

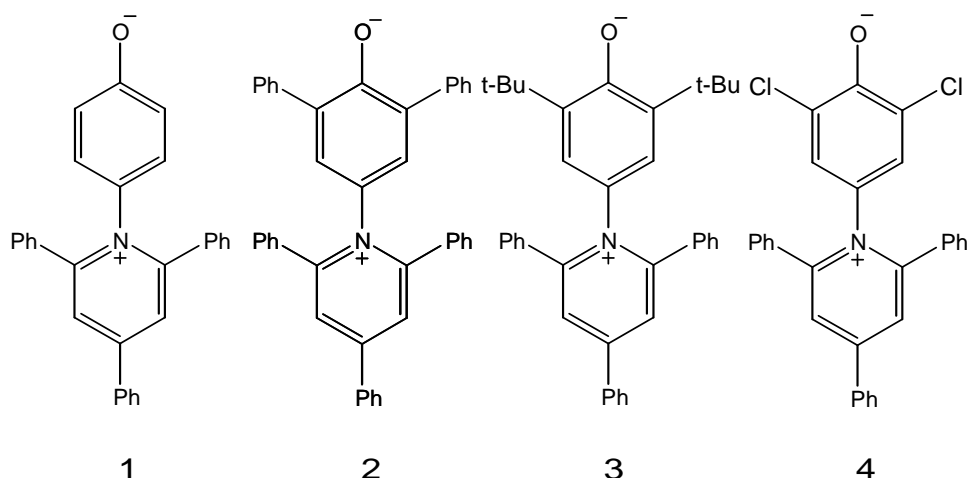
УДК 541.13

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕТАИНОВ РАЙХАРДТА С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2003 С.В.Шеховцов, Н.О.Мчедлов-Петросян

Исследовано взаимодействие трёх производных 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-феноксидов (сольватохромных бетаинов Райхардта) с ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$ , а также с органическими кислотами в ацетоне, *n*-бутаноле и ДМСО при помощи спектрофотометрического метода. Обнаружено, что спектры поглощения бетаинов в органических растворителях изменяются в различной степени в зависимости от заряда и от концентрации присутствующих ионов металлов, а также от природы растворителя.

На кафедре физической химии в последнее время ведутся разнообразные исследования с использованием сольватохромных индикаторов Райхардта – бетаинов; формулы некоторых из них даны ниже:



Однако из-за относительной нестабильности этих красителей при действии окислителей, будь-то кислород воздуха или пероксидные соединения, присутствующие в неочищенных растворителях, либо при интенсивном облучении солнечным светом их растворов могут возникнуть проблемы при проведении экспериментов и интерпретации полученных результатов. Возможны не только деструктивные превращения бетаинов, но и их взаимодействие с ионами металлов, входящими в систему, например в составе буферной смеси. При этом следует иметь в виду, что некоторые соединения металлов, находясь в высшей степени окисления, способны окислять фенолы через промежуточную стадию образования феноксильного радикала [1].

Вопросу взаимодействия бетаина Райхардта 2 с ионами некоторых металлов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) в неводных средах было посвящено несколько работ [2-5]; ассоциация с другими красителями не изучалась. Большинство этих исследований фактически сводятся к обнаружению самого эффекта образования ассоциатов с ионами металлов, и лишь в двух работах была сделана попытка оценить константу ассоциации бетаина 2 с ионами лития в ацетонитриле [5], в диэтиловом эфире и тетрагидрофуране [3]. Во всех случаях наблюдались заметные изменения полосы поглощения красителя в видимой части спектра. Похожие эффекты наблюдались и при исследовании ассоциации пикрат-иона с ионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  в смеси пропанола-2 с толуолом [6].

Цель нашего исследования состояла в изучении процессов ассоциации ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , являющихся кислотами Льюиса, с сольватохромными индикаторами Райхардта 1-4 в среде органических растворителей: ацетона, *n*-бутанола и диметилсульфоксида (ДМСО). Выбор этих растворителей объясняется главным образом стремлением изучить процесс ассоциации в средах, различных по своей сольватирующей способности. Катионы

металлов вносились в систему в виде перхлоратов. Кроме упомянутых солей нами в предварительных экспериментах использовались  $Pb(NO_3)_2$ ,  $CsI$ ,  $Ho(NO_3)_3$  и  $Th(NO_3)_4$ . Как и следовало ожидать, соли двух- и более зарядных ионов металлов при соответствующих концентрациях практически полностью обесцвечивают растворы бетаинов, в то время как ионы  $Li^+$  и  $Cs^+$  вызывают лишь небольшие изменения в окраске растворов. Окраску обесцвеченных полизарядными ионами металлов бетаинов удаётся восстановить прибавлением водной щёлочи, тогда как способный образовывать комплексы с некоторыми из изученных катионов макроциклический лиганд **18-краун-6** её не восстанавливает, что косвенным образом свидетельствует об образовании прочных ассоциатов между красителями и кислотами Льюиса. Интересно отметить, что в таких растворителях, как ацетон, *n*-бутанол и этанол, обесцвечивание красителя происходит при соотношении компонентов бетаин –  $Me^{n+}$ , равном  $n : 1$  ( $n > 1$ ). В ДМСО, из-за более низких значений констант ассоциации, это соотношение не выполняется. На рис. 1-4 отображены спектры бетаина **3** в *n*-бутаноле и ДМСО в присутствии перхлоратов металлов, а также бензойной и салициловой кислот.

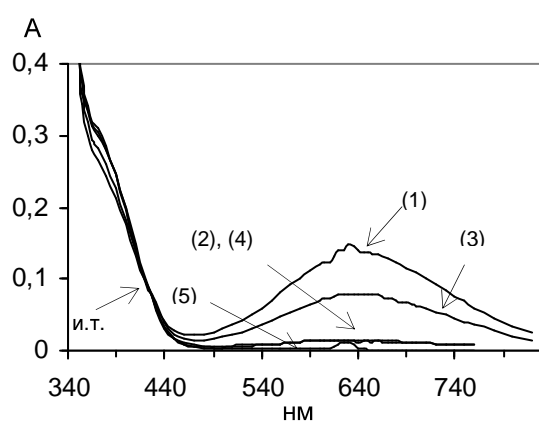


Рис 1. Электронный спектр поглощения бетаина **3** ( $1 \times 10^{-4}$  М) в *n*-бутаноле:

- (1) без добавок,
- (2)  $c(HBenz) = 1 \times 10^{-4}$  М,
- (3)  $c(NaClO_4) = 1 \times 10^{-4}$  М,
- (4)  $c(Mg(ClO_4)_2) = 5 \times 10^{-5}$  М,
- (5)  $c(La(ClO_4)_3) = 3.33 \times 10^{-5}$  М.

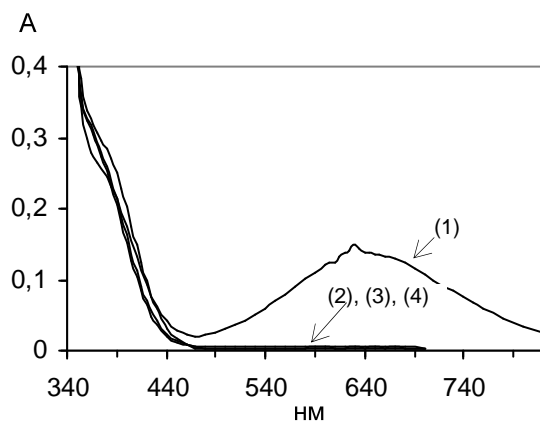


Рис 2. Электронный спектр поглощения бетаина **3** ( $1 \times 10^{-4}$  М) в *n*-бутаноле:

- (1) без добавок,
- (2)  $c(H_2Sal) = 1 \times 10^{-4}$  М,
- (3)  $c(NaClO_4) = 1 \times 10^{-2}$  М,
- (4)  $c(Mg(ClO_4)_2) = 5 \times 10^{-3}$  М.

Спектры красителей **1** и **2** подобны спектру красителя **3**, и поэтому здесь мы их не приводим. Следует отметить, что изменения в спектрах поглощения последнего красителя в присутствии ионов металлов более сильные, чем для первых двух при тех же самых условиях. Поскольку константа протонирования фенолята **3**, имеющего в положениях **2** и **6** фенолятного кольца объёмные *трет*-бутильные заместители, существенно выше соответствующих констант для прочих бетаинов [7], можно говорить об определенном параллелизме во взаимодействии красителей с ионами  $H^+$  и с кислотами Льюиса.

Как известно, способность сольватировать ионы металлов у электронодонорного ДМСО более выражена, чем у *n*-бутанола; по данным ИК спектроскопии установлено, что при растворении в ДМСО даже щелочных металлов последние образуют сольватные комплексы [8]. Высокая донорность ДМСО, естественно, будет уменьшать константу ассоциации между бетаином и ионом металла. Подтверждением этому факту служат меньшие изменения в спектрах поглощения красителей в ДМСО, чем в *n*-бутаноле или ацетоне.

На рис. 5-8 представлены спектры бетаина **4**, содержащего в положениях **2,6** фенолятного кольца два атома хлора.

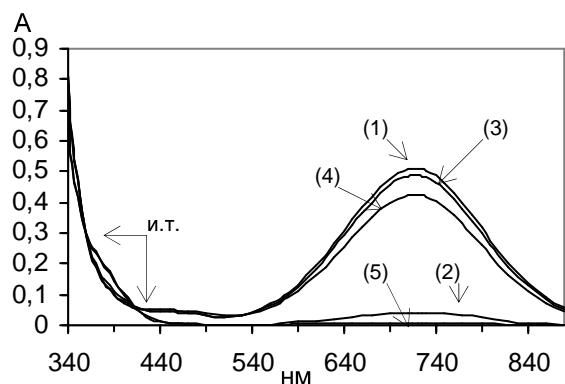


Рис 3. Электронный спектр поглощения бетаина 3 ( $1 \times 10^{-4}$  М) в ДМСО:

- (1) без добавок,
- (2)  $c(\text{HBenz}) = 1 \times 10^{-4}$  М,
- (3)  $c(\text{NaClO}_4) = 1 \times 10^{-4}$  М,
- (4)  $c(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2) = 5 \times 10^{-5}$  М,
- (5)  $c(\text{La}(\text{ClO}_4)_3) = 3.33 \times 10^{-5}$  М.

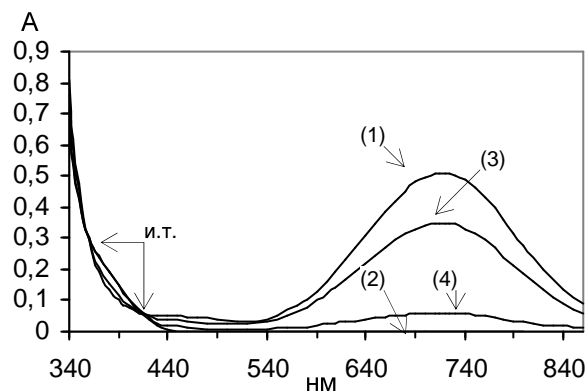


Рис 4. Электронный спектр поглощения бетаина 3 ( $1 \times 10^{-4}$  М) в ДМСО:

- (1) без добавок,
- (2)  $c(\text{H}_2\text{Sal}) = 1 \times 10^{-4}$  М,
- (3)  $c(\text{NaClO}_4) = 1 \times 10^{-2}$  М,
- (4)  $c(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2) = 5 \times 10^{-3}$  М.

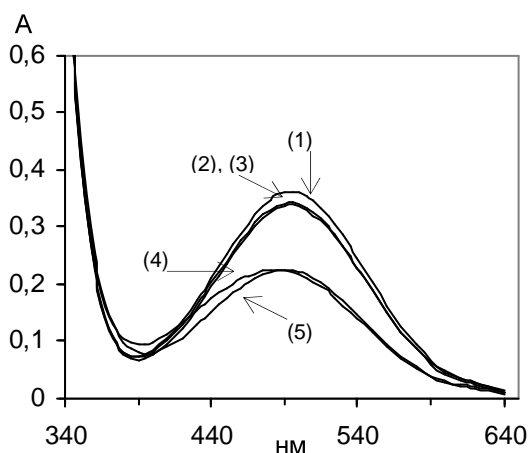


Рис 5. Электронный спектр поглощения бетаина 4 ( $1 \times 10^{-4}$  М) в *n*-бутаноле:

- (1) без добавок,
- (2)  $c(\text{HBenz}) = 1 \times 10^{-4}$  М,
- (3)  $c(\text{NaClO}_4) = 1 \times 10^{-4}$  М,
- (4)  $c(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2) = 5 \times 10^{-5}$  М,
- (5)  $c(\text{La}(\text{ClO}_4)_3) = 3.33 \times 10^{-5}$  М.

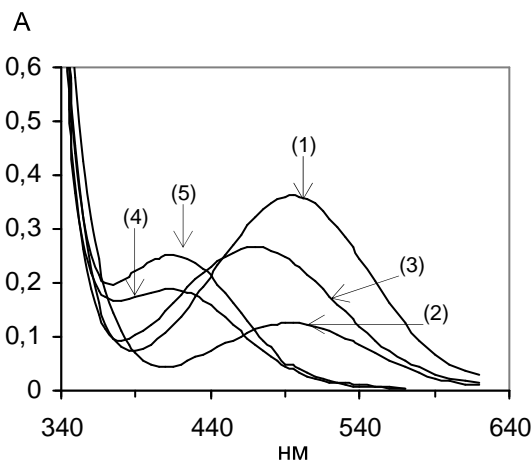


Рис 6. Электронный спектр поглощения бетаина 4 ( $1 \times 10^{-4}$  М) в *n*-бутаноле:

- (1) без добавок,
- (2)  $c(\text{H}_2\text{Sal}) = 1 \times 10^{-4}$  М,
- (3)  $c(\text{NaClO}_4) = 1 \times 10^{-2}$  М,
- (4)  $c(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2) = 5 \times 10^{-3}$  М,
- (5)  $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 3.33 \times 10^{-3}$  М.

В растворах перхлоратов натрия, магния и лантана однотипные спектры поглощения бетаинов 1, 2, 3 явно отличаются от спектров бетаина 4; в последнем случае наблюдается смещение максимума полосы поглощения в сторону более коротких длин волн при одновременном уменьшении коэффициента экстинкции.

Протонирование красителя вызывает лишь уменьшение максимума поглощения (вплоть до его полного исчезновения).

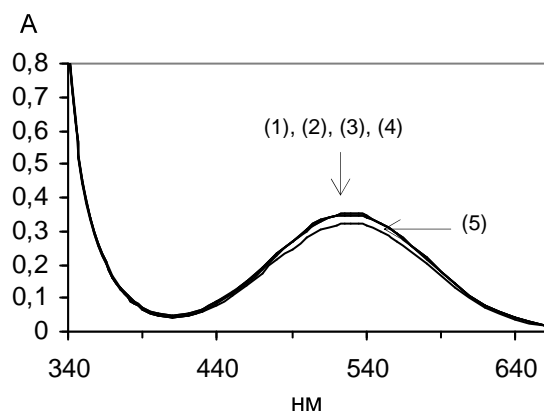


Рис 7. Электронный спектр поглощения бетаина **4** ( $1 \times 10^{-4}$  М) в ДМСО:

- (1) без добавок,
- (2)  $c(\text{HBenz}) = 1 \times 10^{-4}$  М,
- (3)  $c(\text{NaClO}_4) = 1 \times 10^{-4}$  М,
- (4)  $c(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2) = 5 \times 10^{-5}$  М,
- (5)  $c(\text{La}(\text{ClO}_4)_3) = 3.33 \times 10^{-5}$  М

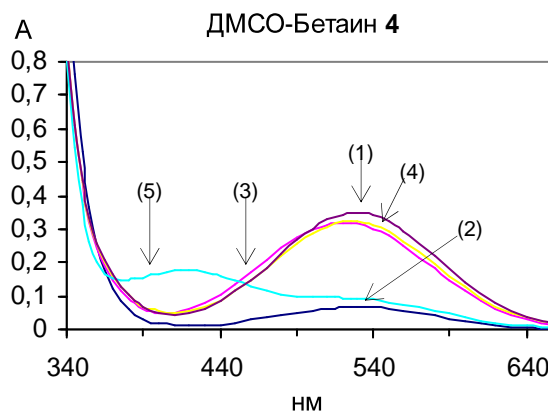


Рис 8. Электронный спектр поглощения бетаина **4** ( $1 \times 10^{-4}$  М) в ДМСО:

- (1) без добавок,
- (2)  $c(\text{H}_2\text{Sal}) = 1 \times 10^{-4}$  М,
- (3)  $c(\text{NaClO}_4) = 2 \times 10^{-2}$  М,
- (4)  $c(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2) = 1 \times 10^{-2}$  М,
- (5)  $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 3.33 \times 10^{-3}$  М.

Следует отметить, что по данным ряда работ [2-5] максимум поглощения красителя **2** в ацетонитриле в присутствии ионов металлов смещается гипсохромно, при одновременном уменьшении коэффициента экстинкции. При этом уменьшение радиуса иона и увеличение его заряда способствуют этим изменениям. Так, например, в присутствии ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$  максимум поглощения бетаина смещается соответственно с 620 нм до 600, 550 и 525 нм.

Электронные спектры, полученные нами для бетаина **3** (рис. 1-4), а также подобные им спектры для бетаинов **1** и **2** отличаются от спектров исходных красителей лишь пониженными интенсивностями поглощения. Поскольку подобная картина наблюдается и при протонировании бетаинов кислотами, это наводит на мысль о возможном присутствии в солях примеси кислоты. Нами рассматривалась и версия гидролиза солей под действием воды, содержащейся в небольших количествах в растворителях. Но тщательно приготовленный и высушенный под вакуумом в течение 12 часов при 110  $^{\circ}\text{C}$  перхлорат натрия, тем не менее, вызывает не смещение максимума полосы поглощения красителя (для **1**, **2**, **3**), а уменьшение ее интенсивности. Кроме того, на рисунке 1 чётко видно, что перхлораты магния и лантана при концентрациях в два и три раза соответственно меньших, чем у бетаина почти полностью обесцвечивают краситель. Объяснить этот факт частичным гидролизом соли вряд ли возможно. Смещение же максимума поглощения 2,6-дихлорзамещённого красителя **4**, очевидно, обусловлено специфическими взаимодействиями последнего с ионами металлов. Можно предположить, что в роли донора электронных пар может выступать не только атом кислорода фенолята, но и рядом стоящие атомы хлора, конкурирующие за ион металла и ослабляющие связь  $\text{R-O}^- \cdots \text{Na}^+$ . Это не приводит к резкому повышению возбуждённого уровня энергии переноса заряда в молекуле бетаина **4**, как в случае с красителями **1-3** и, следовательно, и не вызывает таких значительных изменений в его электронных спектрах поглощения.

Заслуживает упоминания ещё один факт, обнаружившийся при попытке определения констант ассоциации бетаинов **1-4** с перхлоратом натрия в *n*-бутаноле и в ДМСО. Оказалось, что электронные спектры поглощения растворов красителей, содержащих избытки перхлората натрия, изменяются во времени: интенсивность поглощения падает, в некоторых случаях – вплоть до полного обесцвечивания раствора. Однако кинетика этих процессов нами пока не изучалась. Предварительные эксперименты показали, что окраску обесцвеченных таким образом растворов удаётся восстановить добавлением небольшого количества водной щёлочи. Поэтому на данном этапе исследований точных значений кон-

стант равновесия ассоциации бетаинов с ионами металлов рассчитать не удастся. Можно только утверждать, что спектральные эффекты обусловлены образованием льюисовских комплексов, а деструкция красителя маловероятна.

### Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-46 с использованием односантиметровых кварцевых кювет в интервале температур 18 – 21 °С. Бетаины 1-4 были предоставлены проф. Хр. Райхардтом (Department of Chemistry, Philipps University of Marburg, Germany) и использовались без дальнейшей очистки. Число молекул кристаллизационной воды для них принимали равным соответственно 10, 2, 0 и 5, по данным проф. Хр. Райхардта. Перхлорат натрия готовили нейтрализацией водного раствора гидроксида натрия 60 %-ной хлорной кислотой. Полученный раствор фильтровали, упаривали на водяной бане до образования кристаллической плёнки на поверхности раствора и затем охлаждали до 0 °С. Выделившиеся кристаллы трижды перекристаллизовывали из дистиллированной воды и сушили под вакуумом (3 мм. рт. ст.) при температуре 110 °С. Безводный заводской перхлорат магния использовали без дальнейшей очистки. Перхлорат лантана готовили из химически чистого карбоната лантана и 60 %-ной хлорной кислоты, предварительно разбавленной в 5 раз; дальнейшие операции производили, как в случае с перхлоратом натрия. Ацетон квалификации ч.д.а обрабатывали при комнатной температуре перманганатом калия в течение недели. Растворитель декантировали от выпавшего осадка, перегоняли, используя дефлегматор, собирая фракцию в пределах 54-58 °С. Затем перегоняли ацетон сушили при температуре кипения над прокаленным поташом и вновь перегоняли, собирая теперь фракцию в пределах 55.8-56.6 °С. *n*-Бутанол квалификации ч.д.а. сушили кипячением над металлическим кальцием и перегоняли, используя дефлегматор в интервале температур 117.3-118 °С. ДМСО квалификации фарм. перегоняли под вакуумом над гранулированным гидроксидом натрия.

### Заключение

1. Обнаружено образование ассоциатов бетаинов 1-4 с ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  в среде ацетона, *n*-бутанола и ДМСО.
2. Процесс образования ассоциата в ацетоне и *n*-бутаноле сопровождается уменьшением интенсивности поглощения бетаина (для соединений 1-3), вплоть до полного исчезновения полосы поглощения. Многозарядные катионы металлов обесцвечивают краситель при соотношении их концентраций 1 :  $n$ , где  $n$  – заряд иона металла.
3. Образование ассоциатов бетаина 4 с ионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  во всех использованных растворителях сопровождается гипсохромным смещением максимума поглощения красителя в область 390-430 нм. Такие отличия от других бетаинов объясняются, по всей видимости, дополнительными взаимодействиями ионов металлов с двумя атомами хлора, находящимся в положении 2,6 фенолятного кольца и, как следствие, понижающим энергию взаимодействия между ионом и кислородом фенолята.
4. Литературные данные свидетельствуют о смещении максимума поглощения бетаина 2 в ацетонитриле в присутствии некоторых солей одно и двух валентных металлов [2-5]. Наши исследования, проведенные в других растворителях, показывают несколько иной эффект, заключающийся не в гипсохромном смещении максимума поглощения, а в снижении интенсивности поглощения красителей 1-3.
5. Эксперименты с применением избытков перхлората натрия показали, что данный процесс идёт во времени. Спектрофотометрические наблюдения указывают на постепенное, а иногда и резкое падение интенсивности (в некоторых случаях со смещением максимума поглощения красителя), вплоть до его полного обесцвечивания. Окраску обесцвеченных таким образом растворов бетаинов удаётся восстановить прибавлением некоторого количества водной щёлочи.

Авторы выражают благодарность профессору Хр. Райхардту (университет г. Марбурга, Германия) за предоставление препаратов бетаиновых красителей и ценной информации о свойствах этих соединений.

### Литература

1. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1977. 277 с.

- Hollmann G., Vogtle F. Chem. Ber. 1984. V.117. P.1355-1363.
- Pocker Y., Ciula J.C. J. Am. Chem. Soc. 1989. V.111. P. 4728-4735.
- Reichardt C., Asharin-Fard S., Schafer G. Chem. Ber. 1993. V.126. P.143-147.
- Binder D.A., Kreevoy M.M. J. Phys. Chem. 1994. V.98. P.10008-10016.
- Мчедлов-Петросян Н.О., Пальваль И.Н., Никифорова Е.М., Лебедь А.В. Вестник Харьковского национального университета. 2002. №549. Химия. Вып. 8(31). С.98-107.
- Исаенко Ю.В., Гога С.Т., Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник Харьковского национального университета. 2002. №549. Химия. Вып. 8(31). С. 126-139.
- Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 111с.

*Поступила в редакцию 8 декабря 2003 г.*

Kharkov University Bulletin. 2003. № 596. Chemical Series. Issue 10(33). S.V. Shekhovtsov, N.O. Mchedlov-Petrossyan. Interaction of Reichardt's betaines with metal cations in organic solvents.

The interaction of 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1)-phenoxide derivatives (solvatochromic Reichardt's dyes) with ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{La}^{3+}$ , as well as with organic acids in acetone, n-butanol, and DMSO was investigated by the spectrophotometric method. The electronic absorption spectra of Reichardt's dyes in organic solvents in the presence of metal ions are changed to a different extent, depending on cations' charge and concentration, and also on the nature of solvent.