

А. Н. СИДОРОВ

**ЭЛЕКТРОННЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ Mg-ФТАЛОЦИАНИНА
В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ**

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 5 VII 1973)

В настоящее время почти нет работ, посвященных изучению молекулярных ионов органических соединений в конденсированной твердой фазе. Вместе с тем исследования процесса образования и свойств ионов в твердой фазе необходимы для раскрытия механизма ряда химических реакций, идущих на поверхности твердых тел.

Мы разработали удобный метод приготовления отрицательных ионов металл-фталочиаининов (М-ФЦ) в виде твердых пленок и получили их электронные и колебательные спектры поглощения. Для ИК спектроскопии ионных образований этот метод особенно важен, поскольку непрозрачность растворителей сильно ограничивает возможность получения ИК спектров растворов. И. Я. Качкурова измеряла ИК спектры некоторых ароматических отрицательных ионов, приготовленных в виде пленок осаждением из тетрагидрофурановых растворов. Однако при осаждении слоев не удавалось полностью избавиться от растворителя (¹, ²), который, образуя комплексы с ионами, может существенно менять их свойства, в том числе спектральные характеристики, не говоря уже о том, что поглощение растворителя даже в этом случае мешало получить спектры ионов в чистом виде.

Наш метод заключается в том, что прозрачная пластинка с нанесенным на нее слоем М-ФЦ помещается в вакуумную кювету, представляющую собой стеклянный тубус, на одном конце которого наклеены окошки из КВг, а на внутренних стенках другого конца под вакуумом наносится зеркало из металлического калия или натрия. Пластинка со слоем М-ФЦ помещается в конец тубуса с металлическим зеркалом, и нейтральные молекулы М-ФЦ, взаимодействуя с парами щелочного металла, превращаются в отрицательно заряженные молекулярные ионы. Образование ионов, медленно происходящее уже при 20° С, значительно ускоряется при повышении температуры до 50–80°. Периодически образец можно перемещать в другой конец тубуса и снимать его спектры поглощения.

Идею этого метода подсказали опыты японских исследователей, которые обнаружили каталитическую активность сублимированных слоев М-ФЦ после обработки их парами натрия, но не смогли, однако, зарегистрировать спектров ионных форм, придя на этом основании к выводу, что образование ионов происходит лишь на поверхности слоя М-ФЦ (³, ⁴). Приводимые ниже спектральные данные показывают, что превращение нейтральных молекул М-ФЦ в отрицательно заряженные ионы происходит во всей толщине слоя: 0,2–0,5 мкм у образцов, предназначенных для измерений в видимой области, и около 5 мкм у образцов для ИК области.

При сопоставлении электронных спектров продуктов превращения слоя Mg-ФЦ в парах калия (рис. 1) со спектрами отрицательных ионов Mg-ФЦ в растворах (⁵) обнаруживается близкое сходство. Это дает основание считать, что в слое, как и в растворе, происходит последовательное присоединение от 1 до 4 электронов на каждую молекулу Mg-ФЦ и что об-

разующиеся в слое анионы (Mg-ФЦ)²⁻ в основном имеют ту же электронную структуру, что и в растворе. Некоторые различия в положении и ширине полос в спектрах слоя и раствора естественно объяснить влиянием растворителя и различиями во взаимодействии ионов между собой и с противоионами щелочного металла.

Несмотря на неравномерность проникновения паров калия в толщю слоя Mg-ФЦ в электронном спектре удается зафиксировать те стадии взаимодействия, когда слой содержит преимущественно ионы одного заряда. Так, сопоставляя спектры слоя со спектрами растворов (⁵), можно утверждать, что кривая 1 на рис. 1 представляет собой наложение спектров нейтрального Mg-ФЦ и его моноанионов; кривая 2 соответствует практически чистым дианионам; кривая 3 — трианионам с примесью ди- и тетраанионов; кривая 4 — спектр чистых тетраанионов. Неравномерность проникновения паров калия по толщине слоя растет по мере увеличения его толщины, и поэтому в ИК спектрах труднее идентифицировать ионы разного заряда. Основываясь на последовательности спектральных изменений слоя Mg-ФЦ в ходе его превращений в парах калия, можно, однако, зафиксировать первичную стадию этих изменений, соответствующую, очевидно, появлению преимущественно моноанионов, и конечную, когда уже все молекулы превратились в тетраанионы, и дальнейших изменений в спектре больше не происходит. Этим стадиям соответствуют ИК спектры, представленные кривыми 2 и 4 на рис. 2. Кривая 3 соответствует промежуточной стадии, когда в слое имеются ионы различных зарядов.

Задача интерпретации ИК спектров анионов M-ФЦ , равно как и их нейтральных молекул, пока не решена. Поэтому остановимся лишь на некоторых общих особенностях в этих спектрах. Известно, что ИК спектр

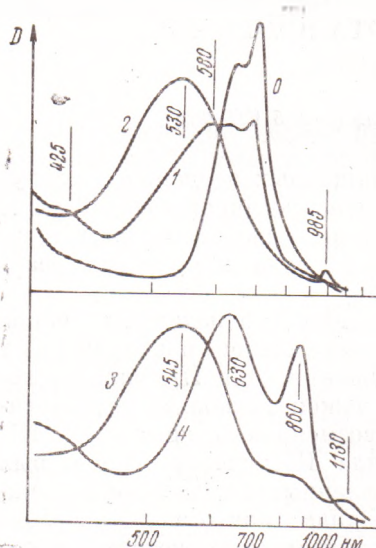


Рис. 1. Спектры поглощения слоя Mg-ФЦ (0) и продуктов его взаимодействия с парами К при 30—35° в течение 30 мин. (1), 2 час. (2), 3 час. (3) и 6 час. (4)

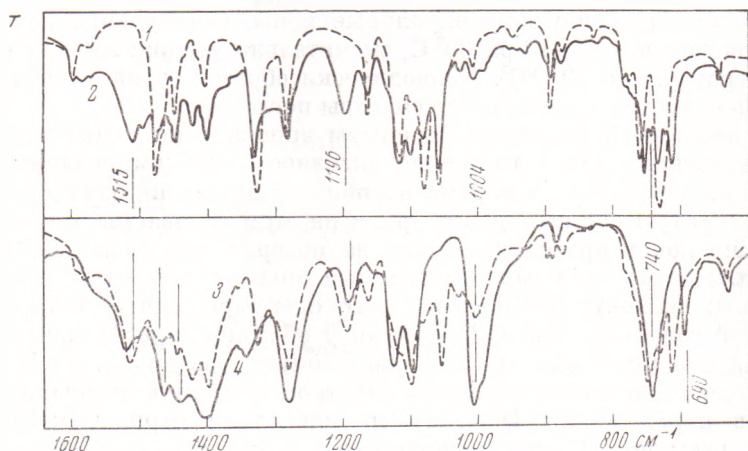


Рис. 2. ИК спектры поглощения слоя Mg-ФЦ (1) и продуктов его взаимодействия с парами К при 45—50° в течение 5 час. (2), 9 час. (3) и 15 час. (4)

безметалльного ФЦ богаче спектра М-ФЦ по количеству полос поглощения, что связывается с наличием запрета на переходы между некоторыми колебательными уровнями в высокосимметричных молекулах М-ФЦ (⁶, ⁷). Присоединение электрона к молекуле Mg-ФЦ, по-видимому, снимает этот запрет, вследствие чего появляются полосы, характерные только для безметалльного ФЦ (полосы у 1004 и 1196 см⁻¹).

Другая черта, отличающая ИК спектры ионов Mg-ФЦ от спектров нейтральных молекул,— необычно большая ширина полос поглощения (рис. 2). Недавно мы получили спектры комбинационного рассеяния анионов М-ФЦ в растворах (им посвящена отдельная статья). Линии анионов в этих спектрах практически не отличаются по ширине от линий нейтральных молекул. Поэтому естественно связать наблюдаемое в ИК спектрах анионов уширение с агрегатным состоянием вещества. В твердой пленке анионы находятся в непосредственном контакте с катионами щелочного металла. Осцилляция катиона относительно аниона приводит к появлению переменного электрического поля, которое, воздействуя на анион, может вызвать уширение его полос поглощения в ИК спектре. Пока это всего лишь одно из возможных объяснений уширения, требующее всесторонней проверки. В ИК спектрах твердых слоев некоторых ионных солей тетрацианхинодиметана также было обнаружено аномальное уширение полос поглощения, которое связывают с явлением повышенной электропроводности этих солей (⁸, ⁹).

Спектральные изменения слоев Ni-ФЦ и Fe-ФЦ при их взаимодействии с парами калия в первом приближении аналогичны рассмотренным выше изменениям Mg-ФЦ. Анионы М-ФЦ при действии кислорода воздуха регенерируют исходный нейтральный М-ФЦ.

Поступило
3 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Я. Качкурова, Теоретич. и эксп. химия, т. 3, 498 (1967). ² И. Я. Качкурова, ДАН, т. 206, 568 (1972). ³ M. Ichikawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru, Trans. Farad. Soc., v. 63, 1215 (1967). ⁴ T. Onishi, T. Uyematsu et al., Spectrochim. acta, v. 23A, 730 (1967). ⁵ А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров, Теоретич. и эксп. хим., т. 7, 332 (1971). ⁶ А. Н. Сидоров, И. П. Когляр, Оптика и спектроскопия, т. 11, 175 (1961). ⁷ Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Минск, 1968. ⁸ М. Г. Каплунюв, Т. П. Панова и др., ЖСХ, т. 13, 440 (1972). ⁹ M. G. Kaplunov, T. P. Panova, Y. G. Borodko, Phys. Stat. Solidi, v. 13, K67 (1972).