

Ж
У
Р
Н
А
Л

ПРИКЛАДНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

5

МАЙ

1989

ТОМ

50

Литература

1. Яновская Л. А., Юфит С. С. Органический синтез в двухфазных системах. М., 1982.
2. Makasza M., Wawrzyniewicz M. // Tetrahedron Lett. 1969. N 53. P. 4659—4662.
3. Дехант И., Данц Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров: Пер. с англ. / Под ред. Э. Ф. Олейника. М., 1976.
4. Таратугина Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров. Л., 1986.
5. Вест В. Применение спектроскопии в химии: Пер. с англ. / Под ред. Я. М. Варшавского. М., 1959.
6. Казизица Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. М., 1971.

Поступила 19.02.88.

УДК 535.37

И. М. Гулис, А. И. Комяк, К. А. Саечников, В. А. Цвирко

СПЕКТРЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ КОМПЛЕКСОВ 3-АМИНОФТАЛИМИДА С ПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ

Охлаждение молекул путем адиабатического расширения в сверхзвуковой струе используется не только для получения тонкоструктурных электронно-колебательных спектров изолированных молекул, но и для исследования сверххолодных ван-дер-ваальсовских комплексов сложных органических соединений с простыми молекулами [1—3]. Такого рода комплексы с четко определенной структурой и контролируемым составом, обладающие линейчатыми электронно-колебательными спектрами, являются удобными модельными объектами для исследования межмолекулярных взаимодействий (ММВ) и их влияния на фотофизические процессы в сложных молекулах. Сопоставление результатов, получаемых при исследовании комплексов, с имеющимися данными для растворов сложных молекул открывает принципиально новые возможности и для понимания механизмов спектроскопических проявлений ММВ.

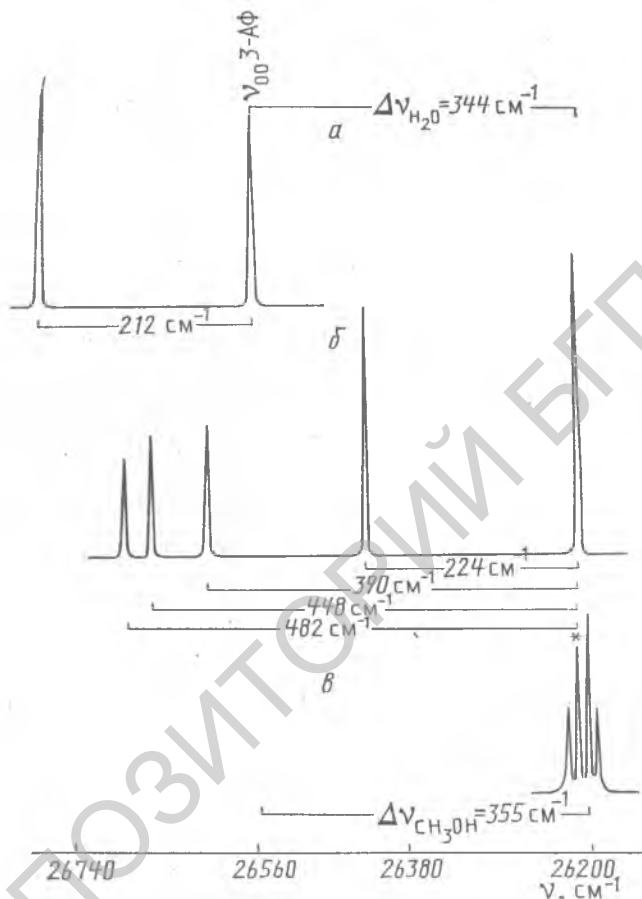
В настоящей работе приводятся предварительные результаты исследования ван-дер-ваальсовских комплексов 3-аминофталимида (3-АФ) с полярными молекулами (вода, метанол). Выбор 3-АФ обусловлен тем, что он является классическим объектом изучения спектроскопических проявлений ММВ в растворах [4]. Тонкоструктурные спектры изолированных молекул 3-АФ в сверхзвуковой струе исследовались в [5, 6].

Экспериментальная установка для получения тонкоструктурных спектров описана в [6, 7]. В качестве газа-носителя использовался аргон ($P=4 \cdot 10^4$ Па). Для синтеза ван-дер-ваальсовских комплексов непосредственно в сверхзвуковой струе газ-носитель насыщался парами растворителя (в настоящей работе — воды или метанола), проходя над поверхностью жидкости в герметической ампуле. При этом давление паров комплексобразователя варьировалось путем изменения температуры жидкости.

На рисунке приведены фрагменты спектров возбуждения флуоресценции ван-дер-ваальсовских комплексов 3-АФ с молекулами воды и метанола. Полоса чисто электронного перехода комплекса 3-АФ : H_2O смещена в длинноволновую область относительно полосы свободного 3-АФ на 344 см^{-1} . Столь значительный «сольватохромный» сдвиг коррелирует с большим изменением дипольного момента 3-АФ при переходе в возбужденное состояние. Принадлежность обсуждаемой полосы комплексу 3-АФ : H_2O типа 1 : 1 подтверждается зависимостью ее интенсивности от давления паров H_2O . Весьма интересным является также факт

существенного изменения значения частоты колебания, наиболее активного в спектре изолированной молекулы 3-АФ: от 212 см^{-1} для изолированной молекулы [5, 6] до 224 см^{-1} в комплексе 3-АФ : H_2O . Это изменение соответствует увеличению силовой постоянной на 10%. Другие фундаментальные частоты заметно не меняются.

В области 0—0 перехода комплекса с метанолом наблюдается группа из четырех линий, наиболее интенсивная линия отстоит от ν_{00} 3-АФ на 355 см^{-1} . Одна из линий (отмечена звездочкой) принадлежит, по-



Фрагменты спектров возбуждения флуоресценции 3-аминофталимида (3-АФ) (а) и его ван-дер-ваальсовских комплексов с водой (б) и метанолом (в). ν_{00} для изолированного 3-АФ 26563 см^{-1}

димому, комплексу 3-АФ : H_2O (совпадает по спектральному положению, при осушении газа-носителя ее интенсивность падает). Остальные линии, возможно, соответствуют 0—0 переходам структурных изомеров комплекса 3-АФ с метанолом либо переходам с участием ван-дер-ваальсовских мод комплекса.

Представляет интерес сопоставление «сольватохромного» сдвига спектра возбуждения при образовании комплекса 3-АФ с метанолом со сдвигом спектра поглощения при переходе от газовой фазы к раствору в метаноле. По данным из [4], этот сдвиг составляет для 3-АФ 2300 см^{-1} при комнатной температуре. Если учесть, что при низких температурах сдвиг должен быть еще большим (упорядочивание сольвата), то можно заключить, что наблюдаемая в комплексе величина $\Delta\nu_c = 355 \text{ см}^{-1}$ по грубой оценке представляет 1/10 от сдвига, создаваемого заполненной координационной сферой. Эта оценка представляется любопытной, поскольку может расцениваться как свидетельство отсутствия резких раз-

личий во вкладах отдельных молекул, образующих координационную сферу, в общий сдвиг спектра, наблюдающийся при переходе от газа к раствору, иными словами, указывает на доминирующую роль универсальных взаимодействий (по отношению к специфическим) в формировании спектрального сдвига в полярном растворе.

Summary

The results of experimental study of Van der Waals complexes of 3-aminophthalimide with polar molecules are presented. The electron-vibration structure is analyzed and the excitation spectrum shift during formation of complexes is compared with the absorption spectrum shift during transition from a gas phase to a solution.

Литература

1. Amirav A., Even U., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75, N 6. P. 2489—2512.
2. Doxtader M. M., Topp M. R. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 124, N 1. P. 39—43.
3. Doxtader M. M., Gulis I. M., Shawartz S. A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 112, N 6. P. 483—490.
4. Бахшиев Н. Г. // Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., 1972.
5. Asimov M., Ernsting N. P. // J. Lumin. 1983. V. 28, N 1. P. 119—121.
6. Гулис И. М., Комяк А. И., Саечников К. А. и др. // ЖПС. 1989. Т. 50, № 3. С. 385—391.
7. Гулис И. М., Саечников К. А., Цвирко В. А. // Вестник БГУ. Сер. I. 1989. № 1. С. 6—8.

Поступила 23.03.88.