

УДК 541.13

## К ВОПРОСУ ОБ ИЗМЕНЧИВОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ПИКРАТА В СРЕДАХ СРЕДНЕЙ И НИЗКОЙ ПОЛЯРНОСТИ

© 2002 Н.О.Мчедлов-Петросян, И.Н.Пальваль, Е.М.Никиторова, А.В.Лебедь

Показано, что электронные спектры поглощения аниона пикриновой кислоты изменяются в результате образования ассоциатов с катионами тетра-*n*-бутиламмония, хотя и не так значительно, как при ассоциации с ионами металлов. При помощи спектрофотометрического метода в смеси пропанола-2 с толуолом (массовая доля спирта 20%, относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon^{25} = 3.59$ ), исследованы равновесия двойного ионного обмена, в результате которых пикрат тетрабутиламмония превращается в пикраты металлов. Константа равновесия ( $TBA^+Pic^- + Na^+DS^- \rightleftharpoons Na^+Pic^- + TBA^+DS^-$ ;  $DS^-$  – *n*-додецилсульфат) равна  $0.74 \pm 0.14$ . По степени воздействия на спектр пикрата катионы располагаются в ряд:  $N(n-C_4H_9)_4^+ < \text{фенпивериний}^+ < Pb^{2+} < Li^+, Na^+ < Mg^{2+} < La^{3+}$ .

### Введение

Анион пикриновой кислоты,  $Pic^-$ , традиционно принято рассматривать в качестве примера аниона, изменяющего свой электронный спектр поглощения в результате ассоциации с катионами. При этом обычно исследовали пикраты однозарядных [1-6] и двухзарядных [7] катионов металлов. При ассоциации с вторичными и третичными алкиламмониевыми ионами, как и при взаимодействии пикриновой кислоты с аминами, возникают спектры, существенно отличающиеся от спектров свободного пикрат-иона [8,9]. Однако в известной нам литературе нет четкого ответа на вопрос: изменяется ли спектр пикрата в результате образования ионного ассоциата (ионной пары) с четвертичными алкиламмониевыми ионами, либо с подобными им катионами с хорошо экранированным зарядом? Кольтгоф с сотрудниками [10] сообщают, что в пропаноле-2 спектры ионных пар пикрата с тетра-*n*-бутиламмонием ( $TBA^+Pic^-$ ) такие же, как свободного пикрат-иона.

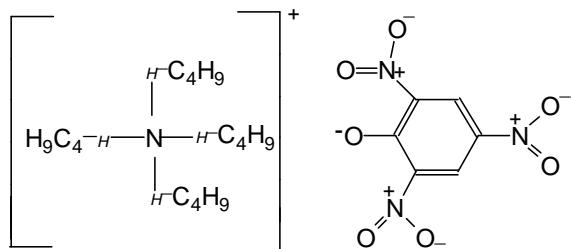
Обычно пикраты тетраалкиламмония (**TAAPic**) используют в спектральных исследованиях в тех случаях, когда в средах с достаточно высокой или средней относительной диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ), например, в ацетонитриле, хотят получить спектр свободного пикрата [10,11]. При этом считается, что ассоциация ионов ( $TBA^+ + Pic^- \rightleftharpoons TBA^+Pic^-, K_A$ ) выражена очень слабо. И действительно, судя по кондуктометрическим данным, такие соли диссоциируют в растворах значительно сильнее, чем, например,  $NaPic$  или  $KPic$ , у которых значения общей («обычной», по терминологии Измайлова [2]) константы ассоциации ионов,  $K_A$ , в ацетоне, ацетонитриле, нитрометане и в других растворителях примерно на порядок выше, чем у **TAAPic** [2,12-18]. Например, у пикрата тетра-*n*-бутиламмония в ацетоне значение  $lg K_A$  при  $25^\circ C$  составляет 1.65-1.83 [2,11,13-15]. Пикраты других тетраалкиламмониевых ионов характеризуются близкими значениями  $lg K_A$ .

Между тем, в малополярных растворителях, где, судя по кондуктометрическим данным, **TBAPic** практически не диссоциирован, спектры поглощения этой соли и подобных ей пикратов не изучались. Поэтому мы провели исследование в смеси пропанола-2 с толуолом с массовой долей спирта 20 % (этот растворитель характеризуется значением  $\epsilon^{25} = 3.59$ ), а также в некоторых других средах, главным образом с низкой и средней полярностью.

При таком значении  $\epsilon$  можно ожидать достаточно высоких значений  $lg K_A$ . Так, экстраполяция зависимости ( $lg K_A = -0.470 + 46\epsilon^{-1}$ ), предложенной Мелвин-Хьюзом для  $\epsilon \geq 5$  [12], главным образом на основании кондуктометрических данных Краусса, Фуоса и сотрудников, приводит к значению  $lg K_A = 12.3$ . Даже если эта оценка завышена на 3

логарифмических единицы, то при концентрации **TBAPic**  $5 \times 10^{-5}$  М<sup>#</sup> недиссоциированными будут 99.7% соли. Смеси пропанола-2 с толуолом можно рассматривать, по Фиалкову [16], как «условно-универсальные»; при массовой доле спирта, равной 20 %, дополнительное усиление диссоциации за счет сольватации пикрата молекулами  $(\text{CH}_3)_2\text{CHON}$  вряд ли может кардинально увеличить степень диссоциации при столь низком значении  $\epsilon$ . Данные Бош и соавторов [18] для метанола, этанола, пропанола-2 и трет-бутинала ( $\epsilon^{25}$  от 31.7 до 10.9) приводят к зависимости ( $\lg K_A = 0.46 + 44.4\epsilon^{-1}$ ), экстраполяция которой к  $\epsilon = 3.59$  ведет к значению  $\lg K_A = 12.8$ . В другом спиртовом растворителе, октаноле-1 ( $\epsilon = 9.8$ ), нами при помощи кондуктометрического метода было получено значение  $\lg K_A = 4.10 \pm 0.03$  [19], что несколько ниже значения 5.0, предсказываемого последним уравнением, но хорошо согласуется со значением 4.2, предсказываемым уравнением Мелвин-Хьюза. Все перечисленные данные относятся к 25 °C. Если иметь в виду, что полосы поглощения свободного пикрата и его ассоциатов с катионами в значительной степени перекрываются [1-7], то на основании собранных сведений резонно предположить, что в выбранном смешанном растворителе при концентрациях  $\geq 5 \times 10^{-5}$  М с диссоциацией пикрата тетра-*n*-бутиламмония при спектрофотометрическом исследовании можно не считаться вовсе.

С другой стороны, явление дальнейшей агрегации ионных пар в более крупные образования, часто наблюдающееся в бензоле, толуоле и в других растворителях с  $\epsilon$  около 2, для пикратов тетраалкиламмониев, в отличие от тетраалкиламмоний тиоцианатов, по-видимому, выражено не слишком сильно [20-23]. Так, ионные пары тетра-*n*-амиламмоний пикрата в бензоле ассоциированы не более чем на 30-40% [20]. Кроме того, в выбранном нами смешанном растворителе имеется компонент, неплохо сольватирующий анионы, а значение  $\epsilon$  заметно выше, чем в чистом толуоле. Поэтому в растворе **TBAPic** с концентрацией  $(5-10) \times 10^{-5}$  М в смеси пропанол-2 – толуол (1 : 4) доминирующей формой считаем катион-ионные двойники, или ионные пары («молекулы»):



Предпринятое нами исследование позволяет ло?оа понять природу взаимодействия в ассоциате **TBA<sup>+</sup>Pic<sup>-</sup>**. Как известно, дипольный момент такого ионного двойника («молекулы») довольно велик и составляет, согласно наиболее надежным данным, 15.3 D<sup>¶</sup> [24,25]. С другой стороны, известно [22,23,26], что во многих процессах реакционная способность анионов, связанных в ионные пары с тетра-*n*-бутиламмоний-ионом, очень высока, что принято связывать с «рыхлым» характером данных двойников [26, с.42]. Мы полагали, что это должно проявиться и в процессах обмена иона **TBA<sup>+</sup>** на другие катионы.

### Экспериментальная часть

В работе использовали препараты пикрата тетра-*n*-бутиламмония, синтезированные и очищенные по известным методикам; чистота солей подтверждена температурами плавления и данными элементного анализа. Две серии опытов, проведенные с приготовленными независимо друг от друга препаратами **TBAPic**, дали совпадающие результаты. Препарат *n*-додецилсульфата натрия (**NaDS**) был производства фирмы **Sigma** (99% основного вещества), *n*-додецилсульфат магния был синтезирован в лаборатории проф. Л.П. Логиновой; анализ препарата приводит к формуле  $\text{Mg}(\text{DS})_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  [27]. Препаратор дициклогексил-18-краун-6 [цис-анти-цис (изомер Б)] был производства ИОНХ РАН (Москва). Нео?оа саеioа был квалификации х.ч., ацетат лантана – ч., нитрат лантана шестиводный – ч.д.а., ацетат

<sup>#</sup> M ≡ моль/л

<sup>¶</sup> 1 D = 3.3356 • 10<sup>-30</sup> Кл·м.

лития и иодид тетра-*n*-бутиламмония очищены перекристаллизацией. Препарат тетрафенилбората натрия высокой чистоты был предоставлен нам доц. В.Г. Панченко, а препарат фенпивериний бромида – к.х.н. А.Ю. Куликовым. Использованные в работе растворители очищены по стандартным методикам [28]. Значение  $\epsilon^{25} = 3.59$  получено при помощи универсального диэлектрометра OH-301, градуированного по *n*-бутилацетату ( $\epsilon^{25} = 5.105$ ) и дихлорметану ( $\epsilon^{25} = 8.93$ ); измерения проведены в лаборатории изотопов НИИ химии при ХНУ. Это значение неплохо согласуется с имеющимся в литературе значением  $\epsilon^{25} = 3.492$  в смеси пропанола-2 с толуолом при объемной доле спирта, равной 20% [29]. Спектры поглощения измерены на приборах СФ-46 и СФ-26 при 25 °C, а в некоторых случаях – при комнатной температуре.

### Результаты и их обсуждение

**Спектры ионов и ионных ассоциатов.** На рис.1а представлены спектры поглощения TBAPic ( $c_{\text{TBAPic}} = 5 \times 10^{-4}$  M) в смесях пропанола-2 с октанолом-1, а на рис.1б – в некоторых смешанных растворителях. В первом случае мы имеем дело с растворителями одной природы, и спектральные эффекты обусловлены, вероятно, главным образом изменениями  $\epsilon$ , влияющими, в свою очередь, на значение  $K_A$  и на соотношение концентраций свободных ионов и ионных ассоциатов.

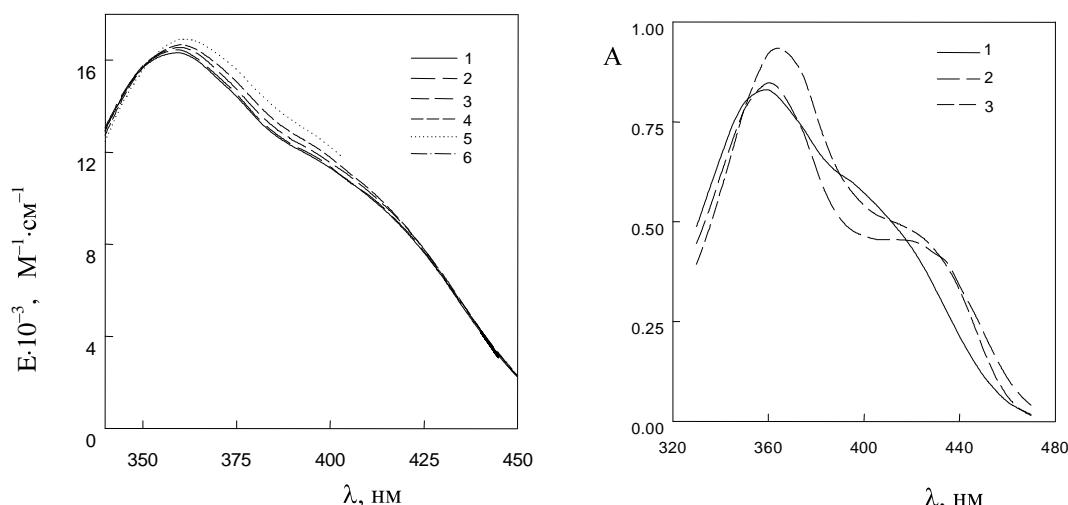


Рис. 1. (а) Спектры TBAPic в смесях пропанола-2 с октанолом-1; массовая доля пропанола-2 (%): 1 – 3.8; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 50; 6 – 100. (б) Спектры TBAPic: 1 – в октаноле-1, 2 – толуол + 3.6 масс.% пропанола-2, 3 – *n*-бутилацетат + 3.6 масс.% пропанола-2,  $c_{\text{TBAPic}} = 5 \times 10^{-4}$  M

Чантуни, Кольтгоф и Роланд [10] указывают, что спектры пикрата тетра-*n*-бутиламмония в пропаноле-2 в диапазоне концентраций от  $2 \times 10^{-5}$  M до  $10^{-3}$  M, в том числе с добавкой 0.01 M TBACIO<sub>4</sub>, неизменны *по форме* ('in shape'), и делают из этого вывод, что ассоциация ионов в ионные пары не оказывается на спектрах;  $\lambda_{\text{max}} = 362$  nm. Поскольку приводится только одно значение коэффициента молярного поглощения в максимуме,  $E_{\text{max}} = (16.3 \pm 0.2) \times 10^3$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> [10], то надо полагать, что и интенсивность поглощения не изменяется с концентрацией.

Наши результаты в общих чертах подтверждают данные Кольтгофа с сотрудниками, хотя мы все же наблюдали небольшие отклонения от закона Бугера, доходящие до 4% величины  $E$ . В чистом пропаноле-2 выполнение закона Бугера мы проверяли при различных концентрациях TBAPic ( $c_{\text{TBAPic}} = 5.01 \times 10^{-4}$ ,  $5.99 \times 10^{-5}$ ,  $5.02 \times 10^{-5}$ ,  $3.01 \times 10^{-5}$ ,  $1.43 \times 10^{-5}$  и  $1.04 \times 10^{-5}$  M), как при постоянной длине кюветы, так и при постоянном произведении концентрации на длину кюветы. При этом соответствие длины кювет номи-

налу контролировали по измерениям оптических плотностей водных растворов пикриновой кислоты таких же концентраций, поскольку в этом случае закон Бугера, как известно [1-3], выполняется точно.

Из термодинамического значения  $\lg K_A = 3.18$ , определенного кондуктометрическим методом [18], вытекает, что при  $c_{\text{TBAPic}} = 1.43 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $3.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $5.99 \times 10^{-5} \text{ M}$  и  $5.01 \times 10^{-4} \text{ M}$  степени диссоциации составляют соответственно 98%, 96%, 93% и 72% (расчеты проведены методом последовательных приближений, с вычислением коэффициентов активности ионов на основании второго приближения Дебая – Хюкеля; варьирование значения ионного параметра в пределах от 0.5 нм до 1.5 нм не влияло на результаты расчетов). Поэтому есть все основания отнести спектр при  $c_{\text{TBAPic}} \approx 1 \times 10^{-5} \text{ M}$  к свободному иону  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}^-$ . В пропаноле-2 значение  $\lambda_{\max}$  иона  $\text{Pic}^-$  равно 362 нм,  $E_{\max} = (16.5 \pm 0.3) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , что практически совпадает с данными, приводимыми Кольтгофом с сотрудниками [10].

Отличие спектра свободного пикрат-иона от спектра ассоциата становится очевидным при переходе от пропанола-2 к малополярным средам (рис.1б). Но варьирование природы растворителя может отразиться и на спектре одного и того же иона или ионной пары (сольватохромия). Поэтому нами дополнительно были измерены спектры при переменной концентрации  $\text{TBAPic}$  и постоянном составе смешанного растворителя ацетон – изобутилацетат (3 : 7 по массе,  $\epsilon \approx 10$ ). Данные рис.2 однозначно доказывают, что ассоциация ионов  $\text{Pic}^-$  и  $\text{TBA}^+$  все же проявляется в спектрах поглощения. Более детально нами была исследована система ацетон – *n*-бутилацетат (25 : 75 по массе,  $\epsilon^{25} = 9.06$ ); здесь спектральные эффекты также достаточно велики для отнесения их за счет ассоциации и даже для оценки значения  $K_A$ ; эти результаты будут опубликованы отдельно.

В смеси пропанола-2 с толуолом (1 : 4 по массе) спектр  $\text{TBAPic}$  при концентрациях соли  $1.30 \times 10^{-5}$ ,  $2.86 \times 10^{-5}$  и  $5.97 \times 10^{-5} \text{ M}$  остается неизменным: при значениях  $\lambda = 360$ -365 нм  $E = (16.4 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Очевидно, что в данном случае, с учетом значения  $\epsilon = 3.59$ , факт выполнения закона Бугера указывает на то, что зарегистрированный спектр относится уже к ионному ассоциату (ионной паре, ионному двойнику). Попытки добиться дальнейших изменений спектров путем введения избытка тетра-*n*-бутиламмония в виде его иодида ограничены растворимостью этой соли.

Однако спектр ионного ассоциата  $\text{TBAPic}$  не так сильно отличается от спектра свободного иона  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}^-$ , как спектры пикратов калия, натрия и лития [2-6,10,17]. В смеси пропанола-2 с толуолом мы также наблюдали эти различия, осуществляя процесс двойного ионного обмена.

**Обменные равновесия в смеси пропанола-2 (20%) с толуолом (80%).** На рис.3 показано влияние различных добавок на спектры  $\text{TBAPic}$  ( $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) в указанной смеси. Введение избытка  $\text{NaDS}$  приводит к существенному изменению спектра, в результате

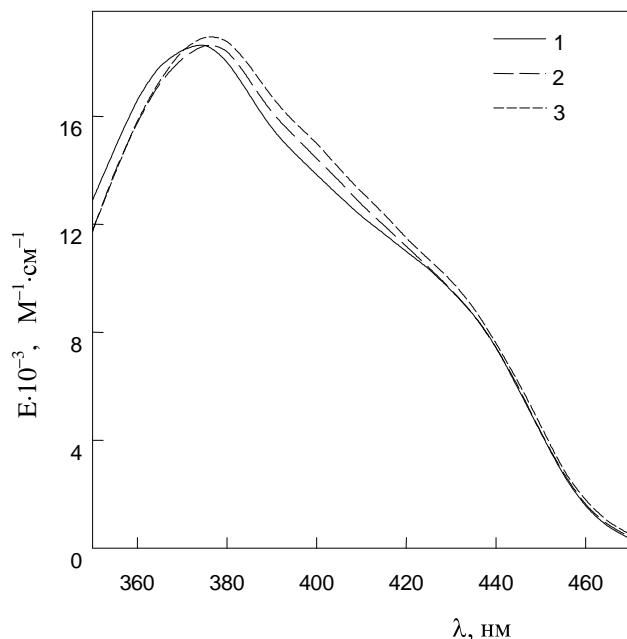
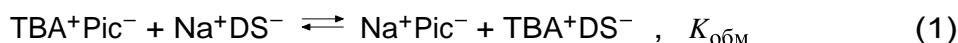


Рис.2. Спектры  $\text{TBAPic}$  в смеси ацетон – изобутилацетат (3 : 7 по массе) при  $c_{\text{TBAPic}}$  1 –  $8 \times 10^{-4} \text{ M}$ ; 2 –  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; 3 –  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ .

чего возникает картина, типичная для поглощения ассоциата **NaPic** [2-6]. Очевидно, что равновесие (1)



смещается вправо. При добавлении тетрафенилбората натрия к раствору **TBAPic** выпадает осадок (вероятно, главным образом – тетрафенилбората тетра-*n*-бутиламмония), но спектр фильтрата (рис.4) совпадает по форме со спектром, полученным при добавлении **NaDS** (рис.3), что подтверждает отнесение его к пикрату натрия.

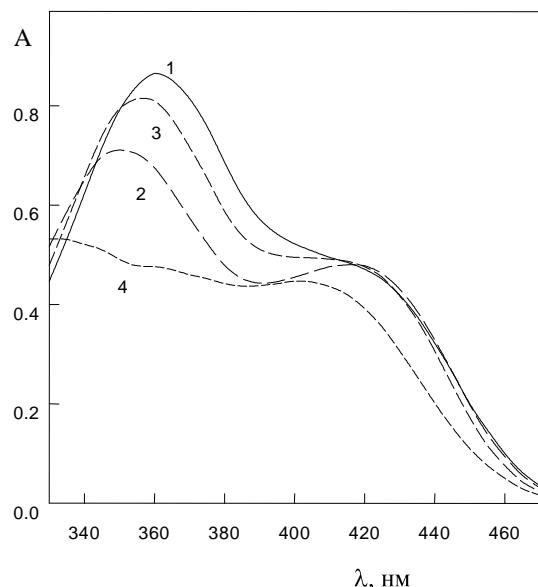


Рис.3. Спектры **TBAPic** в смеси пропанол-2 – толуол (1 : 4 по массе) при  $c_{\text{TBAPic}} = 5 \times 10^{-4}$  М: 1 – без добавок, 2 –  $7.24 \times 10^{-3}$  М **NaDS**, 3 –  $1.24 \times 10^{-3}$  М **NaDS** +  $3.7 \times 10^{-3}$  М дициклогексил-18-краун-6, 4 –  $1.25 \times 10^{-3}$  М **Mg(DS)<sub>2</sub>**.

В то же время, введение ДЦГ-18-краун-6 отчасти возвращает спектр к прежнему виду, хотя и не в полной мере (рис.3). Эта картина, наблюдавшаяся нами и в некоторых других растворителях, напоминает результаты Кольтгофа с сотрудниками [10]. Очевидно, возникает ассоциат аниона с ионом **Na<sup>+</sup>**, разделенный краун-эфиром [10,30].

Введение в систему двухзарядного катиона металла в виде **Mg(DS)<sub>2</sub>** еще сильнее изменяет спектр поглощения пикрата (рис. 3). Наиболее вероятным представляется доминирование равновесия (2).



Заметно меньше изменяются спектры в присутствии ионов свинца **Pb<sup>2+</sup>**, введенных в систему в виде нитрата. Напротив, добавление к раствору **TBAPic** избытка нитрата лантана ведет к очень резким изменениям в спектре (рис.5). Вряд ли причиной сильного изменения спектров можно считать гидролиз иона **La<sup>3+</sup>** следами влаги или тем более сольволиз пропанолом-2 (с последующим протонированием пикрата до пикриновой кислоты), поскольку по форме спектр пикрата в присутствии ионов лантана совершенно не совпадает со спектром пикриновой кислоты [1-6], а напоминает спектры ассоциатов с двухзарядными катионами [7], но с более выраженными изменениями. Интересно, что введение в систему таких же избытков катионов **La<sup>3+</sup>**, но уже в виде уксуснокислой соли, практически не влияет на спектр пикрата (рис.5). Очевидной причиной этого является высокая устойчивость ассоциата **La(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>**, что согласуется с известным свойством трехзарядных катионов лантаноидов образовывать прочные комплексы состава 1 : 3 с карбоксилатными ионами.

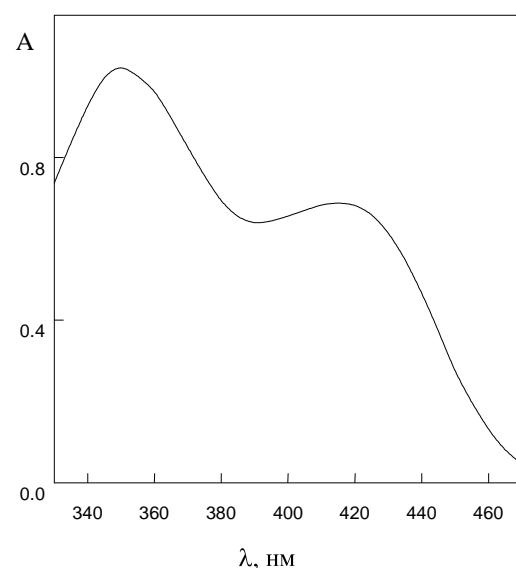


Рис.4. Спектр раствора, образовавшегося после добавления к  $5 \times 10^{-4}$  М **TBAPic**  $5 \times 10^{-4}$  М **NaBPh<sub>4</sub>** и отделения осадка; растворитель: пропанол-2 – толуол (1 : 4 по массе).

**Природа спектральных изменений.** По степени воздействия на спектр поглощения пикрата катионы металлов можно расположить в следующий ряд (в скобках – ионные радиусы, пм [31]):

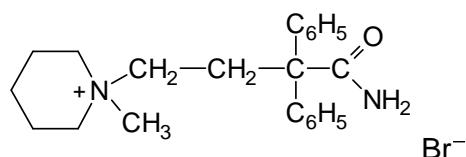
$$\text{Pb}^{2+} (120) < \text{Li}^+ (68), \text{Na}^+ (97) < \text{Mg}^{2+} (66) < \text{La}^{3+} (114) \quad (3)$$

Очевидно, здесь играют роль различные факторы – величина заряда катиона, его электронное строение и радиус.

Кортюм и Андруссов [7], изучавшие влияние катионов щелочноземельных металлов на полосу  $\text{Pic}^-$  в метаноле, получили следующий ряд:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$ . При этом, ввиду сравнительно высокого значения  $\epsilon$  растворителя, учитывалось образование ионных двойников (например,  $\text{CaPic}^+$ ); общие константы ассоциации с ионом  $\text{Pic}^-$  для всех двухзарядных катионов найдены примерно одинаковыми [7]. Рассматривая спектр пикрата в ближнем ультрафиолете как комбинацию двух полос, эти авторы объясняют спектральные эффекты заменой одной молекулы метанола в сольватной оболочке пикрата на катион металла, причем образующийся ассоциат, в противоположность «бъеррумовской» ионной паре, они называют «ионным диполем» [7]. По современной терминологии, это – контактная, или тесная ионная пара. Правда, при этом трудно объяснить положение иона магния в этом ряду; мы полагаем, что катион  $\text{Mg}^{2+}$ , ввиду малого размера и высокой напряженности локального электрического поля, настолько хорошо сольватирован, что входит в ионную пару, вероятно, по крайней мере с одной молекулой  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

В использованной нами смеси пропанол-2 – толуол нельзя исключить более сложной стехиометрии. Так, возможно наличие в растворах, наряду с ассоциатами  $\text{DS}^-\text{Mg}^{2+}\text{Pic}^-$  и  $(\text{NO}_3^-)_2\text{La}^{3+}\text{Pic}^-$  определенных количеств  $\text{Mg}^{2+}(\text{Pic}^-)_2$ ,  $\text{NO}_3^-\text{La}^{3+}(\text{Pic}^-)_2$ , и других частиц. Кроме того, нельзя полностью исключить вхождение в состав ассоциатов еще и молекулы (молекул) пропанола-2. Поэтому представленные результаты носят характер предварительных наблюдений.

Радиус иона  $\text{N}(\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$  по различным оценкам составляет от 415 до 500 пм [32], что примерно в 7 раз больше радиуса иона  $\text{Mg}^{2+}$ . Естественно, что даже в контактной ионной паре  $\text{TBA}^+\text{Pic}^-$  деформация электронной системы пикрата может быть значительно, чем в сольватно-разделенном (или разделенном лигандом) ассоциате с маленьким катионом металла. Катион фенпивериния еще крупнее, чем ион  $\text{TBA}^+$ , но область локализации положительного заряда, вероятно, несколько хуже защищена от специфических взаимодействий.



Поэтому при добавлении к раствору  $\text{TBA}\text{Pic}$  избытка фенпивериний бромида небольшие изменения в спектрах все же наблюдаются (рис.5).

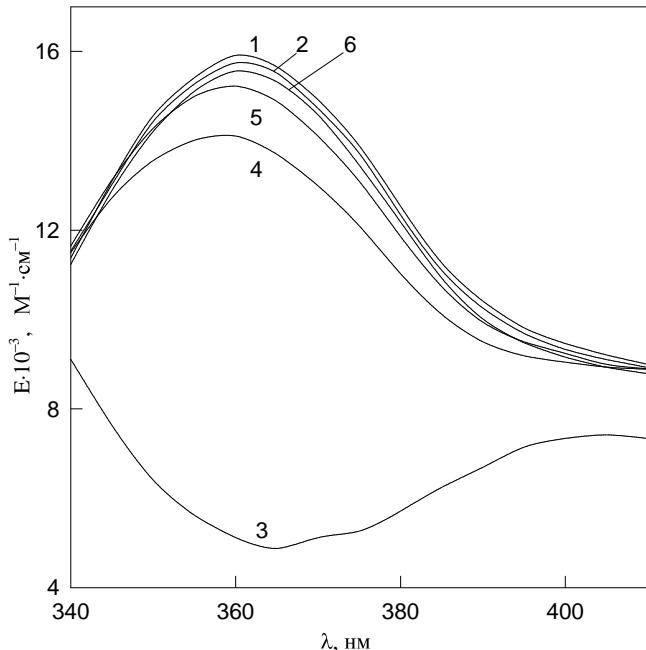


Рис.5. Спектры  $\text{TBA}\text{Pic}$  в смеси пропанол-2 – толуол (1 : 4 по массе) при  $c_{\text{TBA}\text{Pic}} = 6.1 \times 10^{-5} \div 6.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ : 1 – без добавок; 2 –  $6.1 \times 10^{-4} \text{ M } \text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ ; 3 –  $7.7 \times 10^{-4} \text{ M } \text{La}(\text{NO}_3)_3$ ; 4 –  $8.5 \times 10^{-4} \text{ M } \text{LiCH}_3\text{CO}_2$ ; 5 –  $9.1 \times 10^{-4} \text{ M } \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; 6 –  $6.7 \times 10^{-4} \text{ M}$  бромида фенпивериния.

С другой стороны, изменения спектра пикрата в ацетонитриле при ассоциации с анилином и с другими третичными аммониевыми катионами [8,11] не сильнее, чем те, что происходят при образовании пикратов щелочных металлов [4].<sup>†</sup> Между тем, подобные двойники ( $\text{Pic}^- \cdots \text{+HB}$ ) считаются ассоциатами с сильно выраженным специфическим взаимодействием, и представление о дифференцирующем действии кетонов, нитрометана и ацетонитрила по отношению к диссоциации солей было впервые сформулировано Вальденом при сравнении электропроводимости третичных (вторичных) и четвертичных аммониевых соединений в указанных растворителях [2]. Значение дипольного момента в бензоле у таких пар примерно на 30 % ниже, чем у пикратов тетраалкиламмониев, – вероятно, по причине сокращения расстояния между центрами зарядов [25].

В ряду исследованных нами катионов эффект иона  $\text{La}^{3+}$  наиболее значителен (рис.5). Если рассматривать этот ион как кислоту Льюиса, то можно говорить о сильном взаимодействии, приближающемся к действию  $\text{H}-\text{eeneio}$ : спектр продукта реакции носит промежуточный характер между спектрами ассоциатов с ионами щелочных металлов и спектром пикриновой кислоты (хотя от последнего все еще сильно отличается). Отличие спектра свободного пикрата от иона  $\text{Pic}^-$ , находящегося в составе ассоциата с ионом  $\text{La}^{3+}$ , особенно отчетливо прослеживается в растворителе, прозрачном в УФ-области (рис.6).

В случае ионов металлов роль играет не только размер, но и заряд катиона. Однако по значениям отношения  $r_{ion}/z_{ion}$  исследованные катионы располагаются в ряд, отличный от ряда (3).

При использовании как традиционного в теории ЖМКО критерия мягкости катиона по Арланду,  $\sigma_A$ , так и безразмерного критерия по Семенову,  $\sigma_A^*$  [35], исследованные катионы располагаются примерно в один и тот же ряд (изменяется только взаимное положение ионов натрия и магния):



В скобках – значения  $\sigma_A^*$  [35]. В качестве иона  $\text{H}^+$  здесь можно рассматривать катионы протонированных оснований типа  $\text{BH}^+$ . Таким образом, ряд (4) отличается от ряда (3) главным образом положением ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{La}^{3+}$ . Вероятно, в последнем случае заметна роль донорно-акцепторных взаимодействий.

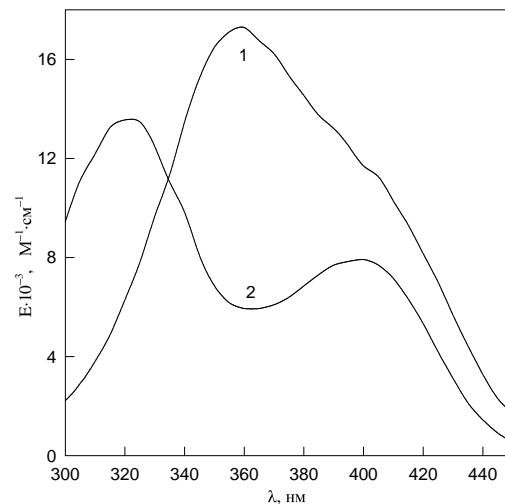


Рис.6. Спектры ТВАРic в бутаноле-1, при  $\text{CTBAPic} = 1 \times 10^{-5} \text{M}$ : 1 – без добавок, 2 – с добавкой  $2.5 \times 10^{-3} \text{M} \text{La}(\text{NO}_3)_3$ .

<sup>†</sup> Кольтгоф и Чантуни [8] полагают, что спектры пикрата натрия в спиртах, ацетоне и ацетонитриле, полученные Измайловым и Гуревич [4] в разбавленных растворах пикрата и высоких концентрациях  $\text{NaClO}_4$ , отличаются от спектра свободного аниона из-за высоких концентраций перхлората натрия (2-3 М) и недостаточной чистоты растворителя. Однако как их собственные последующие работы [10], так и данные других авторов [7,17] показали, что в спиртах образование ассоциатов катионов щелочных металлов с пикратом существенно отражается на электронном спектре поглощения последнего; то же показано было и для взаимодействия 4-нитрофенолята с ионом  $\text{Li}^+$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  [33]. Даже если принять, что перхлораты щелочных металлов, например,  $\text{LiClO}_4$ , образуют сложные агрегаты в ацетонитриле [34], то чем, кроме ассоциации с катионами, объяснить изменение спектра  $\text{Pic}^-$  в этих условиях [4]? Кроме того, изменения спектров пикрата натрия при переходе от концентрации  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  к  $8.8 \times 10^{-3} \text{M}$  в ацетонитриле и в ацетоне, обнаруженные Измайловым и Гуревич и без добавок  $\text{NaClO}_4$  [4], примерно соответствуют данным Кольтгофа и Чантуни, полученным позднее для  $\text{Pic}^- \text{+HB}$  [8].

Взаимодействие с пикрат-ионом может, при наличии точных значений констант ассоциации и спектральных сдвигов, служить альтернативным критерием силы кислот Льюиса  $M^{n+}$ .

**Константа равновесия ионного обмена.** В предположении, что в смеси **TBAPic** с **NaDS** доминирующим является равновесие (1), нетрудно из спектрофотометрических данных (рис.7) вычислить концентрационное значение соответствующей константы:

$$K_{\text{обм}} = \frac{c_{\text{TBAPic}} \times Q}{c_{\text{NaDS}} \times (1 + Q^{-1}) - c_{\text{TBAPic}}} \quad (3)$$

Здесь  $Q = (E_{\text{TBAPic}} - E)/(E - E_{\text{NaPic}})$ , где  $E$  – кажущийся коэффициент молярного поглощения равновесной смеси пикратов при данных концентрациях компонентов. Оптимальные условия для определения  $K_{\text{обм}}$  были подобраны на основании двух предварительных серий экспериментов.

Для получения окончательного результата в качестве аналитических позиций использованы пять длин волн в диапазоне 365-385 нм. По ур. (3) обработаны данные для шести значений общих концентраций **TBAPic** ( $c_{\text{TBAPic}}$  от  $5.14 \times 10^{-5}$  М до  $5.89 \times 10^{-5}$  М) и шести значений общих концентраций **NaDS** ( $c_{\text{NaDS}}$  от  $2.45 \times 10^{-5}$  М до  $22 \times 10^{-5}$  М). Значения  $E_{\text{TBAPic}^-}$  измерены в отсутствие **NaDS**, а значения  $E_{\text{Na}^+\text{Pic}^-}$  – в условиях таких избытков **NaDS**, при которых спектр поглощения более уже не изменяется. В спектральной области, использованной для расчетов, значения  $E_{\text{TBAPic}^-}$  и  $E_{\text{Na}^+\text{Pic}^-}$  различаются не менее чем в 1.4 раза. Так, при  $\lambda = 375$  нм  $E_{\text{TBAPic}^-} = 14.75 \times 10^3$ ,  $E_{\text{Na}^+\text{Pic}^-} = 9.33 \times 10^3$ . Поскольку при

360 нм эти значения различаются уже меньше (соответственно  $16.40 \times 10^3$  и  $12.62 \times 10^3$ ), эта длина волны использована лишь для предварительных оценок константы.

В конечном счете получено значение  $\lg K_{\text{обм}} = -0.13 \pm 0.08$  ( $n = 30$ ). По-видимому, процесс (1) является доминирующим, хотя не исключено и образование обращенных мицелл **NaDS** в данном смешанном растворителе.

Согласно подходу Гордона, основанному на оценке кулоновских взаимодействий для сферических ионов [23, с. 530], в системе, содержащей большой и малый катионы, а также большой и малый анионы, большей устойчивостью характеризуются ассоциаты ионов близких размеров. Ионы **Li<sup>+</sup>** и **Na<sup>+</sup>** малы по сравнению с ионом **TBA<sup>+</sup>**, а ацетат рассматривается, по Гордону, малым по сравнению с ионом **Pic<sup>-</sup>**. Ион **DS<sup>-</sup>** мы рассматриваем как малый, имея в виду только ионную группировку, так как *n*-додецильный радикал во взаимодействии фактически не участвует. В соответствии с представлениями Гордона, константа равновесия (1) должна быть меньше единицы, что не противоречит значению  $K_{\text{обм}} = 0.74 \pm 0.14$ , найденному нами. Лишь большой избыток **NaDS** обеспечивает полное превращение пикрата тетра-*n*-бутиламмония в пикрат натрия. Поскольку бромид фенпивериния может рассматриваться как соль с большим катионом и большим анионом, то при существенном избытке этого вещества (рис.5) можно предположить практическое полное превращение **TBAPic** в растворе в пикрат фенпивериния.

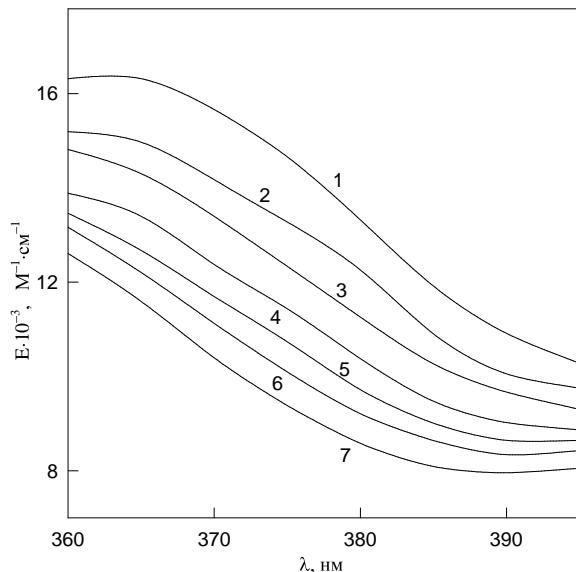


Рис. 7. Спектры системы **TBAPic** + **NaDS** в смеси пропанол-2 – толуол (1 : 4 по массе)

$c_{\text{TBAPic}} = (5.1 \div 5.9) \times 10^{-5}$  М :  $c_{\text{NaDS}}$  : 1 – 0; 2 –  $2.5 \times 10^{-5}$  М; 3 –  $5.9 \times 10^{-5}$  М; 4 –  $9.7 \times 10^{-5}$  М; 5 –  $1.5 \times 10^{-4}$  М; 6 –  $2.2 \times 10^{-4}$  М; 7 –  $4.7 \times 10^{-4}$  М.

Принято различать контактные и сольватно-разделенные ионные ассоциаты. При этом часто полагают, что лишь первые из них отличаются по спектрам от свободных ионов, а электрохимические методы дают общую константу равновесия между свободными ионами и ассоциатами обоих типов [7]. В этой связи очень существенно, что для пикратов щелочных металлов в пропаноле-2 спектрофотометрия и кондуктометрия дают одинаковое значение  $K_A$  [17].

Представленные в настоящем сообщении данные показывают, что сам по себе характер изменения спектров поглощения не всегда позволяет делать однозначные выводы о типе ионных ассоциатов. В самом деле, спектр пикрата в ассоциате с маленьким катионом, связанным в комплекс с краун-эфиrom – фактически, в сольватно-разделенном ассоциате, может сильнее отличаться от спектра свободного пикрата, чем в контактной ионной паре с крупным и слабо сольватированным органическим катионом, заряд которого сильно делокализован. Анализ литературных данных [23,26,30,36,37], а также результаты исследования ионной ассоциации с участием многозарядных ионов может выявить еще большее разнообразие образующихся частиц. Изучение таких систем важно, в частности, для интерпретации процессов переноса энергии в растворах ксантеновых красителей [37].

### Выходы

1. Ассоциация с ионами тетра-*n*-бутиламмония в неводных растворах изменяет спектр пикрат-иона.
2. В смеси пропанола-2 с толуолом (массовая доля спирта 20%;  $\varepsilon^{25} = 3.59$ ) превращение  $TBA^+Pic^-$  в пикраты металлов сопровождается изменением спектра. Особенно сильные эффекты вызывает взаимодействие с ионами  $Mg^{2+}$  и  $La^{3+}$ .
3. Взаимодействие пикрата-*n*-бутиламмония с *n*-додецилсульфатом натрия удовлетворительно описывается простым равновесием  $TBA^+Pic^- + Na^+DS^- \rightleftharpoons Na^+Pic^- + TBA^+DS^-$ .

### Литература

1. Halban H., Ebert L.. Z. phys. Chem. 1924. Bd.112. H.5,6. S.321-358.
2. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во ХГУ, 1959. 958 с.
3. Измайлов Н. А., Гуревич Э. Л. Оптика и спектроскопия. 1961. Т.10. №1. С.19-26.
4. Измайлов Н. А., Гуревич Э. Л. Оптика и спектроскопия. 1961. Т.10. №6. С.767-772.
5. Измайлов Н. А., Гуревич Э. Л. Оптика и спектроскопия. 1961. Т.11. №1. С.67-73.
6. Измайлов Н. А., Гуревич Э. Л. ЖФХ. 1963. Т.37. №9. С.2048-2053.
7. Kortum G., Andrussov K. Z. phys. Chem., N.F. 1960. Bd.25. H.5,6. S.321-347.
8. Chantooni M. K., Kolthoff I. M. J. Am. Chem. Soc. 1968. V.90. No.12. P.3005-3009.
9. Фиалков Ю. Я., Дынер Л. Л. Журн. общей химии. 1976. Т.48. №2. С.253-256.
10. Chantooni M. K., Kolthoff I. M., Roland G. Austr. J. Chem. 1983. V.36. No.9. P.1753-1765.
11. Smagowski H. Polish Journal of Chemistry (Formerly Roczniki Chemii). 1990. V.64. No.1-6. P.175-181.
12. Moelwin-Hughes E. A. Z. Naturforschg. 1963. Bd.18a. S.202-205.
13. Evans D.F., Zawoyski C., Kay R.L. J. Phys. Chem. 1965. V.69. No.11. P.3878-3885.
14. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов (справочник). Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия, 1984. 304 с.
15. Карапетян Ю. А., Эйчис В. Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
16. Фиалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
17. Kendrick K.L., Gilkerson W.R. J. Solut. Chem. 1986. V.15. No.3. P.253-259.
18. Roses M., Rived F., Bosch E. J. Chem. Faraday Trans. 1993. V.89. No.11. P.1723-1728.
19. Пальваль И.Н., Никифорова Е.М., Лебедь А.В., Мчедлов-Петросян Н.О. Третя Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, 2002. Тезисы докладов. С.160.

20. Copenhafer D.T., Kraus C.A. J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol.73. No.10. P.4557-4561.
21. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 352 с.
22. Гаммет Л.П. Основы физической органической химии. Скорости равновесия и механизмы реакций. М.: Мир, 1972. 535 с.
23. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
24. Bauge K., Smith J.W. J. Chem. Soc. 1964. No.11. P.4244-4249.
25. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 248 с.
26. Лупи А., Чубар Б. Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии. М.: Мир, 1991. 376 с.
27. Loginova L.P., Samokhina L.V., Mchedlov-Petrossyan N.O., Alekseeva V.I., Savvina L.P. Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspect. 2001. V.193. No.1-3. P.207-219.
28. Вайсбергер А., Проксауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: изд-во иностранной литературы, 1958. 520 с.
29. Popovych O. J. Phys. Chem. 1962. V.66. No.5. P.915-920.
30. Ионы и ионные пары в органических реакциях. Ред. М. Шварц. М.: Мир, 1975. 424 с.
31. Карапетянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1991. 632 с.
32. Criss C.M., Salomon M. In: Physical chemistry of organic solvent systems. Eds. E.A.K.Covington, T.Dickinson. L.-N.Y., 1974. P.253-329.
33. Binder D.A., Kreevoy M.M. J. Phys. Chem. 1994. V.98. No.40. P.10008-10016.
34. Pocker Y., Ciula. J. Am. Chem. Soc. 1989. V.111. No.13. P.4728-4735.
35. Семенов С.А. Журн. неорг. химии. 1991. Т.36. №3. С.787-791.
36. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
37. Шахвердов Т.А. Оптика и спектроскопия. 1975. Т.39. №4. С.786-789.

Поступила в редакцию 25 октября 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №549. Chemical Series. Issue 8(31). N.O.Mchedlov-Petrossyan, I.N.Palval, E.M.Nikiforova, A.V.Lebed. On the problem of changeability of the picrate electronic spectrum in media of low polarity.

Association of picrate anion with tetra-n-butylammonium cation results in changes in its electronic absorption spectrum, though not so markedly as in the case of association with metal ions,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc. Using spectrophotometric method, the equilibrium of double ionic exchange was studied in propanol-2 – toluene mixture (1 : 4, mass : mass), a solvent with relative permittivity  $\epsilon^{25} = 3.59$ . The equilibrium constant of the process ( $\text{TBA}^+\text{Pic}^- + \text{Na}^+\text{DS}^- \rightleftharpoons \text{Na}^+\text{Pic}^- + \text{TBA}^+\text{DS}^-$ ; DS<sup>-</sup> – n-dodecylsulfate) was found to be equal to  $0.74 \pm 0.14$ . Such a result is in agreement with Gordon's conception of the association of small and large cations and anions. According to their influence on the picrate spectrum the metal ions can be ranged in the following row:  $\text{Pb}^{2+} < \text{Li}^+, \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{La}^{3+}$ .