

- 2000. -149. -P. 391—398.
9. Engel von G., Jackle H. // Z. anorg. allg. Chem. -1978. -438. -P. 142—150.
10. Serret A., Cabanas M.V., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2000. -12. -P. 3836—3841.
11. Ferdov S., Rute A. Sa Ferreira, Zhi Lin. // Ibid. -2006. -18. -P. 5958—5964.

Донецкий национальный университет

Поступила 15.04.2010

УДК 544.77.022.532 + 544.164.032.732

С.Т. Гога, Д.Ю. Филатов, Л.В. Кутузова, Н.О. Мчедлов-Петросян

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЬВАТОХРОМНЫХ ПИРИДИНИЙ *N*-ФЕНОЛЯТОВ С ПЕРХЛОРАТАМИ *N*-АЛКИЛПИРИДИНИЯ И РОДСТВЕННЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Исследовано влияние перхлоратов *N*-цетилпиридиния, *N*-бутилпиридиния, цетилтриметиламмония и тетра-(*n*-бутил)аммония, а также бромида цетилтриметиламмония на электронные спектры поглощения серии сольва-тохромных производных 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-фенолята в органических растворителях. В ацетоне электролиты в изученном диапазоне концентраций находятся главным образом в виде свободных ионов и в малой степени — в виде ионных пар, оказывая незначительное влияние на спектры поглощения бетаиновых красителей. Исключение составляют пиридиниевые соли, взаимодействие которых с красителем, не содержащим заместителей в *орто*-положении к фенолятной группе, приводит к заметным изменениям в спектрах. В хлороформе, хлорбензоле и бензоле характер изменения спектров красителей позволяет предположить, что исследованные соли образуют обращенные мицеллы и более крупные агрегаты. Данные по динамическому рассеянию света и электронной микроскопии указывают на образование агрегатов размерами до нескольких десятков нанометров, без явных признаков анизотричности.

ВВЕДЕНИЕ. Чрезвычайно высокая чувствительность полосы переноса заряда в спектрах поглощения пиридиний *N*-фенолятов (красителей Райхардта) к природе микроокружения делает эти соединения незаменимыми сольва-тохромными пробами при исследовании как истинных растворов, так и ультрамикрорегетерогенных систем, таких как микроэмульсии, мицеллярные растворы ПАВ и т.п. [1, 2]. Длинноволновая полоса поглощения красителей Райхардта изменяется также при взаимодействии их с ионами металлов [3] и с другими электроноакцепторными частицами [1, 4], и даже при введении в раствор высоких концентраций индифферентных солей [1].

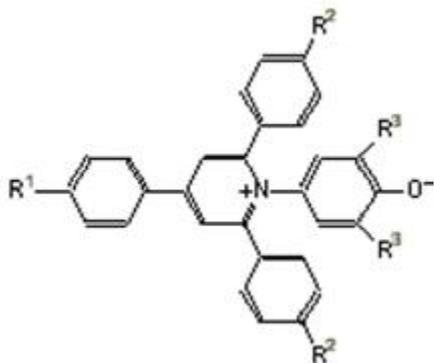
Поэтому, с учетом многообразия форм существования электролитов в зависимости от полярности среды [5, 6], целесообразно изучить характер изменения спектров этих сольва-тохромных индикаторов в растворах перхлоратов некоторых органических катионов в различных органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Нами были исследованы спектры поглоще-

ния семи красителей Райхардта в растворах перхлоратов *N*-бутилпиридиния (БПП), *N*-цетилпиридиния (ЦПП), тетра-*n*-бутиламмония (ТБАП) и цетилтриметиламмония (ЦТАП), а также бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) в растворителях с различной относительной диэлектрической проницаемостью (ϵ , при 25 °С): ацетоне (20.56), хлорбензоле (5.62), хлороформе (4.72) и бензоле (2.25). Такой набор растворителей позволяет получить растворы, содержащие свободные ионы, ионные пары, агрегаты ионных пар и (возможно) обращенные мицеллы и другие наноразмерные частицы.

Использование целого набора производных 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-фенолята (I—VII) вместо одного стандартного соединения II имело своей целью избежать влияния особенностей последнего на конечные выводы (см. схему).

Растворители очищали по стандартным методикам. Перхлораты алкилпиридиниевых и алкиламмониевых солей получали из хлоридов или бромидов квалификации ч., а также из препаратов фирмы Aldrich (99 %) обменными реакциями с хлорной кислотой, многократно промывали во-



I: $R^1=R^2=R^3=H$; II: $R^1=R^2=H$, $R^3=C_6H_5$; III: $R^1=R^2=C(CH_3)_3$, $R^3=4-C(CH_3)_3-C_6H_4$; IV: $R^1=R^2=H$, $R^3=C(CH_3)_3$; V: $R^1=COO^-Na^+$, $R^2=H$, $R^3=C_6H_5$; VI: $R^1=R^2=CF_3$, $R^3=4-CF_3-C_6H_4$; VII: $R^1=R^2=H$, $R^3=Cl$.

дой, контролируя нейтральность, а затем несколько раз перекристаллизовывали из ацетона.

БПП синтезировали из пиридина и *n*-бутилбромидом и далее аналогичным путем превращали в перхлорат. При исследовании систем на основе БПП мы ограничились небольшим числом опытов вследствие сильной гигроскопичности этой соли. Красители были синтезированы и предоставлены нам профессором Х. Райхардтом (Марбург, Германия). После серии предварительных спектральных исследований было измерено более 170 электронных спектров поглощения в оптимальных условиях, при концентрации красителей в области $(8.2\text{--}27)\cdot 10^{-5}$ М в кварцевых кюветках длиной 1.0 см, на приборах СФ-26, СФ-46 и Hitachi U 3210. В нашей статье представлены наиболее типичные данные. Измерения электропроводности растворов проводили в ячейках из молибденового стекла с платинированными платиновыми электродами при помощи прибора LCR Meter GW Instek LCR-817 на частоте 1 кГц. Градуировку осуществляли по растворам KCl ($1\cdot 10^{-4}$ —0.01 М). Изображения высушенных образцов получали методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе Selmi ПЭМ-125К. Данные динамического рассеяния света получены при помощи прибора Zeta Sizer Nano ZS, Malvern Instrument.

В ацетоне растворимость перхлоратов достаточно высока; например, для ЦТАП и ЦПП при 25 °С она составляет в молярной шкале концентраций 0.180 [7] и 0.345 [8] соответственно. В этом растворителе исследованные электролиты в разбавленных растворах находятся главным образом

в виде свободных ионов и лишь отчасти в виде ионных пар. Наиболее сильное взаимодействие наблюдается в случае пиридиниевых солей (ЦПП и БПП) и красителя I, не содержащего *орто*-заместителей в фенолятном кольце (рис. 1). В присутствии ЦТАП и ЦТАБ спектры этого красителя также несколько изменяются.

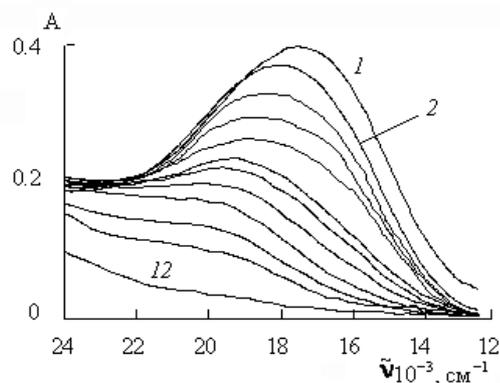


Рис. 1. Спектры соединения I в ацетоне с концентрацией $2.64\cdot 10^{-4}$ М: 1 — без добавок; 2–12 — с добавками ЦПП с концентрациями в интервале от $5\cdot 10^{-8}$ до 0.1 М.

Кондуктометрические измерения в ацетоне подтверждают взаимодействие соединения I с ЦПП. Судя по значению константы диссоциации ЦПП в ацетоне — $3.5\cdot 10^{-3}$ М, найденному нами кондуктометрическим методом, электролит при концентрации $(0.842\text{--}1.16)\cdot 10^{-4}$ М диссоциирован практически полностью.

При 25 °С значение предельной молярной электропроводности ЦПП в ацетоне (Λ_0) составляет $192 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ [8], а предельная подвижность иона перхлората — $115.5 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ [9]. Таким образом, на долю иона *N*-цетилпиридиния приходится 40 % значения Λ_0 . Добавление десятикратного избытка красителя I снижает молярную электрическую проводимость практически вдвое. Такой результат не может быть объяснен одним только укрупнением катиона ЦП⁺ за счет ассоциации его с красителем. Очевидно, что часть ионов ClO_4^- также ассоциирует с образующимся новым катионом, не внося вклада в проводимость. Таким образом, результаты кондуктометрических измерений согласуются со спектральными данными. Существенно, что добавки соединения I практически не изменяют электропроводности растворов ТБАП.

В ацетоне спектр красителя IV не претерпевает практически никаких изменений при добав-

лении от $2.8 \cdot 10^{-5}$ до $2.5 \cdot 10^{-4}$ М ЦПП. В том же растворителе спектр соединения II почти не изменяется при введении от $3.2 \cdot 10^{-5}$ до $9.0 \cdot 10^{-4}$ М ЦПП и ЦТАБ (несколько заметнее изменения в случае БПП и ЦТАБ). Но при переходе от ацетона к смесям с бензолом, содержащим 50 и 80 % бензола, а затем к чистому бензолу изменения спектров этого красителя, происходящие при введении ЦПП, усиливаются.

В хлороформе спектры были измерены в связи с тем, что в этом растворителе ЦТАБ образует обращенные мицеллы, солюбилизирующие воду [10]. Полученные нами данные указывают на большую вероятность образования аналогичных агрегатов ЦПП и БПП. По нашим данным, спектры соединений II—IV в CHCl_3 при добавлении 0.001—0.005 М ЦТАБ, ЦПП и БПП изменяются существенно (рис. 2); снижается интенсивность полос переноса заряда, причем в случае ЦПП нес-

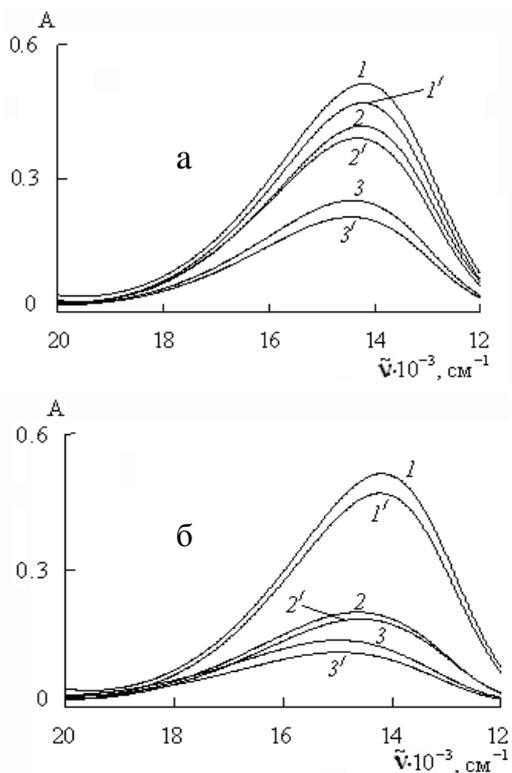


Рис. 2. Спектры соединения II в хлороформе с концентрацией $8.2 \cdot 10^{-3}$ М: а — 1 и 1' — без добавок ЦТАБ; 1'-3' — с добавками воды 0.01 М; 2 и 2', 3 и 3' — с добавками ЦТАБ $9.80 \cdot 10^{-4}$ и $4.90 \cdot 10^{-3}$ М соответственно; б — 1 и 1' — без добавок БПП; 1'-3' — с добавками воды 0.01 М; 2 и 2', 3 и 3' — с добавками БПП $1.84 \cdot 10^{-3}$ и $4.61 \cdot 10^{-3}$ М соответственно.

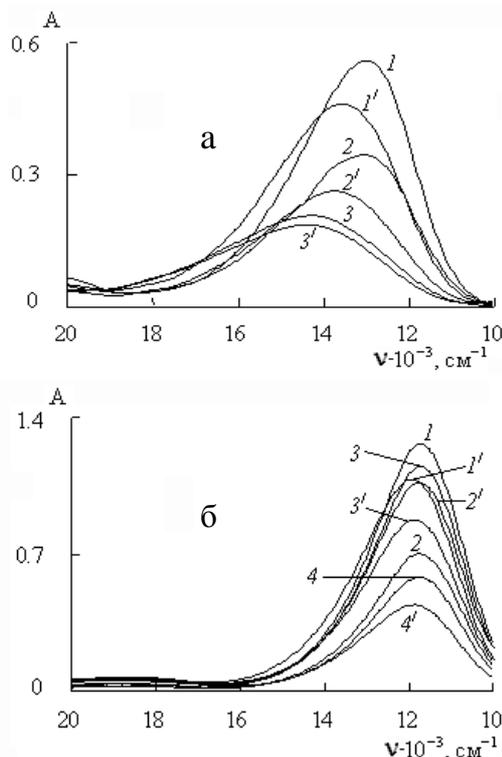


Рис. 3. а — Спектры соединения II в хлорбензоле с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М: 1 и 1' — без добавок ЦПП; 1'-3' — с добавками воды 0.01 М; 2 и 2', 3 и 3' — с добавками ЦПП $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ М соответственно; б — спектры соединения IV в бензоле с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М: 1 и 1' — без добавок ЦПП; 1'-4' — с добавками воды 0.01 М; 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4' — с добавками ЦПП $2.5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$ и $1.25 \cdot 10^{-4}$ М соответственно.

колько заметнее, чем для ЦТАБ, а в случае БПП — еще сильнее. Добавки воды сравнительно мало изменяют спектры. Так как в хлороформе возможно присутствие кислых примесей генетического происхождения, контрольные опыты проводили с растворителем, обработанным щелочью.

Особый интерес представляют спектры в хлороформе при высоких содержаниях ЦТАБ и воды, когда наличие водных “луж” считается доказанным [10]. Спектры красителей I, III и V претерпевают в такой обращенной микроэмульсии (0.2 М ЦТАБ, 0.4 М H_2O) заметный гипсохромный сдвиг по сравнению со спектрами в чистом хлороформе. Причем смещение, выраженное в волновых числах, изменяется от $\Delta\nu = 2280 \text{ см}^{-1}$ для наиболее гидрофильного (соединение I) до $\Delta\nu = 1000 \text{ см}^{-1}$ для наиболее липофильного (соединение III) из красителей. Это свидетельствует о различной

глубине погружения бетаинов в “лузи воды”.

В хлорбензоле спектры красителей при введении ЦПП (рис. 3) изменяются так же, как и в хлороформе. Это позволяет предположить, что в C_6H_5Cl данный электролит также образует агрегаты наподобие обращенных мицелл.

В бензоле с ЦПП спектральные эффекты усиливаются для всех красителей. Для соединений II—IV, VI интенсивность полосы переноса заряда снижается, причем для соединения II в бензоле нарастает поглощение в области 625 нм, а для соединения VI в этих условиях возникает интенсивная полоса поглощения, при почти полном исчезновении полосы в области 800 нм. Столь выраженный гипсохромный сдвиг (на 220 нм), очевидно, связан с особенностями взаимодействия пяти терминальных групп CF_3 красителя VI с агрегатами ЦПП.

Все опыты проводились при низких концентрациях ЦПП. В бензоле растворимость ЦПП при 25 °С, оцененная методом изотермического на-

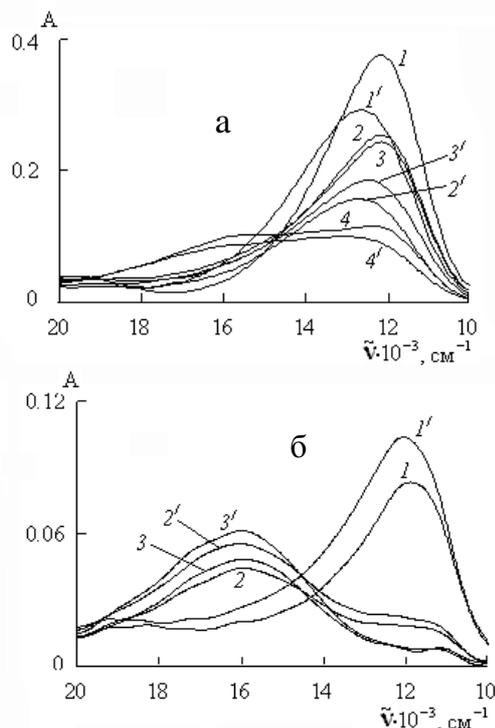


Рис. 4. *а* — Спектры соединения II в бензоле с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М: 1 и 1' — без добавок ЦПП; 1'–4' — с добавками воды 0.01 М; 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4' — с добавками ЦПП $2.5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$ и $1.25 \cdot 10^{-4}$ М соответственно; *б* — спектры соединения VI в бензоле с концентрацией $\sim 10^{-4}$ М: 1 и 1' — без добавок ЦПП; 1'–3' — с добавками воды 0.01 М; 2 и 2', 3 и 3' — с добавками ЦПП $2.5 \cdot 10^{-5}$ и $7.5 \cdot 10^{-5}$ М соответственно.

сыщения, составляла $2.5 \cdot 10^{-4}$ М; в хлорбензоле растворимость ЦПП несколько выше ($2.0 \cdot 10^{-3}$ М), что позволило работать при концентрациях соли до 10^{-3} М. Растворимость ЦТАП и ЦТАБ в бензоле оказалась недостаточной для получения надежной информации. Во всех случаях добавки воды к растворам ЦПП сравнительно мало изменяли спектры.

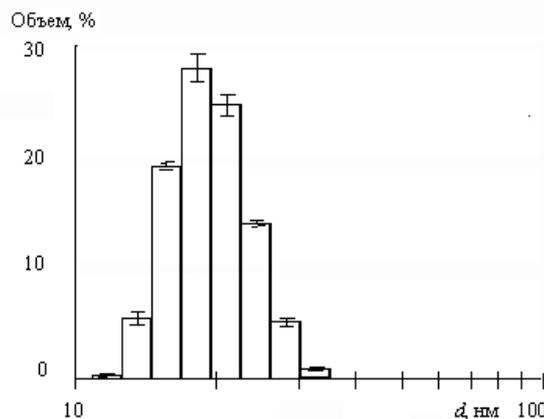


Рис. 5. Распределение объема дисперсной фазы ЦПП в хлорбензоле ($6.7 \cdot 10^{-4}$ М) по размерам частиц по данным динамического рассеяния света.

Как известно, в бензоле для многих электролитов характерно образование не только ионных пар, но и более сложных агрегатов, таких, как димеры и тримеры ионных пар и т.п., вплоть до обращенных мицелл. В этой связи особый интерес представляют сильные изменения спектров бетаинов Райхардта в данном неполярном растворителе в присутствии ЦПП и ЦТАП. В некоторых случаях происходит снижение интенсивности полосы поглощения, а иногда — гипсохромные сдвиги (рис. 4), свидетельствующие о достаточно полярном микроокружении данных индикаторов, которым свойственна отрицательная сольватохромия.

При добавках БПП к раствору соединения II в бензоле изменения спектров гораздо слабее. Вероятно, для данного электролита с короткоцепочечным катионом агрегация не столь явно выражена, как в случае ЦПП. Для выяснения характера агрегации нами были исследованы растворы ЦПП в бензоле ($1.0 \cdot 10^{-4}$ и $5.0 \cdot 10^{-5}$ М) и хлорбензоле ($4.5 \cdot 10^{-4}$, $6.7 \cdot 10^{-4}$, $8.0 \cdot 10^{-4}$ и $1.0 \cdot 10^{-3}$ М) методом динамического рассеяния света. На рис. 5 представлены типичные данные.

В более разбавленных растворах преобладают частицы со средним диаметром 16—18 нм, в

то время как в более концентрированных появляются еще более крупные частицы с диаметром в среднем 38—44 нм. Все системы, безусловно, полидисперсны, что согласуется со значительными размерами частиц; последние, по-видимому, правильнее рассматривать как зародыши частиц твердой фазы соли [6], а не как обычные обращенные мицеллы коллоидных электролитов в неполярных средах. Указанные размеры коллоидных частиц были подтверждены при помощи просвечивающей электронной микроскопии, которая также показала отсутствие явно выраженной анизотричности агрегатов.

Авторы выражают благодарность профессору Х. Райхардту (Марбург, ФРГ) за предоставление препаратов пиридинов *N*-фенолятов, профессору М. Баллауффу (университет г. Байройта, ФРГ) за предоставление возможности измерений динамического рассеяния света, а также кандидату физико-математических наук А.П. Крышталю (Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина) за выполнение электронно-микроскопических исследований.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив перхлоратів *N*-цетилпіридинію, *N*-бутилпіридинію, цетилтриметиламонію та тетра(*n*-бутил)амонію, а також броміду цетилтриметиламонію на електронні спектри поглинання серії сольватохромних похідних 4-(2,4,6-трифенілпіридиній-1)-феноляту в органічних розчинниках. В ацетоні електроліти у вивченому діапазоні концентрацій знаходяться переважно у вигляді вільних йонів та незначною мірою — у вигляді йонних пар, слабо впливаючи на спектри поглинання бетаїнових барвників. Виняток становлять піридинієві солі, взаємодія яких з барвником, що не містить замісників в *орто*-положенні до фенолятної групи, приводить до помітних змін у спектрах. У хлороформі, хлорбензолі та бензолі характер змін спектрів барвників дозволяє припустити, що вивчені солі утворюють обернені міцели та більш великі агрегати. Дані з динамічного світлорозсіювання та електронної мікроскопії вказують на утворення агрегатів розміром до кількох десятків нанометрів, які не мають явних ознак анизотричності.

SUMMARY. This paper is aimed to study the influence of the *N*-cetylpyridinium, *N*-butylpyridinium, cetyltrimethylammonium, and tetra(*n*-butyl)ammonium perchlorates as well as cetyltrimethylammonium bromide on the absorption spectra of a set of solvatochromic derivatives of 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1) phenolate in organic solvents. In acetone, the electrolytes exist within the investigated concentration range mainly as free ions and only to a small extent as ion pairs; in this solvent, the influence of the electrolytes on the absorption spectra of betaine dyes is minor. Only in the case of pyridinium salts and the dye without substituents in *ortho*-position to the phenolate group, the spectra display marked changes. In chloroform, chlorobenzene and benzene the character of changes of the dyes spectra allows to suppose that the salts under study form reversed micelles and larger aggregates. The dynamic light scattering and transmission electron microscopy data indicate the formation of virtually isometric aggregates with size of dozens nanometers.

1. Reichardt C. // Pure Appl. Chem. -2008. -**80**, № 7. -P. 1415—1432.
2. Mchedlov-Petrosyan N.O. // Ibid. -2008. -**80**, № 7. -P. 1459—1510.
3. Hollmann G., Vogtle F. // Chem. Ber. -1984. -**117**. -S. 1355—1363.
4. Nachisako H., Ryu N., Hashimoto H., Murakami R. // Org. Biomol. Chem. -2009. -**7**. -P. 2338—2346.
5. Гордон Дж.Е. Органическая химия растворов электролитов / Пер. с англ. -М.: Мир, 1979.
6. Фялков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. -Л.: Химия, 1990.
7. Goga S.T., Glazkova E.N., Panchenko V.G., Mchedlov-Petrosyan N.O. // Int. Conf. Modern Physical Chemistry for Advanced Materials. -Kharkiv, 2007. Abstr. Book. -P. 212—214.
8. Гога С.Т., Мчедлов-Петросян Н.О., Куреев А.А. и др. // Вестн. Харьков. национ. ун-та. -2003. -№ 596. -Химия, вып. 10 (33). -С. 125—130.
9. Каранетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. -М.: Химия, 1989.
10. El Seoud O.A., Vieira R.C., Chinelatto A.M. // J. Chem. Res. -1984. -**1**, № 3. -P. 80—81.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
Институт проблем криобиологии и криомедицины
НАН Украины, Харьков
Институт полимеров им. Лейбница, Дрезден, Германия

Поступила 12.04.2010