

Л. В. ЛЕВШИН, Т. Д. СЛАВНОВА

АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ РОДАМИНА 6Ж В СМЕСЯХ ХЛОРОФОРМА С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ

Исходя из концентрационных и температурных изменений электронных спектров поглощения определены величины энергии связи U ассоциированных молекул красителя родамина 6Ж в смесях хлороформа с четыреххлористым углеродом. Показано, что значение U заметно возрастает при увеличении концентрации раствора и содержания четыреххлористого углерода в бинарной смеси. Указанные изменения величины энергии связи свидетельствуют об образовании в растворах не только димеров, но и более сложных ассоциатов молекул родамина 6Ж и могут быть использованы для их обнаружения.

Изучение ассоциатов молекул красителей и определение для них величины энергии диссоциации позволило предположить, что их образование обусловлено возникновением водородных связей [1—4]. Ассоциация молекул родамина 6Ж может интенсивно развиваться не только в воде, но и в бинарных смесях полярных (метиловый спирт, хлороформ) и неполярных (диоксан, четыреххлористый углерод) растворителей, в которых основным составляющим является неполярный компонент [4—6]. С помощью электронных спектров поглощения процессы ассоциации нами были подробно изучены в смесях с различным содержанием CHCl_3 и CCl_4 [6]. Оказалось, что в таких растворах одновременно с возникновением ассоциатов происходят концентрационные изменения и в инфракрасных колебательных полосах поглощения. Характер наблюдаемых изменений явился прямым экспериментальным доказательством правильности выказанного представления об образовании водородных связей между ассоциированными молекулами родамина 6Ж [6].

Целью настоящей работы было определение величины энергии связи ассоциатов родамина 6Ж в смесях CHCl_3 с CCl_4 , для которых в инфракрасных спектрах были обнаружены спектроскопические проявления водородных связей. Представляло также интерес изучить зависимость величины энергии связи от концентрации раствора, существование которой было обнаружено в работах [1—3].

Определение энергии связи ассоциированных молекул проводилось обычным способом. Из концентрационных изменений электронных спектров поглощения можно было определить долю молекул (X), находящихся в мономерном состоянии при данной концентрации раствора C [6]. Температурные изменения спектров поглощения концентрированных растворов позволяли найти линейную зависимость между

величинами $\lg \left(\frac{X^2}{1-X} \right)$ и $\frac{1}{T}$ и по наклону этой прямой установить величину энергии связи U ассоциатов, находящихся в растворе [2—4]*. Таким путем величины энергии связи ассоциированных молекул удалось определять с точностью $\sim \pm 10\%$.

Следует отметить, что температурные опыты со смесями CHCl_3 с CCl_4 сильно осложнились низкой температурой кипения обоих компонентов и большой летучестью исследуемого раствора. Вследствие этого измерения можно было проводить лишь в узком температурном интервале от $+20$ до $+45^\circ$. Происходящие при этом изменения спектров поглощения невелики, что снижало точность получаемых результатов. Кроме того, оказалось, что при нагревании раствора уменьшение димерного максимума ($\lambda_g = 505$ мкм) не сопровождается соответствующим увеличением мономерного максимума ($\lambda_M = 535$ мкм). Это было вызвано тем, что при возрастании температуры происходит не только разрушение димерного максимума, но и уменьшение поглощательной способности молекул, находящихся в мономерном состоянии [3, 7]. Поэтому все вычисления удавалось произвести, используя температурные изменения димерного максимума**.

Описанным способом были определены зависимости $\lg \left(\frac{X^2}{1-X} \right)$ от $\frac{1}{T}$ для растворов родамина 6Ж в четырех различных смесях CHCl_3 с CCl_4 (рис. 1). Кроме того, аналогичные зависимости были получены для растворов родамина 6Ж с тремя различными концентрациями в смеси 60% CHCl_3 с 40% CCl_4 (рис. 2). Соответствующие значения величины U приведены в таблице

Состав смеси	10% CHCl_3 + 20% CCl_4		60% CHCl_3 + 40% CCl_4			40% CHCl_3 + + 60% CCl_4	20% CHCl_3 + + 30% CCl_4
$C, \text{ г/мл}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$ *	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$U, \text{ ккал/моль}$	5,1	5,5	(7,4)	(8,1)	(13,2)	(8,0)	(12,4)

* Определить величину U в еще более разведенных растворах для смеси с 20% CCl_4 не представлялось возможным из-за малых концентрационных и температурных изменений их спектров поглощения.

Из рис. 1 и таблицы видно, что энергия связи сильно возрастает при увеличении содержания CCl_4 в смеси. Так, если в смеси, содержащей 20% CCl_4 , $U = 5,5$ ккал/моль даже при $C = 2,5 \cdot 10^{-3}$ г/мл, то в

* При определении величин U в работах [1, 3, 4, 6] использовалась зависимость $\lg \left(\frac{X^2}{1-X} C \sqrt{T} \right)$ от $1/T$. Однако, как показали наши опыты, учет \sqrt{T} оказывает очень малое влияние на получаемые результаты. Величина же C является постоянной и не может изменять наклон соответствующей прямой. Это позволило не учитывать величину $C \sqrt{T}$ при дальнейших расчетах.

** В тех случаях, когда поглощение димеров также заметно уменьшается при возрастании температуры, соответствующие спектры поглощения перестают проходить через изобестическую точку. В использованном нами узком температурном интервале таких изменений спектров не наблюдалось.

растворе с 80% CCl_4 она составляет $\sim 12,4$ ккал/моль уже при $C = 1 \cdot 10^{-5}$ г/мл.

Кроме того (см. рис. 2 и таблицу), энергия связи ассоциатов значительно возрастает и при увеличении концентрации раствора. Так, при увеличении концентрации всего лишь в десять раз (от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ г/мл) значение U возрастает почти в два раза (с 7,4 до 13,2 ккал/моль). Таким образом, если при исследовании водных растворов родамина С и магдалового красного [1, 3] еще могли быть сомнения относительно существования этого концентрационного эффекта, то в настоящем случае его наличие совершенно очевидно.

Перечисленные эффекты можно объяснить, предположим, что при значительных концентрациях раствора, а также в разведенных раство-

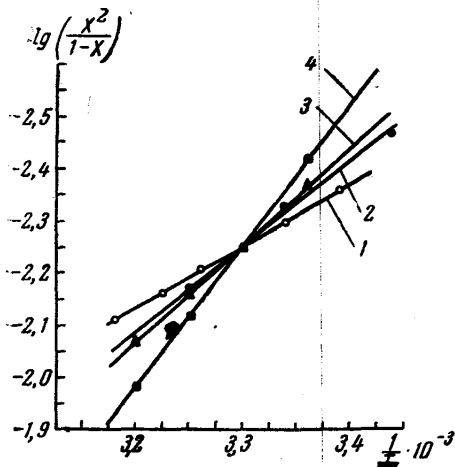


Рис. 1. Зависимость $\lg\left(\frac{X^2}{1-X}\right)$ от $\frac{1}{T}$ для растворов родамина 6Ж в смесях CHCl_3 с CCl_4 : 1 — 80% CHCl_3 с 20% CCl_4 ($C = 2,5 \cdot 10^{-3}$ г/мл); 2 — 60% CHCl_3 с 40% CCl_4 ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ г/мл); 3 — 40% CHCl_3 с 60% CCl_4 ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ г/мл); 4 — 20% CHCl_3 с 80% CCl_4 ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ г/мл)

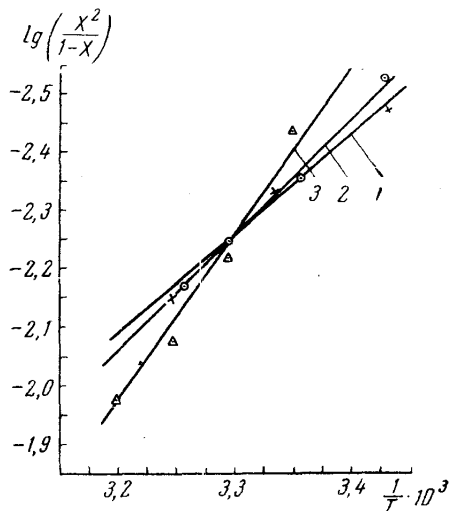


Рис. 2. Зависимость $\lg\left(\frac{X^2}{1-X}\right)$ от $\frac{1}{T}$ для растворов родамина 6Ж в смеси 60% CHCl_3 с 40% CCl_4 : 1 — $C = 1 \cdot 10^{-4}$; 2 — $C = 5 \cdot 10^{-4}$; 3 — $C = 1 \cdot 10^{-3}$ г/мл]

рах, содержащих большие количества CCl_4 , наряду с димерами образуются и более сложные ассоциаты. Для их разрушения при нагревании приходится затрачивать дополнительную энергию необходимую для перевода этих ассоциатов сначала в димеры, а затем в мономеры.

Образование сложных ассоциатов может быть обнаружено и непосредственно по спектрам поглощения. В этом случае наблюдается длинноволновое смещение изобестической точки и коротковолнового максимума поглощения [6]. Однако по увеличению энергии связи их появление можно обнаружить в более разведенных растворах и в смесях с меньшим содержанием CCl_4 ; а это означает, что определение энергии диссоциации может служить более чувствительным методом обнаружения в растворах сложных ассоциатов молекул красителей.

Следует также отметить, что получаемые увеличенные значения U , являясь хорошим индикатором образования сложных ассоциатов, сами по себе не точны, так как исходные формулы, которыми мы пользовались при определении энергии связи были написаны в предположении,

что исследуемые растворы представляют собой бинарные смеси мономеров и димеров. При появлении в них третьего компонента — более сложных ассоциатов — эти соотношения должны утрачивать силу. Поэтому большинство определенных нами значений U являются лишь полуколичественными характеристиками, указывающими на порядок величины силы взаимодействия ассоциированных молекул (в таблице заключены в скобки). Достоверными можно считать значения полученные для смесей 80% CHCl_3 с 20% CCl_4 , где образования сложных ассоциатов еще не происходит. На это указывают незначительные концентрационные изменения спектра поглощения такой смеси [6] и малое значение U , которое в пределах ошибок опыта остается постоянным при возрастании концентрации раствора.

Все полученные величины U попадают в интервал значений характерных для энергии водородных связей. Это еще раз подтверждает правильность вывода о том, что между молекулами родамина 6Ж возникают водородные связи [6]. Существенно, что значение U для смеси 80% CHCl_3 с 20% CCl_4 , где еще не образуются сложные ассоциаты, совпадают со значением $U=5,5$ ккал/моль, полученным ранее для родамина 6Ж в смеси 5% метилового спирта с 95% диоксана [4]. Это обстоятельство указывает на то, что характер ассоциации молекул родамина 6Ж одинаков в обоих случаях. А это означает, что в обеих средах молекулы родамина 6Ж ассоциируют непосредственно между собой, без участия молекул растворителя. Опыты со смесями метилового спирта с диоксаном не позволяли прийти к такому выводу, так как в таких растворах не была исключена возможность ассоциации молекул этого красителя при помощи молекул диоксана. В смеси же CHCl_3 с CCl_4 это исключено, так как молекулы ни одного из двух компонентов растворителя не могут образовывать водородных связей между двумя молекулами родамина 6Ж.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левшин Л. В., Бочаров В. Г., Горшков В. К. Сб. «Доклады межвузовской научной конференции по спектроскопии и спектральному анализу». Томск, 1960, стр. 110.
2. Баранова Е. Г., Левшин В. Л. «Оптика и спектроскопия», **10**, 362, 1961.
3. Левшин Л. В., Горшков В. К. «Оптика и спектроскопия», **10**, 759, 1961.
4. Левшин Л. В., Лонская И. С. «Оптика и спектроскопия», **11**, 278, 1961.
5. Арван Х. Л., Зайцева Н. Е. «Оптика и спектроскопия», **11**, 74, 1961.
6. Игнатьева Л. А., Левшин Л. В., Осипова Т. Д., Полухин Ю. М. «Оптика и спектроскопия» **13**, 396, 1962.
7. Левшин В. Л. ЖФХ, **6**, 1, 1935.

Поступила в редакцию
15. 3 1962 г.

Кафедра
оптики