TADEUSZ URBAŃSKI

Widma Ramana a budowa cząsteczek*).

Les spectres Raman et la constitution des molécules.

(Otrzymano dn. 16. IX. 1937 r.).

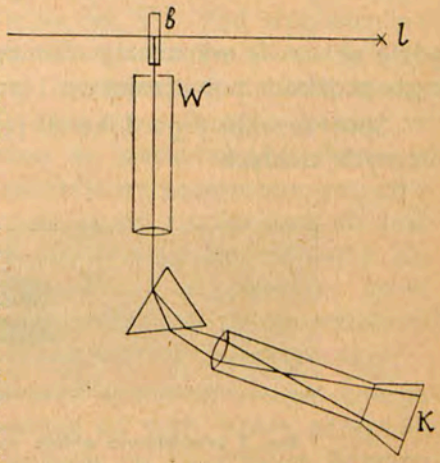
Zaledwie 9 lat temu, w 1928 r., hinduski fizyk, profesor uniwersytetu w Kalkucie Sir Venkata R a m a n ogłosił wyniki swych badań nad rozpraszaniem promieni ultrafioletowych w cieczach, opisując nowe zjawisko, któremu nadano nazwę *zjawiska Ramana*.

W ciągu niezwykle krótkiego, bo kilka zaledwie lat liczącego czasu, nowe zjawisko stworzyło odrębną gałęź wiedzy, która stała się dla chemików narzędziem ogromnie pomocnym przy wyjaśnianiu budowy, a ściślej — strukturalnych wzorów budowy połączeń chemicznych.

Świat naukowy ocenił wartość pracy R a m a n a nadając mu najwyższe odznaczenie — nagrodę Nobla.

Zjawisko zauważone przez R a m a n a polega na tym, że niemal wszystkie substancje pod wpływem promieni świetlnych, dających widmo prążkowe, rozpraszają to światło, wysyłając prócz prążków, odpowiadających źródłu światła również pewne dodatkowe prążki *widma Ramana* charakterystyczne dla każdej badanej substancji.

Schemat urządzenia, służącego do otrzymania widma Ramana przedstawia rys. 1.



Rys. 1.

Kwarcowa lampa rtęciowa *l* rzuca snop promieni, który trafia na badaną substancję *b* (najlepiej ciecz, może być również gaz lub przezroczyste ciało stałe). Tutaj następuje rozproszenie promieni we wszystkie strony. **)

Jeżeli wiązkę tych rozproszonych promieni wprowadzimy przez szczelinę do spektrografu *W*, to na kliszy fotograficznej *K* prócz prążków, wysyłanych przez lampę rtęciową, otrzymujemy szereg prążków nowych o względnie małej intensywności, których

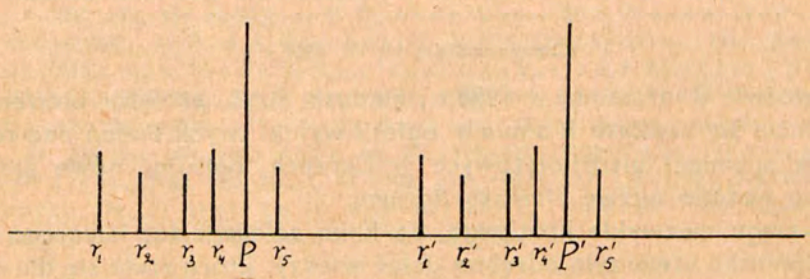
---

*) Odczyt publiczny wygłoszony na zaproszenie Polskiego Towarzystwa Chemicznego dnia 17. II. 1937 r. w Warszawie i 8. III. 1937 r. w Łodzi.

**) Zjawisko rozpraszania światła w gazach przewidział już w 1914 r. na podstawie teoretycznych przesłanek a następnie doświadczalnie je potwierdził wielki fizyk polski — M a r i a n S m o l u c h o w s k i.

rodzaj i położenie względem prążków lampy rtęciowej jest stałe i zależne od rodzaju badane substancji.

Rys. 2 podaje schemat widma Ramana. Prążki P i P' należą do promieni lampy rtęciowej. Przy obu tych prążkach pobudzających znajdują się prążki pobudzone (prążki Ramana) — r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, i r'_1, r'_2, r'_3, r'_4, r'_5.



Rys. 2.

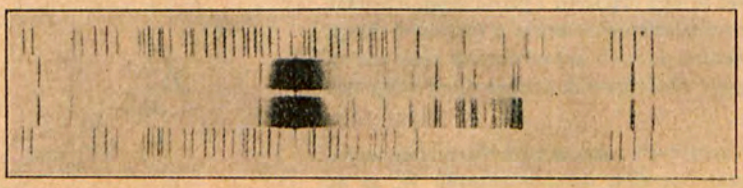
Przeważnie prążki pobudzone znajdują się po stronie, odpowiadającej mniejszej częstości drgań. Zauważono przy tym następującą, bardzo ważną regularność: odległość prążka pobudzającego od prążka pobudzanego, wyrażona częstością drgań jest wielkością stałą, zależną tylko od badanej substancji, a niezależną od prążka pobudzającego.

W przypadku rozpatrywanym możemy wyrazić to w nast. sposób:

$$P - r_1 = P' - r'_1 = \Delta\nu, \qquad (1)$$

gdzie przez $\Delta\nu$ wyrażamy różnicę między częstością drgań odpowiadających prążkom pobudzającym i pobudzonym.

Spotrzeżenia tego dokonał już R a m a n na wielu substancjach organicznych ciekłych.



Rys. 3 przedstawia widmo rozproszone przez ciecze organiczne (allilo- i propenylo-benzen) *).

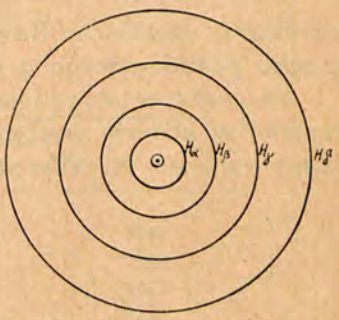
Intensywne prążki odpowiadają prążkom pobudzającym. Mniej intensywne — prążkom Ramana. (Widma prążkowe na górze i na dole odpowiadają widmu żelaza. Umieszczone są celem łatwiejszego określenia częstości drgań prążków Ramana).

*) Według pracy B o u r g e u l a Bul. [4], **53**, 469 (1933).

Przyczyny powstawania widma Ramana.

Jak wiadomo istnienie prążków widma tłumaczymy obecnie na podstawie modelu atomu, podanego przez duńskiego fizyka Bohra.

Według modelu Bohra atom najprostszy — wodoru ma postać następującą (rys. 4). Dookoła jądra dodatniego krąży elektron, naładowany ujemnie. Elektron nie ma dowolnego toru — krążyć on wprawdzie może kilkoma torami, jednak każdy z nich jest ściśle określony. Każdemu też torowi odpowiada pewien określony zasób energii elektronu. Jeżeli pod wpływem jakiegoś bodźca zewnętrznego — pewnej energii dostarczonej z zewnątrz — nastąpi zaburzenie w biegu elektronu, przeskakuje on z jednego toru na sąsiedni lub dalej położony i wraca z powrotem. Te drgania elektronu są związane z wydzieleniem części energii, zawartej w elektronie. Jeżeli energia ta wydziela się pod postacią energii świetlnej — otrzymujemy właśnie serie prążków w widmie. Przy każdym przeskoku elektronu z jednego toru na inny (z jednego *poziomu energii* na inny) elektron wysyła pewien prążek.

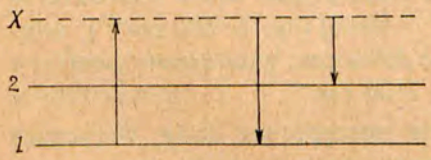


Rys. 4.

Oczywiście wydzielanie energii nie odbywa się w sposób ciągły lecz pewnymi jednostkami — niejako *atomami energii* — kwantami (kwant energii $E = h\nu$, gdzie h — stała, ν — częstoć drgań elektronu).

Współczesne poglądy na budowę atomu według Bohra i na powstawanie widma prążkowego możemy wykorzystać do wytłumaczenia zjawiska Ramana.

Wyobraźmy sobie, że zawartość energii w atomie wyrazi się schematycznie pewnym poziomem (1), pokazanym na rys. 5*). Pod wpływem naświetlania atom pochłania pewną ilość dostarczonej mu energii (jednostkę energii świetlnej czyli tzw. foton). Foton podnosi atom do poziomu (X). Ponieważ nie jest to właściwy poziom energetyczny, przeto atom opada z powrotem do dawnego poziomu energetycznego —(1). Zachodzące zjawisko jest zwykłym zjawiskiem załamania lub rozproszenia światła. Wówczas substancja wysyła od siebie te same promienie (tej samej częstości) które jej dostarczamy.



Rys. 5.

Może się jednak zdarzyć, że część atomów spada na poziom energetyczny (2), zatem wysyła promienie odmienne od tych, które przyjmuje (innej częstości). Mamy wówczas do czynienia ze zjawiskiem Ramana.

Matematycznie możemy to wyrazić w sposób następujący: dostarczamy badanej substancji kwant energii $E_0 = h\nu_0$, gdzie ν_0 częstość prążka pobudzającego. Rozproszone światło zawiera energię świetlną $E_1 = h\nu_1$

*) Schemat ten i odpowiadające mu rozumowanie zapożyczamy z książki C. G. Darwin „Nowe poglądy na materię", z uzupełnieniami L. Wertensteina (str. 243).

(ν_1 — częstość prążka Ramana). Przeważnie $E_1 < E_0$, bywają jednak wypadki, że $E_1 > E_0$. Różnica między kwantami wynosi:

$$E_0 - E_1 = h\ (\nu_0 - \nu_1).$$

Różnicę

$$\nu_0 - \nu_1 = \nu_R$$

nazywami częstością Ramana. Wyraża ona różnicę między częstością prążka pobudzającego a pobudzanego.

W praktyce wygodniej jest posługiwać się nie częstością lecz wyrażeniem, w którym występuje wielkość λ, tj. długość fali odpowiadająca danej wielkości ν_R. Wyrażeniem tym jest wielkość

$$n = \frac{1}{\lambda}\ \mathrm{cm}^{-1}$$

tj. liczba fal długości λ na odcinku 1 cm.

Zastosowanie badania widm Ramana w chemii organicznej.

Liczne badania widm Ramana, jakie dają substancje organiczne (zbadano ponad 2000 połączeń) doprowadziły do wniosku, że pewnym ugrupowaniom atomowym w cząsteczce odpowiadają pewne częstości Ramana. W ten sposób badanie widma Ramana stało się bardzo skuteczną metodą pomocniczą, ułatwiającą określenie wzorów strukturalnych.

Jak się okazuje, wiązania pojedyńcze dają prążki które charakteryzują się niską liczbą n: w pobliżu 1000 cm^{-1} i mniej (np. do 500 cm^{-1}); wiązania podwójne — prążki o liczbie n około 1700 cm^{-1}; wiązania potrójne — prążki o jeszcze wyższej liczbie około 2100 cm^{-1}.

Francuski badacz Bourgeul podaje następujące dane, dotyczące przeciętnej częstości, odpowiadającej pewnym ugrupowaniom atomowym:

Tablica I.

Wiązanie	n cm^{-1}	Wiązanie	n cm^{-1}
C—H (alifat.)	2930		
C—C	900—1030	C—N (nitryle)	2250
C=C	1620—1670		
C≡C	2200	$N\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$	1380 i 1560
C=O (kwasy)	1660	C—Cl	670
C=O (estry)	1730	C—Br	560
C=O (ketony i aldehydy)	1720	C—J	500

Częstość drgań odpowiadająca pewnemu zespołowi atomów ulega pewnym zmianom pod wpływem atomów lub grup, znajdujących się w pobliżu tego zespołu.

Widoczne to jest z następującego przykładu, obrazującego zmiany częstości jakim podlega prążek wiązania etylenowego C=C. W najprostszym połączeniu tego szeregu — etylenie — częstość odpowiada wartości $n = 1620\ cm^{-1}$.

Tablica II.

		cm^{-1}
Etylen	$CH_2{=}CH_2$	1620
Bromek winylu.	$CH_2{=}CHBr$	1598
Akroleina	$CH_2{=}CH.CHO$	1618
Chlorek allilu	$CH_2{=}CH.CH_2Cl$	1641
Alkohol allilowy	$CH_2{=}CH.CH_2OH$	1646
Erytren (butadien) . . .	$CH_2{=}CH.CH{=}CH_2$	1634
Cykloheksen	$CH_2{<}CH{=}CH{>}CH_2$, $CH_2{<}CH_2{-}CH_2{>}$	1654
Benzen	$CH{<}CH{=}CH{>}CH$, $CH{=}CH{-}CH{=}$	1590
Fenylopropylen	$C_6H_5.CH{=}CH.CH_3$	1600 i 1642

Podobne zmiany zachodzą w przypadku innych wiązań, np. wiązania acetylenowego.

Tablica III.

	cm^{-1}
$CH{=}CH$	1960
$CH_3.C{=}CH$	2120
$CH_3.C{=}C.CH_3$	2250

Austriacki fizyk Kohlrausch wyznaczył siłę wiązań atomowych pojedyńczych, podwójnych i potrójnych na podstawie częstości drgań prążków Ramana. Podstawą do obliczeń były wzory mechaniki klasycznej podającej zależność między masą dwu ciał a siłą pobudzającą je do drgań.

Według tych wzorów częstość tych drgań atomów W wyraża się równaniem:

$$W = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}} \qquad (1)$$

gdzie: f — spółczynnik proporcjonalności, wyrażający siłę łączącą obydwa atomy, μ — funkcja mas atomów, wyrażająca się równaniem

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \qquad (2)$$

w którym: m_1 i m_2 są to masy dwu atomów.

Dla częstości Ramana ν_R mamy:

$$\nu_R = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}} \qquad (1')$$

Weźmy wiązanie C—H. W równanie (2) podstawiamy masy atomów 12 i 1:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{12} + \frac{1}{1} = 1{,}0833.$$

Znając wartość ν_R i μ, możemy z równania (1') wyznaczyć f, a stąd siłę wiązania atomowego F:

$$F = a \cdot f \qquad (3)$$

gdzie a — amplituda wahania.

Tą drogą Kohlrausch wyznaczył w dynach następujące siły wiązań atomowych.

Wiązania pojedyńcze $X - X$ (np. C — C, C — N, C — O): przeciętnie $F_I = 0{,}422 \cdot 10^{-3}$ dyn.

Wiązania podwójne $X = X$ (np. C = C, C = O, O = O): przeciętnie $F_{II} = 0{,}855 \cdot 10^{-3}$ dyn.

Wiązanie potrójne $X \equiv X$ (np. C ≡ C, C ≡ N, N ≡ N): przeciętnie $F_{III} = 1{,}283 \cdot 10^{-3}$ dyn.

Jak więc widzimy stosunek $F_I : F_{II} : F_{III}$ wyraża się liczbami 1 : 2,02 : : 3,04, czyli w granicach błędu pomiarów i obliczeń:

$$F_I : F_{II} : F_{III} = 1 : 2 : 3.$$

Zatem siła wiążąca atomy jest proporcjonalna do liczby wiązań, co doskonale uzgadnia teorię z doświadczeniem. (Oczywiście mowa tu o sile

wiążącej fizycznej. Chemiczne siły wielokrotnych wiązań mogą być słabsze, co wyraża się mniejszą trwałością połączeń).

Równanie (1) może też służyć do wyznaczenia częstości Ramana ν_R, jeżeli znane jest f.

Wielkość f możemy wyznaczyć, znając przybliżoną wartość ciepła tworzenia poszczególnych wiązań — Q. Wówczas równanie (1) przyjmuje postać:

$$\nu_R = K \sqrt{\frac{Q}{\mu}}$$

gdzie K — spółczynnik wyznaczany doświadczalnie (przy znanych wielkościach ν_R, Q i μ).

Na przykład ciepło tworzenia się wiązania C — H wynosi 101 Kal, skąd, podstawiając znaną wartość ν_R, znajdujemy $K = 291{,}5$.

1) Wyznaczmy tedy częstość ν_R wiązania N=O (z grupy NO_2). Według danych termochemicznych $Q = 145$ Kal. Wyznaczamy $\frac{1}{\mu} = 0{,}1340$. Z otrzymanej wartości ν_R wyznaczamy $n = 1285$ cm^{-1}. Doświadczenie daje 1340 cm^{-1}.

2) Wyznaczmy częstość ν_R wiązania C = O. $Q = 183$ Kal, $\frac{1}{\mu} = 0{,}1458$. Stąd $n = 1507$ cm^{-1}, z doświadczenia — 1696 cm^{-1}.

Biorąc pod uwagę małą dokładność obliczeń według wzoru (1) należy przyznać, że zgodność wyników obliczenia z doświadczeniem jest doskonała.

Zobaczymy teraz na kilku przykładach, jakie znaczenie ma zjawisko Ramana dla wyjaśnienia budowy związków organicznych.

1. *Izomery (tautomery) enolowe* i *ketonowe* można zidentyfikować z pomocą badania widma Ramana; np. w przypadku estru acetylo-octowego znajdujemy, że czysty ester zawiera głównie postać ketonową, natomiast nieznaczną ilość enolowej:

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - CH_2 - COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C} = CH \,.\, COOC_2H_5$$

Istotnie ester wykazuje następujące prążki:

	1740 cm^{-1}	(wiązanie	estrowe	C = O)
	1720 ,,	(,,	ketonowe	C = O)
	1632 ,,	(,,	podwójne	C = C)
słaby prążek	3380 ,,	(,,	alkoholowe	O — H).

Podobne spostrzeżenia dokonywujemy w przypadku acetylo-acetonu:

$$CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 - CH_3 \rightleftarrows \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ \\ HO \diagup \end{matrix} C = CH.CO.CH_3$$

II. *Izomery cis-trans.* Dwubromoetylen występuje w dwóch odmianach:

$$\begin{matrix} HCBr \\ \| \\ HCBr \\ \\ cis \end{matrix} \qquad \begin{matrix} BrCH \\ \| \\ HCBr \\ \\ trans. \end{matrix}$$

Drogą analizy widma Ramana udało się zauważyć, że świeżo przyrządzony *trans*-dwubromoetylen stopniowo przechodzi w odmianę *cis*. Z intensywności pasm obu odmian można również określić ile odmiany *trans* uległo przekształceniu.

Mamy tu zarazem przykład zastosowania widma Ramana do celów analitycznego wyznaczenia zawartości kilku substancyj w roztworze.

III. *Analiza mieszaniny.* Francuski chemik B o u r g e u l razem z P i a u x zbadał widma Ramana izomerycznych pentenów, znajdując charakterystyczne dla każdego z nich położenie prążka, odpowiadającego wiązaniu podwójnemu:

1.	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2 = CH_2$	1640 cm^{-1}
2.	$CH_3.CH_2.\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C} = CH_2$	1652 ,,
3.	$CH_3.CH_2.CH = CH.CH_3$ *cis*	1658 ,,
4.	$CH_3.CH_2.CH = CH.CH_3$ *trans*	1673 ,,
5.	$CH_3.CH = \underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}.CH_3$	1679 ,,

Badając następnie produkt otrzymany przez odwodnienie alkoholu amylowego normalnego B o u r g e u l wyjaśnił, że powstają tu izomery: (1) i (3) *(cis)* w stosunku ilościowym, wyznaczonym na podstawie intensywności zaznaczonych wyżej prążków:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} \begin{cases} CH_3.CH_2.CH_2.CH = CH_2 & (1) \\ CH_3.CH_2.CH = CH.CH_3 \ cis & (3) \end{cases}$$

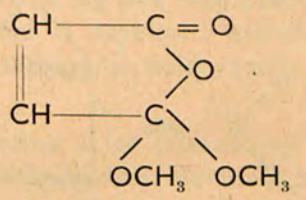
Jak wiadomo w pewnych przypadkach substancja rozpuszczona może tworzyć połączenie z rozpuszczalnikiem. Badając widmo Ramana, tego rodzaju roztworów, możemy uchwycić obecność nowych prążków charakteryzujących dane połączenie cząsteczkowe. Oto przykład analizy widma

Ramana kwasu octowego i jego roztworów (według badań Kohlrauscha i Dadieu)

Tablica IV.

Kwas octowy	daje prążek, odpowiadadający grupie C = O	1669 cm^{-1}
Roztwór kwasu octowego w benzenie .	,,	1659 ,,
Roztwór kwasu octowego w eterze etylowym	,,	1664 ,, oraz nowy prążek 1750 cm^{-1}
Roztwór kwasu octowego w wodzie .	,,	1676 cm^{-1}
Roztwór kwasu octowego w alkoholu etylowym	daje prążek	1706 ,,

IV. *Wyjaśnienie budowy laktonowej.* Badania własności chemicznych estru metylowego i etylowego kwasu maleinowego zdawały się wskazywać, że mamy do czynienia z budową laktonową:



Istotnie, badanie widma Ramana potwierdziło to przypuszczenie. Oprócz prążków:

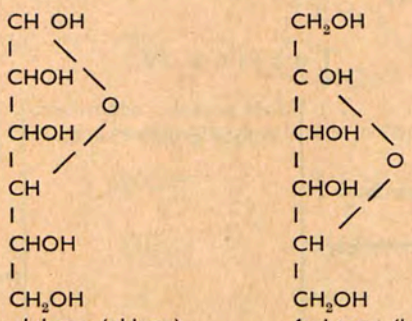
1650—1653 (wiązanie C = C),
1724—1727 ,, estrowe C = O)

zauważono nieoczekiwane pasmo 1840—1843, odpowiadające wiązaniu laktonowemu.

V. *Budowa cukrów.* Jak wiadomo, Kiliani i E. Fischer stworzyli podwaliny nauki o budowie cukrów. Prostym cukrom — monozom — przypisywali oni wzór budowy aldehydowy (aldozy) lub ketonowy (ketozy). Wzory te okazały wprawdzie wielkie usługi przy klasyfikowaniu cukrów i ich syntetyzowaniu, jednak nie tłumaczyły pewnych ich własności. W szczególności np. podawano w wątpliwość koncepcję budowy aldehydo-alkoholowej heksozy takiej jak glukoza. Zwracano np. uwagę na różnicę jaka istnieje między aldehydami a cukrami. Te drugie są ciałami względnie bardzo obojętnymi na działanie tlenu i nie dają łatwo reakcji fuksynowej na aldehydy.

Fakt ten, jak również szereg innych obserwacji posłużyły do postawienia hipotezy wyrażonej po raz pierwszy przez Tollensa (1883 r.),

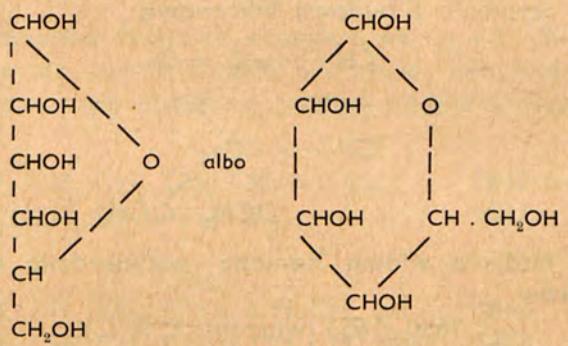
że glukoza (podobnie jak fruktoza) jest bezwodnikiem sześciowartościowego alkoholu:



glukoza (aldoza) fruktoza (ketoza).

Do podobnych wyników doszedł wybitny polski chemik L. Marchlewski (1893) i w tym samym czasie Fischer.

Ostatnio angielski badacz Haworth (1926 r.) podał dla heksoz wzór budowy tzw. piranozowy (wzgl. furanozowy), zawierający pierścień piranowy (wzgl. furanowy):



piranoza.

Jak widzimy zarówno wzór Tollensa jak i wzór Haworthа nie przewiduje obecności wolnej grupy karbonylowej (C = O).

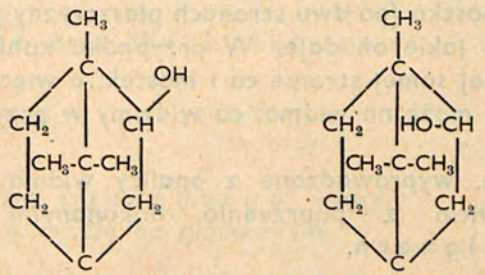
Dokonane przed niedawnym czasem (przez Wiemanna w 1936 r.) badania widm Ramana, które dają rozmaite cukry, zdaje się potwierdzać heterocykliczne wzory cukrów. Tak więc, według Wiemanna, widmo cukrów nie wykazuje obecności grupy karbonylowej. Silnie natomiast występują prążki, odpowiadające grupom wodorotlenowym —OH. Poza tym są obecne intensywne prążki o częstości 500—800 cm^{-1}. Autor przypuszcza, że są to prążki heterocykliczne (piranowe lub ewent. furanowe).

Wydaje się jednak, że zagadnienie wyjaśnienia budowy cukrów z punktu widzenia analizy widma Ramana jest bardziej skomplikowane. Sądzić tak można na podstawie badania widma Ramana dwumetylopyronu. Doświadczenia te wykonali w 1937 r. A. Karpowicz, T. Urbański i St. Kołodziejczyk w II Zakładzie Fizyki Politechniki Warszawskiej,

znajdując, że dwumetylopyron, aczkolwiek posiada pierścień pyranowy, nie wykazuje obecności wspomnianego prążka 500—800 cm^{-1}.

VI. *Izomeria terpenów.* Badania chemiczne wykazywały istnienie dwu izomerycznych borneoli: borneolu i *izo*-borneolu.

Według badań Vavona i Preignera borneol odpowiada budowie *trans*, *izo*-borneol — budowie *cis*:



borneol (*trans*) *izo*-borneol (*cis*)

Obydwa izomery nie różnią się pod względem własności chemicznych. Różnicę dostrzegamy jedynie w szybkości estryfikacji, odwadniania lub w różnicach skręcania płaszczyzny polaryzacji pod wpływem różnych rozpuszczalników.

Rozdzielenie obu izomerów z ich mieszaniny jest rzeczą prawie niemożliwą. Tymczasem badanie widma Ramana pozwala na odróżnienie obu odmian.

Tak więc francuski chemik Dupont wykrył, że estry octowe obu izomerów dają prążki istotnie różne (widma samych alkoholi różnią się nieznacznie).

Tablica V.

Octan bornylu cm^{-1}	Octan *izo*-bornylu cm^{-1}
514	—
641	—
747	—
888	898
906	—
921	921
1739 (linia C = O estrowa)	1739

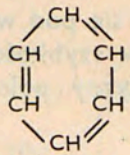
Nie dość na tym. Badanie widm jakie dają estry borneolu i *izo*-borneolu oraz różnych kwasów pozwalają na wnioskowanie, który z tych terpenów posiada konfigurację *cis*, a który *trans*.

Okazuje się, że widmo estrów *izo*-borneolu nie ulega prawie wcale zmianom pod wpływem zmiany kwasu, tworzącego ester (nie licząc oczywiście zmian, wywołanych zmianą samego rodnika kwasowego). Tymczasem prążki widma jakie dają estry borneolu zmieniają się bardzo znacznie pod wpływem zmiany kwasu.

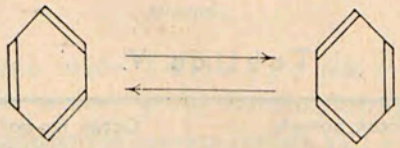
Na podstawie tej obserwacji można przypuścić, że borneol ma konfigurację *trans*, gdyż przy tej konfiguracji ciężki rodnik kwasowy bardziej oddalony jest od mostka (po dwu stronach płaszczyzny pierścienia) i mniej wpływa na widmo jakie on daje. W przypadku konfiguracji *cis* rodnik kwasowy leży po tej samej stronie co i mostek, a więc wskutek zbliżenia silniej oddziaływać może na widmo, co widzimy w przypadku estrów *izo*-borneolu.

Przypuszczenie, wyprowadzone z analizy widma Ramana, zgadza się więc całkowicie z poprzednio dokonanymi przypuszczeniami Vavona i Preignera.

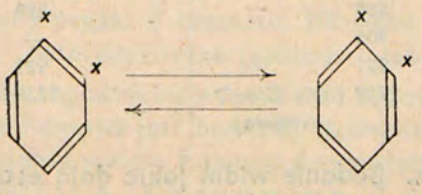
VII. *Budowa benzenu.* Genialną intuicją wiedziony niemiecki chemik Kekulé podał w 1865 r. słynny sześciokątny wzór benzenu,



który spełnił olbrzymią rolę, stając się nadzwyczaj owocną hipotezą, bez której byłby nie do pomyślenia piękny rozwój chemii związków aromatycznych. Wzór Kekulégo przewiduje trzy wiązania podwójne; poza tym konieczne było założenie oscylacji wiązań pódwójnych:



Tą oscylacją uzgadniamy doskonale wzór Kekulégo z faktem istnienia tylko jednego połączenia z dwoma substytuentami w pozycji *orto* (obydwie odmiany przechodzą jedna w drugą wskutek oscylacji).



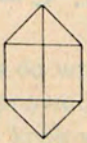
Hipoteza oscylacji stanowiła pewną komplikację wzoru Kekulégo, aczkolwiek obecnie na podstawie badania struktury przestrzennej cząste-

czek z pomocą promieni katodowych stwierdzono możliwość podobnych oscylacji. Dodajmy do tego to, że obecność trzech wiązań podwójnych wskazuje na połączenie silnie nienasycone. Tymczasem w rzeczywistości benzen nie zdradza własności połączenia nienasyconego. Tym się tłumaczą usiłowania wielu autorów zmodyfikowania wzoru Kekulégo.

Znane są więc wzory:

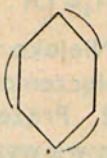
1) Städlera oraz Wichelhausena

2) pryzmatyczny Ladenburga, który podajemy w rzucie na płaszczyznę

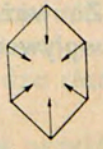


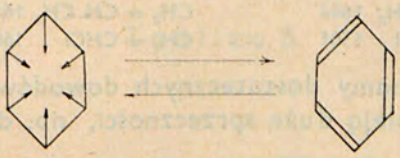
3) przekątniowy Clausa oraz Colbego

4) Thielego, w którym podkreśla się odmienne własności podwójnych wiązań benzenu



5) i szczególnie ważny wzór centryczny Baeyera oraz Armstronga, w którym czwarte wartościowości węgla skierowane są do wnętrza pierścienia. Podając wzór centryczny, Baeyer przewiduje możliwość istnienia benzenu w dwóch stanach:





czyli to, do czego doszliśmy obecnie na podstawie analizy widma Ramana, jakie daje benzen i jego pochodne.

Największe zasługi w wyjaśnieniu budowy benzenu z pomocą analizy widma Ramana położył włoski chemik Bonino. Oto szereg spotrzeżeń dotyczących budowy benzenu.

Widmo benzenu wykazuje obecność kilku intensywnych prążków:

992 cm^{-1}
1590 cm^{-1} (b. zbliżony do etylenowego C = C 1620 cm^{-1})
1606 cm^{-1}
2920 cm^{-1} (znikający we wszystkich pochodnych jednopodstawionych benzenu).
3050 cm^{-1} (wiązanie C—H).

Prążki 1590 i 3050 cm^{-1} wskazują na obecność wiązań C = C oraz C — C, a więc potwierdzają słuszność wzoru Kekulégo. Bliższe analiza widma Ramana, jakie daje benzen, wprowadza jednak pewne zastrzeżenia co do tego wzoru.

1. Okazuje się, że grupy alifatyczne C — H wykazują inną częstość, niż gr. C — H aromatyczne. Tak więc:

Tablica 6.

etan	— 2890—2950 cm^{-1}
propan	— 2870—2910 cm^{-1}
benzen	— 2947—3060—3185 cm^{-1}

Jednak C — H alifat. z podwójnym wiązaniem daje prążki Ramana, stojące między wiązaniem C — H w połączeniach alifatycznych nasyconych, a C — H aromatycznych:

$CH_2 = CH . CH = CH_2$ (butadien) — 3000—3090 cm^{-1}
$CH_2 = CH . CH_2 . OH$ (alkohol allilowy) — 2863—2931—3012—3081 cm^{-1}.

Niejako więc C — H aromat. zajmuje średnie położenie między C — H w połączeniach alifatycznych nasyconych i nienasyconych.

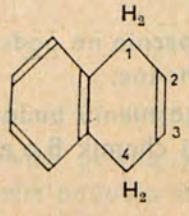
2. Prążek benzenu 1584 cm^{-1} ma bardzo duże znaczenie — ukazuje się on we wszystkich pochodnych benzenu, zbliża się do prążka który daje wiązanie C= C w olefinach: 1620 — 1670 cm^{-1}

Zauważamy podobne przesunięcia tego prążka w benzenie i etylenie pod wpływem podstawienia jednego z wodorów tą samą grupą:

Tablica 7.

C_6H_6	1584 cm^{-1}	$CH_2 = CH_2$	1623 cm^{-1}
$C_6H_5CH_3$	1604	$CH_2 = CH.CH_3$	1647
C_6H_5Cl	1581	$CH_2 = CHCl$	1608

Pomimo to nie mamy dostatecznych dowodów całkowitej słuszności wzoru Kekulégo. Istnieją duże sprzeczności, np. dwuhydronaftalen



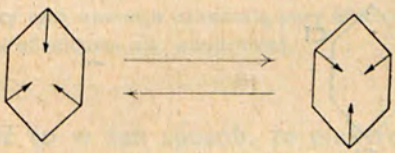
posiada częściowo własności olefin (zdolność utlenialnia wiązania C = C (2,3) za pomocą $KMnO_4$); tymczasem prążki Ramana zbliżają się raczej do podwójnych wiązań (C = C) aromatycznych.

Poza tym jest jeszcze jedna komplikacja co do interpretacji prążka 1584 cm^{-1}. Mianowicie benzen wykazuje zawsze ponadto obecność prążka słabszego 1606 cm^{-1}. Przypisujemy go wiązaniu C = C aromatycznemu.

Prócz tego istnieje prążek 1697 cm^{-1}, który zdaniem Bonino odpowiada wewnętrznemu wiązaniu *para*:

3. Trudności wyjaśnienia wszystkich faktów prowadzą nas do wniosku podanego już dawniej przez Baeyera (1892) o konieczności wprowadzenia hipotezy kilku postaci benzenu. Już Kekulé zrobił pierwszy krok w tym kierunku, stawiając hipotezę oscylacji wiązań podwójnych.

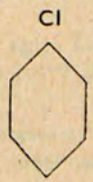
Analizując prążek 992 cm^{-1} Bonino dochodzi do wniosku, że powinien on być przypisany oscylacji centrycznej układu trzech naprzemian atomów węglowych, ułożonych w symetrii trójkątowej:

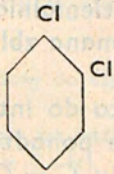
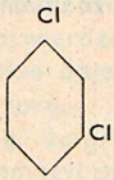
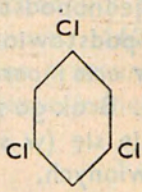
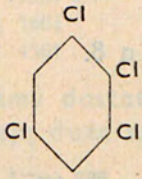
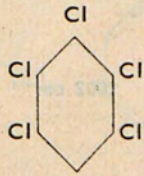


Prążek ten występuje w benzenie i jednopodstawionych jego pochodnych i ma dużą intensywność. W dwu-podstawionych ukazuje się tylko w pochodnych *meta*, natomiast brak go w *orto* i *para* pochodnych. W trójpodstawionych jest obecny tylko w 1. 3. 5. Brak go znów w cztero-podstawionych pochodnych benzenu, a ukazuje się (w stopniu bardzo słabym) w sześcio- (i ewent. już pięcio-) podstawionych.

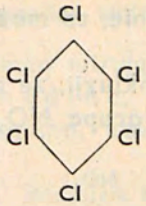
Zjawisko to w sposób jaskrawy przedstawiają załączone przykłady:

Tablica 8.

			(Intensywność w stopniach od 0 do 20)
Benzen		992 cm^{-1}	—
Chlorobenzen		1002 cm^{-1}	(10)

			(Intensywność w stopniach od 0 do 20)
o-dwuchlorobenzen		—	—
m-dwuchlorobenzen		998 cm^{-1}	(10)
p-dwuchlorobenzen		—	—
1. 2. 4. trójchlorobenzen		—	—
1. 3. 5-trójchlorobenzen		995 cm^{-1}	(12)
1. 2. 3. 5-czterechlorobenzen		—	—
pięciochlorobenzen		995 cm^{-1}	(0)

(Intensywność w stopniach od 0 do 20)

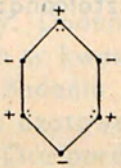
sześciochlorobenzen 

970 cm^{-1} (0)

Te fakty wskazują na symetrię trójkątową benzenu.

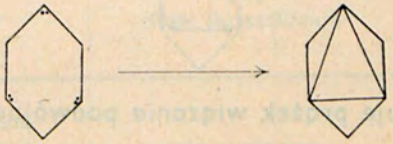
Ciekawe, że Kekulé już w 1869 r. przedstawił projekt wzoru benzenu o charakterze trójkątowym.

Projekt ten narazie nie mógł się utrzymać wobec sprzeczności z klasyczteorią czterowartościowości węgla. Tę symetrię trójkątną można wyrazić np. za pomocą wzoru Lowryego:

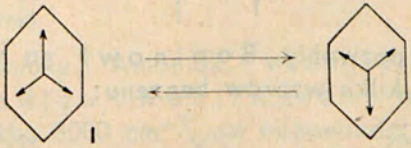


3 atomy C są naładowane ujemnie, 3 — dodatnio. Pary punktów przy tych atomach oznaczają pary elektronów o spinie *) przeciwnym (paraliżującym się wzajemnie).

Można przedstawić to w ten sposób, że elektrony paraliżują się nawzajem w atomach nie sąsiadujących (wskutek tego, że mają spin przeciwny):



albo według Bonino:

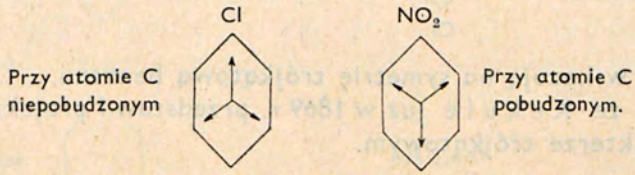


3 atomy C są tu 3-wartościowe (czwarta wartościowość nienasycona). Są to atomy pobudzone. Linia 992 cm^{-1} odpowiada, zdaniem Bonino, temu właśnie wewnętrznemu wiązaniu.

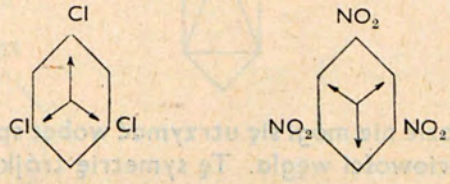
*) Spinem nazywamy własne obroty elektronów dookoła swej osi. Spotykany w literaturze polskiej termin „kręt" nie zyskał dotychczas ogólnego uznania.

Jeżeli podstawimy wodory w benzenie, to może nastąpić stabilizacja układu I lub II albo jego zniszczenie.

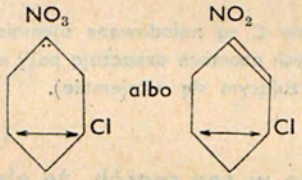
Szereg rozumowań prowadzi do konkluzji, że np. postać I stabilizuje się podstawieniem takiej grupy jak Cl, grupa NO_2 natomiast stabilizuje w pozycji II:



Podstawienie w pozycji *meta* lub 1. 3. 5 utrwala ten układ:



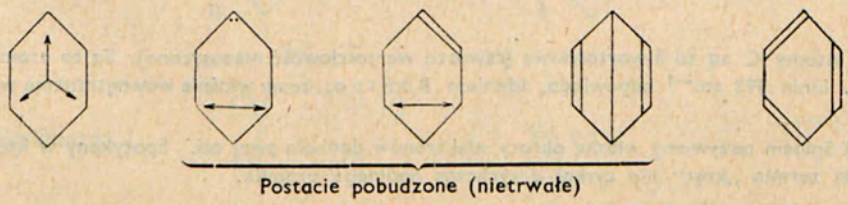
Jeżeli natomiast dwie grupy w pozycji *meta* kierują się w strony przeciwne, ta ich wzajemna opozycja daje konfigurację zniekształconą:



Tutaj brak prążka 992 cm^{-1} i jedynie występuje prążek przesunięty — 1008 cm^{-1}, odpowiadający wiązaniu

Poza tym występuje prążek wiązania podwójnego

Spostrzeżenia te pozwoliły B o n i n o w i na wypowiedzenie przypuszczenia o istnieniu kilku wzorów benzenu:



Zastosowanie analizy widma Ramana w chemii nieorganicznej.

VIII. *Skład mieszaniny nitrującej:* $HNO_3+H_2SO_4+H_2O$. Według badań dokonanych przez Chédina, kwas azotowy daje widmo, zawierające następujące prążki Ramana, które możemy ułożyć w trzy grupy:

I.	607—612 cm^{-1} 1103 1165—1679 1292—1295	Wszystkie te prążki zanikają przy rozcieńczeniu kwasu do stężenia 52% HNO_3, czyli stężenia odpowiadającego $HNO_3 . 3H_2O$ (= 53,84% HNO_3).
II.	1537 cm^{-1}	— zanika przy rozcieńczeniu kwasu do 85% HNO_3 (przy 77,8% HNO_3 mamy $HNO_3.H_2O$).
III.	667—674 cm^{-1} 1048	prążki obecne tylko w bardzo stężonym kwasie azotowym. Zanikają już przy dodaniu kilku %% wody.

Na podstawie tych spostrzeżeń wnioskujemy, że wodzian $HNO_3 . 3H_2O$ nie daje wyraźnych prążków. Wodzian $HNO_3 . H_2O$ daje prążki, odpowiadające grupie I-ej.

Przez dodanie kwasu siarkowego do kwasu azotowego wywołujemy ukazanie się bardzo charakterystycznej linii 1400 cm^{-1} i słabszej 1045 cm^{-1}. Żadnego z tych prążków nie daje ani sam kwas azotowy ani sam kwas siarkowy. Dodanie wody w ilości 5—16% (więcej wody w mieszankach bogatszych w kwas siarkowy).

Badania Chédina wykazują, że prążki te odpowiadają bezwodnikowi azotowemu — N_2O_5 w stanie spolimeryzowanym.

Oto porównawcze dane, wskazujące na to wytłumaczenie:

Tablica IX.

N_2O_5 w roztworze CCl_4, chloroformie itp.	N_2O_5 stały (krystaliczny)	N_2O_5 w roztworze HNO_3 albo H_2SO_4 lub mieszaniny obu kwasów
Ciężar cząsteczkowy (metodą krioskopową) odpowiada N_2O_5	spolimeryzowany	
860 cm^{-1}	1051 cm^{-1}	1050 cm^{-1}
1244	1400	1400
1355 (intensywny)		

IX. *Wzór amoniaku.* Amoniak, według badań Pringsheima i Josta oraz Dadieu i Kohlrauscha wykazuje w stanie gazowym obecność prążka 3000 cm^{-1}, co odpowiada wiązaniu pojedyńczemu N—H. Natomiast w stanie ciekłym ukazują się dwa nowe prążki w pobliżu 1000 cm^{-1} i 2000 cm^{-1} odpowiadające wiązaniom: N = N i N — N.

Na podstawie tych danych Dadieu i Kohlrausch wyrazili przypuszczenie, że w stanie ciekłym amoniak ulega asocjacji.

Tych kilka przykładów zastosowania zjawiska Ramana w chemii nie wyczerpuje oczywiście całości zagadnienia. Na ich podstawie możemy jednak wyobrazić sobie jak wielkie są możliwości, które chemikom daje ta nowa zdobycz fizyki współczesnej. Możliwości te są jeszcze dalekie do całkowitego wyczerpania i jeszcze dużo z pomocą metody optycznej Ramana zdobędziemy wyjaśnień o „architekturze" cząsteczek.

Résumé.

Conférence publique sur le rôle des spectres Raman dans la chimie moderne. Parmis d'autres exemples des applications de cette méthode, l'auteur mentionne les résultats de ses recherches sur la diméthylpyrone, qui ont démontré le manque de la bande 500—800 cm^{-1} qui correspond d'après Wiemann au noyau pyranique des sucres (pyranoses).