Введение Колебательная спектроскопия, в первую очередь инфракрасная (ИК), неизменно служит главным методом изучения водородной связи. Возможности ИК спектроскопии в изучении водородной расширяются и развиваются, что связано с прогрессом теории молекул и химической связи, с совершенствованием спектрометров и методик эксперимента, а также и с широким использованием компьютеров при обработке экспериментальных результатов. Таким образом, появляется возможность уточнить ранее полученные сведения об образовании водородных связей в веществах, являющихся продуктами крупнотонажного производства, в том числе в гидропероксидах. Экспериментальная часть Конформационный анализ гидропероксида кумила проводился методами ИК-спектроскопии (3100-3700 см⁻¹, 20-800С). ИК-спектры получены на спектрометрах Specord M-80, который был состыкован с PC и Bruker 22 "Vector". Спектральная ширина щели составляла 1,5-2 см⁻¹. Для изучения влияния температуры на ИК-спектры в температурном интервале 20-800С использовались стандартные кюветы, термостатируемые с точностью ±0.3К. Проводилась компьютерная обработка экспериментальных спектров: разложение сложных полос поглощения. Результаты и обсуждение

Методами ИК-спектроскопии исследованы спектры растворов гидропероксида кумила (ГПК) в декане и CCl₄ при концентрациях 0,09 и 0,01 моль/л в температурных интервалах 25-850С и 20-400С, соответственно. В области 3500-3600см⁻¹ в спектре мономера ГПК наблюдаются дублеты 3529 - 3563 (растворы в декане рис. 1) и 3522 и 3550 см⁻¹ (растворы в CCl₄, рис. 2), которые относятся к поглощению двух конформаций, возникающих при внутреннем вращении вокруг связей О-О и С-С(арил) [1]. В литературе имеются некоторые сведения о конформациях гидропероксидов, так, по данным микроволновой спектроскопии и квантово-химических расчетов [2-7], устойчивыми конформациями пероксида водорода и гидропероксида метила НООСН₃ является гош. Подобный вид кривой энергии внутреннего вращения вокруг связи О-О сохраняется и в молекуле пероксиазотной кислоты НООНО₂ [6]. Можно полагать, что мономерные молекулы гидропероксида изопропилбензола в растворах в декане и CCl₄ находятся в конформациях гош-1 и гош-2 (рис. 3), где связи О-Н и С-С(арил) имеют гош ориентацию. Рис. 1 - ИК-спектры ГПК в среде декана (25°С) 1 - 0.01 моль/л, 2 - 0.025 моль/л, 3 - 0.075 моль/л, 4 - 0.1 моль/л, 5- 0.15 моль/л, 6-0.2 моль/л, 7- 0,225 моль/л Рис. 2 - ИК-спектры ГПК в среде CCl₄ (20°С) 1 - 0.0100 моль/л, 2 - 0.141 моль/л, 3 - 0. 313 моль/л, 4 - 0.540 моль/л В конформации гош-1 они находятся по одну сторону плоскости, в которой лежит фрагмент ООС, а в конформации гош-2 по разные стороны этой плоскости. Частоты валентных колебаний О-Н гош-1 и гош-2 конформаций ГПК отличаются на 34 см⁻¹, тогда как частоты аналогичных колебаний транс и гош конформаций этилового спирта отличаются всего на 3 см⁻¹ [8]. В гош-1 конформации гидропероксида изопропилбензола имеется внутримолекулярная водородная связь между

протоном группы О-Н и р-системой ароматического кольца, а в гош-2 конформации такой связи нет, поскольку расстояние между атомом водорода (группа О-Н) и бензольным кольцом велико. Это и приводит к столь большому различию частот валентных колебаний группы О-Н гош-1 и гош-2 конформаций ГПК. При переходе от гидропероксида третичного бутила к гидропероксиду кумила, т. е. при замене метильного радикала на фенильный, происходит некоторое смещение полосы мономерной формы в более низкочастотную область, аналогичная картина наблюдается при переходе от бутанола-1 (3634см⁻¹), к фенолу (3610см⁻¹) [2, 3]. Рис. 3 - Гош-1 и гош-2 конформеры гидропероксида кумила. Разность энтальпий конформаций молекул гидропероксида кумола (DH_0) определена по температурной зависимости отношения оптических плотностей в максимумах полос поглощения валентных колебаний О-Н двух конформаций [9]. На рис 4. представлена зависимость $\ln(D_{\text{гош-1}}/D_{\text{гош-2}})$ от $1/T$ для раствора гидропероксида кумола в декане, которая представляет собой прямую линию, из тангенса угла наклона которой определена величина DH_0 , которая составила 8.04 ± 0.10 кДж/моль, аналогичным образом было найдено значение $DH_0 = 4 \pm 0,2$ и для растворов в CCl_4 . Рис. 4 - График зависимости $\ln(D_{\text{гош-1}}/D_{\text{гош-2}})$ от $1/T$ раствор гидропероксида кумола в декане 0.09 моль/л. Величины DH_0 слагаются из энтальпии внутримолекулярной водородной связи и разности энтальпий гош-1 и гош-2 конформаций. Разделение этих вкладов затруднительно. Можно лишь говорить, что энергия водородной связи не превышает величину DH_0 . Изменение величины DH_0 при переходе от раствора в декане к раствору в CCl_4 свидетельствует о различии межмолекулярных взаимодействий гош-1 и гош-2 конформаций ГПК с молекулами растворителя. Величина DH_0 не меняется при возрастании общей концентрации ГПК вплоть до $\sim 0,2$ моль/л (раствор в декане). Дальнейшее увеличение C_0 приводит к возрастанию отношения $S_{\text{гош-1}}/S_{\text{гош-2}}$, что может быть связано с изменением диэлектрической проницаемости среды и влиянием бензольного эффекта [10].