

Ж
У
Р
Н
А
Л

ПРИКЛАДНОЙ (СПЕКТРОСКОПИИ)

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

1-2

ИЮЛЬ-АВГУСТ

1994

том 61

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СДВИГИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛЯРНЫХ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ С ПОЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

И. М. Гулис, К. А. Саечников *

УДК 535.37

Белорусский государственный университет,
220080, Минск, пр-д. Ф. Скорины, 4

(Поступила 13 января 1994)

Based on the analysis of the spectral shifts during formation of Van-der-Waals complexes of 3-aminophthalimide (cooled in a supersonic jet) with polar and nonpolar ligands, a qualitative model is proposed which makes it possible to explain both batho- and hypsochromic line shifts in the fluorescence excitation spectra of these complexes.

Ключевые слова: сложная молекула, ван-дер-ваальсовский комплекс, сверхзвуковая струя.

Исследованию спектроскопических характеристик охлажденных в сверхзвуковой струе ван-дер-ваальсовских комплексов (ВдВК) сложных молекул посвящено значительное число работ [1—3]. Высокая точность измерения величин сдвигов электронных спектров при формировании изолированных ВдВК открывает возможность получения качественно новой информации по механизмам межмолекулярных взаимодействий и их спектроскопическим проявлениям. В этом плане актуальной задачей является построение теоретических моделей, описывающих спектральные сдвиги при формировании ВдВК. Значительные усилия предпринимались для решения более простого частного варианта этой задачи — описания спектральных сдвигов в ВдВК, включающих неполярную ароматическую молекулу и неполярный точечный (квазиточечный) лиганд, например атом инертного газа [4]. ВдВК полярных молекул представляют собой существенно более сложные для описания системы.

Спектральные сдвиги комплексов 9-цианоантрацена (9-CNA) с полярными и неполярными лигандами приближенно описываются теоретической моделью, предложенной в [5]. Общий низкочастотный сдвиг, определяющийся дисперсионными и ориентационными взаимодействиями, растет с увеличением поляризуемости и дипольного момента молекулы лиганда. Однако наши экспериментальные результаты по спектральным сдвигам при формировании комплексов 3-аминофталимида (3-АФ) с полярными лигандами не укладываются в эту картину. Как видно из таблицы, низкочастотный сдвиг $\Delta\nu$ для комплексов с полярными молекулами ацетона и аммиака меньше, чем у комплексов с неполярным лигандом — аргоном, в то время как поляризуемость этих молекул выше, чем у атома аргона. Более того, для комплексов 3-АФ—ацетонитрил ($\mu=3,9$ D) наблюдается достаточно большой синий сдвиг. Для объяснения этих результатов в настоящей работе предлагается и обсуждается модель формирования комплексов, состоящих из полярных молекул. Существенно более высокая сложность рассматриваемых

Сдвиги спектров при образовании ван-дер-ваальсовских комплексов

Лиганд	$\Delta\nu_{\text{эксп}}, \text{ см}^{-1}$	$\alpha, \text{ \AA}^3$	$\Delta\nu_d, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{эксп}} - \Delta\nu_d, \text{ см}^{-1}$	$\mu, \text{ D}$
1	2	3	4	5	6
Ar	—51	1,63	—51	0	0
H ₂ O	—344	1,45	—50	—295	1,84
CH ₃ OH	—355	3,2	—100	—255	1,7
CH ₃ COCH ₃	—40, —157	7,0	—220	+180, +60	2,8
NH ₃	—22	2,2	—80	+60	1,5
CH ₃ CN	+94	4,3	—135	+230	3,9

систем в сравнении с дисперсионно-связанными комплексами не позволяет пока построить теорию, дающую хорошее количественное соответствие с экспериментом. Однако общие качественные особенности спектральных сдвигов в полярных комплексах модель объясняет.

Сдвиг спектра $\Delta\nu$ при формировании комплекса из полярных молекул может быть приближенно представлен в виде:

$$\Delta\nu = \Delta\nu_d + \Delta\nu_{or}, \quad (1)$$

где $\Delta\nu_d$ и $\Delta\nu_{or}$ — сдвиги спектров за счет дисперсионного и ориентационного взаимодействий соответственно. Пренебрегаем, как это обычно делается [5, 6], индукционными взаимодействиями. В свою очередь

$$\Delta\nu_d = U_d^e - U_d^o, \quad \Delta\nu_{or} = U_{or}^e - U_{or}^o. \quad (2)$$

Под U_d^o здесь будем понимать сумму потенциалов отталкивания и дисперсионного притяжения при $Q_i = Q_{io}$, где Q_{io} — набор межмолекулярных координат Q_i , соответствующих равновесной конфигурации комплекса в основном состоянии (ОС); U_d^e — аналогичная величина для возбужденного состояния (ВС); $U_{or}^{e(o)}$ — энергия ориентационного взаимодействия в ВС (ОС).

Проведем оценку величин «дисперсионных компонент» сдвигов для комплексов, представленных в таблице. Воспользуемся подходом, изложенным в [5], т. е. будем полагать, что в ряду лигандов сдвиг, определяемый дисперсионными взаимодействиями, пропорционален полярности лиганда

$$\Delta\nu_d = C\alpha. \quad (3)$$

Это соотношение не позволяет получить величины сдвигов с точностью до единиц см^{-1} . Тем не менее его приближенная выполнимость неоднократно демонстрировалась экспериментально для неполярных комплексов, поэтому будем полагать его пригодным для приближенных оценок.

Для комплекса 3-АФ—Ar (с неполярным лигандом) $\Delta\nu = \Delta\nu_d$, отсюда определяем $C = \Delta\nu_{\text{Ar}}/\alpha_{\text{Ar}}$. Для остальных молекул рассчитываем $\Delta\nu_d$, используя (3). Результаты приведены в таблице (колонка 4). Разности $\Delta\nu - \Delta\nu_d$ (колонка 5) представляют собой (оценочно) вклад в сдвиг за счет ориентационных взаимодействий. Как следует из таблицы, $\Delta\nu_{or}$ отрицательно (красный сдвиг) для H₂O, CH₃OH, а для CH₃COCH₃, NH₃, CH₃CN ориентационные сдвиги имеют положительный знак.

В работах [5, 6] полагалось, что для анализируемых систем ВдВК являются «ориентационно-упорядоченными», т. е. вектор дипольного момента молекулы в основном состоянии μ_g параллелен вектору μ_x

дипольного момента лиганда. Ориентационный сдвиг представим в виде

$$\Delta\nu_{or} = -K\mu_x \cdot (\mu_e - \mu_g), \quad (4)$$

где K — постоянная (положительная), включающая структурные характеристики комплекса. Для 3-АФ известно, что μ_e возбужденного

состояния приблизительно параллелен μ_g (угол $\mu_e\mu_g = \vartheta = 20^\circ$; $\cos \vartheta = 0,94$), $\mu_e = 5,2D$, $\mu_g = 2,6D$. Схема взаимной ориентации диполей для

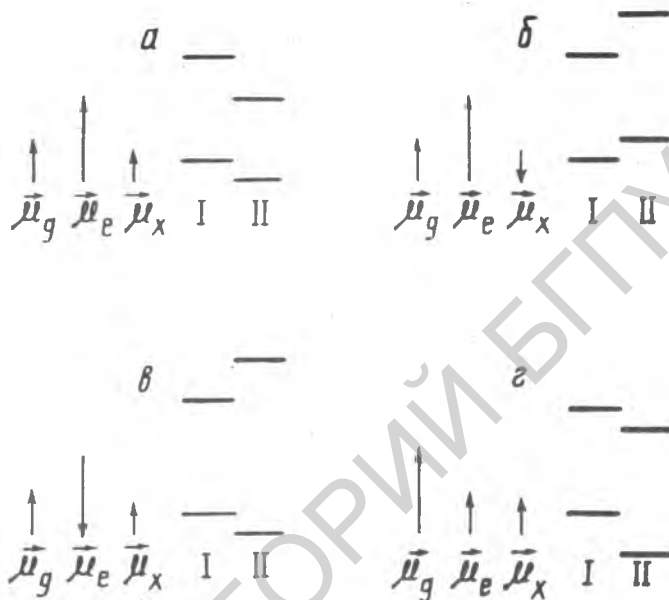


Рис. 1. Схемы взаимных ориентаций дипольных моментов молекулы в основном (возбужденном) μ_g (μ_e) состоянии и лиганда μ_x при комплексообразовании

такого случая при условии ориентационной упорядоченности комплекса приведена на рис. 1, а; соответствующая схема уровней для изолированной молекулы (I) и ВдВК (II), в которой учтены сдвиги уровней только за счет ориентационных взаимодействий, иллюстрирует красный сдвиг спектра. Противоположный случай антипараллельной ориентации μ_g и μ_x (рис. 1, б) иллюстрирует синий ориентационный сдвиг (см. выражение (4)). Наиболее естественное объяснение наших результатов оценки $\Delta\nu_{or}$ (колонка 5) выглядит таким образом: для комплексов 3-АФ с водой и метанолом схема ориентации диполей соответствует случаю ориентационной упорядоченности (рис. 1, а); красные ориентационные сдвиги в $250\text{--}300\text{ см}^{-1}$ близки к полученным в [6] для этих комплексов, где расчет велся с использованием известных структурных и электрических параметров 3-АФ (в ВС, ОС) и молекул лигандов; для комплексов с ацетоном, аммиаком, ацетонитрилом схема взаимной ориентации диполей близка к изображенной на рис. 1, б (угол φ между μ_g и μ_x считаем не обязательно равным 180° , но $\varphi > 90^\circ$ или, что то же самое, $\Delta\mu \cdot \mu_x < 0$, где $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$), т. е. для этих комплексов структура основного состояния весьма далека от ориентационной упорядоченности.

Приведенный здесь анализ, в котором предполагается возможность существования «ориентационно-напряженных» комплексов в ОС, может показаться противоречивым. Действительно, для 3-АФ (где $\mu_e \approx 2\mu_g$ и угол ϑ мал) из (4) следует, что $U_{or}^o \approx \Delta\nu_{or}$, т. е., например, комплексу 3-АФ- CH_3CN приходится приписать значение ориентационной энергии порядка $+230\text{ см}^{-1}$. Сама реализация такого «ориентационно-напря-

жённого» комплекса представляется, на первый взгляд, энергетически невыгодной. Это противоречие, однако, является, по нашему мнению, лишь кажущимся и снимается при сопоставлении вкладов дисперсионного и ориентационного взаимодействий в полную энергию взаимодействия молекула—лиганд U^o в ОС.

Действительно, анализ имеющегося экспериментального материала по сдвигам спектров $\Delta\nu_d$ в ВдВК молекул с неполярными лигандами [4] и результатов расчетов энергий U_d^o в ОС [2] позволяет заключить, что отношение $\Delta\nu_d/U_d^o$ обычно лежит в пределах 0,08—0,12 (например, для комплексов перилена—Ag $U_d^o \approx -600$ см⁻¹, $\Delta\nu_d = -51$ см⁻¹; близкие величины отношений $\Delta\nu_d/U_d^o$ имеют место и для других систем), т. е. оценочно энергия U_d^o на порядок превышает величину дисперсионного сдвига. Таким образом, отталкиваясь от данных по $\Delta\nu_d$ для комплексов 3-АФ (колонка 4), приходим к следующим оценкам U_d^o полярных лигандов: для воды, аммиака, метанола, ацетонитрила и ацетона $U_d^o = -500, -800, -1000, -1300$ и -2200 см⁻¹ соответственно.

Полагая, что для метанола и воды комплексы близки к ориентационно-упорядоченным, считаем, что величина $-250 \div -300$ см⁻¹ может быть принята в качестве оценки U_{or}^o в ориентационно-упорядоченном комплексе 3-АФ для лигандов с дипольными моментами 1,7—1,8 D (такая же оценка непосредственно следует из расчета с использованием параметров, приведенных в [6]). Если полагать, как это делается в [5], что в ряду лигандов величина ориентационного сдвига (и, как нетрудно видеть, величина U_{or}^o) пропорциональна μ_x лиганда, то энергии ориентационного взаимодействия U_{or}^o в случае реализации ориентационно-упорядоченной конфигурации для аммиака, ацетона и ацетонитрила были бы равны (оценочно) $-250, -500$ и $-600 \div -700$ см⁻¹ соответственно.

Как видим, приведенные значения по величине существенно меньше значений U_d^o для этих молекул. Отсюда следует важный вывод, касающийся формирования структуры комплексов в ОС. Очевидно, эта структура определяется в первую очередь более сильными дисперсионными взаимодействиями. Если ориентационно-упорядоченной структуре отвечает конфигурация, при которой растет дисперсионная энергия, например вследствие стерических ограничений, сопровождающихся ростом потенциала отталкивания (напомним, что мы включили в U_d наряду с потенциалом дисперсионного притяжения и потенциал отталкивания), то такой ориентационно-упорядоченной структуре может отвечать более высокий уровень полной энергии. Минимум же полной энергии, который и определит реальную структуру ВдВК, будет в таком случае отвечать конфигурации, где μ_x не параллельно μ_g . Это соображение иллюстрируется схемой на рис. 2, а, где приведен возможный вид зависимостей дисперсионной U_d^o , ориентационной U_{or}^o и их суммы — полной энергии $U_d^o + U_{or}^o$ от некоторой обобщенной координаты Q . В самом упрощенном варианте для наглядности под Q можно подразумевать угол между μ_x и μ_g . В случае же систем, для которых зависимость $U_d(Q)$ слабая, минимум полной энергии будет отвечать ориентационно-упорядоченной конфигурации (рис. 2, б). Такая (или близкая к ней) ситуация имеет место, по-видимому, для комплексов 3-АФ с водой и метанолом, а также для комплексов 9-СНА с полярными лигандами [7], для которых красные сдвиги удовлетворительно описываются моделью [5], базирующейся на представлениях об ориентационной упорядоченности ВдВК.

Предложенной моделью не исчерпываются возможные причины фор-

мирования синих (высокочастотных) сдвигов. На рис. 1, *в* и *г* представлены схемы взаимных ориентаций дипольных моментов молекулы $\mu_{g(e)}$ и лиганда μ_x , при которых также могут наблюдаться синие ориентационные сдвиги. Обе эти схемы соответствуют ориентационно-упорядоченным комплексам в ОС, однако при электронном возбуждении дипольный момент молекулы либо меняет направление, либо $\mu_e < \mu_g$. (В обоих случаях $(\mu_x \cdot \Delta\mu) < 0$.) Обе эти схемы не имеют отношения к 3-АФ, для которого, по имеющимся данным [8], соотношение моментов μ_e и μ_g описы-

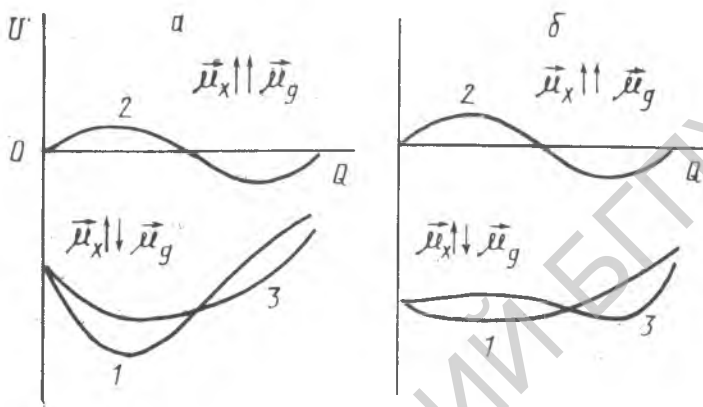


Рис. 2. Зависимость дисперсионной (1), ориентационной (2) и полной (3) энергии взаимодействия от обобщенной координаты Q ; *а* — ориентационно-напряженный, *б* — ориентационно-упорядоченный комплексы

вается схемами 1, *а* и *б*. Схема 1, *в* объясняет синие сдвиги при формировании комплексов 4-аминобензонитрила, у которого меняется направление дипольного момента при возбуждении, с водой, метанолом и цианоалканами RCN, где R — метил, этил или изобутил (для последних общий синий сдвиг составляет 240 см^{-1}) [9].

В заключение рассмотрим вопрос о связи сдвигов спектров при формировании ВдВК с полярными лигандами со сдвигами спектров при переходе от изолированной молекулы к соответствующему полярному раствору. В более частной постановке вопрос может быть сформулирован так: если при образовании ВдВК имеет место синий сдвиг за счет ориентационно-напряженной структуры в ОС, то означает ли это, что сольватохромный сдвиг спектра в данном растворителе также будет гипсохромным. Ответ на этот вопрос должен быть, по-видимому, отрицательным. Действительно, формирование ориентационно-напряженной структуры ВдВК типа 1:1 есть следствие «локальной» специфики потенциалов взаимодействия молекула—лиганд. В растворе, где окружение представляет сложный ансамбль, эта локальная специфика будет «возмущаться» (разрушаться) за счет тепловых движений и (или) взаимодействия некоторого выделенного лиганда, находящегося в потенциальном минимуме, с другими из ближайшего окружения. Кроме того (что, возможно, более существенно), общий сдвиг в растворе будет определяться коллективным воздействием всех лигандов окружения, и вклад одного или двух лигандов, имеющих координаты, соответствующие потенциальному минимуму, будет на этом фоне невелик. Вклад же остальных лигандов, для которых «специфические» координаты недоступны, будет определяться общими статистическими закономерностями, и поэтому в целом сдвиги в ансамбле должны описываться суще-

ствующими теориями [8, 10]. Действительно, сдвиги для 3-АФ во всех исследованных растворителях являются батохромными и вполне удовлетворительно описываются с использованием функций универсального взаимодействия [8, 10].

Работа финансировалась Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список цитируемой литературы

1. J. C. Kettle, T. F. Palmer, J. P. Simons et al. Chem. Phys. Lett., 126 (1986) 107—112
2. S. Leutwyler, J. Jortner. J. Phys. Chem., 91 (1987) 5558—5568
3. M.-C. Su, H.-K. O, C. S. Parmenter. Chem. Phys., 156 (1991) 261—280
4. S. Leutwyler. Chem. Phys. Lett., 107 (1984) 284—289
5. Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 72 (1992) 371—376
6. Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 71 (1991) 948—952
7. И. М. Гулис, К. А. Саечников. Весті АН БССР, сер. фіз.-мат. наук, 6 (1989) 63—70
8. Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, Ленинград (1972) 240
9. E. M. Gibson, A. S. Jones, A. G. Taylor et al. J. Phys. Chem., 92 (1988) 5449—5455
10. Сольватохромия: Проблемы и методы, под ред. Н. Г. Бахшиева, Ленинград (1989) 320