

УДК 544.353.3

## АССОЦИАЦИЯ КАТИОНА ХИНАЛЬДИНОВОГО КРАСНОГО С ДВУХЗАРЯДНЫМИ АНИОНАМИ СУЛЬФОФТАЛЕИНОВЫХ И ОКСИКСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2003 С.А. Шаповалов, Я.А. Свищева

Спектрофотометрически изучена способность катиона цианинового красителя – хинальдинового красного – образовывать ионные ассоциаты с двухзарядными анионами сульфофталеиновых и оксиксантеновых красителей в водных растворах. Обсуждены условия ассоциации и свойства ассоциатов.

Ранее [1-3] нами детально исследовались условия ассоциации катиона цианинового красителя хинальдинового синего, или пинацианола (ПНЦ) с рядом органических анионов, в том числе – и красителей. Было показано, что прочность образующихся ионных ассоциатов во многом зависит от величины заряда иона, его пространственных и гидрофобных свойств. Возникает закономерный вопрос: в какой мере найденные особенности ассоциатообразования могут быть характерны для других цианиновых красителей, более или менее подобных ПНЦ? Данные такого рода способствовали бы развитию представлений об ассоциатообразовании в плане прогнозирования устойчивости разнородных ассоциатов [4, 5], исходя из известных структурных характеристик противоионов. Для ответа на поставленный вопрос нами предпринято исследование ассоциатообразования другими цианиновыми красителями.

Известно достаточно большое количество цианиновых красителей, однако далеко не все из них могут ассоциировать с крупными противоионами в водных растворах. Выбор подходящего цианина сопряжен с соблюдением целого ряда условий. Основными из них

являются: 1) легкость диссоциации молекулы и образование устойчивого иона; 2) отсутствие склонности к протолитическим превращениям на широком интервале pH, что дает возможность изучить их ассоциацию как можно с большим числом противоионов; 3) способность к разнородной ассоциации в растворах при достаточно низких собственных концентрациях; 4) высокая интенсивность окраски и способность к ощутимому изменению светопоглощения при ассоциации; 5) удовлетворительная растворимость в воде.

Оказалось, что таким условиям удовлетворяет катион 2-[2-(4-диметиламино)фенил]-этенил-1-этилхинолиния, или хинальдинового красного (ХК) с  $\lambda_{\text{max}}=528$  нм  $\varepsilon_{\text{max}}=3 \cdot 10^4$  л/ (моль·см),  $pK_a=2.63$  [6]. Катион  $\text{XK}^+$  (см. рис.1), в отличие от катиона ПНЦ<sup>+</sup>, в меньшей мере склонен к димеризации. Это обстоятельство позволяет изучать ассоциацию  $\text{XK}^+$  в более широких интервалах

(1·10<sup>-6</sup> – 2·10<sup>-4</sup> моль/ л) концентраций красителя, чем ПНЦ<sup>+</sup> (5·10<sup>-7</sup> – 2·10<sup>-6</sup> моль/ л). Предметом данного сообщения являются разнородные ассоциаты, образованные катионом  $\text{XK}^+$ , а цель исследования – определение основных характеристик ассоциатов  $\text{XK}^+$  и сравнение их со свойствами ассоциатов катиона ПНЦ<sup>+</sup>.

В качестве противоионов были выбраны двухзарядные анионы ( $\text{R}^{2-}$ ) бромсодержащих сульфофталеинов: бромтимолового синего (БТС), бромкрезолового пурпурowego (БКП), бромкрезолового зеленого (БКЗ), бромфенолового синего (БФС) и двухзарядные анионы оксиксантенов: флуоресцина (ФЛ), эозина (ЭО), эритрозина (ЭР), бенгальского розового Б (БРБ), – ассоциаты которых с катионом ПНЦ оказались наиболее устойчивыми среди изученных [2]. Полосы поглощения катионной формы цианина и двухзарядных форм дан-

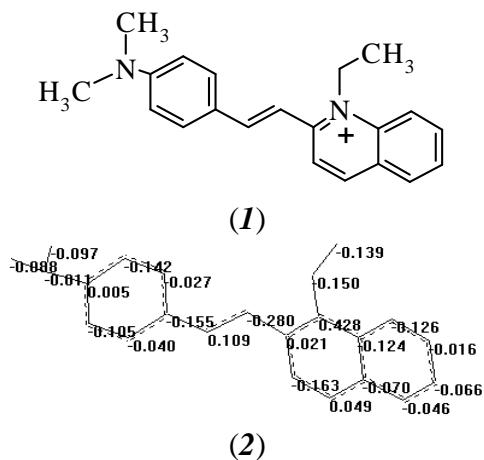
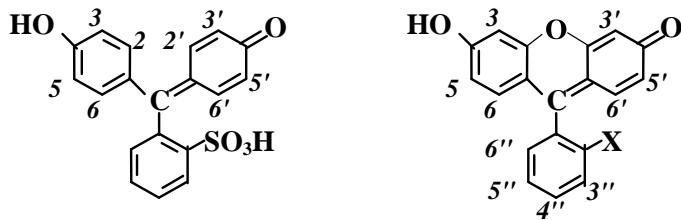


Рис.1. Структурная формула (1) и распределение электронной плотности (2) в катионе  $\text{XK}^+$  (расчет полуэмпирическим методом PM3 [7, 8]).



сульфофтальенины

оксиксантены

| СУЛЬФОФТАЛЕИНЫ           |   |
|--------------------------|---|
| Бромтимоловый синий      | 2, 2' - CH <sub>3</sub> ; 3, 3' - Br; 5, 5' - CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |
| Бромкрезоловый пурпурный | 3, 3' -CH <sub>3</sub> ; 5, 5' - Br   |
| Бромкрезоловый зеленый   | 2, 2' - CH <sub>3</sub> ; 3, 3', 5, 5' - Br                                     |
| Бромфеноловый синий      | 3,3', 5,5' - Br   |
| ОКСИКСАНТЕНЫ             |   |
| Флуоресцеин              | X - COOH; прочие - H  |
| Эозин                    | X - COOH; 3, 3', 5, 5' -Br; прочие - H  |
| Эритрозин                | X - COOH; 3, 3', 5, 5' -I; прочие - H   |
| Бенгальский розовый Б    | X - COOH; 3, 3', 5, 5' -I; 3'', 4'', 5'', 6'' -Cl; прочие -H                    |

ных сульфофтальенинов хорошо разнесены. Так,  $\Delta\lambda_{\max}$  в случае XK<sup>+</sup> и БФС<sup>2-</sup> составляет 63 нм, а в случае XK<sup>+</sup> и БТС<sup>2-</sup> - 88 нм (см. табл.), что сводит к минимуму осложнения при анализе спектров, связанные со взаимным наложением полос поглощения. К сожалению, иное взаимное расположение полос у XK<sup>+</sup> и двухзарядных оксиксантенов. Например, у ЭР<sup>2-</sup> и XK<sup>+</sup> они практически совпадают. Тем не менее, ФЛ и его галогенпроизводные имеют существенное поглощение (см. значения  $\epsilon_{\max}(R^2)$  в табл.), поэтому оказались подходящими объектами для изучения ассоциации XK<sup>+</sup> при наиболее низких содержаниях противоиона.

### Экспериментальная часть

Изучение взаимодействия красителей проводили в интервале концентраций, гарантирующем полную растворимость препаратов в воде. Кислотность среды, необходимую для обеспечения существования соответствующих протолитических форм красителей, создавали фосфатным и боратным буферными растворами, добавками хлороводородной кислоты или гидроксида натрия. Значения pH контролировали потенциометрически с помощью стеклянного электрода марки ЭСЛ-63-07. Использовали йодид XK фирмы «Aldrich» (степень чистоты 99%). Качество препаратов сульфофтальенинов и оксиксантенов контролировали по спектральным показателям ( $\lambda_{\max}$ ,  $\epsilon_{\max}$ ) полностью депротонированных протолитических форм. Квалификация реактивов - «ч.д.а.»; их дополнительную очистку не проводили. Спектры измеряли при комнатной температуре непосредственно после приготовления растворов на спектрофотометре «Hitachi-U3210». Численные значения измеряемой оптической плотности растворов красителей, концентрация которых в

**Таблица.** Характеристики анионов (по данным [9-15]) и значения  $\lg K_{as}^T$  ассоциатов XK состава  $(XK^+)_2R^{2-}$

| Анион             | $\lambda_{\max}(R^{2-})$ , нм | $\epsilon_{\max}(R^{2-})$ , л/ (моль·см) | $\lg K_{as}^T$   |
|-------------------|-------------------------------|--|------------------|
| БТС <sup>2-</sup> | 616                           | 41300                                    | $7.85 \pm 0.09$  |
| БКП <sup>2-</sup> | 588                           | 43000                                    | $8.23 \pm 0.04$  |
| БКЗ <sup>2-</sup> | 617                           | 40000                                    | $8.64 \pm 0.07$  |
| БФС <sup>2-</sup> | 591                           | 80000                                    | $8.86 \pm 0.08$  |
| ФЛ <sup>2-</sup>  | 491                           | 88000                                    | $7.94 \pm 0.07$  |
| ЭО <sup>2-</sup>  | 514-515                       | 96700                                    | $9.60 \pm 0.09$  |
| ЭР <sup>2-</sup>  | 525                           | 94600                                    | $10.05 \pm 0.05$ |
| БРБ <sup>2-</sup> | 548                           | 93000                                    | $11.07 \pm 0.04$ |

спектральных сериях была переменной, подчинялись основному закону светопоглощения. Особое внимание уделяли устранению последствий адсорбции окрашенных веществ. Очистку измерительных стеклянных кювет и мерной посуды проводили пропаноном и децимолярным раствором хлороводородной кислоты с последующим промыванием дистиллированной водой. Методика исследования (проведение измерений, определение спектральных и равновесных характеристик ассоциатов, обработка результатов и т.п.) аналогична изучению ассоциатообразования ПНЦ<sup>+</sup> [1-3]. При расчете термодинамической константы ассоциации  $K_{as}^T$  (восемь-десять значений начальных концентраций и три длины волны) использовали уравнение Дебая-Хюккеля во втором приближении. Ионная сила фотометрируемых растворов составляла 0.004 - 0.01 моль/ л. Коэффициенты активности взаимодействующих ионов были близки к единице.

### Результаты и обсуждение

Как видно из рис.2, добавление возрастающего количества БТС к ХК в фиксированной концентрации вызывает изменения светопоглощения. Однако спектральные сдвиги происходят при существенно больших содержаниях противоионов, чем в случаях с ПНЦ<sup>+</sup>. Этот факт указывает на образование менее прочных ассоциатов ХК<sup>+</sup> по сравнению с ассоциатами ПНЦ<sup>+</sup>. По-видимому, это связано с электростатическими причинами: взаимодействие ХК<sup>+</sup> с однозарядными противоионами гораздо слабее. Особенностью ассоциации ХК<sup>+</sup> является снижение интенсивности поглощения. Об этом свидетельствуют как отрицательные участки оптической плотности в разностных спектральных сериях, так и особенно ход зависимости светопоглощения смеси "ХК + анион" при переменной концентрации не сульфофталеина или оксиксантина, а ХК (рис.3). К сожалению, для ПНЦ не удается экспериментально получить подобную серию ни с одним из противоионов: при увеличении концентрации ПНЦ происходит интенсивный процесс его димеризации (см. выше указанные интервалы концентраций), существенно изменяющий светопоглощение раствора и затрудняющий интерпретацию спектральных данных. Изменение оптической плотности раствора ХК в максимуме полосы поглощения достигает 15 - 20% (рис.2) от первоначального значения. Аналогичные спектральные изменения наблюдались для всех изученных систем. По аналогии с [1, 2] установлена стехиометрия ассоциации:  $2\text{XK}^+ + \text{R}^{2-} \rightleftharpoons (\text{XK}^+)_2 \cdot \text{R}^{2-}$ . В подтверждение такой схемы свидетельствует то, что попытки расчета величины  $K_{as}^T$ , предполагая стехиометрию 1:1, приводят к не имеющим физического смысла отрицательным значениям. С другой стороны, в спектральных сериях, подобных рис.2 и рис.3, при одинаковой концентрации одного компонента и различных начальных концентрациях второго в исследованных диапазонах содержаний наличие частиц  $\text{XK}^+ \cdot \text{R}^{2-}$  не зафиксировано. Отсутствие твердой фазы в растворах может свидетельствовать о том, что ассоциаты катиона ХК<sup>+</sup> более высоких порядков (взаимодействие между собой частиц  $(\text{XK}^+)_2 \cdot \text{R}^{2-}$  или ассоциата с избытком красителя, приводящее к появлению более сложных по составу частиц, образующих осадок) не образуются. Отметим, что на возникновение подобных частиц при определенном соотношении начальных концентраций указывалось для системы "ПНЦ+БТС" [5].

Обращает на себя внимание тот факт, что ряды устойчивости ассоциатов ХК<sup>+</sup> и ПНЦ<sup>+</sup> с анионами  $\text{R}^{2-}$  совпадают. В обоих случаях ассоциаты располагаются в последовательности увеличения прочности: БТС ( $10.89 \pm 0.09$ ) < БКП ( $11.07 \pm 0.10$ ) < БКЗ ( $12.09 \pm 0.09$ ) < БФС ( $13.73 \pm 0.10$ ), - для сульфофталеинов и: ФЛ ( $9.75 \pm 0.10$ ) < ЭО ( $11.25 \pm 0.10$ ) < ЭР ( $11.84 \pm 0.10$ ) < БРБ ( $13.46 \pm 0.11$ ), - для оксиксантинов (в скобках даны численные значения  $\lg K_{as}^T$  ассоциатов ПНЦ<sup>+</sup>, взятые из [2]). Как видим, ХК образует с соответствующими противоионами менее устойчивые ассоциаты, чем ПНЦ. Одной из причин является уменьшение доли гидрофобных взаимодействий в ассоциатах, содержащих ХК: вклад в гидрофобность хинолилового фрагмента в молекуле ПНЦ больше, чем N,N-диметиланилинового фрагмента в молекуле ХК.

Кроме того, большая неравномерность электронной плотности (положительный заряд асимметричного ХК<sup>+</sup> преимущественно локализован на гетероатоме азотсодержащего гетероцикла с +0.43, структура (2) на рис.1, тогда как для симметричного ПНЦ<sup>+</sup> положительный заряд делокализован между двумя (по +0.36 [16]) гетероатомами двух гетероциклов) и способствует увеличению вклада кулоновских взаимодействий в ассоциатообразо-

вание XK. Результатом наложения этих факторов является снижение "селективности" взаимодействий XK<sup>+</sup> с R<sup>2-</sup>, что особенно заметно для ассоциатов сульфофталеинов. Так, разность в значениях  $\lg K_{as}^T$  ( $\Delta \lg K_{as}^T$ ) ассоциатов (ПНЦ<sup>+</sup>)<sub>2</sub>·БФС<sup>2-</sup> и (ПНЦ<sup>+</sup>)<sub>2</sub>·БТС<sup>2-</sup> равна 2.8, тогда как для соответствующих ассоциатов XK  $\lg K_{as}^T$  составляет всего 1.0. Аналогичная картина наблюдается для оксиксантеновых ассоциатов. Так,  $\Delta \lg K_{as}^T$  ассоциатов ФЛ и БРБ с ПНЦ равна 3.7, а таких же ассоциатов с XK – 3.1. На основании сравнительного анализа можно заключить, что стерические препятствия способствуют снижению  $\lg K_{as}^T$ . Галогенные заместители, по сравнению с разветвленными алкильными заместителями, вносят более ощутимый вклад в дифференциацию устойчивости ассоциатов.

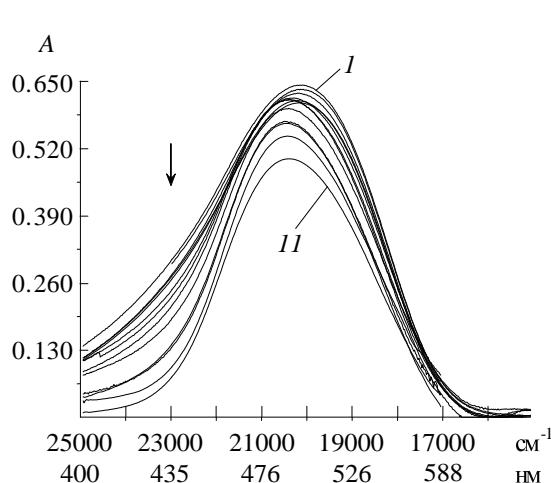


Рис.2. Спектры поглощения в системе "XK+БТС".  
Содержание, моль/ л: XK: 1?11 –  $2.05 \cdot 10^{-5}$ ; БТС: 1 - 0; 2?11 –  $5.9 \cdot 10^{-6}$ ?  $1.3 \cdot 10^{-4}$ . Раствор сравнения – раствор БТС в соответствующей концентрации. Толщина поглощающего слоя 1.00 см; pH 9.2.

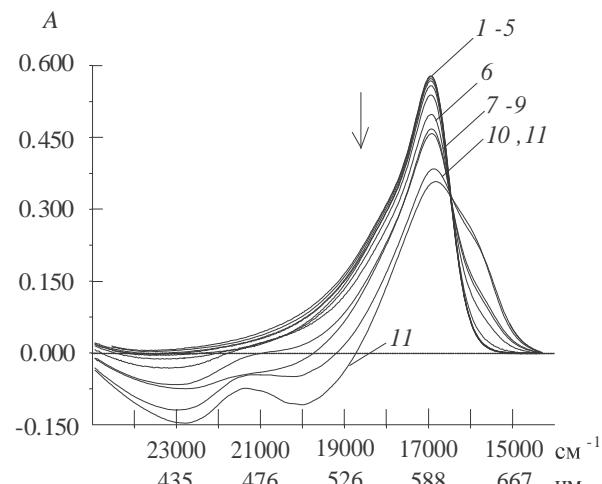


Рис.3. Спектры поглощения в системе "БФС+ХК".  
Содержание, моль/ л: БФС: 1?12 –  $5.0 \cdot 10^{-6}$ ; XK: 1 - 0; 2 –  $5.0 \cdot 10^{-6}$ ; 3 –  $9.9 \cdot 10^{-6}$ ; 4 –  $1.5 \cdot 10^{-5}$ ; 5 –  $2.5 \cdot 10^{-5}$ ; 6 –  $3.5 \cdot 10^{-5}$ ; 7 –  $5.0 \cdot 10^{-5}$ ; 8 –  $5.95 \cdot 10^{-5}$ ; 9 –  $7.4 \cdot 10^{-5}$ ; 10 –  $9.9 \cdot 10^{-5}$ ; 11 –  $1.2 \cdot 10^{-4}$ . Раствор сравнения – раствор XK в соответствующей концентрации. Толщина поглощающего слоя 1.00 см; pH 9.2.

Таким образом, влияние структуры противоионов на устойчивость разнородных ассоциатов проявляется в большей степени в случае цианина с равномерным распределением заряда. Можно предположить, что для разнородных ассоциатов ионов планарных цианинов с анионами оксиксантеновых и сульфофталеиновых красителей зависимость характера ассоциатообразования от природы противоиона будет также довольно существенной.

Проведенное исследование является составной частью финансируемой фундаментальной НДР «Физико-химическое исследование разнородной ассоциации хромофоров цианиновых и некоторых других красителей с органическими ионами в водных средах» (номер госрегистрации 0101U002780) и соответствует приоритетному направлению развития науки и техники «Фундаментальные исследования научных учреждений» (код 040101), раздел «Охрана окружающей природной среды» сводного тематического плана НИР Министерства образования и науки Украины.

#### Литература

1. Шаповалов С.А., Свищева Я.А. Вестн. Харьков. ун-та. Химия. 2000. №477 Вып.5. С.112-116.
2. Шаповалов С.А., Свищева Я.А., Ларин В.И. Укр. химич. журнал. 2002. Т.68. №4. С.107 - 110.
3. Шаповалов С.А., Свищева Я.А. Журн. прикл. химии. 2002. Т.75. №3. С.463-467.

4. 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.
5. Шаповалов С.А., Коваль В.Л., Мчедлов-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. Допов. НАН України. 1999. №2. С.156-161.
6. Тичина О.М. Автореф. дис... канд. хім. наук. Харків. нац. ун-т. Харків, 2000. 19 с.
7. Stewart J. J. P. J. Comput. Chem. 1989. №10. P.209-220.
8. Stewart J. J. P. J. Comput. Chem. 1989. №10. 221-243.
9. Индикаторы: В 2 т.: Пер. с англ. / Под ред. Э. Бишопа – Т.1. М: Мир, 1976. 496 с.
10. Gupta D., Read J.B. J. Pharm. Sci. 1970. V.11. P.1683 - 1686.
11. Мчедлов-Петросян Н.О., Любченко И.Н. Ж. общ. химии. 1987. Т.57. №6. С.1371 - 1379.
12. Мчедлов-Петросян Н.О. Укр. химич. журн. 1987. Т.53. №12. С.1304 - 1308.
13. Мчедлов-Петросян Н.О. Ж. аналитич. химии. 1979. Т.34. №6. С.1055 - 1059.
14. Мчедлов-Петросян Н.О., Адамович Л.П., Никишина Л.Е. Ж. аналитич. химии. 1980. Т.35. №8. С.1495 - 1502.
15. Мчедлов-Петросян Н.О. Ж. органич. химии. 1983. Т.19. №4. С.797 - 805.
16. Шаповалов С.А., Львовская М.И. Вестн. Харьков. ун-та. Химия. 2002. №573. С.157-161.

*Поступила в редакцию 9 сентября 2003 г.*

**Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). S.A. Shapovalov, Y.A. Svishchova. Association of quinaldine red cation with two-charge anions of sulfonephthalein or oxyxanthene dyes in aqueous solution.**

**It was spectrophotometrically proved that quinaldine red cation is able to form ionic associates with anions of sulfonephthalein or oxyxanthene dyes in aqueous solution. Conditions and properties of associates have been discussed.**