

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
И СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
РАСТВОРАХIV. О ВЛИЯНИИ ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Г. А. Маликина и Н. Г. Бахшиев

Исследовано влияние ряда ионов (соли щелочноземельных металлов) на электронные спектры водных растворов некоторых молекул (пара-замещенные нитробензола и замещенные фталимида), длинноволновая полоса поглощения которых является полосой внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ). Показано, что наблюдающееся при введении электролитов длинноволновое смещение полос поглощения может быть удовлетворительно количественно интерпретировано на основе теории универсальных межмолекулярных взаимодействий. Сделан вывод, что ионы электролитов в общем случае оказывают влияние не только на энергию специфических межмолекулярных взаимодействий, но и на энергию неспецифической сольватации, вклад которой может быть оценен с помощью теории универсальных межмолекулярных взаимодействий.

1. К настоящему времени разработана достаточно общая и вместе с тем сравнительно простая теория сольватохромии (сольватофлуорохромии), на основе которой дана количественная интерпретация большого числа фактов и закономерностей, относящихся к электронным спектрам растворов соединений различных классов в индивидуальных растворителях (см., например, [1]). В самые последние годы достигнуты определенные успехи при объяснении своеобразных спектроскопических явлений, наблюдающихся в смешанных растворителях [2, 3]. Вместе с тем в электронной спектроскопии конденсированного состояния изучаются и более сложные многокомпонентные системы. Так, например, выполнен ряд работ [4, 5] по исследованию добавок электролитов на электронные спектры некоторых органических молекул и ионов. При этом получены интересные зависимости изменения положения спектров как от концентрации и природы добавок, так и от строения изучаемых молекул. Однако число систематических исследований в этом направлении ограничено, причем количественной интерпретации полученных данных не проводилось ввиду отсутствия соответствующих теорий.

В связи с изложенным представляет интерес экспериментально исследовать влияние ионов на электронные спектры молекул, для которых известна природа перехода, ответственного за данную полосу, а также характер перераспределения электронной плотности при оптическом возбуждении, и попытаться интерпретировать полученные данные с помощью теории универсальных межмолекулярных взаимодействий (УММВ) [1].

2. В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны молекулы, длинноволновая электронная полоса поглощения которых является полосой внутримолекулярного переноса заряда (ВПЗ): *n*-нитроанилин (*n*-НА), *n*-нитродиметиланилин (*n*-НДА) и некоторые замещенные фталимида — 3-аминофталимид (ЗАФ), 3-диметиламинофталимид (ЗДАФ), 3,6-диаминофталимид (3,6 ДиАФ) и 3,6-диацетиламинофталимид (3,6 ДиАцАФ). Как известно, электронные спектры указанных соединений

характеризуются особо высокой чувствительностью к изменению состава и свойств растворителя. Так, смещение длинноволновой полосы поглощения при переходе от паров в водный раствор достигает для замещенных фталимида 1500—2000 см^{-1} , а для *n*-НА и *n*-НДА — 7000—8000 см^{-1} . Существенным является также, что рассматриваемые молекулы обладают, вообще говоря, различной способностью вступать в специфические взаимодействия с растворителем.

В качестве добавок электролитов использовались различные соли: LiCl, NaCl, KCl, KBr, KJ, KCNS. Исследования проводились в водных растворах, что обусловлено хорошей растворимостью указанных солей в воде. Очистка и приготовление растворов проводились по обычной методике [6, 7]. Спектры измерялись с помощью спектрофотометров СФД-2 и Perkin-Elmer (модель 402) в области 240—540 нм. Положение максиму-

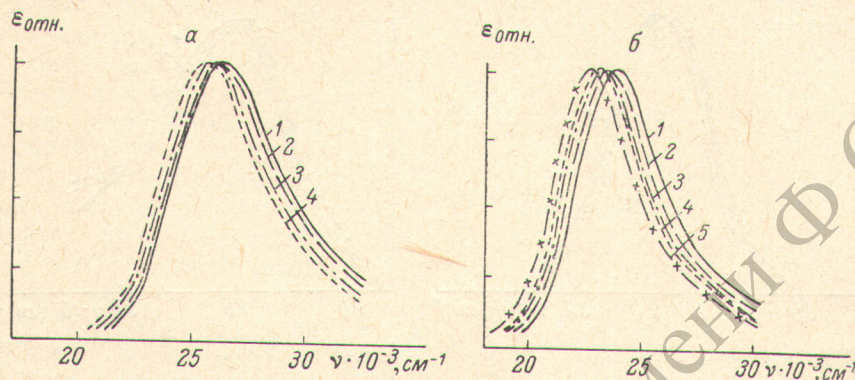


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов *n*-нитроанилина (а) и *n*-нитродиметиланилина (б) с добавками электролитов.

Электролит и концентрация (в моль/л): 1 — водный раствор в отсутствие электролита; 2 — LiCl, NaCl, KCl (3.4); 3 — KBr (4); 4 — LiCl (9); 5 — LiCl (12).

мов исследованных полос поглощения воспроизводилось с точностью 50 см^{-1} . Точность фотометрирования составила 2—3% от измеряемой величины.

3. На рис. 1, 2 представлены спектры водных растворов *n*-НА, *n*-НДА и замещенных фталимида с добавками электролитов. Сводка полученных результатов дана в табл. 1, где значения $\Delta\nu_{\text{эксп.}}$ представляют сдвиг полосы соответствующего раствора электролита по отношению к спектру водного раствора.

Уже при предварительном рассмотрении полученных данных обращает на себя внимание тот факт, что введение электролитов в водные растворы исследуемых органических молекул вызывает сравнительно небольшие изменения в положении полос данных молекул. По мере увеличения концентрации электролита наблюдается монотонный сдвиг указанных полос в длинноволновую сторону, причем общая картина для всех исследованных молекул является одинаковой. Это обстоятельство кажется особенно примечательным в связи с тем, что рассматриваемые соединения, как уже отмечалось, существенно различны по возможности вступать в специфические взаимодействия с растворителем. Поэтому представляется естественным, что если бы электролиты влияли на энергию специфической сольватации, то это должно бы проявиться в различном характере смещения полос разных молекул. Это в свою очередь наводит на мысль, что введение электролитов в водные растворы вызывает преимущественно изменение энергии универсального взаимодействия поглощающей частицы с молекулами ближайшего окружения, а небольшие величины сдвигов согласуются с тем фактом, что введение электролитов (как это будет показано) даже в больших концентрациях вызывает, в общем, незначительные изменения диэлектрических характеристик среды. Несколько большие по величине сдвиги полос при переходе из водного раствора в раствор элек-

тролитов для *n*-НА и *n*-НДА обусловлены их более ярко выраженной сольватохромией по сравнению с замещенными фталимида (ср. смещение полосы при переходе от паров к водному раствору для *n*-НА, *n*-НДА и замещенных фталимида).

4. Попытаемся подтвердить высказанные выше качественные соображения путем количественной обработки полученных результатов. Общее выражение, описывающее смещение частот электронных переходов под действием межмолекулярных вандерваальсовских сил, имеет вид [1]

$$\Delta\nu^a = C_1^a \frac{2n^2 + 1}{n^2 - 2} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \right) + (1.3C_2 + C_3 + 0.8C_4) \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \quad (1)$$

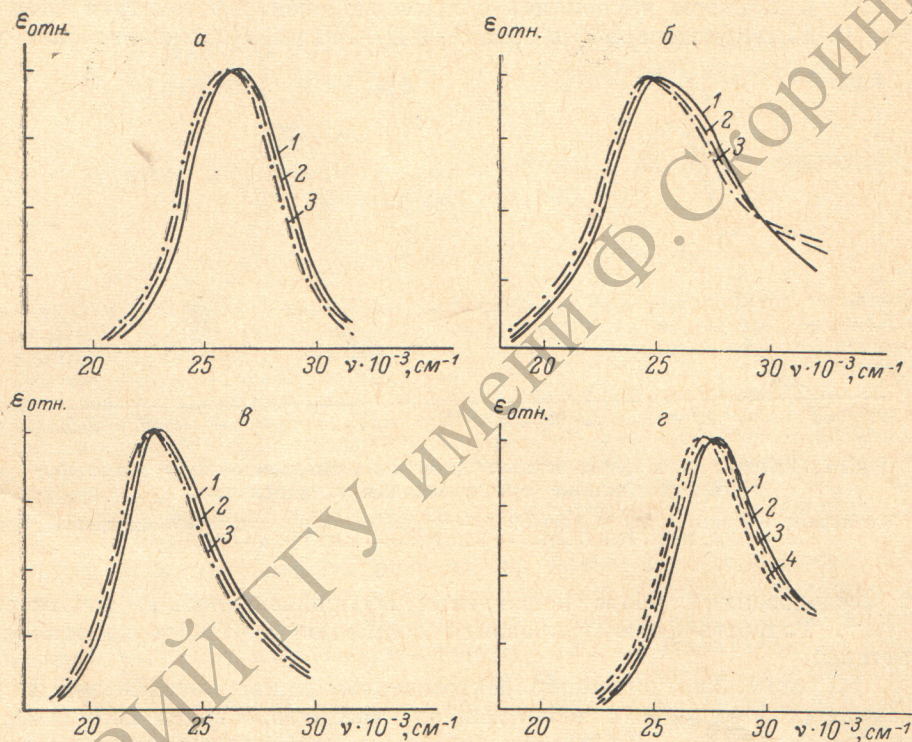


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов 3-аминофталимида (а), 3-диметиламинофталимида (б), 3,6-диаминофталимида (в) и 3,6-диацетиламинофталимида (г) с добавками электролитов.

Электролит и концентрация (в моль/л): 1 — водный раствор в отсутствие электролита; 2 — LiCl, NaCl, KCl (3.4); 3 — KBr, KJ (4); KCNS (8).

или

$$\Delta\nu^a = C_1^a f(\epsilon, n) + p^a f(n), \quad (2)$$

где C_1^a p^a — параметры теории, определяемые в основном микросвойствами исследуемой молекулы, а $f(\epsilon, n)$ и $f(n)$ — функции универсального взаимодействия, причем фигурирующие в них диэлектрическая постоянная ϵ и показатель преломления n имеют, строго говоря, смысл средних локальных величин. Прежде чем переходить к рассмотрению данных по растворам электролитов, необходимо, очевидно, проанализировать вопрос о том, как теория УММВ описывает смещение спектров исследуемых молекул при переходе из газовой фазы в водный раствор, что имеет значение для правильного выбора параметров C_1^a и p^a в выражениях (1) и (2). Кроме того, важное значение имеют те соображения, которыми следует руководствоваться при выборе параметров ϵ и n в функциях $f(\epsilon, n)$, $f(n)$ в случае исследуемых многокомпонентных систем. Остановимся на этом несколько подробнее.

Для уточнения значений параметров теории C_1^a и p^a был проведен анализ зависимостей спектров n -НА, n -НДА и замещенных фталимида от физических свойств растворителей по литературным данным. С этой целью для всех исследованных молекул были построены графики зависимости смещения спектров от $f(\epsilon, n)$ для широкого круга индивидуальных растворителей. На рис. 3 приведены для примера указанные графики, относящиеся к n -НА и n -НДА (подобные графики для замещенных фталимида можно найти в работе [8]). Найденные по этим данным методом наименьших квадратов значения параметров C_1^a и p^a , а также значения этих величин, заимствованные из работы [8], представлены в табл. 2, там же приведены значения частот максимумов полос поглощения для водных растворов, рассчитанные по формуле (2) — $\nu_{\text{рас.}}$ и полученные экспериментально — $\nu_{\text{эксп.}}$. Хотя в отдельных случаях (n -НДА, 3,6 ДиАФ) наблюдается некоторое отличие в значениях $\Delta\nu_{\text{эксп.}}$ и $\Delta\nu_{\text{рас.}}$, в целом, как видно из рис. 3 и табл. 2, теория УММВ количественно правильно описывает смещение электронных полос всех молекул при переходе из газовой фазы в водный раствор, что позволяет при обработке данных, относящихся к растворам электролитов, использовать приведенные в табл. 2 значения C_1^a и p^a .

По поводу второго из затронутых выше вопросов могут быть высказаны следующие соображения. Имеются серьезные основания полагать, что хотя изученные в настоящей работе системы являются многокомпонентными, для их правильного описания следует тем не менее (ср. с [2, 3]) использовать в выражениях (1) и (2) в ка-

Таблица 1

Растворитель	Электролит	Концентрация, моль/л	ϵ	n	n -НА		n -НДА		ЗАФ		ЗДАФ		3,6 ДиАФ		3,6 ДиацетилаФ	
					$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$				$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$				$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$			
					эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
H ₂ O	—	—	81.0	1.33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	{ LiCl	3	47.2	1.36	200	200	200	200	—	—	—	—	—	—	—	—
		4	43.8	1.37	300	300	300	300	200	200	—	—	—	—	0	100
		9	30	1.43	600	600	700	700	300	300	100	100	100	100	200	400
	{ NaCl	3	48.0	1.36	100	100	200	200	0	0	0	0	0	0	0	0
		4	46.8	1.37	200	100	400	300	0	0	0	0	0	0	0	0
	{ KCl	3	56.6	1.36	200	200	400	200	0	0	0	0	0	0	0	100
		4	55.2	1.36	200	200	400	200	0	0	0	0	—	—	0	100
	{ KBr	4	53	1.38	200	200	400	200	0	0	0	0	0	0	0	100
		3	55.2	1.39	200	200	300	300	100	100	0	0	100	100	0	300
	{ KJ	4	51.2	1.41	—	—	—	—	100	400	300	200	100	100	100	—
		8	—	1.44	—	—	—	—	100	200	400	200	200	200	200	600
	{ KCNS	3	—	—	—	—	—	—	100	400	300	200	100	100	—	—
		4	—	—	—	—	—	—	300	300	300	300	100	100	—	—
		8	—	—	—	—	—	—	400	200	400	200	200	200	400	400

Таблица 2

Молекула	Растворитель	C_1^a , см ⁻¹		p^a , см ⁻¹	$\nu_{\max}^a$, см ⁻¹		$\Delta\nu(\text{газ}-\text{H}_2\text{O})$, см ⁻¹	
			[⁸]		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
<i>n</i> -Нитроанилин	H ₂ O	-4800	—	-17100	26200	26500	-8600	-8300
<i>n</i> -Нитродиметиланилин		-3400	—	-13800	23600	25300	-7800	-6100
3-Аминофталимид		-1200	-1400	-5300	26200	26100	-2100	-2200
3-Диметиламинофталимид		-800	-900	-4700	24700	24600	-1600	-1700
3,6-Диаминофталимид		-1000	-900	-6300	22700	22300	-1800	-2200
3,6-Диацетиламинофталимид		+1700	+1400	-3000	27600	27300	+1300	+1000

честве локальных параметров растворителя макроскопические значения ϵ и n водных растворов соответствующих электролитов. Объясняется это тем, что в подобных растворах ионы благодаря наличию заряда «образуют» мощную гидратную оболочку, которая препятствует их проникновению в первую координационную сферу поглощающей молекулы. Иными словами, молекулярный состав ближайшего окружения последней, по-видимому, практически не зависит от концентрации электролита в растворе. Между тем изменение молекулярного состава сольватной оболочки

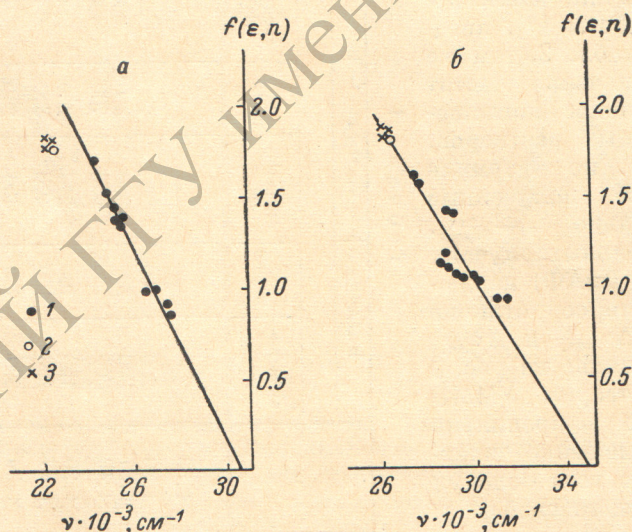


Рис. 3. Зависимости смещения частот $\nu_{\max}^a$ в спектрах *n*-нитроанилина (а) и *n*-нитродиметиланилина (б) от функции универсального взаимодействия $f(\epsilon, n)$.

Растворители: 1 — индивидуальные растворители различной природы, 2 — вода, 3 — водные растворы электролитов.

служит, как известно, основной причиной, приводящей к необходимости учета различий между локальными и макроскопическими значениями ϵ и n растворителя [2, 3]. С другой стороны, ионное поле, в котором при достаточно высоком содержании электролита оказываются практически все молекулы воды, заметно влияет на электрические и оптические свойства как отдельных молекул растворителя, так и всего раствора в целом, мерой чего и выступает изменение значений ϵ и n последнего по сравнению с соответствующими величинами для чистой воды.

Приведенные соображения находятся в полном соответствии с современными представлениями о свойствах и строении водных растворов электролитов. Напомним, что в соответствии с этими представлениями (см.,

например, $[\epsilon, n]$) ионы электролитов, проникая в структуру растворителя, существенно изменяют, в частности, подвижность молекул воды, т. е. их способность ориентироваться в электрическом поле (в том числе и в поле молекул третьего компонента — поглощающего вещества). При этом, согласно $[\epsilon, n]$, по отношению к последнему водный раствор электролита может быть уподоблен некоторому новому индивидуальному (однокомпонентному) растворителю, характеризующему макроскопическими значениями ϵ и n . Существенно, наконец, что к тому же выводу приводит и анализ полученных спектроскопических данных. Действительно, это непосредственно проявляется в том, что смещение спектров всех исследованных молекул начинается, как уже отмечалось, лишь при весьма высоких концентрациях электролитов, указывая тем самым на объемный характер происходящих процессов (в отличие, например, от растворов в смесях неполярного растворителя с полярным, когда изменение молекулярного состава и локальных свойств ближайшего окружения поглощающей молекулы происходит зачастую уже при ничтожных концентрациях полярного компонента $[2, 3]$).

Результаты вычислений с помощью формулы (2) смещения полос поглощения всех исследованных молекул при переходе от водных растворов к растворам электролитов различной концентрации приведены в табл. 1 в сравнении с соответствующими экспериментальными значениями ($\Delta\nu_{\text{эксп.}}$). Нетрудно видеть, что результаты расчета в целом находятся в хорошем количественном согласии с опытом. Это в свою очередь подтверждает высказанное выше мнение о том, что в исследуемых системах при введении электролитов в раствор изменяются преимущественно универсальные межмолекулярные взаимодействия поглощающей молекулы со средой.

Таким образом, при спектроскопическом изучении растворов электролитов следует иметь в виду, что последние могут оказывать влияние не только на энергию специфических межмолекулярных взаимодействий $[4, 5]$, но и на энергию неспецифической сольватации поглощающих молекул.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [2] Н. Г. Бахшиев, А. В. Алтайская. Опт. и спектр., 26, 950, 1969.
- [3] Н. Г. Бахшиев, В. П. Волков, А. В. Алтайская. Опт. и спектр., 28, 51, 1970.
- [4] В. В. Пальчевский. ЖОХ, 39, 1673, 1969.
- [5] Е. Е. Юдович. Автореф. канд. дисс., Л., 1969.
- [6] Ю. В. Карякин. Чистые химические реактивы. ГХИ, М.—Л., 1947.
- [7] Е. В. Алексеевский. Количественный анализ. ГХИ, 1957.
- [8] Н. Г. Бахшиев. Автореф. докт. дисс., ГОИ, Л., 1965.
- [9] J. V. Hasted, D. M. Ritson, C. H. Collie. J. Chem. Phys., 16, 1, 1948.
- [10] J. A. Lane, J. A. Saxton. Proc. Roy. Soc., A214, 531, 1952.
- [11] П. С. Ястремский. Ж. структурной химии, 2, 268, 1961.

Поступило в Редакцию 15 августа 1973 г.