ЛИТЕРАТУРА

1. Ахманов С. А., Жариков В. И.— Письма в ЖЭТФ, 1967, т. 6, с. 644.
2. Бокуть Б. В., Казак Н. С., Сердюков А. Н. Нелинейная оптическая активность.— Минск, 1971.
3. Ляхов Г. А., Свирко Ю. П.— ЖЭТФ, 1981, т. 80, вып. 4, с. 1308.
4. Апанасевич П. А. Основы теории взаимодействия света с веществом.— Минск, 1977.

УДК 535.34 : 543.876 : 541.749

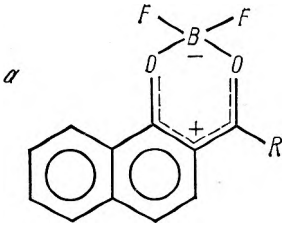
КЬЕУ ХАК ТУАН

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ БОРСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ

Природа растворителя существенно влияет на спектрально-люминесцентные характеристики борсодержащих органических комплексных соединений. По изменению этих характеристик можно судить об устойчивости молекул растворенного вещества в растворе.

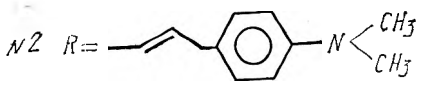
В предлагаемой работе изучено влияние растворителей на спектры поглощения растворов некоторых борсодержащих органических комплексов двух типов а) и б), структурные формулы которых приведены ниже.

а



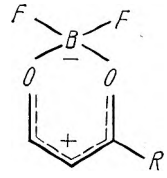
где R — радикал. В зависимости от природы радикала соединения № 1—6 имеют следующие названия:

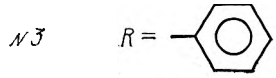
№ 1 R=CH_3; 2,2-дифтор-4-метилнафто (2,1-е)-1,3,2-диоксаборин



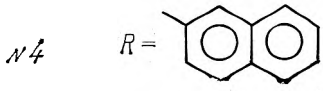
2,2-дифтор-4- (4-диметиламиностирил)-нафто (2,1-е)-1,3,2-диоксаборин

б

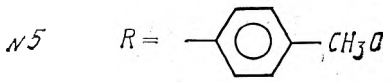




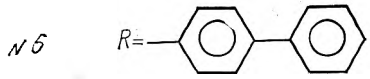
2,2-дифтор-4-(фенил)-1,3,2-диоксаборин



2,2-дифтор-4-(2-нафтил)-1,3,2-диоксаборин



2,2-дифтор-4-(4-метоксифенил)-1,3,2-диоксаборин



2,2-дифтор-4- (4-дифенил)-1,3,2-диоксаборин

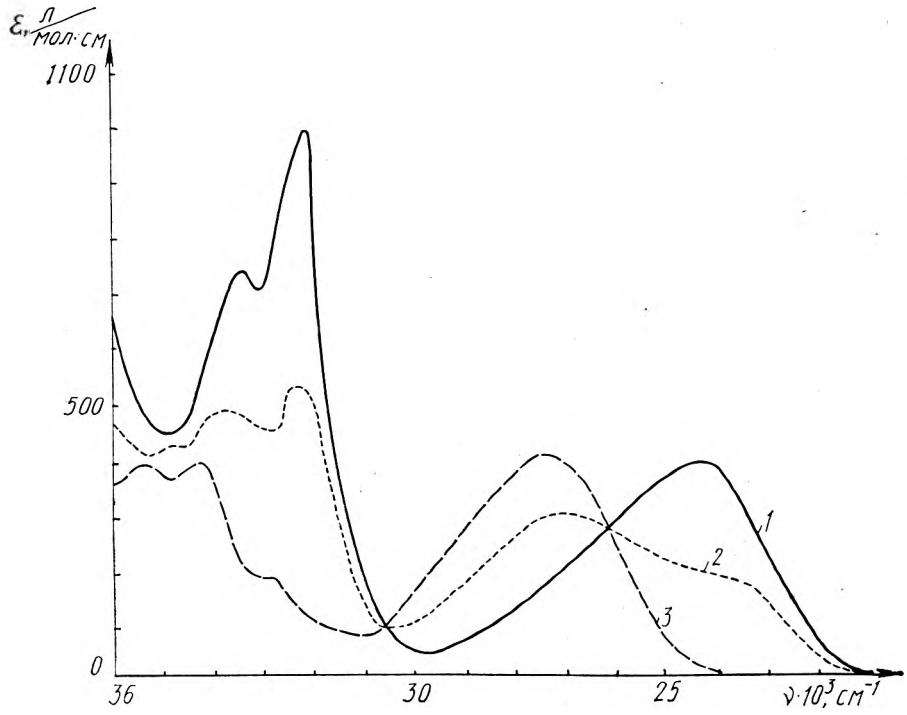


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов 2,2-дифтор-4-метилнафто (2,1-е)-1, 3, 2-диоксаборина в ацетонитриле (*1, 2*) и его лиганда 2-ацето-1-нафтола в ацетонитриле *(3)*:

1 — спектр раствора до начала реакции; *2, 3* — спектры раствора через 30 и 190 мин после начала реакции

Спектры поглощения и их изменения под влиянием растворителей измерялись с помощью спектрофотометра «Specord UVVIS M40». В качестве растворителей использованы толуол, диоксан, этилацетат, ацетонитрил, нитрометан, диметилформамид и диметилсульфоксид.

Спектры поглощения растворов борсодержащих органических комплексов имеют полосатый вид. Полуширина длинноволновой полосы поглощения некоторых растворов достигает величины порядка тысячи $см^{-1}$. В области меньших частот относительно максимума длинноволновой полосы поглощения растворов соединений № 1, 3, 4, 5 обнаружена слабая полоса в виде перегиба, которая испытывает смещение в зависимости от полярности растворителя. Поскольку с увеличением полярности растворителя происходит гипсохромный сдвиг слабой полосы, следует считать, что она соответствует $n \rightarrow \pi^*$-переходу.

Изучение поведения интенсивности длинноволновой полосы поглощения растворов борсодержащих комплексов в зависимости от величины дипольного момента растворителя свидетельствует об отсутствии корреляции между смещением максимума этой полосы поглощения и полярностью растворителя. С увеличением полярности растворителя $\pi \rightarrow \pi^*$-полоса поглощения должна смещаться в область длинных волн, однако это не подтверждается нашими экспериментальными данными [1]. Далее замечено, что для ряда веществ № 1, 3—6 наблюдается большой стоксовый сдвиг спектра люминесценции, что свидетельствует о сильном изменении дипольного момента перехода растворенного вещества в возбужденном состоянии. Указанный факт характерен для полос переноса заряда. Анализируя поведение длинноволновой полосы в различных растворителях, а также величины стоксовых сдвигов спектров люминесценции, мы пришли к выводу, что длинноволновая полоса поглощения в борсодержащих органических комплексах обусловлена переносом заряда от π-сопряженной системы к атому бора.

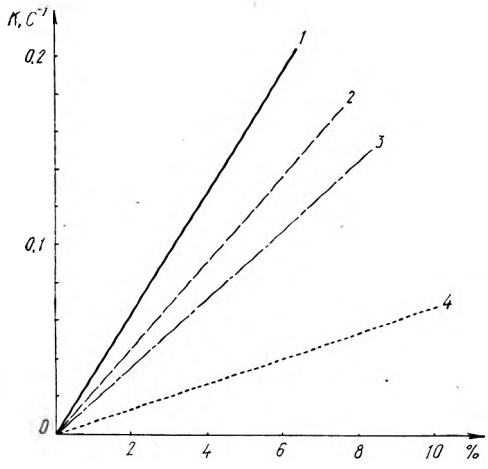


Рис. 2. Зависимость константы скорости распада толуольного раствора 2,2-дифтор-4-метилнафто (2,1-е)-1, 3, 2-диоксаборина от количества добавляемого растворителя:

1 — этилацетата; *2* — ацетонитрила; *3* — диметилформамида; *4* — диметилсульфоксида

Изучение влияния растворителя на устойчивость молекул борсодержащих комплексов показывает, что молекулы исследуемых соединений устойчивы в толуоле. Об этом свидетельствует неизменность контуров спектров поглощения в толуоле с течением времени. В диоксане, этилацетате, ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде соединения № 1—6 менее устойчивы, и в результате взаимодействия с молекулами растворителя они разлагаются на лиганды. Длинноволновые полосы поглощения лиганда и вещества связаны изобестической точкой (рис. 1). Наибольшее смещение изобестической точки в электронном спектре поглощения наблюдается для вещества № 2, молекула которого обладает самой длинной цепью сопряженных связей среди исследуемых соединений, причем, чем больше полярность растворителя, тем дальше в область длинных волн смещена эта точка. Для соединений № 1, 3, 6 в полярном растворителе такого смещения не наблюдается.

Изучена динамика распада исследуемых борсодержащих органических комплексов в различных растворителях, а также определено время τ_e, за которое оптическая плотность основной полосы электронного спектра поглощения растворов соединений № 1—6 уменьшается в *e* раз (см. таблицу). В качестве примера на рис. 2 приведены зависимость константы скорости распада вещества № 1 от концентрации полярной добавки к толуолу. Для всех используемых растворителей, кроме диоксана, эта зависимость имеет линейный характер. Данные таблицы показывают, что соединения № 1, 2 медленнее разлагаются в ацетонотриле, чем в диоксане и этилацетате. Остальные вещества разлагаются во всех используемых растворителях, однако время распада этих веществ не пропорционально полярности растворителя. В диметилформамиде, например, они разлагаются медленнее, чем в менее полярном растворе (например, диоксане). Не наблюдается корреляции между устойчивостью борсодержащих соединений № 1—6 и значениями диэлектрической проницаемости и вязкости растворителя. Предполагается, что разложение исследуемых комплексных соединений происходит за счет воздействия от-

Время (мин), за которое оптическая плотность основной полосы поглощения комплексов бора уменьшается в *e* раз

Растворитель	Номер вещества					
	1	2	3	4	5	6
Толуол	Устойчиво	Устойчиво	Устойчиво	Устойчиво	Устойчиво	Устойчиво
Диоксан	2	2200	48	58	126	69
Этилацетат	3	3500	190	135	205	222
Ацетонитрил	43	45000	4800	6540	5700	7080
Нитрометан	2429	Устойчиво	—	—	—	—
Диметилформамид	7	2167	65250	45000	39000	51000
Диметилсульфоксид	4	2700	5	7	18	10

дельных групп атомов, имеющихся в структуре растворителя. Для проверки предположения, что разложение комплексов бора в полярных растворителях может быть обусловлено координацией молекул растворителя через донорные атомы такие, как кислород или сера, записаны ИК спектры поглощения комплексов в полярном диметилсульфоксиде. Как показано в [2], в растворе диметилсульфоксида молекулы последнего могут вступать в донорно-акцепторную связь с молекулами растворенного вещества. При координации сульфоксида через атом кислорода полоса поглощения, относящаяся к колебаниям S=O, смещается в низкочастотную область, а при координации через атом серы — в высокочастотную. В ИК спектрах поглощения растворов комплексных соединений бора в диметилсульфоксиде не наблюдалось смещения характерных полос. Это указывает на отсутствие координации молекул растворителя через атом кислорода или серы. Однако отметим, что соединения № 3—6 наиболее стабильны в растворителях, молекулы которых содержат атом азота, например, в диметилформамиде C_3H_7NO или в ацетонитриле C_2H_3N, и неустойчивы в растворителях, имеющих атом серы или атом кислорода в структуре, например, в диметилсульфоксиде $(CH_3)_2SO$ или в диоксане $C_4H_8O_2$.

Таким образом, для исследуемых борсодержащих органических комплексов № 1—6 в диоксане и диметилсульфоксиде предполагается, что атомы серы и кислорода играют главную роль в разрыве донорно-акцепторной связи в молекуле, по-видимому, за счет большого дипольного момента S=O связи.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что молекулы борсодержащих органических комплексов № 1—6 устойчивы в толуоле. Установлено, что в диметилсульфоксиде разрыв донорно-акцепторной связи бор-кислород в молекуле комплексных соединений происходит за счет диполь-дипольных взаимодействий молекул растворенного вещества с молекулами растворителя.

В заключение автор выражает глубокую благодарность доктору физико-математических наук профессору А. И. Комяку за большую помощь в осуществлении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кьен Хак Туан. Спектрально-люминесцентные характеристики борсодержащих органических комплексов.— Рукопись деп. в БелНИИНТИ. № 607 БЕ-Д83. Деп. от 04.05.1983.

2. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П. Донорно-акцепторная связь.— М., 1973.

УДК 539.1+539.2

О. М. АНШАКОВ, В. Л. ГУРАЧЕВСКИЙ, М. МАШЛАН, А. Л. ХОЛМЕЦКИЙ, В. А. ЧУДАКОВ

МЁССБАУЭРОВСКИЙ ТОЛЩИНОМЕР ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

В ряде задач современной технологии производства большое значение имеет развитие методов и аппаратуры для толщинометрии и неразрушающего контроля качества защитных покрытий материалов. Это обусловлено, с одной стороны, растущими требованиями к качеству таких покрытий, с другой — непрерывным усложнением их производства.

Для целей толщинометрии защитных покрытий используется ряд физических методов, например рентгенофлюоресцентный метод обратного рассеяния β-частиц и т. д. [1, 2]. Однако эти методы становятся малоэффективными, когда атомные номера материалов основания и покрытия близки, например, при нанесении хромо-никелевых покрытий на железо. В этом случае единственным неразрушающим методом толщинометрии практически становится метод регистрации резонансно рассеянного мёс-