

УДК 539.196.3

СПЕКТРОСКОПИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЕВОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ*Луцкий А. Е., Преждо В. В., Дегтерева Л. И.,
Гордиенко В. Г.*

Проведена сравнительная оценка методов интерпретации данных о влиянии растворителей на спектральные характеристики молекул. Показано, что влияние полевого межмолекулярного взаимодействия в растворах на спектры молекул можно оценить с помощью потенциала парных взаимодействий Лондона — Дебая — Кеезома.

Библиография — 145 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1398
II. Закономерности влияния среды на ИК-спектры молекул и комплексов	1400
III. Межмолекулярное полевое взаимодействие и химический сдвиг протонов	1409
IV. Влияние природы растворителя на основные характеристики электронных спектров молекул	1416

I. ВВЕДЕНИЕ

В конденсированных средах, которые характеризуются малыми по сравнению с газами расстояниями между молекулами, неизбежно возникает заметное взаимодействие между молекулами с насыщенными химическими связями — межмолекулярное взаимодействие (ММВ). Характером ММВ определяются термодинамические свойства жидкостей, кинетические характеристики, механизмы элементарных химических актов; ММВ обусловливают образование комплексов донорно-акцепторного типа, лежат в основе образования коллоидных систем. Большую роль играют ММВ в биологических системах — межмолекулярные силы обеспечивают стабильность всех важнейших для существования жизни соединений.

Межмолекулярные взаимодействия изучаются экспериментально различными методами [1], и прежде всего спектральными [2]. Проявляются они в спектрах молекул различным образом, приводя к сдвигу полос поглощения и испускания, изменению их интенсивности, форм полос, появлению новых полос в спектрах. Информацию о природе ММВ дают измерения поляризации и дипольных моментов молекул [3, 4].

Все многообразие типов ММВ подразделяются в соответствии с их природой на две основные группы. В работе [5] межмолекулярные силы подразделяются на физические, определяемые физическими характеристиками взаимодействующих молекул, и химические, следствием которых является образование направленных химических и квазихимических связей между молекулами. В других работах [6, 7] ММВ классифицируются как объемные, когда каждая молекула связана с окружающими молекулами силой, уменьшающейся с расстоянием, и локальные, когда более прочно связаны две или несколько молекул, а связь этой системы с остальными молекулами имеет второстепенное значение. В работах [8—10] межмолекулярные силы делятся на силы дальнего и ближнего порядка. К первым относятся взаимодействия, описываемые с помощью физических параметров молекул; вторые называемые валентными или химическими силами, проявляются при перекрывании электронных облаков взаимодействующих молекул. Автор работы [2] предлагает подразделять ММВ не по признаку их силы или радиуса

действия, а по признаку «общности в характере проявления этих взаимодействий». Все виды ММВ он подразделяет на универсальные и специфические. Первые действуют между молекулами во всех случаях без исключения, определяются их физическими параметрами и характеризуют коллективное влияние молекул окружения на свойства данной молекулы. Специфические ММВ проявляются не во всех системах и являются по своей природе индивидуальными, присущими лишь данной паре взаимодействующих частиц. Они носят квазихимический, обменный характер, отличаются высокой избирательностью по отношению к свойствам молекул и приводят фактически к образованию более или менее сильной связи между ними [2].

Несмотря на различие в терминологии, в соответствии с физическим смыслом, который авторы вкладывают в названия ММВ, подразделяя их на две группы, к первой группе относят ван-дер-ваальсовы взаимодействия, которые характеризуются аддитивностью и отсутствием направленности (ориентационные, индукционные и дисперсионные силы притяжения, а также силы отталкивания, обусловленные взаимной непроницаемостью молекул), ко второй — все виды взаимодействий, имеющие донорно-акцепторную природу и обладающие всеми признаками химической связи — насыщаемостью и направленностью.

Энергия взаимодействия двух молекул может быть представлена в виде суммы $U_{\text{пол}} = U_{\text{оп}} + U_{\text{инд}} + U_{\text{дисп}}$, где слагаемые правой части — энергии, обусловленные ориентационными, индукционными и дисперсионными взаимодействиями молекул, выражаются с помощью формул Лондона — Дебая — Кеезома [11]

$$U_{\text{оп}} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kT\bar{R}^6},$$

$$U_{\text{инд}} = -(\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2)/\bar{R}^6, \quad U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1I_2}{(I_1 + I_2)} \frac{\alpha_1\alpha_2}{\bar{R}^6}$$

Здесь \bar{R} — среднее расстояние между молекулами, μ_1 и μ_2 — постоянные дипольные моменты, α_1 и α_2 — изотропные поляризуемости, I_1 и I_2 — первые потенциалы ионизации молекул.

Строгое решение задачи о взаимодействии молекул и расчет $U_{\text{пол}}$ может быть проведен на основе квантовомеханических представлений. Такой расчет, проведенный только для самых простых молекул, дает энергию взаимодействия молекул как некоторую функцию межмолекулярного расстояния \bar{R} . Для более сложных молекул квантовомеханические расчеты пока невозможны из-за больших математических трудностей. Поэтому для определения энергии ММВ используются эмпирические модельные межмолекулярные потенциалы. В зависимости от рассматриваемых систем наиболее употребительные потенциалы Леннарда — Джонса, Морзе, Кихары, Штокмайера, Бакингема и ряд других. Все эти полуэмпирические потенциалы не могут правильно описать ММВ в широкой области расстояний. Например, известный потенциал Леннарда-Джонса

$$U(r) = E \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

(где E — минимальная потенциальная энергия пары молекул, σ — расстояние, соответствующее минимуму U , r — онзагеровский радиус молекулы) пренебрегает наличием в жидкости многочастичных взаимодействий и не содержит в явном виде величин I , α , μ , которые наряду со структурными параметрами \bar{R} и \bar{Z} (числом ближайших соседей, окружающих данную молекулу) определяют U .

В данной работе сделана попытка обобщить накопленный материал по использованию для определения энергии ММВ теоретически обоснованного потенциала Лондона — Дебая — Кеезома для парных взаимодействий молекул жидкости с целью изучения спектральных характеристик молекул в растворах.

II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ НА ИК-СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ И КОМПЛЕКСОВ

I. Оценка методов учета влияния среды на ИК-спектры

Для оценки влияния ММВ универсального характера в растворах на характеристики колебательных спектров молекул широко применяется два типа зависимости спектральных характеристик от свойств растворителя — макроскопических, таких, как диэлектрическая проницаемость ϵ и коэффициент преломления n , и молекулярных — дипольного момента μ , поляризуемости α , потенциала ионизации I . К первому типу относятся зависимости, основанные на потенциалах коллективного взаимодействия молекул растворителя с молекулами растворенного вещества. Кирквуд [12], Бауэр и Мага [13] на основе модели реактивного поля Онзагера [14] предложили получившую широкое распространение зависимость (формула КБМ):

$$\frac{\Delta v}{v_p} = \frac{v_p - v_{\text{газ}}}{v_{\text{газ}}} = -C \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

Бакингем [15] заменил ϵ в этой формуле на n^2 , и формула КБМ приняла вид:

$$\frac{\Delta v}{v_p} = \frac{v_p - v_{\text{газ}}}{v_{\text{газ}}} = -C \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

(где $v_{\text{газ}}$ — частота валентного колебания изолированной молекулы, v_p — частота колебания в среде, Δv — сдвиг частоты, C — константа, зависящая от свойств молекулы вещества, ϵ и n — соответственно диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя).

Однако эти зависимости оказываются мало пригодными как для полярных [16, 17], так и для неполярных растворителей [18]. Не объясняют эти зависимости и случая, когда $v_p > v_{\text{газ}}$ для расчетов частот колебаний групп, способных к образованию комплексов с Н-связями [2].

Дальнейшее развитие теория КБМ получила в работах Пуллина [19], который рассмотрел влияние растворителя на спектр растворенного вещества как результат проявления ряда эффектов, зависящих от ϵ , n , молярного объема растворителя и молярного объема растворенного вещества. Однако в предложенной Пуллином зависимости

$$\frac{\Delta v}{v_0} = C + \frac{A}{R} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + B \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$$

(где A и B — постоянные, R — радиус сферы, описывающей объем молекулы) физический смысл постоянных неясен, а отношение A/R оказалось зависящим от природы растворителя.

Большой интерес представляют работы Бакингема [20], основанные на квантовомеханических представлениях. На основе теории возмущений первого и второго порядка Бакингемом получено соотношение для относительного сдвига частоты поглощения, соответствующей переходу между уровнями с колебательными квантовыми числами m и n

$$\frac{\Delta W_{m,n}}{W_{m,n}} = \frac{B_e}{\hbar c W_e^2} \left[\bar{U}'' - 3 \frac{A}{W_e} \bar{U}' \right]$$

где B_e — вращательная константа, A/W_e — постоянная ангармоничности колебания, U' и U'' первая и вторая производные от U (энергии взаимодействия исследуемой молекулы с молекулами растворителя) по координате колебания.

На основе онзагеровской теории реактивного поля Бакингем [20] получил следующие зависимости для относительных сдвигов частот в неполярных растворителях:

$$\frac{\Delta v}{v} = C_1 + \frac{1}{2} C_2 \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) + \frac{1}{2} C_3 \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 2}$$

и в полярных растворителях:

$$\frac{\Delta v}{v} = C_1 + C_2 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + C_3 \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 2}$$

где C_i — постоянные, определяемые микрохарактеристиками молекулы в растворе (поляризумостью, дипольным моментом и т. д.).

Особенностью этих зависимостей является то, что входящие в них константы имеют достаточно ясный физический смысл, а область их применения ограничивается двухатомными молекулами. Предпринята попытка применить эти соотношения к многоатомным молекулам [21], когда по экспериментальным данным для Δv вычисляли все значения C_i , уже лишенные своего физического смысла. Особенно это относится к зависимостям, в которые включен и четвертый член $C_4\sigma^*$, характеризующий вклад специфического взаимодействия молекул в растворе [18, 22].

На основе модели Онзагера — Бетчера, Бахшиев [2] предложил для смещения частоты колебаний зависимость:

$$H\Delta v = -\Delta R \left[\frac{\mu_0 \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial R} \right)_{R_{\text{p,b}}} (F_1 + F_2)}{1 - \alpha_0 (F_1 + F_2)} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_{R_{\text{равн}}} F_3 \right]$$

$$F_1 = \frac{2}{a^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{2\epsilon_\infty + 1} \right); \quad F_2 = \frac{1}{a^3} \left(\frac{\epsilon_\infty - 1}{2\epsilon_\infty + 1} \right);$$

$$F_3 = \frac{3}{2a^3} \frac{I_p I_b}{I_p + I_b} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$$

где Hv — энергия, а индексы о, р и в соответствуют здесь и далее параметрам газовой фазы, растворителя и растворенного вещества. В этой зависимости наряду с использованием макроскопических свойств среды расшифрованы параметры, характеризующие свойства молекул растворенного вещества. Однако применение этой зависимости даже к двухатомным молекулам связано со значительными трудностями [2, 23, 24]. В случае же еще более сложных по составу молекул трудности определения указанных молекулярных параметров, а также достаточно обоснованного вычисления онзагеровского радиуса полости a резко ограничивают область применения зависимости. Наличие и в этой зависимости макроскопических свойств растворителя не позволяет в полной мере вскрыть закономерности изменения Δv с изменением молекулярных свойств растворителя, а также установить корреляцию между Δv и основными характеристиками молекулярной структуры жидкости.

Ограниченнная возможность применения зависимостей, включающих характеристики обобщенных свойств растворителя, привело к широкому распространению точек зрения, в соответствии с которыми универсальные ММВ сопровождаются специфическими взаимодействиями или же пренебрежимо малы и сводятся к образованию слабо устойчивых комплексов. Первое предположение нашло свое отражение в уже упоминавшейся зависимости Келдоу и Томпсона [22], по которой:

$$\Delta v = C_1 + C_2 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + C_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + C_4\sigma^*$$

(σ^* оценивает индуктивный или резонансный эффект заместителей в молекуле растворителя), второе — в работах Беллами [25—27], рассматривающего взаимную корреляцию значений $\Delta v/v$ для различных вибраторов в серии тех же растворителей. При этом предполагалось [22, 25—27], что специфическое ММВ возможно не только в полярных, но и в неполярных растворителях.

Эта точка зрения была развита далее в работах [28, 29] на основе ячеистой теории жидкости. В соответствии с терминологией, используемой авторами [28, 29], сильное специфическое взаимодействие в основ-

ном связано с образованием комплексов донорно-акцепторного типа в системах «полярная растворенная молекула — полярный растворитель», а слабое неспецифическое взаимодействие — с образование коллизионных комплексов в системах «полярная растворенная молекула — слабо полярный (или неполярный) растворитель». Такая трактовка заранее исключает возможность вскрытия характерных особенностей и закономерностей изменения эффекта растворителя с изменением состава и строения молекул при различных типах ММВ.

К другому типу зависимостей для оценки влияния ММВ на $\Delta\nu$ относятся представления, основанные на потенциале парных взаимодействий. Первая такая зависимость предложена Волькенштейном [30]. Потенциальная энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия аппроксимируется энергией парных взаимодействий молекул растворителя и растворенного вещества с помощью потенциала Лондона — Дебая — Кеэзома:

$$U = \frac{1}{R^6} \left(\frac{2}{3kT} \mu_p^2 \mu_b^2 + \mu_b^2 \alpha_b + \mu_b^2 \alpha_p + \frac{3}{4} I \alpha_p \alpha_b \right)$$

Решение уравнения движения приводит к следующей зависимости для смещения нормальной частоты связанной системы:

$$\Delta W = WW_0 = -\frac{1}{2} \frac{B}{mW_0} \pm \frac{A}{mW_0}$$

где m — приведенная масса, A и B — суммы коэффициентов, аддитивно слагающихся из членов, которые описывают ориентационное (o), дисперсионное (α) и индукционное (i) парные взаимодействия:

$$A = A_o + A_i + A_\alpha; B = B_o + B_i + B_\alpha$$

Смещение частот определяется фактором B/mW_0 , расширение линий — фактором A/mW_0 , причем:

$$B_0 = \frac{4}{3kT\bar{R}^6} \left[\mu^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 + \mu^3 \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right]; B_\alpha = \frac{3}{4} \frac{I}{\bar{R}^6} \alpha \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2};$$

$$B_i = \frac{2}{\bar{R}^6} \left[\alpha \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 + \alpha \mu \frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} + \mu^2 \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right]$$

Здесь \bar{R} — расстояние между диполями, q — относительное смещение от равновесного положения, μ — дипольный момент молекулы $\partial \mu / \partial q$ — эффективный заряд диполя, $\partial^2 \mu / \partial q^2$ — электрическая нелинейность диполя.

Авторы работы [31] для оценки ММВ также используют энергию парных взаимодействий, включая не только энергию диполь-дипольного, индукционного и дисперсионного взаимодействия, но и энергию отталкивания молекул. Сама энергия взаимодействия между двумя молекулами приравнивается сумме парных взаимодействий между связями [32]. При этом, пренебрегая второй производной по координате колебания, можно получить следующие зависимости для $\Delta\nu$ в случае растворов полярного вещества в неполярном растворителе:

$$\Delta\nu = -\frac{3K_{11}}{8\pi^2 c^2 M_2 V} \left[\frac{\alpha'_b}{\alpha_b} - 6 \frac{R'_{p,b}}{R_{p,b}} + \frac{I'_b}{I_b} - \frac{I'_b}{I_b + I_p} \right] E_{\text{дисп}} \quad (1)$$

а для полярного вещества и растворителя:

$$\Delta\nu = -\frac{3K_{11}}{8\pi^2 c^2 M_2 V} \left\{ \left[\frac{\alpha'_b}{\alpha_b} - 6 \frac{R'_{p,b}}{R_{p,b}} + \frac{I'_b}{I_b} - \frac{I'_b}{I_b + I_p} \right] E_{\text{дисп}} + \right. \\ \left. + \frac{2\mu'_b}{\mu_b} E_{\text{инд}} + \left[\frac{\mu'_b}{\mu_b} - 3 \frac{R'_{p,b}}{R_{p,b}} + \frac{I'}{I} \right] E_{\text{оп}} - \left[\frac{a'}{a} - b' R_{p,b} \right] E_{\text{отт}} \right\}. \quad (2)$$

где α' , I' , μ' — производные по координате колебания соответственно поляризуемости, потенциала ионизации, дипольного момента; $R_{p,b}$ —

ориентационный фактор; a' и b' — постоянные в экспоненциальной зависимости для энергии отталкивания, c — скорость света, M — приведенная масса молекулы, v — частота, K — силовая постоянная.

Достаточно строгие вычисления $\Delta v = v_p - v_{\text{газ}}$ для отдельных молекул даже несложного по составу вещества представляют при расчете потенциала парных взаимодействий (как и в случае потенциалов, основанных на коллективном взаимодействии молекул в растворе) почти непреодолимые трудности. Этим частично можно объяснить довольно широкое распространение корреляций Δv с различными эмпирическими параметрами растворителей [16, 33]. Однако преимуществом использования потенциала парных взаимодействий является то, что в такого рода зависимостях для $E_{\text{ра}}$ фигурируют в явном виде молекулярные свойства не только вещества, но и растворителя (μ_p, α_p, I_p), а также характеристики молекулярной структуры раствора Z и $R_{p, v}$. В отличие от зависимостей, включающих коллективное взаимодействие, зависимости с парным взаимодействием дают возможность изучать закономерности изменения Δv с изменением различных собственных свойств молекул не только вещества, но и растворителя, а также Z и $R_{p, v}$. Так, из (1) и (2) для оценки $E_{\text{оп}}$ может быть использована не зависимость для локального взаимодействия, а зависимость Кеезома для усредненного по всем конфигурациям ориентационного взаимодействия $E_{\text{оп}} \sim \mu_p^2 \mu_v^2 / \bar{R}^6$, что исключает необходимость оценки значения I . Учитывая, что α'_v пренебрежимо мало, α_v почти не зависит от природы растворителя, а μ_v' изменяется по мере изменения μ_v , можно ожидать, что для одного и того же вещества в серии разных растворителей с близкими I_p и \bar{R}_p , а отсюда и $\bar{R}_{p, v}$ вклад в $|\Delta v|$ суммарного значения величины при переходе от одного растворителя к другому будет незначительным (уравнение (1) и (2)) сравнительно с вкладом самой энергии парных взаимодействий. Для такого ряда серий растворов с $\mu_p = \mu_v = 0$ следует ожидать, что $|\Delta v| \sim E_{\text{дисп}} - E_{\text{отт}}$; при $\mu_p \neq 0$ и $\mu_v = 0$ очевидно $|\Delta v| \sim E_{\text{дисп}} + E_{\text{инд}} - E_{\text{отт}}$, а при $\mu_p \neq 0$ и $\mu_v \neq 0$ имеем $|\Delta v| \sim E_{\text{ммв}} = E_{\text{дисп}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{оп}} - E_{\text{отт}}$.

Поскольку при обычных давлениях и температурах усредненные по всему объему значения $\bar{R}_{p, v}$ колеблются, как правило, от 5 до 8 Å, то $E_{\text{отт}}$ вносит лишь пренебрежимо малый сравнительно с $E_{\text{прит}}$ вклад в энергию ММВ, что подтверждается и малыми значениями Δv многих вибраторов даже при значительном росте давления [31]. В случае, когда $E_{\text{отт}} \ll E_{\text{прит}}$, следует ожидать, что в серии растворов неполярного вещества в однотипных неполярных растворителях справедливо соотношение:

$$|\Delta v| \sim E_{\text{дисп}} \quad (3)$$

В случае растворов полярного вещества в серии неполярных растворителей имеем:

$$|\Delta v| \sim E_{\text{прит}} = E_{\text{дисп}} + E_{\text{инд}} \quad (4)$$

Для растворов же полярных веществ в серии однотипных полярных растворителей имеем:

$$|\Delta v| \sim E_{\text{прит}} = E_{\text{дисп}} + E_{\text{инд}} + E_{\text{оп}} \quad (5)$$

2. Влияние межмолекулярных взаимодействий в растворах на частоты колебаний функциональных групп молекул

В работе [34] зависимости вида (3) — (5) приводились для интерпретации данных по $v_{\text{макс}}$ валентных колебаний различных групп полярных и неполярных молекул. При этом значение $E_{\text{прит}}$ как функции свойств молекул и таких характеристик молекулярной структуры раствора, как Z и $R_{p, v}$ — аппроксимируется потенциалом Лоидона — Дебая — Кеезома для конденсированных сред [35, 36]:

$$E_{\text{прит}} = \overline{\text{const}} \cdot \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}_{p, v}^6} \right)_k \left[\frac{3}{2} \frac{I_p I_v}{I_p + I_v} \alpha_p \alpha_v + \mu_p^2 \alpha_v + \mu_v^2 \alpha_p + \frac{2\mu_p^2 \mu_v^2}{3kT} \right]$$

Если исследовать поведение одного вибратора в серии однотипных растворителей, то можно написать:

$$|\Delta v| \sim \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}_{p,v}^6} \right)_k \left[\frac{3}{2} \frac{I_p I_v}{I_p + I_v} \alpha_p \alpha_v + \mu_p^2 \alpha_v + \mu_v^2 \alpha_p + \frac{2\mu_p^2 \mu_v^2}{3kT} \right] \quad (6)$$

Зависимость (6) позволяет установить наличие ряда закономерностей изменения Δv с изменением характеристик раствора \bar{Z} и $\bar{R}_{p,v}$ и свойств молекул вибратора и растворителя (μ , α , I). Из уравнения (6) следует, что для одного и того же неполярного вещества ($\mu_v=0$) в серии неполярных растворителей ($\mu_p=0$) с близкими значениями I_p имеет место зависимость:

$$\Delta v_s \sim C_1 \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}_{p,v}^6} \right)_k \alpha_p \quad \left(C_1 = \frac{3}{2} \frac{I_p I_v}{I_p + I_v} \right) \alpha_v \quad (7)$$

Для полярного вещества ($\mu_v \neq 0$)

$$\Delta v_s \sim C_2 \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}_{p,v}^6} \right)_k \alpha_p \quad (C_2 = C_1 + \mu_v^2) \quad (8)$$

В серии неполярных растворителей с близкими значениями I_p и α_p и $T=\text{const}$ для одного и того же неполярного вещества (при $\mu_v=0$) имеем:

$$\Delta v_s \sim C_1 \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}_{p,v}^6} \right)_k \alpha_p + C_3 \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}_{p,v}^6} \right)_k \mu_p^2 \quad (C_3 = \alpha_v) \quad (9)$$

Для полярного вещества:

$$\Delta v_s \sim C_2 \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}_{p,v}^6} \right)_k \alpha_p + C_4 \sum_k \left(\frac{\bar{Z}}{\bar{R}_{p,v}^6} \right)_k \mu_p^2 \quad (C_4 = \alpha_v + \frac{2}{3kT} \mu_v^2) \quad (10)$$

Здесь C_i — величины, подвергающиеся в серии незначительным изменениям по сравнению со стоящими под знаком суммы.

Для проверки зависимостей (7) — (10) в [37] измерено поглощение в области $\nu(C-Cl)$ для CCl_4 и $\nu(OH)_{\text{своб}}$ для этанола в полярных и неполярных растворителях. Данные, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что значения $\nu(C-Cl)$ и $\nu(OH)_{\text{своб}}$ в соответствии с зависимостями (7) — (10) почти линейно уменьшаются и, следовательно, $\Delta v = \nu_p - \nu_{\text{нап}}$ растет с ростом значения параметра $\bar{Z} \frac{I_p I_v}{I_p + I_v} \frac{\alpha_p}{\bar{R}_{p,v}^6} \equiv Y$. Это

подтверждается и многочисленными литературными данными. Для многих неполярных растворителей такого типа значения отношений $\bar{Z}I_p/(I_p + I_v)$ и $\alpha_p/\bar{R}_{p,v}^6$ изменяются симбатно. Этим симбатным изменением объясняется и часто наблюдаемая корреляция между Δv (или ν) и значениями $\alpha_p/\bar{R}_{p,v}^6$ в серии растворителей [29, 39, 40]. Наличие такой корреляции подтверждается и существенным отклонением от прямой значений ν или Δv (точка 6) в том случае, когда возможно образование комплексов с H-связью или комплексов с переносом заряда между молекулами растворенного вещества и неполярного растворителя [41].

Дисперсионное и индукционное взаимодействия могут вызывать заметное понижение ν_p , часто такого же порядка, как и полярные растворители, лишенные способности к образованию комплексов с молекулами растворенного вещества [40, 41]. Наличие существенного вклада индукционного взаимодействия в случае полярных вибраторов в неполярных растворителях подтверждается сравнением Δv того же вибратора для соединений разной полярности в одних и тех же неполярных растворителях [22, 31]. Как видно, для растворителей, вызывающих заметное отклонение от зависимостей (7) и (8), можно оценить вклад

комплексообразования или π — π -взаимодействия молекул растворенного вещества и неполярных растворителей. С другой стороны, изучение вкладов дисперсионного и индукционного ММВ указывает на необоснованность предположения об участии молекул CCl_4 и CS_2 в образовании комплексов с молекулами, соедржащими А—Н-группы [42, 49].

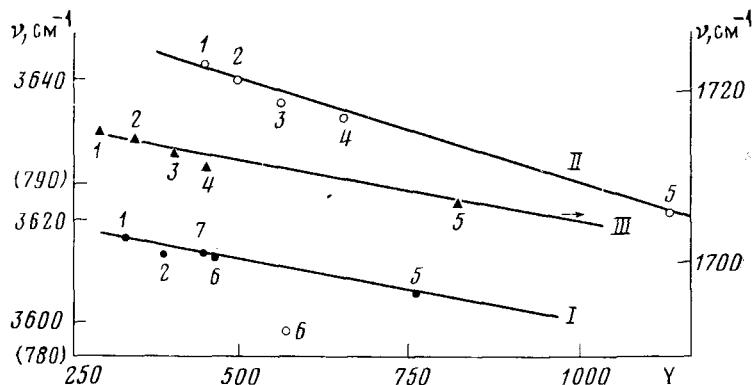


Рис. 1. Зависимость от $Y = Z \frac{I_p I_b}{I_p + I_b} \frac{\alpha_b}{R_{p,b}^6}$ значений $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ для CCl_4 (I), $\nu(\text{O}-\text{H})$ для этанола (II) [37] и $\nu(\text{C}=\text{O})$ для бензальдегида (III) [44] в неполярных растворителях: 1 — гексан, 2 — цикло-гексан, 3 — CCl_4 , 4 — C_2Cl_4 , 5 — сероуглерод, 6 — бензол, 7 — диоксан

Справедливость установленных зависимостей при усредненных значениях α_p , Z_p , $R_{p,b}$ свидетельствует об объемном, а не локальном характере взаимодействия молекул в растворах рассматриваемого типа. Именно объемным характером взаимодействия можно удовлетворительно объяснить то обстоятельство, что значения $\Delta\nu$ в неполярных растворителях, имеющих молекулы различной формы, но сравнительно небольшого размера, аппроксимируются одной и той же прямой. Этими же причинами можно объяснить и существенную зависимость влияния дисперсионных и индукционных взаимодействий от температуры и давления. Рост температуры вызывает существенное увеличение $R_{p,b}$ и, следовательно, понижение $\Delta\nu$ [44]. Увеличение давления оказывает противоположное действие на $\Delta\nu$ [31].

В сериях полярных растворителей с близкими значениями I_p и α_p (рис. 2) значения $|\Delta\nu_s|$, согласно (9) и (10), растут почти линейно с ростом $Z\mu_p^2/R_{p,b}^6$.

Анализ приведенных выше зависимостей позволил установить ряд особенностей полевого (диполь-дипольного и индукционного) взаимодействия молекул в растворах по сравнению со специфическим при образовании ими комплексов:

а) $|\Delta\nu_s|$ обычно меньше, чем следует ожидать при специфическом взаимодействии молекул вибратора и растворителя;

б) эффект диполь-дипольного взаимодействия проявляется и в том случае, когда доступ молекул растворителя к протонодонорной группе А—Н затруднен вследствие стерического препятствия;

в) закономерности изменения $|\Delta\nu_s|$ с изменением химического состава и структуры молекул растворителя существенно отличаются и даже противоположны наблюдаемым при специфическом взаимодействии вибратора с растворителем [45]. Например, при диполь-дипольном взаимодействии $|\Delta\nu_s|$ уменьшается, а не увеличивается при уменьшении s -характера орбитами гетероатома молекулы растворителя ($\text{CH}_3\text{CN} > \text{C}_5\text{H}_5\text{N} > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$). Для растворителей, молекулы которых включают в качестве гетероатомов атомы элементов одного периода, $|\Delta\nu_s|$ понижается в следующем ряду: $\text{RCN} > \text{RNO}_2 > \text{R}_2\text{CO} > \text{R}_2\text{O} > \text{R}_3\text{N}$; последний ряд противоположен ряду растворителей по их способности образовывать комплексы с Н-связью;

г) при существенном различии в размере и природе молекул растворителей алифатического и ароматического рядов значения $|\Delta\nu_s|$ для одного и того же вибратора в случае диполь-дипольного взаимодействия ложатся на разные прямые;

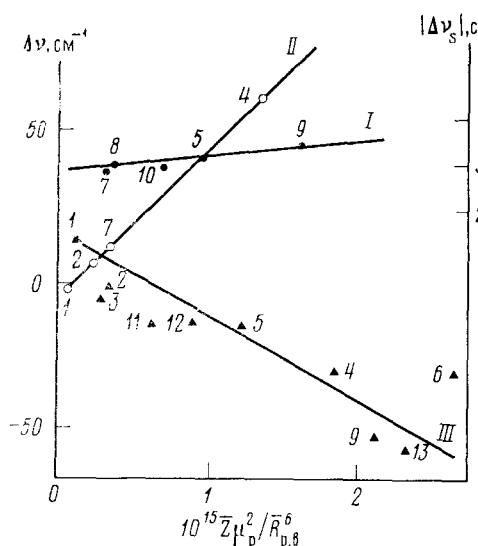


Рис. 2. Зависимость $\Delta\nu = \nu_{\text{CCl}_4} - \nu_{\text{BR}'}$ для CCl_4 (I), $\Delta\nu = \nu_{\text{OH}}$ для *o*-нитрофенола (II) и $\Delta\nu = \nu_{\text{BR}'} - \nu_{\text{CCl}_4} + \nu_{\text{BR}'}$ для этина-ола (III) от $\bar{Z}\mu_p^2/\bar{R}_{p,b}^6$ [37] в полярных растворителях: 1— $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, 2— $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, 3— $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 4— CH_3NO_2 , 5— $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, 6— CH_3CN , 7— $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, 8— HCOOC_2H_5 , 9— $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, 10— CH_3COCl , 11— HCOOCH_3 , 12— CH_3CO — C_2H_5 , 13— $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

д) при сложном составе молекул растворителя (с несколькими полярными функциональными группами) значения $|\Delta\nu_s|$ определяются не частными дипольными моментами или моментом наиболее полярной группы, а молекулы в целом.

3. Влияние среды на колебательные спектры молекул с внутри- и межмолекулярной водородной связью

Известно, что в тройных системах растворенные вещества (растворитель, RAH и BR' с комплексами (К) $\text{RAH} \dots \text{BR}'$ как при переходе к другому растворителю, так и при изменении соотношений $c_{\text{BR}'}/c_{\text{RAH}}$ наблюдаются в области ν_s более или менее значительные изменения колебательных спектров группы А—Н, участвующей в образовании межмолекулярных водородных связей (МВС) [16, 17, 35]. При этом характер изменений в основном такой же, как и в случае вибраторов, не участвующих в образовании комплексов. Оценка этих эффектов растворителей лишь по изменению таких макроскопических характеристик среды, как ϵ и n [47—49], или с помощью эмпирических зависимостей [16, 46] подверглась критике в ряде работ [2, 47, 50—51]. В работе [38] исследована возможность оценки влияния среды на свойства группы А—Н, участвующей в образовании комплексов, исходя из предположения о пропорциональности $\Delta\nu_s$ в случае растворителей вида BR' с близкими I_p и α_p значению параметра $\bar{Z}\mu_{\text{BR}'}^2/\bar{R}_{\text{K},\text{BR}'}^6$, который отражает изменение диполь-дипольного взаимодействия комплекса К с избыточными молекулами BR' [37, 45, 52]. Выбор протоноакцепторных растворителей BR' производился таким образом, чтобы величины $\bar{Z}\alpha_p/\bar{R}_{p,b}^6$ изменялись в значительно меньшей степени, чем $\bar{Z}\mu_p^2/\bar{R}_{p,b}^6$.

Анализ полученных спектров поглощения позволил установить следующие особенности влияния среды на свойства группы А—Н в комплексах с Н-связью. Для значений $\nu_{\text{макс}}$ и $\Delta\nu_s$ влияние среды имеет второстепенное значение по сравнению с эффектом образования самой водородной связи. При переходе от низкополярных растворителей ($\mu_{\text{BR}'} \leq 1,2 \text{ D}$) к высокополярным ($\mu_{\text{BR}'} > 1,2 \text{ D}$) знак $\Delta\nu_{\text{макс}}$ изменяется с плюса $\Delta\nu_{\text{макс}} > 0$ на минус, а для $\Delta\nu_s$ наоборот [37]. При этом следует отметить, что для всех изученных характеристик поглощения при $\mu_{\text{BR}'} > 1,2 \text{ D}$ характер влияния среды аналогичен характеру влияния само-

го процесса комплексообразования. При этом $\Delta\nu_s(\text{OH})$ для комплекса всегда заметно превышает $\Delta\nu_s$ для свободной молекулы.

Значения $\nu_{\text{макс}}$ или $\Delta\nu_{\text{макс}} = \nu(\text{OH})_{\text{своб}} - \nu(\text{OH})_{\text{МВС}}$ полосы $\nu(\text{OH})$ для комплексов этанола и *n*-нитрофенола с BR' в соответствии с выводами электронной модели водородной связи обратно пропорциональны $I_{\text{BR}'}$ (рис. 3) [38]. Этой зависимости не подчиняются только соединения, молекулы которых имеют очень низкую по отношению к этанолу прото-

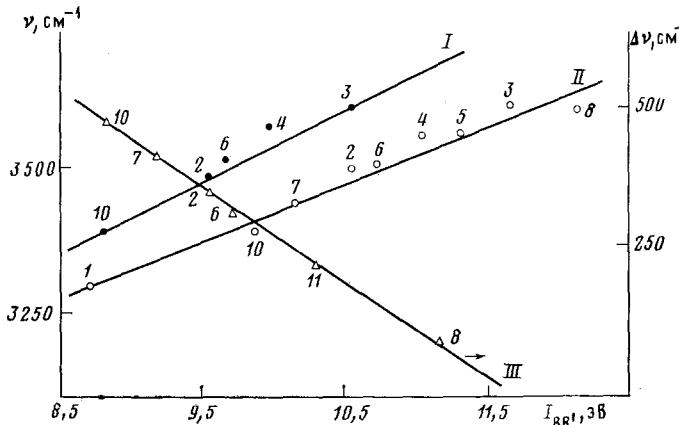
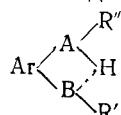


Рис. 3. Зависимость от потенциала ионизации значений $\nu(\text{OH})$ для этанола в тройной ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CCl}_4 + \text{BR}'$) (I) и двойной ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{BR}'$) (II) системах и $\Delta\nu_s(\text{OH}) = \nu_{\text{CCl}_4} - \nu_{\text{BR}'}$ для *n*-нитрофенола (III) [37]; BR' : 1 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, 2 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, 3 — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, 4 — HCOOCH_3 , 5 — $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 6 — $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, 7 — $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, 8 — CH_3NO_2 , 9 — CH_3CN , 10 — $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

ноакцепторную способность, значительный дипольный момент — такие, как CH_3NO_2 и CH_3CN . Значения же $\Delta\nu(\text{OH}) = \nu(\text{OH})_{\text{двойн}} - \nu(\text{OH})_{\text{тройн}}$ находятся в близкой к линейной зависимости от $\bar{Z}\mu_{\text{BR}'}^2/\bar{R}_{\text{RAH}, \text{BR}'}^6$ — величины, характеризующей эффект диполь-дипольного взаимодействия между молекулами BR' и комплексом (см. рис. 2). Это позволило предположить, что основной вклад в изменение частот колебаний, вызываемое (при больших значениях $c_{\text{BR}'}/c_{\text{RAH}}$) вытеснением из среды, окружающей комплекс, молекул неполярного CCl_4 молекулами полярного BR' , вносит увеличение диполь-дипольного взаимодействия комплекса со средой.

В тройных системах зависимость $\nu_{\text{макс}}$ от $\bar{Z}\mu_{\text{BR}'}^2/\bar{R}_{\text{RAH}, \text{BR}'}^6$, и, следовательно, при одном и том же $\mu_{\text{BR}'}$ — от \bar{Z} и $\bar{R}_{\text{RAH}, \text{BR}'}$ следует из характера изменения спектральных характеристик с изменением $c_{\text{BR}'}/c_{\text{CCl}_4}$ [53—55]. Быстрый рост $\nu_{\text{макс}}$ (рис. 4 [38]) при низких значениях соотношения $c_{\text{BR}'}/c_{\text{CCl}_4}$ вызван процессом образования комплекса с BR' . Плавное изменение $\nu_{\text{макс}}$ связано с ростом Z в результате вытеснения молекул неполярного растворителя из первой координационной сферы, окружающей комплекс, избыточными молекулами полярного BR' ; дальнейшее незначительное изменение $\nu_{\text{макс}}$ объясняется взаимодействием комплекса с молекулами BR' следующих координационных сфер, для которых энергия взаимодействия с комплексом вследствие существенного роста $\bar{R}_{\text{p}, \text{n}}$ резко понижается.

Спектры, обусловленные образованием внутримолекулярной водородной связи (ВВС) в соединениях вида



(Ar — арил, R' и R'' — остальные части молекулы, присоединенные к атомам A и B) характеризуются рядом особенностей в области поглощения $\nu_s(\text{A}-\text{H})$ по сравнению с спектрами, отвечающими образованию

МВС у *пара*-изомера [56, 57]. Для *о*-нитрофенола [58], *о*-нитроацетанилида [54] такие особенности обнаруживаются и при исследовании влияния среды на $\nu_{\text{макс}}$ полосы $\nu_s(\text{A}-\text{H})_{\text{BBC}}$. В ряде полярных растворителей состава BR' значение $\nu_{\text{макс}}$ этой полосы растет в противоположность тому, что обычно наблюдается для $\nu_s(\text{A}-\text{H})_{\text{МВС}}$. В растворителях с высокой протоноакцепторной способностью проявляется еще одна полоса, максимум которой, как правило, смещен в сторону более высоких частот по сравнению с $\nu_s(\text{A}-\text{H})_{\text{МВС}}$ [54, 58–60].

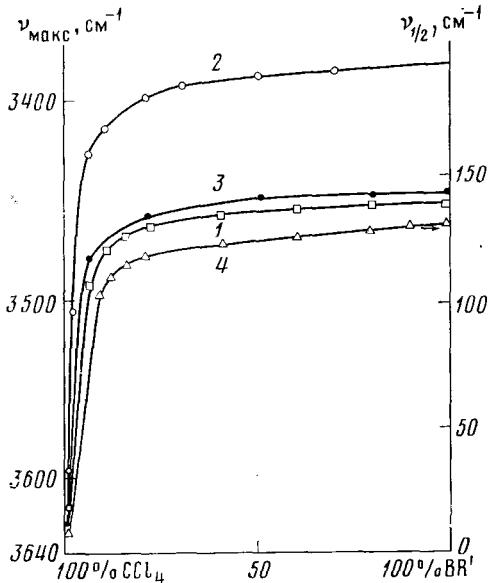


Рис. 4. Зависимость спектральных характеристик $\nu_{\text{макс}}$ полосы $\nu(\text{OH})$ для: 1 — этанола, $\text{BR}' = \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$; 2 — этанола, $\text{BR}' = (\text{CH}_3)_2\text{SO}$; 3 — *п-нитрофенола*, $\text{BR}' = \text{CH}_3\text{NO}_2$; 4 — $\nu_{1/2}$ полосы $\nu(\text{OH})$ фенола, $\text{BR}' = \text{CH}_3\text{CN}$, от соотношения концентраций растворителей [37]

Причины такого влияния среды в настоящее время полностью не выяснены. В ряде работ [59, 60] их связывают с разрушением BBC и образованием комплексов с молекулами растворителя, в других [61] — с образованием трехчастичного комплекса с виличной водородной связью. В некоторых работах [62, 63] рост $\nu_{\text{макс}}$ полос соединений с BBC

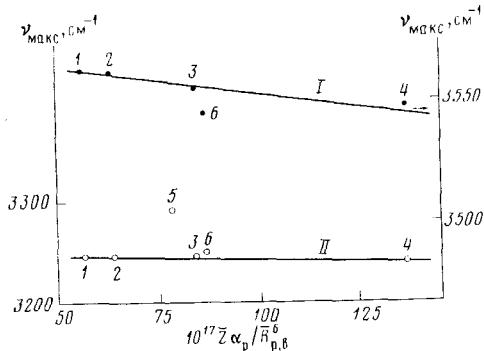


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость от $Z\bar{\alpha}_p/\bar{R}_{p,b}^6$ значений $\nu_{\text{макс}}$ полос $\nu(\text{OH})$ гвяжола (I) и *о*-нитрофенола (II) в неполярных растворителях: 1 — гексан, 2 — циклогексан, 3 — CCl_4 , 4 — сероуглерод, 5 — диоксан, 6 — бензол [58]

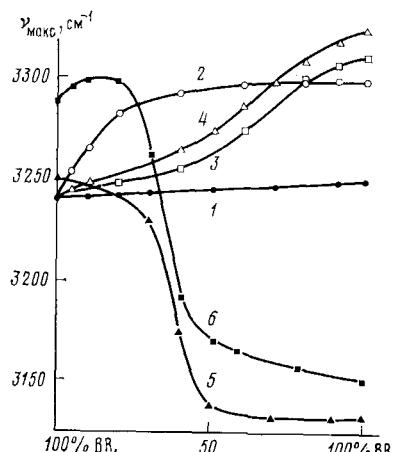


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость $\nu_{\text{макс}}$ полосы $\nu(\text{OH})$ для *о*-нитрофенола от соотношения концентраций растворителей $(c_{\text{BBC}_1}/c_{\text{BBC}_2})$ в тройных системах вида *о*-нитрофенол + $\text{BR}_1 + \text{BR}_2$. Добавки $\text{BR}_1 + \text{BR}_2$ таковы: 1 — $\text{CCl}_4 + \text{H-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, 2 — $\text{CCl}_4 + \text{CH}_3\text{NO}_2$, 3 — $\text{CCl}_4 + \text{CH}_3\text{CN}$, 4 — $\text{CCl}_4 + \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$, 5 — $\text{H-C}_4\text{H}_9\text{Cl} + (\text{CH}_3)_2\text{SO}$, 6 — $\text{CH}_3\text{NO}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{SO}$ [63]

объясняется диполь-дипольным взаимодействием, вызывающим выход группы BR' из копланарности с кольцом арила или смещение мостикового протона. Для более строгого решения этого вопроса в работе [38] сопоставлено спектральное поведение молекул с ВВС и МВС и молекул с прочной и слабой ВВС при изменении $c_{BR'}/c_{CCl_4}$. Увеличение $\Delta\nu_{\max} = \nu_{CCl_4} - \nu_{BR'}$ растет по мере роста энергии дисперсионного взаимодействия [64]. Об этом свидетельствует то, что ν_{\max} подчиняется примерно такой же зависимости от $\bar{Z}\alpha_p/\bar{R}_{p,b}^6$, что и $\nu(OH)_{\text{своб}}$ (рис. 5) [38]. В тройных системах σ -нитрофенола наблюдается только полоса $\nu_s(OH)_{\text{ввс}}$. Высокая прочность ВВС молекулы σ -нитрофенола проявляется и в том, что при первых добавках сильных протоноакцепторов наблюдается некоторый рост $\nu_{\max}(OH)_{\text{ввс}}$, а затем резкое снижение, а добавки слабых протоноакцепторов вызывают повышение ν_{\max} с постепенным приближением к значению в соответствующем чистом BR' (рис. 6) [38], т. е. сильные протоноакцепторы разрывают ВВС и смещают равновесие в сторону образования комплексов с МВС. Возрастание же ν_{\max} полосы $(A-H)_{\text{ввс}}$ вызывается, по-видимому, неспецифическим взаимодействием молекул, имеющих ВВС, с окружающей средой [65].

III. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ПОЛЕВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ СИГНАЛОВ ПРОТОНОВ

Со времени начала использования протонного магнитного резонанса (ПМР) для изучения водородной связи [66] он стал одним из наиболее полезных и плодотворных методов обнаружения и исследования ММВ. Это обусловлено тем, что в спектрах ПМР проявляется характер и степень участия протона в различных взаимодействиях. В спектрах ПМР значение δ_H — химического сдвига сигнала ядер атома водорода — определяется в первом приближении тремя независимыми факторами [67]: состоянием электронной оболочки данного атома H (ее формой и размером), влиянием окружающих атомов и функциональных групп, составляющих молекулу, и влиянием различных видов ММВ. Таким образом величина δ_H определяется структурой изучаемой молекулы, взаимодействием между атомами и функциональными группами внутри молекулы и взаимодействием с соседними молекулами чистой жидкости или раствора.

При переходе из газообразного в конденсированное состояние значение $\delta_H(A-H)$ при $A=O, H, C, S$ и др. претерпевает существенное изменение. Приращение $\Delta\delta_H(A-H)$, обусловленное влиянием среды, может быть разделено на следующие пять независимых вкладов [68—71].

$$\Delta\delta_H(A-H) = \delta_{ob} + \delta_{an} + \delta_{disp} + \delta_{polar} + \delta_{spec} \quad (11)$$

В этом уравнении δ_{ob} — вклад обусловленный, объемной восприимчивостью образца; δ_{an} — вклад, обусловленный ненулевым усреднением влияния анизотропии диамагнитной восприимчивости молекул растворителя; δ_{disp} — вклад, обусловленный дисперсионным взаимодействием между молекулами растворенного вещества и растворителя; δ_{polar} — вклад, обусловленный поляризационным взаимодействием между молекулами, и δ_{spec} — вклад, обусловленный специфическим взаимодействием молекул растворителя и растворенного вещества.

Большинство публикуемых в настоящее время работ, касающихся исследования межмолекулярного взаимодействия методом ПМР, посвящено изучению вклада δ_{spec} , что объясняется в основном двумя причинами: 1) этот вклад намного больше, чем другие; 2) он является потенциальным источником информации об образовании межмолекулярных комплексов с перераспределением электронной плотности, которые могут представлять большой интерес. В силу того, что в большинстве случаев δ_{spec} превышает вклады других членов выражения (11), часто весь сдвиг $\Delta\delta_H$, обусловленный влиянием растворителя, полностью приписывают явлению межмолекулярной ассоциации, пренебрегая неспецифическим (полевым) взаимодействием между молекулами растворенного вещества и растворителя.

Выделить для изучения один из вкладов в уравнении (11) сложно даже при тщательном подборе рядов исследуемых соединений и растворителей. В случае, когда изменение объемной восприимчивости и, следовательно, $\delta_{\text{об}}$ учтена, а также отсутствуют вклады $\delta_{\text{ав}}$ и $\delta_{\text{спец}}$, значение $\Delta\delta_{\text{н}}(\text{A}-\text{H})$ должно определяться лишь вкладами, связанными с полевым взаимодействием молекул — дисперсионным ($\delta_{\text{дисп}}$) и поляризационным ($\delta_{\text{поляр}}$) [67].

Величину $\delta_{\text{дисп}}$ определяют два эффекта [67]: а) взаимодействие между молекулами растворенного вещества и растворителя приводит к разрыхлению электронного окружения ядер в молекулах растворенного вещества, что приводит к уменьшению вклада эффекта диамагнитного экранирования (далее взаимодействие); б) взаимодействие может искажать симметрию электронного окружения ядер в молекуле растворенного вещества, находящейся в *s*-состоянии, что приводит к возникновению парамагнитной составляющей в константе экранирования (ближнее взаимодействие, зависящее от температуры).

Квантовомеханический расчет, проведенный для оценки влияния дисперсионного взаимодействия на константу экранирования атома водорода показал [72], что ван-дер-ваальсовы силы приводят к уменьшению экранирования и к сдвигу сигналов в более слабое поле. Экспериментальное измерение величины вклада $\delta_{\text{дисп}}$ встречает значительные трудности. Непосредственным методом выделения вклада $\delta_{\text{дисп}}$ является сравнение значений $\delta_{\text{н}}$ для серии близких по строению неполярных соединений в газообразном состоянии и в растворах неполярных изотропных растворителей [82, 83]. Однако в практике ЯМР-спектроскопии работа с газообразными образцами затруднена.

Для расчета величины вклада дисперсионного взаимодействия в магнитное экранирование протонов в растворах были предложены различные модели — модель «непрерывного» диэлектрика, решеточная модель, статистическая модель. Теоретический расчет вклада константы $G_{\text{дисп}}$ в $\delta_{\text{дисп}}$ также затруднен. Автор работы [74] первым указал на то, что причиной «избыточных» химических сдвигов в спектрах систем жидкостей, состоящих из магнитоизотропных неполярных молекул, являются дисперсионные силы. Расчет согласно предложенной в [74] модели приводит к выражению:

$$G_{\text{дисп}} = -\frac{3B\alpha_2 I_2}{2R^6} \quad (12)$$

где B — параметр связи (для атома водорода $B=0,74 \cdot 10^{-18}$ [75]), α_2 и I_2 — поляризуемость и потенциал ионизации возмущающей молекулы растворителя.

Авторы работы [76] использовали для расчетов модель «непрерывного диэлектрика», описанную ранее Линдером [77] и примененную для определения потенциальной энергии при дисперсионном взаимодействии в чистых жидкостях. Исходя из результатов экспериментального определения величины сдвига, обусловленного таким взаимодействием в случае бесконечно разбавленного раствора вещества 1 в растворителе 2, получено выражение:

$$G_{\text{дисп}} = -\frac{3B(2n^2 - 2)h\nu_1\nu_2}{4(2n^2 + 1)a^3(\nu_1 + \nu_2)} \quad (13)$$

где n — коэффициент преломления растворителя, a — радиус молекулы растворенного вещества; $h\nu$ — энергия возбуждения. Подобная же модель применена в работе [73]. Применение модели «непрерывного» диэлектрика позволило авторам работы [76] сделать вывод, что вклад $G_{\text{дисп}}$ может быть охарактеризован следующим выражением:

$$G_{\text{дисп}} = -6 \left[\frac{(n_2^2 - 1)^2}{(2n_2^2 + 1)(n_2^2 + 2)} \right]_{\text{p-p}} \cdot \left[\frac{K_1 B \Delta E_1}{\alpha_1} \right]_{\text{в-во}}$$

где ΔE_1 — энергия образования переходного комплекса, которая может

быть приравнена удвоенному потенциалу ионизации этого комплекса, K_1 — фактор, который определяется местоположением протона и зависит от геометрии молекулы растворенного вещества. Однако экспериментальная проверка полученных из соображений коллективных взаимодействий выражений для $\delta_{\text{дисп}}$, проведенная в работах [73, 74, 76], показала плохое согласие теоретических и измеренных значений $G_{\text{дисп}}$.

Расчеты $G_{\text{дисп}}$, использующие модель «непрерывного» диэлектрика, основаны на определении характеристических частот растворителя и растворенного вещества (ν_1 и ν_2). Эти частоты могут быть вычислены из соотношения $\nu = I/h$, полученного на основании приближения Лондона [78], где I — потенциал ионизации молекул. В работах [77, 79] получена другая формула для вычисления частоты:

$$\nu = -4m_e c^2 \chi_m / \hbar N \alpha \quad (14)$$

где m_e — масса электрона, c — скорость света, N — число Авогадро, α — поляризуемость, χ — молярная восприимчивость молекул. Наконец, авторы работы [80] предложили вычислять характеристические частоты из формулы Лоренц-Лоренца для показателя преломления.

Вычисление $G_{\text{дисп}}$, приведенное в работе [81] для большого количества систем, показало значительное различие данных, для одной и той же системы при использовании разных способов определения ν . Обосновать преимущество какого-либо из применяемых в литературе методов расчета авторам [81] не удалось. В работе [82] высказано предположение, что влияние среды на химический сдвиг обусловлено взаимодействием молекулы растворенного вещества с ближайшими молекулами «решетки» растворителя, т. е. $G_{\text{дисп}} = Z \cdot G_{\text{дисп}}$ (парн.), где Z — число ближайших соединений молекул растворителя в «решетке», а $G_{\text{дисп}}$ (парн.) = $-3B\alpha_2 I_2 / R^6$, по аналогии с работой [74]. Величину Z авторы [82] получали путем деления площади сферы, проходящей через центры молекул в первой координационной сфере $4\pi(r_1 + r_2)^2$, на эффективное поперечное сечение молекул растворителя $(2r_2)^2$. Если принять $R = r_1 + r_2$, то:

$$G_{\text{дисп}} = -\frac{3\pi B\alpha_2 I_2}{(r_1 + r_2)^4 r_2^2} \quad (15)$$

где r_1 и r_2 — радиусы молекул растворенного вещества и растворителя.

Такая модель при тщательном подборе рядов изучаемых соединений дает значения $\delta_{\text{дисп}}$, хорошо согласующиеся с экспериментом; однако результаты получаются менее удовлетворительными, когда такой подход применяется к системам, состоящим из молекул, различных по размерам, форме и химическому составу. Поэтому для получения согласия с экспериментом авторам [86] пришлось вводить в формулу фактор S_6^c , определяемый местоположением резонирующего протона, и дополнительный эмпирический множитель K_6^c , зависящий от температуры и от конфигурации молекул растворителя и растворенного вещества:

$$G_{\text{дисп}} = -K_6^c \frac{3\pi B\alpha_2 I_2}{(r_1 + r_2)^4 r_2^2} S_6^c$$

Другой подход предложен в [83] при рассмотрении влияния среды в газообразных системах. Для расчета вклада $G_{\text{дисп}}$ авторы [83] учитывали только двойные столкновения между молекулами. Определение среднего вклада дисперсионного взаимодействия в химический сдвиг производилось с использованием межмолекулярных потенциалов Леннард-Джонса. Получена формула:

$$G_{\text{дисп}} = -\frac{\pi N B \alpha_2 I_2 H_6(X)}{V_2 r_0^3 X^4} \quad (16)$$

где V_2 — молярный объем растворителя, $H_6(X)$ — функция, табулированная в работе [84]: $X = 2(\epsilon/kT)^{1/2}$; ϵ/kT и r_0 — силовые постоянные в потенциале Леннарда-Джонса; N — число Авогадро.

Метод, используемый авторами [83], является по-существу полуэмпирическим статистическим методом и успешно применялся в случае газов и газовых растворов. Авторы работ [85, 86] применив аналогичный метод к жидкостям получили выражение, не отличающееся от (16). Однако такой подход оказался довольно грубым. Во-первых, значения вычисленных $G_{\text{дисп}}$, даже при введении эмпирических коэффициентов в формулу, имеют скорее качественное, чем количественное согласие с экспериментом. Во-вторых, модель не дает возможности выявить различие между эффектами растворителя для химически неэквивалентных протонов растворенного вещества в более сложных молекулах. В дальнейшем авторы [86] модифицировали теорию парных столкновений в газах применительно к жидкостям. Они показали, что величина поля ван-дер-ваальсового взаимодействия $\langle E^2 \rangle$ периферических протонов молекулы растворенного вещества отличается от $\langle E^2 \rangle$ в центре молекулы и ввели в формулу корректирующий множитель, характеризующий местоположение данного протона в молекуле. Была исследована также возможность введения в выражение для $G_{\text{дисп}}$ члена, описывающего отталкивание, и показано, что его влияние на $G_{\text{дисп}}$ незначительно. Предложенная формула для количественного описания влияния дисперсионного взаимодействия на химический сдвиг включает также эмпирический температурный множитель, описывающий зависимость $G_{\text{дисп}}$ от температуры:

$$G_{\text{дисп}} = -(1,46 \pm 0,0364t) \cdot 1,36 + 10^6 \frac{\alpha_2 I_2 H_6(X)}{V_2 r_0^3 X^4} S_6^g \quad (17)$$

Здесь S_6^g и $H_6(X)/X^4$ табулированы в работе [86]. Физическую природу температурного множителя авторы не объясняют. Экспериментальная проверка уравнения (17) дала неплохие результаты.

Авторы работ [87—90], которые посвящены изучению вкладов в химический сдвиг, обусловленных средой, предложили метод, согласно которому значение химического сдвига выражается в виде линейной комбинации нескольких вкладов, один из которых обусловлен дисперсионным взаимодействием. Этот вклад рассматривается как произведение вкладов растворителя и растворенного вещества. Применение этого метода дало возможность авторам экспериментально определить вклады $G_{\text{дисп}}$ для ряда систем. Авторы сравнили экспериментальные результаты с вычисленными теоретически, причем иногда пользовались формулой, полученной из модели коллективных взаимодействий [76, 77], а в других случаях — формулой, выведенной в работах [85, 86] и вытекающей из статистической теории парных столкновений. Получено хорошее согласие между теоретическим и экспериментальным значением $G_{\text{дисп}}$ в обоих случаях, явившееся неожиданным для самих авторов. По этой причине они не провели анализа обоих методов расчета $G_{\text{дисп}}$.

Необходимо отметить, что расчеты по [76, 77] и [85, 86], отличаясь в деталях, имеют много общего. Прежде всего, они используют обобщенные коллективные параметры, что не позволяет изучать зависимость $\delta_{\text{дисп}}$ от микроскопических параметров самих взаимодействующих молекул. Несмотря на то, что для расчетов $G_{\text{дисп}}$ более успешной оказалась формула (17), вытекающая из теории парных столкновений в газах, она тоже содержит ряд недостатков. Модель неприменима в случае больших молекул, так как в этом случае одноцентровый потенциал Леннарда-Джонса должен быть заменен некоторым многоцентровым силовым полем, что сильно должно снижать точность расчета. Это ограничение присуще всем упомянутым моделям и существенно в случае ароматических растворителей. Кроме того, присутствие в расчетной формуле физических констант, которые являются не всегда доступными, накладывает ограничение на ее применение. Таким образом, полученные для соотношения теоретических расчетов $G_{\text{дисп}}$ пока вряд ли могут быть использованы в повседневной исследовательской практике.

Поляризационный эффект необходимо учитывать в случае, когда

один из компонентов раствора является полярным. Этот вклад согласно [113] обычно мал, и описывается выражением:

$$\delta_{\text{поляр}} = \delta_{\text{дисп}} \frac{2\mu^2}{3\alpha_2 I_2}$$

где μ_2 — постоянный дипольный момент, α_2 — поляризуемость, а I_2 — потенциал ионизации молекулы растворителя. Однако для молекул растворителя малых размеров с большими постоянными дипольными моментами значение вклада $\delta_{\text{поляр}}$ становится сравнимым по величине с $\delta_{\text{дисп}}$ [103]. Приближенный расчет [68] показал, что для протона группы А—Н составляющая экранирования, связанная с внешним электрическим полем, равна $\sigma_E = -AE_z - BE^2$, где А и В константы, а E_z — компонента окружающего молекулу электрического поля E , направленная вдоль связи А—Н. Сдвиг сигнала протона под влиянием электрического поля объясняют тем, что оно, действуя вдоль направления связи, оттягивает избыточный заряд от протона, чем уменьшает электронную плотность на 1s-орбитали водорода и его константу экранирования [91]. Кроме того, наличие электрического поля затрудняет диамагнитную циркуляцию токов внутри атома водорода, что также уменьшает константу экранирования и обуславливает сдвиг сигнала протона в сторону слабого поля [92].

Полярная молекула, помещенная в раствор, поляризует окружающую среду, а ее ядра в свою очередь испытывают действие реактивного поля среды. Исходя из модели Онзагера [14] и принимая за E_z поле реакции, авторы [77] для расчета значения $\delta_{\text{поляр}}$ предложили зависимость:

$$\delta_{\text{поляр}} = -\text{const} \cdot \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n^2} \right) \frac{\mu \cos \varphi}{2} \quad (18)$$

φ — угол между направлениями $\vec{\mu}$ и связи С—Н.

Согласно формуле (18), в случае бинарного раствора растворенное вещество характеризуется коэффициентом преломления n , дипольным моментом μ , поляризуемостью α , а растворитель — лишь значением такого макропроприятия, как диэлектрическая проницаемость ϵ .

Авторы [93] усовершенствовали теорию Бакингема для полярного вклада и предложили несколько иную модель, учитывающую форму молекул растворенного вещества. Они получили модифицированную формулу для поля реакции, переходящую в полученную из модели Онзагера в случае сферической симметрии молекул; однако зависимость, полученная в [93], принципиально ничем не отличается от формулы (18). Автор [94] получил лучшие корреляции по формуле (18), когда рассматривал не химический сдвиг любого протона в молекуле, а внутренний или относительный сдвиг между двумя неэквивалентными протонами молекулы. Такой прием, по мнению автора, позволяет исключить другие эффекты, за исключением эффекта реакционного поля. В работе [95] проверено это утверждение для ряда метилзамещенных нитробензолов в 13 различных растворителях. Результаты показали, что только для ограниченных, подобранных по свойствам рядов растворителей, существуют хорошие корреляции с экспериментальными данными внутренних химических сдвигов, рассчитанных в соответствии с теорией реакционного поля, основанной на модели Онзагера.

В случае, если полярным является растворитель, влияние электростатического поля его диполей на молекулы растворенного вещества сводится практически к тому же реакционному полю, вычисленному Бакингемом [68], линейный эффект которого приводит к изменению полярности связи А—Н. Из формулы (18) видно, что для растворов одного и того же полярного вещества в серии растворителей с разными значениями ϵ следует ожидать зависимости:

$$\Delta\delta_{\text{н}}(\text{A} - \text{H}) \sim \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n^2} \quad (19)$$

Однако в случае ПМР зависимости, выражающие вклад полярного эффекта в химический сдвиг протонов растворенного вещества через макросвойства компонентов раствора, оказались довольно грубыми [68, 96, 97].

Во многих полярных и в некоторых неполярных растворителях величины химических сдвигов значительно отличаются от рассчитанных с помощью формул типа (19). Так, по данным работы [68], корреляциям вида (19) не подчиняются такие растворители, как *n*-гексан, нитрометан, ацетонитрил, ацетальдегид; по [97] — четыреххлористый углерод, ацетон, ацетонитрил и др.; по [98, 99] — диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид и др. С другой стороны, вследствие использования в подобных корреляциях обобщенных свойств компонентов нельзя изучать зависимость изменения химического сдвига $\Delta\delta_n(A-H)$ непосредственно от физических свойств и структуры молекул растворенного вещества и растворителя, а также от различных типов самого межмолекулярного взаимодействия. Это привело к попыткам найти корреляции между значениями $\Delta\delta_n(A-H)$ и другими свойствами компонентов, такими как константа полярности растворителей [96], дипольный момент молекул растворенного вещества μ_b [98—100], отношением дипольного момента к молярному объему μ_b/V [69] и др.

В работе [101] проблема оценки влияния дисперсионного и поляризационного полевых взаимодействий на химический сдвиг протонов взаимодействующих молекул рассмотрена с использованием иного подхода. Авторы [101] получили физически более обоснованные зависимости, исходя из предположения о пропорциональности химического сдвига, обусловленного полевым взаимодействием, соответствующим энергиям парного взаимодействия молекул растворенного вещества и растворителя $\Delta\delta_{\text{полев}} \sim |U_{p,v}|_{\text{пар}}$. Значения $|U_{p,v}|$ оценено в дипольном приближении [8]: $|U_{p,v}|_{\text{пар}} = |E_{p,v}|_{\text{дисп}} + |E_{p,v}|_{\text{поляр}} + |E_{p,v}|_{\text{эл. ст.}}$, принимая для аддитивных составляющих энергии потенциалы Лондона, Дебая и Кеезома соответственно. Тогда для случая разбавленных растворов, когда молекула вещества окружена лишь молекулами растворителя и отсутствует локальное взаимодействие с перекрыванием электронных облаков молекул, согласно [8], имеем:

$$\Delta(\delta_{\text{дисп}} + \delta_{\text{поляр}}) \approx |U_{p,v}|_{\text{пар}} = \frac{1}{\bar{R}_{p,v}^6} \left\{ \frac{3}{2} \frac{I_p I_v}{I_p + I_v} \alpha_p \alpha_v + \mu_p^2 \alpha_v + \mu_v^2 \alpha_p + \frac{2}{3} \frac{\mu_p^2 \mu_v^2}{kT} \right\} \quad (20)$$

Формула (20) имеет ряд преимуществ по сравнению с ранее применявшимися. Она в явном виде дает связь между величиной химического сдвига, обусловленного полевым взаимодействием, и микросвойствами взаимодействующих молекул. В зависимость (20) входит один из важнейших параметров ММВ — расстояние между взаимодействующими молекулами, которого нет в формулах, полученных из онзагеровских представлений. Кроме того, из формулы (20) вытекает и методологический прием исследования зависимостей между $\Delta\delta_n$ и свойствами молекул — путем строгого подбора рядов соединений, объединенных по некоторым характеристикам. Так, из уравнения (20) следует, что для растворов одного и того же неполярного вещества ($\mu_b=0$) в серии неполярных растворителей ($\mu_p=0$) с близкими значениями I_p (т. е. при наличии только дисперсионного взаимодействия между молекулами компонентов), справедливо соотношение:

$$\Delta(\delta_n)_{\text{дисп}} \sim \alpha_p / \bar{R}_{p,v}^6 \quad (21)$$

Подобного рода зависимости подчиняются и химические сдвиги растворов одного и того же полярного вещества в серии неполярных растворителей с близкими I_p , а также растворов в одном и том же неполярном растворителе серии полярных веществ, для которых $\mu_b = \text{const}$, но существенно различают значения α_b . Для растворов одного и того же неполярного или полярного вещества в серии полярных рас-

творителей с близкими значениями I_p , α_p и \bar{R}_p (что действительно имеет место в ряду изопериодических растворителей с близкой формой молекул) наблюдается корреляция вида [101, 102]:

$$\Delta\delta_H(A-H) \sim \mu_p^2 / \bar{R}_{p,v}^6 \quad (22)$$

или, при более строгом подборе рядов растворителей в отношении величины молярных объемов и формы молекул, соотношение:

$$\Delta\delta_H(A-H) \sim \mu_p^2 \quad (23)$$

Проверка этих зависимостей осуществлена в работе [102] на большом экспериментальном материале, полученном различными авторами.

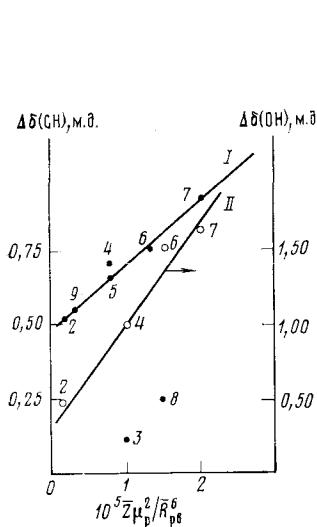


Рис. 7

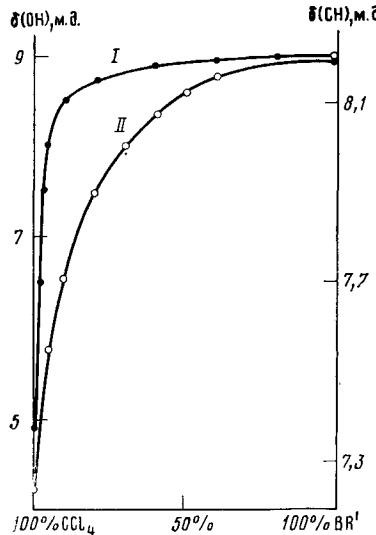


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость $\Delta\delta_H = (\delta_H)_{BR'} - (\delta_H)_{CCl_4+BR'}$ от $\bar{Z}\mu_p^2 / \bar{R}_{p,v}^6$ $\delta(H)$ хлороформа (I) и $\delta(OH)$ фенола (II); BR' : 1 — CCl_4 , 2 — $(C_2H_5)_2O$, 3 — $\mu-C_6H_5Cl$, 4 — $(CD_3)_2CO$, 5 — $CH_3COC_2H_5$, 6 — $HCON(CH_3)_2$, 7 — $(CD_3)_2SO$, 8 — CH_3NO_2 , 9 — $CH_3COOC_2H_5$ [102].

Рис. 8. Зависимость значений δ_H полосы $\delta(OH)$ для фенола (I) и $\delta(CH)$ для хлороформа (II) от соотношения концентраций CCl_4 и BR' ; BR' : (I) и $HCON(CH_3)_2$ (II) [102].

В [102] приведены многочисленные данные для $\delta_H(A-H)$, но лишь при $A=C$ (кольцевые протоны, протоны групп CH_3 и др.) результаты со-поставления расчетов с экспериментом для самых разнообразных серий бинарных растворов как ароматических, так и алифатических соединений подтверждают справедливость уравнений (21) — (23). Подчинение зависимостям (20) значений $\delta_{дис}$ и $\delta_{полир}$ показывает, что $\delta_H(C-H)$ определяется взаимодействием молекул растворенного вещества и растворителя не локального характера, а усредненным по всем возможным ориентациям взаимодействующих молекул. При этом дезэкранирование протона может быть вызвано как оттягиванием протона электрическим полем, так и смещением под действием этого поля электронов σ -связи $C-H$ к атому углерода [83]. Известную роль может играть и изменение заряда на атоме углерода [104] вследствие перераспределения при полевом взаимодействии электронной плотности в остальной (кроме $C-H$ -группы) части молекул.

Полевым, объемного характера взаимодействием с окружающими молекулами можно объяснить и изменение спектров комплексов в растворе [102]. Как видно из рис. 7 [102], изменение химического сдвига сигнала мостикового протона в спектрах комплексов фенола и хлороформа с молекулой протоноакцептора BR' , обусловленное взаимодействием

вием со средой, линейно зависит (кроме случая весьма слабых протоноакцепторов) от величины $\bar{Z}_p \mu_p^2 / \bar{R}^6_{p,p}$. Эта зависимость позволяет объяснить и характер изменения химических сдвигов при варьировании соотношения концентраций протоноакцепторного растворителя BR' и неполярного растворителя в тройных системах (рис. 8) [102].

Таким образом, для оценки влияния растворителей на величину и направление химического сдвига сигнала протона в случае отсутствия комплексообразования в растворе могут быть использованы потенциалы Лондона, Дебая и Кеезома для полевого парного взаимодействия молекул компонентов.

IV. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

1. Оценка методов учета влияния среды на электронные спектры молекул

Изучение влияния растворителей на основные характеристики (v_{\max} и силу осциллятора f) электронных спектров молекул посвящено большое число работ [105—109]. Для количественной оценки v_{\max} широко применяются универсальные зависимости от обобщенных свойств растворителя n и ϵ [2, 108].

В работе [110] введено понятие о так называемом «общем красном смещении», определяемом взаимодействием со средой дипольного момента перехода молекулы. Смещение Δv выражается формулой

$$\Delta v = -cf \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (24)$$

где f — сила осциллятора полосы, c — константа, n — показатель преломления растворителя.

Авторы работы [111], основываясь на принципе Франка — Кондона, предложили общую схему влияния растворителя на электронные спектры поглощения, качественно учитывающую основные виды ММВ. Согласно этим представлениям, смещение полосы поглощения исследуемого вещества в растворе относительно спектра его паров обусловлено разницей в энергии взаимодействия со своим окружением рассматриваемой молекулы в основном и возбужденном электронном состояниях. При этом значения энергий стабилизации для различных электронных уровней должны определяться в каждом конкретном случае, исходя из рассмотрения характера взаимодействия изучаемой молекулы с молекулами растворителя.

В [112] предпринята попытка рассчитать энергию стабилизации электронных уровней молекул в растворе, предположив наличие ММВ только дипольного характера. При этом значения энергий стабилизации различных уровней определялись из рассмотрения основных характеристик взаимодействующих молекул и учета изменения некоторых из них в результате поглощения молекулой кванта света. Смещение спектров рассмотрено в целом как результат усредненного статистического воздействия совокупности ближайших молекул среды на молекулу растворенного вещества, причем для получения количественных соотношений использовалась модель Онзагера.

В работе [113] теоретически рассмотрен вопрос о влиянии растворителя на спектры флуоресценции. Показано, что в самом общем случае сдвиг полос поглощения и испускания какой-либо молекулы при фазовом переходе должен быть различным. Объясняется это тем, что, во-первых, конфигурация молекул растворителя вокруг молекулы растворенного вещества, находящейся в основном состоянии, отлична от таковой для случая возбужденного состояния, и, во-вторых, в соответствии с принципом Франка — Кондона, эта конфигурация в процессе электронного перехода не изменяется.

Теоретический анализ влияния диполь-дипольного взаимодействия на частоты полос в электронных спектрах растворов дан в [114]. С помощью простой электростатической модели получены зависимости, свя-

зывающие смещение частот в спектрах поглощения и испускания с n и ϵ растворителя. Автор работы [115] разработал теорию влияния вандерваальсового взаимодействия на электронные спектры молекул, исходя из полуклассических и из квантовомеханических представлений; оба подхода приводят к качественно согласующимся результатам.

Значительное развитие получает использование ЭВМ для анализа результатов экспериментов [113—119]. При анализе экспериментальных данных по сдвигу полос в электронных спектрах интересные результаты дает использование введенных Косовером [119] величин Z , являющихся эмпирической характеристикой полярности среды или, по мнению автора [119], микроскопической мерой типа и силы взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя. Пользуясь величинами Z , Косовер разработал методы определения энергии Н-связи и дипольного момента в возбужденном состоянии по данным о спектрах поглощения.

Бахшиев в монографии [2] систематически изложил современное состояние спектроскопических исследований межмолекулярных взаимодействий. Он показал [120], что в конденсированной среде под влиянием ММВ изменяются в общем случае не только все физико-химические свойства исследуемой молекулы, но и напряженность поля световой волны, действующей на молекулу и обуславливающей соответствующие переходы между энергетическими уровнями. Полученное общее выражение, которое описывает изменение интегральной интенсивности исследуемой полосы при переходе молекулы из газа в конденсированную среду и содержит корректирующий множитель $\bar{\theta}_\uparrow$, учитывающий совокупность факторов, связанных с изменением напряженности поля световой волны в конденсированной среде по сравнению с полем в вакууме.

Первая попытка определить вид множителя $\bar{\theta}_\uparrow$ на основе модели Лоренца была предпринята в работе [121]. Полученное выражение, относящееся к разбавленным растворам, имеет вид:

$$\bar{\theta}_\uparrow = 9n/(n^2 + 2)^2 \quad (25)$$

На основе модельных представлений Онзагера автор работы [131] получил выражение для множителя $\bar{\theta}_\uparrow$ в виде:

$$\bar{\theta}_\uparrow = n \left(\frac{2n^2 - 1}{3n^2} \right)^2 \quad (26)$$

В работе [123] предложена формула:

$$\bar{\theta}_\uparrow = \frac{(2n^2 + 1)^2}{9n^3} \left(1 - \frac{\bar{\alpha}}{a} \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 2} \right)^2 \quad (27)$$

где $\bar{\alpha}$ — среднее значение действительной части комплексной поляризуемости исследуемой молекулы, a — онзагеровский радиус.

В работах Бахшиева разработана количественная теория сдвига электронных полос под действием универсальных ММВ и наиболее полно учтены различные виды ММВ. По Бахшиеву вклад универсальных ММВ выражается формулой $\Delta v^0 = C_1 F(\epsilon, n)$, где C_1 характеризует свойства молекулы растворенного вещества, а функция универсального взаимодействия $F(\epsilon, n)$ характеризует главным образом свойства растворителя. Функция

$$F(\epsilon, n) = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} + P \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = A + PB \quad (28)$$

определяется диэлектрической проницаемостью ϵ и показателем преломления растворителя (n_D — для видимой области спектра и n — для спектральной области вблизи исследуемой полосы). Параметр P зависит в первую очередь от изменения поляризуемости молекулы растворенного вещества при электронном возбуждении.

Этот метод использован в работах [124, 125] для разделения вкладов Δv^0 универсальных ММВ и Δv , обусловленных образованием МВС

($n \rightarrow \pi^*$ -полосы поглощения некоторых алифатических кетонов). В работе [126] показано, что, хотя использование модели Онзагера как при квантовомеханическом, так и при классическом рассмотрении и позволяет предложить менее сложные и более доступные для экспериментальной проверки зависимости [2, 108], все же имеет некоторые ограничения. Помимо хорошо известных приближений, принятых в модели Онзагера, в универсальных функциях исключен эффект Штарка и недостаточно строго оценен параметр, характеризующий размер полости. Поэтому универсальные функции $f(\varepsilon)$, $f(n)$ и $f(\varepsilon, n)$ вследствие использования обобщенных свойств растворителя зависят и от ряда особенностей как структуры раствора, так и различных типов ММВ.

В связи с этим в [126] рассмотрено влияние растворителей на $\nu_{\text{об}}$ полос поглощения, исходя из модели парного взаимодействия молекул. Выведена зависимость, в которой в явном виде учитывается роль одного из важнейших факторов ММВ — расстояния между молекулами растворителя и исследуемого вещества:

$$\Delta\nu = \nu_p - \nu_{\text{пар}} = \frac{\bar{Z}\bar{\Phi}}{\bar{R}_{p,v}^6} \left\{ \frac{3}{2} \left(\frac{I_v^{\text{ФК}} \alpha_v^{\text{ФК}}}{I_p^{\text{ОСН}} + I_v^{\text{ФК}}} - \frac{\alpha_v^{\text{ОСН}} I_v^{\text{ОСН}}}{I_p^{\text{ОСН}} + I_v^{\text{ОСН}}} \right) I_p^{\text{ОСН}} \alpha_p^{\text{ОСН}} + [(\mu_v^{\text{ФК}})^2 - (\mu_v^{\text{ОСН}})^2] \alpha_p^{\text{ОСН}} + [\mu_p^2 (\alpha_v^{\text{ФК}} - \alpha_v^{\text{ОСН}})] + \frac{2}{3kT} [\mu_v^{\text{ОСН}} \mu_v^{\text{ФК}} \cos \beta - (\mu_v^{\text{ОСН}})^2] \mu_p^2 \right\} \quad (29)$$

Здесь $\bar{\Phi}$ — поправка на неаддитивность парных взаимодействий и нестрогость зависимостей для каждого из вкладов в потенциал; индексами «осн» и «фк» обозначены величины, относящиеся к основному и франк-кондоновскому состояниям соответственно; β — угол между векторами $\vec{\mu}^{\text{ОСН}}$ и $\vec{\mu}^{\text{ФК}}$.

Для того же неполярного или полярного вещества в серии неполярных растворителей для одного и того же электронного перехода в [126] получено выражение:

$$\Delta\nu = \bar{Z}\bar{\Phi} \left\{ \left[\left(\frac{A}{I_p^{\text{ОСН}} + I_v^{\text{ФК}}} - \frac{B}{I_p^{\text{ОСН}} + I_v^{\text{ОСН}}} \right) + C \right] \frac{\alpha_p}{\bar{R}_{p,v}^6} \right\} \quad (30)$$

а в серии полярных растворителей — выражение:

$$\Delta\nu = \bar{Z}\bar{\Phi} \left\{ \left[\left(\frac{A}{I_p^{\text{ОСН}} + I_v^{\text{ФК}}} - \frac{B}{I_p^{\text{ОСН}} + I_v^{\text{ОСН}}} \right) - C \right] \frac{\alpha_p}{\bar{R}_{p,v}^6} + D \frac{\mu_p^2}{\bar{R}_{p,v}^6} \right\} \quad (31)$$

где A , B , C и D — постоянные. При условии близости значений $I_p^{\text{ОСН}}$, постоянства $\bar{Z}\bar{\Phi}$ и при отсутствии комплексообразования между молекулами компонентов в случае неполярных растворителей $\Delta\nu \sim \alpha_p / \bar{R}_{p,v}^6$, а при близких значениях $\bar{R}_{p,v}$ и α_p и при заметном различии μ_p полярных растворителей $\Delta\nu \sim \mu_p^2 / \bar{R}_{p,v}^6$ (или даже $\Delta\nu \sim \mu_p^2$).

Многие исследователи пытались установить зависимость интенсивности полос поглощения от влияния растворителей [126—130]. Так, в работе [127] предложена формула, основанная на классической теории дисперсионного взаимодействия, которая устанавливает связь между f_p и $f_{\text{пар}}$, но не учитывает свойств самой молекулы:

$$\frac{f_p}{f_{\text{пар}}} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \quad (32)$$

Подробное рассмотрение вопросов, касающихся изменения поля световой волны в диэлектрике, и проведено на основе модели Онзагера — Беттчера в работе [128], где установлено отношение коэффициентов молярной экстинкции раствора и газообразного состояния. В работе [130] предложена зависимость

$$\frac{f_p}{f_{\text{пар}}} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \frac{E_p}{E_{\text{пар}}} \quad (33)$$

(E — энергия перехода), основанная на модели Онзагера, в которой учитывается не только влияние растворителя, но и свойства исследуемой молекулы.

2. Влияние полевого взаимодействия на характеристики полос поглощения замещенных бензола

Влияние полевого взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества с целью проверки зависимостей (28)–(31) изучено в работах [131, 132]. На рис. 9 [132] показана зависимость значений E_{\max} от $\alpha_p/\bar{R}_{p,v}^6$ для изученных веществ. Как для полосы $\pi^* \leftarrow \pi$ перехода азобензола, так и для полос переноса заряда $\pi^* \leftarrow n$ остальных ароматических соединений в сериях неполярных растворителей наблюдается почти линейное снижение значения E_{\max} с ростом величины $\alpha_p/\bar{R}_{p,v}^6$. На рис. 10 [133] показана зависимость значений E_{\max} от $\mu_p^2/\bar{R}_{p,v}^6$ для изученных веществ в серии полярных растворителей, у которых молекулы содержат одно и то же (или близкое) число атомов элементов одного и того же периода. В этом случае наблюдается линейное снижение E_{\max} с ростом значения $\mu_p^2/\bar{R}_{p,v}^6$.

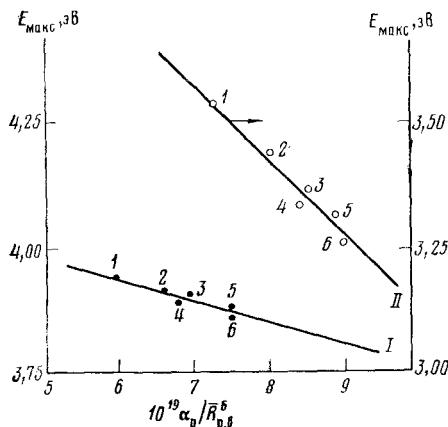


Рис. 9

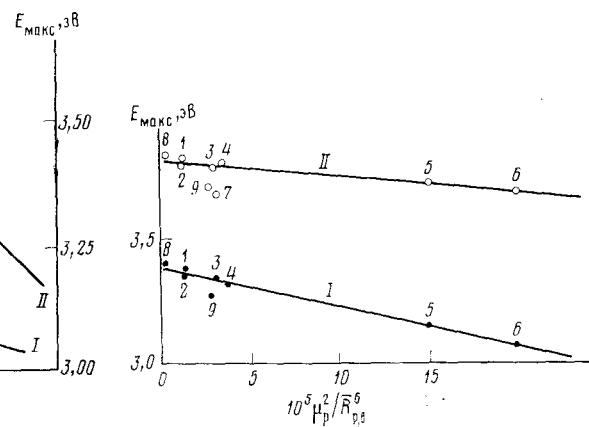


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость от $\alpha_p/\bar{R}_{p,v}^6$ значений E_{\max} полос переходов $\pi^* \leftarrow \pi$ азобензола (I) и $\pi^* \leftarrow n_{N(CH_3)_2}$ *n*-нитродиметиланилина (II). Растворители: 1 — гексан, 2 — циклогексан, 3 — CCl_4 , 4 — *n*-ксилол, 5 — мезитилен, 6 — бензол [132]

Рис. 10. Зависимость от $\mu_p^2/\bar{R}_{p,v}^6$ значений E_{\max} полос переходов $\pi^*_{NO_2} \leftarrow n_{N(CH_3)_2}$ *n*-нитродиметиланилина (I) и $\pi^*_{CHO} \leftarrow n_{N(CH_3)_2}$ *n*-диметиламинобензальдегида (II). Растворители: 1 — $(C_2H_5)_2O$, 2 — $(C_2H_5)_2NH$, 3 — *n*- C_4H_9Cl , 4 — CH_3COOCH_3 , 5 — $HCON(CH_3)_2$, 6 — $(CH_3)_2SO$, 7 — *iso*- C_3H_7OH , 8 — $N(C_2H_5)_3$, 9 — *n*- C_3H_7OH [132]

Таким образом, можно заключить, что взаимодействие молекул растворенного вещества и растворителя носит полевой характер, а именно имеют место дисперсионное, диполь-дипольное и индукционное взаимодействия молекул. Вклад индукционного взаимодействия в неполярных растворителях связан с разницей в дипольных моментах, а в полярных — еще и с разницей в поляризуемости молекул растворенного вещества в франк-кондоновском и в основном состояниях.

В [132] отмечены некоторые закономерности влияния растворителей на силу осциллятора f полос поглощения изученных соединений. Исходя из зависимости $f_p/f_{\text{пар}} = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \frac{E_p}{E_{\text{пар}}}$, предложенной в [130] можно предположить, что для одного и того же электронного перехода в молекулы растворенного вещества в неполярном растворителе $f = \text{const} \frac{(n^2 + 2)}{9n^2} E_{p,\max}$. На рис. 11 наблюдается неплохое подчинение

этой зависимости. На рис. 12 [132] видно, что значение f почти линейно снижается с возрастанием $\alpha_p/\bar{R}_{p,v}^6$ в неполярных растворителях.

3. Межмолекулярное взаимодействие с образованием водородных связей

Исследованию электронных спектров комплексов с Н-связью посвящено большое число работ. Однако характер и степень влияния комплексообразования на электронные спектры (точнее, на значения E_{\max} и f) недостаточно изучены. На основании того факта, что значения ΔE_{\max} (Δv_{\max}) подчиняются универсальным функциям $f(\epsilon)$, $f(\epsilon, n)$ [134, 135], некоторые авторы приходят к заключению о слабом эффекте или даже об отсутствии [2] специфических взаимодействий в электронных спектрах ряда соединений, образующих комплексы с растворителями. Авторы [136—139] полагают, что основной вклад в ΔE_{\max} в случае комплексообразования вносит именно разница в энергии водородной связи в основном и возбужденном состояниях. Более распространена [140, 141] точка зрения, по которой E_{\max} при этом равно сумме двух величин: ван-дер-ваальсового взаимодействия и ΔE_2 образования Н-связи, причем в одних условиях преобладает вклад полевого взаимодействия, в других — водородной связи. Попытки оценить эти вклады с помощью универсальных функций [124, 125] привели к выражениям не только громоздким, но и недостаточно строгим. Учитывая приближения, с которыми связан вывод универсальных функций, основанных на модели Онзагера, а также то, что с молекулами растворителя взаимодействуют комплексы как целое, а не отдельные молекулы изучаемого вещества [64], проведено исследование [133] влияния растворителя на комплексы с водородной связью с точки зрения потенциалов парного взаимодействия молекул [126].

Как для соединений, не содержащих протонодонорных групп, так и для соединений, способных образовывать комплексы с водородной связью, значение E_{\max} снижается в неполярных растворителях линейно с ростом $\alpha_p/\bar{R}_{p,v}^6$, а в полярных — с ростом $\mu_p^2/\bar{R}_{p,v}^6$. Это свидетельствует о преобладании в эффекте растворителей вклада величины ΔE_1 , а не величины ΔE_2 при образовании МВС. В работе [132] предлагаются пути оценки вкладов в ΔE_{\max} отдельно величин ΔE_1 и ΔE_2 .

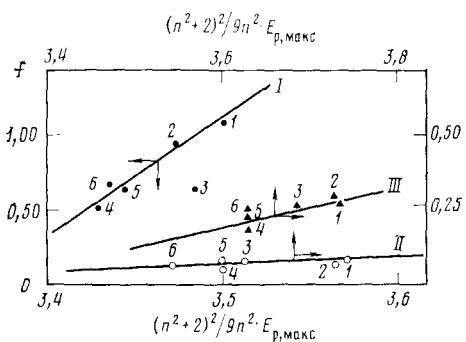


Рис. 11. Зависимость значений f от $(n^2+2)^2/9n^2 E_{\max}$ полос поглощения азобензола (I), o-нитроанизола (II), n-нитроанизола (III). Растворители: 1 — n-гексан, 2 — циклогексан, 3 — CCl_4 , 4 — n-ксилол, 5 — мезитилен, 6 — бензол [132]

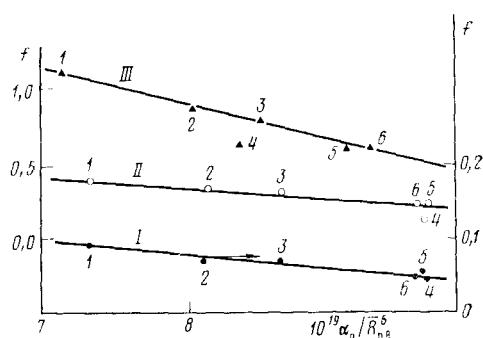


Рис. 12. Зависимость от $\alpha_p/\bar{R}_{p,v}^6$ значения f полос поглощения o-нитроанизола (I), n-нитроанизола (II), n-диметиламинонаптальдегида (III). Растворители: 1 — n-гексан, 2 — циклогексан, 3 — CCl_4 , 4 — n-ксилол, 5 — мезитилен, 6 — бензол [132]

4. Влияние растворителей на электронные спектры молекул, различающихся длиной цепи сопряжения

Оптическое поглощение такого рода соединений изучалось в ряде растворителей [142, 143]. В работе [144] вычислены сдвиги полос поглощения и флуоресценции полярных молекул органических красителей под действием растворителей. В [145] рассматривается зависимость

E_{\max} полос поглощения от $\alpha_p/\bar{R}_{p,v}^6$ и $\mu_p^2/\bar{R}_{p,v}^6$ для соединений, различающихся длиной цепи сопряжения, типа NO_2ZNR_2 , где Z — арил, содержащий разное число π -связей.

Значения E_{\max} длинноволновой полосы с заметной долей переноса заряда типа $\pi_{\text{NO}_2}^* \leftarrow n_{\text{NR}_2}$ для всех изученных соединений, независимо от размера молекул растворенного вещества, полностью подчиняется установленной в [145] зависимости, т. е. линейно уменьшается с возрастанием величины $\alpha_p/\bar{R}_{p,v}^6$. В полярных растворителях также наблюдается уменьшение E_{\max} обеих полос поглощения с увеличением значения $\mu_p^2/\bar{R}_{p,v}^6$. С увеличением числа π -связей в ароматическом цикле значение E_{\max} снижается почти линейно, а наклон прямых несколько возрастает. В случае всех изученных соединений состава NO_2ZNR_2 в полярных растворителях с увеличением размера заместителя Z обнаруживается достаточно строгая линейная зависимость f от $\mu_p^2/\bar{R}_{p,v}^6$.

Таким образом, в сериях неполярных растворителей с близкими потенциалами ионизации разница во влиянии растворителей на ν_{\max} определяется величиной $\alpha_p/\bar{R}_{p,v}^6$, а в полярных с близкими значениями $\bar{R}_{p,v}$ и α_p — величиной $\mu_p^2/\bar{R}_{p,v}^6$.

Показано, что влияние межмолекулярного взаимодействия в растворах на спектральные характеристики молекул можно оценить с помощью потенциала парных взаимодействий Лондона — Дебая — Кеезома для конденсированных сред. Преимуществом метода потенциала парных взаимодействий является то, что в таких зависимостях для энергии взаимодействия в растворах фигурируют в явном виде молекулярные свойства не только исследуемого вещества, но и растворителя (дипольный момент, потенциал ионизации, поляризуемость), а также характеристики молекулярной структуры раствора — \bar{Z} и $\bar{R}_{p,v}$.

Исследуемым зависимостям подчиняются как соединения, не способные к образованию водородных связей и проявляющие только полевое межмолекулярное взаимодействие, так и соединения, образующие водородные связи.

Кроме того, в данном обзоре показано, что возможна приближенная оценка относительных вкладов в энергию межмолекулярного взаимодействия эффектов полевого взаимодействия и комплексообразования за счет водородных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каплан И. Г., Родимова О. Е. Успехи физ. наук, 1978, т. 226, с. 403.
2. Бахшиев Н. Г. В кн.: Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972, с. 263.
3. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 246 с.
4. Осипов О. А., Гарновский А. Д., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971. 416 с.
5. Теренин А. И. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
6. Thompson H. W. Spectrochim. Acta, 1959, v. 14, p. 145.
7. Чулановский В. М. В сб. Молекулярная спектроскопия. Изд-во ЛГУ, 1960, с. 3.
8. Гиришфельдер Дж., Кертис Ч. Ф., Берд Р. Б. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961, с. 560.
9. Thole B. T., van Duijen P. T. Theor. Chim. Acta, 1980, v. 55, p. 307.
10. Hirschfelder J., Meath W. Intermolecular Forces, New York — London — Sydney, Interscience, 1967, p. 3.
11. Козман У. В кн.: Введение в квантовую химию. М.: ИЛ, 1960, с. 384.
12. Kirkwood J. G. J. Chem. Phys., 1936, v. 4, p. 592.
13. Bauer E., Magat M. J. Phys. Radium, 1938, v. 8, p. 319.
14. Onsager L. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 371.
15. Buckingham A. Proc. Roy. Soc., 1960, v. A255, p. 1280.
16. Allerhand A., Schleyer P. R. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 371.
17. Green R. In: Hydrogen Bonding by C—H Groups. London, 1974, p. 163.
18. Lark P. D., Orr B. J., Rhoads G. R. Austral. J. Chem., 1975, v. 28, p. 1417.
19. Pullin A. D. E. Spectrochim. Acta, 1960, v. 16, p. 12.
20. Buckingham A. Pure Appl. Chem., 1970, v. 24, p. 123.
21. Bekarek V., Knaprova M. Coll. Czech. Chem. Commun., 1977, v. 42, p. 1976.
22. Caldow G., Thompson H. Proc. Roy. Soc., 1960, v. A254, p. 1.
23. Буланин М. О., и др. Оптика и спектр., 1976, т. 41, с. 209.

24. Бахшиев Н. Г., Гирин О. П. Там же, 1968, т. 24, с. 691.
25. Bellamy L. J. *Spectrochim. Acta*, 1959, v. 14, p. 192.
26. Bellamy L. J., Williams R. L. *Proc. Roy. Soc.*, 1960, v. A254, p. 119.
27. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
28. Horak M., *Pliva J. Spectrochim. Acta*, 1965, v. 21, p. 911.
29. Horak M., Moravec J., *Pliva J. Ibid.*, 1965, v. 21, p. 919.
30. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.: ГИТТЛ, 1949, т. 2. 440 с.
31. Benson A., Drickamer G. *J. Chem. Phys.*, 1957, v. 27, p. 1164.
32. Wiederkehr R., Drickamer H. *Ibid.*, 1958, v. 28, p. 311.
33. Gould N., Parker D. *Spectrochim. Acta*, 1975, v. 31A, p. 1785.
34. Луцкий А. Е., Дегтерева Л. И. *Ж. физ. химии*, 1979, т. 53, с. 1073.
35. Луцкий А. Е., Клименко В. С., Обухова Е. М. Там же, 1978, т. 52, с. 955.
36. Луцкий А. Е., Клименко В. С., Обухова Е. М. Там же, 1978, т. 52, с. 961.
37. Луцкий А. Е., Дегтерева Л. И., Гордиенко В. Г. *Ж. общ. химии*, 1979, т. 49, с. 1363.
38. Дегтерева Л. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Харьков: ХГУ, 1979.
39. Луцкий А. Е., Гордиенко В. Г. *Ж. физ. химии*, 1977, т. 51, с. 2717.
40. Cole A. R. H., Little L. H., Michell A. J. *Spectrochim. Acta*, v. 21, p. 1169.
41. David J. G., Hallam H. E. *Ibid.*, 1967, v. 23A, p. 593.
42. Луцкий А. Е., Врагова С. Н. *Ж. прикл. спектр.*, 1971, т. 15, с. 713.
43. Rossi I., Brodbece C., Bovanich J., Ngujen-van-Than. *Spectrochim. Acta*, 1975, v. 31A, p. 433.
44. Osawa E., Yoshida Z. *Ibid.*, 1967, v. 23A, p. 2029.
45. Луцкий А. Е., Врагова С. Н. *Ж. физ. химии*, 1975, т. 49, с. 2869.
46. Луцкий А. Е., Дегтерева Л. И., Гордиенко В. Г. Там же, 1979, № 4. Деп. в ВИНТИ № 2770—78 от 15.8.1978.
47. Tanaka S., Tanabe K., Kamada H. *Spectrochim. Acta*, 1967, v. 23A, p. 209.
48. Rao C. N. R., Singh S., Senthilnathan V. R. *Chem. Soc. Rev.*, 1976, v. 5, p. 297.
49. McGreery H. H., Christoffersen R. E., Hall G. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 7191.
50. Joesten M., Schaad L. In: *Hidrogen Bonding*. New York, 1974, p. 201.
51. Watts V., Loemker J., Goldstein J. *J. Mol. Spectr.*, 1965, v. 17, p. 398.
52. Szezepomak C., Folk M. *Spectrochim. Acta*, 1970, v. 26A, p. 883.
53. Senthilnathan V., Konakavel M., Singh S. *Ibid.*, 1974, v. 30A, p. 285.
54. Dyall L. K., Kemp J. E. *Ibid.*, 1966, v. 22, p. 483.
55. Dyall L. K. *Austral. J. Chem.*, 1970, v. 23, p. 947.
56. Kaguya T., Sumida Y., Inoue T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1968, v. 41, p. 767.
57. Detoni S., Hadez D., Iurani M. *Spectrochim. Acta*, 1974, v. 30A, p. 249.
58. Луцкий А. Е., Дегтерева Л. И. *Ж. общ. химии*, 1979, т. 49, с. 1369.
59. Dabrowska U., Urbanski T. *Spectrochim. Acta*, 1965, v. 21, p. 1765.
60. Banerjee S. B., Kastha G. S. *Indian J. Phys.*, 1962, v. 36, p. 163.
61. Dyall L. K., Kemp J. E. *Spectrochim. Acta*, 1966, v. 22, p. 467.
62. Roell M. *Austral. J. Chem.*, 1967, v. 20, p. 1173.
63. Луцкий А. Е., Дегтерева Л. И. *Ж. общ. химии*, 1979, т. 49, с. 1572.
64. Луцкий А. Е. *Ж. физ. химии*, 1973, т. 47, с. 2306.
65. Луцкий А. Е., Врагова С. Е. *Теор. экспер. химия*, 1972, т. 8, с. 230.
66. Arnold J., Packard M. J. *Chem. Phys.*, 1951, v. 19, p. 1608.
67. Эмсли Дж., Флигит Дж., Сатклиф Л. В кн.: *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения*. т. 2, М.: Мир, 1962, с. 164.
68. Buckingham A. *Canad. J. Chem.*, 1960, v. 38, p. 300.
69. Forman M. J. *Nucl. Magn. Resonance*, 1976, v. 5, p. 292.
70. Forman M. J. *Ibid.*, 1977, v. 6, p. 233.
71. Пестунович В. А., Тандура С. Н., Штернберг Б. З., Барышок В. П., Воронков М. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 11, с. 2653.
72. Marshall T., Pople J. *Mol. Phys.*, 1960, v. 3, p. 339.
73. Lumbroso N., Wu T., Dailey B. *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 2469.
74. Boitner-By A. *J. Mol. Spectr.*, 1960, v. 5, p. 52.
75. Marshall T., Pople J. *Mol. Phys.*, 1958, v. 1, p. 199.
76. Howard B., Linder B., Emerson M. *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, p. 485.
77. Linder B. *Ibid.*, 1961, v. 35, p. 371.
78. London F. Z. *Phys. Chem.*, 1930, B. B11, S. 222.
79. Linder B. *J. Chem. Phys.*, 1960, v. 33, p. 668.
80. Bayliss N., Willis-Jonson G. *Spectrochim. Acta*, v. 24A, p. 563.
81. Senthilnathan V., Singh S. *Chem. Phys. Letters*, 1973, v. 21, p. 148.
82. Bernstein H., Raynes N. In: *Report presented at the NMR Symposium. Colorado: Boulder*, 1962, p. 92.
83. Raynes W., Buckingham A., Bernstein H. *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, p. 3481.
84. Buckingham A., Pople J. *Trans. Faraday Soc.*, 1955, v. 51, p. 1173.
85. Rummens F., Bernstein H. *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 43, p. 2971.
86. Rummens F., Raynes W., Bernstein H. *J. Phys. Chem.*, 1968, v. 72, p. 2111.
87. Malinowsky Ed., Weiner P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 4193.
88. Malinowsky Ed. *J. Phys. Chem.*, 1971, v. 75, p. 3160.
89. Malinowsky Ed. *Ibid.*, 1971, v. 75, p. 1207.
90. Malinowsky Ed. *Ibid.*, 1971, v. 75, p. 3971.
91. Shoolery J., Alder B. *J. Chem. Phys.*, 1955, v. 23, p. 805.

92. Полл Дж., Шнейдер Б., Бернштейн Г. В кн.: Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М.: ИЛ, 1962, с. 480, 487.
93. Diehl P., Freeman R. Mol. Phys., 1961, v. 4, p. 39.
94. Laslo P. In: Progress Nuclear magnetic Resonance Spectroscopy, v. 4. Oxford — London — New York: Pergamon Press, 1967, p. 231.
95. Tallon W., Sovitsky G. Org. Magnet. Res., 1973, v. 9, p. 422.
96. Abraham R. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 1062.
97. Brown T., Stark K. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2679.
98. Watts V., Goldstein J. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 228.
99. Watts V., Goldstein J. J. Mol. Specr., 1966, v. 21, p. 260.
100. Bowie J., Ronayne J., Williams D. J. Chem. Soc., B, Phys. Org., 1966, p. 785.
101. Луцкий А. Е., Гордиенко В. Г. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 2717.
102. Гордиенко В. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Харьков, ХГУ, 1978. 16 с.
103. Rummens F. H. Canad. J. Chem., 1976, v. 54, p. 254.
104. Musher J. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 34.
105. Matsuo T. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 1819.
106. Joffe H., Orchin M. In: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. New York: Wiley, 1962, p. 380.
107. Suzuki H. In: Electronic Absorbtion Spectra and Geometry of Organic Molecules. New York: Acad. Press, 1967, p. 420.
108. Mataga N., Kubota T. In: Molecular Interactions and Electronic Spectra. Ed. Marcel Denner. New York, 1970, p. 480.
109. Спектроскопия взаимодействующих молекул. Л.: Изд. ЛГУ, 1970, с. 274.
110. Bayliss N. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 292.
111. Bayliss N., Rae E. J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 1002.
112. Ooshika Y. J. Phys. Soc. Japan, 1954, v. 9, p. 594.
113. Mataga N., Kalfu H., Kolzumi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, v. 28, p. 690.
114. Raudino Z., Zuccarello F., Bueni G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1980, v. 76, p. 490.
115. Liptay W. Z. Naturforsch., 1965, B, 20A, S. 1441.
116. Романенко Е. А., Исканова С. В., Егоров Ю. П. Теор. экспер. химия, 1980, т. 16, с. 308.
117. Bhowmik B. B., Chattopadhyay S. P. Spectrochim. Acta, 1980, v. 36A, p. 543.
118. Irimie M. Studia Univ. Babes-Bolyai Physics, 1979, v. 24, p. 75.
119. Kosower E. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 3253.
120. Бахшиев Н. Г. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук, Л., ЛГУ, 1965.
121. Foigt U. Ann., 1901, B, 6, S. 459.
122. Mecke R. Disc. Faraday Soc., 1950, v. 9, p. 161.
123. Непорент Б. С., Бахшиев Н. Г. Опт. и спектр., 1958, т. 5, с. 634.
124. Мейстер Т. Г. Там же, 1971, т. 30, с. 220.
125. Мейстер Т. Г. Там же, 1971, т. 30, с. 684.
126. Луцкий А. Е., Шепель А. В. Там же, 1976, т. 40, с. 263.
127. Chako N. Q. J. Chem. Phys., 1934, v. 2, p. 644.
128. Schleyer J. Rec. trav. Chim., 1953, v. 72, p. 933.
129. Bayliss N., Willis-Jonson G. Spectrochim. Acta, 1968, v. 24A, p. 551.
130. Abe T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 625.
131. Луцкий А. Е., Бочарова В. В., Креславский М. Р. Ж. общей химии, 1976, т. 45, с. 2276.
132. Бочарова В. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Харьков, ХГУ, 1976.
133. Луцкий А. Е., Бочарова В. В. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2724.
134. Supran P. J. Chem. Soc., A, 1969, p. 3125.
135. Lamotte M., Jonssot-Dubien J. J. Chem. Phys., 1969, v. 66, p. 16.
136. Murrell J. In: The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules. London: Wiley, 1963, p. 360.
137. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. В кн.: Водородная связь, М.: Мир, 1964, с. 408.
138. Jamaguchi G., Kakinoki J., Tsubomura H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, p. 526.
139. Петров И., Сотиров Б. Гласник хем. дружества, 1967, т. 32, с. 389.
140. Utley J. H. P. J. Chem. Soc., 1963, p. 3252.
141. Pearson B. D. Proc. Chem. Soc., 1962, v. 78, p. 350.
142. Czekalla J., Wick G. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1961, B, 65, S. 727.
143. Czekalla J., Liptay W., Meyer K. Ibid., 1963, B, 67, S. 465.
144. Kuhn H., Schweiß A. Chem. Phys. Letters, 1967, v. 1, p. 255.
145. Луцкий А. Е., Бочарова В. В., Каневская З. М. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2731.