Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 4 — 1967

УДК 535.372

Л. В. ЛЕВШИН, Т. Д. СЛАВНОВА

ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАЗВИТИЕ АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ

При помощи электронных и колебательных спектров поглощения изучено влияние диэлектрической постоянной ε-растворителя на ассоциацию молекул красителя родамина 6Ж. Показано, что при прочих равных условиях уменьшение ε-среды приводит к усилению ассоциации молекул красителя. Это подтверждает правильность предположения о том, что в концентрированных растворах происходит объединение ионных пар красителя.

Известно, что природа растворителя может оказывать сильное влияние на ассоциацию молекул красителей. Этот процесс обычно интенсивно развивается в воде и очень плохо в спиртах и других органических растворителях. Еще в работе [1] было отмечено, что образование ассоциатов должно зависеть от диэлектрической постоянной ε-среды. Это предположение основывалось на представлении о том, что ассоциаты красителя образуются из его катионов. Увеличение диэлектрической постоянной растворителя должно приводить к уменьшению кулоновского отталкивания между ними и тем самым способствовать их объединению в ассоциаты. Однако позднее, в работах [2, 3], были отмечены обратные явления. При растворении некоторых красителей в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей, имеющих очень небольшие значения диэлектрической постоянной ($\varepsilon \sim 2-5$), ассоциация их молекул происходит гораздо интенсивнее, чем в воде ($\varepsilon = 81$), и наоборот, в формамиде, для которого $\varepsilon = 109$, никакой ассоциации вообще не наблюдается. Кроме того, в работах [4, 5] было показано, что степень ассоциации красителя сильно увеличивается при возрастании содержания неполярного компонента в бинарной смеси растворителей, приводящего к существенному уменьшению значения ее ε.

Настоящее исследование было предпринято с целью выяснения истинного влияния диэлектрической постоянной растворителя на ассоциацию молекул красителей. Развитие этого процесса изучалось по изменениям колебательных и электронных спектров поглощения исследуемых растворов. Инфракрасные спектры снимались на двухлучевом спектрофотометре электронные — на спектрофотометре. Определение величин диэлектрических постоянных проводилось при помощи стандартной установки для измерения малых емкостей. Измеряя емкость пустой кюветы и кюветы с растворителем, можно было подсчитать значение диэлектрической постоянной для исследуемой среды.

В наших предшествующих работах [6—8] было установлено, что в органических растворителях красители присутствуют как в виде диссоциированных молекул, так и в виде нейтральных комплексов — ионных пар. Причем при значительных концентрациях доля последних может быть очень велика. Поэтому естественно предположить, что в ассоциаты

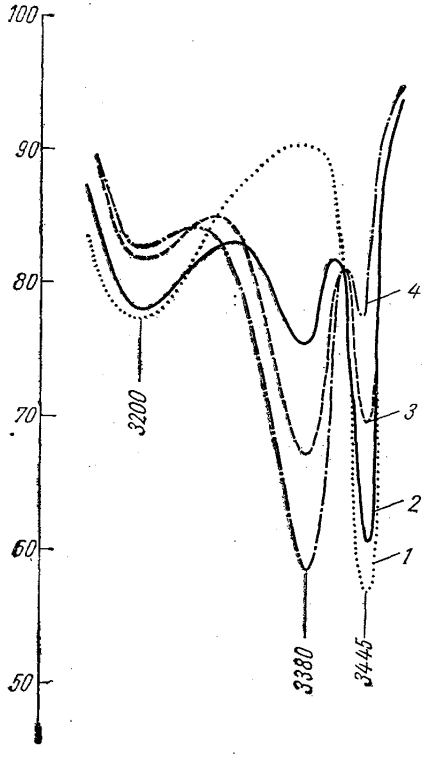

Рис. 1. ИК-спектры родамина 6Ж в различных смесях тетрахлорэтана с ацетоном: *1* — 100% $C_2H_2Cl_4$, *2* — 92,4% $C_2H_2Cl_4$+7,6% C_3H_6O, *3* — 82% $C_2H_2Cl_4$+18% C_3H_6O, *4* — 63% $C_2H_2Cl_4$+37% C_3H_6O ($C=1\cdot10^{-2}$ *г/мл*)

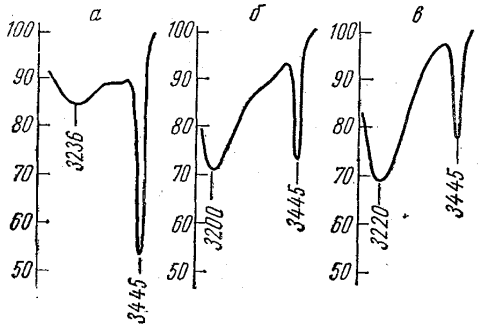

Рис. 2. ИК-спектры родамина 6Ж: *а* — в тетрахлорэтане, *б* — в хлороформе, *в* — в бромоформе ($C=2{,}5\cdot10^{-3}$ *г/мл*)

объединяются не катионы красителя, а его ионные пары. В этом случае следует ожидать, что уменьшение диэлектрической постоянной должно приводить к увеличению кулоновского взаимодействия катионов и анионов красителя, т. е. к возрастанию в его растворе числа нейтральных ионных пар и, следовательно, способствовать росту степени ассоциации молекул красителя.

Однако несмотря на то, что с величиной диэлектрической постоянной растворителя так тесно связан процесс образования ионных пар, ее влияние на ассоциацию молекул красителя не всегда можно заметить. Дело в том, что помимо воздействия на электростатическое притяжение ионов красителя, молекулы растворителя могут взаимодействовать с ними и другим путем. В работе [9] было показано, что образование ассоциатов существенно зависит от силы водородной связи растворителя с молекулами красителя. С увеличением активности среды степень ассоциации красителя уменьшается, так как образование водородных связей с молекулами растворителя должно препятствовать возникновению его ассоциатов. Это явление можно наглядно проследить на рис. 1, где приведены инфракрасные спектры тетрахлорэтановых растворов красителя родамина 6Ж при добавлении к ним различных количеств ацетона (C_3H_6O). Полоса М ($\nu=3445$ *см*$^{-1}$) определяется поглощением свободных N—H-связей мономерных молекул красителя. Широкая длинноволновая полоса Д ($\nu=3200$ *см*$^{-1}$) характеризует связанные N—H-колебания, возникающие при появлении ассоциатов родамина 6Ж. Из рис. 1 видно, что при добавлении все возрастающих количеств ацетона получает развитие новая полоса Д′ ($\nu=3380$ *см*$^{-1}$), обусловленная образованием водородных связей между молекулами родамина 6Ж и

ацетоном, которая постепенно подавляет как М-, так и Д-полосы.

Кроме того, молекулы различных растворителей могут быть в разной степени ассоциированными, что также должно сказаться на образовании ассоциатов красителя. При этом все эти разнообразные взаимодействия очень часто существуют и развиваются одновременно, что, естественно, чрезвычайно усложняет наблюдаемую на опыте картину.

Для решения поставленной задачи нами были подобраны такие растворители и их смеси, которые, имея различные значения ε, оказывали одинаковое или почти одинаковое воздействие на молекулы красителя с помощью водородной связи. Кроме того, мы следили также за тем, чтобы и ассоциация молекул выбранных растворителей была практически одинаковой. К сожалению, ввиду малости концентрационных деформаций электронных спектров поглощения в исследованных средах и возможности лишь в небольших пределах варьировать концентрацию раствора в опытах с колебательными спектрами [4], мы не всегда могли точно вычислить степень ассоциации ($1-X$) молекул родамина 6Ж. Однако нами было установлено, что об ее относительной величине можно судить по отношению интенсивностей колебательных инфракрасных полос поглощения свободной ($I_м$) и связанной ($I_д$) N—H-групп молекул красителя.

Для того чтобы исключить взаимодействие молекул среды, были выбраны такие растворители (хлороформ, бромоформ и тетрахлорэтан), молекулы которых не ассоциируют между собой и являются слабыми донорами протона, следовательно, их взаимодействием с основными группами или атомами родамина 6Ж (например с азотом) можно пренебречь. Кроме того, были использованы смеси хлороформа с CCl_4 и смеси некоторых кетонов, эфиров и нитрилов с малоактивным тетрахлорэтаном.

На рис. 2 представлены инфракрасные спектры родамина 6Ж в галогенсодержащих растворителях. Из него видно, что при последовательном переходе от тетрахлорэтана к хлороформу, а затем к бромоформу полоса поглощения Д связанных N—H-колебаний красителя ($\nu \sim 3220$ *см*$^{-1}$) значительно возрастает, а мономерная полоса М свободных N—H-колебаний ($\nu = 3445$ *см*$^{-1}$) уменьшается. В таблице (А) приведены величины диэлектрических постоянных этих растворителей и значения отношений интенсивностей полос Д и М ($I_д/I_м$) родами-

	Растворитель	ε	$I_д/I_м$	$1-X$
А	Тетрахлорэтан	8,2	0,34	—
	Хлороформ	4,8	1,08	—
	Бромоформ	4,4	1,35	—
Б	100% $CHCl_3$	4,8	1,08	0,03
	80% $CHCl_3$ + 20% CCl_4	4,1	1,32	0,14
	60% $CHCl_3$ + 40% CCl_4	3,6	1,54	0,30
	40% $CHCl_3$ + 60% CCl_4	3,2	2,04	0,45
В	12% ацетонитрила + 88% $C_2H_2Cl_4$	13,3	0,39	—
	18% ацетона + 82% $C_2H_2Cl_4$	12,9	0,52	—
	22% циклогексанона + 78% $C_2H_2Cl_4$	12,3	0,82	—
	25% ацетофенона + 75% $C_2H_2Cl_4$	12,1	0,85	—
	22% этилацетата + 78% $C_2H_2Cl_4$	8,6	1,09	—
	38% амилацетата + 62% $C_2H_2Cl_4$	7,8	2,44	—

на 6Ж в этих средах. Из приведенных данных видно, что в таких специально подобранных растворителях уменьшение величины ε действительно сопровождается усилением ассоциации молекул красителя.

На рис. 3 представлены инфракрасные спектры родамина 6Ж в различных смесях хлороформа с четыреххлористым углеродом. Из него видно, что при увеличении содержания CCl_4 полоса связанных N—H-ко-

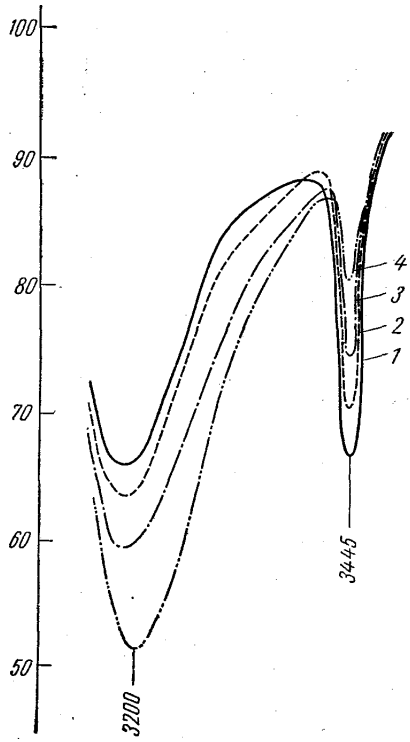

Рис. 3. ИК-спектры родамина 6Ж в различных смесях хлороформа с четыреххлористым углеродом: *1* — 100% $CHCl_3$, *2* — 80% $CHCl_3$+20% CCl_4, *3* — 60% $CHCl_3$+40% CCl_4, *4* — 40% $CHCl_3$+60% CCl_4 ($C=2{,}5\cdot10^{-3}$ *г/мл*)

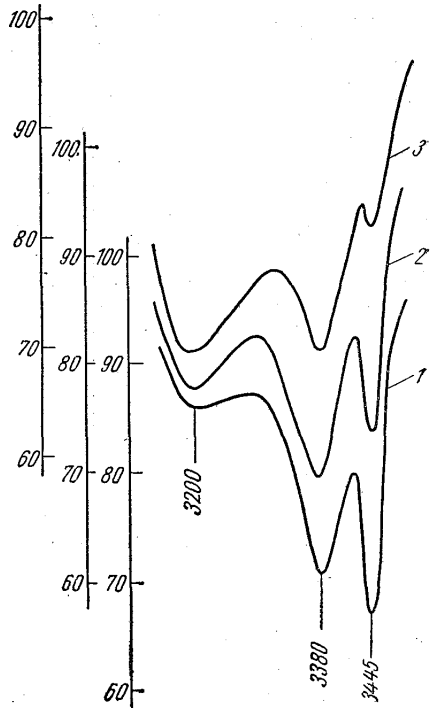

Рис. 4. ИК-спектры родамина 6Ж в смесях различных активных растворителей с тетрахлорэтаном: *1* — 12% ацетонитрила + 88% $C_2H_2Cl_4$, *2* — 22% циклогексанона + 78% $C_2H_2Cl_4$, *3* — 37% амилацетата + 63% $C_2H_2Cl_4$ ($C=1\cdot10^{-2}$ *г/мл*)

лебаний заметно возрастает. В таблице (Б) приведены соответствующие значения диэлектрических постоянных исследованных растворителей, отношения интенсивностей полос свободных и связанных N—H-колебаний родамина 6Ж в этих средах, а также их степени ассоциации ($1-X$), которые были определены из концентрационных деформаций электронных спектров поглощения этого красителя [4]. Эти данные также указывают на то, что с уменьшением диэлектрической постоянной растворителя степень ассоциации красителя заметно возрастает.

Наконец, в работе также было исследовано влияние на ассоциацию родамина 6Ж диэлектрической постоянной таких активных растворителей, как кетоны, эфиры и нитрилы. Вследствие того что в этих средах ассоциация родамина 6Ж практически не развивается, для ее усиления [5] были использованы бинарные смеси этих растворителей с тетрахлорэтаном ($C_2H_2Cl_4$). Последний был выбран потому, что в нем хорошо выражена полоса свободных N—H-колебаний родамина 6Ж и

он слабо взаимодействует с исследуемыми растворителями. Для работы были отобраны такие растворители, которые примерно одинаково взаимодействуют с молекулами красителя. Об этом можно было судить по величине сдвига полосы связанных растворителем N—H-колебаний родамина 6Ж [10]. Действительно, молекулы растворителя, образуя с N—H-группами родамина 6Ж водородные связи, вызывают появление широкой полосы связанных N—H-колебаний, сдвинутой в сторону длинных волн. При одинаковой величине смещения этой полосы (в нашем случае $\Delta\nu=65$ *см*$^{-1}$) можно было считать, что сила взаимодействия молекул растворителя и красителя примерно одинакова. При этом бинарные смеси составлялись таким образом, чтобы количество молекул активного растворителя, приходящееся на одну молекулу красителя, во всех случаях было одним и тем же.

На рис. 4 в качестве примера приведены инфракрасные спектры родамина 6Ж в некоторых бинарных смесях различных активных растворителей с тетрахлорэтаном. В таблице (В) представлены соответствующие значения диэлектрической постоянной исследованных растворителей и отношение интенсивностей максимумов полос поглощения свободных и связанных N—H-колебаний родамина 6Ж в этих средах. Из приведенных данных видно, что в этих случаях ассоциация молекул красителя также значительно возрастает при уменьшении диэлектрической постоянной среды.

Следует отметить, что при изучении влияния среды на степень ассоциации красителей растворители часто делились на полярные и неполярные. Причем считалось, что первые из них препятствуют, а вторые способствуют развитию этого процесса. Однако такое деление надо признать условным. Действительно, в нашем случае такие полярные растворители, как этилацетат и амилацетат, при добавлении к тетрахлорэтану способствовали увеличению интенсивности полосы связанных N—H-колебаний именно потому, что по отношению к тетрахлорэтану они являлись менее полярными.

Все приведенные выше данные легко понять, если встать на точку зрения ассоциации ионных пар красителя [6], а не его катионов [1]. Действительно, при возрастании диэлектрической постоянной среды увеличивается степень ионной диссоциации молекул красителя и тем самым создаются неблагоприятные условия для дальнейшего объединения ионных пар красителя в ассоциаты. Наши опыты доказывают, что диэлектрическая постоянная среды безусловно влияет на степень ассоциации красителя. Однако очень часто другие виды межмолекулярного взаимодействия оказываются намного сильнее и не дают возможности достаточно четко выявить эту зависимость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rabinovitch E., Epstein L. J. Amer. Chem. Soc., **63**, 69, 1941.
2. Лёвшин Л. В., Лонская И. С. «Оптика и спектроскопия», **11**, 278, 1961.
3. Арван Х. Л., Зайцева Н. Е. «Оптика и спектроскопия», **10**, 272, 1961.
4. Игнатьева Л. А., Лёвшин Л. В., Осипова Т. Д., Полухин Ю. М. «Оптика и спектроскопия», **13**, 396, 1962.
5. Лёвшин Л. В. «Изв. АН СССР», сер. физич., **29**, 1295, 1965.
6. Лёвшин Л. В., Головина А. П., Бобровская Е. А. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 3, 69, 1966.
7. Лёвшин Л. В., Акбарова Д. М. ЖПС, **3**, 368, 1965.
8. Пиментел Дж., О. Мак-Клеллан. Водородная связь. М., «Мир», 1964, стр. 777.

Поступила в редакцию
16. 5 1965 г.

Кафедра
оптики