

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ХРОНИКА****КОНФЕРЕНЦИЯ ПО МОЛЕКУЛЯРНОМУ
СПЕКТРАЛЬНОМУ АНАЛИЗУ**

24—27 октября 1949 г. в Ленинградском государственном ордена Ленина университете имени А. А. Жданова состоялась городская конференция по молекулярному спектральному анализу. Более 300 специалистов-физиков, химиков, биологов, медиков и студентов, интересующихся вопросами молекулярного анализа, заполнили большую физическую аудиторию Физического института Ленинградского университета.

Организацию конференции по молекулярному спектральному анализу следует признать в высшей степени своевременной. В то время как эмиссионный (по существу — атомный) анализ уже приобрёл широкую популярность и нашёл себе многочисленные применения в промышленности и металлургии, возможности молекулярного спектрального анализа использованы далеко не в той же мере. А между тем эти возможности необычайно глубоки и разнообразны. Молекулярный спектральный анализ во многих случаях позволяет производить в кратчайшие промежутки времени качественный и количественный анализ сложнейших веществ, используя для этого ничтожные количества вещества, которое к тому же после анализа остаётся совершенно неизменённым. Целью конференции являлось объединение работников промышленных предприятий, научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений. Работники производства должны были увидеть, какими мощными средствами исследования может вооружить их молекулярная спектроскопия, а работники науки в этой совместной работе должны были ясно почувствовать запросы и требования практики. О содружестве науки и техники, о дальнейшем техническом прогрессе, о путях смелого новаторства и творческих революционных дерзаний работников промышленности и науки, о целях и задачах конференции говорил, открывая конференцию, директор НИФИ ЛГУ член-корреспондент АН СССР проф. С. Э. Фриш.

Особенностям и возможностям современного молекулярного спектрального анализа был посвящён вводный доклад проф. В. М. Чулановского (ЛГУ). Докладчик прежде всего подчеркнул большую избирательность и чувствительность методов молекулярного спектрального анализа. Особенно разнообразны применения абсорбционных методов анализа в инфракрасной области спектра. Благодаря тому, что различные группы атомов в молекулах дают в инфракрасном спектре характерные полосы поглощения, круг веществ, доступных анализу, не только качественному, но и количественному, чрезвычайно широк.

Важным преимуществом инфракрасного анализа является то, что в этом случае на молекулу воздействуют небольшие кванты, не вызывающие в ней фотохимических изменений.

Поглощение в видимой и ультрафиолетовой областях, связанное с изменением состояния электронной оболочки молекулы, может быть использовано при решении более узкого круга задач; соединения с кратными связями, особенно вещества с конъюгированными связями, поли- и гетероциклические соединения, сложные молекулы типа красителей, порфиринов и т. д. обычно дают чрезвычайно характерные спектры поглощения в этой области. Возможности анализа по ультрафиолетовым спектрам поглощения несколько расширяются, когда соответствующей химической обработкой вещества разделённые двойные связи переводятся в сопряжённое положение.

К разряду эмиссионных методов молекулярного спектрального анализа можно отнести метод комбинационного рассеяния и метод флуоресцентного спектрального анализа. Первый из них обладает большой избирательностью, второй — высокой абсолютной чувствительностью.

Однако самым эффективным остаётся всё же инфракрасный анализ, и нужно приложить все усилия, чтобы научным и производственным лабораториям была предоставлена аппаратура, нужная для внедрения этой методики.

Колебательным спектрам сложных молекул были посвящены доклады Б. И. Степанова и М. В. Волькенштейна. В первом докладе была ярко подчеркнута роль теории в развитии молекулярного спектрального анализа. В свою очередь изучение зависимости колебательного спектра молекулы от её структуры может дать много для развития теоретических представлений. Особенно ценные результаты можно получить из сопоставления инфракрасного спектра молекулы и её спектра комбинационного рассеяния. Иногда один только подсчёт числа частот, наблюдающихся в спектре, даёт уже достаточное представление о конфигурации молекулы: так, например, молекула CO_2 даёт две полосы в инфракрасном спектре и одну полосу в спектре комбинационного рассеяния, что указывает на линейность молекулы. В случае воды наличие трёх полос говорит о её треугольной конфигурации; четыре полосы в случае молекулы аммиака говорят о том, что она является пирамидой и т. д. Анализ колебательных спектров даёт также ценные сведения о поворотной изомерии.

Характеристические частоты отдельных связей, групп связей и целых комплексов являются важнейшим аналитическим признаком. В настоящее время для структурного анализа наиболее существенно изучить отклонения от характеристичности, так как это даёт сведения о наличии тех или иных групп в молекуле, даёт возможность определять тонкие детали в её структуре.

Доклад М. В. Волькенштейна, являясь непосредственным продолжением предыдущего доклада, был посвящён значению интенсивностей и поляризации колебательных спектров для структурного анализа молекулы.

Докладчик придаёт особенно большое значение интенсивностям и считает, что мы вступаем в «эпоху интенсивностей». Основой для использования интенсивностей и поляризаций в аналитических целях является теория, разработанная докладчиком совместно с М. А. Ельшиным.

Особенно важную роль играют характеристические интенсивности. Изучение аномальных интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния соединений с сопряжёнными связями, с ароматическими кольцами и т. д. представляет также большой интерес, так как позволяет подойти к разрешению многих трудных проблем органической химии.

Интенсивности в колебательных спектрах ярко выражают полярные свойства химических связей, что также имеет существенное значение для молекулярного спектрального анализа.

Ряд дальнейших докладов был иллюстрацией того, как исследование инфракрасных спектров поглощения может привести к практически важным результатам. При изучении строения таких сложных веществ, как целлюлоза, исследовании процессов перехода из стеклообразного в эластическое состояние в случае полимеров, процессов адсорбции и т. д. особенно интересны изменения инфракрасного спектра в области частот, соответствующих «свободным» и «связанным» гидроксилам. В работе В. В. Никитина (Институт высокомолекулярных соединений АН СССР) исследование спектров поглощения природных и мерсеризованных волокон в области $1\text{--}2,5\text{ }\mu$ показало, что междумолекулярное взаимодействие в них осуществляется посредством сил водородной связи. Исследование нитрованных волокнистых образцов показало, что по интенсивности полосы свободных гидроксильных групп можно судить о степени нитрации целлюлозы. Расшифровка спектров поглощения целлюлозы и её производных в области $1\text{--}9\text{ }\mu$ позволила установить характеристические частоты колебаний групп O—H , C—H , C—O , CH_3 и NO_2 , зная которые можно было анализировать неизвестные целлюлозные материалы и следить за теми изменениями, которые имеют место при их химических превращениях. Применение метода инфракрасных спектров поглощения к изучению растворов неполностью замещённых эфиров целлюлозы позволило решить вопрос о характере взаимодействия между частицами растворяемого вещества и растворителя.

В работе С. Н. Журкова и Б. Я. Левина (Ленинградский физико-технический институт АН СССР) исследование спектров поглощения переохлаждающихся веществ в области $1,5\text{ }\mu$ при разных температурах было предпринято с целью выяснения механизма превращения в стеклообразное состояние. Интенсивность полосы, соответствующей свободным гидроксилам (вблизи $1,44\text{ }\mu$), с понижением температуры уменьшалась, а поглощение связанных OH групп ($\sim 1,55\text{ }\mu$) возрастало. Проведённое исследование привело к выводу, что между молекулами стеклообразующего вещества возникают водородные связи.

В работе Е. Ф. Гросса и Я. И. Рыскина процессы перехода поливинилового спирта из стеклообразного в эластическое состояние исследовались в области около $3\text{ }\mu$. Изменения в положении и интенсивности полос OH и CH показали, что при размягчении полимера разрываются водородные связи.

Поглощение в области $7,3\text{ }\mu$, как известно, обусловливается группами CN_2 , причём интенсивность этой полосы пропорциональна количеству групп CN_2 . Зная молекулярный вес и определя спектроскопически количество групп CN_2 , можно судить о степени разветвлённости парафиновых углеводородов. Исследования подобного рода чрезвычайно ценны для изучения состава нефти, битумов, церезинов. Этим вопросам и был посвящён доклад З. Е. Глебовской и А. А. Захарова (ВНИГРИ). Докладчики пользовались установкой, собранной ими самими, причём было применено оптическое усиление, усовершенствованное А. А. Захаровым, разработавшим схему включения гальванометра с отрицательной обратной связью, устраняющей механические помехи.

Исследования спектров поглощения в близкой инфракрасной области или в области обертонов ($0,7\text{--}2\text{ }\mu$) во многих случаях могут оказаться чрезвычайно полезными. Применяемая в этой области методика более проста (возможность использования стеклянной оптики, фотоспротивлений или фотоэлементов, работа в более толстых слоях и т. д.) и наложение полос здесь меньше, чем в области основных частот.

Разработанный и построенный в лаборатории акад. А. Н. Теренина регистрирующий стеклянный монохроматор большой дисперсии позволяет быстро получить спектрограммы исследуемых веществ в этой области. Этот прибор должен был бы найти себе широкое применение в наших научно-исследовательских и заводских лабораториях для экспрессного качественного анализа органических соединений. В докладе Н. Г. Ярославского на настоящей конференции сообщалось о применении этой методики к исследованию адсорбции различных молекул пористыми средами. Проведённое исследование позволило непосредственно установить наличие активных гидроксильных групп в структуре поверхности стекла и обнаружить существование трёх состояний воды в микропористом стекле: ассоциированное, адсорбированное и валентно-связанное состояния, которым соответствуют отдельные полосы поглощения в спектре: 1,4 μ , 1,40 μ и 1,365 μ . Спектральное исследование адсорбции различных молекул (анилин, пиридин, фенол, бензол, толуол) позволило сделать определённые предположения относительно механизма взаимодействия этих молекул с поверхностью микропористого стекла при адсорбции. С помощью того же прибора Н. Г. Ярославским и А. Н. Александровым исследовались спектры поглощения акридина и нескольких его производных. Особенное внимание было направлено на выяснение строения 9-аминоакридина, так как некоторые его производные проявляют повышенную биологическую активность (бактерицидные свойства). Спектральные исследования показали, что группы NH_2 и NH в изолированных молекулах по-разному проявляют себя в инфракрасном спектре. Изучая инфракрасные спектры 9-аминоакридина, авторы пришли к выводу, что он имеет не обычное аминное строение, а таутомерное строение акридон-амина, которое, как полагают, является ответственным за повышенную биологическую активность этого соединения.

Спектрам поглощения жирных кислот и их эфиров в инфракрасной области был посвящён доклад М. Г. Батищевой и А. Н. Мироновой (ЛГУ, ВНИХЖ).

Эта работа была предпринята с целью выяснения возможности качественного и количественного анализа смесей высокомолекулярных жирных кислот в области валентных колебаний групп CH и OH (2—4 μ). Были получены спектры целого ряда жирных кислот, их эфиров, спиртов и т. д. Найдено, что интенсивность полосы поглощения вблизи 3000 см^{-1} (группа CH_2 при ненасыщенном углеродном атоме) зависит от числа двойных связей. Эта полоса может быть использована для количественного анализа непредельной компоненты в смеси с предельными, а также для определения общей непредельности любой сложной смеси.

Подобные же методы были применены к исследованиям процессов гидрогенизации и окисления жиров и масел. Таким образом названная работа приводит к быстрым и надёжным методам контроля производственных процессов.

Не менее важные для практики результаты даёт метод комбинационного рассеяния. В докладе Я. Э. Шуляковского (НИИ Химгаз) был дан отчёт о разнообразных применениях метода комбинационного рассеяния к анализу нефтепродуктов. Этот метод является весьма действенным средством решения задач качественного, количественного и структурного анализа углеводородов и их смесей.

Особенное внимание было уделено мало изученному классу непредельных соединений, типа 2, 2, 3-триметилпентена. Применяя характеристические признаки разветвлённых углеводородов, установленные Б. И. Степановым, удалось расшифровать состав сложных технических продуктов. При помощи метода комбинационного рассеяния

удалось объяснить высокие значения физико-химических постоянных некоторых фракций наличием в них нафтеннов, а также решить и некоторые другие практические вопросы.

В докладе Е. Ф. Гросса, К. В. Нельсона и Я. М. Слободина (Л. Физ. тех. Ин-т) было сообщено о результатах работы, принятой для выяснения механизма процесса полимеризации изобутилена. С этой целью был применён метод комбинационного рассеяния, с помощью которого сделан анализ предполагавшихся из химических данных структур изомеров полиизобутилена.

Метод комбинационного рассеяния даёт также весьма ценные результаты при исследовании строения сложных органических веществ. Этому вопросу был посвящён доклад Г. В. Пигулевского (ЛГУ) «Сравнение природных жирных кислот и кислот, полученных в лабораторных условиях». Докладчик привёл ряд примеров успешного изучения с помощью этого метода некоторых эфирных масел и жирных кислот. Этот метод позволяет также разобраться в механизме химических реакций, облегчая тем самым работу химика.

О возможностях анализа жидких многокомпонентных смесей с помощью дифференциального абсорбциометра с фильтрами было доложено М. В. Чулановским. В докладе была проанализирована возможность применения интегральных коэффициентов поглощения, с помощью которых нахождение искомых концентраций сводится к решению системы линейных уравнений такого же типа, как в случае монохроматических пучков. Была предложена удобная схема дифференциального абсорбциометра, по всей видимости во многих случаях могущая применяться для решения ряда практических задач.

К. С. Попов, Л. А. Грауэрман и Л. Г. Каранцевич (ВНИИЖ) показали, насколько эффективны могут быть методы молекулярной спектроскопии в химии жиров. Несмотря на трудности применения ультрафиолетовой спектроскопии к веществам, поглощающим в далёком ультрафиолете, как, например, к жирам, являющимся триглицеридами жирных кислот, в этих исследованиях удалось решить целый ряд практически важных вопросов. С помощью щелочной изомеризации жирных кислот оказалось возможным переводить изолированные двойные связи в сопряжённое положение, что позволило получить характерные спектры для ряда жирных кислот, лежащих в доступной области ультрафиолета. Эта методика была применена к определению линолевой кислоты в растительных маслах, β -элеостеариновой кислоты в тунговом масле и т. д.

Ультрафиолетовая абсорбционная спектрофотометрия успешно применяется также к решению многих проблем фармацевтической химии. Так, например, в докладе М. Н. Фишера и М. К. Быняевой был представлен опыт спектрографической характеристики отечественных препаратов пенициллина. Спектрографический метод представил большие возможности в деле осуществления быстрого и точного текущего контроля при производстве лечебных препаратов пенициллина.

В докладе О. Н. Сеткиной (Технологический ин-т) были сообщены разнообразные примеры применения абсорбционной фотографической спектрофотометрии к анализу сложных органических веществ, к определению структуры сложных молекул, для наблюдения химических реакций и контроля кинетики производственных процессов.

Два последние заседания были посвящены применениям молекулярного спектрального анализа в биологии и медицине.

В своём докладе об ультрафиолетовой микроскопии Е. М. Брумберг показал преимущества этого нового метода. Сконструированный им светосильный ультрафиолетовый микроскоп с зеркальным ахроматическим объективом позволил получать микрофотограммы в ультра-

фиолетовом свете. Многие биологические объекты, совершенно бесцветные в видимом свете, обладают весьма интенсивными полосами поглощения в ультрафиолете, так, что на микроснимках, полученных в ультрафиолетовых лучах, часто обнаруживается резкий контраст. Варьируя область спектра, используемую для съёмки, можно выявлять то одни, то другие детали объекта. Особенно остроумен метод «трёхцветной фотографии» в ультрафиолете, изобретённый Е. М. Брумбергом, а в настоящее время называемый методом цветовой трансформации. Суть его заключается в следующем: объект снимается в трёх областях ультрафиолета (например, 400, 300 и 250 $m\mu$); получаются три снимка: на первом наиболее контрастно выступают объекты, полосы поглощения которых лежат вблизи 400 $m\mu$, на втором — те, которые поглощают сильнее всего вторую область, и т. д. Затем все три снимка накрываются тремя разными светофильтрами (например, зелёным, красным, синим) и с помощью трёхцветного проектора все эти три цветных изображения проектируются на экран. В результате мы получаем цветное изображение, на котором все детали, имеющие разные спектры поглощения в ультрафиолете, будут казаться окрашенными в разные цвета. Аудитории было продемонстрировано много снимков, показывающих применимость этого наглядного метода в биологии, металлографии, минералогии, гистохимии. Был разработан так же специальный флуоресцирующий экран, отвечающий на разные области ультрафиолета разным цветом флуоресценции. С помощью этого экрана микроскопическое изображение можно рассматривать непосредственно или фотографировать на обычной цветной плёнке.

Метод цветовой трансформации требует применения фильтров для выделения тех или иных областей ультрафиолета. Брумбергом были предложены новые типы фильтров, дающие эту возможность.

Ультрафиолетовый микроскоп Брумберга со спектрографической насадкой позволяет изучать спектры поглощения микрообъектов и поэтому должен получить широкое распространение в гистохимии. Особенно ценно то, что этот метод даёт возможность изучать живые клетки, так как никакой фиксации препарата здесь не требуется.

В выступлениях было высказано единодушное мнение о чрезвычайной ценности и мощи методов ультрафиолетовой микроскопии и о насущной необходимости как можно более широкого распространения ультрафиолетовых микроскопов.

В докладе проф. Л. Ф. Ларионова (Рентгенологический, радиологический и раковый институт Министерства здравоохранения СССР) было показано, насколько ценно применение новейших физических методов к решению животрепещущих вопросов медицины и биологии, например, к решению проблемы злокачественных опухолей.

Пользуясь, например, сильной флуоресценцией канцерогенных веществ типа дибензантрацена или бензпирена можно вводить их животному и изучать пути и сроки их выведения или наблюдать продукты его превращения. Из приведённых в докладе примеров отчётливо была видна необычайная чувствительность флуоресцентной методики.

С помощью ультрафиолетовой спектроскопии изучались ядерные белки-нуклеопротейды в нормальных и опухолевых клетках. С помощью микроскопа Е. М. Брумберга был изучен вопрос о распределении нуклеопротейдов в ядре живой клетки. Сравнивалось также поглощение ядер нормальных и опухолевых клеток. Оказалось, что наиболее богаты нуклеопротейдами клетки периферических слоёв растущей опухоли. Было найдено, что под действием β - и γ -лучей поглощение ядер опухолевых клеток усиливается; максимум поглощения выделенных из них нуклеопротейдов «двигается» с 254 $m\mu$ и появляется спектр свободного белка с максимумом у 280 $m\mu$. Особенно чувствительными к воздействию

β - и γ -лучей оказались клетки периферических частей растущей опухоли. Докладчик высказал предположение о том, что в этом случае получается расщепление нуклеопротеида. Спектрофотометрически было показано, что некоторые лечебные препараты вызывают в клетках изменения, подобные тем, которые наблюдались при действии γ -лучей.

Более подробно о ядерных белках говорилось в докладе С. Е. Маноилова. Нуклеопротеиды выделялись из опухолевых и нормальных тканей и фотографировался их спектр поглощения. Максимум поглощения истинного нуклеопротеида лежит в области 2540 Å, а не в области 2600 Å, характерной для свободной нуклеиновой кислоты. Этот сдвиг дал право автору доклада высказать предположение о том, что в нуклеопротеиде нуклеиновая кислота крепко связана с белком. В дальнейшем удалось осуществить ферментативный синтез соединений аминокислот с нуклеиновыми кислотами, т. е. получить синтетический нуклеопротеид, что и было подтверждено спектроскопически.

Доклад А. А. Ферхмин явился прекрасной иллюстрацией применимости метода микроскопической ультрафиолетовой спектрофотометрии в гистохимии.

На заключительном заседании был заслушан доклад М. В. Савостьяновой о некоторых методических вопросах молекулярного спектрального анализа. В докладе были выпукло очерчены важные источники систематических погрешностей спектрофотометрической методики и указаны пути к их устранению.

Доклад инженера С. А. Хршановского был посвящён обзору отечественной аппаратуры для молекулярной спектроскопии. Докладчик ознакомил аудиторию с целым рядом новейших моделей спектральных приборов, позволяющих проводить разнообразные исследования в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Были продемонстрированы также различные вспомогательные устройства для тех же целей. Во всё время конференции функционировала также выставка спектральной аппаратуры, наглядно иллюстрирующая доклад С. А. Хршановского целым рядом новейших моделей отечественных приборов.

Конференция показала, насколько богаты и широки возможности молекулярного спектрального анализа. Высокополимеры, различные нефтепродукты, целлюлоза и пенициллин, жидкие топлива и стекла, жирные кислоты и клетки злокачественных опухолей—вот разнообразные примеры применения молекулярного анализа. Из этого перечня уже видно, что разработка методов молекулярной спектроскопии и внедрение их в практику заводских и научных лабораторий представляет собой важнейшую задачу.

А. Ильина