Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 4 — 1968

УДК 535.34 : 547.563 : 539.194

Н. И. ДАВЫДОВА, И. А. ЖИГУНОВА, Л. А. ИГНАТЬЕВА, М. А. КОВНЕР, А. Я. СИДЕРИДУ

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ *p*-, *m*-, *o*-КРЕЗОЛОВ, *p*-, *m*-, *o*-КРЕЗОЛОВ—d_4, *p*-, *m*-, *o*-КРЕЗОЛОВ—d_5 и *p*-КРЕЗОЛА—*d* И ИХ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Наряду с инфракрасными спектрами *p*-, *m*-, *o*-крезолов получены инфракрасные спектры их дейтеропроизводных. Интерпретация колебательных спектров выполнена на основании расчета частот и форм колебаний.

Крезолы находят широкое применение в получении пластмасс, изоляционных материалов, искусственных смол, красителей и фармацевтических препаратов. Изучение их колебательных спектров имеет практическое значение. Крезолы исследовались неоднократно, но до сих пор не были теоретически интерпретированы. Полная и надежная интерпретация может быть достигнута лишь при использовании колебательных спектров дейтерокрезолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры крезолов в жидком состоянии снимались в кювете постоянной толщины из KCl на оптическом контакте. Толщина кювета во всех случаях равнялась 0,01 *мм*. Запись спектра производилась на двухлучевом инфракрасном спектрометре ИКС-2 (тип ИКС-14) с призмой KCl в области 550—3600 *см*$^{-1}$. Погрешность измерений частот составляла 3 и 5 *см*$^{-1}$ соответственно в областях 550—1000 и 1000—1600 *см*$^{-1}$. В высокочастотной области погрешность была несколько выше из-за малой дисперсии призмы.

Нами получены инфракрасные спектры *p*-, *m*-, *o*-крезолов ($C_6H_4OHCH_3$)/*p*-, *m*-, *o*-крезолов — d_5($C_6D_4ODCH_3$) и *m*-, *o*-крезолов — d_4($C_6D_4OHCH_3$). Дейтерирование крезолов производилось в физико-химическом институте им. Карпова в лаборатории проф. А. И. Шатенштейна по разработанной там методике. Крезолы — d_4 получались путем обработки водой крезолов — d_5. Дейтерирование было неполным, но вполне достаточным для наших целей.

Инфракрасные спектры *p*-, *m*-, *o*-крезолов и их дейтеропроизводных приведены на рисунках 1, 2, 3 в процентах пропускания.

Расчет и интерпретация колебательных спектров

Все исследуемые молекулы принадлежат к точечной группе C_s. Распределение колебаний по типам симметрии для них одинаково: $\Gamma^{(\nu)} = 28A' + 14A''$; крутильные колебания не учитывались. Расчет частот неплоских колебаний (типа A'') выполнен нами в [1]. Расчет частот плоских колебаний выполнен в настоящей работе.

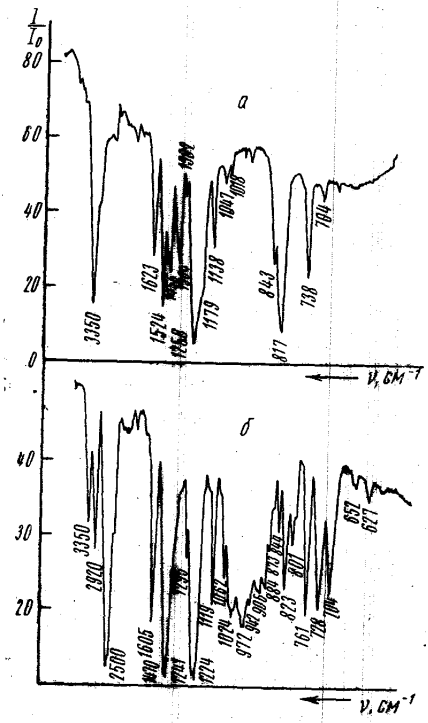

Рис. 1. Инфракрасные спектры *p*-крезола *(а)* и *p*-крезола d_5 *(б)*

Так как замена водорода на дейтерий в гидроксильной группе существенно влияет только на частоты колебаний самой этой группы, частоты плоских колебаний *p*-, *m*-, *o*-крезолов- d_4 интерпретированы на основании решения вековых уравнений для крезолов- d_5. Вековые уравнения, определяющие частоты и формы колебаний, были решены на электронной счетной машине «Урал-2».

При расчете мы использовали силовые постоянные плоских колебаний фенола [2] и ксилолов [3—5]. Расчет показал, что силовые поля фенола и ксилолов служат хорошим приближением для силовых постоянных всех крезолов. В процессе расчета выяснилось, что силовая постоянная деформационного колебания связи CO для крезолов несколько ниже, чем для фенола, причем величина ее уменьшается при переходе от пара- к мета- и ортозамещению. Для *p*-крезола эта силовая постоянная равна соответствующей силовой постоянной фенола ($1{,}3 \cdot 10^6$ *см*$^{-2}$), тогда как для *m*- и *o*-крезолов она была найдена путем варьирования и оказалась равной $1{,}1 \cdot 10^6$ *см*$^{-2}$. Согласно [6] изменения вышеуказанной силовой постоянной сильно влияют на вычисленные частоты колебаний кольца.

В таблицах 1, 2, 3 приведены опытные и вычисленные частоты колебаний *p*-, *m*-, *o*-крезолов и их дейтеропроизводных. Сопоставление вычисленных форм колебаний позволило отнести частоты к преимущественным колебаниям отдельных структурных элементов в молекулах (связей, углов, метильных групп), а также установить однозначную корреляцию частот колебаний крезолов и их дейтеропроизводных соответственно. Частоты колебаний связей OH(OD) и CH(CD), лежащие в высокочастотной области (выше 2200 *см*$^{-1}$), не включены в таблицы.

Опытные данные в таблицах приведены на основании экспериментального материала настоящей работы, а также обработки литературных источников [7—11]. Наш расчет в основном подтверждает предварительную интерпретацию колебательных спектров *p*-, *m*-, *o*-крезолов из [7] и *p*-крезолов и его дейтеропроизводных из [8].

В [12—14] были установлены характеристические частоты колебаний *p*-, *m*- и *o*-дизамещенных бензолов. Эти частоты полностью подтвердились в расчете частот и в спектрах соответствующих крезолов.

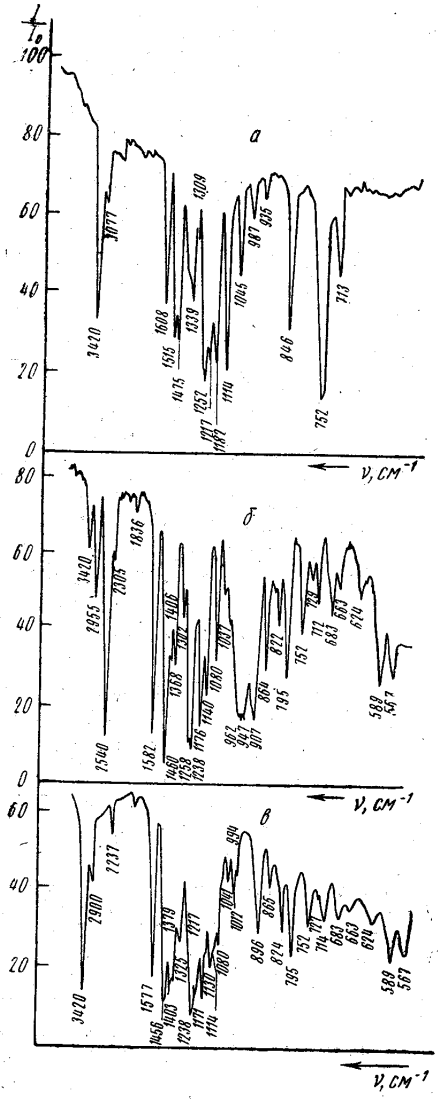

Рис. 2. Инфракрасные спектры *m*-крезола (*а*), *m*-крезола—d_5 (*б*) и *m*-крезола d_4 (*в*)

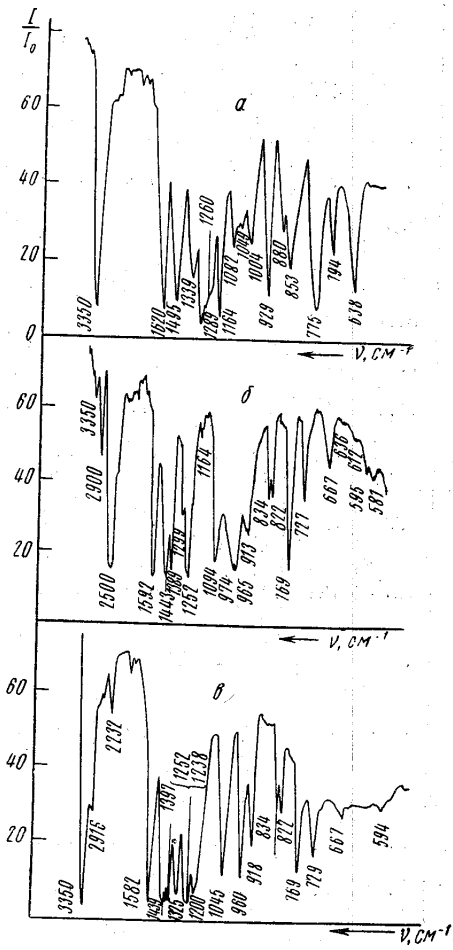

Рис. 3. Инфракрасные спектры о-крезола (*а*), о-крезола d_5 (*б*) и о-крезола d_4 (*в*)

Таблица 1

Вычисленные и опытные частоты плоских колебаний *p*-крезола и его дейтеропроизводных

№	*p*-крезол (ν $см^{-1}$)			*p*-крезол —*d* (ν $см^{-1}$)			*p*-крезол —d_4, —d_5 (ν $см^{-1}$)				ν бензола
	выч.	опыт.	связи и углы	выч.	опыт.	связи и углы	выч.	опыт. —d_4	опыт. —d_5	связи и углы	
1	313	307	CCO $CCCH_3$	307	—	CCO $CCCH_3$	306	290	—	CCO $CCCH_3$	15
2	438	430	CCO $CCCH_3$	422	422	CCO $CCCH_3$	401	400	—	CCO $CCCH_3$	9в
3	456	463	CCC	452	460	CCC	449	453	—	CCC	6а
4	645	642	CCC	652	644	CCC	648	623	627	CCC	6в
5	711	704	CCC, CC	704	698	CCC	671	688	—	CCC	12
6	876	843	CC, CCC	871	843	CCC	836	844	844	CCC, CC	1
7	967	986	CH_3	967	970	CH_3	938	946	942	CH_3	
8	1047	1018	CC, CCC	1047	1018	CC, CCC	903	—	906	CCC, CC	18а
9	1108	1106	CCH	1108	1099	CCH	834	793	801	CCD	18в
10	1177	1172	CCH	1177	1181	CCH	886	879	884	CCD	9а
11	1229	1215	COH, CO	1000	970	CO	975	1214	975	CCD (COH)	13
12	1233	1238	CO, COH	1230	1217	CO, CC	1185	1172	—	CO, CC	7а
13	1273	1268	CC, CCH_3	1273	1254	CC, CCH_3	1233	1216	1224	CCH_3	3
14	1296	1294	CCH	1292	1299	CCH	1298	1302	1295	CC, CCD	14
15	1367	1364	COH, CCH	1323	1320	CCH	1068	1377	1062	COD (COH)	
16	1380	1380	CH_3	1380	1382	CH_3	1380	1377	1380	CH_3	
17	1400	1435	CCH	1400	1401	CCH	1378	1377	1380	CCC, CC	19в
18	1466	1464	CH_3	1442	1468	CH_3	1421	1420	—	CH_3	
19	1546	1524	CCH	1546	1510	CCH	1480	1458	1470	CCD	19в
20	1619	1605	CCH, CC, CCC	1619	1595	CCH, CC CCC	1603	1578	—	CCD, CC CCC	8в
21	1637	1623	CC	1625	1615	CC	1621	1588	1605	CC	8в
22	2900	2915	CH_3	2900	2918	CH_3	2900	2915	2920	CH_3	
23	2977	—	CH_3	2977	—	CH_3	2976	—	—	CH_3	

Таблица 2

Вычисленные и опытные частоты плоских колебаний *m*-креозола и его дейтеропроизводных

№	*m*-крезол (ν $см^{-1}$)			*m*-крезол—d_4, —d_5 (ν $см^{-1}$)				ν бензола ($см^{-1}$)
	выч.	опыт	связи и углы	выч.	опыт. —d_4	опыт. —d_5	связи и углы	
1	287	303	CCO, $CCCH_3$	278	—	—	CCO, $CCCH_3$	9а
2	445	442	CCO, $CCCH_3$	409	—	—	CCO, $CCCH_3$	15
3	497	514	CCC	485	—	—	CCC	6в
4	536	538	CCC	530	—	—	CCC	6а
5	738	734	CCC, CC	736	729	727	CCC, CC	1
6	931	929	CCC, CCH	810	822	822	CCC, CC	7в
7	983	987	CH_3	936	960	960	CH_3	
8	1047	1010	CCC	1047	1045	—	CCC	12
9	1103	1092	CCH	856	—	—	CCD	18а
10	1165	1164	CCH	1033	1045	—	CCD	9в
11	1176	1183	CCH	855	834	834	CCD	18в
12	1234	1233	COH, CCH	987	1200	974	COD (COH)	13
13	1296	1288	CO, CCH_3	1270	1252	1252	CO, CCH_3	3
14	1308	1304	CCH, CC	1311	1325	1299	CC, CCD	14
15	1365	1370	COH, CCH	1066	—	1094	COD, CC	
16	1380	1378	CH_3	1380	1397	1389	CH_3	
17	1459	1440	CH_3	1467	—	—	CH_3	
18	1488	1460	CCH	1420	1439	1443	CCD	19а
19	1519	1488	CCH	1446	1439	1443	CCD	19в
20	1617	1589	CC, CCH	1603	1582	1592	CC, CCD	8а
21	1631	1621	CC, CCH	1609	—	—	CC, CCD	8в
22	2900	2914	CH_3	2900	2916	2900	CH_3	
23	2977	—	CH_3	2977	—	—	CH_3	

Таблица 3

Вычисленные и опытные частоты плоских колебаний *о*-крезола и его дейтеропроизводных

№	*о*-крезол (ν $см^{-1}$)			*о*-крезол —d_4,—d_5 (ν $см^{-1}$)				ν бензола ($см^{-1}$)
	выч.	опыт.	связи и углы	выч.	опыт. —d_4	опыт. —d_5	связи и углы	
1	208	190	CCO, $CCCH_3$	184	—	—	CCO, $CCCH_3$	15
2	414	—	CCO, $CCCH_3$	392	—	—	CCO, $CCCH_3$	9в
3	522	526	CCC	517	—	—	CCC	6в
4	585	584	CCC	582	567	567	CCC	6а
5	762	754	CC, CCH	735	712	714	CC, CCD	1
6	844	846	CCC, CCH	797	795	795	CCC	12
7	979	987	CH_3	945	947	—	CH_3	
8	1069	1045	CCH	780	795	795	CCD	18а
9	1109	1100	CCH	894	886	864	CCD	18в
10	1120	1140	CCC, CCH	912	896	907	CCD	9а
11	1214	1217	COH, CO	985	1217	962	COD (COH)	13
12	1247	1252	CO, C—CH_3	1180	1171	1176	CO, C—CH_3	2
13	1276	1280	CCH	1236	1238	1238	C—CH_3CO	3
14	1299	1309	CC, CCH	1320	1325	1302	CC, CC	14
15	1380	1382	CH_3	1380	1379	1368	CH_3	
16	1383	1382	COH	1080	1379	1080	COD, CC(COH)	
17	1460	1460	CH_3	1460	1456	1460	CH_3	19в
18	1475	1475	CCH	1406	1403	1406	CC, CCD	19а
19	1516	1515	CCH	1451	1456	1460	CC, CCD	8а
20	1622	1592	CC, CCC	1609	1577	1582	CC, CCC	8в
21	1637	1614	CC, CCC	1622	—	—	CC, CCC	
22	2900	2912	CH_3	2900	2900	—	CH_3	
23	2977	—	CH_3	2977	2955	2955	CH_3	

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдова Н. И., Жигунова И. А., Игнатьева Л. А., Ковнер М. А. «Оптика и спектроскопия», **18**, 1077, 1965.
2. Ковнер М. А., Давыдова Н. И., Жигунова И. А. «Оптика и спектроскопия», **18**, 152, 1965.
3. Богомолов А. М. Кандидатская диссертация. Саратовский гос. ун-т, 1962.
4. Ковнер М. А., Богомолов А. М. «Оптика и спектроскопия», **4**, 301, 1958.
5. Ковнер М. А., Богомолов А. М. «Оптика и спектроскопия», **7**, 751, 1959.
6. Вед Пракаш Гупта. Автореферат диссертации. Университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, 1966.
7. Green J. H. Chemistry and Industry, 1575, 1962.
8. Jacobsen R. J. Spetrochim Acta, **21**, 433, 1965.
9. Алексеева И. А., Семернева Г. А. «Изв. Сиб. отд. АН СССР», **7**, 79, 1960.
10. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М., ИЛ, 1952.
11. Kletz T. A., Price W. C. J. Chem. Soc., 646, 1947.
12. Богомолов А. М. «Оптика и спектроскопия», **12**, 186, 1962.
13. Богомолов А. М. «Оптика и спектроскопия», **13**, 159, 1962.
14. Богомолов А. М. «Оптика и спектроскопия», **13**, 822, 1962.

Поступила в редакцию
22.7 1967 г.

Физический фак-т МГУ
(кафедра оптики)
и Саратовский гос. ун-т