

УДК 547.82:541.65:543.42

ХАРАКТЕРИСТИКА УФ СПЕКТРОВ СОЛЕЙ 1-АЛКИЛПИРИДИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. И. Белоцерковец, Е. П. Березин

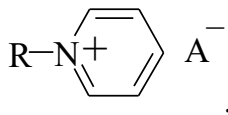
Тверской государственной университет, г. Тверь, Россия
Кафедра физической химии

Представлена характеристика УФ–спектров серии солей 1-метил- и 1-децилпиридиния с различными анионами в водных растворах. Показано влияние природы аниона соли на положение и интенсивность основных полос поглощения в спектрах исследованных соединений.

Ключевые слова: взаимосвязь структуры и свойств веществ, ионные жидкости, соли 1-метилпиридиния, 1-децилпиридиния, водные растворы, УФ-спектры.

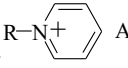
Исследование взаимосвязи между строением и свойствами соединений является одной из основных проблем современной химии. Соли 1-алкилпиридиния известны как ионные жидкости, поверхностно-активные вещества, прекрасные антистатики, бактерициды и достаточно широко используются в народном хозяйстве [1]. Данные соединения привлекательны тем, что они термически устойчивы, хорошо растворимы как в воде, так и во многих органических растворителях, имеют низкие значения давления паров. Наличие в молекуле ароматического гетероцикла дает возможность использовать метод электронной спектроскопии для исследования их строения и химических свойств. Однако, в литературе недостаточно систематизированных сведений о влиянии строения этих соединений на их спектральные характеристики.

Исследовалось влияние строения углеводородного радикала и природы аниона на характеристики электронных спектров четвертичных солей 1-алкилпиридиния в водных растворах. В работе использованы полученные по методике [2] и очищенные перекристаллизацией из подходящего растворителя хлориды, бромиды, иодиды, бисульфаты и пара-толуолсульфонаты 1-алкилпиридиния общей формулы:



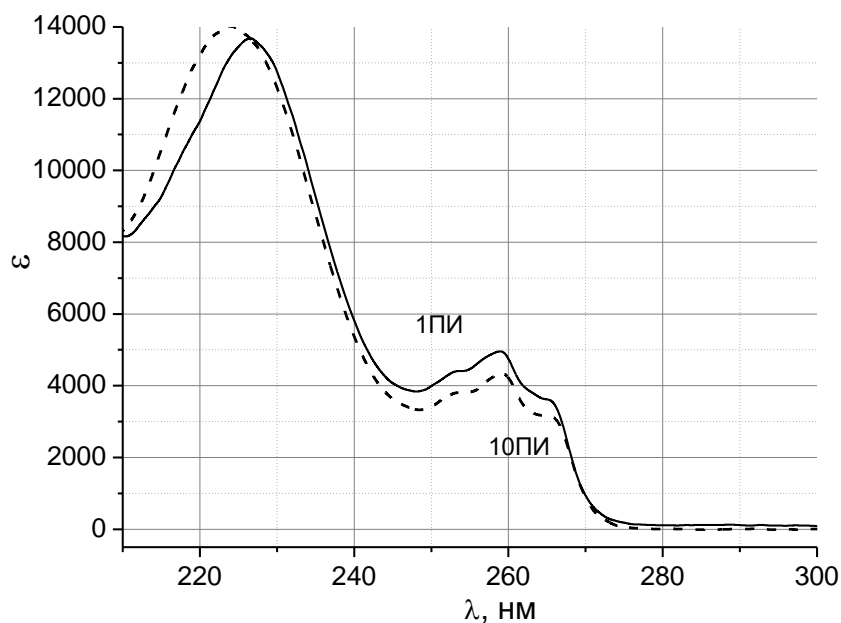
где R: метил-, н-децил-, 1-адамантил-; A⁻: анионы Cl⁻, Br⁻, I⁻, HSO₄⁻, p-CH₃-C₆H₄-SO₃⁻ (пара-толуолсульфонат TsO⁻). Степень чистоты всех исследованных соединений составляла не менее 98–99 %. Характеристика использованных соединений дана в таблице.

Характеристика исследованных соединений

Обозначение	Строение 		М	Т. пл., °С [2]	Электронный спектр, λ нм (ε)
	R-	A ⁻			
10ПХ	C ₁₀ H ₂₁ -	Cl ⁻	255.82	53-55	259 (3900); 215 (4400)
10ПБ	C ₁₀ H ₂₁ -		312.13	42-43	259 (4100); 215 (5500)
10АПБ	C ₁₀ H ₁₅ - (адамантил)		294.23	232-234	260 (3500); 218 (3650)
1ПИ	CH ₃ -		221.14	110-115	259 (4970); 226 (13700)
10ПИ	C ₁₀ H ₂₁ -		347.27	66-69	259 (4440); 224 (14000)
10ПБС	C ₁₀ H ₂₁ -	HSO ₄ ⁻	317.42	105-106	259 (4600); 215 (5100)
10ПТ	C ₁₀ H ₂₁ -	TsO ⁻	391.54	122-128	256 (6450); 222 (15900)

Электронные спектры сняты на спектрофотометре Specord M40 при 20–25 °С в интервале длин волн от 200 до 750 нм для разбавленных водных растворов соединений с концентрацией около 10⁻⁴ моль/л.

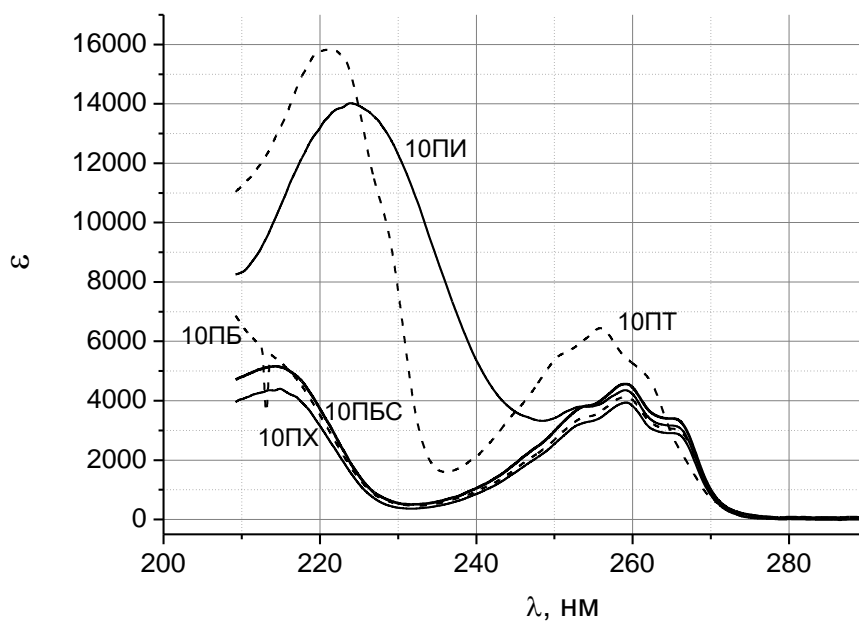
Полученные УФ-спектры всех исследованных соединений пиридиния имеют вид, характерный для ароматических систем. В УФ-области спектра наблюдаются две основные полосы поглощения, соответствующие электронным переходам типа π–π*: 1) Е-полоса в области 210–220 нм и 2) В-полоса (бензойдная) в области 258–259 нм. Интенсивную коротковолновую Е-полосу поглощения ароматических структур относят к разрешенному электронному π–π*-переходу, а слабоинтенсивную длинноволновую В-полосу с тонкой структурой – к запрещенным π–π*-переходам [3].



Р и с . 1. УФ-спектры 1-метил- (1ПИ) и 1-децилпиридиний (10ПИ) иодидов в водных растворах

Оказалось, что удлинение углеводородного радикала в молекуле 1-алкилпиридиниевой соли от C_1H_3 - до $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ - мало влияет на положение и интенсивность Е- и В-полос поглощения в водном растворе (рис. 1).

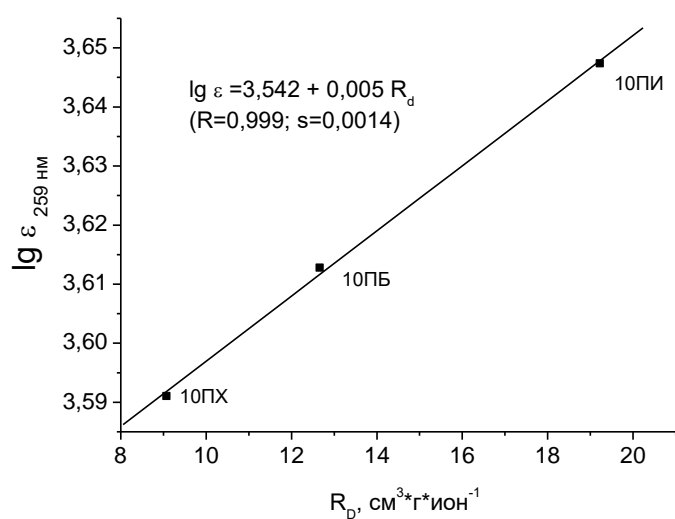
Природа аниона влияет прежде всего на положение Е-полосы в спектрах солей 1-алкилпиридиния. В случае иодид- и п-толуолсульфонат-анионов наблюдается заметный батохромный сдвиг этой полосы с гиперхромным эффектом (рис. 2), что свидетельствует об уменьшении энергии электронного π - π^* -перехода в ароматической структуре пиридиниевого кольца катиона. Небольшой гипсохромный сдвиг В-полосы поглощения с одновременным увеличением интенсивности в спектре п-толуолсульфоната 1-децилпиридиния (10ПТ) обусловлен, вероятнее всего, наложением полос поглощения бензольного кольца аниона и пиридиниевого цикла катиона.



Р и с . 2. УФ спектры солей 1-децилпиридиния с различными анионами

Наблюдаемые эффекты влияния природы аниона на электронные спектры исследованных соединений могут быть связаны с изменением взаимодействия между ионами в водных растворах исследуемых солей.

Взаимодействие между ионами зависит от многих факторов, в том числе от поляризуемости ионов, которая характеризуется величиной ионной рефракции R_D [4]. Действительно, в ряду галогенидов 1-алкилпиридиния логарифм молярной экстинкции линейно возрастает с увеличением значений ионной рефракции аниона (рис. 3). Аналогичная линейная зависимость величины молярной экстинкции от ионной рефракции аниона наблюдается и для полосы поглощения при $\lambda_{\text{макс}} 215$ нм.



Р и с . 3. Зависимость молярной экстинкции ε от ионной рефракции R_D аниона соли 1-децилпиридиния

Такая зависимость свидетельствует об усилении взаимодействия аниона с π -электронами ароматического кольца 1-алкилпиридиниевой соли в ряду анионов: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.

Список литературы

1. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. М.: Изд-во МГУ, 2005. 272 с.
2. Белоцерковец Н.И. // Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства и применение: Межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2001. С. 15–22. Электронный ресурс: URL: <http://chemdep.tversu.ru/wp-content/uploads/2015/Belotserkovets/6.pdf>.
3. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 592 с.
4. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических молекул. Л.: ЛГУ, 1976. 344 с.

CHARACTERISTICS OF UV SPECTRA OF SALTS OF 1-ALKYLPYRIDINIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS

N.I. Belotserkovets, E.P. Berezin

Tver State University
Department of Physical Chemistry

The characteristic UV spectra of a series of salts of 1-methyl- and 1-decylpyridinium with different anions presented. It shows the influence of the nature of the salt anion in the position and intensity of the absorption bands

Keywords: ionic liquids interconnection structure and properties of substances, salt of 1-methylpyridinium, 1-decylpyridinium, aqueous solutions, UV spectra.

Об авторах:

БЕЛОЦЕРКОВЕЦ Нина Ивановна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета. E-mail: n-belotserkovets@mail.ru.

БЕРЕЗИН Ефим Павлович – магистр 2 курса направления «Химия», кафедра физической химии Тверского государственного университета. E-mail: cd6999@rambler.ru