1951 г. Апрель *Т. XLIII, вып. 4*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОПТИКА

М. В. Волькенштейн

1. ВВЕДЕНИЕ

Большая часть современных физических методов исследования строения молекул в той или иной мере основана на применении оптических явлений. Это, прежде всего, спектроскопия и методы молекулярной оптики: изучение преломления и рассеяния света, изучение оптической активности и оптического поведения вещества во внешнем силовом поле. В широком смысле слова к оптике относятся рентгено- и электронография. Эти методы уже сыграли немалую роль в развитии химии, в дальнейшем их значение не может не стать ещё более существенным.

Мы не предполагаем, конечно, в этой небольшой статье рассмотреть сколько-нибудь полно всю обширную область применений оптических методов к решению химических проблем, к исследованию строения молекул. Мы ограничимся некоторыми примерами оптического изучения весьма актуального в химии вопроса — изучения неаддитивных свойств молекул, свойств, определяемых невалентными взаимодействиями, взаимным влиянием связей.

До сих пор часто приходится встречаться с ошибочным мнением о тождественности валентной схемы, применяемой в химии, и теории строения органических соединений А. М. Бутлерова. Под валентной схемой мы разумеем метод изображения структурных формул молекул при помощи химических обозначений атомов и чёрточек — валентных штрихов. Не располагая никакими другими средствами выражения, валентная схема, взятая сама по себе, предполагает аддитивность свойств молекул. В самом деле, ограничиваясь, например, обозначением C — Cl для связи углерода с хлором в любом соединении, валентная схема не передаёт взаимодействий этой связи с остальными частями молекулы. Тем самым предполагается, что связи C — Cl всюду одни и те же. В действительности это, конечно, не так. Теория А. М. Бутлерова по содержанию несравненно богаче валентной

схемы; А. М. Бутлеров постоянно подчёркивал, что все составные части молекулы находятся во взаимодействии и валентными штрихами передаются лишь сильнейшие из этих взаимодействий. Таким образом, то обстоятельство, например, что бензол не укладывается в валентную схему, с точки зрения теории строения не представляет ничего загадочного. Руководствуясь идеями теории А. М. Бутлерова, мы можем и должны отказаться от ряда выводов, следующих из формально понимаемой валентной схемы. Так, отпадает классическое представление о совершенной свободе вращения частей молекулы вокруг единичных связей: взаимодействие атомов, не соединённых валентными штрихами, может, очевидно, затруднять это внутреннее вращение (см. ниже).

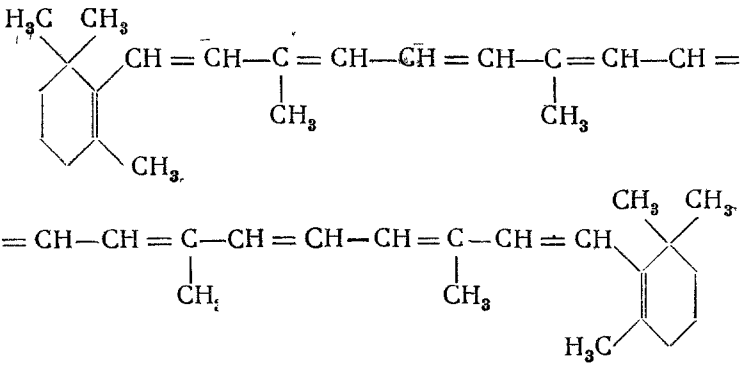
Важнейшей областью современной теоретической химии является область соединений, у которых нет даже приближённой аддитивности. Свойства таких соединений не могут быть переданы валентной схемой. Сюда относятся молекулы с сопряжёнными связями, ароматические соединения и т. д. Именно для объяснения особенностей таких веществ была создана теория электронного резонанса. Однако, как известно, эта теория не оправдала возлагавшихся на неё надежд, что связано с отсутствием физического обоснования применяемых приближённых методов расчёта и структурных формул. Реальный физический факт делокализации электронов химических связей в неаддитивных молекулах определяет их специфические свойства.

Необходимо точно определить физический смысл понятия «делокализации» электронов. В случае обычных химических связей в аддитивных соединениях электроны полностью локализованы на связи: они находятся в основном под действием полей двух связываемых атомов и сравнительно слабо взаимодействуют с электронами других связей. Напротив, в случае, например, молекулы бензола часть электронов оказывается полностью делокализованной, т. е. принадлежащей в равной мере всем шести силовым центрам. Иными словами, взаимодействие этих электронов особенно велико. Речь идёт, таким образом, о большом взаимодействии электронов различных связей, об их обобществлении, коллективизации в молекуле. Очевидно, что *делокализация электронов отнюдь не означает делокализации связей*, как иногда выражаются. Только некоторая часть электронов обобществлена и это приводит к изменению свойств связей, которые, однако, попрежнему характеризуются определёнными значениями энергии, междуатомного расстояния и т. д.

В настоящее время только детальное и систематическое изучение неаддитивных соединений физическими методами может обеспечить дальнейшее проникновение в эту область. Наиболее ценные сведения о природе неаддитивных веществ могут быть получены в результате исследования их электронных спектров.

2. ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В НЕАДДИТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Свойства органических соединений с сопряжёнными связями настолько специфичны, что можно говорить об их истолковании, как об особой физической проблеме. Простейшим примером таких веществ являются углеводороды с сопряжёнными двойными связями — гомологический ряд полиенов. Изучение электронных свойств полиенов, начиная с этилена и бутадиена и кончая цепочками, содержащими 11 двойных связей, — каротином:



показало, что частоты и интенсивности полос поглощения в этих спектрах закономерно изменяются с ростом числа двойных связей. Полосы поглощения сдвигаются в длинноволновую область спектра, их интенсивности одновременно растут.

Ряд работ был посвящён этому явлению. Известны многочисленные попытки расчета спектров полиенов на основе тех или иных классических моделей[1]. Повидимому, наибольший принципиальный интерес представляет квантовомеханический расчёт, в котором полиеновая цепочка рассматривается, как потенциальный ящик с шириной, равной длине цепочки[2]. Приняв эту величину за

$$L = Nl,$$

где l — длина звена C=C—C, а N — число таких звеньев в цепочке, получаем следующие собственные значения энергии электрона, помещённого в ящик,

$$\varepsilon_n = \frac{h^2}{8m}\frac{n^2}{L^2}, \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{1}$$

с соответствующими собственными функциями

$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\frac{\pi n x}{L}. \tag{2}$$

Тем самым предполагается, что π-электроны двойных связей в полиене

полностью делокализованы, являются такими же «свободными» электронами в цепочке, как электроны в металле. Действительно, расчёт, сделанный на этой основе, даёт удовлетворительные результаты. Цепочка, состоящая из N звеньев, содержит N пар подвижных электронов. Согласно принципу Паули первые N уровней ящика заняты этими электронами. Наиболее длинноволновая полоса поглощения, ответственная за цветность вещества, связана с переходом

$$\varepsilon_N \to \varepsilon_{N+1}.$$

Имеем:

$$\nu_N = \frac{1}{h}(\varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N) = \frac{h}{8mN^2l^2}(2N+1) = \mathrm{const}(2N+1)$$

и

$$\lambda_N = \frac{\mathrm{const}}{2N+1}. \tag{3}$$

Вычислим соответствующие интенсивности. Матричный элемент перехода

$$p_{n'n} = \frac{2L}{\pi^2}\int_0^\pi \sin n\theta\cdot\theta\cdot\sin n'\theta\, d\theta =$$

$$= \begin{cases} 0\ldots\ldots & n'-n \text{ чётное,} \\ \dfrac{2L}{\pi^2}\left\{\dfrac{1}{(n'+n)^2} - \dfrac{1}{(n'-n)^2}\right\} & \ldots n'-n \text{ нечётное.} \end{cases}$$

Здесь

$$\theta = \frac{\pi x}{L}.$$

Для перехода $N \to N+1$ имеем:

$$p_{N+1,N} = \frac{2Nl}{\pi^2}\left\{\frac{1}{(2N+1)^2} - 1\right\}.$$

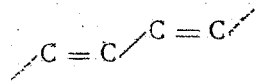
Соответствующая сила осциллятора равна

$$f_{N+1,N} = 1{,}08\cdot 10^{11}\,\nu_N (p_{N+1,N})^2 \cong 0{,}134(2N+1). \tag{4}$$

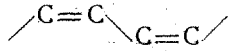
Гиперболический ход длин волн и линейный ход сил осцилляторов (при $2N \gg 1$) подтверждаются опытом с точностью до 10—20%. Очевидно, что рассматриваемая полоса поглощения должна быть поляризована вдоль оси x, т. е. вдоль длины цепочки.

Модель потенциального ящика является, конечно, весьма грубой. Она становится совершенно неприменимой при малом числе сопряжённых связей (этилен, бутадиен). Следует отметить, что в этом случае величина ε_1, вычисленная по формуле (1), оказывается соизмеримой с потенциалом ионизации молекулы. Ясно, что при этом модель потенциального ящика с бесконечно высокими стенками непригодна. Несмотря на эти обстоятельства,

описанные расчёты поучительны, так как показывают, что электроны в полиенах действительно делокализованы. Из приведённой модели вытекают не лишённые интереса следствия. Полиеновые цепочки могут существовать в транс-форме



и в цис-форме



Во втором случае общая длина цепочки должна быть меньшей и, следовательно, должны возрастать значения ν и уменьшаться значения f. Это, в общем, подтверждается данными, относящимися к разделению форм каротина (поворотных изомеров) методом хроматографической адсорбции[3].

Конечно, утверждение о делокализации электронов в системе сопряжённых связей, утверждение о «металлоподобности» такой системы, звучало бы недостаточно убедительно, если бы основывалось только на приведённых фактах. Однако нам известны и другого рода данные, говорящие о том же самом. Это, прежде всего, электропроводность графита. В гексагональной решётке графита кристаллические плоскости построены в виде «бензольного паркета» — как непрерывная совокупность С — С-связей, образующих правильные шестиугольники с междуатомным расстоянием, близким к соответствующему расстоянию в бензоле. Ввиду того, что все С — С-связи в бензоле и в «бензольном паркете» тождественны, можно утверждать, что π-электроны в них полностью делокализованы. Оптическое исследование тончайших листочков графита показывает, что в таких листочках полностью поглощается свет с направлением колебаний, лежащим в плоскости «паркета»; для света с перпендикулярным направлением колебаний тонкие листочки графита прозрачны. Электропроводность графита весьма велика и обладает значительной анизотропией, оказываясь наибольшей в направлениях, также лежащих в плоскости «паркета». Таким образом, свойства графита показывают, что делокализованные π-электроны могут играть роль электронов проводимости.

Несмотря на ряд попыток, не удалось непосредственно обнаружить электропроводности у полиеновых цепочек — у каротина. Однако каротин обладает аномально высокой поляризуемостью, его экзальтация рефракции имеет тот же порядок величины, что и рефракция, вычисленная по аддитивной схеме. Очевидно, что аномалии в рефракции, всегда наблюдаемые в случае сопряжённых систем, объясняются особенностями их электронных спектров. В то же время оказывается возможным привести ещё один важный

факт, который можно считать косвенным доказательством металлоподобности соединений с сопряжёнными связями. Речь идёт об анизотропии диамагнитной восприимчивости ароматических соединений.

Как показывает опыт, диамагнитная восприимчивость бензола, нафталина и т. д. аномально велика в направлении, перпендикулярном к плоскости ароматических колец. Значения средних восприимчивостей в плоскости колец и в перпендикулярном к ней направлении приведены в табл. I.

Таблица I

	$-\chi_{\parallel}\cdot 10^6$	$-\chi_{\perp}\cdot 10^6$
Бензол	37	91
Нафталин . .	55	169
Антрацен . . .	69	252
Фталоцианин	142	982

Ещё П. Эренфест предложил объяснение этого факта при помощи замкнутых электрических токов, текущих по периметрам колец[4]. Дальнейшие расчёты подтвердили справедливость этой точки зрения; бензольное кольцо действительно может рассматриваться как сверхпроводник. В этом случае сила тока, индуцированная магнитным полем в замкнутом контуре, должна быть пропорциональна напряжённости поля и площади, охватываемой сверхпроводником, и обратно пропорциональна длине сверхпроводника:

$$i \sim \frac{SH}{l}. \tag{5}$$

Это уравнение является следствием основного уравнения для сверхпроводника, заменяющего закон Ома для обычных проводников

$$\operatorname{rot} \Lambda \mathbf{i} = -\frac{1}{c}\,\mathbf{H}, \tag{6}$$

где

$$\Lambda = \frac{m}{ne^2}$$

и n — число электронов, приходящееся на единицу длины сверхпроводника. В интегральной форме

$$\Lambda c \oint i_s\, ds = -\int\int H_n\, dS, \tag{6'}$$

откуда следует (5). Вычислим диамагнитную восприимчивость. Индуцированный магнитный момент тока i равен

$$M = \frac{1}{c} Si \sim \frac{S^2 H}{l}$$

и, следовательно,

$$\chi = \frac{S^2}{lc\Lambda}. \qquad (7)$$

Считая, что анизотропия диамагнитной восприимчивости бензола $\chi_\perp - \chi_\parallel$ целиком определяется его сверхпроводимостью, находим:

$$c\Lambda = \frac{S^2}{l(\chi_\perp - \chi_\parallel)} = 1{,}12 \cdot 10^{-6}\ сек \cdot см^{-1}.$$

Если принять за электроны сверхпроводимости 6 π-электронов бензола, находим,

$$n = \frac{6}{6 \cdot 1{,}39 \cdot 10^{-8}},$$

откуда

$$c\Lambda = \frac{mc}{ne^2} = 1{,}66 \cdot 10^{-6}\ сек \cdot см^{-1}.$$

Совпадение удовлетворительное. Таким образом, действительно получается, что делокализованные π-электроны играют роль электронов проводимости. Расчёты $\Delta\chi$ конденсированных ароматических соединений, проведённые на этой основе (здесь наряду с «законом Ома» (6) приходится пользоваться законом Кирхгофа для разветвлённых токов), дают хорошие результаты. Величина анизотропии диамагнитной восприимчивости оказывается приблизительно равной этой величине для бензола, умноженной на число бензольных колец в молекуле.

Возможность связать такие разнородные факты, как особенности электромагнитных спектров и аномалии в молекулярной рефракции — с одной стороны — и анизотропия диамагнитной восприимчивости — с другой, на основе представления о «металлоподобности» соответствующих соединений представляется весьма заманчивой. В последнее время был предпринят ряд попыток применить модель потенциального ящика к ароматическим соединениям. Л. А. Боровинский и М. В. Волькенштейн воспользовались этой моделью для расчёта спектров бензола, нафталина и антрацена. При расчёте удалось объяснить своеобразие этих спектров, заключающееся в том, что наиболее длинноволновая полоса поляризована вдоль поперечной оси молекулы[7]. Этот факт был установлен И. В. Обреимовым, А. Ф. Прихотько и их сотрудниками[6]. Однако теоретическая задача установления связи спектров с анизотропией диамагнитной восприимчивости остаётся до сих пор нерешённой. Актуальность этой задачи очевидна.

Делокализация электронов в цепочке сопряжённых связей находит своё выражение в любых химических и физико-химических свойствах соответствующих веществ. Повидимому, эти явления могут привести к особому характеру сил междумолекулярного взаимодействия. Если электрон способен «перемещаться» в молекуле на большое расстояние, силы взаимодействия могут

носить униполярный характер (Лондон[7]) и, следовательно, значительно медленнее убывать с расстоянием, чем ван-дер-ваальсовы силы между обычными молекулами. В самом деле, при большом расстоянии между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов в молекуле можно вычислить энергию взаимодействия как энергию притяжения разноимённых зарядов. Следовательно, энергия взаимодействия обратно пропорциональна первой степени междумолекулярного расстояния. Возможно, что эти униполярные силы играют существенную роль в свойствах каучука.

Некоторая делокализация электронов, повидимому, существует в любых длинных цепочках. В этом случае униполярные силы связывают отдельные молекулы в отдалённых друг от друга точках, сохраняя известную свободу ориентаций большому числу звеньев цепочки, расположенных между этими центрами взаимного притяжения.

Делокализация электронов имеет место в весьма обширной совокупности органических соединений. Так, оптические свойства всех красителей определяются именно этим обстоятельством. Здесь особенно большое значение имеют исследования, проводимые школой академика С. И. Вавилова (П. П. Феофилов). Изучение поляризации в спектрах флуоресценции красителей позволяет сравнительно простыми средствами изучить природу электронных переходов в этих веществах. Разработанная С. И. Вавиловым классическая теория, позволяющая определить характер «осцилляторов», ответственных за поглощение и излучение в акте люминесценции, даёт возможность особенно глубоко проникнуть в сущность процессов, происходящих в электронной оболочке молекулы с делокализованными электронами при её взаимодействии со светом.

Физические факты, изложенные нами, в общем доказывают наличие делокализации электронов с достаточной определённостью. Это имеет большое значение для химии. Очевидно, что дальнейшее изучение оптических свойств химических соединений несравненно больше даст химической науке, чем любые квантовохимические расчеты, основанные на приближённых методах.

3. АНОМАЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В 1941 г. М. В. Волькенштейном впервые наблюдались аномально высокие интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния веществ с делокализованными электронами[8]. Было обнаружено, что линии, соответствующие характеристическому колебанию карбонильной связи, резко увеличивают свою интенсивность

при переходе от веществ с аддитивными свойствами к веществам неаддитивным. Приводим таблицу полученных данных (табл. II).

Таблица II

Вещество	$\nu_{C=O}$ (в $см^{-1}$)	I
$H_3C \cdot CO \cdot Cl$	1798	0,8
$H_3C \cdot CO \cdot CH_3$	1708	(1,0)
$H_3C \cdot CO \cdot C_6H_5$	1678	10,0
$H_5C_6 \cdot CO \cdot C_6H_5$	1653	18,5

В дальнейшем П. П. Шорыгин глубоко и всесторонне исследовал этот эффект[9]. Выяснилось, что иненсивности в спектрах комбинационного рассеяния чрезвычайно чувствительны к изменениям строения молекулы, значительно превосходя в этом отношении любые иные молекулярные постоянные. В табл. III приводим данные, полученные П. П. Шорыгиным для интенсивностей характеристической линии полносимметричного колебания нитрогруппы. В последнем столбце таблицы указаны степени деполяризации соответствующих линий, измеренные Я. С. Бобовичем и М. В. Волькенштейном[10].

Таблица III

Вещество	$\nu (см^{-1})$	I	ρ
CH_3NO_2	1380	(1)	0,30
$C_6H_5NO_2$	1345	22,5	0,29
п-$Cl \cdot C_6H_4NO_2$	1344	30,0	0,36
п-$H_3C \cdot C_6H_4NO_2$	1343	32,5	0,30
п-$H_3CO \cdot C_6H_4NO_2$	1341	100,0	0,44
п-$HO \cdot C_6H_4NO_2$	1340	100,0	0,44
п-$H_2NC_6H_4NO_2$	1332	100,0	0,50

Из весьма большого числа других подобных данных, полученных П. П. Шорыгиным и его сотрудниками, приведём ещё (табл. IV) интенсивности карбонильных линий[11]; эти данные дополняют табл. II.

Таблица IV

Вещество	$\nu (см^{-1})$	I
$H_3C \cdot CO \cdot CH_3$	1708	(1,0)
$H_5C_2O \cdot CO \cdot CH_3$	—	1,0
Диметилоксалат	—	4,7
$H_3C - CH = CH - COH$	1685	33,3
$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C=O$	1626	1200

Исследования П. П. Шорыгина показали, что любое электронное взаимодействие в молекуле, связанное даже с незначительной степенью делокализации электронов, находит явственное

выражение в величинах интенсивностей комбинационных линий. Этот эффект уже нашёл в трудах П. П. Шорыгина и его сотрудников ряд существенных химических применений, позволив определить структуру весьма сложных химических веществ. Недавно А. Н. Несмеянов установил весьма интересные общие закономерности в химических свойствах различных металлоорганических соединений. Выяснилось, что возможно сопряжение связей углерод-галоид и углерод-металл, если между ними содержится двойная связь C=C (например, в Cl — CH = CH — Hg)[12]. Это сопряжение, а следовательно,, и делокализация электронов, проявляются в химическом поведении вещества и, до известной степени, в значении молекулярной рефракции. Можно думать, что данные А. Н. Несмеянова могут быть непосредственно подтверждены и знание свойств металлоорганических соединений существенно углублено, если исследовать интенсивности в комбинационных спектрах этих соединений.

Первоначальные попытки объяснения эффекта аномальных интенсивностей исходили из теории «электронного резонанса». Однако качественные соображения, получавшиеся на этой основе, не привели, да и не могли привести к сколько-нибудь убедительным результатам.

Интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния определяются важнейшими постоянными молекулы: положением уровней энергии электронной оболочки и вероятностями перехода между ними. Квантовая механика приводит к следующей формуле для матричного элемента компоненты тензора поляризуемости

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \frac{1}{h}\sum_k \left\{ \frac{(p_\sigma)_{nk}(p_\rho)_{km}}{\nu_{kn}-\nu} - \frac{(p_\sigma)^*_{mk}(p_\rho)^*_{kn}}{\nu_{mk}-\nu} \right\}. \tag{8}$$

Здесь $(p_\sigma)_{nk}$ и т. д. — матричные элементы составляющих дипольного момента. Интенсивность комбинационной линии, связанной с колебательным (или вращательным) переходом $n \to m$ равна

$$I = \mathrm{const}\,(\nu - \nu_{nm})^4 \left(5\, b^2_{nm} + 13\, g^2_{nm}\right), \tag{9}$$

где

$$b_{nm} = \sum_\sigma (\alpha_{\sigma\sigma})_{nm},$$

$$g^2_{nm} = \frac{3}{2}\sum_{\sigma,\rho} (\alpha_{\sigma\rho})^2_{nm} - \frac{1}{3}\left(\sum (\alpha_{\sigma\sigma})_{nm}\right)^2.$$

Можно показать[13], что для колебательных переходов $0 \rightleftarrows 1$, преимущественно наблюдаемых в рассеянии, с хорошей точностью

соблюдается условие

$$(\alpha_{\sigma\rho})_{00}^{01} = \left\{ \frac{\partial (\alpha_{\sigma\rho})_{00}}{\partial Q} \right\}_{Q=0} Q^{01}. \tag{10}$$

Здесь нижние индексы относятся к электронным состояниям. Формула (10) позволяет заменить квантовомеханический расчёт классическим, выражая интенсивности через производные составляющих тензора поляризуемости в основном электронном состоянии молекулы по нормальным координатам Q. На этой основе М. В. Волькенштейном была предложена общая теория интенсивностей и поляризаций в колебательных спектрах, применимая к молекулам с приближённо аддитивными свойствами[14]. В этом случае оказывается возможным представить тензор поляризуемости молекулы как сумму тензоров поляризуемости отдельных групп и связей в молекуле. Обозначив естественные координаты — изменения длин связей и валентных углов — буквами q, имеем:

$$\frac{\partial \alpha_{\sigma\rho}}{\partial Q_l} = \sum_n \frac{\partial \alpha_{\sigma\rho}^{(n)}}{\partial Q_l} = \sum_{n,m} \frac{\partial \alpha_{\sigma\rho}^{(n)}}{\partial q_m} \frac{\partial q_m}{\partial Q_l}, \tag{11}$$

где n — номер группы или связи в молекуле, m — номер естественной координаты. Интенсивности и поляризации в комбинационном спектре выражаются, в конечном счете, через величины α_{nm} и $\frac{\partial \alpha_{nm}}{\partial q}$, относящиеся к отдельным связям в аддитивной молекуле. Однако сейчас мы рассматриваем случай заведомой неаддитивности, связанной с делокализацией электронов. При этом речь идёт, очевидно, об аномально высоких значениях самих производных $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$. Можно показать, что эти аномалии определяются специфическими особенностями в электронных спектрах.

Если частота падающего света достаточно удалена от частот всех электронных переходов, из уравнения (8) получим:

$$(\alpha_{\sigma\rho})_{nn} = \frac{2}{h} \sum \frac{\nu_{nk}}{\nu_{nk}^2 - \nu^2} (p_\sigma)_{nk} (p_\rho)_{nk}. \tag{12}$$

Находим:

$$\frac{\partial (\alpha_{\sigma\sigma})_{00}}{\partial Q} = \frac{2}{h} \sum_k \left\{ \frac{2\nu_{0k}}{\nu_{0k}^2 - \nu^2} (p_\sigma)_{0k} \frac{\partial (p_\sigma)_{0k}}{\partial Q} - \right.$$

$$\left. - \frac{2(\nu_{0k}^2 + \nu^2)}{(\nu_{0k}^2 - \nu^2)^2} |(p_\sigma)_{0k}|^2 \frac{\partial \nu_{0k}}{\partial Q} \right\}, \tag{13}$$

где k нумерует электронные уровни. Можно показать приближённо,

что второй член (13) значительно больше первого. Поэтому [15]

$$\frac{\partial \alpha_{\sigma\sigma}}{\partial Q} \cong -\frac{2}{h} \sum_k \frac{\nu_{0k}^2 + \nu^2}{(\nu_{0k}^2 - \nu^2)^2} |(p_\sigma)_{0k}|^2 \frac{\partial \nu_{0k}}{\partial Q}. \qquad (13а)$$

Интенсивность комбинационной линии определяется квадратами величин типа (13а). Чем меньше частота электронной полосы и чем больше её интенсивность, пропорциональная $(p_\sigma)_{0k}^2$, тем бо́льшую роль играет соответствующий член в сумме (13а). На основании исследования электронных спектров типичных неаддитивных соединений (полиены) мы можем грубо принять, что в их спектрах имеется одна интенсивная длинноволновая полоса ν_e. В этом случае

$$\frac{\partial \alpha_{\sigma\sigma}}{\partial Q} \cong -\frac{2}{h} \frac{\nu_e^2 + \nu^2}{(\nu_e^2 - \nu^2)^2} (p_\sigma)_e^2 \frac{\partial \nu_e}{\partial Q}. \qquad (13б)$$

Аномалии в интенсивностях комбинационных линий, таким образом, объясняются особенной близостью ν к ν_e и повышенными значениями сил осцилляторов, пропорциональных $(p_\sigma)^2$ (М. В. Волькенштейн [15], П. П. Шорыгин [16]). Зависимость интенсивностей от ν_e и p_σ^2 должна быть гораздо более резкой и аномалии выраженными гораздо сильнее, чем в рефракции. В самом деле, интенсивность комбинационной линии пропорциональна

$$\frac{(\nu_e^2 + \nu^2)^2}{(\nu_e^2 - \nu^2)^4} (p_\sigma)^4,$$

а рефракция пропорциональна

$$\frac{\nu_e}{\nu_e^2 - \nu^2} (p_\sigma)^2.$$

Недавно П. П. Шорыгин и А. И. Финкельштейн провели детальную проверку указанных положений [17]. С этой целью они исследовали зависимость интенсивностей комбинационных линий от частоты падающего света. Очевидно, что согласно (9), (11), (13б) интенсивности, полученные при возбуждении светом с частотами ν_1 и ν_2, относятся как

$$\frac{I_1}{I_2} \cong \frac{\nu_1^4}{\nu_2^4} \frac{(\nu_e^2 + \nu_1^2)^2}{(\nu_e^2 - \nu_1^2)^4} \frac{(\nu_e^2 - \nu_2^2)^4}{(\nu_e^2 + \nu_2^2)^2}.$$

Зная I_1, I_2, ν_1 и ν_2, можно определить ν_e и сравнить полученные значения с измеренными в электронных спектрах. Приводим данные, полученные А. И. Финкельштейном для нитросоединений (табл. V):

Таблица V

Вещество	λ_e в Å (расчёт)	λ_e в Å (опыт)
$C_3H_7NO_2$	2150	2200
$C_6H_5NO_2$	2430	2560
п-$C_6H_4(OH)NO_2$	3000	2850
м-$C_6H_4ClNO_2$	2600	2750

Учитывая грубость сделанных допущений, следует признать совпадение достаточно хорошим. Мы видим, что ключ к пониманию рассматриваемого явления действительно следует искать в электронных спектрах.

То же самое относится к особенностям в значениях степеней деполяризации аномально-интенсивных комбинационных линий. Степень деполяризации выражается соотношением (ср. (9)):

$$\rho = \frac{6g^2}{5b^2 + 7g^2}. \tag{14}$$

Как было показано М. В. Волькенштейном, предельное возможное значение величины ρ для характеристических валентных колебаний равно 0,5[18]. Это имеет место, если тензор $\frac{\partial\alpha}{\partial Q}$ предельно анизотропен: только одно из его главных значений отлично от нуля. Возрастание ρ от 0,30 до 0,50, идущее в общем параллельно с ростом интенсивностей в ряду нитросоединений (табл. III), показывает, что определяющий явление электронный переход поляризован в одном направлении — очевидно, вдоль биссектрисы треугольника NO_2. О том же говорит рост интенсивности и степени деполяризации для характеристических колебаний в полиенах. По данным А. И. Финкельштейна ρ для триена (аллоо цимен) равно 0,42, для диенов 0,18—0,33. В то же время у олефинов (одна связь C=C) $\rho = 0{,}10 - 0{,}16$. Поляризационные измерения в спектрах комбинационного рассеяния представляют тем самым источник информации о поляризации электронных переходов.

Не подлежит сомнению, что перспективы применения указанных явлений к решению химических проблем, к установлению структуры молекул и электронных взаимодействий в них, очень велики. Работы в этом направлении, сравнительно недавно начатые советскими учёными, должны привести к ряду существенных открытий.

4. «ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ»

Делокализация электронов находит своё явственное выражение в электронных спектрах и, в особенности, в интенсивностях линий в спектрах комбинационного рассеяния. Рассмотренный выше материал в основном относится к соединениям неаддитивным, чьё строение не может быть передано классическими валентными формулами. Однако и в молекулах с электронами, локализованными в связях, имеют место взаимодействия, которые не могут быть описаны при помощи валентной схемы. Неаддитивность и в этих случаях с успехом исследуется при помощи оптических методов. Здесь особенно большое значение имеет исследование оптической активности — «внутримолекулярная интерферометрия», по меткому выражению И. В. Обреимова. Согласно классической теории этого явления естественная оптическая активность имеет место, если молекула лишена плоскости и центра симметрии, причём электроны, ответственные за её оптическое поведение, взаимодействуют, находясь на конечном расстоянии друг от друга. В теории оптической активности мы уже не можем так, как это делается в других задачах молекулярной оптики, считать размеры молекул, междуатомные расстояния, исчезающе малыми по сравнению с длиной волны. Иными словами, необходимо учитывать различие фаз световой волны в разных точках молекулы. Поворот плоскости поляризации объясняется в конечном счете именно этими малыми различиями в фазах, очень чувствительными к изменениям природы структурных единиц молекулы и к изменениям их взаимного расположения. Поэтому действительно можно сказать, что оптически-активная молекула содержит своего рода внутренний «интерферометр», отличающийся исключительной чувствительностью.

Мы можем подойти к количественному расчёту величины оптической активности, исходя из тех же идей, на основе которых удалось построить теорию интенсивностей в колебательных спектрах, на основе так называемой валентно-оптической схемы[19]. Представим молекулу как совокупность определенным образом расположенных частей (групп атомов, химических связей), обладающих анизотропными поляризуемостями α_{ks}. Здесь k — номер части и $s = 1, 2, 3$, соответственно трем главным направлениям ее эллипсоида поляризуемости. В нулевом приближении (применяемом в теории колебательных спектров) мы можем не учитывать взаимодействия отдельных частей молекулы. При этом мы, очевидно, считаем молекулу аддитивной. Однако объяснение оптической активности можно получить только при учете взаимодействия. Под действием падающей световой волны в каждой составной части молекулы индуцируется дипольный момент, определяемый значениями α_{ks} и положением частицы. Для расчёта оптической активности необходимо учесть поля, создаваемые в соседних частях этими индуцирован-

ными диполями. Рассматривая только попарные взаимодействия, мы чисто классическим путём приходим к следующему выражению для среднего значения тензора гирации g (вращающая способность вещества пропорциональна этой величине):

$$g=\frac{2\pi}{3\lambda}\sum_{k,l}{}'\sum_{s,t}\frac{1}{2R_{kl}^3}\alpha_{ks}\alpha_{lt}(\mathbf{R}_{kl}[\mathbf{lt},\mathbf{ks}])\times$$
$$\times\left\{\frac{3}{R_{kl}^2}(\mathbf{R}_{kl},\mathbf{ks})(\mathbf{R}_{kl},\mathbf{lt})-(\mathbf{ks},\mathbf{lt})\right\}. \qquad (15)$$

Здесь $\mathbf{R}_{kl}$ — расстояние между k-й и l-й частицей, $\mathbf{lt}$ и $\mathbf{ks}$ — единичные векторы главных направлений соответствующих эллипсоидов поляризуемости. Если эти последние обладают аксиальной симметрией, т. е. $\alpha_{k2}=\alpha_{k3}$, то

$$g=\frac{\pi}{3\lambda}\sum_{k,l}{}'\frac{1}{R_{kl}^3}(\alpha_{k1}-\alpha_{k2})(\alpha_{l1}-\alpha_{l2})(\mathbf{R}_{kl}[\mathbf{l1},\mathbf{k1}])\times$$
$$\times\left\{\frac{3}{R_{kl}^2}(\mathbf{R}_{kl},\mathbf{k1})(\mathbf{R}_{kl},\mathbf{l1})-(\mathbf{k1},\mathbf{l1})\right\}. \qquad (15a)$$

Величина оптической активности выражается через анизотропии поляризуемостей составных частей молекулы, через их взаимные ориентации и расстояния между ними. Эти расстояния следует, очевидно, относить к центрам тяжести электронных оболочек групп и связей.

Формулы (15) и (15а) аналогичны полученным Кирквудом, решавшим ту же задачу квантовомеханическим путём.

Мы видим, что естественная оптическая активность по самому своему характеру неаддитивное явление. Величина g представляет сумму произведений величин, относящихся к составным частям молекулы. Очевидно, что активности в этом приближении мы не получим, если взаимодействующие группы изотропны или если векторы $\mathbf{R}_{kl}$, $\mathbf{kl}$, $\mathbf{ll}$ компланарны. В этих случаях оптическая активность может отличаться от нуля в последующих приближениях. Если учесть взаимодействие двух групп через посредство третьей группы, то мы получим дополнительный член в g, отличающийся по порядку величины от (15) множителем $\frac{\alpha}{R^3}$. Этот член может не обращаться в нуль, если хоть одна из трёх взаимодействующих групп анизотропна. Наконец, при учёте взаимодействия четырёх групп оптическая активность оказывается возможной даже при изотропных группах, так как через четыре точки — центры соответствующих сфер поляризуемости в общем случае нельзя провести плоскость симметрии. В этом случае находим, обозначив поляризуе-

мости α,

$$g^{(3)} = \frac{\pi}{27\lambda} \sum_{k,n,m,l}' \frac{\alpha_k \alpha_n \alpha_m \alpha_l}{R_{kn}^3 R_{nm}^3 R_{ml}^3} ([\mathbf{R}_{kn}, \mathbf{R}_{nm}] \mathbf{R}_{kl}) \times$$
$$\times \{3(\mathbf{R}_{kn}, \mathbf{R}_{nm})(\mathbf{R}_{nm}, \mathbf{R}_{ml}) + R_{kn}^2 (\mathbf{R}_{nm}, \mathbf{R}_{nl}) +$$
$$+ R_{nl}^2 (\mathbf{R}_{kn}, \mathbf{R}_{nm}) - R_{nm}^2 (\mathbf{R}_{kn}, \mathbf{R}_{ml})\}. \quad (16)$$

Теория оптической активности, основанная на валентно-оптической схеме, исходит, в сущности, из дипольного, ван-дер-ваальсовского взаимодействия связей и, следовательно, пригодна лишь для не очень компактных молекул, в которых величины R^3 значительно больше α. Таких молекул достаточно много. Теория показывает, что доля участия данной группы в величине вращающей способности быстро падает с увеличением расстояния этой группы от асимметричной части молекулы. Этот вывод находится в полном согласии с так называемым правилом удаления, найденным Л. А. Чугаевым экспериментальным путём. «Чем ближе находится неактивный заместитель к асимметрическому комплексу, тем значительнее его оптическое действие», писал Л. А. Чугаев [20]. Это правило можно иллюстрировать полученными Л. А. Чугаевым данными (табл. VI) по оптической активности ментоловых эфиров жирных кислот (ментол — оптически-активный спирт $C_{10}H_{19}OH$).

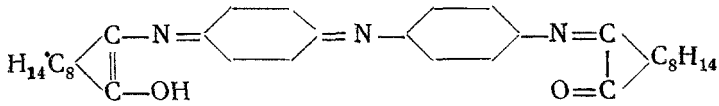
Таблица VI

Соединение	$[M]_D^{20}$
$HCOOC_{10}H_{19}$	—146,3
$H_3CCOOC_{10}H_{19}$	—157,3
$H_5C_2COOC_{10}H_{19}$	—160,2
$H_7C_3COOC_{10}H_{19}$	—156,9
$H_9C_4COOC_{10}H_{19}$	—157,3
$H_{11}C_5COOC_{10}H_{19}$	—157,7
$H_{13}C_6COOC_{10}H_{19}$	—157,7
$H_{15}C_7COOC_{10}H_{19}$	—157,8
$H_{17}C_8COOC_{10}H_{19}$	—157,3

Правило удаления является физическим подтверждением общего положения теории строения, которое В. В. Марковников формулировал следующим образом: «... влияние какого-либо элемента на другие ослабляется по мере удаления их друг от друга в общей цепи химического действия, удерживающего все элементы в частице...» [21]. Теория, основанная на валентно-оптической схеме, позволяет произвести соответствующие расчёты.

Легко видеть, что из формул (15), (16) следует резкое изменение оптической активности при введении новой группы в асимметрический комплекс или при любом изменении геометрической конфигурации молекулы. Так оно и есть на опыте. Значение вращающей способности вещества представляет важную молекулярную константу, непосредственно выражающую особенности строения молекулы и очень восприимчивую к междумолекулярному взаимодействию. Характерно, что в случае резко

неаддитивных веществ, содержащих, например, большое число сопряжённых связей, оптическая активность принимает очень большие значения. Например, для



$$[M]_D^{35^\circ} = 12\,460^\circ$$

($C_8H_{14}CO$ — остаток камфоры).

Оптическая активность вещества находится в тесной связи с его электронным спектром поглощения. Подобно тому, как обычная дисперсия света определяется частотами и интенсивностями полос поглощения, оптическая активность — циркулярное двойное лучепреломление — определяется частотами полос поглощения и разностью интенсивностей поглощения для правой и левой волны — циркулярным дихроизмом. Теория явления показывает, что наиболее существенную роль в величине оптической активности играют сравнительно слабые длинноволновые полосы поглощения; их возникновение у многих веществ вызывается делокализацией электронов.

Оптическая активность неоднократно использовалась при решении тонких химических задач. Особенно большое значение здесь имеют работы одного из крупнейших русских химиков — Л. А. Чугаева[20]. Однако до недавнего времени более широкое применение «внутримолекулярной интерферометрии» тормозилось отсутствием теории, допускающей возможность количественного расчёта. Несмотря на все свои ограничения, «валентно-оптическая» теория, изложенная нами выше, позволяет, хотя бы полуколичественно, оценить оптическую активность вещества с известной структурой и, обратно, сделать выводы о строении молекулы, исходя из величины вращающей способности вещества. Очевидно, что в дальнейшем оптическая активность будет находить всё более широкие химические применения.

5. ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЕЁ ИЗУЧЕНИЯ

Перейдём теперь к особому случаю внутримолекулярного взаимодействия, не описываемого валентной схемой. Речь идёт о торможении внутреннего вращения частей молекулы вокруг единичных связей. Классическая стереохимия, исходящая из валентной схемы и непосредственных результатов химического опыта, считает это внутреннее вращение совершенно свободным. Действительно, в отличие от случая соединений с двойной связью, невозможно химическими способами выделить стереоизомеры типа *цис* и *транс* для соединений с единичными связями, например 1,2-дихлорэтана. Поскольку поворот одной из групп CH_2Cl относительно другой вокруг оси C—C

не меняет расположения валентных штрихов, классическая стереохимия, учитывающая только валентные взаимодействия, считает любые конфигурации молекулы, соответствующие различным углам поворота CH_2Cl вокруг оси C—C, энергетически эквивалентными. В дальнейшем термодинамические исследования показали, что внутреннее вращение вокруг единичных связей всегда заторможено в той или иной степени. Только на основе этого предположения удаётся получить совпадение между опытными значениями термодинамических постоянных и значениями, вычисленными статистически при помощи третьего начала термодинамики. Полное совпадение для этана, например, достигается при высоте тормозящего потенциального барьера V_0, равной 2750 *кал/моль*. Из соображений симметрии очевидно, что потенциальный барьер в этане должен описываться функцией типа

$$V_i = V_0 \frac{1}{2} (1 - \cos 3\varphi). \qquad (17)$$

Можно думать, что наличие потенциальной энергии внутреннего вращения определяется электростатическим диполь-дипольным, диполь-квадрупольным и квадруполь-квадрупольным взаимодействием атомов, не соединенных валентными связями. Эмпирическая зависимость от междуатомных расстояний действительно имеет вид[23]

$$V = \sum_{i,k} \frac{C_{ik}}{r_{ik}^5}. \qquad (18)$$

Таким образом, минимумы потенциальной кривой (17) отвечают наибольшему расстоянию между водородами метильных групп этана транс-конфигурации. Преимущественное транс-расположение относительно единичных связей подтверждается и рентгено- и электронографическим исследованием ряда органических соединений и может считаться не менее общим принципом стереохимии, чем, скажем, плоскостное расположение атомов, присоединённых к двойной связи. Однако с точки зрения химии не столь существенно, является ли внутреннее вращение вокруг связи C—C в этане совершенно свободным или тормозится периодическим потенциалом типа (17). И в том, и в другом случае изомерии положения нет — все 3 минимума кривой (17) эквивалентны. Иначе обстоит дело в случае молекулы, лишенной осевой симметрии C—C, например 1,2-дихлорэтана. В этом случае потенциал не выражается простой периодической функцией, минимумы, соответствующие различным конфигурациям, характеризуются различными значениями энергии. Имеет место, следовательно, поворотная изомерия. Именно применение оптических методов исследования позволило открыть и исследовать этот новый вид изомерии[24]. Поворотная изомерия была открыта методом колебательных спектров комбинационного рассея-

ния. Каждый поворотный изомер характеризуется собственным набором колебательных частот, которые проявляются в спектре, несмотря на то, что скорость поворотной изомеризации очень велика. Можно показать, что взаимное превращение изомеров обычных алифатических соединений происходит за время порядка 10^{-10} сек. Тем самым становится понятной невозможность выделения поворотных изомеров химическими методами — вещество, для которого возможна поворотная изомерия, находится в состоянии динамического равновесия, константа которого зависит от температуры и разностей свободных энергий поворотных изомеров — величина порядка нескольких больших калорий на моль. Однако оптически поворотные изомеры могут быть обнаружены; за время существования поворотного изомера — 10^{-10} сек. — молекула, колеблющаяся с частотой порядка 10^{12}—10^{13} сек.$^{-1}$, успевает испустить или поглотить достаточно длинный цуг волн. Поэтому каждый поворотный изомер даёт свой спектр; соотношение интенсивностей спектральных линий соответствует константе равновесия смеси. В настоящее время имеется большое число работ, посвящённых спектроскопическому изучению поворотной изомерии. О наличии поворотной изомерии можно судить на основании аномального числа линий в спектре. Например, молекула $CF_2Cl \cdot CF_2Cl$, если она имеет транс-конфигурацию C_{2h}, может обладать девятью активными колебаниями в спектре комбинационного рассеяния. Для свёрнутой конфигурации C_2 число таких колебаний возрастает до 18. Так как в спектре наблюдаются 23 различных частоты, можно думать, что вещество представляет собой смесь двух поворотных изомеров. Аналогичные выводы можно сделать и на основании увеличенного числа характеристических частот. Так, хлорпроизводные парафинов RCl должны иметь одну характеристическую частоту C—Cl (у CH_3Cl—712 *см*$^{-1}$). Начиная с C_3H_7Cl, таких частот две ($\sim$650 и $\sim$720 *см*$^{-1}$). Колебательные спектры ряда веществ сильно упрощаются при замораживании вещества — «вымораживаются» линии менее устойчивого изомера. Спектроскопические исследования показывают, что константа равновесия поворотных изомеров сильно зависит от растворителя — величины разностей свободных энергий ΔF существенно меняются под влиянием окружения. В этом смысле можно сказать, что эти величины характеризуют, скорее, свойства среды в целом, чем свойства отдельных молекул. Это легко понять, если учесть, что энергетика поворотной изомерии, заторможенного внутреннего вращения, определяется дипольным и квадрупольным ван-дер-ваальсовским взаимодействием несвязных атомов. Но взаимодействие с атомами соседних молекул имеет тот же порядок величины. Поэтому энергетика внутреннего вращения особенно сильно меняется под влиянием междумолекулярных сил.

Мы уже указывали, что среди оптических явлений наибольшей чувствительностью к внешним воздействиям и любым внутренним из-

менениям структуры молекулы обладает оптическая активность. Применение этого явления к изучению поворотной изомерии особенно целесообразно. Мы видели, что величина g зависит, с одной стороны, от анизотропных поляризуемостей частей молекулы, с другой — от их геометрического расположения и, следовательно, от поворотной изомерии. Величины g поворотных изомеров могут отличаться на сотни процентов и даже знаком. Очевидно, что поворотная изомерия может выражаться температурной зависимостью оптической активности. Изучение зависимости $[M]$ от T даёт возможность определить константу равновесия смеси и величины ΔF. Это было сделано в двух работах, посвящённых эфирам винной кислоты и вторичному бутиловому спирту.

Существование поворотной изомерии надёжно установлено не только оптическими, но и другими физическими методами (измерение дипольных моментов и т. д.). Однако химия до сих пор практически игнорирует это весьма важное и интересное явление. Между тем, несомненно, что учёт его необходим не только для понимания ряда стереохимических закономерностей, но и при рассмотрении общих химических свойств органических соединений. Поворотная изомерия особенно существенна в случае ряда высокомолекулярных веществ, важнейшие свойства которых, повидимому, определяются этим явлением.

6. «ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНАЯ» ТЕОРИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Особенностью каучукоподобных линейных полимеров является их большая растяжимость. При этом упругая деформация полимера не сопровождается изменением его внутренней энергии, а модуль упругости оказывается линейной функцией температуры. Так называемая кинетическая теория каучука, предлагаемая для объяснения его механических и термодинамических свойств, исходит из рассмотрения внутреннего вращения в полимерной цепочке. Упругость каучука имеет конфигурационное, энтропийное происхождение. При деформации образца внутренняя энергия остаётся неизменной, но меняется (убывает) энтропия и, следовательно, возрастает свободная энергия

$$F = U - TS.$$

Убывание энтропии определяется тем, что полимерная цепочка под действием внешней силы переходит из наиболее вероятного состояния в менее вероятное. Различные состояния, различные конфигурации цепочки возможны именно потому, что в ней существует внутреннее вращение. Благодаря внутреннему вращению звеньев цепочки её наивероятнейшее состояние соответствует свёрнутому клубку (Кун[25]). Если считать внутреннее вращение в цепочке совершенно свободным, мы получим следующее выражение

для её длины — среднего квадратичного расстояния от первого до последнего атома цепочки:

$$\overline{r^2} = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}. \tag{19}$$

Здесь N — число звеньев, l — длина звена, $\pi - \alpha$ — фиксированный валентный угол. Эта формула справедлива при $N \gg 1$.

Однако, как мы видели, внутреннее вращение всегда заторможено. Впервые в теории полимеров учёт этого факта был проведён С. Е. Бреслером и Я. И. Френкелем[26], предположившими, что каждому звену присуще одно определённое значение азимута внутреннего вращения (транс-цепочка); около этого азимута звенья выполняют только крутильные колебания. Если исправить некоторые расчётные ошибки, допущенные С. Е. Бреслером и Я. И. Френкелем, получаем формулу

$$\overline{r^2} = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \frac{2}{1-\eta}, \tag{20}$$

где η — средний косинус азимута внутреннего вращения, вычисляемый по формуле

$$\eta = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} \cos\varphi\, e^{-\frac{V(\varphi)}{kT}} d\varphi}{\int_{-\pi}^{\pi} e^{-\frac{V(\varphi)}{kT}} d\varphi}. \tag{21}$$

$V(\varphi)$ — потенциал внутреннего вращения, который в соответствии с исходными положениями теории Бреслера и Френкеля следует писать в форме

$$V = V_0 \sin^2 \frac{\varphi}{2}. \tag{22}$$

Минимум энергии (транс-конфигурация звеньев) соответствует $\varphi = 0$. Формула (20) справедлива для весьма длинных цепочек (большие N) и значений η, близких к 1 (сильное торможение — жёсткая цепочка). В общем случае произвольного тормозящего потенциала при достаточно больших N получаем:

$$\overline{r^2} = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \frac{1+\eta}{1-\eta}. \tag{23}$$

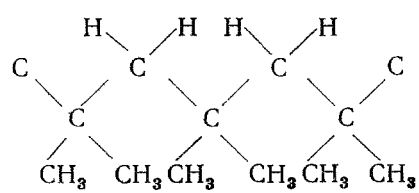
Очевидно, что (23) переходит в (20) при $\eta \to 1$. Все приведённые выражения получены в предположении, что вращение вокруг данной связи не зависит от вращения вокруг остальных связей. Это предположение допустимо, конечно, только в качестве грубого приближения. Однако уже на этой стадии теория наталкивается на большие трудности. Величину η необходимо вычислять по формуле (21). Между тем, вид функции $V(\varphi)$ неизвестен. Обычная, принятая в литературе, точка зрения на свойства полимеров сводится

к тому, что цепочка является тем более гибкой, чем меньше тормозящий потенциал V_0. Исследование низкомолекулярных соединений дало возможность установить эти потенциалы для ряда соединений. Приводим некоторые данные (табл. VII).

Таблица VII

Вещество	Сруктурная формула	V_0 *кал/моль*
Этан	H_3C-CH_3	2750
Пропан	$H_3C-CH_2-CH_3$	3400
Изобутан	$HC(CH_3)_3$	3870
Неопентан	$C(CH_3)_4$	4700
Изобутен	$(CH_3)_2C=CH_2$	1800
Диметилацетилен . . .	$H_3C-C\equiv C-CH_3$	$<$ 500

В соответствии с выражением (18) барьер особенно высок в веществах с боковыми метильными группами. Напротив, вращение вокруг единичных связей, соседних с двойной, существенно облегчено. Этим принято объяснять гибкость цепей каучука и ряда синтетических каучуков, содержащих двойные связи. Однако такому объяснению противоречит гибкость цепей полиизобутилена



обладающего каучукоподобными свойствами, несмотря на то, что барьеры здесь благодаря наличию боковых метильных групп должны быть высокими.

В свете представлений, изложенных в разделе 5, можно сформулировать новую точку зрения на свойства линейных полимеров. Линейный полимер можно трактовать в нулевом приближении как равновесную смесь поворотных изомеров. В самом деле, выделив, например, в полиизобутилене отдельную связь C—C, мы напишем

его формулу в виде

$$\ldots H_2C(H_3C)_2C-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2C(CH_3)_2\ldots$$

При поворотах вокруг выделенной связи С—С возникают энергетически неэквивалентные положения. Наиболее глубокому минимуму соответствует транс-конфигурация, менее глубокому — два эквивалентных положения, повёрнутых из транс-формы на 120° и 240°. Изомерам можно приписать статистические веса:

$$c_i = e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}}, \tag{24}$$

где ΔU_i — относительные внутренние энергии изомеров (для транс-формы $\Delta U_i = 0$).

Таким образом, мы принимаем в нулевом приближении, что связи находятся в строго определённых положениях, а внутреннее вращение как таковое отсутствует. Тем самым мы можем вычислять η не по формуле (21), а по формуле

$$\eta = \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} \cos\varphi_i e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}}}{\sum\limits_{i=1}^{n} e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}}}. \tag{25}$$

В случае полиизобутилена, для которого возможны лишь три изомера, соответствующих

$$\varphi_1 = 0,\ \Delta U_1 = 0,\quad \varphi_2 \cong 120^\circ,\ \Delta U_2 = \Delta U,$$
$$\varphi_3 \cong 240^\circ,\ \Delta U_3 = \Delta U,$$

получаем:

$$\eta = \frac{1 - e^{-\frac{\Delta U}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta U}{kT}}}. \tag{25a}$$

Таким образом, для расчёта η нужно знать всего лишь одну постоянную ΔU. Мы видим, что η в нулевом приближении зависит только от разностей энергии изомеров, но не от высот тормозящих барьеров. Если все $\Delta U = 0$, как в случае периодического

потенциала (17), величина $\eta = 0$. В самом деле, в этом случае

$$\eta = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \cos\frac{2\pi}{n} i = 0, \tag{26}$$

т. е. при наличии периодического потенциала поведение цепочки такое же, как при совершенно свободном внутреннем вращении. Следовательно, гибкость цепочки определяется не потенциальными барьерами V_0, но разностями энергий изомеров ΔU. Становится понятной большая гибкость цепочки полиизобутилена; нетрудно видеть, что вследствие малой разницы в свойствах групп CH_2 и CH_3 величина ΔU должна быть здесь достаточно малой. Такими же соображениями объясняется бо́льшая гибкость цепей полибензила, чем полистирола, и т. д. Физическая картина изменений конфигурации цепочки при её растяжении следующая. В свободном состоянии повороты распределены по цепочке наиболее вероятным образом. Средняя квадратичная длина цепочки, согласно (23) и (25), при этом равна

$$\overline{r^2} = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \frac{\sum_{i=1}^{n} c_i (1+\cos\varphi_i)}{\sum_{i=1}^{n} c_i (1-\cos\varphi_i)}. \tag{27}$$

При изоэнергетической деформации цепочки значения c_i и φ_i не меняются, но повороты распределяются по цепочке менее вероятным образом, так что длина её увеличивается. Очевидно, что при изоэнергетическом растяжении цепочка не может достигнуть максимальной возможной длины, соответствующей чистой транс-конфигурации:

$$r^2_{\text{макс}} = N^2 l^2 \cos^2\frac{\alpha}{2}.$$

В следующем приближении необходимо учесть, что в действительности около каждого положения равновесия φ_i происходят крутильные колебания. Припишем каждому поворотному изомеру потенциал типа (22):

$$V_i = V_{i0} \sin^2\frac{\varphi}{2},$$

где φ отсчитывается от φ_i. Вместо $\cos\varphi_i$ в формулы (25) и (27) нужно подставить выражение $\overline{\cos(\varphi_i+\varphi)}$. При температуре T φ меняется в пределах, соответствующих условию

$$kT = V_{i0} \sin^2\frac{\varphi}{2},$$

т. е.

$$\overline{\cos(\varphi_i+\varphi)} = \frac{\int\limits_{-2\arcsin\sqrt{\frac{kT}{V_{i0}}}}^{2\arcsin\sqrt{\frac{kT}{V_{i0}}}} (\cos\varphi_i\cos\varphi - \sin\varphi_i\sin\varphi)\,d\varphi}{\int\limits_{-2\arcsin\sqrt{\frac{kT}{V_{i0}}}}^{2\arcsin\sqrt{\frac{kT}{V_{i0}}}} d\varphi} =$$

$$= \cos\varphi_i \frac{2\sin 2\arcsin\sqrt{\frac{kT}{V_{i0}}}}{4\arcsin\sqrt{\frac{kT}{V_{i0}}}}. \qquad (28)$$

При $V_{i0} \gg kT$ получаем:

$$\overline{\cos(\varphi_i+\varphi)} \cong \cos\varphi_i\left(1-\frac{2kT}{3V_{i0}}\right). \qquad (29)$$

Может возникнуть вопрос, насколько закономерно подставлять в формулу (23), выведенную в предположении о непрерывном вращении, значение η (25), вычисленное, исходя из дискретного распределения поворотов. Однако оказывается, что и при прямом расчёте, с самого начала учитывающем поворотную изомерию, получается тот же результат. Такой расчёт соответствует стохастической задаче «среднего пути» в кристаллической решётке алмаза, причём вероятности перемещения в различных направлениях неодинаковы и зависят от предыдущего шага. Тем самым, эта задача могла бы решаться по методу цепей Маркова.

Таким образом, термодинамика и, в конечном счёте, все важнейшие свойства линейных полимеров в нулевом приближении определяются разностями энергий поворотных изомеров ΔU_i. За кинетику, за релаксационные явления, ответственны, напротив, высоты барьеров V_0. И те и другие величины, как мы уже указывали, существенно зависят от междумолекулярного взаимодействия.

Дальнейшее развитие теории полимеров должно, очевидно, основываться на высказанных здесь соображениях. Мы видим, что значение поворотной изомерии в физике полимеров весьма велико.

В этой статье мы рассмотрели некоторые виды внутримолекулярных взаимодействий и их оптические проявления. При большом взаимодействии электронов различных связей они оказываются делокализованными — обобществлёнными в молекуле. Это явление

находит своё выражение в электронных спектрах молекул, в анизотропии диамагнитной восприимчивости ароматических соединений, но наиболее чувствительным к такого рода взаимодействиям оказывается эффект аномальных интенсивностей в комбинационном рассеянии. Менее сильное индукционное взаимодействие связей в молекуле ярко проявляется в явлении оптической активности. Наконец, дипольное и квадрупольное взаимодействие несвязанных атомов находит своё выражение в явлении поворотной изомерии, обнаруженном и с успехом изучаемом оптическими методами. Это явление чрезвычайно существенно для понимания свойств линейных полимеров.

Мы видим, что существует целый ряд взаимодействий в молекуле, не описываемых валентной схемой. Ясно, что существование этих взаимодействий вытекает из теории строения органических соединений А. М. Бутлерова. Только забывая подлинное содержание работ этого великого учёного, можно считать, что противоречия с валентной схемой невозможны. К сожалению, эта ошибочная точка зрения имеет широкое распространение. Так, в физических фактах делокализации электронов, поворотной изомерии и т. д. некоторые видят своего рода «крушение основ». В настоящей статье мы попытались продемонстрировать, каким образом оптические методы позволяют исследовать эти факты, и тем самым показать, что значение оптических методов в решении актуальных задач химии весьма велико.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Вестник ЛГУ, № 5 (1948).
2. C. Bayliss, Journ. Chem. Phys. **16**, 281 (1948).
3. Л. Цехмейстер, Статья в сборнике «Хроматография». Иноиздат (1949).
4. P. Ehrenfest, Physica **5**, 338 (1925); Zeits. f. Physik **58**, 719 (1929).
5. Л. А. Боровинский, Дипломная работа, ЛГУ (1950).
6. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько и И. Родникова, ЖЭТФ **18**, 409 (1948); А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ, **19**, 383 (1949); А. Ю. Эйчис, Изв. АН СССР, сер. физ. **14**, 508 (1950).
7. F. London, Journ. Phys. Chem. **46**, 305 (1942).
8. М. В. Волькенштейн, Журнал физ. химия **17**, 62 (1943).
9. П. П. Шорыгин, Журнал физ. химии **21**, 1125 (1947); **22**, 897 (1948); Изв. АН СССР, сер. физ. **12**, 576 (1948).
10. Я. С. Бобович и М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, сер. физ. **12**, 553 (1948); ДАН **71**, 1045 (1950).
11. А. И. Финкельштейн, Диссертация, Физико-хим. институт им. Карпова, Москва (1950).
12. А. Н. Несмеянов, Менделеевское чтение, ЛГУ, 13 апреля 1950. См. Учёные записки МГУ (1950).
13. М. В. Волькенштейн и М. А. Ельяшевич, Изв. АН СССР, сер. физ. **12**, 548 (1948).

14. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 2, Гостехиздат (1949).
15. М. В. Волькенштейн, ЖЭТФ **18**, 44 (1948).
16. П. П. Шорыгин, Журнал физ. химии **21**, 1125 (1947).
17. А. И. Финкельштейн, Цит. соч.
18. М. В. Волькенштейн, ЖЭТФ **18**, 138 (1948).
19. М. В. Волькенштейн, ДАН **71**, 447 (1950).
20. Л. А. Чугаев, ЖРФХО **30**, 119, 906 (1898).
21. В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимных влияниях атомов в химических соединениях (Казань, 1869).
22. М. В. Волькенштейн и А. М. Эфрос, Успехи химии **19**, 585 (1950).
23. S. Aston, G. Szasz, R. Kennedy, Journ. Chem. Phys. **12**, 336 (1944).
24. М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, сер. физ. **14**, 466 (1950).
25. W. Kuhn, Koll. Zeits. **68**, 2 (1934).
26. С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель, ЖЭТФ **91**, 1094 (1939).