

Проявление водородных связей водно-этанольных растворов в спектрах комбинационного рассеяния света

Т.А.Доленко, С.А.Буриков, С.В.Пацаева, В.И.Южаков

Исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) света водно-этанольных растворов в диапазоне концентраций от чистой воды до 96 %-ного спирта. Для воды, 25 %-ного и 40 %-ного растворов этанола в воде, а также для 96 %-ного спирта измерены спектры КР от температуры замерзания до температуры, близкой к точке кипения. Изменения формы валентной полосы ОН интерпретированы с точки зрения усиления или ослабления водородных связей между молекулами в растворе. Наиболее сильное водородное связывание гидроксильных групп наблюдается при содержании этанола 20 % – 25 об. %, что объясняется образованием гидратов этанола определенного типа при указанных концентрациях спирта. Это подтверждено с помощью метода многомерного разрешения кривых, использованного для анализа спектров КР водно-этанольных растворов. С повышением температуры происходит ослабление водородного связывания во всех изученных системах, которое заключается в уменьшении числа ОН-групп, связанных сильной водородной связью.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, валентные колебания, водородная связь, водно-этанольные растворы, гидраты этанола.

1. Введение

Свойства водно-этанольных растворов нелинейно зависят от количественного соотношения компонентов. Область концентраций этанола в воде 22 % – 27 % характеризуется аномальным поведением многих физико-химических свойств [1 – 6]. (В настоящей работе концентрация этанола выражена в объемных процентах.) Так, в работе Д.И.Менделеева [1] зависимость первой производной плотности водно-этанольных растворов от концентрации этанола имела экстремумы при определенных концентрациях, в том числе, при 22 %. Теплоемкость смеси имеет максимум при концентрации спирта около 27 % [3]. Авторами [4, 5] при концентрации этанола в растворе 25 % было установлено существование резких максимумов рэлеевского рассеяния света, амплитуды которых уменьшаются с возрастанием температуры. В [6] на основании исследования спектров поглощения родамина 6Ж в водно-спиртовых растворах была рассчитана энергия связи ассоциированных молекул родамина, оказавшаяся максимальной при содержании этанола около 25 %.

В работах [7, 8] свойства водно-спиртовых растворов объясняются в рамках представлений о стабилизации структуры растворителя неэлектролитами. Однако в литературе нет единого мнения по поводу того, какие комплексы (вода – вода, вода – спирт и спирт – спирт) преобладают в растворе при разных концентрациях спирта. В

[9] развита теория гидрофобных взаимодействий неполярных молекул с водой, приводящих к образованию клатратоподобных структур вокруг молекул неэлектролитов с изменением сетки водородных связей между молекулами воды. Экспериментальные данные по дифференциально-термическому анализу (ДТА) систем этанол – вода подтверждают образование соединений спирта с водой полуклатратной природы, в которых гидроксильная группа молекулы этанола участвует в построении водного каркаса клатратного гидрата [10]. Изучение низкочастотных ($60\text{--}185\text{ см}^{-1}$) полос спектра КР при изменении концентрации раствора от чистой воды до чистого спирта [11] указывает на неполное смешение воды и спирта: при любом их соотношении в смеси существуют ассоциаты как из молекул воды, так и из молекул этанола. Методами ЯМР и ИК спектроскопии [12] показано, что при низком содержании спирта усиливаются связи между молекулами воды, образующими клатратоподобную структуру вокруг молекул этанола в растворе, а водородные связи между протоном гидроксильной группы этанола и атомом кислорода молекулы воды не образуются. Применение методов ДТА и релаксации диэлектрической проницаемости выявило существование гидратов клатратной природы состава $A \cdot 5H_2O - A \cdot 6H_2O$ в водных растворах различных спиртов, включая этанол [13]. В [14] с помощью метода дифракции нейтронов было показано, что молекулы этанола образуют мицеллоподобные структуры в водных растворах.

Отсутствие в литературе единого понимания процессов, происходящих при смешении воды и этанола, и имеющиеся противоречия в объяснении аномальных свойств этих растворов обуславливают необходимость более тщательного исследования молекулярных взаимодействий в водно-этанольных растворах. Важную информацию о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях в воде и водных растворах можно получить из спектров КР

Т.А.Доленко, С.А.Буриков, С.В.Пацаева, В.И.Южаков. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы; e-mail: tdolenko@mail.ru

Поступила в редакцию 14 июля 2010 г., после доработки – 9 февраля 2011 г.

света [15–17]. В настоящей работе продолжены исследования молекулярных взаимодействий в водно-этанольных системах с различным содержанием спирта с помощью спектроскопии КР света и применения для анализа спектров метода многомерного разрешения кривых [18].

2. Методика эксперимента

Лазерный КР-спектрометр подробно описан в работе [19]. Возбуждение спектров КР осуществлялось излучением аргонового лазера с длиной волны 488 нм и мощностью около 350 мВт. Регистрация спектров проводилась CCD-камерой, практическое разрешение КР-спектрометра составило 2 см^{-1} . Температура проб во время концентрационных измерений поддерживалась постоянной с помощью измерителя-регулятора температуры ИРТ-2 и составляла $22.0 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$. Для воды, водных растворов с содержанием 25 % и 40 % этанола, а также для 96 %-ного этанола измерены спектры КР при различных температурах – от температуры замерзания до температуры, близкой к точке кипения; минимальная температура составляла $-27 \text{ }^\circ\text{C}$, а максимальная достигала $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Для изменения и установки требуемой температуры растворов использовался жидкостный низкотемпературный термостат «Крио-ВТ-01», позволяющий установить любую температуру от $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ до $+100 \text{ }^\circ\text{C}$ с погрешностью $0.3 \text{ }^\circ\text{C}$. Емкости с исследуемыми растворами помещались в термостат. Зондирование образцов и прием рассеянного света осуществлялись через приемопередающий световод, центральная жила которого использовалась для передачи лазерного излучения, а периферийные – для передачи оптического эхо-сигнала в приемник спектрометра.

3. Зависимость от концентрации спирта спектров КР в области валентных колебаний СН- и ОН-групп

На рис.1 представлены спектры КР водно-спиртовых растворов различной концентрации при $5 \text{ }^\circ\text{C}$ в области волновых чисел $2600\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность представленных валентных полос нормирована на их суммарную площадь. В этом спектральном диапазоне проявляются валентные колебания СН-групп этанола, а также ОН-групп воды и этанола. Полоса валентных колеба-

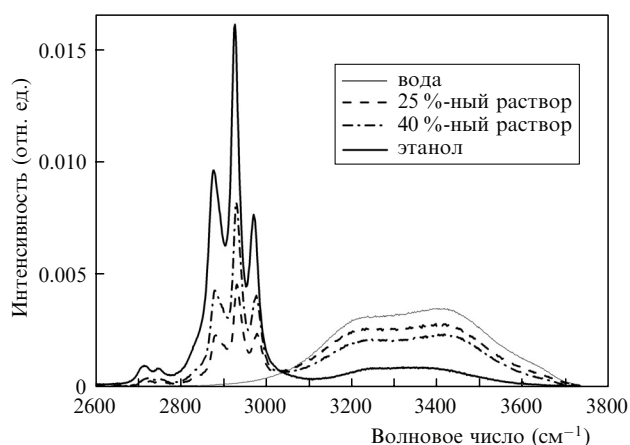


Рис.1. Спектры КР в области валентных колебаний СН- и ОН-групп для водно-спиртовых растворов различной концентрации при температуре $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

ний СН-групп $2800\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ имеет несколько четко разделяющихся пиков, положение, ширина и интенсивность которых зависят от концентрации этанола в растворе. Амплитуды всех пиков существенно увеличиваются с ростом содержания этанола (причем они растут не синхронно), а их положение и ширина в исследованном диапазоне концентраций этанола изменяются незначительно.

Интегральная интенсивность широкой бесструктурной полосы валентных колебаний ОН ($3000\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$) убывает с ростом содержания этанола (рис.1), т. к. концентрация групп ОН уменьшается. С увеличением концентрации этанола существенно изменяется и форма валентной полосы колебаний гидроксильных ОН-групп воды и этанола. Для количественной оценки изменения формы валентной ОН-полосы были введены отношения интенсивностей этой полосы на частотах 3620 и 3420 см^{-1} , а также на 3200 и 3420 см^{-1} . Положения указанных частотных компонент выбирались по особым точкам рассчитанной второй производной спектральной интенсивности валентной полосы ОН-групп. Низкочастотная область валентной ОН-полосы в районе 3200 см^{-1} обусловлена колебаниями ОН-групп с сильными водородными связями, область валентной полосы ОН-групп в районе 3420 см^{-1} – колебаниями ОН-осцилляторов со слабыми водородными связями, а еще более высокочастотная область валентной полосы (в районе 3620 см^{-1}) – колебаниями молекул воды с разорванными водородными связями [20]. Поэтому отношение интенсивностей I_{3200}/I_{3420} показывает соотношение количества групп ОН с сильными и слабыми водородными связями, а отношение I_{3620}/I_{3420} – соотношение количества групп ОН с разорванными и слабыми водородными связями.

Зависимости отношений интенсивностей I_{3620}/I_{3420} и I_{3200}/I_{3420} от концентрации этанола в растворе приведены на рис.2. Видно, что отношение I_{3620}/I_{3420} монотонно уменьшается при росте концентрации этанола в растворе. Это можно объяснить уменьшением доли свободных, т. е. не связанных водородной связью, гидроксильных групп (как спирта, так и молекул воды). Зависимость I_{3200}/I_{3420} от концентрации этанола ведет себя более сложным образом (рис.2,б): для разбавленных растворов она растет, при концентрациях этанола от 20 % до 25 % имеет максимум, затем с ростом концентрации уменьшается. Такое поведение кривой свидетельствует о том, что при концентрациях этанола 20 %–25 % в растворе доля сильных водородных связей максимальна для всех концентраций исследованного диапазона. Этот результат подтверждает гипотезу о том, что при указанных концентрациях спирта в водно-этанольных системах наблюдается структурная перестройка, в результате которой происходят стабилизация структуры воды молекулами этанола и усиление водородных связей между гидроксильными группами. При дальнейшем увеличении концентрации этанола водородные связи в растворе ослабевают.

4. Температурная зависимость спектров КР водно-этанольных растворов в области валентных колебаний СН- и ОН-групп

Изменения спектров КР 25 %-ного раствора этанола в воде с изменением температуры показаны на рис.3. С увеличением температуры полоса валентных колебаний

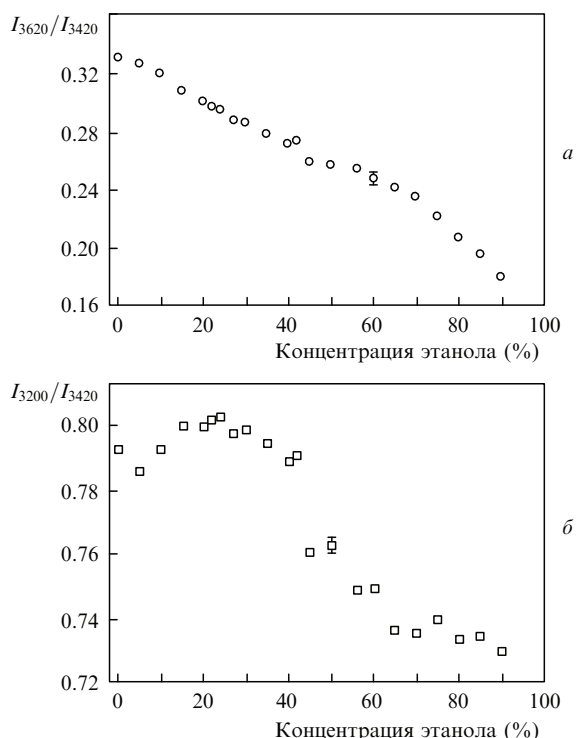


Рис.2. Зависимости отношений интенсивностей I_{3620}/I_{3420} (а) и I_{3200}/I_{3420} (б) от концентрации этанола в растворе (выражена в объемных процентах) при температуре растворов 22 °С.

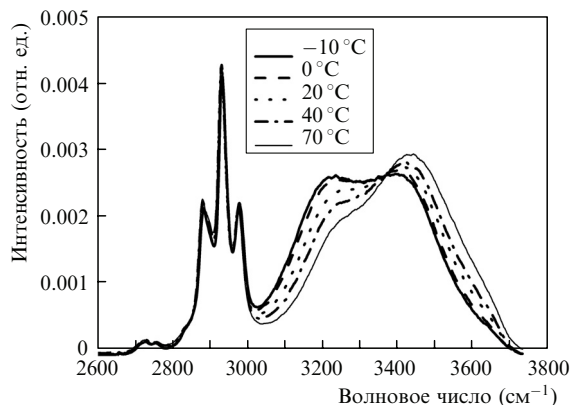


Рис.3. Температурная зависимость спектров КР 25%-ного раствора этанола в воде.

СН практически не изменяется ни по форме, ни по интенсивности. Напротив, полоса валентных колебаний гидроксильных групп существенно изменяется по форме: с ростом температуры уменьшается интенсивность области 3200–3300 см^{-1} и возрастает интенсивность рассеяния области более высокочастотных колебаний (3400–3600 см^{-1}). Аналогичное поведение спектров КР наблюдается при изменении температуры от $-27 \div 5^\circ\text{C}$ до $50 \div 90^\circ\text{C}$ для воды, 40%-ного раствора этанола в воде и 96%-ного этанола. Валентная СН-полоса не изменяется ни по форме, ни по интенсивности для каждого образца, но с увеличением температуры происходит монотонное уменьшение интенсивности низкочастотной области валентной полосы ОН и увеличение интенсивности высокочастотной области (рис.4 и табл.1).

Такое поведение валентной ОН-полосы свидетельствует о монотонном ослаблении водородного связывания в растворе с увеличением температуры. Под осла-

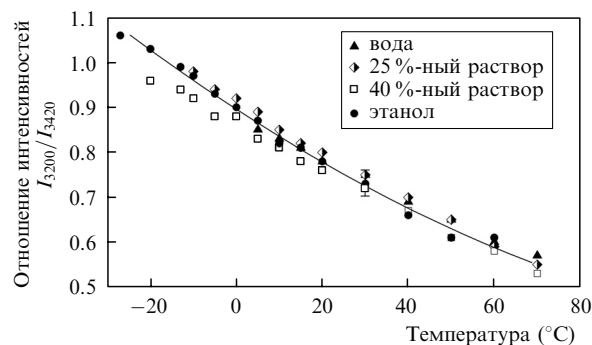


Рис.4. Зависимости отношения интенсивностей I_{3200}/I_{3420} в спектре КР воды, этанола и водно-спиртовых растворов с концентрацией 25 % и 40 % от температуры проб. Аппроксимирующая линия приведена для точек, соответствующих отношению интенсивностей в спектре КР этанола.

Табл.1. Отношения интенсивностей на частотах 3200 ± 4 и $3420 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ I_{3200}/I_{3420} в спектрах КР воды, водно-спиртовых растворов с концентрацией 25 %, 40 % и 96 %-ного этанола, измеренных при различных температурах.

Температура (°C)	Вода	25 %-ный раствор	40 %-ный раствор	96 %-ный этанол
-27				1.06
-20			0.96	1.03
-10		0.98	0.92	0.97
0		0.92	0.88	0.90
5	0.85	0.89	0.83	0.87
10	0.83	0.85	0.81	0.82
15	0.81	0.82	0.78	0.81
20	0.78	0.80	0.76	0.78
30	0.75	0.75	0.72	0.73
40	0.69	0.70	0.67	0.66
50	0.65	0.65	0.61	0.61
60	0.60	0.59	0.58	0.61
77	0.54	0.54	0.50	
90	0.50			

Примечание: Интенсивности усреднены по интервалам 8 см^{-1} ($\pm 4 \text{ см}^{-1}$).

блением водородного связывания мы понимаем уменьшение доли ОН-групп с сильными водородными связями и увеличение доли ОН-групп со слабыми или разорванными водородными связями. В этом случае можно говорить об уменьшении средней энергии водородной связи в расчете на одну гидроксильную группу (или на одну молекулу воды при небольших концентрациях этанола в растворе).

5. Анализ компонентов концентрационной серии спектров КР водно-спиртовых растворов с помощью метода многомерного разрешения кривых

Суть метода многомерного разрешения кривых с использованием чередующихся наименьших квадратов (Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares, MCR-ALS) заключается в нахождении парциальных спектров и профилей концентрации компонентов по набору спектров системы – смеси компонентов с различным их соотношением [18]. Рассмотрим систему, состоящую из нескольких компонентов (например, веществ или комплексов), каждый из которых имеет свой спектр S

(спектры могут перекрываться по спектральному диапазону, но должны быть различными). Пусть концентрации компонентов закономерно изменяются со временем так, что спектр смеси в каждый момент времени t представляет собой линейную суперпозицию произведений концентраций компонентов на их парциальные спектры. Тогда результаты эксперимента (спектры смеси в различные моменты времени) можно представить в виде

$$\mathbf{X} = \mathbf{CS}^t + \mathbf{E}.$$

Здесь матрицы данных \mathbf{X} и погрешностей \mathbf{E} имеют размерность $I \times J$, где I – число наблюдений по времени: t_1, \dots, t_I , а J – число длин волн $\lambda_1, \dots, \lambda_J$ в спектре. Если в системе присутствует A компонентов, то матрица концентраций \mathbf{C} имеет I строк и A столбцов. Каждый ее столбец – это профиль изменения концентрации соответствующего вещества. Матрица чистых спектров \mathbf{S}^t (ее удобнее представлять в транспонированном виде) имеет A строк и J столбцов. Каждая ее строка – это чистый спектр соответствующего компонента. Задача разрешения кривых состоит в том, чтобы по заданной матрице данных \mathbf{X} определить число компонентов A и найти матрицы концентраций \mathbf{C} и матрицы чистых спектров \mathbf{S} (парциальные спектры компонентов). При этом предполагается, что мы не обладаем никакими существенными априорными знаниями о матрицах \mathbf{C} и \mathbf{S} , кроме самых общих, естественных ограничений: неотрицательность, непрерывность (по t и λ) и т. п.

Метод MCR-ALS нашел широкое применение в спектроскопии смесей [18, 21–23]. В работах [21–23] предполагалось, что в смеси присутствуют разные типы молекулярных комплексов (называемые компонентами), а вместо измерений в различные моменты времени t рассматриваются измерения при разных концентрациях ингредиентов смеси. В работе [21] метод MCR-ALS использовался для анализа молекулярной ассоциации в водных растворах метанола по спектрам ИК поглощения: были обнаружены четыре компонента растворов – ассоциаты метанола, ассоциаты воды и комплексы вода – метанол двух типов с соотношением молекул 1:1 и 4:1 соответственно. В [22, 23] данный метод был применен для анализа спектров ИК поглощения водно-этанольных растворов. Так, в работе [22] были обнаружены четыре компонента: ассоциаты воды, ассоциаты этанола и два типа комплексов вода – этанол (или гидратов этанола) состава $\text{EtOH} \cdot 5.36\text{H}_2\text{O}$ и $\text{EtOH} \cdot 1.28\text{H}_2\text{O}$, где 5.36 и 1.28 фактически являются гидратными числами, показывающими среднее число молекул воды, которое приходится на одну молекулу этанола. Состав гидратов в работах [22, 23] определялся сравнением парциальных MCR-компонентов с экспериментальными спектрами ИК поглощения по площади (поиск ближайших по площади спектров двух растворов и линейная интерполяция концентрации). Однако для спектров КР такой подход неприемлем, т. к. измерение абсолютных интенсивностей комбинационного рассеяния представляет собой трудную экспериментальную задачу.

В настоящей работе метод многомерного разрешения кривых использован для анализа экспериментальных спектров КР водно-этанольных растворов во всем диапазоне изменения концентрации этанола. На рис.5 представлены парциальные спектры – спектральные кривые в области валентных СН- и ОН-полос для четырех типов

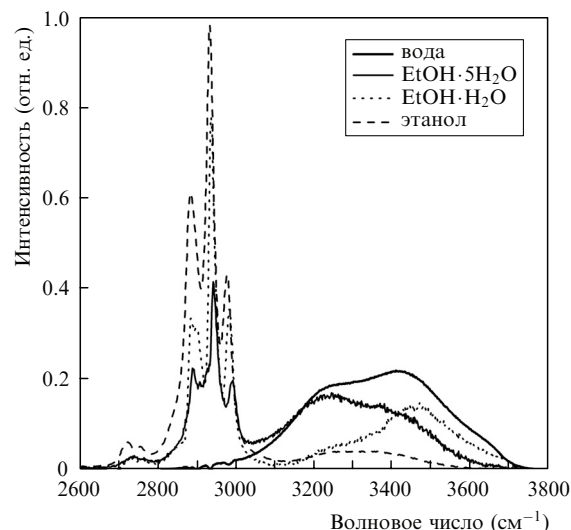


Рис.5. Спектры молекулярных комплексов водно-этанольного раствора, полученные методом MCR-ALS из концентрационной зависимости спектров КР водно-этанольных растворов.

молекулярных комплексов водно-этанольного раствора, полученные в результате применения метода MCR-ALS. Спектр ассоциатов воды подобен спектру КР чистой воды, а спектр ассоциатов этанола – спектру КР чистого этанола. Однако для описания серии спектров КР водно-этанольных растворов всех концентраций с помощью линейной комбинации парциальных спектров недостаточно только двух компонентов – чистой воды и этанола. Применение метода MCR-ALS показало, что существенный вклад в спектры КР растворов вносят парциальные спектры еще двух типов компонентов. Эти компоненты мы относим к комплексам, состоящим из молекул воды и этанола, – к гидратам этанола, поскольку в их парциальных спектрах присутствуют обе валентные полосы, СН и ОН. Для первого типа гидрата в спектре превалирует ОН-полоса, а для второго типа гидрата – СН-полоса. Следует отметить, что спектры гидратов первого и второго типов в области валентных колебаний групп ОН существенно отличаются от спектров КР воды, этанола или их смесей.

В настоящей статье мы применили отличный от использованного в работах [22, 23] подход к определению гидратных чисел комплексов этанол – вода, выявленных методом MCR-ALS. Новый способ основан на обнаруженной нами ранее линейной зависимости от концентрации этанола отношения интенсивностей валентной СН- или ОН-полосы к их сумме [19]. Для парциальных спектров рассчитывается такое же отношение интенсивностей СН- и ОН-полос, что и для экспериментальных растворов с известной концентрацией спирта, а затем используется построенная линейная калибровочная зависимость для нахождения концентрации спирта в гидрате по соотношению СН- и ОН-полос в MCR-спектре. Этот подход мы применили для анализа описываемых спектров КР водно-этанольных растворов. Были построены линейные калибровочные зависимости от концентрации этанола интегральных интенсивностей СН-полосы $I_{\text{СН}}$ и ОН-полосы $I_{\text{ОН}}$, нормированных на их суммарную интенсивность $(I_{\text{СН}} + I_{\text{ОН}})$. Затем для спектров гидратов этанола, найденных методом MCR-ALS, рассчитывались значения $I_{\text{СН}}/(I_{\text{СН}} + I_{\text{ОН}})$ и $I_{\text{ОН}}/(I_{\text{СН}} + I_{\text{ОН}})$ и по калибровочным зависимостям определялись concentra-

ции этанола в комплексах. Такой подход обеспечивает надежное определение состава комплексов вода – этанол, не зависящее от абсолютной интенсивности спектров КР, и является устойчивым к шумам в экспериментальных спектрах.

Рассчитанные нами по КР спектрам растворов гидратные числа составили: 5.05 для гидратов этанола первого типа и 2.40 для гидратов второго типа. Важно отметить, что полученные нами значения удовлетворительно коррелируют с гидратными числами 5.36 и 1.28, найденными для ассоциатов в водно-этанольных растворах по спектрам ИК поглощения [22, 23]. Таким образом, усредненные формулы гидратов можно записать как $\text{EtOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

6. Обсуждение полученных результатов

На основании анализа концентрационной зависимости спектров КР водно-этанольных растворов сделан вывод об усилении водородных связей в растворе при концентрации этанола 20 % – 25 % по сравнению с чистой водой, т. е. об увеличении количества ОН-групп, соединенных сильными водородными связями с соседними молекулами воды. Вид спектров гидратов, полученных многомерным разрешением валентных полос СН- и ОН-групп, также подтверждает этот вывод. Для спектра гидратов первого типа с соотношением молекул воды и спирта 5 : 1 характерен интенсивный пик в низкочастотной области валентной ОН-полосы (в районе 3200 см^{-1}), что свидетельствует о наличии большого количества сильных водородных связей между ОН-группами молекул в растворе по сравнению с чистой водой. Поскольку в этом гидрате молекулы воды преобладают, мы делаем вывод, что в комплексах состава $\text{EtOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ усиливаются связи именно между молекулами воды. Аналогичное усиление водородных связей между молекулами воды в газовом гидрате приводит к наблюдаемому в спектрах КР увеличению интенсивности низкочастотной области валентной полосы (в районе 3200 см^{-1}) [24]. Напротив, для гидратов этанола второго типа происходит ослабление водородных связей, что проявляется в уменьшении интенсивности низкочастотной области валентной полосы колебаний ОН-групп. Такая интерпретация спектров гидратов, полученных методом MCR-ALS, соответствует представлениям о клатратной или клатратоподобной структуре гидратов первого типа и о цепочечной структуре гидратов второго типа.

При концентрации этанола в растворе от 20 % до 25 % молекул спирта становится достаточно, чтобы нарушить пространственную сетку водородных связей, характерную для чистой воды. При внедрении молекул спирта происходит перестройка сетки водородных связей, т. к. молекулы спирта не могут уместиться в полостях, образованных типичной для чистой воды сеткой водородных связей. Внедрение молекул этанола происходит таким образом, что полярные группы ОН этанола замещают молекулы воды в пространственной сетке водородных связей, а более протяженные гидрофобные группы этанола входят в полости, которые образованы молекулами воды, соединенными «по-новому», с новой организацией сетки водородных связей между ними. В результате образуются гидраты первого типа, или соединения типа «гость – хозяин» (клатраты), где молекула этанола удерживается в каркасе из молекул воды, водо-

родные связи между которыми усиливаются из-за гидрофобного взаимодействия. В жидкости водородные связи между молекулами все время распадаются и образуются вновь, из-за чего структура, характерная для клатратов в твердой фазе, размывается, и имеет смысл говорить только о «клатратоподобной» структуре в растворе.

В гидратах второго типа – цепочках из молекул воды и спирта – молекулы воды могут образовывать две или три водородные связи (в отличие от чистой воды, где в среднем они образуют четыре водородные связи). Водородные связи в воде и растворах имеют кооперативный характер, что выражается в их усилении при увеличении среднего числа связей, приходящегося на одну молекулу воды. Поэтому в гидратах второго типа происходит ослабление водородных связей по сравнению с чистой водой. Концентрация таких гидратов начинает расти при содержании этанола в растворе выше 25 %, поэтому водородные связи в растворах более высокой концентрации постепенно ослабевают; в спектрах КР это проявляется в монотонном уменьшении отношения I_{3200}/I_{3420} .

С ростом температуры – от точки замерзания до температуры, близкой к точке кипения водно-спиртового раствора, происходит постепенное ослабление водородных связей. Это справедливо для всех исследованных концентраций водно-спиртовых растворов. Ослабление водородных связей выражается в увеличении доли ОН-групп со слабыми или разорванными водородными связями и в уменьшении средней энергии водородной связи в расчете на одну гидроксильную группу.

7. Выводы

Исследование концентрационных зависимостей спектров КР водно-этанольных растворов от чистой воды до чистого этанола подтверждает усиление водородных связей в растворе при концентрации 20 % – 25 % этанола по сравнению с чистой водой: количество ОН-групп, связанных сильными водородными связями с соседними молекулами воды, увеличивается. Предполагается, что такое изменение водородного связывания в растворах обусловлено перестройкой его структуры, а именно появлением при указанном содержании спирта в растворах клатратоподобных образований. В этих клатратоподобных структурах неполярная часть молекулы этанола окружена сеткой из молекул воды, связанных сильными водородными связями, а гидроксильная ОН-группа этанола посредством водородных связей встроена в эту трехмерную сетку молекул воды. Методом многомерного разрешения кривых (MCR-ALS) получено, что при концентрации этанола 20 % – 25 % в растворе преобладают комплексы из молекул воды и спирта стехиометрического состава $\text{EtOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (гидраты этанола клатратного типа). Наряду с гидратами $\text{EtOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в растворах присутствуют ассоциаты воды, ассоциаты спирта и гидраты этанола второго типа, в которых на одну молекулу этанола в среднем приходится 1–2 молекулы воды. Такие гидраты имеют строение в виде разветвленных цепочек из молекул воды и спирта, при этом водородные связи между молекулами в них ослаблены по сравнению как с гидратами клатратного типа, так и с чистой водой. При увеличении температуры водно-этанольных растворов водородные связи монотонно ослабевают (происходит увеличение доли ОН-групп со слабыми или разорванными водородными связями), а при понижении – уси-

ливаются (увеличивается доля ОН-групп с сильными водородными связями).

Авторы благодарят Дейла Шефера (Dale Schaefer) из университета Цинциннати (США) за проведенный расчет парциальных компонентов в спектрах КР методом MCR-ALS и за обсуждение материалов.

1. Менделеев Д.И. *Растворы* (М.: изд-во АН СССР, 1959).
2. Белоусов В.П., Панов М.Ю. *Термодинамика водных растворов неэлектролитов* (Л.: Химия, 1983, с. 107).
3. Колкер А.М., Клопов В.И., Крестов Г.А. *ЖФХ*, **50**, 2432 (1976).
4. Вукс М.Ф., Шурупова Л.В. *Оптика и спектроскопия*, **40**, 154 (1976).
5. Шурупова Л.В. *Вестник СПбГУ. Сер. 4*, **25**, 16 (1994).
6. Агеев Д.В., Пацаева С.В., Рыжиков Б.Д., Сорокин В.Н., Южаков В.И. *ЖПС*, **75**, 640 (2008).
7. Горбунов Б.З., Наберухин Ю.И. *ЖСХ*, **13**, 20 (1972).
8. Корсунский Н.В., Наберухин Ю.И. *ЖСХ*, **18**, 587 (1977).
9. Franks F. *Water: a Comprehensive Treatise*. Ed. by F.Franks (N.Y.: Plenum Press, 1973, p. 91).
10. Зеленин Ю.М. *ЖСХ*, **44**, 155 (2003).
11. Egashira K., Nishi N. *J. Phys. Chem.*, **102**, 4054 (1998).
12. Mizuno K., Miyashita Y., Shindo Y., Ogawa H. *J. Phys. Chem.*, **99**, 3225 (1995).
13. Murthy S.S.N. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7927 (1999).
14. D'Arrigo G., Teixeira J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1503 (1990).
15. Гоголинская Т.А., Пацаева С.В., Фадеев В.В. *ДАН СССР*, **290**, 1099 (1986).
16. Dolenko T., Churina I., Fadeev V., Glushkov S. *J. Raman Spectr.*, **31**, 863 (2000).
17. Burikov S., Dolenko T., Fadeev V., Vlasov I. *Laser Phys.*, **17**, 1 (2007).
18. Tauler R., de Juan A. *Multivariate Curve Resolution-Alternating Least-Squares (MCR-ALS)*. MatLab code (Spain: University of Barcelona, 1999).
19. Буриков С.А., Доленко Т.А., Пацаева С.В., Южаков В.И. *Оптика атмосферы и океана*, **22**, 1082 (2009).
20. Эйзенберг Д., Кауцман В. *Структура и свойства воды* (Л.: Гидрометеиздат, 1975, с. 232).
21. Holden C.A., Hunnicutt S.S., Sanchez-Ponce R., Craig J.M., Rutan S.C. *Appl. Spectr.*, **57**, 483 (2003).
22. Hu N., Wu D., Cross K., Schaefer D.W. *Appl. Spectr.*, **64**, 337 (2010).
23. Hu N., Wu D., Cross K., Burikov S., Dolenko T., Patsaeva S., Schaefer D.W. *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 7394 (2010).
24. Schics J.M., Erzinger J., Ziemann M.A. *Spectrochim. Acta A*, **61**, 2399 (2005).