



Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина

**Ионные равновесия
в организованных растворах**

Модуль 2 Лекция № 4

**Сольватохромия
в организованных растворах**

Май, 22 2019

Н. А. Водолазкая
Кафедра физической химии

Сольватохромия и сольватохромные соединения

Для количественного описания полярности растворителей
используют

- √ диэлектрическую проницаемость и
- √ дипольные моменты.

Однако до сегодняшнего дня отсутствует четкое определение термина «полярность».

Под полярностью можно понимать:

- √ во-первых, постоянный дипольный момент соединения,
- √ во-вторых, его диэлектрическую проницаемость и,
- √ в-третьих, сумму всех свойств молекул, ответственных за любые взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества (в том числе кулоновское, ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия, образование водородных связей).

Под термином «полярность растворителя» мы будем использовать третье из указанных выше определений.

Это определение исключает все взаимодействия, приводящие к химическому изменению растворенного вещества (в том числе протонированию, окислению, восстановлению и комплексообразованию).

При изучении спектров поглощения органических соединений в растворителях различной полярности обычно наблюдается влияние природы растворителя на

- √ положение,
- √ интенсивность и
- √ форму полос поглощения.

Причина этих эффектов заключается в том, что взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя изменяют, прежде всего, разность энергий между основным и возбужденным состояниями поглощающих частиц.

Под сольватохромией понимают значительное изменение положения (а иногда и интенсивности) полосы поглощения в УФ- и/или видимом диапазонах, индуцированное изменением полярности среды.

Гипсохромный (или голубой, или коротковолновый) сдвиг **при повышении полярности растворителя** обычно называют отрицательным сольватохромным эффектом, а батохромный (или красный, или длинноволновый) сдвиг – положительным сольватохромным эффектом.

Влияние растворителей на электронные спектры определяется главным образом природой хромофора и электронного перехода.

Наибольший интерес представляют электронные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ и с переносом заряда.

Органические соединения с хромофорами, содержащими π -электроны, можно разделить на три группы в соответствии с их идеализированными π -электронными структурами:

- √ ароматические соединения,
- √ полиены (и полиины) и
- √ полиметины.

Особый интерес представляют ионные мерополиметиновые красители (в частности, мероцианины), которые по своей электронной структуре занимают промежуточное положение между полиенами и полиметинами.

Установлено, что значительный сольватохромный эффект характерен только для таких молекул с системой π -электронов, в которых распределение зарядов (а, следовательно, и дипольный момент) в основном и возбужденном состояниях существенно различаются.

По этой причине растворители оказывают относительно небольшое влияние на спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах многих органических веществ, в том числе ароматических соединений, лишенных электронодонорных и электроноакцепторных заместителей, например бензола, полиенов, полиинов и симметричных полиметиновых красителей.

В отличие от перечисленных неполярных соединений, для полярных мерополиметиновых красителей, особенно мероцианинов, характерна очень сильная зависимость спектров поглощения в УФ- и видимом диапазонах от природы растворителя, что связано главным образом с изменением величины их дипольного момента при электронном переходе.

Так, один из самых мощных сольватохромных эффектов зарегистрирован для стандартного индикатора Райхардта [2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята] (рис. 1, табл. 1).

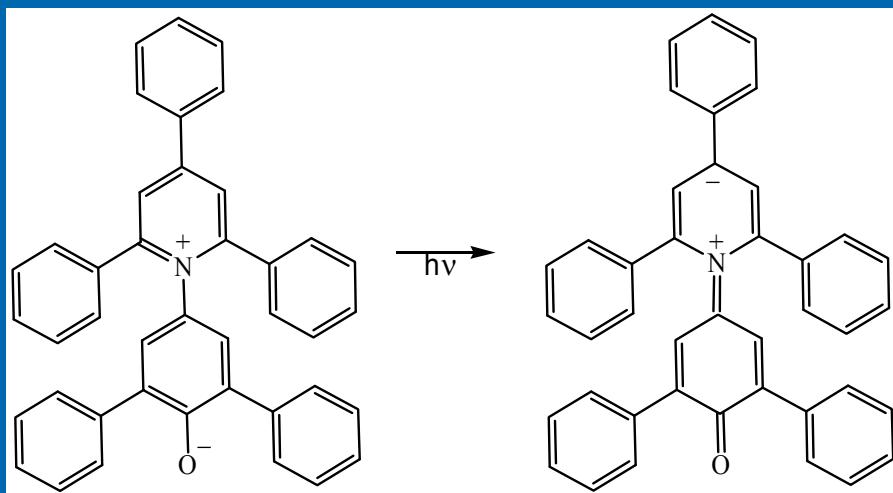


Рис. 1. Структурная формула стандартного индикатора Райхардта

Таблица 1

Максимумы поглощения и окраска стандартного индикатора Райхардта в различных растворителях

Растворитель	$(C_6H_5)_2O$	$C_6H_5OCH_3$	$(CH_3)_2CO$	<i>изо</i> - $C_5H_{11}OH$	C_2H_5OH	CH_3OH	H_2O
λ_{max} , нм	810	769	677	608	550	515	453
Цвет раствора	—	желтый	зеленый	голубой	фиолетовый	красный	—
Полярность растворителя							

Чрезвычайно большой индуцированный растворителем сдвиг полосы поглощения, отвечающий переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ с внутримолекулярным переносом заряда, был положен в основу эмпирического параметра полярности растворителей, $E_T(30)$. Цифра 30 показывает, что это соединение было под номером 30 в основополагающей статье [Dimroth K., Reichardt Chr., Siepmann Th., Bohlmann F. *Über Puridinium-N-Phenolbetaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln // Justus Liebigs Ann. Chem.* 1963. P. 1–37].

При повышении полярности растворителя длинноволновая полоса поглощения претерпевает батохромный сдвиг (положительный сольватохромный эффект), если возбужденное состояние более полярно, чем основное. Если же основное состояние более полярно, чем возбужденное, то наблюдается обратное явление – гипсохромный сдвиг (отрицательный сольватохромный эффект).

Следовательно, степень и направленность сольватохромного эффекта зависят от того, в какое состояние вносит бóльший вклад цвиттерионная мезомерная структура – в основное или возбужденное. Особое место занимают квадрупольные мероцианины, дипольные моменты которых должны быть равны нулю в силу наличия центра симметрии.

Первая достаточно обширная спектроскопическая шкала полярности растворителей была создана лишь в 1958 году Косовером. В качестве модельного процесса Косовер использовал длинноволновое поглощение, отвечающее переходу с межмолекулярным переносом заряда в 1-этил-4-метоксикарбонилпиридинийиодиде.

Димрот и Райхардт предложили параметр полярности растворителей $E_T(30)$. Параметр $E_T(30)$ данного растворителя равен энергии электронного перехода (выраженной в ккал·моль⁻¹) **2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)-фенолята** в этом растворителе. Нейтральная форма этого красителя в невозбужденном состоянии сильно поляризована. Дипольный момент этого соединения чрезвычайно высокий и составляет от 15.8 до 16.8 Д. Основное преимущество этого бетаинового красителя перед соединением, применявшимся Косовером, заключается в том, что для него зависящая от растворителя полоса поглощения расположена в области более длинных волн, что позволяет регистрировать сольватохромный эффект в чрезвычайно широком диапазоне.

Наряду с параметром $E_T(30)$ применяется нормализованный параметр полярности

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{растворитель}) - E_T(\text{ТМС})}{E_T(\text{вода}) - E_T(\text{ТМС})} = \frac{E_T(\text{растворитель}) - 30.7}{32.4}$$

Связь между параметром E_T данного растворителя (в ккал/моль) и максимумом полосы поглощения сольватохромного индикатора (в нанометрах) дается выражением:

$$E_T(30) = 28591 / \lambda_{\max} \quad (\text{в ккал/моль})$$

Стандартными растворителями с экстремальными полярностями в данном случае являются вода и тетраметилсилан (ТМС, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$). Следовательно, параметр E_T^N изменяется в диапазоне от 0.000 (ТМС, наименее полярный растворитель) до 1.000 (вода, наиболее полярный растворитель).

Основной недостаток параметра $E_T(30)$ связан с невозможностью определения $E_T(30)$ кислых растворителей, например, карбоновых кислот, так как в протонированном состоянии эти красители не поглощают в длинноволновой области спектра и не проявляют сольватохромного эффекта. Другой недостаток параметра $E_T(30)$ обусловлен невозможностью регистрации спектра поглощения бетаинового красителя в газовой фазе как стандартном состоянии.

Многие другие органические молекулы могут проявлять сольватохромное поведение и использоваться для установления параметров полярности растворителя. Например, кетон Михлера, Нильский красный, феноловый синий, дитиенилполиены. Кроме того, некоторые неорганические красители также могут проявлять сольватохромное поведение, например, комплексы Fe(II), лигандные комплексы металлов.

Сольватохромные индикаторы используются для исследования смешанных растворителей, полимеров, изучения твердых поверхностей, коллоидных объектов.

Исследование коллоидных объектов с помощью сольватохромных индикаторов

Важным инструментом для исследований свойств мицелл и других ультрамикрорегетерогенных систем является применение сольватохромных зондов. Однако при этом следует учитывать, что подобные реагенты дают информацию, прежде всего, о своем ближайшем окружении (микроокружении). Локализация же зондов различного строения в микрообъектах может существенно различаться.

Значения эффективной диэлектрической проницаемости псевдофазы часто оцениваются с помощью сравнения спектров поглощения различных сольватохромных веществ в ультрамикрорегетерогенных системах со спектрами в органических растворителях (включая водно-органические смеси).

Большое разнообразие полученных таким образом значений демонстрирует множественность местоположений с различной полярностью внутри псевдофазы, а также возможность специфических взаимодействий.

Значения эффективной диэлектрической проницаемости псевдофазы варьируют от значений, типичных для углеводородов, до значений, близких к величине в воде. В случае мицелл ионных ПАВ диэлектрическое насыщение, вызываемое высокой концентрацией электролита внутри области Штерна, вносит дополнительный вклад. Внутри области Штерна значения для мицелл катионных ПАВ (тетраалкиламмоний и алкилпиридиний галогенидов) несколько ниже, чем 40, тогда как в случае алкилсульфатов и алкилсульфонатов натрия несколько выше, чем 40.

Поскольку бетаины Райхардта обладают наиболее мощной сольватохромией из известных на сегодня красителей, они широко используются для исследования ультрамикрорегетерогенных объектов, батохромный сдвиг полосы поглощения по отношению к водному раствору может достигать почти 100 нм.

В таблице 2 представлены значения стандартного бетаина в различных мицеллярных средах.

Таблица 2

Значения λ_{\max} 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята в мицеллярных растворах коллоидных ПАВ, 25 °С

ПАВ	$c_{\text{ПАВ}}$, М	$c(\text{NaCl})$, М	λ_{\max} , нм (E_T^N)
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ (ДСН)	0.01	0.05	497 (0.828)
липосомы фосфолипидов	0.002	0.05	513 (0.773)
неионное ПАВ (Нонилфенол-12)	0.01	0.05	538 (0.693)
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	0.001	0.05	550 (0.657)
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	0.01	0.05	540 (0.687)

Значения λ_{\max} бетаинов в катионных и неионных системах ПАВ согласуются с имеющимися представлениями о бóльшей гидратации поверхности анионных мицелл по сравнению с катионными и неионными. Так, мицеллярная поверхность анионных ПАВ может действительно считаться «водоподобной».

Полосы поглощения бетаиновых индикаторов в воде, органических растворителях, а также мицеллярных растворах коллоидных ПАВ и в микроэмульсиях на их основе характеризуются значительной уширенностью. Поэтому значения максимумов поглощения бетаиновых индикаторов определяют по известной методике: для каждого спектра поглощения проводят несколько прямых отрезков, соединяющих левую и правую часть, далее каждый отрезок делят пополам и через полученные точки проводят прямую. Пересечение этой прямой со спектром дает значение λ_{\max} (рис. 2).

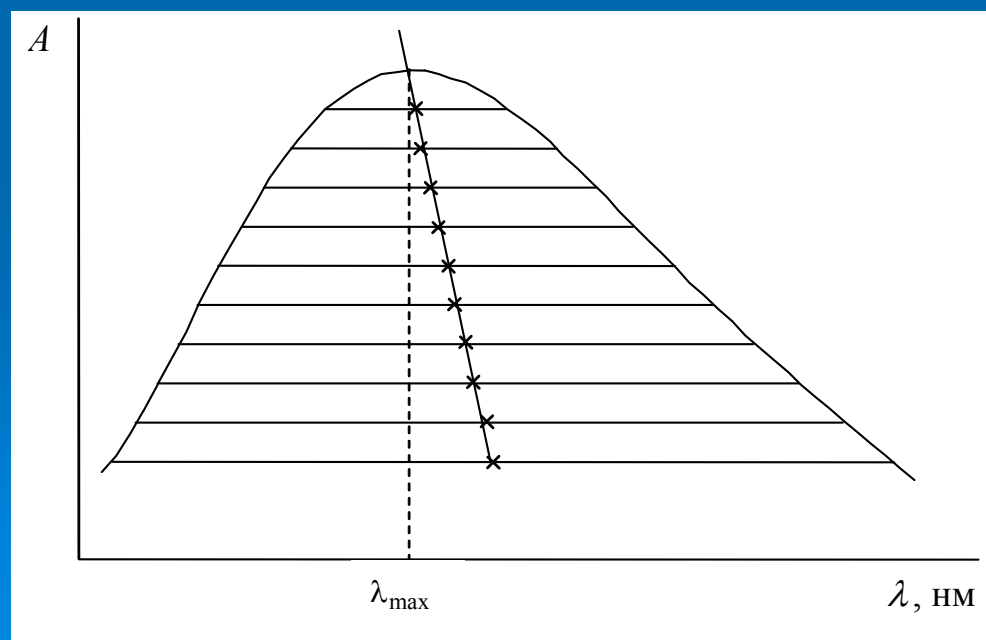


Рис. 2. Определение значения λ_{\max} сольватохромного бетаинового индикатора