
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В ТРЕТИЧНОМ БУТИЛОВОМ СПИРТЕ И ЕГО РАСТВОРАХ. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Ф.Х. ТУХВАТУЛЛИН, У.Н. ТАШКЕНБАЕВ, А. ЖУМАБАЕВ,
Х. ХУШВАКТОВ, А. АБСАНОВ, А. ШАЙМАНОВ, Б.Г. ХУДАЙБЕРДИЕВ

УДК 539
©2011

Самаркандский государственный университет
(Университетский бульвар, 15, Самарканд 140104, Узбекистан; e-mail: ahmad@samdu.uz)

В чистом третичном бутиловом спирте полоса с максимумом на частоте 750 см^{-1} имеет сложную структуру, которую можно интерпретировать как результат наложения нескольких тесно расположенных линий, принадлежащих разным агрегатам из молекул спирта. В нейтральных растворителях концентрационная зависимость ширины этой полосы с разбавлением спирта проходит через максимум, приходящийся на такую концентрацию смеси, при которой в растворе содержание различных наиболее устойчивых агрегатов сравнимо. Квантово-химическими расчетами подтверждена сложность структуры полосы 750 см^{-1} чистого спирта, обусловленная агрегацией молекул посредством водородной связи. Расчетные значения выигрыша энергии при образовании Н-связи (димер) $19,7\text{ кДж/моль}$, длина водородного мостика $2,068\text{ \AA}$.

1. Введение

В ряду низкомолекулярных спиртов третичный бутиловый спирт отличается плохой растворимостью в воде, что означает более слабые протонодонорные и протоноакцепторные свойства этого спирта по сравнению с другими низкомолекулярными спиртами. Определенную роль здесь играют, по-видимому, большие размеры молекулы третичного бутилового спирта. Согласно [1], релеевское светорассеяние в растворе третичный бутиловый спирт–вода отличается большой интенсивностью рассеяния на флуктуациях концентрации, что является признаком плохой растворимости этого спирта на молекулярном уровне. Кроме максимума интенсивности светорассеяния вследствие флуктуаций концентрации, который приходится на $0,15$ мольных долей (м.д.) содержания спирта,

в концентрационной зависимости интенсивности релеевского изотропного светорассеяния наблюдается узкий пик, приходящийся на $0,03$ м.д. содержания спирта. Высота этого пика интенсивности вдвое больше пика интенсивности светорассеяния на флуктуациях концентрации. Этот дополнительный максимум связан с перестройкой структуры жидкой воды [1].

Возникает естественный вопрос – как проявится эта перестройка структуры в колебательном спектре комбинационного светорассеяния (КР).

В работах [2, 3] была высказана мысль, что в водных растворах этилового и изопропилового спиртов имеет место параллелизм между концентрационной зависимостью интенсивности релеевского светорассеяния (дополнительный максимум) и концентрационной зависимостью формы полос С–О и С–С колебаний в спектрах КР. Колебания атомов С–С или С–О этилового и изопропилового спиртов (согласно интерпретации авторов [2, 3]) являются такими колебаниями, когда колеблющиеся атомы не принимают непосредственного участия в Н-связи, но образование водородной связи оказывает влияние и на эти колебания. В работах [4–7] было показано, что полосы таких колебаний имеют сложную структуру, которая связывается с наложением мало отличающихся по частоте, но различающихся (возможно) по коэффициентам деполяризации, полос разных агрегированных образований. В некоторых случаях эта сложность результирующей полосы может привести к несовпадению максимумов составляющих ее полос в рассеянном свете различной поляризации. В протонодонорных и протоноакцепторных смесях концентрацион-

ная зависимость ширины полос может иметь максимум. Что мы будем иметь для более сложного спирта – третичного бутилового спирта?

Для исследований была выбрана полоса 750 см^{-1} спирта (полоса не характеристична). Были исследованы спектры КР третичного бутилового спирта и его растворов с хлороформом, гексаном и водой. Наряду с экспериментальными исследованиями были проведены также и квантово-химические расчеты димерной агрегации молекул спирта.

2. Экспериментальная часть

Спектры КР жидкого третичного бутилового спирта и смеси третичного бутилового спирта с хлороформом, циклогексаном и водой изучались на автоматизированном спектрометре ДФС-52 с дифракционными решетками 1800 штр./мм. Источником возбуждения рассеяния служил аргоновый лазер ЛГН-503 с длиной волны излучения 488 нм при мощности 1 Вт. Все измерения проводились при 90-градусной геометрии рассеяния линейно поляризованного возбуждающего света. Поляризованные составляющие полос рассеянного света выделялись с помощью поляризационной призмы. В эксперименте были использованы химически чистые вещества, которые перед измерениями подвергались дополнительной вакуумной перегонке. Спектральная ширина щели во всех опытах составляла $1,8\text{ см}^{-1}$. Ошибки в определении полуширины и относительного положения полос составляли $\pm 0,3\text{ см}^{-1}$. Исследования проводились при температуре $25 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$. Концентрация смесей определялась в мольных долях.

3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим поведение полосы 750 см^{-1} третичного бутилового спирта в растворах. На рис. 1 приведена форма полосы чистого спирта и некоторых растворов спирта в хлороформе. Для чистого спирта полоса сильно поляризована с коэффициентом деполяризации в максимуме 0,01. В опытах предполагалось, что максимум поляризационно неразложенной полосы совпадает с максимумом изотропной составляющей. Для смеси с хлороформом наблюдается низкочастотный сдвиг полосы ($\sim 3\text{ см}^{-1}$). Как видно из таблицы, концентрационная зависимость ширины линии 750 см^{-1} в этой смеси проходит через максимальное значение при $\sim 0,6$ м.д. спирта в растворе.

Объяснение такого хода полуширины от концентрации смеси должно быть следующим. Спирты

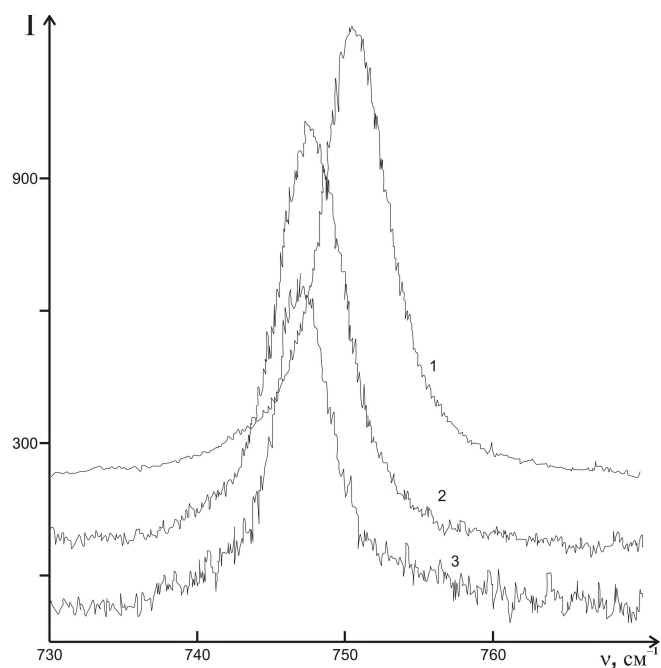


Рис. 1. Полоса 750 см^{-1} третичного бутилового спирта в растворе с хлороформом: 1 – чистая жидкость, 2 – 0,2 м.д., 3 – 0,05 м.д. содержания спирта. Интенсивности здесь и далее не приведены к единому масштабу

относятся к жидкостям, в которых межмолекулярная водородная связь в значительной степени определяет свойства вещества. Очевидно, межмолекулярная водородная связь должна быть и в третичном бутиловом спирте. Особая форма молекул и сравнительно большие размеры молекул должны приводить к тому, что соотношение мономерных и агрегированных молекул в чистом спирте должно быть другим, по сравнению с более низкомолекулярными спиртами. Но наличие разного состава агрегатов должно привести к тому, что полоса 750 см^{-1} должна быть сложной и состоять, по крайней мере, из двух линий, соответствующих разным наиболее устойчивым агрегатам спирта. Малоактивный хлороформ с разбавлением спирта должен разрушать агрегаты спирта и, в результате, соотношение различных агрегированных образований с разбавлением спирта должно изменяться.

При концентрации $\sim 0,6$ м.д. спирта, судя по поведению полуширины полосы, соотношение различных наиболее устойчивых агрегатов выравнивается. При большем разбавлении спирта в смеси относительное число агрегатов одного типа (возможно, что это – мономеры) возрастает. При самой малой концентрации

Полуширина ($\Delta\nu$, см^{-1}) полос 667 см^{-1} хлороформа и 750 см^{-1} третичного бутилового спирта в смесях

C (м.д.)	$\Delta\nu$ (667 см^{-1}) CHCl_3 в $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\Delta\nu$ (750 см^{-1}) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ в хлороформе	$\Delta\nu$ (750 см^{-1}) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ в гексане	$\Delta\nu$ (750 см^{-1}) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ в воде
1,0	5,4	5,2	5,2	5,2
0,9	5,5	5,5	–	–
0,8	5,6	5,6	5,2	6,6
0,7	6,4	6,0	–	–
0,6	6,6	6,2	–	–
0,4	7,6	6,0	5,1	7,0
0,2	8,4	5,5	5,5	7,4
0,1	9,0	5,0	–	8,5
0,05	8,9	4,7	6,3	9,4
0,03	–	–	6,0	–
0,02	–	–	–	8,1
0,01	–	–	5,0	–

спирта (0,05 м.д.) в смеси остаются преимущественно агрегаты лишь одного типа.

Аналогичные результаты для полосы 750 см^{-1} третичного бутилового спирта были получены и в случае другого, полностью нейтрального, растворителя – циклогексана. Так же, как и в растворе хлороформ–спирт, полоса смещается в сторону низких частот ($\sim 3 \text{ см}^{-1}$ для концентрации 0,03 м.д.). В области малых содержаний спирта (0,2 м.д.) полоса начинает уширяться, достигая значения $6,3 \text{ см}^{-1}$ при содержании спирта 0,05 м.д., затем сужается до значения $5,0 \text{ см}^{-1}$ при содержании спирта 0,01 м.д. Иными словами, высказанное выше предположение о роли хлороформа в разрушении агрегатов спирта оправдывается. Малое смещение полосы как в CHCl_3 , так и в C_6H_{12} и сравнительно небольшое уширение полосы свидетельствуют о том, что расщепление полос различных агрегатов невелико. Асимметрия, наблюдающаяся в таких случаях, незаметна, и о сложности полосы можно судить лишь по поведению ее полуширины.

В водных растворах третичного бутилового спирта полоса 750 см^{-1} третичного бутилового спирта с разбавлением спирта уширяется. Уширение резко увеличивается в области концентраций 0,2–0,05 м.д.. При концентрациях, меньших 0,05 м.д., полоса начинает сужаться.

Любопытно отметить, что так же, как и в [2, 3], имеет место совпадение (в пределах ошибок) максимума концентрационного уширения линии с положением максимума узкого пика интенсивности в концентрационной зависимости релеевского светорассеяния [1]. В водных растворах полоса 750 см^{-1} смещается в сторону меньших частот (до 748 см^{-1}), однако скорость смещения меняется с изменением концентрации

растворов. В области концентраций малого изменения ширины наблюдается незначительное смещение полосы. Это смещение резко увеличивается в области аномального изменения ширины линии.

Из приведенных результатов видно, что полоса 750 см^{-1} третичного бутилового спирта с изменением концентрации смеси и в нейтральном растворителе, и в малоактивном хлороформе, и в воде ведет себя аналогичным образом – полоса сначала уширяется, достигает максимума уширения при некоторой концентрации, а затем при малых концентрациях сужается.

Отметим, что концентрация смеси, соответствующая максимуму уширения, зависит от растворителя. Объяснение этому может быть следующее. В жидком третбутаноле, по-видимому, могут существовать агрегаты разного типа. Для метанола, например, согласно [8, 9], в жидком состоянии возможны и мономеры и димеры, и тримеры, и агрегаты с еще большим числом молекул. Устойчивость этих агрегатов должна быть различной и зависеть от энергии образования, формы молекул и формы агрегата (для метилового спирта возможны и циклические образования). Аналогичная картина имеет место и в этиловом спирте [10]. Для третбутанола многомерная агрегация менее вероятна, но агрегация в виде димеров, тримеров и мономеров должна быть. Этим агрегатам в спектре КР должны соответствовать разные полосы, мало отличающиеся по частоте в максимуме. Поэтому полосы КР чистого третбутанола должны быть сложными (см. ниже) и содержать информацию об агрегатах разного типа. В зависимости от выигрыша в энергии, концентрация различных агрегатов в жидкости должна быть разной. Вклад в интенсивность полосы со стороны наи-

более устойчивых агрегатов должен быть наибольшим. В силу разной устойчивости разных агрегатов изменение температуры спирта или его разбавление в каком-либо растворителе должно изменять количественное соотношение разных агрегатов, в связи с чем должны изменяться как форма полосы, так и ее положение. В растворе с гексаном и малоактивным хлороформом происходит сначала разрушение малоустойчивых агрегатов. При некоторой концентрации содержание малоустойчивых агрегатов и более устойчивых агрегатов выравнивается – полоса максимально уширена. При еще меньших концентрациях спирта происходит дальнейшее разрушение агрегатов, и, наконец, при самой малой концентрации полоса уже соответствует только лишь мономерным молекулам.

В водных растворах картина аналогична. Сначала идет разрушение агрегатов спирта и образование агрегатов спирт–вода. В области максимума уширения (0,05 м.д. спирта) количество агрегатов спирт–вода и спирт–спирт выравнивается. При меньших концентрациях относительное число агрегатов спирт–вода преобладает. Равновесие различных агрегатов в смеси (спирт–спирт, спирт–вода, вода–вода) при малых содержаниях спирта должно привести к максимальному развитию флуктуаций структуры смеси, что и приводит к появлению дополнительного структурного максимума интенсивности в релеевском изотропном светорассеянии.

Несколько слов о полученных данных для хлороформа. Хлороформ относится к числу молекул, проявляющих слабые протондонорные способности при образовании межмолекулярной водородной связи. Однако, целый ряд спектроскопических данных показывает, что такие протондонорные способности у молекул есть, и они проявляются в спектрах молекул [4, 5]. Например, в работах [11–13] приведены данные о спектрах комбинационного рассеяния полосы С–Н колебаний хлороформа. Полоса С–Н колебаний ведет себя особым образом в смеси с протонакцепторными растворителями, что связывается в [11] с межмолекулярной водородной связью хлороформа с молекулами растворителей.

Во многих работах показано, что, как уже было сказано выше, Н-связь между молекулами проявляется и на колебаниях атомов, непосредственно не участвующих в образовании Н-связи (например, [6, 7]). Вопрос о том, как обстоит дело в этом отношении с молекулами, являющимися слабыми протондонорами, каковым является хлороформ, весьма важен. В

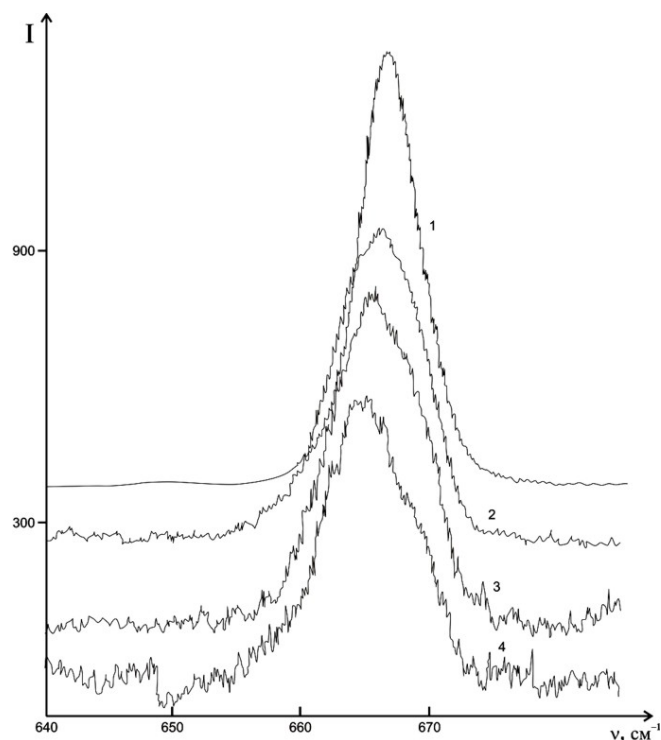


Рис. 2. Полоса 667 см^{-1} хлороформа в растворе с третичным бутиловым спиртом: 1 – чистая жидкость, 2 – 0,2 м.д., 3 – 0,1 м.д., 4 – 0,05 м.д. содержания хлороформа

частности, в связи с тем, что часто по анизотропным и изотропным составляющим полос КР определяются, соответственно, времена релаксации ориентационной корреляции и времена колебательной релаксации молекул. Очевидно, что это можно делать только когда есть уверенность в том, что форма полосы не осложнена наложением полос одних и тех же колебаний атомов мономерных молекул и агрегатов. Для хлороформа эти времена, например, можно определять по анизотропной и изотропной составляющим полосы 667 см^{-1} (полоса связана с колебаниями атомов хлора в молекуле). Нами было изучено концентрационное поведение этой полосы хлороформа в спектрах КР в протонакцепторном растворителе (третичный бутиловый спирт).

На рис. 2 приведена колебательная (изотропная) составляющая полосы 667 см^{-1} хлороформа и его смесей со спиртом. Для газообразного хлороформа, согласно данным [14], волновое число полосы 671 см^{-1} , а коэффициент деполаризации 0,04. Полуширина полосы для чистого жидкого хлороформа $5,4 \text{ см}^{-1}$. С разбавлением хлороформа в спирте полоса 667 см^{-1} незначительно смещается в сторону мень-

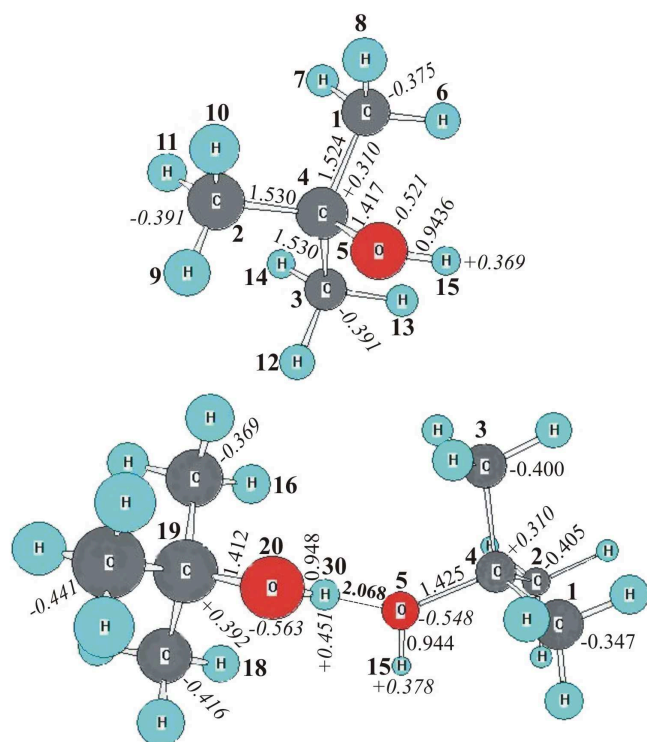


Рис. 3. Структура изолированных агрегатов третичного бутилового спирта. (Расстояния в Å, заряды в единицах заряда электрона)

ших частот ($\sim 2 \text{ см}^{-1}$ при концентрации 0,05 м.д.) и, главное, полоса уширяется. Значения полуширины полосы приведены в таблице. Особенно сильное уширение наблюдается начиная с 0,7 м.д. содержания хлороформа. При 0,05 м.д. содержания хлороформа ширина полосы составляет $8,9 \text{ см}^{-1}$ (во всех случаях полуширины приведены без учета аппаратных искажений), что более чем в 1,5 раза больше значения полуширины в чистой жидкости.

Начиная с 0,2 м.д. содержания хлороформа появляются некоторые признаки сложности полосы – появляется асимметрия с низкочастотной стороны полосы. При 0,1 м.д. содержания CHCl_3 асимметрия перемещается на высокочастотную сторону. При 0,05 м.д. хлороформа в полосе появляется немонотонность, которую можно связать с наличием в пределах полосы низкочастотной и высокочастотной линий. К сожалению, изучить спектр полосы при более низких концентрациях хлороформа в смеси нам не удалось. Здесь следовало бы ожидать уменьшения ширины полосы.

Судя по концентрационной зависимости формы полосы, высокочастотная составляющая, скорее всего, относится к мономерным молекулам хлоро-

форма. Относительное число их должно уменьшаться с разбавлением хлороформа. Низкочастотная составляющая относится к агрегатам хлороформ-спирт.

Для изолированных молекул третичного бутилового спирта и димера третичного бутилового спирта в приближении Хартри-Фока (RHF 6-31++G(d,p)) проведен расчет оптимизированных структур [15].

Изолированный мономер бутилового спирта, согласно расчетам (рис. 3), имеет довольно сложное строение. В спектрах комбинационного рассеяния экспериментально изученной полосе больше всего соответствует расчетная полоса 798 см^{-1} (масштабный коэффициент 0,94) с коэффициентом деполаризации 0,01 (в эксперименте, как уже было отмечено, 0,01). Колебание не характеристичное, и в него вовлекаются все атомы молекулы. Расчетные дипольные моменты мономеров третичного бутилового спирта 1,77, табличные данные – 1,66 [16].

Что мы имеем для димерного образования молекул спирта? Между молекулами образуется межмолекулярная водородная связь между атомом водорода группы O–H одной молекулы и атомом кислорода другой молекулы. Длина водородной связи 2,068 Å (рис. 3), причем угол $\text{O}^5\text{H}^{30}\text{O}^{20} = 171^\circ$ (номера атомов такие же, как на рисунке). Выигрыш в энергии при образовании димера – 19,7 кДж/моль. При образовании димера происходят некоторые изменения длин связей (см. рис. 3) и перераспределение зарядов. Особенно заметны эти изменения для молекулы, являющейся донором протона. Наибольшие изменения зарядов имеют место для атомов O^5 и O^{20} . Отрицательный заряд их увеличивается и для донора протона, и для акцептора протона (соответственно, $-0,563$ и $-0,548$, в то время как для мономера $-0,521$). Почти в 1,5 раза увеличивается заряд атома водорода, участвующего в образовании H-связи (до $+0,450$, в то время как для мономера этот заряд $+0,369$). Любопытно, что увеличивается до $+0,378$ заряд атома водорода H^{15} группы O–H, не участвующего в образовании H-связи (акцептора протона). Как видно из рисунка, расстояние $\text{O}^{20}\text{H}^{30}$ несколько увеличивается по сравнению с мономерной молекулой. Дипольный момент агрегата – 2,62 D.

Как проявляется образование димерного агрегата третичного бутилового спирта в спектрах комбинационного рассеяния? Нас, прежде всего, интересуют изученные нами экспериментально полосы 750 см^{-1} . При образовании димерного агрегата указан-

ные колебания будут уже связанными колебаниями и, поэтому, следует ожидать дублетного расщепления полос. Расчет подтверждает это. Вместо расчетной полосы 798 см^{-1} мономера в димере этому колебанию соответствуют две полосы $796,7\text{ см}^{-1}$ и $799,0\text{ см}^{-1}$ с коэффициентами деполяризации, соответственно, 0,009 и 0,007. Обе полосы активны в спектрах комбинационного рассеяния и сравнимы по интенсивности. Следует отметить, что полосе $796,7\text{ см}^{-1}$ соответствуют, в основном, колебания атомов молекулы акцептора протона. Хотя атомы донора протона и вовлекаются в это колебание, но смещения их малы. Картина обратная для полосы $799,0\text{ см}^{-1}$ – в колебание вовлекаются атомы молекулы донора протона. Смещения атомов акцептора протона невелики. Как видим, расщепление мало, всего $2,3\text{ см}^{-1}$. Коэффициенты деполяризации налагающихся полос мало отличаются друг от друга, и, поэтому, несовпадения частот максимумов полос в рассеянном свете разной поляризации ожидать не следует.

Следует отметить, что расчетные значения волновых чисел относятся к изолированным димерным образованиям и имеют, в силу приближенного характера расчетов, ориентировочные значения. При наличии агрегатов другого численного состава полоса еще более усложняется. Кроме того, в реальных жидких средах окружение молекул или агрегатов должно внести некоторые небольшие коррективы. Но, однако, тенденция изменения величин при переходе от мономера к агрегатам должна сохраниться. Таким образом, для димерного агрегата третичного бутилового спирта мы должны иметь, по крайней мере, дублетное расщепление полосы 750 см^{-1} . В реальных жидкостях при обычных температурах мы должны иметь некоторую равновесную смесь из мономеров, димеров и, возможно, еще более сложных агрегатов [8–10].

4. Выводы

1. Как и в низкомолекулярных спиртах, наличие агрегатов разного типа в третичном бутиловом спирте делает полосу 750 см^{-1} сложной, состоящей из нескольких налагающихся друг на друга линий с небольшим различием частот колебаний атомов различных агрегатов. Полоса приобретает простой вид одиночной линии при малом содержании третичного бутилового спирта в нейтральном растворителе.
2. В сильном протоноакцепторном растворителе полоса 667 см^{-1} хлороформа оказывается сложной из-

за наличия в смеси мономерных и агрегированных (CHCl_3 -спирт) образований.

1. М.Ф. Вукс, *Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах* (Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1977).
2. В.Е. Погорелов, Э. Ходжиева, *Жур. Хим. Физ.* **12**, Вып. **7**, 1032 (1993).
3. K. Tanabe, *J. Raman Spectrosc.* **15**, 4 (1984).
4. Ф.Х. Тухватуллин, А.К. Атаходжаев, Г. Мурадов, У.Н. Ташкенбаев, А. Жумабаев, *ЖПС* **54**, 1029 (1991).
5. А.К. Атаходжаев, Ф.Х. Тухватуллин, А. Жумабаев, А.А. Турсункулов, И.П. Клейнер, У.Н. Ташкенбаев, *Опт. и спектр.* **76**, 416 (1994).
6. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, *Водородная связь*, пер. с англ. (Мир, Москва, 1964).
7. Ф.Х. Тухватуллин, А.К. Атаходжаев, О. Турсункулов и др. *ЖФХ* **70**, 1032 (1996).
8. I.Yu. Doroshenko, O.I. Lizengevych, V.E. Pogorelov, L.I. Savransky, *Ukr. J. Phys.* **49**, 540 (2004).
9. F. Huisken and M. Slemmer, *J. Chem. Phys.* **98**, 7680 (1993).
10. V.A. Durov and O.G. Tereshin, *Russian J. Phys. Chem.* **78**, 2005 (2004).
11. I.E. Boldeskul, I.F. Tsybmal, E.V. Ryltsev, Z. Latajka, and A.J. Barnes, *J. Mol. Struct.* **436**, 167 (1997).
12. R. Hobza and Zdenek Havlas, *Chem. Rev.* **100**, 4253 (2000).
13. А.К. Атаходжаев, Ф.Х. Тухватуллин, А. Жумабаев, У.Н. Ташкенбаев, *Письма в ЖЭТФ* **51**, 509 (1990).
14. Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов, *Колемательные спектры многоатомных молекул* (Наука, Москва, 1970).
15. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel *et al.*, *Gaussian 98* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998).
16. В.А. Рабинович, З.Я. Хавин, *Краткий химический справочник* (Химия, Ленинград, 1991).

Получено 07.12.10

МІЖМОЛЕКУЛЯРНИЙ
ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК У ТРЕТИННОМУ
БУТИЛОВОМУ СПИРТІ І ЙОГО РОЗЧИНАХ.
СПЕКТРИ КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЯННЯ

*Ф.Х. Тухватуллин, У.Н. Ташкенбаев, А. Жумабаев,
Х. Хушвактов, А. Абсанов, А. Шайманов,
Б.Г. Худайбердиев*

Резюме

У чистому третинному бутиловому спирті смуга з максимумом на частоті 750 см^{-1} має складну структуру, яку можна інтерпретувати як результат накладання деяких тісно розташованих ліній, що належать різним агрегатам із молекул спирту. У нейтральних розчинниках концентраційна залежність ширини цієї смуги з розбавленням спирту проходить через максимум, що відповідає такій концентрації суміші, за якої в розчині склад різних найбільш стійких агрегатів порівняний. Квантово-хімічними розрахунками підтверджено складність структури смуги 750 см^{-1} чистого спирту, зумовлена агрегацією молекул за допомогою водневого зв'язку. Розрахункові значення виграшу енергії при формуванні Н-зв'язку (димер) $19,7\text{ Дж/моль}$, довжина водневого містка $2,068\text{ \AA}$.

INTERMOLECULAR HYDROGEN BOND IN TERTIARY
BUTYL ALCOHOL AND ITS SOLUTIONS.
RAMAN SCATTERING SPECTRA

*F.H. Tuxvatullin, U.N. Tashkenbaev, A. Jumabaev,
H.A. Hushvaktov, A.A. Absanov, A. Shaymanov,
B.G. Hidayberdiev*

Samarkand State University

*(15, Universitetskii Blvd., Samarkand 140104, Uzbekistan;
e-mail: ahmad@samdu.uz)*

Summary

It is found that the 750 cm^{-1} band in pure tertiary butyl alcohol shows attributes of a complex structure that can be interpreted as a result of the superposition of several closely located lines belonging to different aggregates of alcohol molecules. As the alcohol is diluted with neutral solvents, the width of this band passes through a maximum that corresponds to the concentration of the mixture with comparable contents of various most stable aggregates in the solution. The performed quantum-chemical calculations confirm the complexity of the 750-cm^{-1} band of pure alcohol caused by the aggregation of molecules by means of hydrogen bonds. The calculated energy gain due to the formation of a hydrogen bond (dimer) amounts to 19.7 kJ/mole , and the length of the hydrogen bridge equals 2.068 \AA .