

УДК 547.831:544.174

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПИНАЦИАНОЛА С КАТИОННАМИ АСТРАФЛОКСИНА И НЕЙТРАЛЬНОГО КРАСНОГО В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2002 С.А.Шаповалов, М.И.Львовская

Обнаружена способность катионного цианина - хлорида пинацианола - к взаимодействию с одноимённо заряженными хромофорами астрафлоксина и нейтрального красного. Обсуждены причины и условия разнородной ассоциации, а также сопровождающие её спектральные изменения.

Ассоциация окрашенных частиц в значительной мере влияет на поглощательные свойства растворов. Она сопровождается перераспределением излучаемой энергии и может приводить к потере люминесцентной способности. До настоящего времени накоплен определённый опыт изучения ассоциации хромофоров в водных системах. Изучение ассоциации, происходящей между разными хромофорами, но имеющими одинаковый знак заряда, способствует решению важной задачи: установлению природы и энергетики межмолекулярных взаимодействий [1]. Закономерности, связывающие строение ассоциатов и их спектральные характеристики, известны в основном для димеров, упорядоченных J-агрегатов. Для более сложных ассоциатов эта проблема ещё требует своего решения. Не решена она отчасти потому, что до сих пор остаются неясными спектральные проявления ассоциации однородно заряженных частиц. Между тем, установление этих закономерностей даёт возможность более эффективно использовать органические красители в различных областях техники: от светочувствительных устройств [2] до количественного анализа [3,4]. К числу хромофоров, проявляющих склонность к ассоциации, относится пинацианол (ПНЦ). Как показано ранее [5], ПНЦ оказался удачным соединением для выявления факта разнородной ассоциации органических противоионов, поскольку обладает развитой колебательной структурой, достаточно растворим в воде, существует в виде устойчивого катиона в широком диапазоне pH (3.5-9.5), легко димеризуется и агрегируется с образованием отчайливо различных полос поглощения.

В данной работе изучен характер влияния добавок катионов красителей нейтрального красного (НК) и астрафлоксина (АФ) на спектры поглощения мономерной и димерной форм ПНЦ. Структурные формулы хромофоров приведены на рис.1. Выбор этих красителей обусловлен сходством геометрии структуры и цепи сопряжения хромофора (ПНЦ и АФ). Кроме того, они обладают достаточной интенсивностью поглощения, что является немаловажным фактором: вследствие малой растворимости в воде изучение ассоциации приходится проводить при небольших концентрациях реагента. В водном растворе АФ и НК образуют однозарядные катионные формы (максимумы полос поглощения 540 нм и 535 нм, соответственно). АФ преобладает в катионной форме при pH 3.0-9.5 [6] (максимумы полос поглощения катиона ПНЦ – 550 нм и 600 нм), а НК – при pH 1-5 [7] (pK_a катионной формы НК по разным оценкам составляет 6.5 [8], 6.59 ± 0.04 [9], 6.75 ± 0.02 [10] и даже 7.4 [11]).

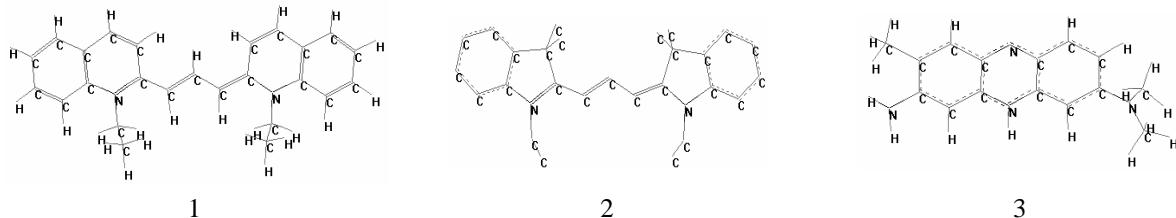


Рис.1. Структурные формулы: ПНЦ (1); АФ (атомы водорода не указаны) (2); НК (3).

Экспериментальная часть

Изучение взаимодействия хромофоров проводили в интервале концентраций, обеспечивающем полную растворимость препаратов в воде и существование АФ и НК в мономерной форме, а ПНЦ – в мономерной (ассоциация ПНЦ и АФ, ПНЦ и НК) и димерной (ассоциация ПНЦ и АФ) формах. Кислотность среды, необходимую для обеспечения соответствующих протолитических форм красителей, создавали уксусно-ацетатным и фосфатным буферными растворами, добавками хлороводородной кислоты и гидроксида натрия. Значения pH контролировали электрометрически с помощью стеклянного электрода марки ЭСЛ-63-07.

Использовали хлорид ПНЦ фирмы «**Sigma**» (степень чистоты **98%**), НК и АФ – торговой марки «**Реахим**». Квалификация остальных реагентов – не хуже «ч.д.а.»; их дополнительную очистку не проводили. Численные значения измеряемой оптической плотности растворов красителей, концентрация которых в спектральных сериях была переменной, подчинялись основному закону светопоглощения.

Спектры измеряли при комнатной температуре непосредственно после приготовления растворов на спектрофотометрах «**Hitachi-U3210**» или «**СФ-46**». Очистку измерительных стеклянных кювет и стеклянной мерной посуды от нежелательных следов окрашенных растворов проводили пропаноном и децимолярным раствором хлороводородной кислоты.

Геометрическую оптимизацию структур и построение молекулярных диаграмм основного состояния осуществляли с привлечением полуэмпирического квантовомеханического метода РМЗ [12,13], зарекомендовавшего себя удовлетворительными результатами расчета подобных органических структур. Молекулярные диаграммы НК и АФ рассчитывались в варианте равномерного распределения ароматичности по цепи сопряжения хромофора.

Результаты и обсуждение

Ранее [5] детально изучены условия существования мономерной и димерной форм ПНЦ в водном растворе и взаимодействие их с объемистым органическим анионом – тетрафенилборатом (ТФБ). В данной работе изучено взаимодействие мономерной катионной формы ПНЦ с катионом АФ или НК и димерной формы ПНЦ – с катионом АФ при примерно тех же концентрациях ПНЦ. На рис.2 и рис.3 приведены спектры поглощения растворов для преимущественно мономерной (кривая 1, рис.2) и димерной (кривая 1, рис.3) форм ПНЦ, а на рис.4 – спектры поглощения в системе ПНЦ - НК.

Спектральные сдвиги, как можно убедиться, сопоставляя данные рисунков с ранее опубликованными результатами [5], менее заметны, чем в случае взаимодействия ПНЦ с ТФБ. К сожалению, вследствие недостаточной растворимости катионных красителей в воде, не удалось создать значительно более высокие концентрации цианина или тиазина (как в случае взаимодействия противоположно заряженных ПНЦ и ТФБ [5]). Другим препятствием в изучении ассоциации при больших концентрациях является способность красителей к димеризации. Тем не менее, сдвиги закономерно обнаруживаются для ряда серий с разными близкими значениями концентраций ПНЦ и АФ (НК). Анализ спектральных изменений приводит к заключению, что помимо нарушения аддитивности светопоглощения (сравн. спектры 3 и 4 на рис.4), наблюдаются заметные гиперхромные (сравн. спектры 1 и 4 на рис.2; спектры 1 и 2 на рис.3) и гипохромные (сравн. спектры 1 и 5 на рис.3) эффекты.

Это свидетельствует об образовании ассоциатов между одновременно заряженными хромофорами. Из сопоставления изменений рис.2 и рис.3 следует, что увеличение концентрации индокарбоцианинового хромофора неоднозначно изменяет первоначальное поглощение ПНЦ. Так, светопоглощение преимущественно мономерной формы ПНЦ (рис.2) усиливается (спектры 1-4), а преимущественно димерной (рис.2) – сначала усиливается (спектры 1, 2), а при более, чем эквимолярной концентрации АФ (спектры 3-5), – ослабляется. Ход спектральных изменений на рис.2 и рис.3 (спектры 1, 2) подобен обнаруженному ранее при взаимодействии мономерной и димерной форм ПНЦ с катионами ПАВ [3, 4]. Но в отличие от этого, димерная форма ПНЦ, взаимодействуя с АФ, проявляет тенденцию к образованию дополнительной полосы поглощения с максимумом 19250 см^{-1} (спектр 5, рис.3). Общим для рассматриваемых систем является то, что в исследованных интервалах концентраций расположение полос поглощения не меняется.

Спектральные изменения, наблюдаемые при ассоциации, зависят от структуры ассоциатообразующих хромофоров. Появление новой полосы поглощения может быть связано с достаточно близким расположением хромофоров в образующихся ассоциатах. При этом происходит смещение электронных уровней под влиянием взаимных полей близко расположенных частиц [1,2,5,6]. Силовое поле выше у ассоциатов димерных частиц ПНЦ, чем мономерных. Этот фактор может нивелировать различие в энергиях электронных переходов взаимодействующих разнородных катионов. Чем сильнее наведенное электростатическое поле и чем более близки по характеру хромофоры, тем сильнее проявляются резонансные взаимодействия, которые приводят к появлению новых полос поглощения. Подобные спектральные изменения наблюдались для одноименно заряженных хромофоров в неводных и смешанных средах (например, для родулинового ж?лтого 6Ж в смесях хлороформа с циклогексаном, пиранина Б в смеси ДМСО с четыреххлористым углеродом, 2,3-бензантрацена в смеси ДМСО с водой [14], цианиновых красителей в неполярных растворителях [15]) и даже разноименно заряженных хромофоров (ассоциат родамина 6Ж с бромтиоловым синим [16]). Но при недостаточном силовом поле (меньший заряд мономера ПНЦ, невысокие концентрации) резонансные взаимодействия практически не проявляются (рис.2). К такому выводу можно прийти, анализируя данные о взаимодействии кристаллического фиолетового или малахитового зел?ного с рядом оксиксаненовых красителей в разбавленных водных растворах [17].

При ассоциатообразовании с участием крупных одноименно заряженных ионов кулоновские взаимодействия уступают главную роль дальнодействующим ван-дер-ваальсовым силам. Из них в большей мере проявляются дисперсионные [18], росту которых способствует плоская форма хромофора и максимальное разделение электронного заряда [19] (см. молекулярные диаграммы однозарядных катионов на рис.5-7).

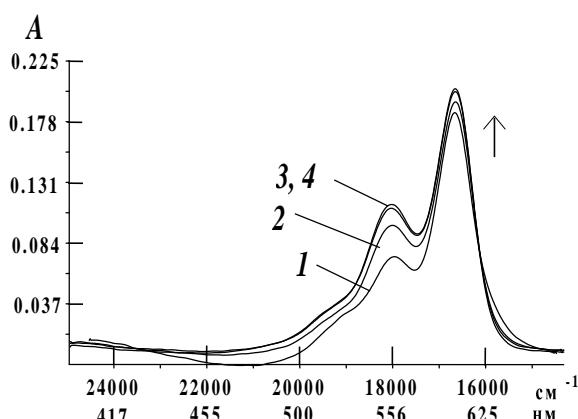


Рис.2. Светопоглощение смеси ПНЦ и АФ. Содержания, моль/ л: ПНЦ: $3.04 \cdot 10^{-6}$ (1-4); АФ: 0 (1); $2.99 \cdot 10^{-6}$ (2); $5.97 \cdot 10^{-6}$ (3); $8.94 \cdot 10^{-6}$ (4). Растворы сравнения – АФ в указанных концентрациях. pH 6.9. Длина поглощающего слоя – 1.0 см.

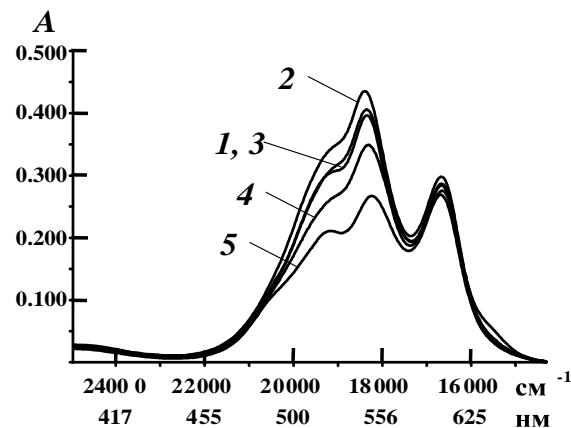


Рис.3. Светопоглощение смеси ПНЦ и АФ. Содержания, моль/ л: ПНЦ: $2.98 \cdot 10^{-5}$ (1-5); АФ: 0 (1); $1.00 \cdot 10^{-5}$ (2); $3.06 \cdot 10^{-5}$ (3); $5.01 \cdot 10^{-5}$ (4); $6.95 \cdot 10^{-5}$ (5). Растворы сравнения – АФ в указанных концентрациях. pH 6.9. Длина поглощающего слоя – 0.2 см.

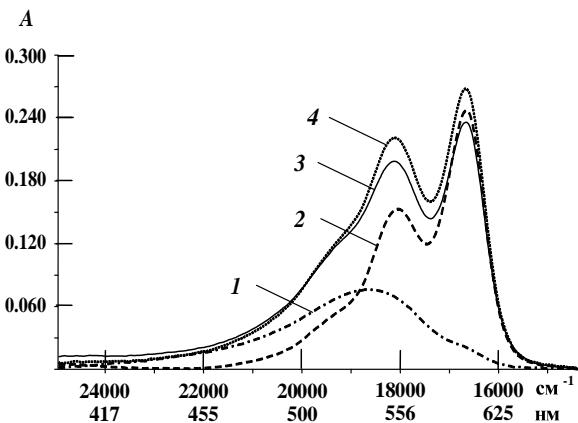


Рис.4. Светопоглощение НК (1), ПНЦ (2), а также смеси ПНЦ и НК (3 – эксперимент; 4 – алгебр. сумма спектров 1 и 2). Содержания, моль/ л: ПНЦ: $3.04 \cdot 10^{-6}$; НК: $2.99 \cdot 10^{-6}$. Раствор сравнения – вода. pH 4.85. Длина поглощающего слоя – 1.0 см.

Действительно, все исследуемые катионы (особенно ПНЦ и НК) обладают плоской формой хромофора, поэтому стерические факторы (торсионные углы π -систем у ПНЦ, НК близки к 180° ; наибольшее вырождение компланарности π -систем имеется у АФ) способствуют взаимодействию ПНЦ с АФ и с НК. Известно [1,2], что для плоских цианиновых красителей в неполярных средах наиболее выгодно образование ассоциатов «сэндвичевой» структуры с параллельной ориентацией хромофоров, при которой дисперсионные взаимодействия максимальны. В полярных растворителях цианиновые красители, находящиеся в сольватированном состоянии, также образуют ассоциаты «сэндвичевой» структуры, но с участием молекул растворителя [15]. Таким образом, представляется более вероятным, что в полярной водной среде рассматриваемые ассоциаты принадлежат к сольватно-разделенному типу, в отличие от контактных ионных пар с общей сольватной оболочкой, имеющих место в малополярных средах [20].

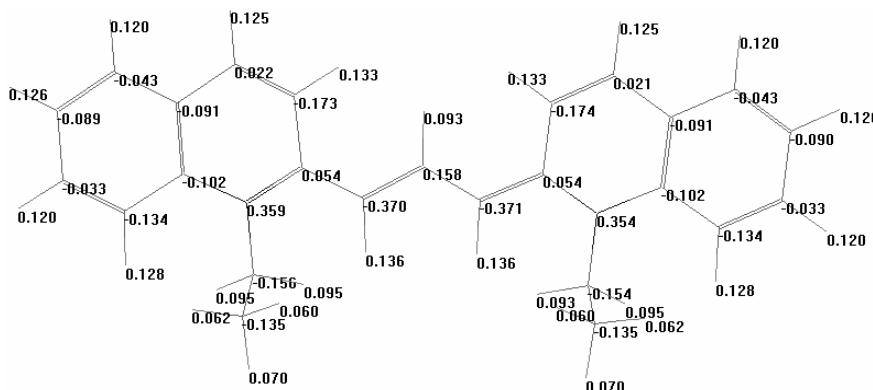


Рис.5. Распределение электронного заряда в катионе ПНЦ

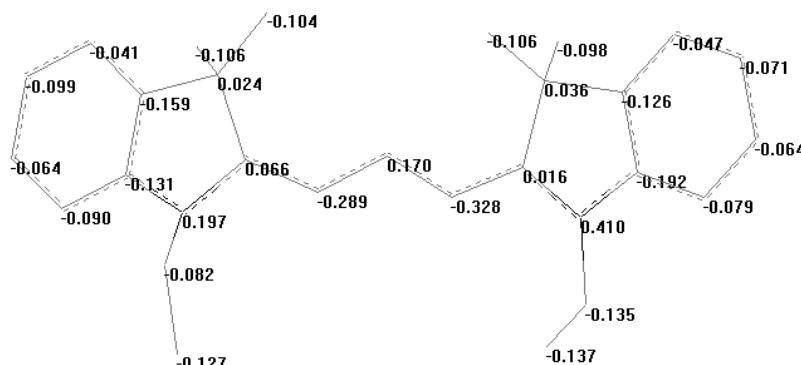


Рис.6. Распределение электронного заряда в катионе АФ (атомы водорода не указаны)

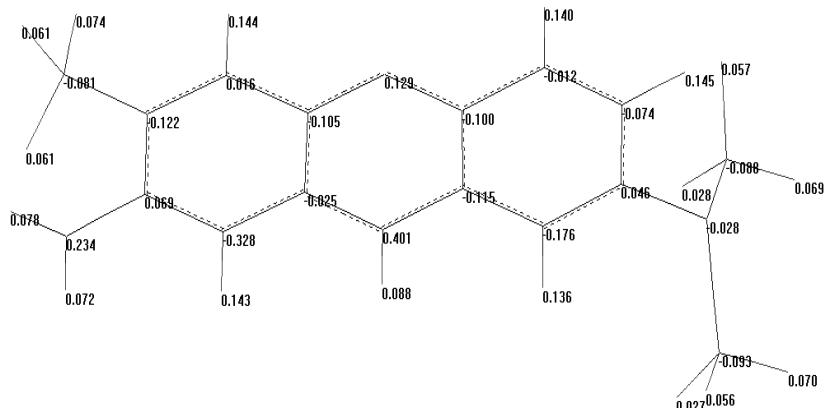


Рис.7. Распределение электронного заряда в катионе НК

Литература

1. Южаков В.И. Успехи химии. 1992. Т.61. №6. С.1114-1141.
2. Ищенко А.А. Теорет. и эксперим. химия. 1998. Т.34. №4. С.214-232.
3. Шаповалов С.А., Свищ?ва Я.А. Журн. прикл. химии. 2002. Т.75. №3. С.463-467.
4. Шаповалов С.А., Свищ?ва Я.А. Деклар. патент Украины 52114A на изобретение; МПК G01N 21/ 78; заявка 2002021515; приоритет 25.02.2002.
5. Шаповалов С.А., Свищ?ва Я.А. Вестн. Харьков. ун-та. Химия. 2000. Вып.5. С.112-116.
6. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В., Сломинский Ю.Л., Коваль В.Л., Шаповалов С.А., Мчедлов-Петросян Н.О. Изв. РАН. Серия химич. 1997. №5. С. 950-955.
7. Пальчевский В.В., Полянская Л.А. Опт. и спектроскоп. 1966. Т.20. №3. С.415-423.
8. Тычина О.М. Автореф. канд. дис. Харьков: 2000. 19 с.

9. Gorbenko G.P., Mchedlov-Petrossyan N.O., Chernaya T.A. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V.94 (15). P.2117-2125.
10. Dutta R.K., Bhat S.N. Can. J. Chem. 1993. V.71. P.1785-1791.
11. Baumgartner E., Fernandes-Prini R., Turyn D. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1974. V.70. P.1518-1524.
12. Stewart J. J. P. J. Comput. Chem. 1989. №10. P. 209-220.
13. Stewart J. J. P. J. Comput. Chem. 1989. №10. 221-243.
14. Рева М.Г., Л?вшин Л.В., Рыжиков Б.Д. Ж. прикл. спектроскопии. 1980. Т.33. №4. С.668-674.
15. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. К.: Наукова думка, 1994. 232 с.
16. Hamai S. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. V.58. №7. P.2099-2106.
17. Owen E.D., Sultana Q. J. Appl. Chem. Biotechnol. 1972. V.22. P.1043-1052.
18. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
19. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Ленинград: Химия, 1989. 312 с.
20. Родионова О.Ю., Щербо С.Н., Южаков В.И. Ж. физич. химии. 1994. Т.68. №1. С.48-51.

Поступила в редакцию 7 сентября 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32) S.A.Shapovalov, M.I.Lvovskaya. About interaction between pinacyanol and cations of astraflloxine or neutral red in aqueous solution.

The aptitude of pinacyanol, a cationic cyanine, has been found for interaction with the cationic chromophores of astraflloxine or neutral red. Reasons and conditions of association are discussed, as well as spectral changes of association.