**, 319 (1938).
63. M. H. Josien, Pure and Applied Chem., **4**, 33 (1962).
64. A. Pullin, Там же, **16**, 12 (1960).
65. A. D. Pullin, Там же, **16**, 12 (1960).
66. A. D. Buckingham, Proc. Roy. Soc., **A248**, 169 (1958).
67. A. D. Buckingham, Там же, **A255**, 32 (1960).
68. L. J. Bellamy, Spectrochim. acta, **13**, 60 (1958).
69. L. J. Bellamy, P. E. Rogasch, Там же, **16**, 30 (1960).
70. М. О. Буланин, В. М. Чулановский, Материалы X совещ. по спектроскопии, т. 1, Изд. Львовск. гос. ун-та, 1957, стр. 199.
71. N. D. Shigorin, Hydrogen Bonding, London, Pergamon Press, 1959, стр. 555.
72. Г. С. Ландсберг, Изв. АН СССР, сер. физ., **3**, 373 (1938).
73. Г. С. Ландсберг, С. А. Уходин, ДАН, **16**, 399 (1937).
74. С. А. Уходин, Там же, **16**, 403 (1937).
75. В. М. Чулановский, О. М. Буланин, Г. С. Денисов, В. К. Шувалов, Д. Н. Щепкин, Изв. АН СССР, сер. физ., **26**, 1226 (1962).
76. В. М. Чулановский, М. П. Бугрова, Оптика и спектроскопия, **2**, 330 (1957).
77. В. М. Чулановский, М. П. Бугрова, Г. С. Денисов, Л. Жукова, См. 70, стр. 42.
78. В. М. Чулаковский, Сб. Молекулярная спектроскопия. Изд. Ленингр. гос. ун-та, 1960.
79. В. М. Чулановский, ДАН, **93**, 25 (1953).
80. В. М. Чулановский, П. Д. Симова, Там же, **18**, 1033 (1949).
81. Б. И. Степанов, ЖФХ, **19**, 507 (1945).
82. Б. И. Степанов, Там же, **20**, 907 (1946).
83. Б. И. Степанов, ЖЭТФ, **15**, 435, (1945).
84. М. В. Волькенштейн, ЖФХ, **24**, 1158 (1950).
85. Н. Д. Соколов, ДАН, **58**, 611 (1947).
86. Н. Д. Соколов, Там же, **60**, 825 (1948).
87. Н. Д. Соколов, Там же, **82**, 369 (1952).
88. Н. Д. Соколов, Усп. физ. наук, **107**, 205 (1955).
89. Н. Д. Соколов, ЖЭТФ, **23**, 392 (1952).
90. И. В. Александров, Н. Д. Соколов, ДАН, **124**, 115 (1959).
91. Н. Д. Соколов, Укр. хим. ж., **22**, 19 (1956).
92. А. З. Гаджиев, Оптика и спектроскопия, **23**, 722 (1967).
93. Е. Л. Жукова, Там же, **5**, 270 (1958).
94. Г. В. Юхневич, Усп. химии, **32**, 397 (1963).
95. Cl. Duval, J. Lescombe, F. Denville, Ann. Phys., **17**, 5 (1942).
96. Л. Л. Шевченко, Усп. химии, **32**, 457 (1963).
97. В. М. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
98. M. C. S. Flett, Trans. Faraday Soc., **1951**, 962.
99. D. Hadzi, N. Sheppard, Proc. Roy. Soc., **A216**, 247 (1953).
100. M. C. S. Flett, Trans. Faraday Soc., **44**, 767 (1948).
101. W. J. Potts, W. Wright, Analyt. Chem., **28**, 1255 (1956).
102. C. Gore, R. B. Rarner, E. Petersen, Там же, **21**, 382 (1949).
103. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
104. M. M. Davies, G. B. V. M. Sutherland, J. Chem. Phys., **6**, 755 (1938).
105. R. C. Herman, R. Hofstadter, Там же, **6**, 531 (1938).
106. R. Gilt, F. Daniels, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1139 (1936).
107. А. М. Солянский, Оптика и спектроскопия, **13**, 475 (1962).
108. S. Feneant-Emard, These, Paris, 1953, цит. по ¹¹⁰.
109. E. Constant, C. r., **252**, 534 (1961).
110. J. Lascombe, M. Haurie, M. L. Josien, J. Chim. Phys., **1962**, 1233.
111. А. А. Шубин, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 442 (1950).

112. А. А. Шубин, Труды Физического института, Изд. АН СССР, М., 9, 125 (1958).
113. L. Pauling, L. O. Brockway, Proc. Nat. Acad. Sci., 20, 336 (1934).
114. M. M. Bottreau, M. M. J. Gerlier, E. Gray, J. phys. et radium, 19, 552 (1958).
115. Г. С. Денисов, ДАН, 134, 1131 (1960).
116. Г. С. Денисов, Оптика и спектроскопия, 11, 428 (1961).
117. И. М. Гинзбург, М. М. Абрамович, Сб. Оптика и спектроскопия, 2, 230 (1963).
118. W. Reeves, Trans. Faraday Soc., 55, 1684 (1959).
119. J. Gupta, Ind. J. Phys., 10, 117 (1936).
120. П. Д. Симова, Канд. диссерт. Спектроскопическое исследование ассоциации молекул в муравьиной и уксусной кислотах. Ленингр. гос. ун-т им. А. А. Жданова, НИФИ, 1950.
121. Н. А. Измайлов, Л. М. Куцына, Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 740, (1953).
122. А. А. Глаголева, А. А. Ферхлин, ЖОХ, 28, 289 (1958).
123. А. Г. Ковалева, Автореф. канд. дис., Тройные системы вода-жирная кислота—гептан, гептиловый спирт—соль жирной кислоты—гептан, Львовск. гос. ун-т им. И. Франко, 1966.
124. S. Feneant, J. phys. et radium, 15, 325 (1954).
125. R. Gray et, C. Mangin, Там же, 15, 9 (1954).
126. J. Willepin, A. Lautic, M. H. Josien, Ann. Chim., 1, 365 (1966).
127. D. Benograd, R. Sperr, J. Am. Chem. Soc., 79, 5844 (1957).
128. K. M. Huggins, G. Pimentel, J. Phys. Chem., 60, 1615 (1956).
129. О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, 1964, стр. 80.
130. В. И. Веденеев, Л. В. Гуревич, В. Н. Кондратьев, В. М. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергии разрыва химических связей. Справочник под ред В. Н. Кондратьева, Изд. АН СССР, М., 1962, 191, 192.
131. W. Gordy, S. C. Stanford, J. Chem. phys., 8, 170 (1940).
132. W. Gordy, S. C. Stanford, Там же, 9, 201 (1941).
133. S. Searles, J. Am. Chem. Soc., 78, 4917 (1956).
134. М. Тамрес, Там же, 76, 3983 (1954).
135. Л. Сингул, А. А. Игнатьева, Оптика и спектроскопия, 24, 535 (1968).
136. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов. Изд. Харьковск. гос. ун-та, 1959, стр. 474.
137. И. М. Гинзбург, Сб. Оптика и спектроскопия, «Наука», Л. 3, 237 (1967).
138. S. Searles, M. Tamres, G. M. Barrow, J. Am. Chem. Soc., 75, 71 (1953).
139. A. W. Pross, F. Zeggeren, Spectrochem. acta, 16, 563 (1960).
140. G. Briegleb и др., Zwischenmolekuläre, Karesruhe, 1949.
141. R. E. Kagarise, Naval Res. Lab. Rept., 1957, 4955, Aug. 8.
142. M. Davies, G. B. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys., 6, 755 (1938).
143. M. Davies, Disc. Faraday Soc., 9, 332 (1950).
144. J. J. Lindberg, Soc. Sci. Fennica, 20, 5 (1957).
145. F. Klages, K. Möhler, Die Chemie, 58, 60 (1945).
146. F. T. Wall, F. W. Banes, J. Am. Chem. Soc., 67, 898 (1945).

Львовский медицинский институт