

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И АССОЦИАЦИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВ.
ВАНАДИЛ- И ХЛОР-АЛЮМИНИЙ-ФТАЛОЦИАНИНЫ

Г. Н. Мешкова, А. Т. Вартамян и А. Н. Сидоров

Исследование электронных и ИК спектров поглощения слоев ванадил-фталочианина (VO-ФЦ) и хлор-алюминий-фталочианина (ClAl-ФЦ) показывает, что эти пигменты образуют в зависимости от способа приготовления слоев ряд поликристаллических модификаций, различающихся спектрально и по характеру молекулярной ассоциации. В некоторых случаях слои пигментов имеют структуру с «плоскостным» расположением молекул на подложке, что приводит к своеобразной анизотропии слоев, которая обнаруживается по зависимости спектров от угла падения пучка света спектрометра на слой. Такая зависимость позволила в электронных спектрах установить сложную структуру некоторых полос, а также показать, что длинноволновые полосы в спектрах отдельных модификаций связаны с межмолекулярным переносом заряда. В ИК спектрах по зависимости интенсивностей от угла между пучком света и слоем оказалось возможным идентифицировать полосы поглощения неплоских молекулярных колебаний, к которым относятся деформационные колебания групп СН и валентные колебания групп V=O и Al—Cl.

В предыдущей работе [1], посвященной спектральным характеристикам межмолекулярных взаимодействий в сублимированных слоях фталочианина, Си- и Со-фталочианинов (ФЦ, Си-ФЦ и Со-ФЦ соответственно), было показано, что, варьируя условия сублимации, можно получить слои пигментов различной поликристаллической структуры с разными электронными и ИК спектрами поглощения. Возгонка на подложку комнатной температуры в вакууме приводит к образованию α -формы, а в присутствии воздуха при давлении в несколько тор — к образованию χ -формы. При возгонке в вакууме на предельно горячую поверхность была получена неизвестная ранее модификация — ϑ -форма [1]. Для разных фталочианинов предельная температура, при которой еще возможна конденсация молекул в виде слоя, колеблется между 270 и 290° С. Было показано далее, что сублимированные слои α - и ϑ -форм имеют анизотропную структуру, характеризующуюся тем, что молекулы пигмента располагаются на пластинке параллельно или под некоторым небольшим углом к ее поверхности. Такая структура обуславливает зависимость спектров от угла φ между нормалью к пластинке и пучком света в спектрометре: при увеличении φ резко возрастает интенсивность полос неплоских молекулярных колебаний в ИК спектрах (для α -формы ФЦ и Си-ФЦ это явление было обнаружено ранее Огородником [2, 3]), полосы же плоских колебаний, а также электронные полосы поглощения увеличиваются по интенсивности в меньшей степени, чем следует ожидать при учете увеличения оптического пути луча в слое. Такое явление дает исследователю новый метод идентификации полос неплоских колебаний в ИК спектрах.

В данной работе приведены результаты аналогичных исследований VO-ФЦ и ClAl-ФЦ, которые отличаются от исследованных ранее фталоцианинов наличием неплоских структурных элементов: групп V=O и Al—Cl. Эти структурные особенности прежде всего отражаются на характере межмолекулярных взаимодействий. Известно, в частности, что сублимат VO-ФЦ на подложку комнатной температуры имеет иную кристаллическую структуру, нежели сублиматы ФЦ и М-ФЦ с плоской молекулярной структурой (M=Zn, Co, Ni, Cu), а его прогревание в вакууме не приводит к образованию β -модификации, как в случае ФЦ и перечисленных М-ФЦ [4]. Поэтому во избежание путаницы мы не

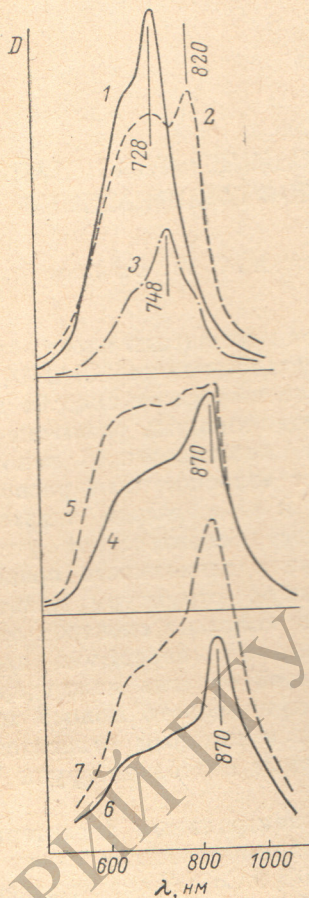


Рис. 1. Электронные спектры VO-ФЦ.

1, 2 — сублимат на подложку комнатной температуры до и после прогрева в вакууме при 250—270° С в течение 2 часов; 3 — натертый слой; 4, 5 — сублимат на предельно горячую подложку при $\varphi=0$ и 75°; 6, 7 — сублимат в присутствии воздуха при давлении ~3 тор для $\varphi=0$ и 60° соответственно.



Рис. 2. ИК спектры VO-ФЦ.

1, 2 — сублимат на подложку комнатной температуры для $\varphi=0$ и 75° соответственно; 3 — сублимат в присутствии воздуха при давлении ~3 тор; 4, 5 — сублимат на предельно горячую подложку для $\varphi=0$ и 60°.

будем использовать буквенные обозначения для полученных нами различных кристаллических модификаций VO-ФЦ и ClAl-ФЦ, как это принято в случае фталоцианинов с плоской молекулярной структурой.

Детали методики эксперимента описаны в предыдущей работе [1]. VO-ФЦ. Электронные и ИК спектры поглощения (рис. 1, 2) позволяют различить несколько форм VO-ФЦ. 1. Сублимат на подложку комнатной температуры. Основная полоса поглощения в электронном спектре расположена у 728 нм (рис. 1, кривая 1). Форма и интенсивность этой полосы практически не зависят от угла поворота слоя в пучке спектрометра. 2. При прогреве в вакууме слоя 1-й формы полоса 728 уменьшается, и растет новая полоса у 820 нм (рис. 1, кривая 2). Интенсивность полосы 820 нм спустя некоторое время, зависящее от температуры прогрева, достигает предельного значения и больше не меняется. Полного

исчезновения полосы у 728 нм при этом не происходит. Аналогичный переход может произойти при длительном стоянии образца при комнатной температуре на воздухе. 3. Слой, полученный натираем порошка пигмента (2-й формы) на подложку. Основной максимум поглощения у 748 нм (рис. 1, кривая 3). 4. Сублимат в вакууме на предельно горячую подложку. 5. Сублимат на подложку комнатной температуры в присутствии воздуха при давлении ~ 3 тор. Электронные спектры 4-й и 5-й форм при $\varphi=0$ почти тождественны, однако их ИК спектры существенно различаются в области неплоских колебаний связей СН, чувствительных к характеру межмолекулярных взаимодействий [1]. Различие между этими формами в электронном спектре проявляется при косом падении луча спектрометра на слой (рис. 1, кривые 4—7). 6. Сублимат на подложку, охлажденную до -196°C . Спектр такого сублимата, измеренный при той же температуре, по форме подобен спектру сублимата на подложку комнатной температуры с той, однако, разницей, что он целиком смещен примерно на 15 нм в сторону коротких волн. Нагревание этой формы VO-ФЦ до комнатной температуры, как и следовало ожидать, не повлекло за собой существенных спектральных изменений. Таким образом, сублимат VO-ФЦ на охлажденную подложку резко отличен от аналогичной формы Sn-ФЦ, нагревание которой до -20°C и выше приводит к фазовому переходу, сопровождающемуся появлением длинноволновой полосы с максимумом у 870 нм, обязанной своим происхождением межмолекулярному переносу электрона [5]. Можно предполагать, что сублимат VO-ФЦ на охлажденную до -196°C подложку в отличие от всех других его форм, имеющих поликристаллическую структуру, представляет собой аморфную модификацию.

Спектры различных форм VO-ФЦ по-разному зависят от угла поворота слоя в луче спектрометра. Относительно слабая зависимость от φ наблюдается в ИК спектре сублимата на подложку комнатной температуры (рис. 2, кривые 1, 2). Этим VO-ФЦ существенно отличается от ФЦ и Sn-ФЦ, которые при возгонке на подложку комнатной температуры (α -форма) образуют слои с четко выраженной плоскостной ориентацией молекул [1-3]. Эти различия, очевидно, свидетельствуют о специфике в ориентации молекул VO-ФЦ в поликристаллической структуре данной формы пигмента. О том, что сублимат VO-ФЦ на подложку комнатной температуры характеризуется определенной упорядоченностью молекул и имеет поликристаллическую структуру, свидетельствует очень слабая зависимость интенсивности электронных полос поглощения и полос плоских молекулярных колебаний даже при больших отклонениях слоя от нормального положения в пучке света, несмотря на значительное увеличение оптического пути луча в слое (примером может служить полоса у 753 см^{-1} на кривых 1, 2 рис. 2).

У сублимата VO-ФЦ на предельно горячую подложку проявляется в ИК спектре исключительно чистый анизотропный эффект (рис. 2, кривые 4, 5): при угле падения света на слой в 60° наблюдается очень сильная полоса у 735 см^{-1} , полностью отсутствующая при нормальном падении света. При $\varphi=60^\circ$ значительно усиливаются также полосы у 775 и 780 см^{-1} . Полосы у 735 и 775 см^{-1} и, по-видимому, у 780 см^{-1} , подобно соответствующим расположенным в той же области полосам Sn- и Co-ФЦ, можно отнести к неплоским колебаниям связей СН. Полоса 780 см^{-1} имеется в спектрах β - и α -форм Sn- и Co-ФЦ, но отсутствует в спектрах α - и β -форм этих пигментов [1]. Возможно, ее появление связано с расщеплением энергетических уровней в результате специфических межмолекулярных взаимодействий.

Такая зависимость интенсивности полос неплоских колебаний связей СН от φ приводит к выводу о плоскостном расположении молекул VO-ФЦ в структуре высокотемпературного сублимата. Дополнительным подтверждением вывода о плоскостном расположении молекул является практическая неизменность интенсивности полос плоских молекулярных колебаний в области $700\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ при изменении угла φ . При-

мером может служить полоса у 753 см^{-1} (рис. 2, кривые 4, 5). В отношении плоскостного расположения сублимат VO-ФЦ на предельно горячую подложку может быть сопоставлен с получаемой тем же способом δ -формой Cu-ФЦ [1]. Однако наличие полосы поглощения у 780 см^{-1} в ИК-спектре первого и ее отсутствие в спектре второго говорит о принципиальном различии характера межмолекулярных взаимодействий в этих формах.

В электронном и ИК спектрах сублиматов VO-ФЦ, полученных в присутствии воздуха, при увеличении угла φ наблюдается одинаковый рост всех полос (например, кривые 6, 7 на рис. 1), что указывает на отсутствие плоскостной ориентации молекул.

В молекуле VO-ФЦ, помимо неплоских деформационных колебаний связей СН, к числу неплоских должны быть отнесены также валентные колебания группы VO. Мы обнаружили, что в ИК-спектре VO-ФЦ интенсивность полосы поглощения у 1003 см^{-1} сильно меняется в зависимости от формы (способа получения слоя) и от угла φ . Эта полоса наиболее интенсивна в спектре сублимата в присутствии воздуха, а в спектре сублимата на предельно горячую подложку при $\varphi=0^\circ$ она полностью отсутствует, но появляется и растет с увеличением φ (рис. 3). Эти результаты служат достаточным основанием для однозначного отнесения полосы у 1003 см^{-1} к валентным колебаниям группы VO и свидетельствуют о том, что колебания этой группы строго перпендикулярны к плоскости молекулы и не зависят от остальных колебаний молекулы. Наибольшая интенсивность полосы 1003 см^{-1} наблюдается в спектре сублимата в присутствии воздуха. Поскольку даже при больших углах φ (до 75°) интенсивность полосы VO в спектре сублимата на предельно горячую подложку не достигает той величины, какую она имеет в спектре сублимата в воздухе, то можно полагать, что в структуре последнего угол между плоскостью скелета молекулы VO-ФЦ и поверхностью подложки близок к 90° .

В ИК-спектре VO-ФЦ есть еще одна (слабая) полоса, чувствительная к изменению угла φ — у 963 см^{-1} (рис. 3). Возможно, она обязана своим происхождением искажению плоскостного характера какого-либо колебания из-за наличия группы VO, частично выступающей из плоскости молекулы.

Анизотропная структура сублимата VO-ФЦ на предельно горячую подложку весьма необычно проявляется в электронном спектре: при увеличении угла φ происходит уменьшение относительной интенсивности полосы поглощения при 870 нм (рис. 1, кривые 4, 5). В случае обычных внутримолекулярных оптических переходов интенсивность полос с увеличением φ может только расти за счет увеличения оптического пути луча в слое и доли отраженного света. Поэтому причину аномалии в изменении интенсивности полосы при 870 нм следует искать в ее необычном происхождении: можно предполагать, что она соответствует какому-то поляризованному в плоскости молекулы или под небольшим углом к ней либо чисто межмолекулярному переходу типа переноса заряда в электроно-донорно-акцепторных комплексах либо внутримолекулярному переходу, тесно связанному (смешанному) с межмолекулярным.

Чтобы исключить искажения, вносимые в спектр поглощения отраженным светом, мы провели измерения электронных и ИК спектров слоев VO-ФЦ в поляризованном свете, как это делалось при исследовании спектров сублимированных пленок ФЦ [3]. При неизменных значениях φ порядка $60-70^\circ$ последовательно проводили 2 измерения: одно, когда свет поляризован параллельно щели спектрометра, и другое, когда свет поляризован в перпендикулярном направлении. Во всех случаях полученные спектральные различия были аналогичны тем, которые наблюдались при изменении угла φ от 0 до $60-70^\circ$ без применения поляризаторов.

СiAl-ФЦ. Этот пигмент, как и другие фталоцианины, в зависимости от условий нанесения на подложку может образовывать слои со спектрально различающимися структурами. При натирании порошка на пластинку или при сублимации на пластинки, поддерживаемые при -196 или при $+26^{\circ}\text{C}$, электронные спектры слоев хотя и близки, но все же несколько различаются по положению максимумов полос (рис. 4, кривые 1, 2, 6). Натертый слой и сублимат на пластинку комнатной температуры имеют анизотропную структуру, которая проявляется в том, что интенсивность электронных полос мало меняется с увеличением угла φ (рис. 4, кривые 2, 3).

Существенные спектральные отличия имеют слои СiAl-ФЦ, полученные сублимацией в присутствии воздуха и сублимацией на предельно горячую подложку

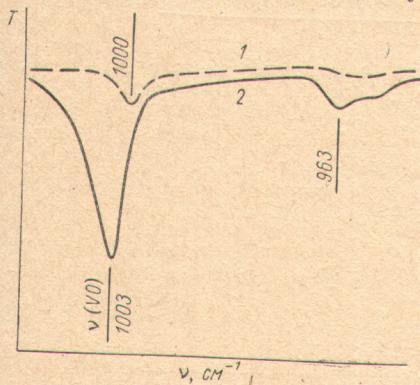


Рис. 3. ИК спектр сублимата VO-ФЦ на предельно горячую подложку.

1 — для $\varphi=0^{\circ}$, 2 — для $\varphi=60^{\circ}$.



Рис. 4. Электронные спектры СiAl-ФЦ.

1 — сублимат на подложку при -196°C (спектр измерен при той же температуре); 2, 3 — сублимат на подложку комнатной температуры для $\varphi=0$ и 70° ; 4 — сублимат на предельно горячую подложку; 5 — сублимат в присутствии воздуха при давлении ~ 3 тор; 6 — натертый слой.

(рис. 4, кривые 4, 5). Сублимат в воздухе плоскостной ориентации молекул не имеет: интенсивность его полос в электронном спектре равномерно возрастает с ростом угла φ . Сублимат на предельно горячую подложку обладает анизотропией: его полосы при повороте слоя также растут, но в значительно меньшей степени, нежели полосы сублимата в воздухе. Анизотропия сублимата на предельно горячую подложку имеет и другое спектральное проявление: полоса поглощения, расположенная при $\varphi=0^{\circ}$ у 426 нм, смещается при повороте слоя на 45° до 418 нм. Аналогичное явление наблюдается и в спектре сублимата на подложку комнатной температуры: полоса с максимумом у 745 нм при повороте слоя на 70° смещается до 735 нм (рис. 4, кривые 2, 3). Такое поведение объясняется, вероятно, сложной структурой полос поглощения. Интенсивность отдельных компонент полосы может при повороте слоя в пучке света меняться по-разному, что и приводит к смещению общего максимума полосы. Правда, при повороте анизотропного слоя может меняться и спектр отражения, однако причиной его изменения тоже может быть лишь сложная структура полосы поглощения.

ИК спектры СiAl-ФЦ измерены только для сублимата на подложку комнатной температуры. На рис. 5 представлена область неплоских колебаний связей СН, в которой четко проявляется зависимость спектра от угла φ . Очевидно, расположение молекул в слое СiAl-ФЦ существенно отличается от расположения молекул в слое VO-ФЦ, приготовленном

тем же способом. Следует обратить внимание на сложный контур полосы СН в области $700-750\text{ см}^{-1}$, а также на ряд слабых полос в области $800-850\text{ см}^{-1}$, усиливающихся при повороте слоя. Их существование, вероятно, связано с искажением плоскостного характера колебаний молекулярного скелета из-за наличия выходящей из плоскости скелета молекулы группы СIAl.

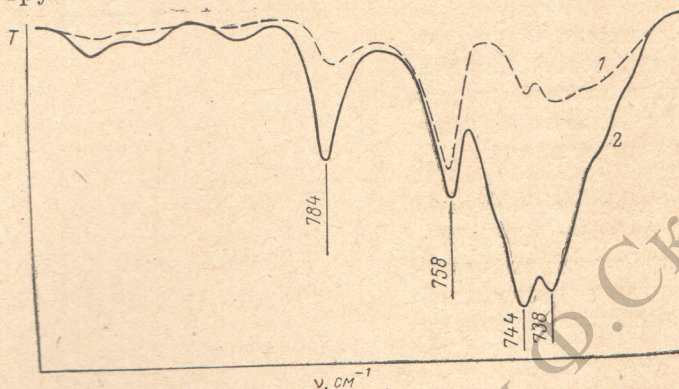


Рис. 5. ИК спектр сублимата СIAl-ФЦ на подложку комнатной температуры.
1 — для $\varphi=0^\circ$, 2 — для $\varphi=65^\circ$.

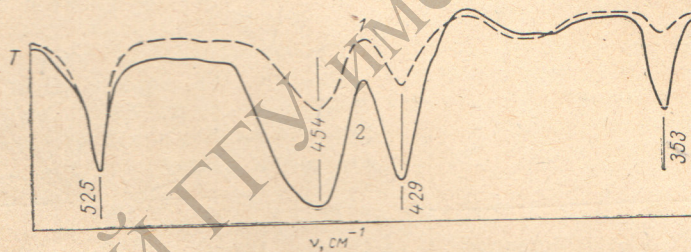


Рис. 6. ИК спектр сублимата СIAl-ФЦ на подложку комнатной температуры.
1 — для $\varphi=0^\circ$, 2 — для $\varphi=65^\circ$.

На рис. 6 изображена длинноволновая область ИК спектра СIAl-ФЦ, в которой расположены основные частоты валентных колебаний групп СIAl. Поскольку эти колебания для молекулы СIAl-ФЦ являются неплоскими, их интенсивность увеличивается с увеличением угла φ в спектре слоя с плоскостной ориентацией молекул. В области $250-600\text{ см}^{-1}$ наблюдаются 3 такие полосы: у 353 , 429 и 454 см^{-1} . Наличие трех полос для одной связи может быть обусловлено как расщеплением колебательных уровней в молекуле, так и существованием различных типов межмолекулярных взаимодействий. Те же причины объясняют и сложный контур полосы СН в области $700-750\text{ см}^{-1}$ (рис. 5).

Литература

- [1] Г. Н. Мешкова, А. Т. Вартамян, А. Н. Сидоров. *Опт. и спектр.*, 43, в. 2, 1977.
- [2] К. З. Огородник. *Опт. и спектр.*, 37, 600, 1974.
- [3] К. З. Огородник. *Опт. и спектр.*, 39, 396, 1975.
- [4] E. A. Lucia, F. D. Verdame. *J. Chem. Phys.*, 48, 2674, 1968.
- [5] А. Т. Вартамян, Г. Н. Мешкова, А. Н. Сидоров. *ЖФХ*, 50, 2674, 1976.