

УДК 535.361

О ПРОЯВЛЕНИИ ФТОРУГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

В. С. Горелик, А. М. Агальцов, Л. И. Злобина,
К. М. Шартс, О. Н. Шартс

Установлено, что при импульсно-периодическом лазерном возбуждении в спектрах комбинационного рассеяния фторорганических соединений обнаруживается интенсивный пик, ответственный за полносимметричное колебание атомов фтора. Полученные результаты открывают возможности для отождествления фторорганических соединений в гетерогенных конденсированных системах.

Фторорганические соединения (см. [1]) в настоящее время находят широкое применение в фармацевтической промышленности. На их основе изготавливается большое число лекарственных препаратов. В частности, известны: антиканцерогенный препарат "Фторурацил" ($C_4N_2O_2FH_3$), антидепрессант "ПРОЗАК" и болеутоляющее средство "ДАЛНАК" ($C_8N_{17}Br$); соединение бромперфтороктан может быть использовано для транспорта кислорода и является основой препарата – заменителя крови, интенсивно разрабатываемого в последние годы.

Для контроля присутствия фторорганических соединений в биологических объектах необходимо развитие новых эффективных средств спектрального анализа. В связи с присутствием фторорганических соединений в окружающей среде, в частности, трифторуксусной кислоты в дождевых потоках, необходимо развитие аналогичных методов для характеристики экологического состояния местности.

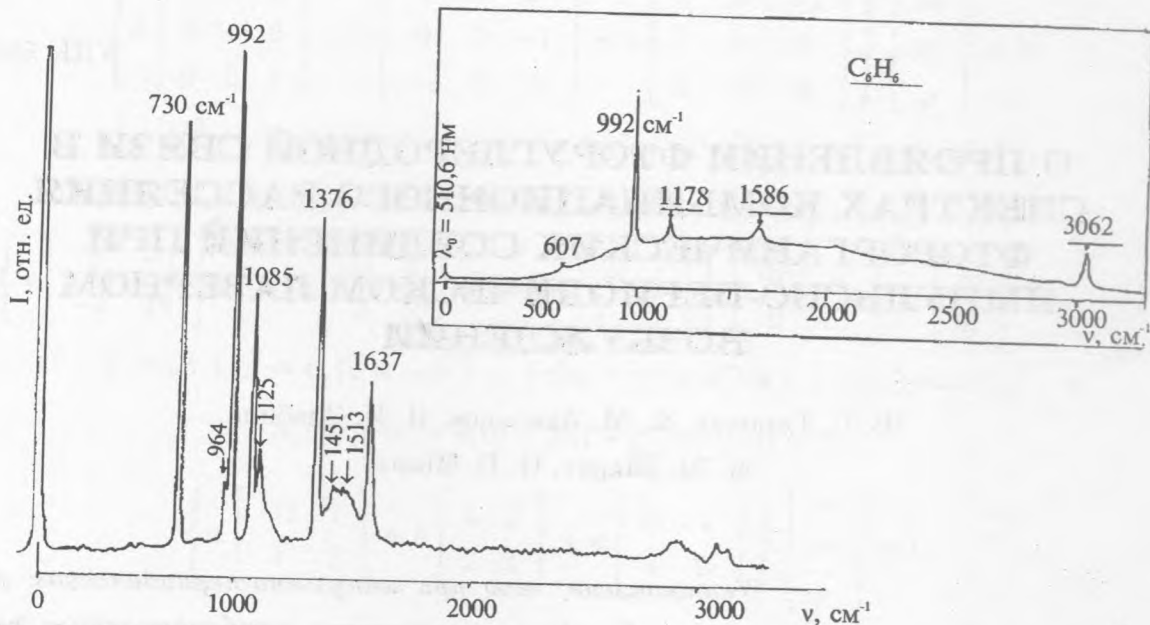


Рис. 1. Комбинационное рассеяние света в $C_6H_3(CF_3)_3$ при возбуждении линией $\lambda_0 = 510,6$ нм лазера на парах меди. В правом верхнем углу приводится спектр КР бензола при аналогичных условиях возбуждения.

Традиционный метод анализа молекулярных структур, основанный на спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) с использованием непрерывных лазерных источников (аргонового лазера: $\lambda = 488,8$ и $514,5$ нм; гелий-неонового лазера: $\lambda = 632,8$ нм) оказывается недостаточно эффективным при исследовании гетерогенных и люминесцирующих систем. В связи с этим в данной работе была поставлена задача получения спектров КР во фторорганических соединениях при их возбуждении импульсно-периодическим лазерным источником, характеризующимся достаточно высокой средней и пиковой мощностью генерации лазерных импульсов короткой длительности. В этом случае, как показано нами ранее [2], имеется возможность подавления фона "долгоживущей" люминесценции за счет использования синхронного с импульсом лазерной генерации строб-импульса, "открывающего" систему регистрации лишь на время его длительности ($\sim 10^{-8}$ с). Дополнительным преимуществом такого метода является подавление темновых и посторонних шумов, что обеспечивает увеличение чувствительности и возможность анализа малых количеств вещества.

В качестве импульсно-периодического лазерного источника света использовался лазер на парах меди, генерирующий в видимой области спектра: $\lambda = 510,6$ и $578,2$ нм.

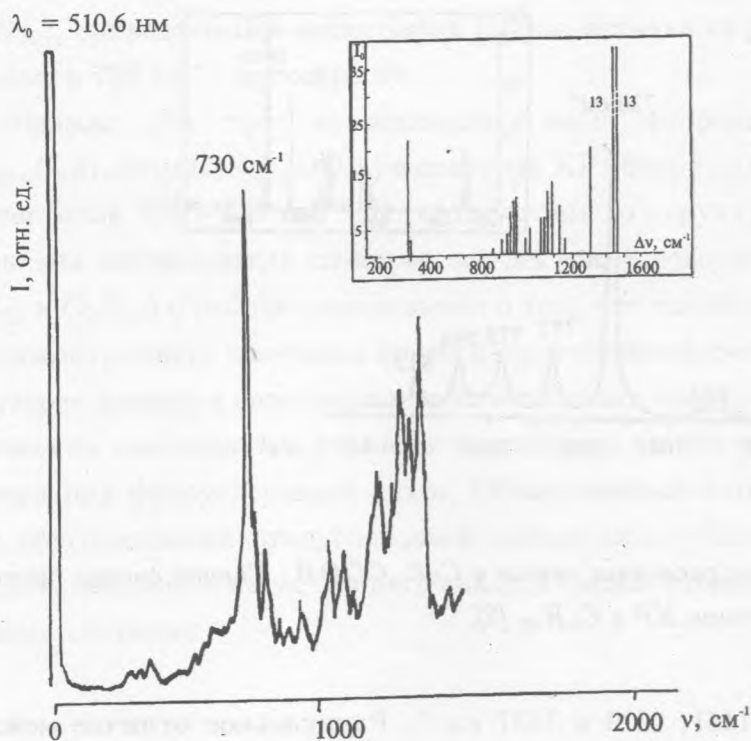


Рис. 2. Комбинационное рассеяние света в $C_8F_{17}Br$. Справа сверху приводится схематический участок спектра КР в C_8H_{18} [3].

Средняя мощность генерации лазера в каждой линии составляла 1 – 3 Вт, пиковая мощность – 10^4 Вт, длительность лазерных импульсов – $\sim 10^{-8}$ с, а их частота следования – 10^4 Гц. Исследуемые образцы находились в цилиндрических кварцевых кюветках с плоскопараллельными окнами. Регистрация спектров КР осуществлялась по 90-градусной схеме на одинарном или двойном монохроматорах с одноканальной системой регистрации.

В качестве объектов исследования были выбраны: $C_6H_3(CF_3)_3$ (жидкость), $C_8F_{17}Br$ (жидкость) и $C_9F_{19}COOH$ (поликристалл).

Вид спектра КР в $C_6H_3(CF_3)_3$ представлен на рис. 1. На этом же рисунке в правом верхнем углу приводится соответствующий спектр КР для бензола (C_6H_6). Как видно из сравнения этих спектров, на них хорошо проявляется пик 992 см^{-1} , соответствующий полностью симметричному колебанию бензольного кольца. Вместо одиночных линий 1178 и 1586 см^{-1} бензола, соответствующих валентным колебаниям атомов углерода, в спектре КР $C_6H_3(CF_3)_3$ в этой области присутствует дублет $1085 - 1125\text{ см}^{-1}$

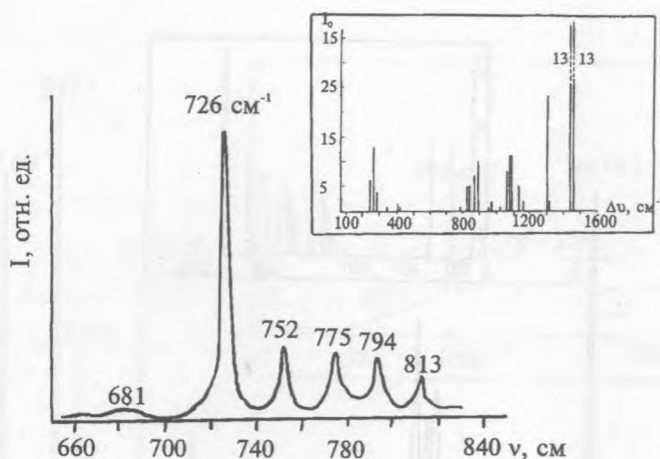


Рис. 3. Комбинационное рассеяние света в $C_9F_{19}COOH$. Справа сверху приводится схематический участок спектра КР в C_9H_{20} [3].

и набор линий 1376, 1451, 1513 и 1637 cm^{-1} . Радикальное отличие между обсуждаемыми спектрами обнаруживается при частотах, меньших 992 cm^{-1} : для бензола здесь проявляются лишь два слабых максимума, соответствующих деформационным колебаниям углерод-углеродной связи, в то время как для $C_6H_3(CF_3)_3$ присутствует резкий интенсивный пик 730 cm^{-1} , сравнимый по интенсивности с линией 992 cm^{-1} . Естественно объяснить возникновение этого пика как проявление полносимметричного колебания фтора относительно углерода в группах (CF_3) .

На рис. 2 приводится спектр КР жидкости $C_8F_{17}Br$ в диапазоне частот 0 – 1500 cm^{-1} . Как видно из сравнения спектров на рис. 1 и 2, на них также присутствует резкий интенсивный пик 730 cm^{-1} . Молекула $C_8F_{17}Br$ является производной от молекулы нормального октана C_8F_{18} , в которой водород замещен фтором и бромом. Спектр КР C_8F_{18} приводится в монографии [3] (см. вставка на рис. 2). В этом спектре резкий пик 730 cm^{-1} отсутствует. Таким образом, можно полагать, что, как и в случае $C_6H_3(CF_3)_3$, этот пик связан с проявлением фторуглеродной связи и соответствует полносимметричному колебанию фтора.

На рис. 3 приводится участок спектра КР для поликристалла $C_9F_{19}COOH$. Как и в случае ранее упомянутых фторорганических соединений, в спектре КР $C_9F_{19}COOH$ обнаруживается резкий пик с частотой 726 cm^{-1} , который естественно отнести к проявлению полносимметричного колебания фтора. Соответствующий спектр нормального

нонана (C_9H_{20}), приведенный в монографии [3] (см. вставка на рис. 3), никаких особенностей в области 730 см^{-1} не содержит.

Таким образом, для трех исследованных нами фторорганических соединений ($C_6H_3(CF_3)_3$, $C_8F_{17}Br$ и $C_9F_{19}COOH$) в спектрах КР обнаруживается резкий интенсивный пик с частотой $726 - 730\text{ см}^{-1}$. В соответствии со структурой этих молекул и на основе сравнения наблюдаемых спектров со спектрами водородосодержащих аналогов (C_6H_6 , C_8H_{18} и C_9H_{20}) в работе сделан вывод о том, что такой пик обусловлен проявлением полносимметричного колебания фтора фторуглеродной связи. В дальнейшем представляет интерес провести сопоставление наблюдаемых спектров со спектрами других фторорганических соединений и установить диапазон частот полносимметричных колебаний фтора для фторуглеродной связи. Обнаруженный характеристический пик в спектре КР, обусловленный фторуглеродной связью, может быть использован при проведении количественного и качественного анализа следов фторорганических соединений в гетерогенных системах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Sheppard W. A., Sharts C. M. Organic Fluorine Chemistry. W. A. Benjamin, INC, New York, p. 624, 1969.
- [2] Горелик В. С., Агальцов А. М., Файзуллов Т. Ф. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 2, 18 (1982).
- [3] Ландсберг Г. С., Бажулин П. А., Сущинский М. М. Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов. Изд. АН СССР, Москва, 1956, с. 362.

Поступила в редакцию 1 апреля 1997 г.