

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИОНОВ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО С И КАТИОНА ПИНАЦИАНОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Рассмотрена разнородная ассоциация между одно- или двухзарядным анионом ализаринового красного С и катионом пинацианола в водном растворе. Определены спектральные, равновесные и энергетические характеристики образующихся ассоциатов.

ВВЕДЕНИЕ. Ассоциация между ионами различных классов красителей (гетероассоциация, или разнородная ассоциация) в растворах может существенным образом влиять на светопоглощение и люминесценцию раствора [1]. Особый интерес представляет случай гетероассоциации в водных системах, так как вода служит средой, в которой взаимодействующие протолитические и агрегативные формы частиц проявляют уникальные спектрально-люминесцентные свойства [1, 2]. При определенных условиях гетероассоциаты красителей способны выполнять функции аналитического реагента, цветового маркера, биоиндикатора. Это находит применение в решении многих актуальных проблем количественного химического анализа, биохимии, фармации, биомедицины. Способность к процессам ассоциации установлена в последнее время для ализаринового красного С (АК) (натриевая соль 9,10-дигидро-3,4-дигидрокси-9,10-диоксо-2-антраценсульфокислоты), хотя АК давно известен в качестве кислотно-основного и металлохромного индикатора. Так, он проявляет себя как реагент для количественного определения многих лекарственных форм и препаратов в виде ионных ассоциатов (ионных пар); например, витаминов (аскорбиновая кислота [3]), аминокислот (цистеин [4]), белков [5, 6], полифосфатов [7], бактерицидных средств (норфлоксацин [8]), антидепрессантов (кломипрамин [9]).

Задачей данного исследования являлось рассмотрение ассоциации одно- или двухзарядных анионов АК с однозарядным катионом пинацианола (1-этил-2-[3-(1-этил-1Н-хинолин-2-илиден)-пропенил]-хинолиния), а также свойств и строения ассоциатов. Пинацианол (ПНЦ) оказался приемлемым для исследования способности к ассоциации анионных красителей различных классов: сульфоталеинов, оксиксантенов и других [1, 10–13], благодаря своим спектральным (высокий коэффи-

циент молярного поглощения ϵ , достигающий $1.3 \cdot 10^5$ л/(моль·см) при 600 нм [13, 14], структурным и протолитическим (для двухзарядного катиона $pK_{a1} = 3.5$ [15]) свойствам.

Исходный препарат АК квалификации ч.д.а. перекристаллизовывали из этанола. Использовали хлорид ПНЦ торговой марки Sigma с содержанием основного вещества не менее 95 %. В опытах приготавливали разбавленные водные растворы красителей. Их ионная сила (I) не превышала 0.001–0.008 моль/л. Кислотность водных растворов измеряли с помощью стеклянного электрода.

Равновесные и спектральные свойства красителей. АК представляет собой трехосновную кислоту, способную к ступенчатой диссоциации: $H_3An \rightleftharpoons H_2An^- \rightleftharpoons HAn^{2-} \rightleftharpoons An^{3-}$. Наличие сульфогруппы в молекуле АК обуславливает заметное существование электронейтральной частицы лишь в сильнокислой среде ($pH < 1$). При меньшей кислотности водного раствора АК диссоциирует с образованием одно- (желтая окраска, $\lambda_{max} = 421$ нм с $\epsilon_{max} = 4.9 \cdot 10^3$), двух- (розовая, $\lambda_{max} = 518$ нм с $\epsilon_{max} = 7.7 \cdot 10^3$) и трехзарядных (фиолетовая, $\lambda_{max} = 560$ нм с $\epsilon_{max} = 14.4 \cdot 10^3$) анионов; показатели констант диссоциации: $pK_{a2} = 5.53$ (нулевая ионная сила [16]), $pK_{a3} = 10.71$ [17], 11.20 (нулевая ионная сила [16]). Полосы поглощения АК достаточно хорошо различимы. Растворы, содержащие однозарядный катион (St^+) цианина, в сильнокислых и сильнощелочных средах заметно обесцвечиваются вследствие образования соответственно частиц HSt^{2+} и $StOH$.

При исследовании катион-анионного взаимодействия следует соблюдать такую кислотность среды, которая обеспечивает сосуществование только взаимодействующих ионных форм (в противном случае трактовка спектральных изменений затрудняется по причине участия в ассоциации и других частиц). Для выяснения оптимальных условий ассоциации нами рассчитаны долевые со-

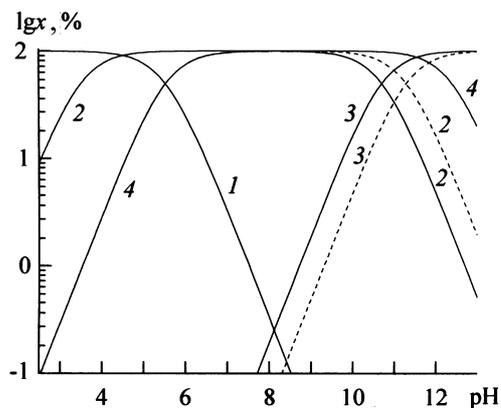


Рис. 1. Долевое содержание (x) анионных протолитических форм АК (1 — H_2An^- ; 2 — HAn^{2-} ; 3 — An^{3-}) и катиона ПНЦ⁺ (4) в зависимости от pH водного раствора. Прямые линии — с учетом данных о рК работы [16], пунктирные — с учетом данных [17].

держания рассматриваемых ионов (рис. 1) с учетом перечисленных выше протолитических процессов, происходящих в водных растворах. На основании этого установлены оптимальные значения pH. Из полученных данных следует, что взаимодействие H_2An^- с St^+ целесообразно исследовать при pH 4.1, а HAn^{2-} с St^+ — при pH 7.6—9.3. Создать условия одновременного присутствия в растворе An^{3-} и St^+ не удастся, так как при кислотности, обеспечивающей доминирование трехзарядных анионов АК, катион цианина практически полностью гидролизован.

Интерпретация спектральных изменений в рамках равновесного подхода подразумевает соблюдение основного закона светопоглощения протолитическими формами взаимодействующих красителей. Нами установлено, что в исследуемых областях концентраций АК ($5.0 \cdot 10^{-6}$ — $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) линейные уравнения регрессий закона (по две серии независимых определений, 8—9 концентраций в каждой серии) имеют вид:

$$A_{421} = -0.022_{(0.091)} + 4.85 \cdot 10^3_{(5.5)} C,$$

коэффициент корреляции 0.9995_(0.0001),

$$A_{518} = -0.014_{(0.016)} + 7.74 \cdot 10^3_{(1.5)} C,$$

коэффициент корреляции 0.9999_(0.0001),

где A — оптическая плотность при указанной (нижний индекс) длине волны, в скобках — стандартное отклонение соответствующего параметра; C — молярная концентрация красителя. Свободный член регрессий фактически является статистичес-

ки неотличимым от нуля, и $A = k \cdot C$. Совпадение коэффициента корреляции с единицей дает основание полагать, что в указанных концентрационных диапазонах одно- и двухзарядные анионы АК не димеризуются. Для ПНЦ, в отличие от АК, основной закон светопоглощения соблюдается при очень низких концентрациях ($3 \cdot 10^{-7}$ — $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л), так как ПНЦ склонен к самоассоциации (более детально свойства ПНЦ в водном растворе рассмотрены в работах [13, 14]). По этой причине концентрация ПНЦ в опытах не превышала $4 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Ассоциация St^+ с H_2An^- и HAn^{2-} , строение и энтальпии образования ассоциатов. Анализ изменений в электронных спектрах выявляет неаддитивность спектральных полос. Она заключается в том, что интенсивность поглощения смеси противоионов систематически меньше, чем суммарное светопоглощение индивидуальных ионов красителей. По мере добавления возрастающих количеств АК к неизменному содержанию цианина наблюдается снижение интенсивности поглощения St^+ (рис. 2), более отчетливо — длинноволновой α -полосы (спектры 2—6), достигающее более 40 % от исходного (1). Такая картина свойственна разным начальным концентрациям пинацианола. В подобных случаях снижению поглощения длинноволновой полосы (рис. 2, кривые 2—8) за счет образования ассоциата сопутствует повышение оптической

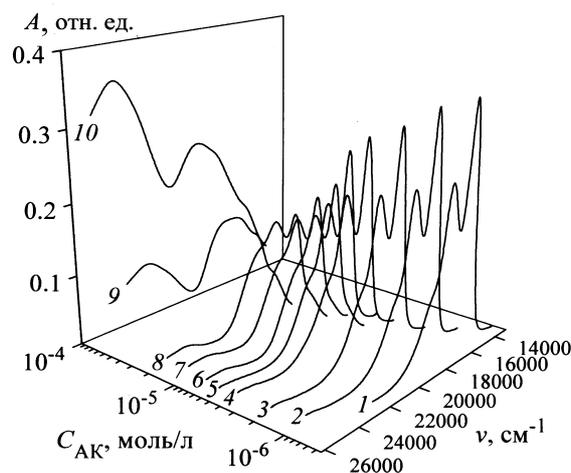


Рис. 2. Зависимость поглощения раствора ПНЦ ($C = 1.7 \cdot 10^{-6}$ моль/л) от концентрации АК, моль/л: $C_{\text{AK}} = 0$ (1), $2.0 \cdot 10^{-6}$ (2), $4.0 \cdot 10^{-6}$ (3), $6.0 \cdot 10^{-6}$ (4), $8.0 \cdot 10^{-6}$ (5), $1.2 \cdot 10^{-5}$ (6), $1.4 \cdot 10^{-5}$ (7), $2.0 \cdot 10^{-5}$ (8), $5.0 \cdot 10^{-5}$ (9), $1.0 \cdot 10^{-4}$ (10). Толщина поглощающего слоя — 1.0 см, pH 3.6. Раствор сравнения — вода.

плотности в более коротковолновой области спектра вследствие увеличения содержания АК в смеси красителей (особенно это видно на кривых 9, 10). Обращает внимание тот факт, что собственное поглощение АК в известных пределах концентраций может быть практически незаметным как визуально, так и инструментально из-за невысоких приведенных выше значений ϵ_{\max} анионных форм, но гипохромия длинноволновой полосы поглощения ПНЦ даже в этих случаях сказывается ощутимо.

Спектрофотометрическими методами определения состава установлено, что анионы АК могут образовывать с Ct^+ ассоциаты состава $\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-$ и $(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}$. Мерой устойчивости этих соединений является величина равновесной константы ассоциации K_{as} (фактически термодинамическое значение, поскольку в условиях эксперимента ионная сила растворов близка к нулю), определяемая из закона действующих масс.

Для равновесия $\text{Ct}^+ + \text{H}_2\text{An}^- \rightleftharpoons \text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-$ константа выразится как

$$K_{as} = \frac{[\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-]}{(\text{C}_{\text{H}_2\text{An}^-} - [\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-]) \cdot (\text{C}_{\text{Ct}^+} - [\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-])^{-1}},$$

а для $2\text{Ct}^+ + \text{HAn}^{2-} \rightleftharpoons (\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}$:

$$K_{as} = \frac{[(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}]}{(\text{C}_{\text{HAn}^{2-}} - [(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}]) \cdot (\text{C}_{\text{Ct}^+} - 2[(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}])^{-2}},$$

где в квадратных скобках — равновесные концентрации ассоциатов: $[\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-] = (\epsilon_{\text{Ct}^+} \cdot \text{C}_{\text{Ct}^+} \cdot l - A) \cdot (\epsilon_{\text{Ct}^+} - \epsilon_{as})^{-1} \cdot l^{-1}$ и $[(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}] = (\epsilon_{\text{Ct}^+} \cdot \text{C}_{\text{Ct}^+} \cdot l - A) \cdot (2\epsilon_{\text{Ct}^+} - \epsilon_{as})^{-1} \cdot l^{-1}$; C — начальные молярные концентрации катиона или аниона; l — толщина поглощающего слоя, см; A — оптическая плотность раствора при длине волны λ ; ϵ_{Ct^+} , ϵ_{as} — коэффициенты молярного поглощения Ct^+ и ассоциата. Нами определено, что для ассоциата однозарядного аниона АК $\lg K_{as} = 6.12 \pm 0.10$ и $\lg K_{as} = 10.92 \pm 0.10$ для ассоциата $(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{HAn}^{2-}$.

Обращает на себя внимание, что ассоциаты АК оказываются устойчивее ассоциатов подобной стехиометрии одно- и двухзарядных анионов незамещенного сульффтаалеина — фенолового красного (величины $\lg K_{as}$ равны соответственно 5.83 ± 0.10 и 11.81 ± 0.10 [11]), но уступают по устойчивости пинацианольным ассоциатам ряда бромпроизводных фенолового красного [18]: бромкрезолового зеленого (6.74 ± 0.04 и 12.09 ± 0.09), бромфенолового синего (6.88 ± 0.05 и 13.73 ± 0.10). По-видимому, это связано с тем, что анионы АК имеют

плоскую хромофорную систему, в отличие от пропеллероподобной структуры фенолового красного, и вследствие этого более эффективно взаимодействуют с уплощенной структурой ПНЦ. С другой стороны, устойчивость ассоциатов АК ниже, так как этот ализариновый краситель не содержит, как перечисленные производные фенолсульффтаалеина, атомов брома, повышающих гидрофобность аниона и тем самым благоприятствующих усилению катион-анионных взаимодействий.

На рис. 3 изображено вероятное строение ассоциата $\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-$ (условия расчета: молекулы

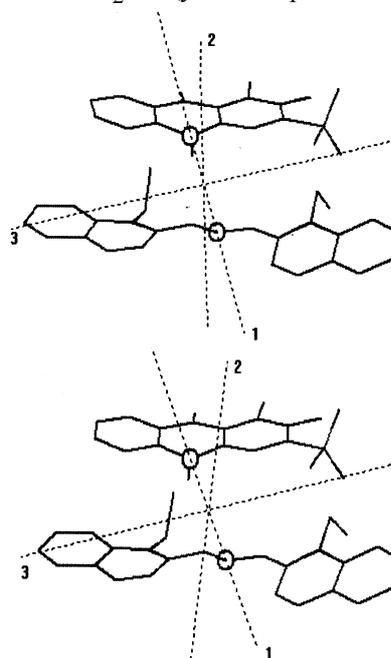


Рис. 3. Строение ассоциата $\text{Ct}^+ \cdot \text{H}_2\text{An}^-$ (стереоизображение).

растворителя отсутствуют; полуэмпирический метод АМ1, градиент сходимости двух последовательных итераций по алгоритму Polak-Ribiere — не более 2 кДж/ моль; расстояние между выделенными атомами — 4.4 \AA , протяженность Ct^+ в направлении полиметиновой цепи 18.8 \AA , протяженность H_2An^{2-} вдоль оси 3— 7.5 \AA). Обращает внимание копланарное расположение ионов, обуславливающее усиление дисперсионных и π -электронных взаимодействий как движущих сил разнородной ассоциации красителей [1, 19].

На ощутимое катион-анионное взаимодействие указывают результаты расчетов значений энтальпии образования (ΔH_f^0 , стандартные условия) ассоциатов. Для оценки ΔH_f^0 использован

Энергетические характеристики (кДж/моль) ионов и ассоциатов

Метод	Характеристика	Частица				
		Ct ⁺	H ₂ An ⁻	HAn ²⁻	Ct ⁺ ·H ₂ An ⁻	(Ct ⁺) ₂ ·HAn ²⁻
AM1	ΔH_f^0	1076 — 1073	-1052 — -1060	-976 — -985	-193 — -235	448 — 432
	Σ				13 — 24	1161 — 1176
PM3	$\Sigma - \Delta H_f^0$				259 — 206	744 — 713
	ΔH_f^0	980 — 968	-1085 — -1094	-1006 — -1014	-356 — -398	180 — 151
	Σ				-126 — -105	922 — 954
	$\Sigma - \Delta H_f^0$				293 — 230	803 — 742

полуэмпирический метод AM1 как один из расширенных вариантов метода MNDO, а также метод PM3 [20, 21]. Параметризация этих методов выполнена так, чтобы наиболее адекватно воспроизвести экспериментальные значения ΔH_f^0 органических соединений (например, средняя погрешность метода AM1 при вычислении ΔH_f^0 составляет 25 кДж/моль [20]). Следует заметить, что подобные расчеты неэмпирическими методами приводят к погрешностям значений ΔH_f^0 , превышающим 100 кДж/моль даже для небольших молекул. С увеличением числа атомов в молекуле погрешности в вычисленных ΔH_f^0 еще более возрастают и приобретают систематический характер [22]. Использование двух методов расчета связано не столько со стремлением достичь большей достоверности в абсолютных значениях ΔH_f^0 , сколько с необходимостью выяснить, насколько значимы возможные расхождения в них.

На рис. 4 в качестве примера представлены характеристики ионов красителей и ассоциата АК (метод PM3; числа у стрелок обозначают размах варьирования ΔH_f^0 соответствующей частицы). Ионы Ct⁺ и H₂An⁻ характеризуются значениями ΔH_f^0 , равными 980—968 и -1085 — -1094 кДж/моль соответственно. Алгебраическая сумма ΔH_f^0 катиона и аниона составляет -126 — -105 кДж/моль (энергетический уровень 1) и превышает значение ΔH_f^0 ассоциата Ct⁺·H₂An⁻, равное -356 — -398 кДж/моль (уровень 2), на 293—230 кДж/моль.

Энергетические данные об ионах и ассоциатах АК приведены в таблице. Там же даны: Σ — алгебраическая сумма величин ΔH_f^0 соответствующих ионов в ассоциате Ct⁺·H₂An⁻ или (Ct⁺)₂·HAn²⁻, определяемая как $\Sigma = i \cdot \Delta H_f^0$ (катион) + ΔH_f^0 (анион), где i — число катионов в составе ассоциата; разность $\Sigma - \Delta H_f^0$; для каждой характе-

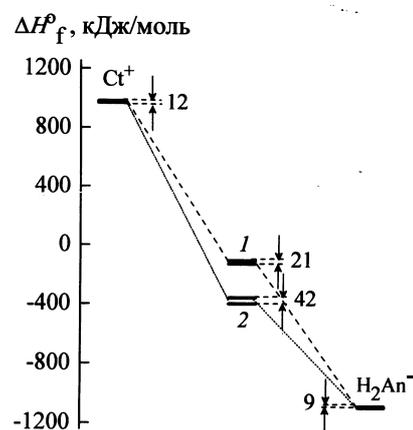


Рис. 4. Значения ΔH_f^0 ионов Ct⁺, H₂An⁻; алгебраической суммы ΔH_f^0 ионов, составляющих ассоциат (1); ΔH_f^0 ассоциата Ct⁺·H₂An⁻ (2).

ристики приведены пределы изменения (размах варьирования). Значения ΔH_f^0 катиона пинацианола практически совпадают с ранее полученными [18] при изучении катион-анионной ассоциации с участием сульфоптаleineиновых анионов. Обращает на себя внимание вполне удовлетворительное совпадение энтальпии образования анионов и особенно разности $\Sigma - \Delta H_f^0$, установленных двумя методами.

Анализ данных таблицы приводит к выводу, что образование ассоциатов анионов ализаринового красного С энергетически выгодно. Это согласуется с весьма высокими значениями констант ассоциации, определенными экспериментально. Энергетический выигрыш, характеризующийся величиной $\Sigma - \Delta H_f^0$, существенно превышает среднюю погрешность каждого из расчетных методов при вычислении ΔH_f^0 , а также размах варьирования полученных значений ΔH_f^0 . Обнаруженные факты

свидетельствуют в пользу того, что образование ассоциатов в растворах свойственно красителям с уплощенной формой молекулы [1, 14] и наличием π -сопряженных электронных систем, усиливающих дисперсионный вклад взаимодействий, подобно скваранинам [24, 25], спиропиранам [26], пиразинам [27], порфиринам [28] и другим.

Систематическое изучение ассоциатов одно- или двухзарядных анионов АК с катионом пинацианола также показывает, что в ассоциации многоатомных частиц существенную роль, помимо кулоновских, играют π -электронные взаимодействия. Дальнейшее исследование процессов ассоциации предполагает анализ результатов спектральных измерений и данных компьютерного моделирования.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто взаємодію між одно- або двохзарядним аніоном алізаринового червоного С та катионом пінаціанолу у водному розчині. Визначено спектральні, рівноважні та енергетичні характеристики асоціатів, які утворюються.

SUMMARY. Interaction has been considered between one or two-charge alizarin red S anion and pinacyanol cation in aqueous solutions. Spectral, equilibrium and energetic properties of associates were determined.

1. Ищенко А.А., Шаповалов С.А. // Журн. прикл. спектроскопии. -2004. -**71**, № 5. -С. 557—578.
2. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Отв. ред. А.М. Кутепов. -М.: Наука, 2003.
3. Nejati-Yazdinejad M. // Int. J. Food Sci. Technol. -2007. -**42**, № 12. -P. 1402—1407.
4. Wu F.-Y., Liao W.-S., Wu Y.-M., Wan X.-F. // Spectrosc. Lett. -2008. -**41**, № 8. -P. 393—398.
5. Wang Z., Liu X., Baeyens W.R.G. et al. // J. Proteome Res. -2008. -**7**, № 12. -P. 5075—5081.
6. Liu J.-M., Gao H., Li F.-M. et al. // Analyt. Lett. -2010. -**43**, № 2. -P. 300—311.
7. Nonaka A., Horie S., James T.D., Kubo Y. // Org. Biomol. Chem. -2008. -**6**. -P. 3621—3625.

8. Hong C. // Chin. J. Spectrosc. Lab. -2004. -**21**, № 5. -P. 959—961.
9. Rahman N., Afaq N. // Anal. Methods. -2010. -**2**. -P. 513—518.
10. Шаповалов С.А. // Журн. физ. химии. -2008. -**82**, № 9. -С. 1685—1691.
11. Шаповалов С.А., Киселева Я.С. // Журн. физ. химии. -2008. -**82**, № 6. -С. 1105—1110.
12. Шаповалов С.А., Добриян М.А., Сахно Т.В., Киселева Я.С. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 4. -С. 71—76.
13. Шаповалов С.А. // Журн. прикл. химии. -2008. -**81**, № 7. -С. 1082—1087.
14. Шаповалов С.А., Самойлов Е.А. // Изв. Академии наук. Сер. хим. -2008. -№ 7. С. 1379—1389.
15. Herz A.H. // Photogr. Sci. and Eng. -1974. -**18**, № 2. -P. 207—215.
16. Адамова Е.М. // Тез. докл. XVI Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов” (Москва, 14—17 апреля 2009 г.). -М.: МАКС Пресс, 2009. -С. 1.
17. Cruywagen J.J., Heyns J.B.B., Rohwer E.A. // South African J. Chem. -1999. -**52**, № 1. -P. 15—19.
18. Шаповалов С.А. // Журн. общ. химии. -2010. -**80**, № 5. -С. 783—793.
19. Shapovalov S.A., Koval V.L., Chernaya T.A. et al. // J. Braz. Chem. Soc. -2005. -**16**, № 2. -P. 232—240.
20. Dewar M.J.S., Storch D.M. // J. Amer. Chem. Soc. -1985. -**107**, № 13. -P. 3898—3902.
21. Stewart J.J.P. MOPAC 2000. User's Manual. -New York: Fujitsu Limited, 2000.
22. Astakhov S.A., Baranov V.I., Gribov L.A. Theory and methods of computational vibronic spectroscopy. -New York: Nova Science Publ., 2008.
23. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. -Ленинград: Химия, 1989.
24. Saito K. // J. Phys. Chem. B. -2001. -**105**, № 19. -P. 4235—4238.
25. Tian M., Furuki M., Iwasa I. et al. // J. Phys. Chem. B. -2002. -**106**, № 17. -P. 4370—4376.
26. Uznanski P. // Synth. Metals. -2000. -**109**, № 1—3. -P. 281—285.
27. Peral F., Gallego E. // Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. -2003. -**59**, № 6. -P. 1223—1227.
28. Rubires R., Farrera J.-A., Ribo J.M. // Chem. Europ. J. -2001. -**7**, № 2. -P. 436—446.

Научно-исследовательский институт химии
при Харьковском национальном университете
им. В.Н. Каразина

Поступила 11.02.2011