

М. М. СУЩИНСКИЙ и В. И. ТЮЛИН

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 13 I 1954)

Как известно, двойной связи $C=C$ соответствует в спектрах комбинационного рассеяния линия с частотой около 1640 см^{-1} , параметры которой обладают резко выраженной характеристичностью ($1-4$). Если в молекуле рассеивающего вещества имеются две двойные связи $C=C$, разделенные несколькими простыми связями, то частота соответствующей линии сохраняется, а интенсивность увеличивается примерно в два раза ($3, 5, 6$), т. е. в этом случае имеет место аддитивность интенсивностей. Новые интересные явления наступают, когда две двойные связи $C=C$ сопряжены, т. е. в молекулу входит характеристический структурный элемент вида $C=C-C=C$. При этом связи сильно взаимодействуют и свойства всей молекулы резко изменяются. Этот «эффект сопряжения» проявляется в спектрах комбинационного рассеяния в том, что частота линии, соответствующей двойной связи $C=C$, несколько снижается, а интенсивность ее резко возрастает ($5-8$). Значительное увеличение интенсивности наблюдается не только при сопряжении связей $C=C$ между собой, но и при сопряжении их с кратными связями другого типа ($C=O$, $C\equiv N$ и т. п.), а также при «сопряжении» кратных связей с ароматическими кольцами или подобных колец между собой ($8-10$).

Теория колебательных спектров приводит к выводу, что сопряжение кратных связей должно проявиться и на величине степени деполаризации линий комбинационного рассеяния, а именно, для линий, соответствующих колебаниям кратных связей, при наличии сопряжения степень деполаризации должна быть значительно больше, чем для аналогичных линий в том случае, когда сопряжения нет (11). Имеющиеся в литературе экспериментальные данные в общем подтверждают этот вывод. Однако в большинстве случаев влияние сопряжения на величину степени деполаризации изучалось на примере довольно сложных соединений, содержащих кратные связи разного типа и ароматические кольца ($12, 15$). Поэтому результаты исследований не всегда удается однозначно интерпретировать.

Для наиболее простого случая — сопряжения кратных связей типа $C=C$ в алкадиенах — систематические измерения степени деполаризации не производились. Отдельные данные, имеющиеся в работах ($14, 15$), не позволяют сделать однозначный вывод о возрастании степени деполаризации при сопряжении связей. Поэтому мы поставили своей задачей произвести измерения степени деполаризации характеристических линий структурного элемента $C=C-C=C$ в ряде алкадиенов.

Для измерения степени деполаризации линий в настоящей работе применялась обычная фотографическая методика с одновременным нанесением на фотопластинку обеих взаимно-перпендикулярно поляризованных компонент комбинационных линий. Мы не стремились полностью

исключить влияние на измеряемые значения ρ ошибки, связанной с расходимостью лучей, падающих на сосуд с рассеивающим веществом (апертура лучей в горизонтальной плоскости составляла 45°). Поэтому для получения из наблюдаемых значений степени деполаризации $\rho_{\text{набл}}$

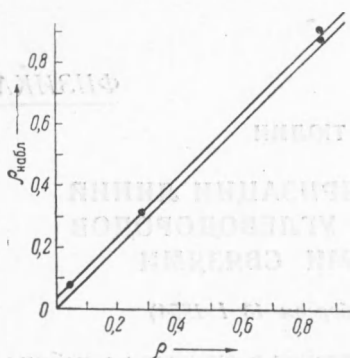


Рис. 1

истинных значений ρ установка была прокалибрована по нескольким хорошо изученным линиям. Данные для линий, использованных нами при калибровке, приведены в табл. 1. На рис. 1 представлен градуировочный график, в соответствии с которым в наблюдаемые значения $\rho_{\text{набл}}$ вводилась необходимая поправка.

При помощи указанной методики были измерены степени деполаризации линий комбинационного рассеяния четырех алкадиенов с сопряженными кратными связями и циклогексадиена-1,3. Результаты измерений представлены в табл. 2. Данные для интегральных интенсивностей линий I_∞ получены фотоэлектрическим методом

описанным в работе (17). Интенсивности выражены в шкале, в которой интегральная интенсивность линии бензола $\Delta\nu = 992 \text{ см}^{-1}$ составляет 2300 (по поводу нормировки интенсивностей см (17)). В тех случаях, когда линия расщеплена на две компоненты, приводимые в табл. 2 данные соответствуют суммарной интенсивности обеих компонент, так как измерения производились с широкой выходной щелью фотоэлектрического спектрофотометра. В связи с тем, что приводимые данные относятся к единице объема рассеивающего вещества, для сопоставления данных по интенсивностям, относящихся к разным веществам, необходимо умножить их на величину M/d , где M — молекулярный вес, d — плотность вещества.


Таблица 1

Вещество	$\Delta\nu$	ρ	$\rho_{\text{набл}}$
CCl_4	217	0,84	$0,91 \pm 0,04$
CCl_4	313	0,84	$0,89 \pm 0,03$
CCl_4	459	0,04	$0,07 \pm 0,013$
Нитробензол . . .	1345	0,29*	$0,33 \pm 0,02$

* По данным (16).

Пересчитанные этим путем интенсивности $I_{\text{пр}}$ также приведены в табл. 2. Наряду с данными для алкадиенов, в табл. 2 приводятся данные для колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ в некоторых алкенах (степени деполаризации — по данным (14), интенсивности — по данным наших измерений).

Из данных, приводимых в табл. 2, следует, что степень деполаризации линий, характеристичных для сопряженных двойных связей, во всех алкадиенах в пределах ошибок опыта одинакова и составляет $0,33-0,35$. Для циклогексадиена-1,3 степень деполаризации оказалась значительно меньше, чем в алкадиенах, что свидетельствует о заметном влиянии на этот параметр кольцевого строения молекулы. Интересно отметить, что две линии в области 1600 см^{-1} , наблюдаемые при сопряжении связей $\text{C}=\text{C}$, обладают очень близкими значениями степени деполаризации. В работе (6) высказан ряд предположений относительно причин, вызывающих расщепление указанных линий, в частности приводится предположение о механическом взаимодействии связей $\text{C}=\text{C}$ в структурном элементе $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$. В результате подобного взаимодействия должны были бы возникнуть симметричная (поляризованная) и антисимметричная (деполяризованная) линии. Близкое значение степени деполаризации этих линий не согласуется с предположением о расщеплении из-за механического взаимодействия.

Вещество	Структурная формула	$\Delta\nu$	ρ	I_{∞}	$I_{\text{пр}} \cdot 10^{-3}$
Гексадиен-2,4	$\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$	1657 1668	0,34 0,35	} 6300	7200
2-Метилпентадиен-2,4*	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \end{array}$	1623 1654	— 0,33		
Гептадиен-2,4 *	$\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$	1654 1663	0,34	} 5800	7600
2,4-Диметилпентадиен-1,3 *	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C} \end{array}$	1630 1654	0,29 0,35		
Циклогексадиен-1,3		1578	0,15	2800	2700
Пентен-1	$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	1642	0,11**	340	370
Гексен-1	$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	1642	0,13**	320	400
Гептен-1	$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	1642	—	310	420
Октен-1	$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	1642	0,1**	280	470

* Препараты трех алкадиенов, отмеченные звездочкой, были предоставлены нам проф. В. М. Татевским и проф. Р. Я. Левиной, которым мы пользуемся случаем выразить здесь нашу искреннюю благодарность.

** По данным (14).

На основании данных, приводимых в табл. 2, можно сделать заключение о характеристичности параметров линий, принадлежащих структурному элементу $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ в различных алкадиенах. Наиболее чувствительными к изменению строения молекулы оказались интенсивности: при появлении в молекуле разветвлений интенсивности заметно понижаются. Одновременно немного понижаются значения частот. Приводимые в табл. 2 данные для интенсивностей несколько неоднозначны, так как не исключено, что компоненты линии в области $1630-1650 \text{ см}^{-1}$ принадлежат различным пространственным изомерам и поэтому интенсивности их (при переходе к чистым изомерам) могут, вообще говоря, отличаться. Однако нет оснований предполагать, что интенсивности соответствующих линий в разных изомерах будут существенно различны. Поэтому можно попытаться сравнить структурный элемент вида $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ со связью $\text{C}=\text{C}$ в алкенах.

Одновременный учет изменения интенсивности и степени деполяризации при сравнении указанных выше двух характеристических элементов позволяет сделать выводы об изменении тензора производной поляризуемости. Действительно, интенсивность и степень деполяризации выражаются через след тензора $b = a_1 + a_2 + a_3$ и его анизотропию

$$g = \frac{1}{2} [(a_1 - a_2)^2 + (a_2 - a_3)^2 + (a_3 - a_1)^2]^{1/2}$$

следующим образом:

$$I = \text{const} (5b^2 + 13g^2), \quad \rho = \frac{6g^2}{5b^2 + 7g^2}. \quad (1)$$

Пользуясь уравнениями (1), можно выразить след и анизотропию тензора производной поляризуемости через I и ρ и, пользуясь экспе-

риментальными значениями этих величин, найти, как меняются анизотропия и след тензора при переходе от одного характеристического элемента к другому. В интересующем нас случае, обозначая I_1, ρ_1, b_1, g_1 и I_2, ρ_2, b_2, g_2 величины, относящиеся, соответственно, к элементам $C=C$ и $C=C-C=C$, после простых преобразований получаем следующие формулы:

$$k_1^2 = \frac{g_2^2}{g_1^2} = \frac{I_2 \rho_2 (1 + \rho_1)}{I_1 \rho_1 (1 + \rho_2)}; \quad k_2^2 = \frac{b_2^2}{b_1^2} = \frac{I_2 (1 + \rho_1) (6 - 7\rho_2)}{I_1 (1 + \rho_2) (6 - 7\rho_1)}. \quad (2)$$

Подставляя в формулы (2) $\rho_1 = 0,1$; $\rho_2 = 0,35$, $I_2/I_1 \approx 10$, что соответствует переходу от алкенов к алкадиенам с сопряженными связями, получим $k_1 = 5,3$; $k_2 = 2,3$. Таким образом, в этом случае анизотропия тензора производной поляризуемости резко увеличивается, тогда как след увеличивается немного более чем в 2 раза, т. е. в первом приближении аддитивно складывается из следов тензоров двух изолированных связей $C=C$. Наиболее сильно (примерно в 1,5 раза) след тензора производной поляризуемости отклоняется от аддитивного значения для алкадиенов, не имеющих разветвлений.

Формулы (2) упрощаются, если сравниваемые тензоры поляризуемости имеют аксиальную симметрию, т. е. $(a_2)_1 = (a_3)_1$, $(a_2)_2 = (a_3)_2$. При этом можно найти «коэффициенты удлинения» осей тензора при переходе от одного характеристического элемента к другому:

$$\frac{(a_1)_2}{(a_1)_1} = \frac{1}{3} \left(2k_1 + k_2 + \frac{2(k_2 - k_1)}{u} \right); \quad \frac{(a_2)_2}{(a_2)_1} = \frac{1}{3} [2k_2 + k_1 + (k_2 - k_1)u], \quad (3)$$

где $u = \left(2 + \sqrt{\frac{6-7\rho_1}{5\rho_1}} \right) / \left(\sqrt{\frac{6-7\rho_1}{5\rho_1}} - 1 \right)$. Таким образом, при аксиальной симметрии тензоров можно найти по экспериментальным значениям I и ρ , как меняются элементы тензоров. В случае перехода от алкенов к алкадиенам с сопряженными связями при использованных выше значениях ρ_1, ρ_2 и I_2/I_1 находим

$$(a_1)_2/(a_1)_1 = 3,5; \quad (a_2)_2/(a_2)_1 = 0,9,$$

т. е. эллипсоид производной поляризуемости для элемента $C=C-C=C$ сильно вытянут по сравнению с эллипсоидом для связи $C=C$. Аналогичный вывод был сделан в работе (13) (эта работа нам стала известна после того, как настоящая работа уже была закончена).

Приносим глубокую благодарность акад. Г. С. Ландсбергу и проф. П. А. Бажулину за внимание к этой работе и ценные указания.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
31 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физ., **11**, 456 (1947).
- ² Е. Г. Трещова, П. А. Акишин, В. М. Татевский, Журн. анал. хим., **3**, 75 (1948).
- ³ П. А. Акишин, В. М. Татевский, ДАН, **76**, 527 (1951).
- ⁴ М. М. Сушинский, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 608 (1953).
- ⁵ В. М. Татевский, Е. Г. Трещова и др., ЖФХ, **23**, 657 (1949).
- ⁶ Е. Г. Трещова, В. М. Татевский и др., ЖФХ, **27**, 330 (1953).
- ⁷ П. А. Бажулин, Выступление на III Всесоюз. совещ. по спектроскопии, 1941 (цит. по (11), стр. 209).
- ⁸ П. П. Шорыгин, Диссертация, Физ.-хим. инст. им. Л. Я. Карпова, М., 1949.
- ⁹ А. Х. Халилов, П. П. Шорыгин, ДАН, **78**, 87 (1951); **78**, 1177 (1951).
- ¹⁰ А. Х. Халилов, П. П. Шорыгин, ЖФХ, **27**, 330 (1953).
- ¹¹ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, **2**, 1949.
- ¹² Я. С. Бобович, М. В. Волькенштейн, ДАН, **71**, 1045 (1950).
- ¹³ П. П. Шорыгин, ДАН, **78**, 469 (1951).
- ¹⁴ M. R. Fenske, D. H. Rank et al., Anal. Chem., **19**, 700 (1949); **22**, 1074 (1950).
- ¹⁵ Catalogue of Selected Raman Spectral Data, Washington, 1949.
- ¹⁶ Я. С. Бобович, М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 553 (1948).
- ¹⁷ М. М. Сушинский, ЖЭТФ, **20**, 304 (1950); **22**, 765 (1952).
- ¹⁸ Т. В. Яковлева, Автореферат диссерт., Инст. высокомолекулярных соединений АН СССР, 1953.