

П. А. АКИШИН и В. М. ТАТЕВСКИЙ

**ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОЛОС ВАЛЕНТНОГО КОЛЕБАНИЯ
C≡C СВЯЗИ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

(Представлено академиком А. В. Топчевым 14 I 1953)

Использование объективного метода измерения интенсивностей полос в спектрах комбинационного рассеяния ⁽¹⁾ позволило поставить изучение зависимости интенсивности полос от отдельных особенностей и структурных элементов молекулы. Устанавливаемые при этом закономерности представляют ценный материал для молекулярного структурного анализа и разработки теории интенсивности линий комбинационного рассеяния ⁽²⁻⁴⁾. Следует отметить, что экспериментальных данных по интенсивностям линий комбинационного рассеяния органических соединений, полученных в единой объективной шкале, имеется еще мало, а для некоторых классов соединений нет совершенно.

Так, имеются достаточно полные и полученные в единой шкале измерения интенсивностей полос валентного колебания C=C связей в углеводородах различного строения ⁽⁵⁾, но совершенно отсутствуют в литературе данные по интенсивности полос валентного колебания C≡C связи в спектрах ацетиленовых углеводородов (алкинов). Между тем, такие данные представляют большой интерес.

Известно, что различные типы замещенных алкинов имеют характеристические частоты C≡C, отражающие положение тройной связи в молекуле углеводорода. Для алкинов-1 $\omega \sim 2120$ см⁻¹, для алкинов-2 $\omega \sim 2230$ и 2300 см⁻¹, для алкинов-3 $\omega \sim 2230$ и 2290 см⁻¹ (за исключением гексина-3, имеющего три полосы в этой области). Расщепление полосы C≡C связи в спектрах дизамещенных алкинов обязано, видимо, ферми-резонансу ⁽¹¹⁾ *.

В настоящей работе поставлен вопрос об экспериментальной проверке характеристичности интенсивности полос валентного колебания C≡C связи в углеводородах с различным положением тройной связи (1, 2 и 3 положение) и распределении интенсивности между компонентами резонансного расщепления.

Работа проводилась на стеклянном трехпризменном спектрографе с линейной дисперсией 0,017 мм/см⁻¹ в области 22938—20336 см⁻¹. Спектр возбуждался линией Hg 22938 см⁻¹, имеющей в применяемых нами лампах полуширину ~ 1 см⁻¹. Ширина щели спектрографа составляла: при измерениях дифференциальной интенсивности 6 см⁻¹, при измерениях интегральной интенсивности около 30 см⁻¹. Для выражения интенсивностей линий комбинационного рассеяния в единой объективной шкале использована методика внутреннего эталона ⁽⁶⁾. В качестве эталонов

* В недавно вышедшей работе ⁽¹²⁾ по расчету колебаний диметилацетилена частота 2235 см⁻¹ интерпретируется как основная C≡C связи, а вторая, 2313 см⁻¹ как составная. Последнее отнесение нам кажется мало обоснованным.

применялись: хлороформ (ω 366 и 669 см^{-1}), четыреххлористый углерод (ω 313 и 459 см^{-1}) и хлористый аллил (ω 1642 см^{-1}), у которых интенсивности указанных линий были определены по ω 801 см^{-1} циклогексана.

Дифференциальные интенсивности I_{ω} выражены в шкале, в которой дифференциальная интенсивность линии 801 см^{-1} циклогексана принята равной 250 единицам на моль и см^{-1} по спектру.

Интегральные интенсивности I_{ω}^0 выражены в шкале, в которой интегральная интенсивность ω 801 см^{-1} циклогексана принята равной 250 единицам на моль. Спектры с марками фотометрировались на регистрирующем микрофотометре.

Приводимые ниже экспериментальные данные представляют собой средние из нескольких (3—5) измерений на разных пластинках. Погрешность в измерении интенсивностей в наиболее неблагоприятных случаях не превышает $\pm 10\%$ *.

В табл. 1 приведены найденные значения дифференциальных и интегральных интенсивностей полос валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ связей в спектрах 9 изученных нами ацетиленовых углеводородов.

Таблица 1

Интенсивность полос валентного колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ связи в спектрах комбинационного рассеяния алкинов

Соединение	Схема строения	Частота $\text{C}\equiv\text{C}$ в см^{-1}	Дифф. интенс. на моль и см^{-1} I_{ω}^0	Интегр. интенс. на моль I_{ω}^0
Пентин-1	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \dots$	2118	248	421
Гексин-1	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \dots$	2117	254	400
Гептин-1	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \dots$	2118	227	455
Октин-1	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \dots$	2118	250	—
Гексин-2	$\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \dots$	2234	163	—
		2303	92	—
Гептин-2	$\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \dots$	2232	159	302
		2302	109	118
Октин-2	$\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \dots$	2232	155	—
		2304	95	—
		2229	100	—
Гексин-3	$\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C} \dots$	2248	80	—
		2300	69	—
		2232	185	311
Октин-3	$\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \dots$	2297	81	100
		—	—	—
В средн. на одну $\text{C}\equiv\text{C}$ связь		—	252 ± 8	421 ± 13

Рассмотрение экспериментальных данных, сведенных в табл. 1, приводит к следующим заключениям.

1. Для валентного колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ связи существуют характеристические частоты, отражающие различие в положении тройной связи, однако интенсивность полос $\text{C}\equiv\text{C}$ в спектрах комбинационного рассеяния (при расчете на одну связь и на моль) оказывается практически постоянной (характеристичной) независимо от положения $\text{C}\equiv\text{C}$ связи в углеводороде.

При резонансном расщеплении полосы $\text{C}\equiv\text{C}$ на две или три компоненты (например, гексин-3) происходит перераспределение интенсивно-

* Подробно аппаратура, методика работы и методика расчета интенсивностей описаны ранее (6, 7) в работах лаборатории молекулярной спектроскопии химического факультета МГУ.

сти между компонентами расщепления с сохранением постоянства суммы их интенсивностей и значения, характерного для нерасщепленной полосы $C \equiv C$ ($J_{\omega}^0 \sim 250$ ед. и $I_3^0 \approx 420$ ед. указанной шкалы).

Исходя из соотношения интенсивностей компонент расщепления, для невозмущенных частот получаем следующие значения: для алкинов-2 ~ 2260 cm^{-1} , для алкинов-3 ~ 2250 cm^{-1} .

В табл. 1 нет данных для ацетиленовых углеводородов с разветвленными цепями, а также для углеводородов, содержащих несколько изолированных $C \equiv C$ связей. Получение таких данных интересно и необходимо, хотя и для указанных случаев есть основания ожидать сохранения постоянства интенсивности полос $C \equiv C$ связи в расчете на одну связь и на моль и пропорциональное увеличение интенсивностей полос при наличии нескольких изолированных $C \equiv C$ связей.

2. Сопоставление значений интегральных и дифференциальных интенсивностей, выраженных в единицах указанной шкалы, позволяет приближенно определить полуширину полосы $C \equiv C$ при знании полуширины «эталонной» линии ω 801 cm^{-1} циклогексана (она равна 1,9 cm^{-1} по данным (8)). Определенная таким способом полуширина полосы $C \equiv C$ оказывается для всех алкинов-1 постоянной и равной ~ 3 cm^{-1} . У дизамещенных алкинов (при расщеплении) первая и более интенсивная полоса имеет большую полуширину $\sim 3-4$ cm^{-1} , а вторая ~ 2 cm^{-1} .

3. Интересно сопоставить интенсивность полосы $C \equiv C$ связи с интенсивностями полос валентных колебаний других кратных связей в спектрах комбинационного рассеяния.

Интегральные интенсивности на одну связь и моль (в единицах применяемой нами шкалы) имеют следующие значения:

$$I_{C=C}^0 = 130 \text{ (5)}; \quad I_{C=O}^0 = 70 \text{ (10)}; \quad I_{C=C}^0 = 420; \quad I_{C=N}^0 = 110 \text{ (9)}.$$

Это сопоставление показывает, что интенсивность линий комбинационного рассеяния возрастает с увеличением кратности связи; при равной кратности она больше у связей с одинаковыми атомами; в соответствии с указаниями теории (4) ход интенсивностей полос соответствует ходу (симбатен) поляризуемостей рассматриваемых связей.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные по характеристичности интенсивности полос $C \equiv C$ связей с спектрах комбинационного рассеяния подтверждают правильность, в качестве нулевого приближения теории, допущения о постоянстве механических и электрооптических параметров характеристического колебания (1, 2). Результаты работы могут быть использованы для количественного молекулярного анализа и структурного анализа при помощи спектров комбинационного рассеяния.

Авторы благодарят проф. Р. Я. Левину и Е. А. Викторovu за предоставление чистых углеводородов и отмечают постоянное внимание и интерес к данной работе, проявленные покойным проф. А. В. Фростом.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
4 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Шорыгин, ЖФХ, 15, 1075 (1941). ² М. В. Волькенштейн, М. А. Ельшневич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 2, 1949. ³ М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, 1951. ⁴ П. П. Шорыгин, Усп. хим., 19, № 4, 419 (1950). ⁵ П. А. Акишин, В. М. Татевский, ДАН, 76, № 4, 527 (1951); Вестн. МГУ, 2, 103 (1951). ⁶ М. Д. Тиличев, П. А. Акишин, Е. Г. Трещова, В. М. Татевский, Зав. лаб., 9, 1080 (1948). ⁷ Е. Г. Трещова, В. М. Татевский, Вестн. МГУ, № 11, 149 (1948). ⁸ Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 411 (1950). ⁹ П. П. Шорыгин, ЖФХ, 21, 1125 (1947). ¹⁰ М. В. Волькенштейн, ЖФХ, 17, 62 (1943). ¹¹ В. L. Crawford, J. Chem. Phys., 7, 555 (1939); 8, 526 (1940). ¹² П. Г. Маслов, ЖЭТФ, 22, 716 (1952).