

И. А. АКИШИН и В. М. ТАТЕВСКИЙ

ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОЛОСЫ ВАЛЕНТНОГО КОЛЕБАНИЯ $C=C$ СВЯЗИ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком А. В. Толчица 5 XII 1950)

Изучение интенсивностей полос характеристических колебаний в спектрах комбинационного рассеяния органических соединений представляет большой интерес для теории и для практических целей — количественного молекулярного анализа, определения структуры органических соединений, отнесения линий при расшифровке спектров и т. д. Значение этой проблемы, выдвинутой и успешно разрабатываемой советскими учеными, достаточно полно и всесторонне освещено в литературе (1, 1). Однако экспериментальных данных по интенсивностям линий комбинационного рассеяния, полученных в единой объективной шкале, мало, а для некоторых классов органических соединений нет совершенно.

Постоянство интенсивности полосы валентного колебания $C=C$ связи в спектрах комбинационного рассеяния нормальных 1-алкенов ($\omega = 1642 \text{ см}^{-1}$) было установлено П. А. Бажулиным и Х. Е. Стерным (2) и параллельно с ними Е. Г. Трещовой, П. А. Акишиным и В. М. Татевским (3). В обеих работах были измерены дифференциальные интенсивности*.

П. П. Шорыгиным (4) было произведено приближенное определение интегральной интенсивности полосы валентного колебания $C=C$ у ряда производных этилена (пентен-1, аллиловый спирт и др.), а также у диклогексена и лимонена. В работе Фенкс и др. (5) значения интенсивности полосы $C=C$ связи у некоторых непредельных углеводородов, полученные с довольно широкой щелью (11 см^{-1}), близки к интегральной интенсивности.

В настоящей работе был поставлен вопрос об экспериментальной проверке характеристичности интенсивности полосы валентного колебания $C=C$ связи (одиночной или нескольких изолированных) в углеводородах различного строения: с открытой цепью нормального и разветвленного строения; циклических — циклопентенового и диклогексенового рядов; циклопентанового и циклогексанового рядов с двойной связью в боковой цепи и др., с помощью точной фотометрической методики.

Работа проводилась на стеклянном трехприамном спектрографе с линейной дисперсией $\frac{\% \text{ЕОЛП}}{\text{мм/см}^{-1}}$ в области $22938 - 20336 \text{ см}^{-1}$. Ширина щели спектрографа составляла: при измерениях дифференциальной интенсивности 3 и 6 см^{-1} на спектре, при измерениях интегральной интенсивности 22 см^{-1} на спектре. Для измерения интегральной интенсивности мы использовали методику, применявшуюся П. П. Шорыгиным (4) и основанную на том, что при ширине щели спектрографа, превосходящей ширину линии в ее основании, наблюдаемый контур линии имеет плоский максимум, высота которого определяется

* Численные значения интенсивности линии 1642 см^{-1} в работах (2) и (3) различны вследствие того, что в первой работе интенсивность рассчитана на одинаковое число молекул (к сожалению, без указания на какое число), а во второй — на 1 моль и см^{-1} по спектру.

интегральной интенсивностью линии. Спектр возбуждался линией Hg 22938 см^{-1} , имеющей в применяемых нами лампах полуширину $\sim 0,8^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Для выражения интенсивностей линий комбинационного рассеяния в единой объективной шкале использована методика внутреннего эталона ⁽⁶⁾. В качестве эталонов использовались: хлороформ ($\omega = 366$ и 669 см^{-1}), циклогексан ($\omega = 801 \text{ см}^{-1}$), четыреххлористый углерод ($\omega = 313$ и 459 см^{-1}) и хлористый аллил ($\omega = 1642 \text{ см}^{-1}$), у которых интенсивности указанных линий были определены по $\omega = 801 \text{ см}^{-1}$ циклогексана. Дифференциальные интенсивности выражены в шкале, в которой дифференциальная интенсивность линии $\omega = 801 \text{ см}^{-1}$ циклогексана принята равной 250 единицам на моль и см^{-1} по спектру. Интегральные интенсивности выражены в шкале, в которой интегральная интенсивность $\omega = 801 \text{ см}^{-1}$ циклогексана принята равной 250 единиц на моль.

Спектры с марками почернения фотометрировались на регистрирующем микрофотометре (увеличение 30 раз, ширина щели $\sim 0,5 \text{ см}^{-1}$ на спектре) *.

В табл. 1 приведены найденные нами значения дифференциальных и интегральных интенсивностей полосы валентного колебания $\text{C}=\text{C}$ связей в 21 изученном углеводороде различного строения.

Данные, приведенные в таблице, представляют собой средние из нескольких (3—5) измерений на разных пластинках. Точность измерения интенсивностей составляет $\pm 10\%$.

Известно, что различные типы замещенных этиленовых углеводородов имеют в спектрах комбинационного рассеяния характеристические частоты в области $1600\text{--}1680 \text{ см}^{-1}$. Для 1-алкенов $\omega \sim 1642 \text{ см}^{-1}$, для $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2 \sim 1653 \text{ см}^{-1}$, для $\text{цис-RCH}=\text{CHR}' \sim 1658 \text{ см}^{-1}$, для $\text{транс-RCH}=\text{CHR}' \sim 1672 \text{ см}^{-1}$ и т. д.

При этом винилциклопентан, аллилциклопентан, винилциклогексан и аллилциклогексан естественно отнести к типу однозамещенных этилена, а метиленициклопентан и метиленициклогексан — к типу несимметрично-двухзамещенных этилена.

В литературе ⁽⁹⁾ имеются данные по спектрам алкилциклопентеновых и алкилциклогексеновых углеводородов, свидетельствующие о том, что различному положению $\text{C}=\text{C}$ связи в циклах соответствуют частоты, довольно устойчиво сохраняющиеся для данного типа структур (например, 1-алкилциклогексены-1 имеют $\omega \sim 1675 \text{ см}^{-1}$ и т. д.).

Рассмотрение экспериментальных данных, полученных в настоящей работе (табл. 1), приводит к следующим заключениям.


















1. Для валентного колебания $\text{C}=\text{C}$ связи существует ряд характеристических частот, отражающих различия в конфигурации этиленовых углеводородов или в положении $\text{C}=\text{C}$ связи в углеводородах с открытой цепью или циклических, однако интенсивность полосы изолированной $\text{C}=\text{C}$ связи на моль оказывается практически постоянной (характеристичной) независимо от строения углеводорода и равна $125\text{--}130$ единиц указанной выше шкалы.

В табл. 1 нет данных для некоторых форм замещенных этилена, а также для цикlopентенового и циклогексенового углеводородов, имеющих $\text{C}=\text{C}$ связь в положении 2 по отношению к боковой цепи. Однако есть основание ожидать, что отмеченная закономерность будет справедлива и для этих форм, так как, например, $\text{C}=\text{C}$ в циклогексене будет структурным аналогом $\text{C}=\text{C}$ связи в $\text{цис-RCH}=\text{CHR}'$, а $\text{C}=\text{C}$ в 1-этилциклогексене-1 — аналогом $\text{C}=\text{C}$ связи в трехзамещенном этиленовом углеводороде.

* Подробно аппаратура, материалы, методика работы и методика расчета интенсивностей описаны ранее ^(5,6) в работах лаборатории молекулярной спектроскопии Химического факультета МГУ.

Таблица 1

Интенсивность полосы валентного колебания $C=C$ связи
в углеводородах различного строения

Соединение	Схема строения	Частота $C=C$ в cm^{-1}	Диффер. ин- тенсив. на моль в cm^{-1}	Интегр. ин- тенсив. на моль
1-гептен	$C=C-C-C-C-C-C$	1642	129	150
Транс-3-нонен	$C-C-C=C-C-C-C-C-C$	1671	134	133
2-метил-1,4-пентадиен	$C=C-C-C=C$ C	{ 1644 1658	{ 133 131	{ 125 125
Диаллил	$C=C-C-C-C=C$	1642	222	262
Циклопентен		1611	125	127
1-метилциклопентен-1		1657	130	137
1-этилциклопентен-1		{ 1653 1684	{ 121 20	{ 125 —
1-пропилциклопентен-1		{ 1653 1678	{ 115 15	{ 120 —
3-этилциклопентен-1		1617	124	129
Метиленциклопентан		1657	120	140
Винилциклопентан		1641	132	140
Аллилциклопентан		1641	122	146
Циклогексен		1654	125	120
1-метилциклогексен-1		1676	122	135
1-этилциклогексен-1		1671	125	135
3-этилциклогексен-1		1645	122	125
Метиленциклогексан		1651	130	139
Винилциклогексан		1641	113	125
Аллилциклогексан		1641	134	136
Лимонен		{ 1644 1676	{ 132 134	{ 130 130
Аллилбензол		1642	127	140
В среднем на одну $C=C$ связь . . .			127±6	131±7

2. При наличии нескольких изолированных $C=C$ связей происходит пропорциональное увеличение интенсивности соответствующей полосы, если связи однотипные (например, диаллил), или появляется несколько полос, соответственно числу и типам $C=C$ связей, с интенсивностью 125—130 единиц (например, 2-метил-1,4-пентадиен и лимонен).

Настоящие данные находятся в хорошем согласии с данными ^(3, 7) по дифференциальной интенсивности полосы $C=C$ связи у 1-алкенов и алкадиенов с изолированными двойными связями.

Отметим, что, в силу ряда причин (внутреннее вращение, ферми-резонанс), возможно расщепление полосы $C=C$ связи на две компоненты с сохранением в большинстве случаев постоянства суммы их интенсивностей. Это, повидимому, имеет место в спектрах 1-этилциклопентена-1 и 1-пропилциклопентена-1 (подтверждением является то, что, исходя из соотношения интенсивностей компонент для невозмущенных частот, получаем, соответственно, 1657 и 1656 cm^{-1} , а у 1-метилциклопентена-1, не имеющего расщепления, $\omega = 1657\ cm^{-1}$).

3. Сопоставление значений дифференциальных и интегральных интенсивностей, выраженных в единицах указанной шкалы, дает возможность приближенного определения полуширины полосы $C=C$ связи при знании полуширины эталонной линии (полуширина линии 801 cm^{-1} циклогексана равна $\sim 2\ cm^{-1}$ по данным ⁽⁸⁾). Определенная таким способом полуширина полосы $C=C$ связи оказывается постоянной и равна 2—2,2 cm^{-1} *.

По данным П. П. Шорыгина ⁽⁴⁾, интегральная интенсивность полосы валентного колебания $C=C$ связи равна 30 единиц в шкале, в которой за единицу принята $1/100$ интегральной $I_{313}CCl_4$ при равенстве молярных концентраций. По нашим измерениям, интегральная $I_{313}CCl_4 = 450$ единиц применяемой нами шкалы (интегральная I_{801} циклогексана равна 250 единиц на моль). Тогда, производя пересчет данных Шорыгина, получим: интегральная $I_{C=C} = 450 \times 0,3 = 135$ единиц, что находится в хорошем согласии с нашими данными, приведенными в табл. 1.

Отметим, что постоянство интенсивности полос изолированных $C=C$ связей будет иметь место не только у углеводородов, но, повидимому, и у других классов органических соединений в тех случаях, когда влияние на $C=C$ со стороны гетероатомов и функциональных групп достаточно мало. Конкретные возможные случаи требуют специального исследования. Рассматриваемый экспериментальный материал подтверждает справедливость нулевого приближения теории ⁽¹⁾, допускающего постоянство механических и электрооптических параметров характеристического колебания, локализованного в данной связи (точнее, в данной группе координат).

Результаты настоящей работы могут быть использованы для целей количественного молекулярного анализа и установления структурных элементов (изолированных $C=C$ связей) в молекулах органических соединений.

Авторы благодарят проф. Р. Я. Левину, Н. Н. Мезенцову и А. А. Файнзильберг за предоставление чистых углеводородов для данной работы и проф. А. В. Фроста за постоянный интерес и внимание к работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, 2, 1949. ² П. А. Бажулин и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физ., 11, № 4, 456 (1947). ³ Е. Г. Трещикова, П. А. Акишин и В. М. Татевский, Журн. аналит. хим., 3, № 2, 75 (1948). ⁴ П. П. Шорыгин, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, № 5 576 (1948). ⁵ М. Д. Тиличев, П. А. Акишин, Е. Г. Трещикова и В. М. Татевский, Завод. лабор., 9, 1080 (1948). ⁶ Е. Г. Трещикова и В. М. Татевский, ВМУ, № 11, 149 (1948). ⁷ В. М. Татевский, Е. Г. Трещикова, В. Р. Скворченко и Р. Я. Левина, ЖФХ, 23, № 6, 657 (1949). ⁸ Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, № 4, 411 (1950). ⁹ J. H. Hibben, The Raman Effect and its Chemical Applications, N. Y., 1939, стр. 218 и след. ¹⁰ M. R. Fenske, W. A. Braun et al., Anal. Chem., 19, 700 (1947). ¹¹ П. П. Шорыгин, Усп. хим., 19, № 4, 419 (1950).

* Возможно, что полуширина полосы, так же как ее частота и интенсивность, является приблизительно постоянным параметром характеристического колебания.