

Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ, Е. Е. ЮДОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Полезные сведения о молекулярных взаимодействиях можно получить при изучении влияния состава растворов на электронные спектры поглощения рационально подобранных веществ, играющих роль спектральных индикаторов свойств среды.

Исследуемые в работе водные растворы галогенидов и гидроксидов щелочных металлов содержали постоянные малые количества ($10^{-3} \div 10^{-5} M$) анионных форм шести нитрофенолов, приведенных в табл. 1. Съемки спектров производились на спектрофотометре СФ-4А, снабженном камерой для термостатирования в интервале $10-75^\circ C$. При анализе зависимости энергии E и молярного коэффициента поглощения ϵ , соответствующих максимуму длинноволновых полос поглощения нитрофенолятов, от концентрации электролитов и температуры растворов последовательно рассматривались следующие вопросы: отнесение исследуемых полос поглощения; определение вклада различных видов межмолекулярных взаимодействий в изменение характеристик электронного перехода; оценка по спектральным данным энергии межмолекулярных взаимодействий в водных растворах; сопоставление полученных результатов с термодинамическими свойствами растворов.

Длинноволновые полосы поглощения нитрофенолятов и нитрофенолов следует отнести к электронному переходу внутримолекулярного переноса заряда (в.п.з.) между донорным ($-O^-$ или $-OH$) и акцепторным ($-NO_2$) фрагментами (1^{1-3}). Энергия E перехода в.п.з. соответствует разности между потенциалом ионизации донорного фрагмента I_d и средством нитрогруппы к электрону E_{-NO_2} .

Высокая чувствительность полос в.п.з. к действию среды может быть обусловлена влиянием двух видов межмолекулярных взаимодействий: универсальных ван-дер-ваальсовских и специфических донорно-акцепторных, включая межмолекулярные водородные связи (м.в.с.) ($1^4, 5$). Анализ влияния м.в.с. на характеристики перехода в.п.з. анионов нитрофенолов был выполнен по двум схемам. В первом случае рассматривалось изменение донорно-акцепторных свойств группы $-O^-$ и $-NO_2$, способных взаимодействовать с атомами водорода молекул воды. Образованная нитрогруппой м.в.с. весьма слаба ($6, 7$) и не оказывает существенного влияния на энергию E перехода в.п.з. Образование м.в.с. оксигруппой приводит к росту потенциала ионизации донора и, следовательно, энергии E на величину W_{-O^-} энтальпии этой м.в.с.

Во втором случае рассматривались энергии стабилизации стационарных состояний. Энергетический уровень основного состояния, соответствующий уровню верхней заполненной орбиты донора, понижается на величину W_{-O^-} энтальпии м.в.с., образуемой оксигруппой. В возбужденном состоянии заряд локализован на нитрогруппе. За время электронного перехода ($\approx 10^{-15}$ сек.) новая м.в.с. с отрицательно заряженной нитрогруппой не успевает образоваться. Энергетический уровень возбужденного состояния оказывается дестабилизированным вследствие неравновесной конфигура-

ции окружающих молекул растворителя и не зависит от м.в.с. Таким образом, для сдвига ΔE исследуемых полос в.п.з. при переходе к системам с м.в.с. получаем следующее соотношение:

$$\Delta E \approx W_{-O^-} \quad (1)$$

Образование оксигруппой нитрофенолятов м.в.с. приводит к снижению интенсивности полос в.п.з. и уменьшению молярных коэффициентов ϵ_{\max} .

Соотношение (1) может быть использовано при условии, что влияние универсальных взаимодействий на полосы в в.п.з. сравниваемых растворителей приблизительно одинаково.

Оказалось, что для растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью указанное условие выполняется, поскольку при отсутствии м.в.с. положение полос в.п.з. нитрофенолятов в полярных апротонных растворителях, отличающихся по интенсивности универсальных взаимодействий (ацетонитрил, ацетон, пиридин, диметилформамид) остается практически постоянным. Следует отметить, что по мере увеличения диэлектрической проницаемости функция универсальных взаимодействий становится менее чувствительной к этому параметру (5), и в этих случаях может отчетливо проявляться влияние м.в.с.

Рис. 1. Зависимость энергии перехода в.п.з. *n*-нитрофенолята от концентрации электролита в водном растворе при 25°: 1 — LiCl, 2 — NaCl, 3 — KCl, 4 — KBr, 5 — KF, 6 — KOH

Действительно, переход к гидроксинсодержащим растворителям сопровождается заметным коротковолновым сдвигом полос в.п.з. нитрофенолятов. С учетом соотношения (1) по величине сдвига при переходе от ацетонитрила к воде были оценены значения W_{-O^-} при 25° (табл. 1). Можно отметить симбатность изменения величин W_{-O^-} и основности изученных анионов в воде. Повышение температуры водных растворов вызывает длинноволновый сдвиг и увеличение интенсивности полос в.п.з., что обусловлено ослаблением м.в.с. оксигрупп вследствие усиления теплового движения молекул в растворе и увеличения среднего расстояния между ними. На основании температурной зависимости величин E были рассчитаны значения W_{-O^-} при 50 и 75° (табл. 1).

Таблица 1

Значение W_{-O^-} (ккал/моль) для различных анионов при разных температурах

Анионы	При 25°	При 50°	При 75°
<i>o</i> -Нитрофенолят	5,0	4,4	4,0
<i>m</i> -Нитрофенолят	7,3	6,9	6,5
<i>n</i> -Нитрофенолят	5,2	4,5	3,8
2,4-Динитрофенолят	3,3	2,9	2,5
2,6-Динитрофенолят	3,9	3,5	3,1
2,4,6-Тринитрофенолят	3,6	3,0	2,5

Добавки электролитов к водным растворам нитрофенолятов и нитрофенолов вызывают монотонное снижение и изменение интенсивности полос в.п.з. При этом зависимости E от концентрации электролитов C близки к линейным, как видно, например, из рис. 1 для *n*-нитрофенолята.

Сравнение действия электролитов с общим ионом (K^+ или Cl^-) показывает, что значения угловых коэффициентов зависимостей $K = dE / dC$

Таблица 2

Значения W_{-O^-} (ккал/моль) для различных концентраций *n*-нитрофенолята в различных электролитах

Электролит	При 25°			При 75°		
	1 М	3 М	5 М	1 М	3 М	5 М
LiCl	5,25	5,30	5,30	3,85	4,0	4,10
NaCl	5,15	5,0	4,85	3,70	3,55	3,40
KBr	5,10	4,90	—	3,70	3,50	3,35
KCl	5,10	4,85	—	3,70	3,50	3,35
KF	5,05	4,70	4,40	3,65	3,40	3,15
КОН	5,0	4,40	3,85	3,60	3,25	2,85

уменьшаются в рядах $Li^+ > Na^+ > K^+$ и $Br^- \geq Cl^- > F^- > OH^-$. В соответствии с (1) это означает, что усиление гидратации катионов электролитов ведет к упрочению, а усиление гидратации анионов к ослаблению м.в.с., образуемой оксигруппой нитрофенолятов. Такой вывод соответствует представлениям о противоположном влиянии катионов и анионов высаливателя на ближнюю гидратацию высаливаемых частиц (⁸, ⁹). Катионы электролитов стабилизируют преимущественную ориентацию молекул воды в гидратной оболочке нитрофенолята и усиливают протонодонорные свойства этих молекул вследствие передачи посредством сети м.в.с. возмущения гидратной оболочки «львионовских кислот» — катионов. В то же время анионы электролитов, образующие при гидратации м.в.с., подобно анионам нитрофенолов, стремятся нарушить ориентацию в гидратной оболочке нитрофенолятов и ослабляют протонодонорные свойства воды. Результирующий эффект зависит от соотношения противоположных влияний катиона и аниона, а зависимость изменения энтальпии м.в.с., ΔW_{-O^-} от концентрации электролитов *C* может быть описана выражением

$$\Delta W_{-O^-} \approx \Delta E = KC = (k_+M_+ - k_-M_-)C, \quad (2)$$

где M_+ и M_- — обобщенные моменты катиона и аниона. По изменению *E* при введении электролитов удается оценить значения $W_{-O^-}^C$ энтальпий м.в.с., образуемых оксигруппами нитрофенолятов с молекулами воды в растворах электролитов. В качестве примера в табл. 2 представлены величины $W_{-O^-}^C$ — для *n*-нитрофенолята при 25 и 75°.

Зависимости молярных коэффициентов ϵ от концентрации электролитов близки к линейным, причем расположение электролитов в ряд по степени уменьшения угловых коэффициентов этих зависимостей $LiCl < NaCl < KBr < KCl < KF < КОН$ качественно подтверждает рассмотренный выше механизм межмолекулярных взаимодействий.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
13 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Е. Юдович, В. В. Пальчевский, ЖОХ, 39, 62 (1969). ² Г. В. Сайдов, О. В. Свердлова, Н. Г. Бахшиев, ДАН, 182, № 3 (1968). ³ В. И. Данилова, Автореф. докторской диссертации, Томск, 1969. ⁴ Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Е. Е. Юдович, Тез. докл. I Менделеевской дискуссии, Химия, Л., 1968. ⁵ И. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, 10, 717 (1961); 12, 350 (1962). ⁶ L. J. Bellamy, Trans. Farad. Soc., 54, 1120 (1958). ⁷ W. F. Baitinger, Tetrahedron, 20, 1635 (1964). ⁸ F. A. Long, W. F. McDevitt, Chem. Rev., 51, 119 (1952). ⁹ О. Я. Самойлов, ЖСХ, 7, 15, 175 (1968).