

脂肪胺与硝酸 10, 10'二烷基-9, 9'联二吡啶盐电荷转移光谱的研究^{*}

宋化灿 英柏宁 苏镜娱

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 用分光光度法测定了脂肪胺与硝酸 10, 10'二烷基-9, 9'联二吡啶盐所形成的电荷转移络合物 (CTC) 的吸收光谱, 求得了脂肪胺的电离势 (I_p) 值和这一系列 CTC 的 C 值. 脂肪胺与硝酸 10, 10'二烷基-9, 9'联二吡啶盐形成 CTC 时, I_p 和 CTC 吸收光波数 ($\bar{\nu}$) 呈良好的线性关系.

关键词 脂肪胺, 硝酸 10, 10'二烷基-9, 9'联二吡啶盐, 电荷转移络合物, 电离势

分类号 O 626.42

硝酸 10, 10'二烷基-9, 9'联二吡啶盐有很强的荧光, 在感光材料和重金属离子的分析中有重要的应用价值. 该类化合物具有较强的接受电子能力, 而脂肪胺具有较强的给电子能力. 经研究发现二者可形成 CTC. 因此测定了一系列脂肪胺与硝酸 10, 10'二烷基-9, 9'联二吡啶盐形成的 CTC. 为了表征脂肪胺的给电子能力, 求算它们的电离势 (I_p) 值, 并求出二者形成 CTC 时的 C 值.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二甲胺 (Me_2NH), 二乙胺 (Et_2NH), 三乙胺, 正丙胺 ($n\text{-PrNH}_2$), 异丁胺 ($i\text{-BuNH}_2$), 二异丁胺, 三正丁胺, 三正壬胺 ($n\text{-Ni}_3\text{N}$), 二正癸胺 ($n\text{-De}_2\text{NH}$), 乙醇胺 (EA), 乙二醇胺, 三乙醇胺, 苄胺 (PhNH_2), 环己胺 (CyhNH_2), 哌啶 (Pip) 使用前进行纯化; 硝酸 10, 10'二烷基-9, 9'联二吡啶盐按文献 [1] 制备; 三硝基苯 (TNB) 和四氯苯醌 (CA) 重结晶提纯.

Shimadzu UV-240 分光光度计.

1.2 CTC 最大吸收波长 λ_{max} 的测定

将胺的乙腈溶液 (约 10^{-3} mol/L) 和硝酸 10, 10'二烷基-9, 9'联二吡啶盐乙腈溶液 (约 10^{-5} mol/L) 混合均匀后用 Shimadzu UV-240 分光光度计测定它们的最大光吸收波长. 同时也测定胺-TNB-乙腈和胺-CA-乙腈混合液的最大光吸收波长.

* 国家自然科学基金 (29272088) 资助项目

收稿日期: 1996-11-05 宋化灿, 男, 37 岁, 博士, 讲师

表 1 胺硝酸 10, 10'-二烷基-9, 9'-联二吡啶盐 CTC 的 λ_{max} , $h\nu_{CT}$ 和胺的 I_p 值

R		Me ₂ NH	Et ₂ NH	<i>i</i> -Bu ₂ NH	<i>n</i> -De ₂ NH	Pip	DEA
CH ₃	λ /nm	529. 7	605. 3	606. 9	607. 7	606. 7	596. 9
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 343	2. 050	2. 050	2. 045	2. 042	2. 050
	I_p /eV	8. 303	8. 010	8. 010	8. 005	8. 002	8. 005
C ₂ H ₅	λ /nm	548. 1	617. 3	656. 5		547. 3	670. 0
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 264	2. 0	1. 890		2. 267	1. 852
	I_p /eV	8. 264	8. 0	7. 890		8. 267	7. 852
<i>n</i> -C ₃ H ₇	λ /nm	547. 1	615. 5	648. 7		550. 5	665. 7
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 268	2. 013	1. 913		2. 254	1. 864
	I_p /eV	8. 265	8. 010	8. 000		8. 251	7. 861
<i>n</i> -C ₄ H ₉	λ /nm	538. 8	615. 5	649. 1		548. 7	666. 5
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 303	2. 016	1. 912		2. 262	1. 862
	I_p /eV	8. 297	8. 010	7. 960		8. 256	7. 856
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	λ /nm	541. 9	603. 9	635. 1		546. 1	
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 290	2. 055	1. 954		2. 272	
	I_p /eV	8. 245	8. 010	7. 909		8. 227	
<i>i</i> -CC ₅ H ₁₁	λ /nm	540. 9	615. 1	646. 3		547. 3	
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 294	2. 018	1. 920		2. 267	
	I_p /eV	8. 286	8. 010	7. 912		8. 259	
CH ₂ CH=CH ₂	λ /nm	546. 5	659. 7	664. 1	638. 7		
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 271	1. 881	1. 869	1. 943		
	I_p /eV	8. 400	8. 010	7. 998	8. 072		
CH ₂ CH= C(CH ₃) ₂	λ /nm	539. 9	619. 3	651. 5	596. 7	520. 9	653. 9
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 299	2. 004	1. 905	2. 080	2. 382	1. 898
	I_p /eV	8. 035	8. 010	7. 911	8. 086	8. 388	7. 904
CH ₂ -C ₆ H ₅	λ /nm	541. 9	605. 9	605. 5	606. 3	606. 7	603. 9
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 290	2. 048	2. 050	2. 047	2. 045	2. 055
	I_p /eV	8. 252	8. 010	8. 012	8. 009	8. 007	8. 017
	\bar{I}_p /eV	8. 291	8. 010	7. 950	8. 043	8. 208	7. 916

R		<i>n</i> -PrNH	<i>i</i> -BuNH	phNH	CyhaNH	E A
CH ₃	λ /nm	596. 9	595. 5	595. 3	601. 9	597. 3
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 079	2. 084	2. 085	2. 062	2. 078
	I_p /eV	8. 039	8. 044	8. 045	8. 022	8. 038
C ₂ H ₅	λ /nm	592. 9	599. 7	595. 6	592. 4	
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 093	2. 069	2. 084	2. 095	
	I_p /eV	8. 093	8. 069	8. 081	8. 095	
<i>n</i> -C ₃ H ₇	λ /nm	599. 3	605. 2		596. 8	
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 071	2. 051		2. 079	
	I_p /eV	8. 068	8. 048		8. 076	
<i>n</i> -C ₄ H ₉	λ /nm	601. 7	596. 5			
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 062	2. 080			
	I_p /eV	7. 987	8. 003	7. 939	8. 015	8. 012
CH ₂ -C ₆ H ₅	λ /nm	612. 9	607. 9	627. 7	604. 5	605. 5
	$h\nu_{CT}$ /eV	2. 025	2. 041	1. 977	2. 053	2. 050
	I_p /eV	7. 987	8. 003	7. 939	8. 015	8. 012
	\bar{I}_p /eV	8. 048	8. 047	8. 023	8. 052	8. 025

\bar{I}_p 为 I_p 的平均值。

2 结果与讨论

2.1 CTC 的吸收光谱

当胺溶液与硝酸 10, 10'-二烷基-9, 9'-联二吡啶盐溶液相混合后, 溶液立即变色, 在

520~ 620 nm 范围产生新的吸收峰. 该范围的吸收峰就是二者形成的 CTC 的吸收峰. CTC 的吸收波长列于表 1, 2

2.2 脂肪胺的电离势 I_p

根据 Milliken^[2]理论, 给体的电离势 (I_p), 受体的电子亲和能 (E_A) 和 CTC 的电荷转移能之间关系式如下:

$$h\nu_{CT} = I_p - E_A - C \quad (1)$$

式中 h 为布朗克常数, ν 为 CTC 的光吸收频率. 对于结构相似的一系列给体与同一受体作用时, C 为一常数. 本工作以胺与硝酸 10, 10'-二烷基-9, 9'-联二吡啶盐在同样条件下一起测定, 故有:

$$h\nu_{CT1} - h\nu_{CT2} = I_{p1} - I_{p2} \quad (2)$$

由于二乙胺的电离势值 ($I_p = 8.010 \text{ eV}$)^[3] 已知, 结合所测得 CTC 的 λ_{max} 值, 可求得上述胺的电离势值 I_p (表 1, 2). 对每种胺取其平均值作为它的电离势值 I_p .

表 2 胺-硝酸 10, 10'-二烷基-9, 9'-联二吡啶盐-乙腈 CTC 的 λ_{max} , $h\nu_{CT}$ 和胺的 I_p 值

	项目	E_tN	$n-Bu_3N$	$n-Ni_3N$	TEA
CH ₃	λ/nm	607.3	607.7	605.3	601.1
	$h\nu_{CT}/eV$	2.043	2.042	2.050	2.045
	I_p/eV	8.017	8.018	8.010	8.015
CH ₂ C ₆ H ₅	λ/nm	606.5	605.7	606.3	601.9
	$h\nu_{CT}/eV$	2.046	2.049	2.047	2.062
	I_p/eV	8.012	8.009	8.011	8.024
	\bar{I}_p/eV	8.015	8.014	8.011	8.006

在同样条件下测定了胺与 CA 和 TNB 在乙腈中形成的 CTC 的有关数据. 而 CA 的电子亲和能值 E_A 为 2.480 eV ^[4], TNB 为 1.730 eV ^[5], 结合上面所求得的胺的电离势值 I_p , 用式 (1) 可求得胺-CA-乙腈体系形成 CTC 时的 C 值 (见表 3).

表 3 胺-CA-乙腈 CTC 和胺-TNB-乙腈 CTC 的 λ_{max} , $h\nu_{CT}$, C 值

胺类	I_p/eV	λ/nm	$h\nu_{CT}/eV$	C/eV	\bar{C} (平均值)	$C-\bar{C}/\bar{C}(\%)$
$n-PrNH_2$	8.048	528.7	2.347	3.221	3.217	0.124
$PhNH_2$	8.023	530.1	2.341	3.202		-0.444
$i-BuNH_2$	8.047	523.7	2.370	3.197		-0.622
Cy_3ahNH_2	8.052	526.7	2.356	3.216		-0.031
$i-Bu_2NH$	7.950	548.7	2.262	3.208		-0.280
$n-De_2NH$	8.094	539.1	2.302	3.261		1.368
DEA	7.916	557.9	2.224	3.212		-0.155
1, 10-DediNH ₂		533.3	2.327	3.208		
Et_2NH	8.010	471.5	2.632	3.648	3.541	3.021
$i-Bu_2NH$	7.950	469.9	2.641	3.579		1.037
$n-De_2NH$	8.034	462.3	2.684	3.629		2.485
DEA	7.916	456.3	2.720	3.466		-2.118
$n-PrNH_2$	8.048	432.3	2.871	3.447		-2.655
Cy_3ahNH_2	8.052	450.3	2.756	3.566		0.706
$i-BuNH_2$	8.047	437.1	2.839	3.478		-0.178
$PhNH_2$	8.023	447.1	2.776	3.517		-0.678

从表 3 看出, 7 种胺与硝酸 10, 10'-二苄基-9, 9'-联二吡啶盐形成 CTC 时的 C 值(平均值为 3.217 eV)最大百分偏差为 1.368, 八种胺与 TNB 在同样条件下形成 CTC 时的 C 值(平均值为 3.541 eV)最大百分偏差为 3.021, C 值相当接近. 根据同一给体与不同受体作用时 C 值为一常数^[6]这个结论, 取上述二者 C 值的平均值作为脂肪族胺形成 CTC 时的 C 值.

2.3 I_p 和 CTC 最大光吸收波数($\bar{\nu}$)之间的关系

由式 (1), 对于结构相似的一系列给体与同一受体作用时 C 为一常数, 把 E_A 和 C 合并为一项可得:

$$h\nu_{CT} = I_p + a$$

$$\text{或 } I_p = a + b \times 10^{-4} \bar{\nu}_{\text{受体}} (\text{cm}^{-1}) \quad (3)$$

式中, $\bar{\nu}_{\text{受体}}$ 为 CTC 最大光吸收的波数.

对于胺与硝酸 10, 10'-二苄基-9, 9'-联二吡啶盐形成 CTC 时, 其电荷转移光谱最大吸收 λ_{max} , 其相应波数和胺的 I_p 值列于表 4.

以 I_p 值为纵坐标, $\bar{\nu}$ 为横坐标作图得一相关系数 $r = 0.9998$ 的直线. 因此, 胺与硝酸 10, 10'-二苄基-9, 9'-联二吡啶盐形成 CTC 时, 其 I_p 与 $\bar{\nu}$ 之间的关系式可表示为:

$$I_p = 5.964 - 1.242 \times 10^{-4} \bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) \quad (4)$$

表 4 胺的 I_p 值, 胺与硝酸 10, 10'-二苄基-9, 9'-联二吡啶盐 CT 光谱 (λ_{max}) 和 $\bar{\nu}$

项目	Me ₂ NH	Et ₂ NH	<i>i</i> -Bu ₂ NH	<i>n</i> -De ₂ NH	Pip	DEA	<i>n</i> -PrNH ₂	<i>i</i> -BuNH ₂
I_p	8.252	8.010	8.012	8.009	8.007	8.017	7.987	8.003
λ / nm	541.9	605.9	605.5	606.3	606.7	603.9	612.9	607.9
$\bar{\nu} \times 10^{-4} / \text{cm}^{-1}$	1.845	1.650	1.652	1.650	1.648	1.656	1.632	1.645
项目	PhNH ₂	Cy ₂ NH ₂	EA	Et ₃ N	<i>n</i> -Bu ₃ N	<i>n</i> -Ni ₃ N	TEA	
I_p	7.939	8.015	8.012	8.012	8.009	8.011	8.024	
λ / nm	627.7	604.5	605.5	606.5	605.7	606.3	601.9	
$\bar{\nu} \times 10^{-4} / \text{cm}^{-1}$	1.593	1.654	1.652	1.649	1.651	1.649	1.661	

参 考 文 献

- 1 Amiet A G. The preparation of lucigenin. J Chem Educ, 1982, 59(2): 163
- 2 Rose J. Molecular Complexes. London: Pergamon Press, 1967. 97
- 3 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66th.
- 4 Koko M, Toshi K, Mizue T. Mechanism of the chemiluminescence of lucigenin. II. Bull Chem Soc Jpn, 1977, 50(2): 473
- 5 Chen E C M, Wentworth W E. A comparison of experimental determinations of electron affinities of PI charge transfer complex acceptors. J Chem Phys, 1975, 63: 3183
- 6 胡孝维, 蒋明谦. 同一电子给体与各种电子受体电荷转移配合作用的研究. 化学学报, 1986, 44: 914

Study on the Charge-Transfer Spectra of Aliphatic Amine and 10, 10'-Dialkyl-9, 9'-biacridinium nitrates

*Song Huacan** *Ying Baining* *Su Jingyu*

Abstract The spectra of charge-transfer complexes (CTC) formed between aliphatic amines and 10, 10'-dialkyl-9, 9'-biacridinium nitrates were measured in acetonitrile spectrophotometrically, the ionization potentials (I_p) of amines were calculated, and C values were determined by using the E_A values of CA and TNB. The relationship between I_p and ν when 10, 10'-diphenyl-9, 9'-biacridinium nitrate acted as acceptor with amines was inferred in the following: $I_p = 5.961 + 1.242 \times 10^{-4} \nu$.

Keywords aliphatic amine, 10, 10'-dialkyl-9, 9'-biacridinium nitrates, CTC, ionization potential

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275