

УДК 544.353.3:547.97

**АССОЦИАЦИЯ ДВУХЗАРЯДНОГО АНИОНА БРОМКРЕЗОЛОВОГО ЗЕЛЕНОГО С КАТИОНАМИ ЦИАНИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

© 2009 С. А. Шаповалов, Я. С. Киселева

Рассмотрена ассоциация между двухзарядным анионом 3',3'',5',5''-тетрабром-*m*-крезолсульфоталеина (бромкрезолового зеленого) и катионами цианиновых красителей (пинацианол, хинальдиновый красный), происходящая в водном растворе. Определены спектральные, равновесные и энергетические характеристики ассоциатов.

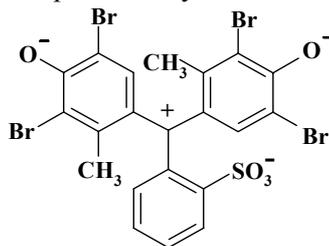
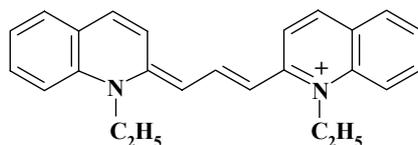
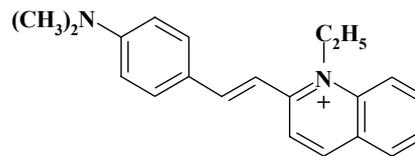
Ключевые слова: ассоциация, бромкрезоловый зеленый, пинацианол, хинальдиновый красный, растворы, спектрофотометрия.

Взаимодействие интенсивно окрашенных ионов красителей с органическими противоионами может приводить к существенному изменению светопоглощения раствора вследствие образования ионных ассоциатов. Способность ассоциата выполнять функцию реагента находит применение в решении ряда прикладных задач. В частности, особенности образования и разрушения ассоциатов цианиновых, оксиксантовых красителей положены в основу разработки новых способов количественного определения ионных ПАВ в водных растворах [1]. В последнее время своими ассоциативными способностями обращают на себя внимание сульфоталеиновые красители [2], в том числе 3',3'',5',5''-тетрабром-*m*-крезолсульфоталеин, или бромкрезоловый зеленый (БКЗ). Так, БКЗ предложен как аналитический реагент для количественного определения целого ряда антибиотиков, антидепрессантов, антиангинальных средств (ламотригина [3], метамфетамина [4], норфлоксацина [5], тианептина [6], гиосцина [7], карведилола [8], финастериды [9], нифедипина [10] и др.) и для определения ряда компонентов в пищевых продуктах и напитках (например, сульфитов [11]). Примечательно, что применение БКЗ в современных экспрессных и в то же время чувствительных методиках связано со способностью красителя образовывать ионные пары, экстрагирующиеся преимущественно в хлороформ или дихлорэтан. Поэтому использование красителя трудно представить без знания спектральных, равновесных, термодинамических характеристик процессов его ассоциации.

Данное исследование посвящено более детальному рассмотрению ассоциации БКЗ с однозарядными катионами цианиновых красителей: (1-этил-2-[3-(1-этил-1Н-хинолин-2-илиден)-пропенил]-хинолиния, или пинацианола (ПНЦ<sup>+</sup>), и 2-[2-(4-диметиламино)фенил]-этилен-1-этилхинолиния, или хинальдинового красного (ХК<sup>+</sup>). Благодаря своим спектральным, структурным и протолитическим свойствам, пинацианол и хинальдиновый красный оказались «удобными» структурами в плане изучения свойств ионных ассоциатов красителей разных классов [1, 12, 13], в том числе и сульфоталеинов [2, 14, 15].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Использовали натриевую соль 3',3'',5',5''-тетрабром-*m*-крезолсульфоталеина (массовая доля основного вещества не менее 95%, ТУ 6-09-4530-77, «чда»), хлоридные соли пинацианола (массовая доля основного вещества не менее 95%, ТУ 6-09-15-330-78, «чда») и хинальдинового красного (массовая доля основного вещества не менее 99%, ТУ 6-09-2772-82, «хч»). Молекулы исходных препаратов красителей считали полностью диссоциировавшими в водном растворе при всех изучаемых концентрациях.

анион БКЗ<sup>2-</sup>катион ПНЦ<sup>+</sup>катион ХК<sup>+</sup>

При исследовании взаимодействия БКЗ с ПНЦ или ХК соблюдали такую кислотность раствора, которая обеспечивала бы сосуществование соответствующих ионных форм. Ионная сила ( $I$ ) анализируемых растворов не превышала 0,001 моль/л. Спектры поглощения измеряли при комнатной температуре на спектрофотометрах «Hitachi-U3210» и «СФ-46» непосредственно после приготовления растворов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Состояние красителей в водном растворе.* Равновесие БКЗ в растворах как трёхосновной кислоты может быть представлено в виде схемы:  $\text{H}_3\text{An}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{An}^0 \rightleftharpoons \text{HAn}^- \rightleftharpoons \text{An}^{2-}$ . По данным работ [16, 17] частицы  $\text{H}_3\text{An}^+$  в обезвоженном ацетонитриле обладают красной окраской. БКЗ, как и ряд других бромпроизводных сульфоталеинов (например, бромфеноловый синий, бромтимоловый синий), образует нейтральный сульфонный таутомер, практически не имеющий окраски [18]; перекристаллизованный из концентрированной этановой кислоты препарат имеет телесный оттенок. Анионные формы, в особенности  $\text{An}^{2-}$ , более окрашены, а их полосы поглощения хорошо различимы (см. данные табл. 1). Для целей данного исследования (изучение ассоциации при возможно малых концентрациях противоионов) наибольший интерес представляет двухзарядный анион  $\text{An}^{2-}$ , который преимущественно и будет рассмотрен далее. Растворы, содержащие однозарядные катионы ( $\text{Ct}^+$ ) цианинов, в сильноокислых и щелочных средах заметно обесцвечиваются вследствие процессов  $\text{Ct}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCt}^{2+}$  или  $\text{Ct}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CtOH}$ .

**Таблица 1.** Спектральные и протолитические характеристики красителей.

Параметр	БКЗ <sup>-</sup>	БКЗ <sup>2-</sup>	ПНЦ <sup>+</sup> [19]	ХК <sup>+</sup> [20]	Параметр	БКЗ	ПНЦ	ХК
$\lambda_{\text{max}}$ , нм	444	617	600 ( $\alpha$ -полоса) 550 ( $\beta$ -полоса)	528	$pK_1$	1,2 при $I = 0,15$ [21]	3,5 [22]	2,63 [18]
$\epsilon_{\text{max}}$ , л/(моль·см)	$1,8 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$ ( $\alpha$ -полоса)	$3,1 \cdot 10^4$	$pK_2$	4,90 [18]	–	–

Примечание. Погрешность значений  $\lambda_{\text{max}}$  составляет  $\pm 1$  нм,  $\epsilon_{\text{max}} \pm 500$  л/(моль·см). По данным [21] для БКЗ  $pK_0 = -0,99$ ; значения  $pK_{a1}$  для ПНЦ и ХК относятся к процессу диссоциации двухзарядных катионов.

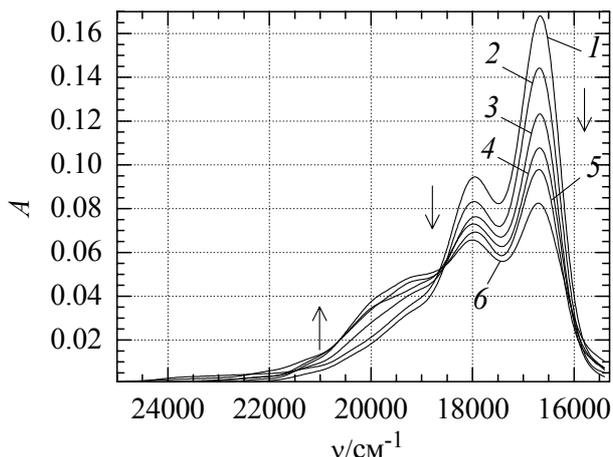
Интерпретация спектральных изменений в рамках равновесного подхода подразумевает соблюдение основного закона светопоглощения протолитическими формами взаимодействующих красителей. Нами установлено, что в исследуемых областях концентраций БКЗ и ХК ( $5,0 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л и  $1,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л, соответственно) линейные уравнения регрессий (по две серии независимых определений, 8 – 9 концентраций в каждой серии) закона имеют вид:

$$A_{617} = 0,00078_{(0,0038)} + 7,73 \cdot 10^3_{(45,2)} \times C_{\text{БКЗ}}, \text{ коэффициент корреляции } 0,99988_{(0,010)};$$

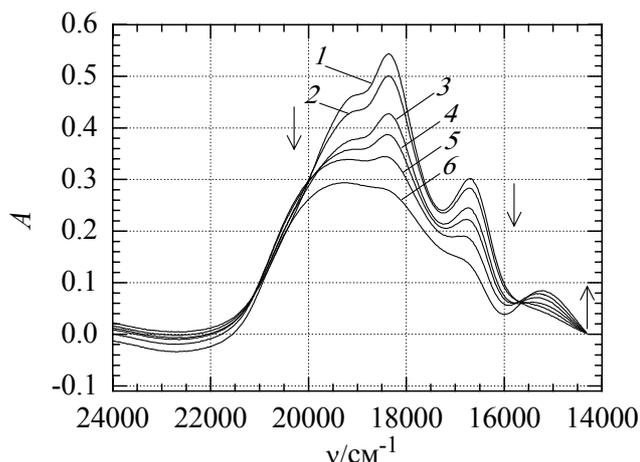
$$A_{528} = -0,0038_{(0,015)} + 3,37 \cdot 10^4_{(324)} \times C_{\text{ХК}}, \text{ коэффициент корреляции } 0,9996_{(0,033)},$$

где  $A$  – оптическая плотность при указанной длине волны, в скобках – стандартное отклонение соответствующего параметра,  $C$  – начальная молярная концентрация красителя. Фактически  $A = k \times C$ , поскольку свободный член регрессий является статистически неотличимым от нуля. Для ПНЦ основной закон светопоглощения соблюдается в очень узком интервале концентраций ( $3 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$  моль/л), так как ПНЦ склонен к самоассоциации (более детально свойства ПНЦ в водном растворе рассмотрены в работе [23]).

*Строение и энергетика ассоциатов.* Анализ изменений в электронных спектрах поглощения выявляет неаддитивность спектральных полос. Она заключается в том, что интенсивность поглощения смеси противоионов систематически меньше, чем суммарное светопоглощение индивидуальных ионов красителей. Характерным признаком ассоциации является существенное снижение интенсивности поглощения, отчетливо наблюдаемое по мере добавления возрастающих количеств БКЗ к неизменному содержанию цианина (рис. 1, 2). Причем такая картина свойственна разным начальным концентрациям цианиновых красителей (начальные концентрации ПНЦ на рис. 1 и рис. 2 различаются примерно в 100 раз; стрелками показаны направления спектральных сдвигов).

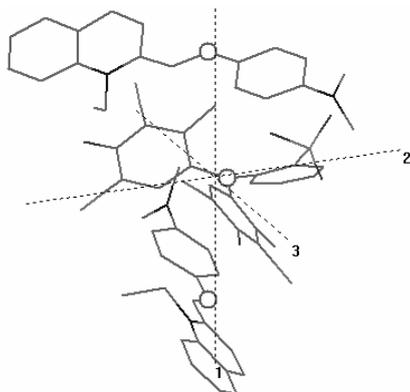


**Рис. 1.** Спектры поглощения в системе «ПНЦ + БКЗ». Содержание, моль/л: ПНЦ: 1...6 –  $4,9 \cdot 10^{-7}$ ; БКЗ: 1 – 0; 2 –  $3,5 \cdot 10^{-7}$ ; 3 –  $5,0 \cdot 10^{-7}$ ; 4 –  $1,0 \cdot 10^{-6}$ ; 5 –  $1,5 \cdot 10^{-6}$ ; 6 –  $2,5 \cdot 10^{-6}$ . pH 9,2. Растворы сравнения – БКЗ в соответствующей концентрации. Длина поглощающего слоя – 5,00 см.

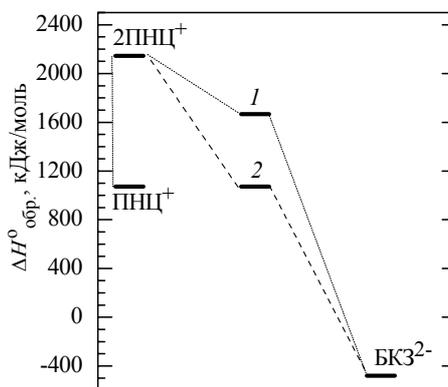


**Рис. 2.** Спектры поглощения в системе «ПНЦ + БКЗ». Содержание, моль/л: ПНЦ: 1...6 –  $5,0 \cdot 10^{-5}$ ; БКЗ: 1 – 0; 2 –  $5,0 \cdot 10^{-6}$ ; 3 –  $7,5 \cdot 10^{-6}$ ; 4 –  $1,0 \cdot 10^{-5}$ ; 5 –  $1,25 \cdot 10^{-5}$ ; 6 –  $1,75 \cdot 10^{-5}$ . pH 6,9. Растворы сравнения – БКЗ в соответствующей концентрации. Длина поглощающего слоя – 0,20 см.

Для ПНЦ<sup>+</sup>, обладающего более развитой колебательной структурой (наличие достаточно интенсивных α- и β-полос поглощения, см. данные табл. 1), эти изменения более отчетливы. Методами определения состава установлено, что двухзарядные анионы БКЗ могут образовывать с Сt<sup>+</sup> стехиометрические соединения состава (Сt<sup>+</sup>)<sub>2</sub>·Аn<sup>2-</sup>. Мерой устойчивости этих соединений является величина равновесной константы ассоциации  $K_{as}^T$  (термодинамическое значение), определяемая из закона действующих масс для равновесия:  $2Сt^+ + An^{2-} \rightleftharpoons (Сt^+)_2 \cdot An^{2-}$ . Рассчитанные из спектральных данных значения  $K_{as}^T$  ассоциатов БКЗ с ПНЦ и ХК (по аналогии с [2, 12]; при  $I \leq 0,001$  значения концентрационной и термодинамической константы практически не различаются) свидетельствуют об их различии. Гораздо устойчивее являются ассоциаты ПНЦ с  $\lg K_{as}^T = 12,1 \pm 0,1$ , чем ХК с  $\lg K_{as}^T = 8,6 \pm 0,1$ . Одной из причин различия свойств ассоциатов является увеличение доли гидрофобных взаимодействий в ассоциатах, содержащих ПНЦ. Гидрофобный вклад хинолилового фрагмента в молекуле ПНЦ, по-видимому, весомее, чем N,N-диметиланилинового фрагмента в молекуле ХК. Кроме того, усилению ассоциации способствуют дисперсионные взаимодействия, проявляющиеся в значительной степени для развитых π-электронных систем [2, 13, 23]. В силу особенностей строения, в большей мере они присущи ПНЦ<sup>+</sup>.



**Рис. 3.** Взаимное расположение противоионов в ассоциате (ХК<sup>+</sup>)<sub>2</sub>·БКЗ<sup>2-</sup>. Расстояние между верхним и средним отмеченными атомами 5,0 Å, между средним и нижним – 4,6 Å. Анион сульфогфалеина – посредине, водородные атомы и молекулы воды не изображены.



**Рис. 4.** Значения величины  $\Delta H_{обр}^0$  ионов красителей, алгебраической суммы  $\Delta H_{обр}^0$  ионов, составляющих разнородный ассоциат (1), и ассоциата (ПНЦ<sup>+</sup>)<sub>2</sub>·БКЗ<sup>2-</sup> (2).

На рис. 3 изображено строение ассоциата  $(\text{XK}^+)_2 \cdot \text{BKZ}^{2-}$ , установленное полуэмпирическим методом AM1 (условия расчета: окружение каждого иона красителя 7 молекулами воды, градиент сходимости двух последовательных итераций по алгоритму Polak-Ribiere – не более 1 кДж/моль; протяженность  $\text{XK}^+$  вдоль полиметиновой цепи 13 Å). Катионы ПНЦ<sup>+</sup> и  $\text{XK}^+$  имеют планарное строение хромофорных фрагментов (по причине  $sp^3$ -гибридизации только этильные группы цианиновых катионов, а также диметиламиногруппа  $\text{XK}^+$  расположены не в плоскости хромофора). В отличие от цианинов, бензольные кольца БКЗ ориентированы пропеллероподобно и симметрично относительно центрального углеродного атома. Поэтому анионы БКЗ можно представить сферическими (радиус сферы с центром на выделенном на рис. 4 углеродном атоме составляет 5,3...5,6 Å, торсионный угол между бромсодержащими бензольными кольцами  $\approx 30^\circ$ ). Однако, несмотря на принципиально разную геометрию катиона и аниона, между противоионами возникает осязаемое, хотя и различающееся по силе, взаимодействие.

Об этом свидетельствует не только спектральные измерения, но и проведенные расчеты энтальпии образования ( $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ ) взаимодействующих частиц и образующихся ассоциатов (метод AM1, геометрическая оптимизация структур аналогична случаю рис. 3). На рис. 4 представлены энергетические уровни взаимодействующих и образующихся частиц, а в табл. 2 – энергетические характеристики ассоциатов  $\text{BKZ}^{2-}$ .

**Таблица 2.** Энергетические характеристики ассоциатов  $\text{BKZ}^{2-}$ .

Ассоциат	$\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ , кДж/моль	$\Sigma$ , кДж/моль	$\Sigma - \Delta H^\circ_{\text{обр.}}$
$(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{BKZ}^{2-}$	1073	1667	594
$(\text{XK}^+)_2 \cdot \text{BKZ}^{2-}$	952	1490	538

Примечания. 1.  $\Sigma$  – алгебраическая сумма величин  $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$  соответствующих ионов в ассоциате  $(\text{Ct}^+)_2 \cdot \text{An}^{2-}$ . 2. Для  $\text{BKZ}^{2-}$ , ПНЦ<sup>+</sup> и  $\text{XK}^+$  значения  $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$  равны -479, 1073 и 984 кДж/моль, соответственно. 3. Размах варьирования значений  $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$  составляет 8 – 12 кДж/моль.

Анализ данных табл. 2 приводит к выводу, что образование ассоциатов БКЗ с ПНЦ более энергетически выгодно. Похожая картина обнаружена нами также в отношении ассоциатов одно- и двухзарядных анионов фенолового красного [14], что можно объяснить более сильным проявлением ван-дер-ваальсовых взаимодействий у ПНЦ. Таким образом, для цианиновых ассоциатов БКЗ наблюдается согласие между экспериментально определенными значениями  $\lg K_{\text{ас}}$  и вычисленными значениями  $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ищенко А.А., Шаповалов С.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 2004. Т.71. №5. С.557–578.
- Shapovalov S.A., Koval V.L., Chernaya T.A., Pereversev A.Yu., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Mchedlov-Petrossyan N.O. // J. Braz. Chem. Soc. 2005. V.16. №2. P.232–240.
- Alizadeh N., Khakinahad R., Jabbari A. // Pharmazie. 2008. Vol.63. №11. P.791–795.
- Shahdoustia P., Aghamohammadia M., Alizadeh N. // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy. 2008. Vol.69. №4. 1195–1200.
- Jian Wang, Zhongfang Liu, Jiangtao Liu, Shaopu Liu, Wei Shen // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy. 2008. Vol.69. №3. P.956–963.
- Ulu S.T., Aydogmus Z. // Chem. Pharm. Bull. (Tokyo). 2008. Vol.56. №12. P.1635–1638.
- Gouda A.A., El Shafey Z., Hossny N., El-Azzazy Rh. // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy. 2008. Vol.70. №4. P.785–792.
- Cardoso S.G., Ieggli C.V., Pomblum S.C. // Pharmazie. 2007. Vol.62. №1. P.34–37.
- Ulu S.T. // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy. 2007. Vol.67. №3–4. P.778–783.
- Rahman N., Khan N.A., Najmul S., Azmi H. // II Farmaco. 2004. Vol.59. №1. P.47–54.

11. Ruiz-Capillas C., Jiménez-Colmenero F. // Food Chem. 2009. Vol.112. №2. P.487–493.
12. Шаповалов С.А. // Укр. хим. журн. 2004. Т.70. №3. С.25–29.
13. Шаповалов С.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №9. С.1685–1691.
14. Шаповалов С.А., Киселева Я.С. // Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №6. С.1105–1110.
15. Шаповалов С.А., Добриян М.А., Сахно Т.В., Киселева Я.С. // Укр. хим. журн. 2008. Т.74. №3. С.71–76.
16. Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Browmik S. // Analyt. Chem. 1967. Vol.39. №3. P.315–320.
17. Kolthoff I.M., Browmik S., Chantooni M.K. // Proc. Nat. Acad. Sci. (USA). 1966. Vol.56. P.1370–1376.
18. Индикаторы: В 2 т.: Пер. с англ. / Под ред. Э. Бишопа. Т.1. М.: Мир. 1976. 496 с.
19. Sheppard S.E. // Rev. Modern Phys. 1942. Vol.14. P.303–340.
20. Ларин В.И., Самойлов Е.А., Добриян М.А., Шаповалов С.А. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т.50. №10. С.52–57.
21. Martinez E., Hernandez A., Thomas J. // Anales Real Acad. Nacion. Farmacia. 1985. Vol.51. №3. P.605–614.
22. Herz A.H. // Photogr. Sci. and Eng. 1974. Vol.18. №2. P.207–215.
23. Шаповалов С.А., Самойлов Е.А. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2008. №7. С.1379–1389.

*Поступила в редакцию 19 апреля 2009 г.*

С. А. Шаповалов, Я. С. Киселева. Асоціація двохзарядного аніона бромкрезолового зеленого з катионами ціанінів у водних розчинах.

Розглянуто асоціацію між двозарядним аніоном 3',3'',5',5''-тетрабром-*m*-крезолсульфопфталеїна (бромкрезолового зеленого) і катионами ціанінових барвників (пінаціанол, хінальдиновий червоний), яка відбувається у водному розчині. Визначені спектральні, рівноважні та енергетичні характеристики асоціатів.

Ключові слова: асоціація, бромкрезоловий зелений, пінаціанол, хінальдиновий червоний, розчини, спектрофотометрія.

S. A. Shapovalov, Ya. S. Kiseliyova. Association of two-charged bromocresol green anion with cyanine cations in aqueous solutions.

Association has been considered between two-charge 3',3'',5',5''-tetrabromo-*m*-cresolsulfonephthalein anion (bromocresol green) and cyanine cations (pinacyanol, quinaldine red) in aqueous solutions. Spectral, equilibrium and energetic characteristics of associates have been determined.

Key words: association, bromocresol green, pinacyanol, quinaldine red, solutions, spectrophotometry.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).