

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
К ИССЛЕДОВАНИЮ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА****М. М. Сущинский и П. А. Бажулин****1. ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время комбинационное рассеяние света широко применяется для изучения состава и строения вещества. На основе метода комбинационного рассеяния возможен качественный и количественный анализ сложных органических смесей, определение состава которых другими методами весьма затруднительно, а в ряде случаев даже невозможно. Молекулярный анализ по спектрам комбинационного рассеяния стал распространенным методом исследования и уже нашел применение при решении ряда практически важных задач.

Не менее важны применения комбинационного рассеяния света для изучения структуры молекул и определения характеризующих их параметров. Данные, доставляемые спектрами комбинационного рассеяния (и инфракрасными спектрами), позволяют определить частоты внутримолекулярных колебаний и силы, действующие между атомами в молекулах, а также важные электрооптические параметры последних. Наконец, спектры комбинационного рассеяния с успехом применяются для исследования конденсированного состояния, позволяя выяснить тонкие особенности строения жидкостей и кристаллов.

Настоящая статья имеет своей задачей дать сводку основных результатов, полученных в работах Г. С. Ландсберга, его учеников и сотрудников в направлении изучения состава и строения вещества методом комбинационного рассеяния света. Обзор ни в коем случае не претендует на полноту освещения затрагиваемых вопросов и систематизацию всей обширной литературы. Мы также лишь бегло касаемся тех вопросов, которые получили достаточное отражение в вышедшей недавно монографии¹.

Вследствие специфического характера предлагаемого обзора мы не смогли осветить в нем надлежащим образом работы ряда авторов по применению спектров комбинационного рассеяния света к исследованию строения молекул и молекулярному анализу. Поэтому ряд важных результатов, полученных в работах М. В. Волькенштейна, П. П. Шорыгина, В. М. Татевского, В. М. Чулановского и других авторов, не отражен в настоящей работе. Мы надеемся, что этот пробел частично компенсируется наличием весьма обстоятельных обзоров П. П. Шорыгина¹⁸ по упомянутым вопросам.

**2. ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
К ИССЛЕДОВАНИЮ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ**

Характеризуя значение комбинационного рассеяния света для изучения строения молекул, Г. С. Ландсберг обычно сопоставлял его с методами рентгенографии и электронографии. Он указывал, что подобно тому, как упомянутые методы стали основными для решения вопросов статиче-

молекул — для определения взаимного расположения и расстояний атомов и ионов, составляющих молекулу или кристалл, так комбинационное рассеяние света является основным методом изучения динамики молекул.

В спектрах комбинационного рассеяния находят свое отражение сложные внутримолекулярные процессы, возникающие при взаимодействии световой волны с молекулой. Линии в спектрах комбинационного рассеяния непосредственно связаны с внутримолекулярными колебаниями, поэтому данные, получаемые при помощи этих спектров, могут быть использованы для определения важных параметров, характеризующих динамические и электрооптические свойства молекул, в первую очередь для определения силовых постоянных молекулы. Однако вследствие того, что особенности строения молекулы проявляются в спектрах комбинационного рассеяния через внутримолекулярные колебания, закономерности, связывающие эти спектры со строением молекул, носят сложный и весьма своеобразный характер.

Простейшие заключения структурного характера по спектрам комбинационного рассеяния связаны с установлением свойств симметрии молекул, которыми определяются правила отбора в колебательных спектрах. Данные о числе линий, их интенсивности и поляризации — даже грубокачественные — позволяют во многих случаях решить вопрос о наличии у исследуемой молекулы тех или иных элементов симметрии. Для простейших молекул этих данных часто бывает достаточно для выбора между той или иной возможной моделью и установления реальной геометрической конфигурации молекулы. Ряд примеров определения структуры молекул указанным способом приведен в работах²⁻⁵. Однако по мере усложнения молекул этот путь становится все менее эффективным, так как при большом числе ожидаемых линий в колебательных спектрах интерпретация наблюдаемых линий становится неоднозначной.

В поисках решения задачи об установлении связи между спектрами комбинационного рассеяния и строением сложных многоатомных молекул наметились к настоящему времени два основных направления. Первое направление, которое может быть охарактеризовано как теоретическое, основывается на применении методов расчета частот колебаний молекул. Второе направление покоится на установлении закономерностей, выступающих при сопоставлении спектров комбинационного рассеяния ряда близких между собой соединений. Это направление является в значительной степени эмпирическим. Оба направления возникли и развивались в течение долгого времени независимо одно от другого, хотя вполне ясно, что решение столь сложной задачи, какой является установление строения молекул и интерпретация их колебаний, требует привлечения всех возможных средств, как теоретических, так и экспериментальных.

Первые попытки применения расчетных методов к определению колебаний молекул были довольно примитивны и покоились обычно на замене реальной молекулы грубой моделью. Естественно поэтому, что, несмотря на некоторые успехи, на этом пути не были получены существенные результаты, а в некоторых случаях выводы, к которым приводили подобные расчеты, оказались ошибочными. Существенный шаг в направлении теоретического расчета колебаний молекул был сделан советскими учеными М. А. Ельяшевичем и Б. И. Степановым^{6, 7, 8}, которые заложили основы для строгого расчета колебаний. Благодаря их работам стал вполне реальным расчет частот колебаний сложных молекул, а интерпретация наблюдаемых спектров значительно более надежной. Существенный вклад в теорию колебательных спектров молекул был сделан Л. С. Маянцем¹⁰. Несмотря на большие успехи необходимо отметить некоторые особенности существующих расчетных методов, ограничивающие перспективы их применения. По самому своему характеру эти ме-

тоды являются полуэмпирическими и приближенными, так как значения силовых постоянных заимствуются из опыта, причем постоянные, найденные по спектрам простых молекул, как правило, считаются неизменными при переходе к более сложным молекулам⁸. При определении же силовых постоянных по наблюдаемым спектрам колебания молекул предполагаются гармоническими, вследствие чего реальная ангармоничность колебаний входит скрытым образом в значения силовых постоянных. Последнее особенно существенно в тех случаях, когда в колебаниях принимают заметное участие атомы водорода. Таким образом, в самой принципиальной основе существующих расчетных методов заложены возможные источники погрешности, о которых при всей плодотворности этих методов нельзя забывать во избежание переоценки даваемой ими точности. К этому можно еще добавить, что в большинстве случаев для облегчения расчетов из различных возможных моделей молекулы выбирается наиболее простая и симметричная, часто без серьезных к тому оснований.

В силу указанных обстоятельств необходим осторожный подход к данным, доставляемым расчетами частот колебаний. При интерпретации же спектров необходимо привлечение возможно более обширного экспериментального материала — измерение наряду с частотами других параметров линий в спектрах комбинационного рассеяния, использование данных по инфракрасным спектрам, исследование в ряде случаев дейтеропроизводных. Подобные всесторонние исследования проведены в настоящее время лишь для небольшого числа наиболее простых молекул. Что касается расчета электрооптических параметров — интенсивности и степени деполяризации, то, несмотря на важные результаты, полученные М. В. Волькенштейном^{8,9}, продвижение здесь еще недостаточно для возможности применения их к сколько-нибудь сложным молекулам.

Второе направление, которое мы охарактеризовали выше как эмпирическое, использует сопоставление спектров ряда близких между собой соединений для выводов о связи между спектрами комбинационного рассеяния и строением молекул. Основным результатом, полученным на этом пути, явилось установление наличия характеристических частот. Было обнаружено, что спектры молекул, обладающих одними и теми же характерными группами атомов, связями и т. п., часто имеют некоторые общие или мало отличающиеся друг от друга частоты. Эти частоты, сопутствующие определенным химическим группам, входящим в разные молекулы, и получили название характеристических.

Первоначальное, весьма упрощенное представление о характеристических частотах как частотах колебаний, в которых участвует какая-то одна связь или небольшая группа атомов, оказалось в значительной степени неправильным. На почве подобных упрощенных представлений имели место многочисленные ошибки и недоразумения*). Тем не менее, в основе своей сравнительный метод, приведший к обнаружению характеристических частот, не вызывает возражений, а факт наличия характеристических частот несомненно отражает важные свойства многоатомных молекул. При разумном подходе применение характеристических частот для заключений о структуре молекул дало в ряде случаев весьма положительные результаты¹¹.

Особенное значение имеет систематическое исследование целых классов соединений с постепенно усложняющейся структурой молекул. Такие исследования очень немногочисленны; как правило, подбор объектов исследования носит в большей или меньшей мере случайный

*) Обстоятельное рассмотрение относящихся сюда вопросов дано в работе Л. С. Маянца¹⁰.

характер. Систематические исследования спектров комбинационного рассеяния углеводородов, которые проводились в течение ряда лет Оптической лабораторией ФИАН совместно с лабораторией каталитического синтеза ИОХ, руководимой академиком Б. А. Казанским, позволили в полной мере применить сравнительный метод исследования для установления соответствия между спектрами и строением молекул.

Нужно заметить, что из-за недостаточной разработанности методов исследования спектров комбинационного рассеяния, когда в этих спектрах измерялся только один параметр — частоты, те возможности, которые дает сравнительный метод изучения спектров, использовались далеко не полностью. После того как были разработаны строгие методы измерения интенсивности, степени деполяризации и, несколько позже, ширины линий комбинационного рассеяния и стало возможным сравнивать значения этих параметров в спектрах количественно, сравнительный метод изучения спектров получил дальнейшее развитие.

Всестороннее исследование спектров комбинационного рассеяния представляет большие трудности. С точки зрения техники эксперимента эти трудности сопряжены в основном с необходимостью измерять интенсивность слабых и расплывчатых линий, находящихся на значительном сплошном фоне. Более существенны, однако, принципиально-методические трудности, связанные с необходимостью учета влияния на измеряемые значения параметров линий комбинационного рассеяния условий возбуждения спектров, спектральной аппаратуры и т. п. Указанные трудности были в основном преодолены в результате цикла работ, проводившихся в течение ряда лет Г. С. Ландсбергом и его сотрудниками. Разработанные методы измерения параметров линий комбинационного рассеяния подробно описаны в монографии¹, поэтому мы не будем здесь на них останавливаться. Важно отметить, что эти методы дают значения параметров линий комбинационного рассеяния, однозначно характеризующие исследуемое вещество при заданных условиях опыта — температуре, давлении, агрегатном состоянии. Поэтому получаемые значения параметров дают физическую характеристику исследуемого вещества.

Таблица I

Валентные колебания групп CH_2 и CH_3 в нормальных парафинах
(m — число соответствующих групп)

Вещество		CH_2	CH_2	CH_2	CH_3	CH_3
н-пентан	$\Delta\nu$	2967	2938	2900	2879	2853
	I	170	250	210	310	150
	ρ	0,90	0,0	0,34	0,0	0,38
	I/m	85	125	70	155	50
н-гексан	$\Delta\nu$	2966	2940	2901	2877	2852
	I	170	270	260	330	200
	ρ	0,88	0,0	0,55	0,23	0,30
	I/m	85	135	65	165	50
н-нонан	$\Delta\nu$	2963	2938	2901	2876	2854
	I	200	340	440	410	410
	ρ	0,85	0,0	0,55	0,0	0,19
	I/m	100	170	63	205	59
н-додекан	$\Delta\nu$	2962	2936	2892	2879	2853
	I	210	330	480	480	460
	ρ	0,82	0,01	0,49	0,05	0,18
	I/m	105	165	48	240	46

При сопоставлении спектров соединений, обладающих общими структурными признаками, выяснилось, что в ряде случаев наряду с частотами сохраняют свое значение при переходе от одной молекулы к другой и другие параметры линий — интенсивность, степень деполаризации и ширина. В виде примера мы приводим в таблице I данные для валентных колебаний СН в спектрах нормальных парафинов ¹² и в таблице II дан-

Таблица II
Характеристическая линия двойной связи С = С

Вещество	$\Delta\nu$	I	ρ	δ
C=C-C-C-C	1642	360	0,12	6,4
C=C-C-C-C-C	1642	380	0,16	6,2
C=C-C-C-C-C-C-C	1642	400	0,15	7,2
C=C-C-C-C-C-C-C-C-C	1642	390	0,16	5,8
C=C-C-C-C C	1654	350	0,17	6,5

ные для колебаний двойной связи С = С в спектрах α -олефинов ¹³. Существенно, что характеристичность одних параметров тесно связана с характеристичностью других параметров, т. е. между различными параметрами линий в спектрах комбинационного рассеяния имеется внутренняя связь. Благодаря этому оказалось возможным расширить понятие характеристичности, установленное при изучении частот, и сформулировать понятие характеристических линий, понимая под ними линии в спектрах комбинационного рассеяния, обладающие совокупностью характеристических параметров ¹⁴. Понятие характеристических линий является естественным обобщением понятия характеристических частот.

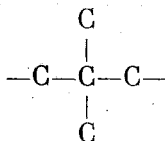
Изучение спектров комбинационного рассеяния показало, что далеко не всякое разветвление, комбинация разветвлений или другая особенность строения молекул, повторяющаяся в ряде близких соединений, приводит к появлению в их спектрах характеристических линий. Лишь некоторые специфические группы атомов или связей (в ряде случаев отдельные атомы и связи) обладают в спектрах комбинационного рассеяния характеристическими линиями. Подобные структурные единицы, наличие которых в молекулах сопровождается появлением в спектрах комбинационного рассеяния устойчивой совокупности характеристических линий, могут быть названы характеристическими структурными элементами молекулы ¹⁴.

Особая роль характеристических структурных элементов обусловлена тем, что они представляют собой те структурные единицы молекул, которые реально проявляются в колебаниях и через колебания — в спектрах комбинационного рассеяния. Мы подчеркиваем это обстоятельство, так как в сложных молекулах, обладающих большим числом разветвлений разного типа, умозрительно можно выделить самые разнообразные комбинации разветвлений, комплексы атомов и т. п., которым, однако, никакие характерные признаки в спектрах комбинационного рассеяния не соответствуют.

Установление характеристических структурных элементов некоторой группы соединений представляет собой важный этап работы по выявлению связи между спектрами комбинационного рассеяния и структурой молекул, ибо основные свойства спектров определяются наличием в сложных молекулах тех или иных характеристических структурных элементов.

Выявление характеристических структурных элементов с присущей им совокупностью характеристических линий требует наряду с экспериментальным изучением и сопоставлением спектров ряда близких соединений также проведения расчетов частот колебаний простейших молекул, обладающих данным характеристическим структурным элементом. Поэтому в методе характеристических структурных элементов и характеристических линий естественно объединяются и обобщаются упоминавшиеся выше два основных направления, возникшие при изучении частот колебаний.

Хорошим примером характеристического структурного элемента является комплекс вида



часто встречающийся в молекулах парафинов и других углеводородов (четвертичный атом углерода). Спектры углеводородов, обладающих подобным комплексом, имеют некоторые характерные особенности. Так, например, в случае парафинов, обладающих четвертичным атомом углерода, можно отметить следующие особенности спектров комбинационного рассеяния по сравнению с другими парафинами:

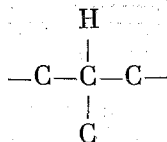
1) Линии, принадлежащие валентным полносимметричным колебаниям остова, смещены в область меньших частот и располагаются в узком интервале $700-750 \text{ см}^{-1}$ у парафинов с одним изолированным четвертичным атомом или $650-700 \text{ см}^{-1}$ у парафинов, обладающих четвертичными атомами со смежными разветвлениями. Эти линии отличаются большой интенсивностью и сравнительно малой шириной.

2) В спектрах имеются характеристические линии четвертичного атома углерода в области 925 см^{-1} и $1200-1250 \text{ см}^{-1}$.

3) Наблюдается некоторое характерное смещение частот линий в области валентных колебаний СН.

Для иллюстрации признаков 1) и 2) мы приводим в таблице III данные для нескольких парафинов, обладающих четвертичным атомом углерода.

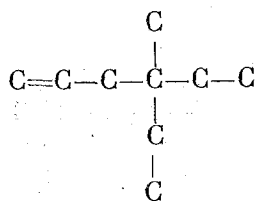
Другим характеристическим структурным элементом в случае парафинов является третичный атом углерода, т. е. комплекс вида



Признаки этого характеристического структурного элемента выражены слабее, чем у четвертичного атома углерода. Наиболее надежным признаком является наличие характеристических линий в области 950 , 1140 и 1170 см^{-1} . Полносимметричные линии валентных колебаний остова в спектрах парафинов, имеющих третичные атомы, смещены немного в область меньших частот, по сравнению с нормальными парафинами, но смещение это невелико и выражено менее отчетливо, чем в спектрах парафинов, имеющих четвертичные атомы.

Спектры комбинационного рассеяния сложных многоатомных молекул, обладающих несколькими характеристическими структурными элементами, во многих случаях образуются путем аддитивного наложения

спектров отдельных структурных элементов. Например, в спектре 4-метил-4-этилгексена-1



обладающего двумя характеристическими структурными элементами — четвертичным атомом углерода и двойной связью, проявляются линии

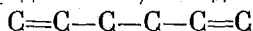
Таблица III
Характеристические линии четвертичного атома углерода

Вещество	$\Delta\nu$	I	ρ	$\Delta\nu$	I	ρ	$\Delta\nu$	I	ρ
$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	712	350	0,02	929	160	0,76	1248	160	0,86
							1254	130	0,76
$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	746	360	0,05	927	180	0,70	1208	200	0,56
							1248	150	0,64
$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	695	360	0,05	912	90	0,9	1191	110	0,76
				935	75		1215		
				—	—		1233		
$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} $	746	380	0,02	929	160	0,82	1207	130	0,76
							1250	110	0,76
$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} $	688	490	0,03	919	280	0,65	1224	170	0,86
				927			1254	140	0,82
$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} $	716	390	0,04	927	160	0,67	1219	120	0,82
							1244	100	1,0

обоих элементов. В спектре имеется линия 1641 см^{-1} (80), характеристичная для структурного элемента $\text{C}=\text{C}$, и линии 913 (7), 1211 (14) и 1244 (10), характеристичные для четвертичного атома (в скобках указаны интенсивности в максимуме линий). В области валентных полносимметричных колебаний остова имеется сильно поляризованная линия 724 см^{-1} (31), аналогичная линиям парафинов, обладающих четвертичным атомом углерода (см. табл. III).

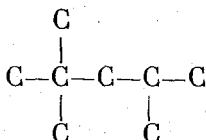
Если в исследуемой молекуле имеется несколько одинаковых характеристических структурных элементов, то частоты принадлежащих им характеристических линий во многих случаях совпадают. Вследствие этого

интенсивности соответствующих линий пропорциональны числу подобных структурных элементов. Данное явление хорошо иллюстрируется на примере линий, принадлежащих валентным колебаниям групп CH_2 и CH_3 , нормальных парафинов¹². Другим примером аддитивности интенсивностей может служить спектр диаллила, обладающего двумя связями $\text{C}=\text{C}$:



В спектре этого соединения интегральная интенсивность линии 1641 см^{-1} равна 780 (в расчете на 1 грамм-молекулу), тогда как в спектрах α -олефинов, имеющих одну связь $\text{C}=\text{C}$ на конце молекулы, интенсивность соответствующей линии равна 400 (см^{15}).

Весьма важно отметить, что указанная аддитивность проявляется далеко не всегда. В ряде случаев имеет место сложное и своеобразное «взаимодействие» характеристических структурных элементов, сопровождающееся нарушениями аддитивности. Наиболее характерное нарушение аддитивности состоит в том, что в спектре молекулы, обладающей несколькими характеристическими структурными элементами, в первую очередь проявляются характеристические линии одного, наиболее «сильного» из этих элементов, а линии других элементов оказываются ослабленными, или совсем не проявляются. В качестве примера рассмотрим спектр 2,2,4-триметилпентана



В спектре этого углеводорода имеются все признаки четвертичного атома углерода (см. табл. III). Если исходить из представления об аддитивности, то можно было бы ожидать, что и линии третичного атома должны присутствовать в спектре этого соединения. Однако это предположение не оправдывается. Линии третичного атома углерода присутствуют не все и притом очень ослаблены по сравнению с аналогичными линиями в спектрах близких по строению соединений, не обладающих четвертичными атомами (см. табл. IV). Параметры линии, принадлежащей валентным

Таблица IV
Характеристические линии третичных атомов углерода

Вещество	$\Delta\nu$	I_0	ρ	$\Delta\nu$	I_0	ρ
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$	957	17	1,0	1157	14	0,67
				1173	16	
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$	955	19	0,8	1152	18	
				1169	23	
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$	961	22	0,82	1148	19	0,7
				1172	19	
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$	955	4	0,9	1171	3	0,8

полносимметричным колебаниям остова, полностью соответствуют четвертичному атому углерода; наличие в молекуле также и третичного атома в этом отношении никак не проявилось.

Если при изменении строения молекулы колебания основного характеристического структурного элемента нарушаются, то линии других характеристических элементов проявляются в спектре более отчетливо. Подобные изменения часто наблюдаются в спектрах нефтенов, где колебания кольца при некоторых типах замещения нарушаются, и тогда в спектрах появляются линии других структурных элементов¹⁴.

Выявление характеристических структурных элементов с присущей им совокупностью характеристических линий представляет первый шаг на пути установления корреляции между спектрами комбинационного рассеяния и строением молекул. Вторым шагом является изучение закономерностей изменения параметров характеристических линий, т. е. отступлений от характеристичности. Поскольку каждый характеристический структурный элемент является составной частью молекулы, то его колебания — это, строго говоря, всегда колебания всей молекулы. Поэтому изменение строения молекулы, даже не затрагивающее данного структурного элемента, отражается в той или иной степени на значениях параметров принадлежащих ему характеристических линий. Подобные «отступления от характеристичности» представляют большой интерес для установления строения молекул. В качестве примера в таблице V приводятся

Таблица V

Частота колебаний двойной связи C=C для различных непредельных углеводородов

Тип замещения	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	Тип замещения	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	~1642	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	1655—1660
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	~1650	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	1670—1680
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	1670—1675	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	1670

данные для частот линий, соответствующих колебаниям двойной связи C=C в спектрах непредельных углеводородов с различным типом замещения^{15,16}. Подобные сравнительно небольшие смещения частот позволяют установить по спектрам комбинационного рассеяния тип замещения.

Использование наряду с частотами других параметров линий значительно расширяет возможности применения спектров комбинационного рассеяния для заключений о строении молекул. Например, при использовании только частот для линий в области деформационных колебаний остова (частоты ниже 500 см⁻¹) в спектрах комбинационного рассеяния углеводородов не удавалось установить каких-либо закономерностей. В эту область попадает всегда много линий разного происхождения, что очень затрудняет интерпретацию спектров. Использование всей совокупности

параметров позволяет выделить в этой области линию, принадлежащую деформационным колебаниям наиболее длинной свободной цепочки (вне разветвления), имеющейся в молекуле. Линия, принадлежащая данным колебаниям, имеет наибольшую интенсивность, наибольшую поляризацию и наименьшую ширину из всех линий в этой области спектра. Частота указанной линии связана с длиной свободной цепочки простой эмпирической формулой (см.¹⁷)

$$\Delta\nu = \frac{a}{m + b}, \quad (1)$$

где m — число атомов углерода в наиболее длинной свободной цепочке (включая атом углерода разветвления, от которого начинается цепочка), a — величина, немного меняющаяся в зависимости от типа характеристических структурных элементов, имеющих в молекуле. Установив по совокупности признаков линию в области ниже 500 см^{-1} , принадлежащую колебаниям свободной цепочки, можно по частоте ее, при помощи формулы (1), найти число m и, следовательно, длину цепочки. В простейших случаях, когда в молекуле имеется, например, только один четвертичный или третичный атом углерода, удается описанным путем установить его положение в молекуле и тем самым полностью решить задачу определения строения молекулы.

Спектры комбинационного рассеяния, несмотря на сложность и своеобразие их закономерностей, дают богатый материал для заключений структурного характера. Присутствие в спектрах тех или иных характеристических линий свидетельствует о наличии в исследуемых молекулах определенных структурных групп. Интенсивность характеристических линий в ряде случаев пропорциональна числу соответствующих структурных групп. Небольшие изменения параметров характеристических линий позволяют часто установить положение данного характеристического структурного элемента в молекуле, тип замещения и т. п. Совокупность подобных признаков дает возможность составить довольно полное представление о строении исследуемых молекул и во многих случаях решить задачу установления структуры до конца. В качестве примера мы приводим схему структурного анализа парафинов. Схема составлена в предположении, что известны молекулярный вес и плотность исследуемого парафина и задача состоит в установлении его структурной формулы (подробное обоснование схемы приведено в работе¹⁷).

В основе предлагаемой схемы лежит разделение углеводородов на группы в соответствии с наличием в них тех или иных характеристических структурных элементов. Такими элементами в случае парафинов являются четвертичный и третичный атомы углерода, два смежных третичных атома и свободная цепочка углеродных атомов. Таким образом, устанавливаются четыре группы парафинов, для каждой из которых приводятся дополнительные признаки, позволяющие судить о деталях строения соответствующих молекул. Как неоднократно подчеркивалось ранее, во избежание ошибок необходимо учитывать при анализе структуры молекул всю совокупность признаков.

I группа. Парафины, обладающие четвертичными атомами углерода. Для этих парафинов характерно наличие линий большой интенсивности, сильно поляризованных и сравнительно узких ($4-6 \text{ см}^{-1}$) в области $650-750 \text{ см}^{-1}$, и довольно интенсивных деполаризованных линий в области 925 см^{-1} и $1200-1250 \text{ см}^{-1}$. Число четвертичных атомов устанавливается по интенсивности полносимметричных линий (интегральная интенсивность на один четвертичный атом равна примерно 300). В очень симметричных молекулах полносимметричная линия лежит

в области $670\text{--}700\text{ см}^{-1}$ и отличается очень малой шириной, а в молекулах со смежными четвертичными атомами — в области $650\text{--}670\text{ см}^{-1}$.

Общее число групп СН_3 в молекуле и, тем самым, число разветвлений определяется по интенсивности линии 2965 см^{-1} (для одной группы СН_3 $I=80$). Если в исследуемом парафине имеется только один четвертичный атом и нет более никаких разветвлений, то положение четвертичного атома устанавливается по частоте наиболее интенсивной и поляризованной линии в области деформационных колебаний ($200\text{--}400\text{ см}^{-1}$) по эмпирической формуле (1).

Дополнительные признаки: а) полносимметричные линии в области $870\text{--}890\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о наличии свободной цепочки из двух (линия 890 см^{-1}) и трех или более (линия 870 см^{-1}) атомов углерода; б) четвертичный атом на краю цепи характеризуется частотой 1250 см^{-1} .

При наличии в молекуле также третичных атомов углерода число их, как упоминалось выше, определяется по интенсивности линии 2965 см^{-1} , пропорциональной числу групп СН_3 . Наличие смежных четвертичного и третичного атомов характеризуется появлением линии 530 см^{-1} и исчезновением частоты 1250 см^{-1} . Если это сложное разветвление находится на краю молекулы, то в области $1200\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ появляются три линии (вместо двух). Наличие этильных групп в разветвлении характеризуется появлением интенсивной (деполяризованной) линии ($I_0 \sim 7\text{--}20$) в области $1020\text{--}1080\text{ см}^{-1}$.

Дополнительные признаки третичных атомов — слабые линии в области 950 и $1140\text{--}1170\text{ см}^{-1}$. Дополнительные признаки а) и б) свободной цепочки и изолированного четвертичного атома на краю цепи (см. выше) сохраняются.

II группа. Парафины, обладающие смежными третичными атомами углерода (при отсутствии четвертичных атомов). Эта группа парафинов характеризуется наличием полносимметричных линий в области $720\text{--}750\text{ см}^{-1}$ и наличием линий 950 , 1160 и 1190 см^{-1} . Присутствие этильных групп в разветвлении отмечается появлением сильной линии в области $1020\text{--}1080\text{ см}^{-1}$. Признаки свободной цепочки (линии в области $800\text{--}890\text{ см}^{-1}$) сохраняются. Общее число разветвлений определяется, как и выше, по интенсивности линии 2965 см^{-1} . Наличие трех смежных третичных атомов характеризуется появлением трех линий в области $1160\text{--}1190\text{ см}^{-1}$ (вместо двух).

III группа. Парафины, обладающие только изолированными третичными атомами углерода. Данная группа парафинов характеризуется совокупностью частот в области 950 см^{-1} , $1145\text{--}1170\text{ см}^{-1}$. Полносимметричные линии лежат в области $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (исключение: молекулы с высокой симметрией характеризуются понижением частоты полносимметричных линий до $730\text{--}800\text{ см}^{-1}$ и уменьшением их ширины). Интенсивность линии 2965 см^{-1} дает число групп СН_3 . Дополнительные данные дает интенсивность линии 1300 см^{-1} , пропорциональная числу групп СН_2 , и линии 1340 см^{-1} , пропорциональная числу групп СН . Особенности этих линий: линия 1340 более интенсивна, когда разветвление находится на краю цепи, интенсивность линии 1300 см^{-1} резко падает, когда группа СН_2 находится между двумя разветвлениями.

В случае парафинов с одним разветвлением на основании частоты наиболее интенсивной и сильно поляризованной линии в области деформационных колебаний можно определить положение и тип разветвления, пользуясь эмпирической формулой (1).

Дополнительные признаки свободной цепочки — линии в области $870\text{--}890\text{ см}^{-1}$ (см. выше). Этильные группы в разветвлении характеризуются усилением линии в области $1020\text{--}1080\text{ см}^{-1}$. Исчезновение линии в области 950 см^{-1} характеризует отсутствие разветвлений на конце цепи, а три линии в области $900\text{--}950\text{ см}^{-1}$ — наличие разветвлений в положении 2,4 (признаки ненадежны).

IV группа. Нормальные парафины. Для этой группы характерно наличие ряда полносимметричных линий в области $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$, интенсивной линии 1300 см^{-1} и интенсивной, сильно поляризованной линии в области деформационных колебаний ($200\text{--}400\text{ см}^{-1}$), частота которой убывает по мере удлинения цепочки. Дополнительные признаки: линии 1070 и 1140 см^{-1} .

Общий характер спектра. Уменьшение числа линий в спектре и уменьшение ширины полносимметричных линий характеризует высокую симметрию исследуемых углеводородов.

В приведенной схеме структурного анализа парафинов использовано большинство признаков, установленных Б. И. Степановым на основе анализа частот. В то же время благодаря широкому использованию всех параметров линий комбинационного рассеяния удалось установить ряд новых структурных признаков, а некоторые из них получили большую определенность и однозначность. Конечно, предполагается, что при проведении структурного анализа исследователь будет иметь возможность измерять в спектрах комбинационного рассеяния все те параметры линий, которые ему потребуются.

Настоящая схема основана на выделении характеристических структурных элементов, как структурных единиц молекул, которым соответствует устойчивая совокупность характеристических линий в спектрах комбинационного рассеяния. Таким образом, структурный анализ поκειται на отыскании таких особенностей строения молекул, которые реально отображаются в спектрах комбинационного рассеяния. Это обстоятельство нужно подчеркнуть, так как экспериментальные данные показывают, что далеко не всяким типам и комбинациям разветвлений в спектрах соответствуют определенные, устойчиво повторяющиеся признаки.

С другой стороны, в предлагаемой схеме учтено, что одни характеристические элементы «подавляют» другие, вследствие чего общий характер спектра и наличие в нем тех или иных характеристических линий определяются, в первую очередь, наиболее «сильным» характеристическим структурным элементом. Собственно говоря, только при учете указанного взаимодействия характеристических структурных элементов и может быть построена общая схема структурного анализа. Без этого мы имеем лишь набор структурных признаков, применение которых хотя и может иногда привести к благоприятным результатам, но не решает в целом задачу структурного анализа.

Предложенная нами схема построена применительно к структурному анализу индивидуальных парафинов неизвестного строения. Задача анализа смесей, конечно, значительно более сложна и решение ее до конца возможно далеко не всегда. В ряде случаев, однако, достаточно установить групповой состав смеси. При этом предложенная нами схема в основном сохраняет свое значение, так как положенные в ее основу признаки — это, как правило, групповые признаки.

Подобные схемы структурного анализа разработаны нами также для пятичленных и шестичленных нафтенных и для непредельных углеводородов¹⁷.

Мы рассмотрели подробно задачу определения по спектрам комбинационного рассеяния химического строения сложных молекул, т. е. задачу

об установлении их структурной формулы. Спектры комбинационного рассеяния могут быть с успехом применены и к решению более тонких вопросов установления геометрической конфигурации молекул. Здесь следует прежде всего упомянуть об изучении при помощи спектров комбинационного рассеяния повторной изомерии. Этим вопросам, имеющим самостоятельное значение, посвящена обширная литература (см., например, обзор М. В. Волькенштейна¹⁹ и монографию Милушима²⁰). Мы ограничимся обзором работ в этом направлении, выполненных под руководством Г. С. Ландсберга.

В работе М. Л. Сосинского²¹ проведены исследования поворотной изомерии 1,2-дихлорэтана в смесях. Им разработан простой (чисто спектроскопический) метод определения концентраций изомеров, основанный на измерении интенсивностей линий комбинационного рассеяния, принадлежащих разным поворотным изомерам, в смесях исследуемого вещества с растворителями. Пользуясь указанным методом, М. Л. Сосинский провел измерения концентрации поворотных изомеров 1,2-дихлорэтана при различной концентрации этого соединения в разнообразных растворителях. Им проведены также измерения температурной зависимости относительной интенсивности линий комбинационного рассеяния, принадлежащих разным поворотным изомерам. На основании данных измерений М. Л. Сосинский определил разность энергий поворотных изомеров 1,2-дихлорэтана в смесях этого вещества с дипольными и недипольными растворителями, что позволило проследить влияние окружающей среды на свойства молекул.

М. Л. Сосинский исследовал также трехкомпонентные смеси. Варьируя концентрации компонентов, он мог получить среду с заданной диэлектрической постоянной. Таким образом, можно было проследить действие этого параметра на находящиеся в растворе молекулы. На основании полученных результатов М. Л. Сосинский пришел к выводу о том, что для ряда смесей (растворители типа нормальных парафинов) энергия перехода поворотных изомеров не зависит от концентрации и природы компонентов смеси, а определяется в основном макроскопической диэлектрической постоянной среды. В некоторых растворителях (диоксан, метиловый спирт) обнаружено anomальное изменение энергии перехода изомеров, обусловленное, по-видимому, особенностями расположения электрических зарядов в молекулах.

Проведенные М. Л. Сосинским исследования показывают, что молекулы с одиночными связями С—С могут служить чувствительными индикаторами некоторых особенностей структуры молекул растворителя и самой среды.

Значительный интерес представляет изучение поворотной изомерии парафинов. Спектры комбинационного рассеяния нормальных парафинов при охлаждении и замораживании этих веществ становятся значительно более простыми, так как в них остаются только линии единственного, наиболее стабильного изомера. В спектрах разветвленных парафинов такого упрощения не наблюдалось, поэтому вопрос о наличии у разветвленных парафинов поворотных изомеров долгое время оставался неразрешенным. Лишь сравнительно недавно появилось краткое сообщение²², в котором указывается на упрощение инфракрасного спектра 2,3-диметилбутана при его кристаллизации. В этой связи большой интерес представляет наблюдение, сделанное Г. В. Михайловым²³, который обнаружил в спектре изопентана, снятом с большой дисперсией, линию с частотой 757 см^{-1} , исчезающую при охлаждении. Таким образом, существование поворотных изомеров в случае разветвленных парафинов, несмотря на ограниченность экспериментального материала, не вызывает сомнений.

Для решения вопроса о геометрической конфигурации изомеров, присутствующих в исследуемом веществе, большое значение имеет расчет частот колебаний различных возможных поворотных изомеров. Сопоставление данных расчета с экспериментально наблюдаемыми спектрами позволяет установить, какие из возможных изомеров реально присутствуют в изучаемом веществе в условиях опыта. Такие расчеты, проведенные Б. И. Степановым для *n*-бутана⁸ показали, что наиболее стабильный изомер этого углеводорода имеет конфигурацию плоской зигзагообразной цепочки, что хорошо согласуется с данными других авторов, полученными другими методами.

В работе Б. И. Степанова были рассмотрены два поворотных изомера *n*-бутана: транс-плоский и транс-повернутый (рис. 1, а и б). В проведенных нами расчетах²⁴, кроме этих изомеров, были рассмотрены также два

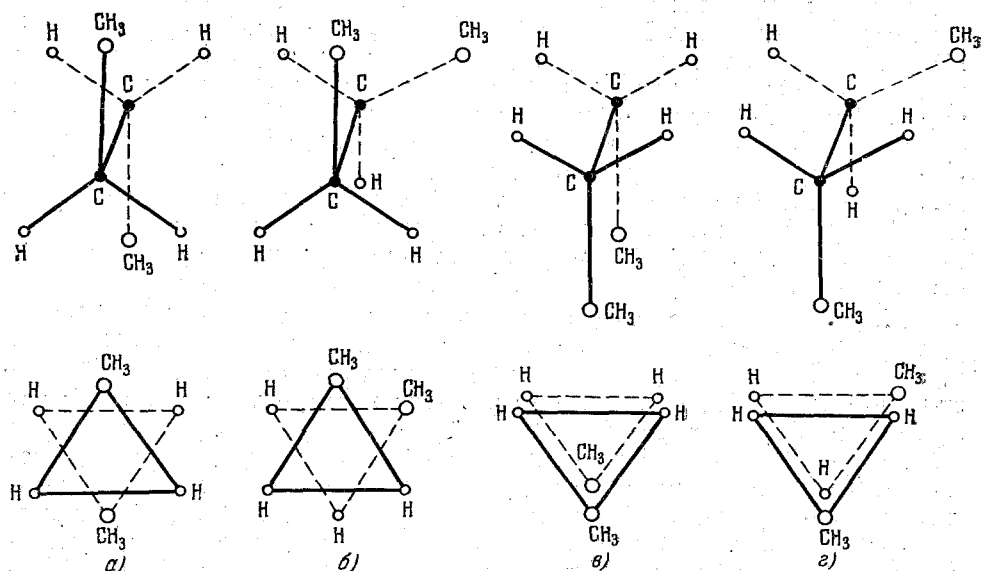


Рис. 1.

возможных *цис*-изомера (рис. 1, в и г). Указанный расчет проводился при помощи методики, разработанной М. А. Ельяшевичем и Б. И. Степановым, с той особенностью, что для вычислений была использована электронная счетная машина. Проведенный расчет подтвердил вывод о наибольшей устойчивости *транс*-изомеров в случае *n*-парафинов. Аналогичный расчет, проведенный нами совместно с Л. М. Свердловым для 2,3-диметилбутана²⁵, показал, что в случае разветвленных парафинов значительной устойчивостью могут обладать и *цис*-конфигурации.

Экспериментальное изучение колебательных спектров позволяет определить совокупность колебательных частот, по которым могут быть вычислены силовые постоянные данной молекулы. Для решения этой задачи существенное значение имеет исследование дейтерозамещенных соединений, так как число частот меньше числа подлежащих определению силовых постоянных (см.⁸). В работах Г. С. Ландсберга и его сотрудников^{26, 27} были тщательно изучены спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры ряда дейтерозамещенных ароматических соединений (производные бензола, толуола, дифенила, нафталина). Полученные данные позволили вычислить силовые постоянные для этих молекул²⁸.

3. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Применение комбинационного рассеяния света для аналитических целей основано на том, что спектр комбинационного рассеяния является индивидуальной оптической характеристикой молекулы. Благодаря этому спектр комбинационного рассеяния может служить для идентификации рассеивающих молекул.

Необходимой предпосылкой качественного и количественного анализа служит тщательное изучение спектров индивидуальных соединений. Для качественного анализа наиболее существенно определение частот линий комбинационного рассеяния. Совокупность этих частот является важным аналитическим признаком, позволяющим идентифицировать молекулы рассеивающего вещества. Важным вспомогательным признаком оказываются относительные интенсивности линий. Отождествление некоторого вещества в смеси может считаться надежным, когда установлено совпадение нескольких характерных для него линий с правильным соотношением интенсивностей.

Значительно более сложным является количественный молекулярный анализ, основанный на измерении интенсивностей линий комбинационного рассеяния. Зная интенсивность какой-либо линии в спектре чистого вещества и интенсивность той же линии в смеси, можно найти содержание в смеси компонента, которому принадлежит данная линия, поэтому в принципе ход анализа не сложен. Однако для того чтобы иметь возможность действительно проводить анализ по спектрам комбинационного рассеяния, нужно, во-первых, владеть надежной методикой измерения интенсивностей, во-вторых, нужно иметь полные данные об интенсивностях линий индивидуальных веществ; в-третьих, нужно знать закон зависимости интенсивности линий в смесях от концентрации.

Развитие молекулярного анализа по спектрам комбинационного рассеяния света имеет особое значение для органической химии, так как позволяет различать многочисленные изомерные соединения, для анализа которых химия часто не имеет нужных средств. При этом огромное разнообразие органических соединений и трудности их синтеза и выделения в чистом виде делают совершенно неперспективными те методы анализа, в которых интенсивность линий некоторого компонента смеси непосредственно сравнивается с интенсивностью линий того же вещества в чистом виде, а также методы анализа, в которых используются эталонные смеси. Таким образом, необходим такой метод количественного молекулярного анализа, который основывался бы на табличных значениях интенсивностей линий комбинационного рассеяния света, пригодных для использования в любой лаборатории. Это обстоятельство налагает жесткие требования на методику измерения интенсивностей линий, в которой наряду с безупречной техникой измерения должна обеспечиваться полная воспроизводимость результатов, полученных в разных лабораториях. Задача разработки подобного метода анализа была поставлена в работе Н. Д. Зелинского и Г. С. Ландсберга²⁹. Обширный цикл работ Г. С. Ландсберга, его учеников и сотрудников был посвящен разработке методов измерения интенсивностей линий комбинационного рассеяния³⁰⁻³⁶. Одновременно, в тесном сотрудничестве с большим коллективом химиков-органиков под руководством академика Н. Д. Зелинского и академика Б. А. Казанского, проводились обширные исследования спектров комбинационного рассеяния индивидуальных веществ. В качестве объекта исследования были выбраны углеводороды, входящие в состав легкого моторного топлива, так как имелось в виду прежде всего применение оптических методов

анализа к исследованию бензинов. В серии работ³⁷⁻⁴⁸ были исследованы спектры около 150 индивидуальных углеводородов. Полученные данные сделали вполне реальной задачу молекулярного анализа сложных смесей углеводородов.

В ходе методических исследований, связанных с измерением интенсивностей линий комбинационного рассеяния, выяснилась настоятельная необходимость иметь данные о ширине этих линий³³. Дело в том, что наиболее доступной для измерений величиной как при фотографической, так и при фотоэлектрической регистрации спектров является интенсивность в максимуме линий. Результаты измерений указанной величины зависят от ширины и формы линий комбинационного рассеяния, ибо эти параметры определяют то влияние, которое оказывают спектральный аппарат и форма линии возбуждения на измеряемую величину интенсивности.

Таким образом, для рационального выбора условий измерений интенсивностей линий оказалось необходимым всестороннее исследование спектров комбинационного рассеяния. В работах Г. С. Ландсберга и его сотрудников были разработаны методы измерения основных параметров линий комбинационного рассеяния. Эти методы подробно описаны в монографии¹, поэтому мы не будем на них здесь останавливаться. При помощи указанных методов, надлежащим образом стандартизованных, были измерены параметры линий в спектрах 140 индивидуальных углеводородов. Полученные данные приводятся в монографии¹. На основе полученных данных оказалось возможным также провести обработку литературных данных⁴⁹ по спектрам индивидуальных углеводородов и выразить приводимые в этих работах значения интенсивностей в общей шкале. Обработанные данные, конечно, менее достоверны, чем данные прямых измерений, однако они могут быть все же использованы при молекулярном анализе.

Разработанные стандартные методы измерения интенсивностей линий и собранный в монографии¹ фактический материал по спектрам около 300 углеводородов создают реальную возможность проведения анализа сложных смесей углеводородов по табличным данным.

Для проведения количественного анализа по спектрам комбинационного рассеяния нужно знать, как указывалось выше, закон, связывающий интенсивность линии некоторого компонента с содержанием этого компонента в смеси. Общие соображения говорят в пользу того, что при отсутствии сильного межмолекулярного взаимодействия интенсивности линий в смеси должны быть пропорциональны числу рассеивающих молекул. В обычных условиях опыта рассеивающий объем сохраняется постоянным. Следовательно, если провести измерения интенсивности I_{100} линии некоторого индивидуального вещества и интенсивности I_c той же линии в смеси, то будет иметь место равенство

$$\frac{I_c}{I_{100}} = \frac{n_i}{N_i}, \quad (2)$$

где N_i и n_i — числа данных молекул в рассеивающем объеме v соответственно в индивидуальном веществе и в смеси. Зная плотности индивидуальных веществ d_i и исследуемой смеси d , можно найти весовые концентрации C_i каждого из компонентов смеси по формуле

$$C_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} = \frac{I_c d_i}{I_{100} d}, \quad (3)$$

где M_i — молекулярный вес i -го компонента.

Практически для большинства смесей интенсивности линий пропорциональны объемной концентрации соответствующего компонента в смеси, т. е.

$$(C_v)_i = \frac{I_c}{I_{100}}. \quad (4)$$

Проведенные нами измерения³² и данные других авторов^{50, 51} подтверждают линейную зависимость интенсивности линий от концентрации для широкого класса соединений, в том числе для смесей углеводородов*).

Простая зависимость между интенсивностями линий и концентрацией является большим преимуществом метода комбинационного рассеяния света по сравнению с другими методами молекулярного спектрального анализа.

Успех оптического анализа в сильной степени определяется соответствующей физико-химической подготовкой пробы к анализу. Линии комбинационного рассеяния сравнительно слабы и поэтому легко могут затеряться на сплошном фоне, вызываемом рассеянием света на механических примесях, а также люминесценцией ничтожных примесей некоторых веществ. Таким образом, для успешного проведения анализа смесь должна быть «оптически чистой», что требует применения специальных методов очистки.

Важной для аналитических применений особенностью спектров комбинационного рассеяния является то, что все линии в этих спектрах располагаются в сравнительно узком спектральном интервале, составляющем для наиболее интересной области спектра не более 300 Å. В этом спектральном интервале располагается несколько десятков линий, обладающих значительной шириной (от 2 до 20 см⁻¹). Поэтому при анализе смесей линии, принадлежащие разным компонентам, часто перекрываются. Из-за этого теряется возможность использовать наиболее интересные в аналитическом отношении линии для количественного анализа. В случае анализа смесей углеводородов существенно также, что линии одних классов углеводородов значительно более интенсивны, чем линии других классов. Например, линии ароматических углеводородов и шестичленных нафтен в десятки и сотни раз сильнее линий парафинов и пятичленных нафтен.

Из сказанного ясно, что для успешного проведения молекулярного спектрального анализа необходимо предварительное упрощение смесей, в первую очередь удаление из них компонентов, обладающих сильными линиями комбинационного рассеяния. Таким образом, оптическому анализу должно предшествовать тщательно проведенное разделение смеси на узкие фракции, содержащие сравнительно небольшое число компонентов.

Сочетание физико-химических методов разделения на фракции с оптическим методом анализа узких фракций лежит в основе комбинированного метода анализа бензинов. Этот метод разработан в результате многолетних исследований большого коллектива физиков под руководством Г. С. Ландсберга и химиков под руководством Б. А. Казанского. Метод позволяет определять качественное и количественное содержание индивидуальных углеводородов в бензинах. В основе определения индивидуального состава бензинов комбинированным методом лежат следующие четыре процесса:

- 1) точная ректификация,
- 2) хроматографическая адсорбция,
- 3) дегидрогенизационный катализ,

* При наличии межмолекулярных взаимодействий имеют место отступления от линейной зависимости интенсивности линий от концентрации (см., например,⁵²).

Таблица VI

Индивидуальные углеводороды, найденные в бензине из эмбенской нефти⁵⁵

Наименование углеводорода	Содерж. в вес. %	Наименование углеводорода	Содерж. в вес. %
Парафиновые углеводороды			
пропан	0,18	2,2-диметилпентан	0,66
н-бутан	1,75	2,3-диметилпентан	1,99
изобутан	1,28	2,4-диметилпентан	0,33
н-пентан	1,77	3,3-диметилпентан	0,60
2-метилбутан	3,55	н-октан	0,43
неопентан (?)	0,13	3-метилгептан	1,07
н-гексан	0,70	4-метилгептан	0,54
2-метилпентан	1,77	2,2-диметилгексан	0,15
3-метилпентан	1,27	2,4-диметилгексан	0,59
2,2-диметилбутан	0,55	3-метилоктан	0,82
2,3-диметилбутан	0,96	4-метилоктан	1,10
		Всего	22,2
Циклопентановые углеводороды			
циклопентан	0,32	цис-1,3-диметилциклопентан	1,59
метилциклопентан	3,51	транс-1,3-диметилциклопентан	1,99
этилциклопентан	0,99	1,2,3-триметилциклопентан	2,52
1,1-диметилциклопентан	0,88	1,2,4-триметилциклопентан	4,10
транс-1,2-диметилциклопентан	2,39		
		Всего	18,3
Циклогексановые углеводороды			
циклогексан	4,64	1-метил-2-этилциклогексан	0,39
метилциклогексан	13,06	1-метил-3-этилциклогексан	0,58
этилциклогексан	1,86	1-метил-4-этилциклогексан	0,58
1,1-диметилциклогексан	0,98	1,1,3-триметилциклогексан	3,39
1,2-диметилциклогексан	2,27	1,2,4-триметилциклогексан	0,97
1,3-диметилциклогексан	6,19	1,3,5-триметилциклогексан	0,58
1,4-диметилциклогексан	2,27		
		Всего	37,8
Ароматические углеводороды			
бензол	0,04	о-ксилол	0,54
толуол	0,54	т-ксилол	1,18
этилбензол	0,12	р-ксилол	0,42
		Всего	2,8
Всего расшифровано	81,10		
Нерасшифровано	7,58		
Потери	11,32		

4) оптический анализ фракций с помощью комбинационного рассеяния света.

Подробное описание всех указанных процессов, а также практические указания по их применению содержатся в специальной монографии⁵³. Следует заметить, что комбинированный метод уже нашел широкое применение при анализе нефтепродуктов. При помощи этого метода проанализировано несколько десятков бензинов различных месторождений СССР*).

В качестве примера, показывающего возможности комбинированного метода, в таблице VI приводятся результаты анализа одного из бензинов. Как можно видеть, комбинированный метод дает возможность весьма детально установить состав бензина, что имеет большое значение для рационального выбора методов переработки нефти. Знание состава нефтепродуктов имеет также большое значение для решения вопроса о происхождении нефти, геохимии и т. п.

С повышением температуры кипения нефтепродуктов число возможных индивидуальных углеводородов во фракциях быстро возрастает. Поэтому для установления состава лигроиновых фракций оказывается нерациональным использование методов анализа бензинов. При анализе подобных смесей и задача анализа существенно меняется: основной интерес приобретает установление не индивидуального, а группового состава смесей.

Накопленный материал по спектрам комбинационного рассеяния индивидуальных углеводородов дает возможность по-новому подойти к решению задачи об анализе высококипящих (лигроиновых) фракций углеводородов. Если при анализе бензинов необходимой предпосылкой анализа было исследование всех индивидуальных углеводородов, выкипающих в заданном интервале температур, то при анализе лигроиновых фракций, опираясь на общие закономерности, связывающие спектры комбинационного рассеяния со строением молекул (см. предыдущий раздел), можно решать вопросы о групповом (а иногда и индивидуальном) составе фракций, опираясь на эти общие закономерности, без предварительного исследования всех индивидуальных углеводородов. Пример анализа лигроиновых фракций дан в работе⁵⁶.

Мы не касаемся в настоящем обзоре целого ряда вопросов, связанных с использованием метода комбинационного рассеяния света для исследования агрегатного состояния, а также применений инфракрасной спектроскопии для решения структурных и аналитических задач, так как это выходит за рамки настоящей работы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, Изд. АН СССР, 1956.
2. Г. Плачек, Релеевское рассеяние и Раман-эффект, ОНТИУ, 1935.
3. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул ИЛ, 1949.
4. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, М., 1952.
5. I. E. Rosenthal, G. M. Murphy, Rev. Mod. Phys. 8, 317 (1936).
6. М. А. Ельяшевич, Диссертация, ФИАН, 1944.
7. М. А. Ельяшевич, ДАН СССР 23, 605 (1940), ЖФХ 14, 1381 (1940); 15, 1847 (1941); М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, ДАН СССР 32, 48 (1941); Б. И. Степанов, Изв. АН СССР, серия физич. 11, 357 (1947).
8. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, Гостехиздат, 1949.

*) Уже в своем первоначальном варианте указанный метод дал положительные результаты при анализе ряда бензинов. Например, в годы Отечественной войны были проведены анализы ряда трофейных бензинов⁵⁴.

9. М. В. Волькенштейн, Диссертация, Сиб. ФТИ, Томск, 1942.
10. Л. С. Маянц, Труды ФИАН 5, 63 (1950).
11. J. Goubeau, Zeits. für Elektrochemie 54, 505 (1950).
12. М. М. Сущинский, Изв. АН СССР, серия физич. 11, 341 (1947).
13. П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, серия физич. 11, 456 (1947).
14. М. М. Сущинский, Изв. АН СССР, серия физич. 17, 608 (1953).
15. С. В. Маркова, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Оптика и спектроскопия 1, 41 (1956).
16. J. Goubeau, Die Raman-Spectren von Olefinen, Beichefte № 56 zu der Zeits «Angew Chemie», 1948.
17. М. М. Сущинский, Докторская диссертация, М. ФИАН, 1957.
18. П. П. Шорыгин, Успехи химии 13, 90 (1944); 19, 419 (1950).
19. М. В. Волькенштейн, Успехи химии 13, 234 (1944).
20. S. Mizushima, Structure of molecules and internal rotation, New-York, 1954.
21. М. Л. Сосинский, Диссертация, ФИАН, 1956.
22. J. K. Brown, N. Serrard, J. Chem. Phys. 19, 976 (1951).
23. Г. В. Михайлов, Труды X совещания по спектроскопии, Уч. зап. Львовского гос. ун-та 4 (1957).
24. Р. И. Подловченко и М. М. Сущинский, Оптика и спектроскопия 2, 49 (1957).
25. Р. И. Подловченко, Л. М. Свердлов и М. М. Сущинский, Оптика и спектроскопия (1957).
26. Г. С. Ландсберг, А. И. Шатенштейн, Г. В. Перегудов, Е. А. Израилевич, Л. А. Новикова, Изв. АН СССР, серия физич. 18, 669 (1954).
27. Г. С. Ландсберг, А. И. Шатенштейн, Г. В. Перегудов, Е. А. Израилевич, Л. А. Новикова, Оптика и спектроскопия 1, вып. 1 (1956); А. И. Шатенштейн, Г. В. Перегудов, Е. И. Израилевич, В. Р. Коляндченко, ЖФХ, в печати.
28. М. А. Ковнер, ДАН СССР 91, 499 (1953); ЖЭТФ 26, 598, 704 (1954); Оптика и спектроскопия 1, 742 (1956).
29. Н. Д. Зелинский и Г. С. Ландсберг, Изв. АН СССР, ОХН 1, 9 (1941).
30. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, Г. В. Розенберг, А. С. Елинер, Изв. АН СССР, серия физич. 4, 158 (1940).
31. П. А. Бажулин, Изв. АН СССР, серия физич. 5, 168 (1941).
32. М. М. Сущинский, ДАН СССР 33, 21 (1941).
33. М. М. Сущинский, Диссертация, ФИАН (1947); Труды ФИАН 5, 185 (1950).
34. М. М. Сущинский, ДАН СССР 70, 221 (1950); ЖЭТФ 20, 304 (1950).
35. П. А. Бажулин, Г. В. Перегудов, Изв. АН СССР, серия физич. 17, 617 (1953).
36. М. М. Сущинский, Изв. АН СССР, серия физич. 14, 387 (1950).
37. П. А. Бажулин, А. Ф. Платэ, О. П. Соловова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1, 14 (1941).
38. П. А. Бажулин, М. Ф. Бокштейн, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, Е. И. Марголис, О. П. Соловова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 3, 198 (1943).
39. П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Т. Ф. Буланова, О. П. Соловова, М. В. Турова-Поляки и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1, 7 (1946).
40. П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, Т. Ф. Буланова, А. В. Коперина, А. Ф. Платэ и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 5, 480 (1949).
41. П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, А. Л. Либерман, С. С. Новиков и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 5, 504 (1950).
42. П. А. Бажулин, А. В. Коперина, А. Л. Либерман, В. А. Оводова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 4, 709 (1954).
43. П. А. Бажулин, А. И. Соколовская, Н. А. Беликова, А. Л. Либерман и А. Ф. Платэ, Изв. АН СССР, ОХН, 1130 (1956).
44. П. А. Бажулин, С. В. Маркова, Г. В. Перегудов, М. Ю. Лукина, А. Ф. Платэ и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН.
45. П. А. Бажулин, С. В. Маркова, Г. В. Перегудов, А. Ф. Платэ, В. М. Терентьева, Изв. АН СССР, ОХН 1, 37 (1957).
46. С. В. Маркова, П. А. Бажулин и М. М. Сущинский, Оптика и спектроскопия 1, 41 (1956).
47. В. Т. Алексанян, Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, серия физич. 18, 699 (1954).
48. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова и М. А. Приянишникова, Изв. АН СССР, серия физич. 19, 225 (1955).

49. M. R. Fenske, W. G. Braun, R. V. Wiegand, Dorothy, Quiggle, R. H. McCormick, D. H. Rank, Anal. Chem. **19**, 700 (1947); W. G. Braun, D. F. Spooner, M. R. Fenske Anal. Chem. **22**, 1074 (1950).
50. D. H. Rank, R. W. Scott, M. R. Fenske, Ind. Eng. Chem. **14**, 816 (1942).
51. A. Michel, Spectr. Acta, **5**, 218 (1952).
52. Я. С. Бобович, Т. П. Тулуб, ЖЭТФ **30**, 189 (1956).
53. Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, П. А. Бажулин, Т. Ф. Буланова, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, А. Ф. Платэ, Х. Е. Стерин, М. М. Сущинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин, Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки комбинированным методом, в печати.
54. Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, П. А. Бажулин, М. М. Батуев, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, Г. А. Тарасова, Комплексный метод детализированного исследования индивидуального состава бензинов, М., Гостоптехиздат, 1949.
55. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, П. А. Бажулин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. М. Сущинский, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолин, О. В. Воронько, Изв. АН СССР, ОХН **5**, 865 (1954).
56. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, В. Т. Алексанян, Т. Ф. Буланова, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, А. Ф. Платэ, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, Изв. АН СССР, серия физич. **18**, 704 (1954).