

УДК 544.353.3:547.97

РІЗНОРІДНА АСОЦІАЦІЯ КАТІОННИХ БАРВНИКІВ З ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Я. О. Свіщова, С. А. Шаповалов

Розглянуто різномірну асоціацію пінаціанол хлориду та нейтральним червоного з гумусовими кислотами чорнозему типового, глибокого на лісовидному суглинку з різним антропогенним навантаженням (цілина, переліг, рілля) та світло-сірого опідзоленого. Виявлено залежність спектральних змін від будови гумусових кислот.

Ключові слова: барвник, пінаціанол, нейтральний червоний, гумусові кислоти, асоціація, розчин, світлопоглинання.

Відомо, що взаємодія барвників з органічними сполуками у розчинах здатна призводити до утворення термодинамічно стійких стехіометричних асоціатів. Процеси асоціації суттєво впливають на спектральні властивості середовища, спричинюючи не лише зниження інтенсивності, а й появу нових смуг в спектрах світлопоглинання. Такі зміни використовують для кількісного аналізу, зокрема, для оцінки вмісту поверхнево-активних речовин [1]. Останнім часом все більш актуальним стає дослідження асоціації барвників з поліелектролітами як складовими об'єктами природного середовища – ґрунтів; проте накопичений до цього часу матеріал поки стосується взаємодій за участю штучних поліелектролітів (ПЕЛ) [2]. Вивчення міжмолекулярної асоціації за участю ПЕЛ природного походження розширить уявлення про механізм такого типу взаємодій, за аналізом інтенсивності взаємодії дозволить оцінювати будову незабарвлених протионів. В якості ПЕЛ були обрані гумусові кислоти (ГК), структура яких визначає перебіг гумусотворчих процесів у ґрунтах різного генезису [3,4]. Мета дослідження – встановити можливість використання різномірної асоціації за участю катіонних барвників для оцінки будови ГК.

Експериментальна частина

В якості барвників використовували ціаніновий – пінаціанол хлорид (ПНЦ), тіазиновий барвник нейтральний червоний (НЧ) (рисунк 1).



Рисунок 1. Однозарядні катіони ПНЦ (ліворуч) та НЧ (праворуч).

Препарат хлориду ПНЦ – торгівельної марки «Sigma» з вмістом основної речовини 95%; НЧ – за ТУ 6-09-07-1634-87 кваліфікації «чда». Вихідні розчини барвників готували розчиненням точної наважки. Для вимірювань використовували розведені розчини барвників з концентраціями $7 \cdot 10^{-7}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Для створення необхідного рН середовища використовували буферні розчини з рН 6.9 та 9.2, які готували із стандарт-титрів. Для дослідження було відібрано зразки ґрунту чорнозему типового, глибокого, середньосуглинкового на лісовидному суглинку з різним антропогенним навантаженням (цілина, переліг, рілля) та світло-сірого опідзоленого. Із зразків ґрунту стандартним методом проводили виділення суміші ГК. Екстракцію препаратів здійснювали обробкою ґрунту розчином NaOH з концентрацією 0.1 моль/л (співвідношення ґрунт : розчин = 1 : 50) після попереднього декальцінування розчином Na₂SO₄. Ґрунтові суспензії залишали на добу для фільтрації. Фільтрування проводили після додавання до суспензії насиченого розчину Na₂SO₄ для коагуляції глиняних частинок [5]. Виділення окремих фракцій ГК, а саме гумінових кислот та фульвокислот не проводилось. Спектри поглинання вимірювали

при кімнатній температурі безпосередньо після приготування розчинів на спектрофотометрі «Hitachi-U3210».

ПНЦ існує в катіонній формі, що не змінює свої спектральні характеристики в доволі широкому діапазоні рН: 3–10 [6]. НЧ у водних розчинах існує в катіонній та нейтральній формах $pK_a = 6.5–7.4$ [7], спектри поглинання яких суттєво відрізняються. Нейтральна форма НЧ має максимум смуги поглинання при 450 нм, тоді як положення максимуму поглинання катіонної форми знаходиться в діапазоні 535–545 нм та суттєво залежить від компонентів буферного розчину. У зв'язку з цим, для уникнення додаткових факторів впливу на спектр поглинання, дослідження проводилися лише з нейтральною формою барвника.

Обговорення результатів

ГК є сумішшю гетерогенних високомолекулярних сполук, що містять в своєму складі негідролізовану частину, що представлена аліфатичними та ароматичними фрагментами, та розгалужену гідролізовану частину ПЕЛ, що містить у своєму складі функціональні групи – переважно карбонільні, карбоксильні, гідроксильні та фенольні. Ступінь вивільнення ГК та їх склад залежать від умов екстракції: виду реагентів, концентрації розчинів, часу контакту ґрунту з розчином, кількості екстракцій, температури, співвідношення об'ємів ґрунту та розчинів [8]. Спектри поглинання ГК мають вигляд пологих кривих з максимумом поглинання в короткохвильовій частині УФ-спектра. Інтерпретація таких спектрів зводиться переважно до розрахунку коефіцієнтів екстинкції ($\epsilon_{465/650}$), що дозволяють охарактеризувати структурні особливості гумусових речовин не лише ґрунтів різного типу, а одного й того самого ґрунту при різних обробках. Даний метод дослідження ускладнюється необхідністю приводити поглинання розчинів гумінових речовин різних ґрунтів до однакової концентрації по Карбону. Це може призводити до зниження інформативності спектрів внаслідок ефекту розведення [9].

Величина рН ґрунтових витяжок суттєво впливає на її склад. Так, додавання кислоти призводить до зниження розчинності гумінових кислот та утворення ними твердої фази. Нами вивчено взаємодію ПНЦ⁺ з витяжками чорнозему типового при рН 6.9 та 9.2. На рисунку 2 наведено спектральні зміни, що спостерігаються при додаванні зростаючих кількостей ГК до барвника при рН розчину 6.9.

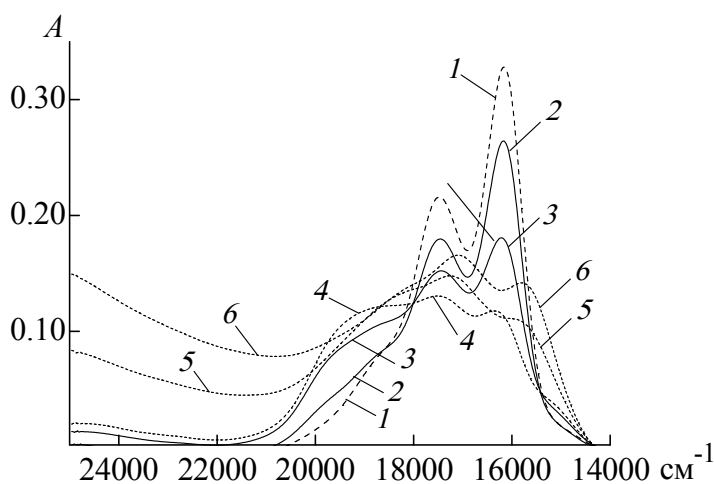


Рисунок 2. Зміна поглинання ПНЦ (1) при додаванні ГК (2–6) до водного розчину ПНЦ. Вміст ПНЦ $4.1 \cdot 10^{-6}$ моль/л (1–6). рН 6.9. Співвідношення кількостей ГК, що додаються, 6:5:4:3:2 = 100:50:10:5:2.

Як можна бачити, при додаванні вже 2 мл розведеної в 10 разів витяжки ГК відбувається відчутне зниження оптичної густини поглинання барвника (спектр 2). При доволі великих кількостях ГК (спектри 5, 6) помітний прояв власного поглинання ГК при 21000 cm^{-1} і більше. Така сама картина спостерігається при рН 9.2. Це пов'язано з інтенсивною взаємодією органічних протионів: вміст кислотних функціональних груп ГК з значенням $pK_a \leq 10$ дорівнює 5270 ммоль/кг [10]. На рис. 3 наведено залежність поглинання розчину ПНЦ від об'єму доданої ґрунтової витяжки.

Як можна бачити, додавання однакових кількостей ґрунтових витяжок в діапазоні рН 6.9–9.2 викликає схожі спектральні зміни. Це свідчить про однаковий характер взаємодій «барвник+ГК».

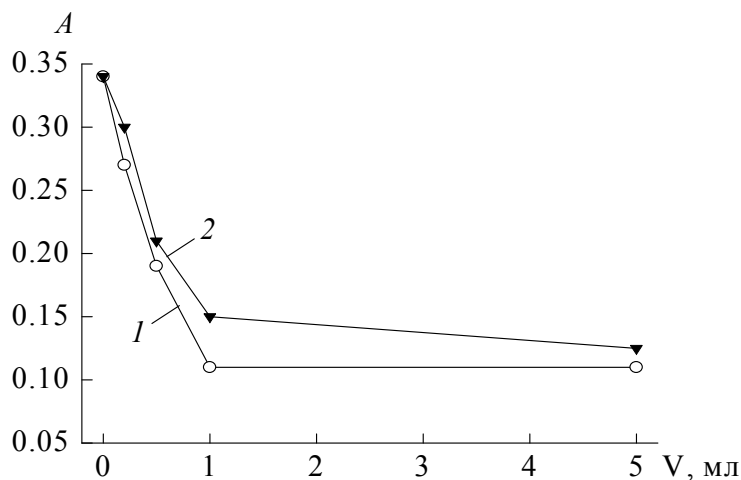


Рисунок 3. Залежність зміни поглинання ПНЦ (605 нм) від об'єму доданої ґрунтової витяжки. 1 – рН 6.9; 2 – рН 9.2.

Для дослідження залежності впливу будови ГК на форму та інтенсивність смуг поглинання були проаналізовані власні спектри поглинання гумусових речовин з ґрунтів, що досліджуються (рисунок 4).

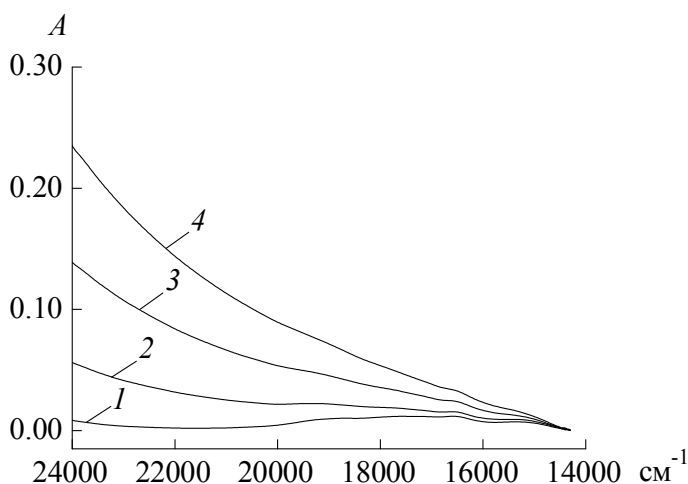


Рисунок 4. Поглинання витяжок ГК (переліг). Співвідношення кількостей ГК 4:3:2:1 = 10:6:3:1.

Що стосується властивостей витяжок ГК, то нами встановлено, що спектри витяжок ГК з перелігу та світло-сірого опідзоленого мають більше поглинання, ніж витяжки з ріллі. Автор роботи [11] спостерігала подібне для зразків сірого лісного ґрунту та пов'язують такі зміни з різницею в поляризованості молекул ГК. Зниження поглинання витяжок з ріллі може бути пов'язано з наявністю в них переважаючої кількості ГК з розгалуженими периферичними ланцюгами, і як наслідок, підвищенням вмістом кислотних функціональних груп [12]. Для детального аналізу впливу будови ГК на їх реакційну здатність щодо утворення різномірних асоціатів з органічними протиіонами, та характер спектральних змін, що їх супроводжують, досліджено взаємодію ГК з ПНЦ⁺. Концентрацію ГК розраховували за формулою [5]:

$$C = \frac{A}{\varepsilon_{1\text{см},465}^{0.001\%,\text{ГК}} \cdot l}$$

A – поглинання розчину, ε – коефіцієнт екстинкції, l – довжина шару, що поглинає.

ПНЦ, завдяки планарній будові та делокалізації заряду катіона, легко утворює однорідні асоціати. Так на рівні концентрацій $7 \cdot 10^{-6}$ моль/л експериментально спостерігається поява ди-

мерів, а при концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л встановлено існування Н-агрегатів. Кожна з асоційованих форм характеризується власною смугою поглинання: для мономерної форми смуга з $\lambda_{\max} = 600$ нм, так звана α -смуга, для димерної – $\lambda_{\max} = 550$ нм (β -смуга), для Н-агрегатів – $\lambda_{\max} = 510$ нм (γ -смуга) [13]. Введення до розчину ПНЦ протилежно заряджених ПЕЛ сприяє утворенню селф-асоціатів барвника, що пов'язано зі зближенням частинок барвника внаслідок їх адсорбції на поверхні ПЕЛ, елімінуванню відштовхування однакових зарядів катіонів [14]. Така особливість поведінки ПНЦ пов'язана з відносно планарною будовою молекули та наявністю спряженої системи подвійних зв'язків, що підвищує ефективність дисперсійних взаємодій [1,13,15].

На рисунку 5 наведено спектральні зміни, що спостерігаються при додаванні зростаючих об'ємів ГК чорнозему типового (переліг та рілля) до фіксованої кількості ПНЦ.

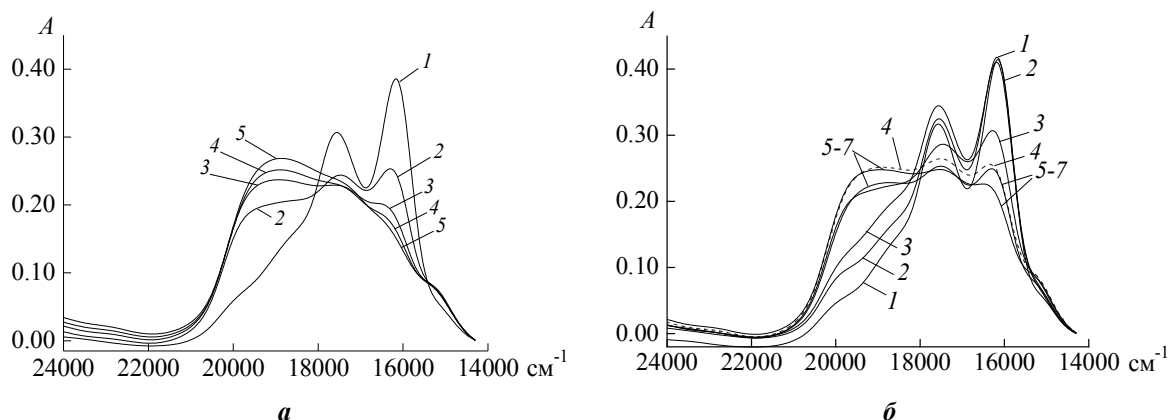


Рисунок 5. Взаємодія ПНЦ з ГК чорнозему типового: а) рілля б) переліг. рН 6.9. Вміст ПНЦ $7 \cdot 10^{-7}$ моль/л (1), вміст ГК подано за текстом.

При додаванні $1.5 \cdot 10^{-4}$ мг/мл ГК ріллі (рисунок 5а) відбувається зниження на $\approx 5\%$ інтенсивності поглинання барвника (крива 2). При збільшенні вмісту ГК від $1.9 \cdot 10^{-4}$ – $4.9 \cdot 10^{-4}$ мг/мл спостерігається подальше зниження оптичної густини та зміна форми смуги поглинання (3,4). При вмісті ГК $1.5 \cdot 10^{-3}$ – $2.4 \cdot 10^{-3}$ мг/мл (5–7) спектральні зміни уповільнюються, що дає підстави говорити про існування стану «насичення». При додаванні ГК перелігу (рисунок 5б) на рівні $4.9 \cdot 10^{-4}$ мг/мл зниження інтенсивності поглинання складає $\approx 23\%$ (крива 2), діапазон насичення спостерігається, починаючи з вмісту ГК $1.0 \cdot 10^{-3}$ мг/мл (5). Схожі зміни спостерігали й при додаванні ГК цілини та світло-сірого опідзоленого; стан «насичення» фіксувався при концентраціях ГК на рівні $8.5 \cdot 10^{-4}$ – $9.9 \cdot 10^{-4}$ мг/мл. В усіх досліджах спостерігається зниження інтенсивності α - та β - смуг поглинання, що свідчить про взаємодію ПНЦ з молекулами ГК і утворення різномірних асоціатів ГК-ПНЦ в інтервалі концентрацій ГК $1.5 \cdot 10^{-4}$ – $8.3 \cdot 10^{-4}$ мг/мл. Також, відсутність характерного зростання β -смуги або появи γ -смуги поглинання свідчить про відсутність процесів селф-асоціації барвника.

Схожі спектральні зміни спостерігали автори в роботі [16] при вивченні взаємодії катіону барвника метиленового блакитного з природним ПЕЛ лігніном, який містить у складі досить велику кількість кислотних груп. Таку різницю в поведінці штучних та природних ПЕЛ можна пояснити розгалуженою будовою лігніну та ГК порівняно зі штучними ПЕЛ, та наявністю більшої кількості різноманітних функціональних груп. Відмінністю в спектральних серіях є й те, що при додаванні $3.5 \cdot 10^{-3}$ – $1.6 \cdot 10^{-2}$ мг/мл ГК чорнозему типового (переліг, цілина) та світло-сірого опідзоленого спостерігається подальша зміна форми смуги поглинання з появою невеликого максимуму, батохромно зсуненого відносно початкової смуги поглинання. При додаванні такої самої кількості ГК ріллі спектральні зміни не фіксувалися.

На рисунку 6 наведено залежності поглинання розчинів від концентрації доданих ГК.

При додаванні ГК з перелігу, цілини та світло-сірого опідзоленого в діапазоні концентрацій $6.4 \cdot 10^{-4}$ – $8.3 \cdot 10^{-4}$ мг/мл спостерігається різке зниження поглинання, а при концентраціях ГК $8.5 \cdot 10^{-4}$ – $1.0 \cdot 10^{-3}$ мг/мл згадуваний вище стан «насичення». У випадку додавання ГК ріллі, різка зміна оптичної густини розчинів – при менших концентраціях: $1.5 \cdot 10^{-4}$ – $4.9 \cdot 10^{-4}$ мг/мл. Асоціації ПНЦ з аніонами, що входять до складу ГК, сприяють електростатичні взаємодії, що є сутте-

вим фактором в стабілізації різнорідних асоціатів. Тому, на взаємодію з ПНЦ⁺ витрачається менше ГК ріллі, ніж у випадку додавання ГК перелігу, цілини та світло-сірого опідзоленого. Після нейтралізації протилежних зарядів (стан «насичення») поява батохромно розташованої смуги поглинання свідчить про додаткове приєднання ПНЦ до асоціатів ПНЦ-ГК, що може відбуватися за рахунок неспецифічних ван-дер-ваальсових взаємодій, які властиві достатньо розгалуженим π-електронним системам відповідних ГК. Попутно відзначимо, що здатність ПНЦ до утворення асоціатів різної стехіометрії за рахунок дисперсійної взаємодії вже обговорювалася в роботі [15] на прикладі асоціатів ПНЦ з тетрафенілборат-аніоном (ТФБ⁻) складу ПНЦ⁺·ТФБ⁻ та (ПНЦ⁺)₂·ТФБ⁻. Можна припустити, що відмінності в спектральних змінах за участю ГК пов'язані з різним хімічним складом витяжок: ГК ріллі містять сполуки з розгалуженими периферичними ланцюгами та великою кількістю функціональних груп, а ГК перелігу, цілини та світло-сірого опідзоленого складаються переважно зі сполук з негідролізованими ароматичними системами.

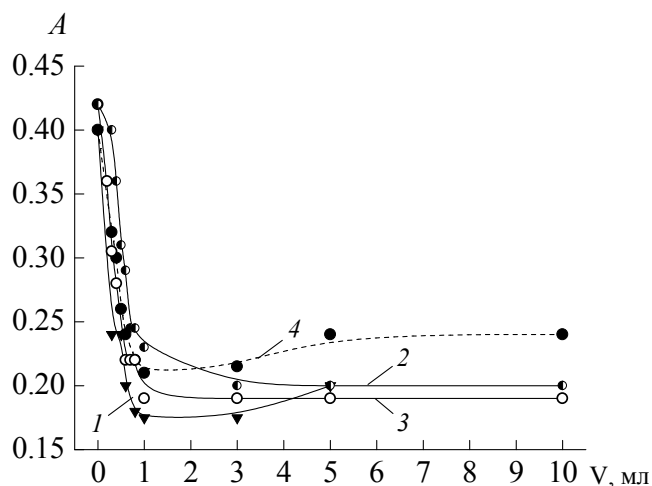


Рисунок 6. Залежність поглинання (605 нм) від об'єму доданої витяжки ґрунту. Чорнозем типовий: 1 – переліг; 2 – рілля; 3 – цілина. Світло-сірий опідзолений – 4.

На відміну від ПНЦ, нейтральний червоний не здатний до селф-асоціації в широкому діапазоні концентрацій. При дослідженні систем «барвник+ГК» цей факт дозволяє варіювати суттєво більшими концентраціями барвника, ніж у випадку ПНЦ. Як можна бачити з рис. 7, зміни в спектрі поглинання НЧ відбуваються при більш високих концентраціях ГК.

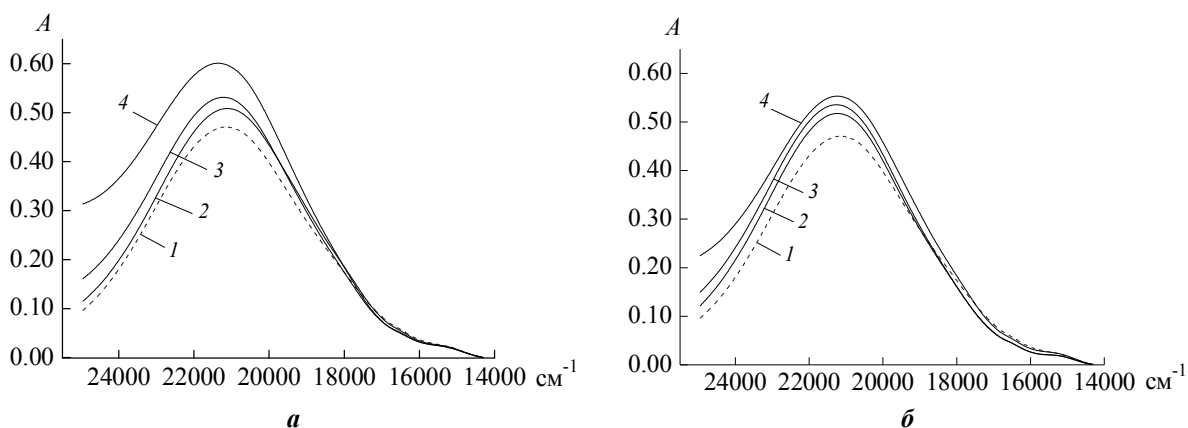


Рисунок 7. Взаємодія НЧ з ГК ґрунтів: а-світло-сірий опідзолений; б- чорнозем типовий (рілля). рН 9.2. Вміст НЧ $4.6 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1). Вміст ГК подано у тексті.

При додаванні ГК цілини та перелігу в концентраціях $1.3 \cdot 10^{-3}$ – $3.8 \cdot 10^{-3}$ мг/мл спостерігається зростання інтенсивності поглинання (рисунок 7а, криві 2,3), а вміст ГК на рівні $6.3 \cdot 10^{-3}$ - $1.6 \cdot 10^{-2}$ мг/мл спричинює гіпсохромний зсув максимуму поглинання (4). Спектральні зміни при додаванні ГК ріллі (рисунок 7б) відрізняються від попередніх. Так при кількості ГК в

межах $4.9 \cdot 10^{-4}$ – $1.5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл (2,3) відбувається зростання інтенсивності поглинання, а при кількості ГК вище ніж $2.5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл спостерігається стан «насичення» (4).

Склад та будову систем «барвник+ГК» ще належить більш детально вивчити. Проте стає зрозумілим, що, незважаючи на наявність або відсутність заряду у молекули барвника, відбувається утворення асоціатів з участю ГК внаслідок прояву не тільки електростатичних, а й дисперсійних взаємодій як рушійних сил різнорідної асоціації.

Література

1. С.А. Шаповалов, Я.А. Свищева, Ж. прикл. химии, 2002, **75**, 463.
2. S.A. Shapovalov, The association processes of protolytic forms of dyes in solutions. Dissimilar association, Kharkiv, 2014, 250 p.
3. С.О. Карабаев, И.М. Локшина, И.П. Гайнуллина, З.Р. Мусабекова, Б.А. Масырова, А.В. Харченко, Вестник КРСУ 2010, **10**, 161.
4. О.В. Нестерова, В.А. Семаль, Вестник КРГСУ. Серия почвоведение, 2009, **10**, 29.
5. Д.С. Орлов, Л.А. Гришина, Практикум по химии гумуса, Москва: Из-во МГУ, 1981, 272 с.
6. С.А. Шаповалов, Я.А. Свищева, Вісник Харків. нац. ун-ту. Сер. Хімія, 2012, **21(44)**, 9.
7. K. Dutta Robin, N. Bhat Sabray, Can. J. Chem., 1993, **71**, 1785.
8. Д.С. Орлов, Химия почв, Москва: Из-во МГУ, 1992, 400 с.
9. А.Ю. Кудеярова, Почвоведение, 2008, **9**, 1079.
10. Д.С. Орлов, Сорос. образоват. журнал, 1997, **2**, 56.
11. А.Ю. Кудеярова, Экологическая химия, 2012, **21**, 86.
12. Н.Ю. Жаринова, А.А. Ямских, Вестник ТГУ, **1(13)**, 2011, 5.
13. С.А. Шаповалов, Я.А. Свищева, Вісник Харків. нац. ун-ту. Сер. Хімія, 2000, **5(28)**, 112.
14. А.А. Ищенко, Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей, Киев: Наукова думка, 1994, 232 с.
15. С.А. Шаповалов, Я.А. Свищева, В.И. Ларин, Химия и химич. технология, 2002, **45**, 37.
16. Н.А. Мамлеева, Т.Р. Писарева, В.В. Лунин, Ж. физ. химии, 1994, **69**, 504.

References

1. S.A. Shapovalov, Ya.A. Svishchova, J. Prikl. Himii., 2002, **75**, 463 [in Russ.].
2. S.A. Shapovalov, The association processes of protolytic forms of dyes in solutions. Dissimilar association, Kharkiv, 2014, 250 p.
3. S.O. Karabaev, I.M.Lokshina, I.P. Gaynullina, Z.R. Musabekova, B.A. Masy'rova, A.V. Harchenko, Vestnik KRSU, 2010, **10**, 161 [in Russ.].
4. O.V. Nesterova, V.A. Semal', Vestnik KRGSU. Seriya. Pochvovedenie, 2009, **10**, 29 [in Russ.].
5. D.S. Orlov, L.A. Grishina, Praktikum po himii gumusa, Moskva: Iz-vo MGU, 1981, 272 s. [in Russ.].
6. S.A. Shapovalov, Ya.A. Svishchova, Visn. Hark. nac. univ. Ser. Him., 2012, **21(44)**, 9. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2012/18.pdf>]. [in Ukr.]
7. K. Dutta Robin, N. Bhat Sabray, Can. J. Chem., 1993, **71**, 1785.
8. D.S. Orlov, Himiya pochv, Moskva: Iz-vo MGU, 1992, 400 s. [in Russ.].
9. A.U. Kudayarova, Pochvovedenie, 2008, **9**, 1079 [in Russ.].
10. D.S. Orlov, Sorosovskiy obrazovatel'ny'y jurnal, 1997, **2**, 56 [in Russ.].
11. A.U. Kudayarova, E'kologicheskaya himiya, 2012, **21**, 86. [in Russian]
12. N.U. Jarinova, A.A. Yamskih, Vestnik TGU, 2011, **1(13)**, 5 [in Russ.].
13. S.A. Shapovalov, Ya.A. Svishchova, Visn. Hark. nac. univ. Ser. Him., 2000, **5(28)**, 112 [in Russ.].
14. A.A. Isch'enko, Stroenie i spektral'no-lyuminescentny'e svoystva polimetinovy'h krasiteley, Kiev, 1994, 232 s. [in Russ.].
15. S.A. Shapovalov, Ya.A. Svishchova, V.I. Larin, Izvestiya vuzov. Himiya i himich. tehnologiya, 2002, **45**, 37 [in Russ.].
16. N.A. Mamleeva, T.R. Pisareva, V.V. Lunin, Jurnal Fizich. himii, 1994, **69**, 504 [in Russ.].

Поступила в редакцию 3 июня 2014 г.

Я. А. Свищева, С. А. Шаповалов. Разнородная ассоциация катионных красителей с гуминовыми кислотами в водных растворах.

Рассмотрена разнородная ассоциация пинацианол хлорида и нейтрального красного с гумусовыми кислотами чернозема типичного, глубокого на лесовидном суглинке с различными антропогенными нагрузками (целина, залеж, пашня) и светло-серого оподзоленного. Выявлена зависимость спектральных изменений от строения гумусовых кислот.

Ключевые слова: краситель, пинацианол, нейтральный красный, гумусовые кислоты, ассоциация, раствор, светопоглощение.

Ya. A. Svisheva, S. A. Shapovalov. Dissimilar association of cationic dyes with humic acids in aqueous solutions.

Association has been considered between pinacyanol chloride, neutral red and humic acids typical chernozem, deep on forest loam with varying anthropogenic load (virgin, fallow, tillage) and podzolic light gray. The dependence of the spectral changes in the structure of humic acids has been detected.

Key words: dye, pinacyanol, neutral red, humic acids, association, solution, absorbance.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1123. Chemical Series. Issue 23 (46).