

Н. А. АКИШИН и В. М. ТАТЕВСКИЙ

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

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 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, 2). 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-алканов ($\nu = 1642 \text{ см}^{-1}$) было установлено П. А. Бажулиным и Х. Е. Стернным (2) и параллельно с ними Е. Г. Трещовой, П. А. Акишиним 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 Фенске 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 хиряктическости 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 трехприаменном спектрографе с линейной дисперсией $1642 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$ в области 22938—20336 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) разницки 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 $\sim 0,8^{-1}$ 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 ($\omega = 801$ см⁻¹), четыреххлористый углерод ($\omega = 313$ и 459 см⁻¹) и хлористый аллил ($\omega = 1642$ см⁻¹), у которых интенсивности указанных линий были определены по $\omega = 801$ см⁻¹ циклогексана. Дифференциальные интенсивности выражены в шкале, в которой дифференциальная интенсивность линии $\omega = 801$ см⁻¹ циклогексана принята равной 250 единицам на моль и см⁻¹ по спектру. Интегральные интенсивности выражены в шкале, в которой интегральная интенсивность $\omega = 801$ см⁻¹ циклогексана принята равной 250 единиц на моль.

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

В табл. 1 приведены найденные нами значения дифференциальных и интегральных интенсивностей полосы валентного колебания C=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—1680 см⁻¹. Для 1-алкенов $\omega \sim 1642$ см⁻¹, для RR'C=CH₂ ~ 1653 см⁻¹, для цис-RCH=CHR' ~ 1658 см⁻¹, для транс-RCH=CHR' ~ 1672 см⁻¹ и т. д.

При этом винилцикlopентан, аллилцикlopентан, винилциклогексан и аллилциклогексан естественно отнести к типу однозамещенных этилена, а метиленцикlopентан и метиленциклогексан — к типу несимметрично-двузамещенных этилена.

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

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

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

В табл. 1 нет данных для некоторых форм замещенных этилена, а также для цикlopентенового и циклогексенового углеводородов, имеющих C=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, C=C в циклогексене будет структурным аналогом C=C связи в цис-RCH=CHR', а C=C в 1-этилциклогексене-1 — аналогом C=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 см^{-1}	Диффер. ин- тенсив. на моль в см^{-1}	Интегр. ин- тенсив. г/а моль
1-гейтен	$C=C-C-C-C-C-C$	1642	129	150
Транс-3-нонен	$C-C-C=C-C-C-C-C$	1671	134	133
2-метил-1,4-пентадиен	$C=C-C-C=C$ 	{ 1644 1658	133 131	125
Диаллил	$C=C-C-C-C=C$	1642	222	262
Циклопентен		1611	125	127
1-метилцикlopентен-1		1657	130	137
1-этилцикlopентен-1		{ 1653 1684	121 20	125
1-пропилцикlopентен-1		{ 1653 1678	115 15	120
3-этилцикlopентен-1		1617	124	129
Метиленцикlopентан		1657	120	140
Винилцикlopентан		1641	132	140
Аллилцикlopентан		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
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-этилцикlopентена-1 и 1-пропилцикlopентена-1 (подтверждением является то, что, исходя из соотношения интенсивностей компонент для невозмущенных частот, получаем, соответственно, 1657 и 1656 cm^{-1} , а у 1-метилцикlopентена-1, не имеющего расщепления, $\omega = 1657 \text{ cm}^{-1}$).

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 $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ по данным (⁸)). Определенная таким способом полуширина полосы $C=C$ связи оказывается постоянной и равна $2-2,2 \text{ cm}^{-1}$.

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 $I_{313}\text{CCl}_4$ при равенстве молярных концентраций. По нашим измерениям, интегральная $I_{313}\text{CCl}_4 = 450$ 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. Рассмотренный 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. Трешова, 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. Тиличеев, П. А. Акишин, Е. Г. Трешова и В. М. Татевский, Завод. лабор., 9, 1080 (1948). ⁶ Е. Г. Трешова и В. М. Татевский, ВМУ, № 11, 149 (1948). ⁷ В. М. Татевский, Е. Г. Трешова, 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. Baum 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.