

Б. С. НЕПОРЕНТ, В. В. ЗЕЛИНСКИЙ и В. П. КЛОЧКОВ

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЗАМЕЩЕННЫХ
ФТАЛИМИДОВ В ПАРАХ И РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 18 VI 1953)

В недавних работах одного из нас (1-4) было доказано, что широкие сплошные электронные спектры свойственны сложным ароматическим соединениям вне зависимости от воздействия среды и агрегатного состояния. Спектры разреженных паров этих веществ несущественно отличаются от спектров растворов. Было доказано, что многоатомные молекулы с сильно взаимодействующими нормальными колебаниями ведут себя как классические системы с многими степенями свободы и что именно взаимодействие колебаний определяет для рассматриваемых веществ свойства сплошных спектров, универсальный характер которых был установлен и особо отмечен С. И. Вавиловым (5). В зависимости от значений усредненной вероятности W внутримолекулярных взаимодействий, сплошные спектры

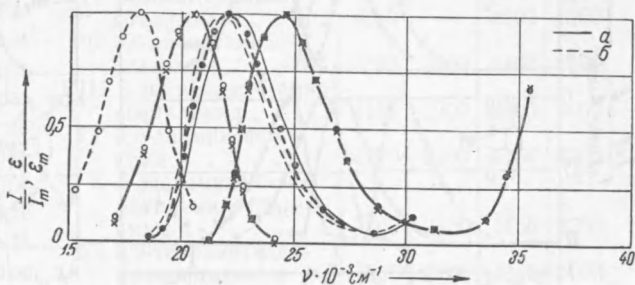


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции 3,6-диаминофталимида. *a* — пары: • — поглощение и ◦ — флуоресценция при 270°, × — поглощение и флуоресценция при 355°; *б* — раствор: • — поглощение и ◦ — флуоресценция при 20°; — — — поглощение при 61°, — — — поглощение при 82°

сложных ароматических соединений были подразделены на две группы.

1. Первая группа — «модуляционные спектры» — свойственны молекулам, у которых вследствие взаимодействия нормальных колебаний колебательные уровни, хотя бы в одном из электронных состояний, образуют сплошную зону колебательной энергии. Распределение интенсивностей в сплошных спектрах такого типа, как и распределение в дискретных спектрах, определяется соотношением равновесных конфигураций молекулы в нормальном и возбужденном электронных состояниях. Сплошные спектры такого типа подчиняются закону зеркальной симметрии спектров испускания и поглощения (6).

Вторая группа — «спектры затухания» — образуются при весьма сильных внутримолекулярных взаимодействиях, при которых ширина индивидуальных колебательных уровней становится больше, чем ширина модуляционных спектров. В таких случаях невозможно даже условное разделение электронной и колебательной энергии молекулы. Энергетические уровни молекулы образуют сплошные зоны электронно-колебательной энергии. Рассмотрение соотношений ширины спектров приводит к выводу (3), что в предельных случаях связь между различными электронными и колебательными степенями свободы молекулы весьма тесна и характеризуется скоростью обмена энергией между ними, пропорцио-

нальной квадрату частоты электронно-колебательного перехода*. Это проявляется в соотношениях, которым подчиняется ширина спектров затухания: $\Delta\nu = k\nu_c$, где ν_c — средняя частота перехода, а коэффициент k сохраняется постоянным для всех спектров данного вещества. Спектры затухания «зеркальны» в шкале длин волн (см. 3, 4).

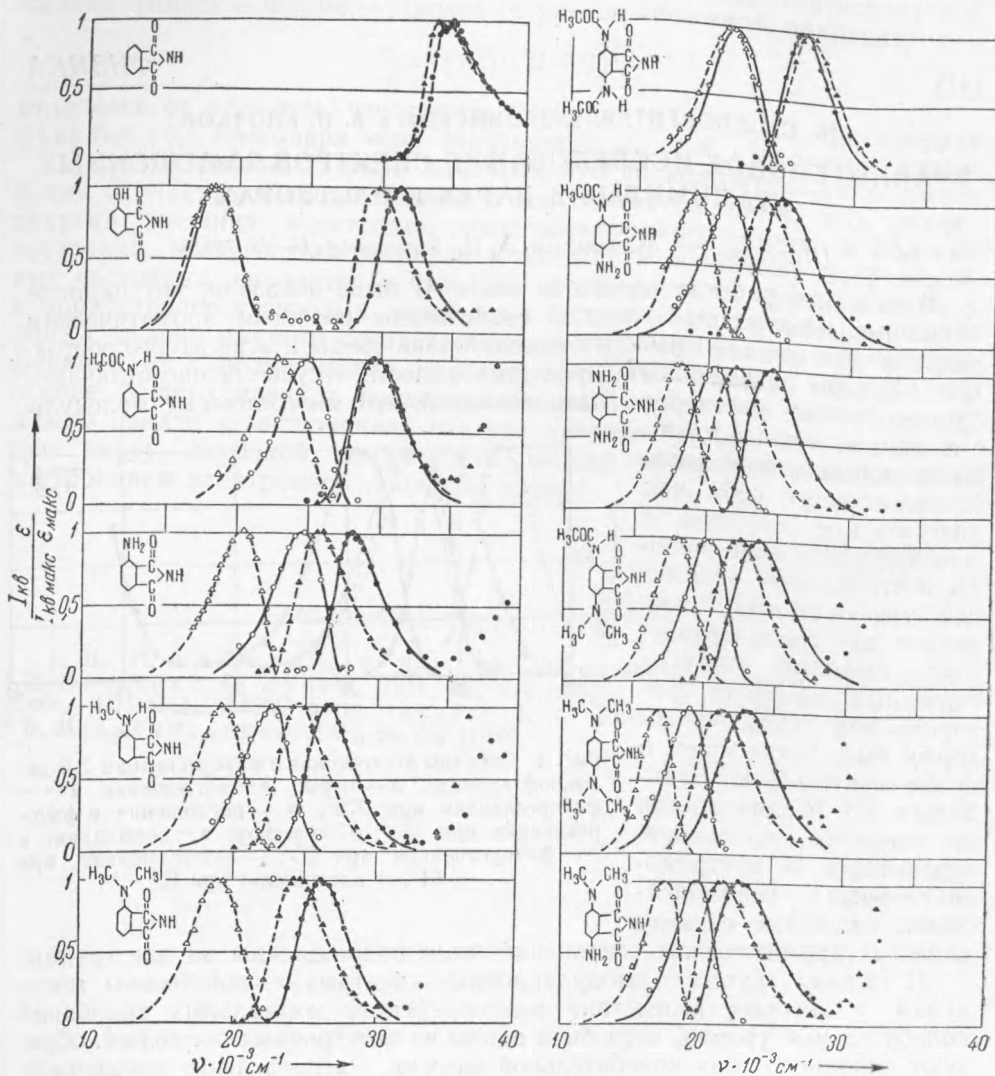


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции фталимида и его замещенных в парах и растворах. Сплошные — пары: ● — поглощение, ○ — флуоресценция; Пунктир — растворы: ▲ — поглощение, △ — флуоресценция

2. Опыт показал, что переход от модуляционных спектров к спектрам затухания происходит по мере усложнения строения молекул исследованных ароматических соединений в смысле нарушения симметрии их электронного облака, происходящего под влиянием замещающих групп. Чтобы проследить постепенное изменение в спектрах, происходящее по мере усиления действия заместителей, нами исследованы спектры флуоресценции и поглощения ряда синтезированных В. В. Зелинским одно- и двухзамещенных фталимидов в газообразном и растворенном состоянии

* Следует заметить, что во всех рассматриваемых процессах может принимать участие лишь некоторая доля нормальных колебаний молекулы.

при различных температурах *. Растворителями служили изобутиловый, изоамиловый и в некоторых случаях этиловый спирты. Применение высших спиртов было связано с желанием расширить интервал температур при исследовании растворов.

Опыты показали, что спектры несущественно изменяются при переходе от одного из указанных растворителей к другому. В задачу работ не входило детальное исследование влияния температуры или рода растворителя на спектры. Эти данные были необходимы нам лишь в связи с рассмотрением вопроса о соотношениях спектров растворов и паров.

Результаты исследований показали в согласии с (3) малую зависимость формы и положения первой полосы поглощения и особенно полосы флуоресценции паров всех исследованных веществ от температуры. Спектры растворов смещены относительно спектров паров, причем спектры флуоресценции растворов также проявляют очень слабую зависимость от температуры, а спектры поглощения несколько изменяются с температурой, смещаясь и расширяясь при ее

повышении. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты измерений температурной зависимости спектров растворов и паров, 3,6-диаминофталимида. По оси ординат на этих рисунках отложены относительные значения интенсивности флуоресценции I/I_0 , выраженные в числе излучаемых квантов, отнесенном к интервалу частот, и относительные значения коэффициента поглощения ϵ/ϵ_0 . Заметная температурная зависимость проявляется только для спектров поглощения растворов.

3. Результаты измерений спектральных кривых для всех исследованных веществ сведены на рис. 2. Спектры XI и XII заимствованы из (3). Сплошными линиями показаны спектры паров, полученные при температурах 150—200°, пунктиром — спектры растворов, полученные при комнатной температуре. Все кривые на рис. 2 вычислены на основании опытных значений ширины и асимметрии полос по формуле, предложенной в (3). Точками изображены экспериментальные данные. Легко видеть, что использованная формула хорошо описывает форму спектральных кривых.

В последовательном ряду веществ, спектры которых приведены на рис. 2, происходит переход от зеркально симметричных модуляционных спектров (II—VII) к спектрам затухания (XI—XII), ширина которых $\Delta\nu$ подчиняется соотношению $\Delta\nu = k\nu^2$. Вещества VIII—X занимают промежуточное положение, причем для них соблюдается соотношение

Таблица 1

Значения полуширины спектральных полос $\Delta\nu$ в см⁻¹

Вещества	Пары		Растворы	
	полг.	флуор.	полг.	флуор.
I Фталимид	Спектр имеет следы структуры			
II 3-оксифталимид . .	3350	3400	3850	3850
III 3-ацетамидофтал- имид	4100	4000	4050	4100
IV 3-аминофталимид . .	3950	4100	4050	4000
V 3-метиламинофтал- имид	3850	3850	3850	3850
VI 3-диметиламино- фталимид	4000	—	4200	4000
VII 3,6-диацетамидо- фталимид	3800	3900	4100	4000
VIII 3-ацетамидо-6-ами- нофталимид	4500	3900	4100	3400
IX 3,6-диаминофтал- имид	4200	3500	4150	3200
X 3-ацетамидо-6-ди- метиламинофтал- имид	4600	3500	4150	3200
XI 3,6-тетраметилди- аминофталимид . .	4850	3200	4300	2600
XII 3-диметиламино- 6-аминофталимид .	4850	3350	4200	2700

* Спектры поглощения растворов были измерены на установке А. Л. Песькиной, которой авторы выражают свою признательность.

$\Delta\nu = m\nu_c$. Является ли это соотношение случайным или оно характерно для целой группы веществ — покажут дальнейшие исследования. В табл. 1 приведены значения полуширины спектральных полос исследованных веществ, в табл. 2 — значения коэффициентов пропорциональности k и m для спектров последних пяти веществ. В качестве средней принята частота ν_m , отвечающая максимуму полосы. Таблицы иллюстрируют

Таблица 2

Значения коэффициентов m и k

Вещества	$m = \Delta\nu/\nu$				$k = \Delta\nu/\nu^2 \cdot 10^6$			
	Пары		Раствор		Пары		Раствор	
	погл.	флуор.	погл.	флуор.	погл.	флуор.	погл.	флуор.
VIII	0,18	0,18	0,17	0,18	7,2	8,6	7,2	9,5
IX	0,17	0,17	0,19	0,18	7,0	8,4	8,6	9,8
X	0,19	0,17	0,19	0,18	8,2	8,7	8,3	9,8
XI	0,21	0,17	0,20	0,15	9,0	8,8	9,5	9,0
XII	0,21	0,17	0,20	0,15	9,3	8,9	9,1	8,8

зеркальную симметричность спектров II—VII, приближительное постоянство m для спектров VIII—X и постоянство k для спектров XI и XII.

Исследованные вещества расположены на рис. 2 и в табл. 1 в ряд по величине смещения спектра поглощения паров (относительно паров фталимида) в красную сторону. В том же направлении происходит переход от модуляционных спектров к спектрам затухания, т. е. возрастают внутримолекулярные взаимодействия.

Возможно, что одной из причин этого служит происходящее под действием заместителей нарушение симметрии π -электронного облака относительно симметрии основного скелета молекулы, следствием чего должно быть увеличение взаимодействия молекулярных колебаний между собой и с электронной системой молекулы.

Переход веществ из газообразного в растворенное состояние не сопровождается изменением характера спектров. Соотношение спектров флуоресценции и поглощения, а для модуляционных спектров и их ширина, остаются при этом практически неизменными*. Переход в растворенное состояние сопровождается лишь изменением положения спектров, которые, как правило, смещаются в сторону длинных волн. При этом для модуляционных спектров II—VI линии симметрии спектров — расстояние между электронными уровнями — смещены также в сторону меньших частот. Расстояние между спектрами поглощения и флуоресценции при растворении увеличивается, что указывает на увеличение различия равновесных конфигураций молекулы в нормальном и возбужденном электронных состояниях. Для вещества VII такого различия, повидимому, нет.

В рассматриваемом ряду веществ (II—XII) в целом можно усмотреть тенденцию к уменьшению смещения спектров растворов относительно спектров паров. Иными словами, по мере усиления внутримолекулярных взаимодействий уменьшается влияние растворителя на молекулу.

Полученные данные подтверждают далеко идущую общность спектральных свойств сложных ароматических соединений в парах и растворах, даже в таких, как спиртовые. Результатами работы подтверждаются и развиваются положения о происхождении и свойствах сплошных спектров сложных органических соединений.

Поступило
20 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. С. Непорент, ЖФХ, 21, 1111 (1947). ² Б. С. Непорент, ЖФХ, 24, 1219 (1950). ³ Б. С. Непорент, ЖЭТФ, 22, 172 (1951). ⁴ Б. С. Непорент, Изв. АН СССР, сер. физ., 25, 533 (1951). ⁵ С. И. Вавилов, там же, 9, 283 (1945). ⁶ В. Л. Левшин, ЖФХ, 9, 1 (1947).

* Своеобразные свойства спектров 3-оксифталимида связаны, повидимому, с существенным изменением структуры молекулы при возбуждении. Этот вопрос будет рассмотрен в другом месте.