

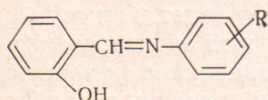
УДК 541.49

ХИМИЯ

Л. П. ШАМАЙКО, Е. П. ТРАИЛИНА, И. А. САВИЧ, академик В. И. СПИЦЫН

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЛИННОВОЛНОВОЙ ПОЛОСЫ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК АЗОМЕТИНОВ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИНДИЯ(III) НА ИХ ОСНОВЕ

Электронные спектры поглощения ароматических азометинов на основе салицилового и β -оксинафтойного альдегидов довольно подробно исследованы в различных растворителях (¹⁻³). О спектрах поглощения комплексов индия сообщалось в (⁴). Нами изучена длинноволновая полоса в спектрах поглощения шиффовых оснований



I R = H,

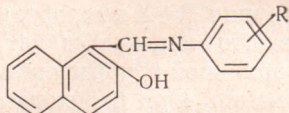
II R = o-OH,

III R = m-NO₂,

IV R = n-OH,

V R = n-NO₂,

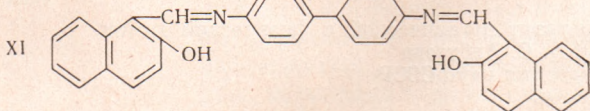
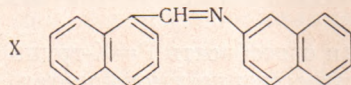
VI R = n-Br,



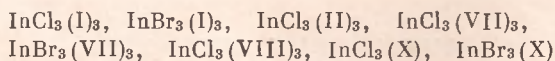
VII R = H,

VIII R = n-OH,

IX R = n-NO₂,



и комплексных соединений индия



Образцами служили тонкие пленки, изготовленные термическим напылением в вакууме. Технология изготовления сублимированных слоев описана в (⁵). Запись спектров вели на СФ-10. Интерес к спектральным исследованиям веществ в тонких пленках (собственно соединений, без растворителя) объясняется тем, что сублимация в вакууме обеспечивает дополнительную очистку вещества, а получаемые сплошные ровные тонкие пленки являются безупречными для спектрофотометрирования (⁶). Кроме того, органические соединения склонны к изомеризации в растворах, а в кристаллическом состоянии изомеризация или вообще отсутствует, или скорость ее на 4 порядка меньше, чем в растворе (⁷).

Для всех соединений, исследованных в данной работе, при переходе от раствора к твердому состоянию длинноволновая полоса смещается bathochromно (рис. 1). Сдвиг полосы в сторону более длинных волн (меньших энергий) можно объяснить улучшением сопряжения в молекуле азометина, так как исследуемые соединения ациклические (³). Известно, что в кристаллическом состоянии (благодаря стремлению к плотнейшей упаковке (⁸), приводящей к минимальной энергии молекулы) угол ациклическости изменяется по сравнению с раствором (⁹).

В молекулах с гетероатомами, содержащими систему сопряженных связей, электронные переходы в видимой и близкой у.ф. области спектра

обусловлены возбуждением как π -, так и n -электронов на свободные π^* -орбитали, т. е. в молекулах реализуется четыре типа возбужденных состояний: $S_{\pi-\pi^*}$, $T_{\pi-\pi^*}$, $S_{n-\pi^*}$ и $T_{n-\pi^*}$ (¹⁰). Нас интересуют синглетные $S_{\pi-\pi^*}$ и $S_{n-\pi^*}$ -состояния, потому что, согласно работам (^{11, 5}), азометины и комплексные соединения индия на их основе являются полупроводниками, кроме

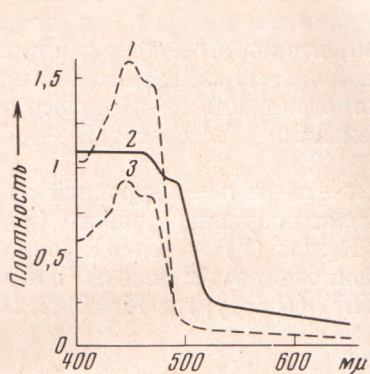


Рис. 1. Спектры поглощения $\text{InCl}_3(\text{X})$: 1 — исходное вещество, 2 — сублимированная пленка, 3 — смытая пленка

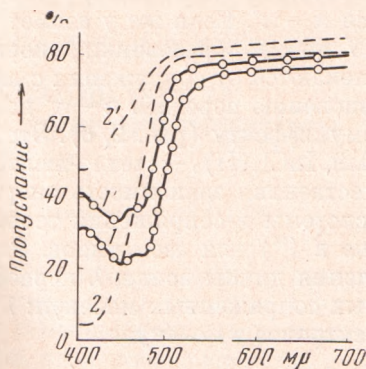


Рис. 3. Спектры пропускания: 1, 1' — VII; 2, 2' — $\text{InBr}_3(\text{I})_3$

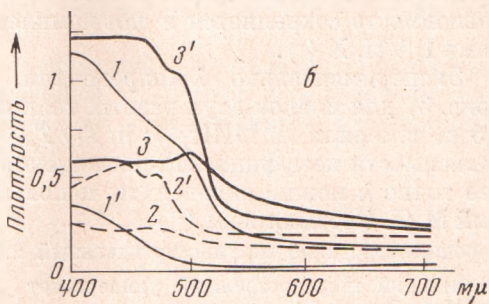
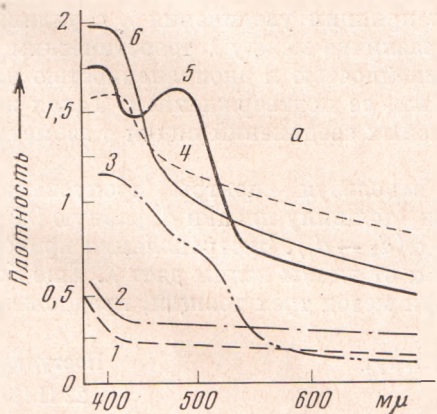


Рис. 2. Спектры поглощения: а — азометины: 1 — I, 2 — VI, 3 — II, 4 — III, 5 — IV, 6 — V; б — комплексы: 1 — II, 1' — $\text{InCl}_3(\text{II})_3$, 2 — VII, 2' — $\text{InBr}_3(\text{VII})_3$, 3 — X, 3' — $\text{InCl}_3(\text{X})$

того яркая окраска и наличие группы $-\text{C}=\text{N}$ позволяют отнести их к классу красителей (¹²).

Разделение полос, соответствующих $S_{\pi-\pi^*}$ и $S_{n-\pi^*}$ -переходам, является довольно трудной, но важной задачей. Один из несвязывающих электронов атома азота может переходить на возбужденную π^* -электронную орбиту при очень малой энергии возбуждения. Этот $n-\pi^*$ -переход является запрещенным, а потому мало интенсивным; вблизи него всегда расположен интенсивный $\pi-\pi^*$ -переход (¹³). В спектрах азометиневых полос, соответствующую $\pi-\pi^*$ -переходу, обозначают K, а $n-\pi^*$ -переходу — R-полосой.

Для шиффовых оснований I—VI, по данным работы (¹⁴), $n-\pi^*$ -полоса может появиться в случае, если угол акомпанарности $\theta < 15^\circ$. Хотя, согласно (³), угол некопланарности для производных салицилаль-анилинов в растворах лежит в пределах $30-60^\circ$, в твердом состоянии он может уменьшаться (⁹). Это уменьшение и специфическое действие ОН-группы приводит к появлению $n-\pi^*$ -полосы в виде перегиба на склоне $\pi-\pi^*$ -полосы для II и даже разрешения этих полос для IV (рис. 2, а). Для соединений VII—XI с увеличением цепи π -сопряжения возможно перераспределение

величин энергий $\pi - \pi^*$ и $n - \pi^*$ -переходов. Наиболее длинноволновой будет $\pi - \pi^*$, а не $n - \pi^*$ -полоса.

При комплексобразовании происходит bathochromный сдвиг длинноволновой полосы, значительный (до 20 мμ) у производных салицилаль-анилина и менее выраженный для производных β-окси-нафталинилина. Это имеет место для азометинов, у которых наиболее длинноволновой полосой является $\pi - \pi^*$. Если же у азометинов длинноволновая $n - \pi^*$ -полоса, как VII и IV, то при образовании донорно-акцепторной N—Me-связи n -электроны отвлекаются от сопряжения с аминной частью азометина, что приводит к исчезновению перегиба $n - \pi^*$ на длинноволновой $\pi - \pi^*$ полосе и гипсохромному эффекту (рис. 2, б). Это отражается и в цвете: II — желто-коричневый, $\text{InCl}_3(\text{II})_3$ — светло-желтый.

Качественная зависимость энергий $\pi - \pi^*$ и $n - \pi^*$ -уровней от увеличения системы π -сопряжения теоретически получена в работе ⁽¹⁵⁾ и рассмотрена в ⁽¹⁶⁾ для азометинов. Ранее Куном ⁽¹⁷⁾ выведена формула для определения длины волны λ первой длинноволновой полосы поглощения линейных сопряженных молекул: $\lambda = KN^2 / (N + 1)$, где $K = 63,7$, N — число π -электронов в молекуле.

Соединение Цвет	I светло-желтый	VII ярко желтый	X оранжевый	XI красный
N	7	9	11	14 *
$\lambda_{\text{теор}}$, мμ	390	515	634	830
$\lambda_{\text{опыт}}$, мμ	390	490	520	580

Из приведенных данных видно, что принцип увеличения λ с удлинением цепи сопряжения сохраняется, а различие между λ теоретическим и λ экспериментальным объясняется нелинейностью и акомпланарностью исследованных соединений и может служить ее подтверждением. Такая же зависимость сохраняется и для комплексных соединений индия с азометинами I, VII, X ⁽⁵⁾.

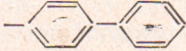
Экспериментально λ определяли, используя спектры пропускания (рис. 3) для пленок двух разных толщин (толщину пленки d , равную 0,5—1,5 μ, измеряли на МИИ-4): $\ln T_1 / T_2 = \alpha(d_2 - d_1)$. Экстраполяция кривой зависимости коэффициента поглощения α от длины волны дает λ . Еще более точно λ можно определить, используя метод трех толщин, предложенный М. Т. Костыниным ⁽¹⁹⁾.

Ворошиловградский машиностроительный институт
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Минкин, О. А. Осипов, В. А. Коган, ДАН, **145**, № 2, 336 (1962).
- ² О. А. Осипов, В. И. Минкин и др., ЖНХ, **12**, 7, 1867 (1967).
- ³ Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин, Р. Н. Нурмухаметов, ЖОХ, **34**, 3736 (1964).
- ⁴ С. С. Ляпина, В. В. Мищенко и др., ДАН, **190**, № 3, 593 (1970).
- ⁵ Л. П. Шамайко, А. Н. Теслев, Е. П. Траиллиа, Матер. совещ. по физике и технологии тонких пленок сложных полупроводников, Ужгород, 1972.
- ⁶ А. Т. Вартамян, ЖФХ, **30**, 5, 1028 (1956).
- ⁷ Физика и химия твердого состояния органических соединений, ред. Ю. А. Пентин, **1**, М., 1967, стр. 248.
- ⁸ А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, 1955.
- ⁹ А. В. Бобров, Х. Е. Стерин, Оптика и спектроскопия, **17**, 4, 625 (1964).
- ¹⁰ Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **40**, 5, 1154 (1956).
- ¹¹ E. W. Gooden, Nature, **203**, 515 (1964).
- ¹² А. Т. Вартамян, Л. Д. Розенштейн, ДАН, **131**, № 2, 279 (1960); ФТТ, **3**, 3, 713 (1961).
- ¹³ В. И. Данилова, В. Г. Плотников, Оптика и спектроскопия, **17**, 4, 626 (1964).
- ¹⁴ В. И. Минкин, ЖФХ, **41**, 3, 556 (1967).
- ¹⁵ В. Г. Плотников, Оптика и спектроскопия, **20**, 4, 589 (1966).
- ¹⁶ Б. М. Красовицкий, В. Б. Смеляков, Р. Н. Нурмухаметов, там же, **17**, 4, 558 (1964).
- ¹⁷ H. Kuhn, J. Chem. Phys., **17**, 1198 (1949).
- ¹⁸ Г. В. Гобов, Р. Н. Нурмухаметов, Л. Л. Нагорная, ЖФХ, **38**, 5, 1142 (1964).
- ¹⁹ М. Т. Костынин, Оптика и спектроскопия, **5**, 3, 312 (1958).

* Согласно ⁽¹⁸⁾, воздействие на $S^* \rightarrow S_0$ для  и $2\text{-CH}=\text{CH}-$ примерно одинаково.