

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

II. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА СОЛЬВАТНЫХ ОБОЛОЧЕК МОЛЕКУЛ

Н. Г. Бахшиев, В. П. Волков и А. В. Алтайская

Предложен спектроскопический метод изучения состава сольватных оболочек молекул в многокомпонентных растворах, основанный на использовании развиваемых авторами представлений и теории, связывающих положение спектров поглощения и флуоресценции молекулы растворенного вещества с физическими свойствами (локальной диэлектрической постоянной, показателем преломления и др.) ее ближайшего окружения — первой координационной сферы.

1. Известно, что методы молекулярной спектроскопии весьма широко и эффективно используются в настоящее время для изучения разнообразных физико-химических свойств и установления структуры молекул. Однако применение указанных методов для исследования молекулярного строения конденсированных систем (в особенности жидкостей и растворов) является пока довольно ограниченным, что обусловлено в основном недостаточным развитием соответствующих теоретических представлений. Между тем возможность более широкого получения такого рода информации из молекулярных спектров конденсированных сред имеет важное значение как с чисто познавательной, так и с практической точек зрения. В связи с этим представляют существенный интерес попытки установления новых корреляций между различными параметрами спектральных полос молекул, с одной стороны, и структурными характеристиками изучаемой конденсированной системы, с другой.

В настоящей работе предлагается спектроскопический метод количественного исследования состава сольватных оболочек молекул в многокомпонентных растворах. Подобные системы (в частности, трехкомпонентные растворы органических соединений) обладают, как известно, рядом своеобразных спектрально-люминесцентных свойств (см., например, [1-3, 19]), природа которых пока недостаточно ясна и заслуживает поэтому дальнейшего изучения.

2. Согласно [4-6], общее выражение, описывающее смещение $\Delta\nu^{a,f}$ частот электронных переходов (на практике — частот максимумов полос) в спектрах поглощения (a) и флуоресценции (f) молекул в жидких растворах ($\nu_{p-p}^{a,f}$ относительно газовой фазы ($\nu_{газ}^{a,f}$) под действием универсальных вандерваальсовских взаимодействий, имеет вид

$$hc\Delta\nu^{a,f} = \nu_{p-p}^{a,f} - \nu_{газ}^{a,f} = C_1^{a,f} \left[\frac{2\bar{n}_a^2 + 1}{\bar{n}_a^2 + 2} \left(\frac{\bar{\epsilon}_a - 1}{\bar{\epsilon}_a + 2} - \frac{\bar{n}_a^2 - 1}{\bar{n}_a^2 + 2} \right) + \right. \\ \left. + p_1^{a,f} \frac{2\bar{n}_a^2 + 1}{\bar{n}_a^2 + 2} \frac{\bar{n}_a^2 - 1}{\bar{n}_a^2 + 2} + p_2^{a,f} \frac{\bar{n}_a^2 - 1}{\bar{n}_a^2 + 2} \right] = C_1^{a,f} F^{a,f}(\bar{\epsilon}_a, \bar{n}_a), \quad (1)$$

где первый, второй и третий члены в квадратных скобках определяются межмолекулярными силами соответственно ориентационного, индукцион-

ного и дисперсионно-поляризационного характера ($F^{a, f}(\bar{\epsilon}_x, \bar{n}_x)$ — функция универсального взаимодействия). Здесь $C_1^{a, f}$, $p_1^{a, f}$ и $p_2^{a, f}$ — параметры, зависящие в основном от свойств исследуемой молекулы, а $\bar{\epsilon}_x$ и $\bar{n}_x$ — соответственно средние локальные диэлектрическая постоянная и показатель преломления ее ближайшего окружения (первой координационной сферы) [6]. Как показано в [6], для разбавленных двухкомпонентных растворов (т. е. растворов в индивидуальном растворителе) удовлетворительным приближением являются условия $\bar{\epsilon}_x \approx \epsilon$, $\bar{n}_x \approx n$ (ϵ и n — макроскопические диэлектрическая постоянная и показатель преломления среды), тогда как при использовании смешанного растворителя в общем случае $\bar{\epsilon}_x \neq \epsilon$, $\bar{n}_x \neq n$.

Рассмотрим наиболее простой, однако характерный пример многокомпонентной системы в виде разбавленного раствора исследуемого полярного органического соединения в смеси нейтрального (неполярного) растворителя с различными добавками активного (полярного) компонента. Следует подчеркнуть, что именно для такого рода систем характерны упоминавшиеся выше спектрально-люминесцентные особенности, отличающие их от обычных двухкомпонентных растворов.

Предположим далее, что положение спектров поглощения и флуоресценции вещества в индивидуальных растворителях [неполярном (I) и полярном (II)] удовлетворительно описывается соотношением (1). Как нетрудно видеть, это означает, что специфические (донорно-акцепторные) межмолекулярные взаимодействия исследуемой молекулы со средой в указанных двухкомпонентных растворах либо слабы, либо относительно мало проявляются в смещении электронных спектров [7]. Последнее, в свою очередь, дает основания считать, что указанные специфические взаимодействия (если таковые имеют место) не должны оказывать существенного влияния на положение электронных полос также и в случае смешанного растворителя.

Допустим, наконец, что показатели преломления индивидуальных растворителей I и II, а также конфигурация и размеры образующих их частиц близки между собой, так что при формировании сольватной оболочки исследуемой молекулы в смешанном растворителе обмен в первой координационной сфере частиц сорта I на частицы сорта II осуществляется по принципу «молекула на молекулу». При этом, очевидно, можно с достаточным основанием принять $\bar{n}_x \approx n_I \approx n_{II}$, т. е. считать значение $\bar{n}_x$ постоянным и заданным при любых соотношениях компонент I и II. Естественно также, что поскольку растворитель I является неполярным, а растворитель II полярным, величина $\bar{\epsilon}_x$ может в рамках сделанных допущений принимать значения, лежащие в интервале $\epsilon_I \leq \bar{\epsilon}_x \leq \epsilon_{II}$ (в зависимости от состава смеси).

Имея в виду вышеизложенное, нетрудно, комбинируя выражения типа (1), получить следующее соотношение, описывающее смещение $\delta\nu^{a, f}$ спектров поглощения и флуоресценции в смешанном растворителе (I+II) по отношению к раствору в индивидуальном растворителе I:

$$hc\delta\nu^{a, f} = hc(\Delta\nu_{I+II}^{a, f} - \Delta\nu_I^{a, f}) = C_1^{a, f}[F^{a, f}(\bar{\epsilon}_x, \bar{n}_x) - F^{a, f}(\epsilon_I, n_I)], \quad (2)$$

откуда, принимая во внимание $\bar{n}_x \approx n_I \approx n_{II} = n$, запишем

$$hc\delta\nu^{a, f} = C_1^{a, f} \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\bar{\epsilon}_x - 1}{\bar{\epsilon}_x + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right). \quad (3)$$

Легко видеть, что с помощью формулы (3) можно извлекать из спектроскопических данных (смещений $\delta\nu^{a, f}$) информацию о значениях $\bar{\epsilon}_x$, отвечающих различному составу смешанного растворителя (и, в частности, разным значениям его макроскопической диэлектрической постоянной ϵ_{I+II}), а следовательно, получать сведения о составе сольватных оболочек

исследуемой молекулы, соответствующих ее основному и возбужденному электронным состояниям.

Действительно, по аналогии с тем, как определяется макроскопическая диэлектрическая постоянная смешанного растворителя

$$\epsilon_{I+II} \approx \epsilon_I \varphi_I + \epsilon_{II} \varphi_{II}, \quad (4)$$

где φ_I и φ_{II} — объемные доли компонент I и II в смеси, можно приближенно оценить значение локальной диэлектрической постоянной $\bar{\epsilon}_a$ ближайшего окружения поглощающей (излучающей) молекулы по формуле

$$\bar{\epsilon}_a \approx \epsilon_I \gamma_I + \epsilon_{II} \gamma_{II}, \quad (5)$$

где

$$\gamma_I = \frac{\bar{z}_I}{\bar{z}_I + \bar{z}_{II}}, \quad (6)$$

$$\gamma_{II} = \frac{\bar{z}_{II}}{\bar{z}_I + \bar{z}_{II}}. \quad (7)$$

Здесь $\bar{z}_I$ и $\bar{z}_{II}$ имеют смысл средних чисел молекул сорта I и сорта II в первой координационной сфере [6, 8] изучаемой молекулы. Обозначив $\gamma_{II} = \gamma$ и имея в виду, что $\gamma_I = 1 - \gamma$, нетрудно получить из (5) окончательную формулу

$$\gamma = \frac{\bar{\epsilon}_a - \epsilon_I}{\epsilon_{II} - \epsilon_I}, \quad (8)$$

которая, таким образом, устанавливает прямую связь между значением $\bar{\epsilon}_a$ и строением сольватной оболочки молекулы (величина γ по физическому смыслу представляет собой среднюю степень заполнения первой координационной сферы молекулами компонента II). При этом необходимо иметь в виду, что использование в (8) значений $\bar{\epsilon}_a$, найденных из опыта по формуле (3) с индексами a и f , позволяет определить величину γ соответственно для основного и возбужденного состояний молекулы.

3. Обратимся к рассмотрению фактического материала, относящегося к спектрам поглощения и флуоресценции растворов органических соединений в смесях неполярного и полярного растворителей. В качестве исследуемых веществ были выбраны 3-аминофталимид и 4-амино-*N*-метилфталимид, являющиеся, как известно, весьма удобными объектами при изучении разнообразных сольватохромных явлений (см., например, [1, 6, 7, 9]).

Т а б л и ц а 1

Вещество	μ_g (D)	μ_e (D)	C_1^g , см ⁻¹		C_1^f , см ⁻¹	
			по (3)	по данным [7, 9, 13]	по (3)	по данным [7, 9, 13]
3-Аминофталимид	2.6	5.2	—1600	—1400	—4100	—3400
4-Амино- <i>N</i> -метилфталимид	3.5	7.1	—3300	—2800	—7300	—6400

В табл. 1 приведены необходимые для дальнейшего рассмотрения значения дипольных моментов обеих молекул, отвечающие основному (μ_g) и первому возбужденному (μ_e) электронным состояниям [7, 10]. Растворителями служили н.-гептан или н.-гексан (компонент I) и н.-бутиловый спирт (компонент II), удовлетворяющие большинству перечисленных выше требований ($n_I \approx n_{II} = 1.39$; $\epsilon_I = 1.95$, $\epsilon_{II} = 17.1$; $r_I \approx r_{II} \approx 3.7-3.8$ Å [11, 12]). Следует особо подчеркнуть, что, согласно [7, 13], растворы обоих замещенных фталимида в индивидуальных растворителях I и II удовлетворительно

описываются в спектроскопическом смысле соотношением (1). Для иллюстрации этого в табл. 1 приведены значения параметров C_1^a и C_1^f , определенные, с одной стороны, по данным работ [7, 9, 13], относящимся к влиянию на спектры поглощения и флуоресценции производных фталимида совокупности различных по своей природе индивидуальных растворите-

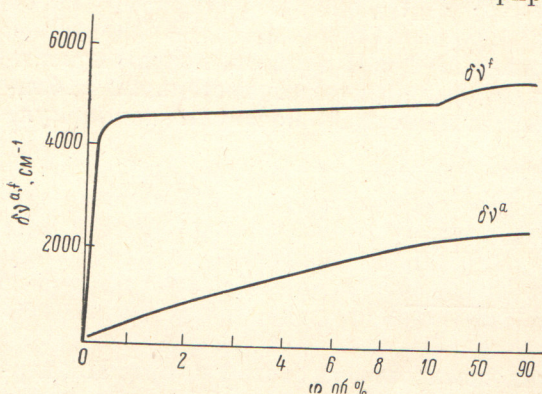


Рис. 1. Зависимости смещения максимумов спектров поглощения ($\delta\nu^a$) и флуоресценции ($\delta\nu^f$) 4-амино-N-метилфталимида в смешанном растворителе от концентрации полярного компонента (об. %).
Неполярный компонент — н-гексан (н.-гептан), полярный компонент — н-бутанол.

лей, а с другой стороны — по формулам (3) и (8) настоящей работы, которые применительно к случаю растворов в бутиловом спирте отвечают предельным условиям $\gamma=1$ и $\epsilon_{II}=\epsilon_{II}$. Нетрудно видеть, что указанные параметры, найденные различными путями, удовлетворительно (в пределах точности их определения, составляющей $\pm 10\%$), согласуются друг с другом, непосредственно подтверждая высказанное выше соображение.

Результаты проведенных нами,¹ а также автором [1] исследований спектров поглощения и излучения растворов обоих замещенных фталимида

в смесях растворителей I и II представлены на рис. 1, 2 в виде зависимости смещений $\delta\nu^a$ и $\delta\nu^f$ от состава смеси.² Найденные по этим данным с помощью соотношений (3) и (8) значения ϵ_{II} и γ приведены в табл. 2 и 3. Здесь же даны для сравнения значения макроскопической диэлектрической постоянной смешанного растворителя ϵ_{I+II} , вычисленные по формуле (4).

Таблица 2

3-Аминофталимид

состав раствори- теля φ, %	Основное состояние				состав раствори- теля φ, %	Возбужденное состояние			
	ϵ_{I+II}	ϵ_{II}	γ , %	ΔV , ккал./моль		ϵ_{I+II}	ϵ_{II}	γ , %	ΔV , ккал./моль
1.5	2.2	2.7	5	-0.3	0.10	2.0	3.5	10	-2.0
3.0	2.4	3.5	10	-0.5	0.20	2.0	5.1	20	-3.0
5.5	2.8	5.1	20	-0.8	0.25	2.0	5.7	25	-3.5
8.5	3.2	6.5	30	-1.0	0.35	2.0	6.5	30	-3.8
14.0	4.1	8.0	40	-1.0	0.55	2.0	8.0	40	-4.3
28.0	6.2	9.5	50	-1.15	0.80	2.1	9.5	50	-4.7
40.0	8.0	11.0	60	-1.2	1.15	2.1	11.0	60	-4.9
50.0	9.5	12.6	70	-1.3	2.00	2.25	12.6	70	-5.1
68.0	12.2	14.0	80	-1.3	7.00	3.0	14.0	80	-5.2
80.0	14.1	15.6	90	-1.4	60.0	11.0	15.6	90	-5.4
90.0	15.6	17.1	100	-1.4	90.0	15.6	17.1	100	-5.5
100.0	17.1	17.1	100	-1.4	100.0	17.1	17.1	100	-5.5

¹ Методика подобных опытов подробно описана в ряде работ (см., например, [1, 7, 9]).

² Имея в виду выяснение принципиальной стороны вопроса, мы использовали в настоящей работе данные, относящиеся к необезгаженным растворам, содержащим растворенный кислород воздуха. Между тем, как показано недавно в работе [14], это обстоятельство может несколько изменить характер зависимости $\delta\nu^f$ от состава растворителя для 4-амино-N-метилфталимида. Представляется очевидным, однако, что в случае необходимости соответствующие численные коррективы, не влияющие на общие выводы работы, могут быть легко внесены.

Рассмотрение приведенного в табл. 2 и 3 материала позволяет сделать ряд заключений и выводов о принципиальных особенностях строения многокомпонентных жидких молекулярных систем, отличающих их от разбавленных двухкомпонентных растворов и однокомпонентных жидкостей. Прежде всего этот материал может служить экспериментальным подтверждением высказанного в работе [6], а также в работах других авторов (см., например, [3, 15, 16]), мнения, согласно которому для такого рода систем характерны явления конкуренции частиц разного сорта за место в непосредственной близости от исследуемой молекулы, приводящие к возникновению молекулярных образований, микроскопический состав которых в ограниченной области (например, в пределах первой координационной сферы) может, вообще говоря, не иметь ничего общего с составом системы в целом, определенным из макроскопической относительной доли в нем частиц разного сорта. Нетрудно видеть, что последнее заключение непосредственно вытекает из факта существенного различия значений $\bar{\epsilon}_A$ и ϵ_{I+II} , особенно наглядно проявляющегося при малых содержаниях компонента II.

Второй заслуживающий, по нашему мнению, внимания результат заключается в том, что в определенной области концентраций спирта наблюдается резкое отличие состава сольватных оболочек молекулы для ее основного и возбужденного состояний. Этот факт, который прямо следует из сопоставления значений $\bar{\epsilon}_A$, соответствующих различным энергетическим состояниям молекулы растворенного вещества, но одному и тому же макроскопическому составу смешанного растворителя, хорошо коррелирует, в частности, с величинами моментов μ_g и μ_e исследованных замещенных фталимида в различных электронных состояниях (табл. 1), непосредственно указывая на дипольную, ориентационную природу межмолекулярных сил, ответственных за рассматриваемое явление.

Таблица 3

4-Амино-N-метилфталимид

Основное состояние					Возбужденное состояние				
состав раствори- теля φ , %	ϵ_{I+II}	$\bar{\epsilon}_A$	γ , %	ΔV , ккал./моль	состав раствори- теля φ , %	ϵ_{I+II}	$\bar{\epsilon}_A$	γ , %	ΔV , ккал./моль
1.0	2.1	2.7	5	-0.5	0.10	2.0	3.5	10	-3.7
2.0	2.25	3.5	10	-0.9	0.15	2.0	5.1	20	-5.7
3.6	2.5	5.1	20	-1.4	0.20	2.0	6.5	30	-7.0
5.5	2.8	6.5	30	-1.7	0.25	2.0	7.2	35	-7.5
7.0	3.0	8.0	40	-1.9	0.35	2.0	8.0	40	-7.9
8.3	3.2	9.5	50	-2.1	0.85	2.1	9.5	50	-8.5
9.4	3.4	11.0	60	-2.2	6.80	3.0	11.0	60	-9.2
20.0	5.0	12.6	70	-2.3	10.0	3.5	12.6	70	-9.4
40.0	8.0	14.0	80	-2.4	46.0	8.9	14.0	80	-9.8
62.0	11.3	15.6	90	-2.4	70.0	12.6	15.6	90	-10.1
90.0	15.6	17.1	100	-2.5	90.0	15.6	17.1	100	-10.3
100.0	17.1	17.1	100	-2.5	100.0	17.1	17.1	100	-10.3

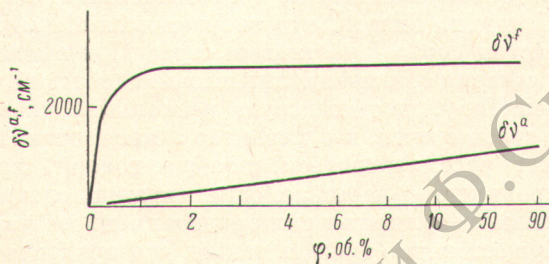


Рис. 2. Зависимости смещений максимумов спектров поглощения ($\delta\nu^a$) и флуоресценции ($\delta\nu^f$) 3-аминофталимида в смешанном растворителе от концентрации полярного компонента (об. %).

Неполярный компонент — н-гексан (н-гептан), полярный компонент — н-бутанол.

Представляется очевидным, что процессы вытеснения частиц сорта I частицами сорта II из первой координационной сферы поглощающей (излучающей) молекулы могут протекать только в том случае, если они энергетически выгодны, т. е. сопровождаются достаточным понижением энергии всей системы. Полученные данные позволяют произвести соответствующие оценочные расчеты разности ΔV полных потенциалов вандерваальсовского взаимодействия молекулы со средой для смешанного (V_{I+II}) и индивидуального неполярного (V_I) растворителей при различных концентрациях компонента II. Результаты вычислений величины $\Delta V = V_{I+II} - V_I$, проведенных по формулам работы [18] с использованием содержащихся в табл. 2 и 3 значений $\bar{\epsilon}_1$, представлены в тех же таблицах.³ Нетрудно видеть, что энергетический выигрыш, обусловленный заменой частиц сорта I частицами сорта II и вызванный, тем самым, появлением в системе ориентационных взаимодействий, составляет довольно большую величину, достигающую нескольких ккал./моль. Следует подчеркнуть в связи с этим, что характер зависимости ΔV от степени заполнения γ может рассматриваться, вообще говоря, как прямое экспериментальное проявление насыщенности (иными словами, нестрогой аддитивности) межмолекулярных сил ориентационного характера (ср., например, с [17]). Существенно отметить также, что практически во всех случаях изменение энергии растворения заметно превосходит величину kT , являющуюся мерой энергии теплового движения молекул жидкости и составляющую при $T \approx 300^\circ \text{K}$ около 0.5—0.6 ккал./моль.

4. В заключение представляется необходимым коротко остановиться на выводах авторов работ [1, 19], которые объясняют упоминавшиеся выше своеобразные спектрально-люминесцентные особенности трехкомпонентных растворов и, в частности, данные рис. 1 и 2, важной ролью в таких растворах межмолекулярных взаимодействий специфического (донорно-акцепторного) характера. Не отрицая существенного значения в целом ряде случаев такого рода взаимодействий, мы тем не менее полагаем, что в многокомпонентных системах необходимо прежде всего учитывать микроструктуру раствора, причем такой учет зачастую сам по себе позволяет удовлетворительно интерпретировать рассматриваемое явление. Следует особо подчеркнуть в связи с этим, что межмолекулярные силы, определяющие состав и строение сольватных оболочек молекул в подобных системах, могут быть самыми различными, т. е. не обязательно должны иметь квазихимическую, обменную природу. По-видимому, именно так обстоит дело по крайней мере для рассмотренных здесь трехкомпонентных растворов, особенности микроскопического молекулярного строения которых обусловлены, как показано, преимущественно универсальными межмолекулярными взаимодействиями ориентационного (диполь-дипольного) характера.

Литература

- [1] А. С. Черкасов. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 591, 1960; *Опт. и спектр.*, 12, 73, 1962.
- [2] T. Kubota. *J. Spectr. Soc. Japan*, 10, 83, 1962.
- [3] A. Kowski, B. Polacka, P. Czyz. *Acta Phys. Polon.*, 23, 705, 1963.
- [4] Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 10, 717, 1961; 16, 821, 1964.
- [5] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, И. В. Питерская. *Опт. и спектр.*, 24, 901, 1968.
- [6] Н. Г. Бахшиев, А. В. Алтайская. *Опт. и спектр.*, 26, 950, 1969.
- [7] Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 19, 345, 1965; докт. дисс., Л., 1965.
- [8] И. З. Фишер. *Статистическая теория жидкостей*. Физматгиз, М., 1961.

³ При рассмотрении этих, а также других данных настоящей работы необходимо иметь в виду, что они характеризуют статистически усредненную картину строения раствора. В действительности, очевидно, в каждом растворе имеет место большая или меньшая неоднородность состава сольватных оболочек различных молекул (т. е. разные соотношения чисел z_1 и z_2).

- [9] И. А. Жмырева, В. В. Зелинский, В. П. Колобков, И. Д. Красницкая. ДАН СССР, 129, 1089, 1959.
- [10] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 13, 192, 1962.
- [11] Ch. Böttcher. Rec. trav. chim., 62, 325, 1947.
- [12] Ch. Böttcher. Th. Scholte, Rec. trav. chim., 72, 625, 1953.
- [13] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 12, 350, 557, 1962.
- [14] Т. В. Веселова, И. И. Резникова, А. С. Черкасов и В. И. Широков. Опт. и спектр., 25, 98, 1968.
- [15] E. Lippert, F. Moll. Zs. Elektrochem., 58, 718, 1954.
- [16] В. Липтэй. Сб. «Современная квантовая химия», т. 2, стр. 201. Изд. «Мир», М., 1968.
- [17] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, М., 1961.
- [18] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 26, 369, 1969.
- [19] Т. В. Веселова, Л. А. Лимарева, А. С. Черкасов, В. И. Широков. Опт. и спектр., 19, 78, 1965.

Поступило в Редакцию 14 апреля 1969 г.