

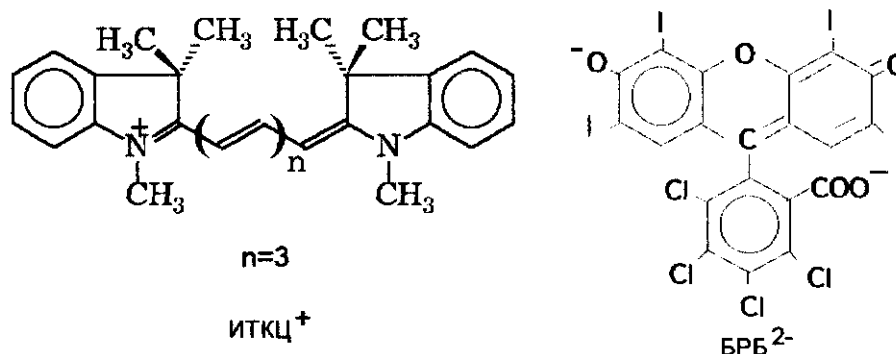
УДК 543.4

АССОЦИАЦИЯ КАТИОНА ИНДОТРИКАРБОЦИАНИНА С БЕНГАЛЬСКИМ РОЗОВЫМ Б В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 1999 С.А.Шаповалов, Т.А.Черная, В.Л.Коваль, А.А.Ищенко*,
Н.О.Мчедлов-Петросян

Спектрофотометрически изучена ассоциация однозарядного катиона индотрикарбоцианина (ИТКЦ⁺) с двухзарядным анионом бенгальского розового Б (БРБ²⁻) в водном растворе, содержащем небольшие (4 и 8 об.%) добавки этанола. Показано, что взаимодействие хромофоров красителей приводит к образованию разнородного ассоциата со стехиометрией ИТКЦ:БРБ=2:1. Определены основные спектральные и равновесные характеристики ассоциата.

Ранее установлено [1,2], что интенсивно окрашенные однозарядные катионы индополикарбоцианинов способны взаимодействовать в водном растворе с однозарядными анионными цианинами, а также с бесцветным анионом тетрафенилбората с образованием ассоциатов состава 1:1. В плане выяснения особенностей ассоциации представило интерес спектрофотометрически исследовать взаимодействие катионного цианина с двухзарядным окрашенным анионом. В качестве анионного красителя выбран бенгальский розовый Б (БРБ), обладающий интенсивным поглощением в водном растворе.



В винилогическом ряду индополикарбоцианинов (n от 1 до 5) спектральные изменения при участии БРБ наиболее удобно наблюдать для индотрикарбоцианина (ИТКЦ) ($n=3$), поскольку в водном растворе полосы поглощения оксиксанта и цианина достаточно отдалены друг от друга (примерно на 190 нм, что больше, чем в случае с $n=2$, а тем более, чем с $n=1$ [1]). С другой стороны, цианины с $n>3$ обладают худшей растворимостью в воде, и их применение сопряжено с необходимостью вносить в водный раствор ощутимые добавки органического растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный раствор хлорида ИТКЦ готовили на 96% этаноле; растворы остальных реагентов были водными. БРБ растворяли в слабом растворе щелочи при длительном осторожном нагревании. Использовали боратный буферный раствор с $pH=9.2$. Рабочие растворы содержали 4 и 8 об.% этанола. Продолжительного хранения приготовленных растворов избегали. Спектральные изменения в системе "БРБ+ИТКЦ" наблюдали при фиксированном содержании (порядка 10^{-6} моль/л) катиона и изменяющемся содержании аниона оксиксанта. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометрах СФ-46, "Hitachi 3210" при комнатной температуре.

* Институт органической химии НАН Украины, г. Киев

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для существования оксиксанта практически в виде двухзарядного иона создавали рН водного раствора со значением 9.2, намного превышающем значение показателя константы ионизации однозарядного иона. Однако, вследствие неоднозначности в оценке этой константы за счёт очень низкой растворимости БРБ в воде (по литературным данным, величина её показателя 4.05 [3], 4.4 [4], 5.25 [5], 5.72 [6]), полноту выхода формы BRB^{2-} в этанолсодержащей среде дополнительно проверяли путем подкисления раствора, которое не приводило к заметному изменению спектра поглощения. ИТКЦ при этой кислотности существует в виде однозарядного катиона [1,2].

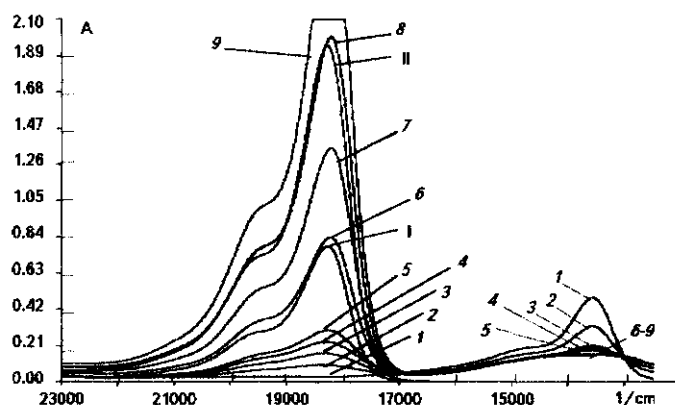


Рис.1 Спектры поглощения "ИТКЦ+БРБ" в водном растворе с рН=9.2. Содержания, моль/л: ИТКЦ: - 0 (I, II); $2.4 \cdot 10^{-6}$ (I-9); БРБ: 0 (I), $7.0 \cdot 10^{-7}$ (2), $1.4 \cdot 10^{-6}$ (3), $2.1 \cdot 10^{-6}$ (4), $2.8 \cdot 10^{-6}$ (5), $8.4 \cdot 10^{-6}$ (6, I), $1.4 \cdot 10^{-5}$ (7), $2.1 \cdot 10^{-5}$ (8, II), $2.8 \cdot 10^{-5}$ (9). Содержание этанола, об. %: 0 (I, II); 8 (I-9). Раствор сравнения - вода, толщина поглощающего слоя - 1.00 см.

На рис.1 представлены спектральные изменения, происходящие в системе "ИТКЦ⁺-БРБ²⁻" при последовательном увеличении содержания оксиксанта. Их особенностью является практически полная аддитивность поглощения в области максимума ($\lambda_{\text{max}}=547$ нм) полосы двухзарядного аниона и её нарушение в области полосы катиона. Гипохромное поведение полосы поглощения катиона свидетельствует о взаимодействии хромофоров, сблизившихся в результате ассоциации.

Уже при небольших (более 8-кратных) избытках БРБ удаётся достигнуть "насыщения" этой полосы. Попутно отметим, что при используемых концентрациях оксиксанта (вплоть до $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) его ионной димеризации, заключающейся в перераспределении интенсивностей в по-

лосе поглощения БРБ²⁻ [3,7], не наблюдается.

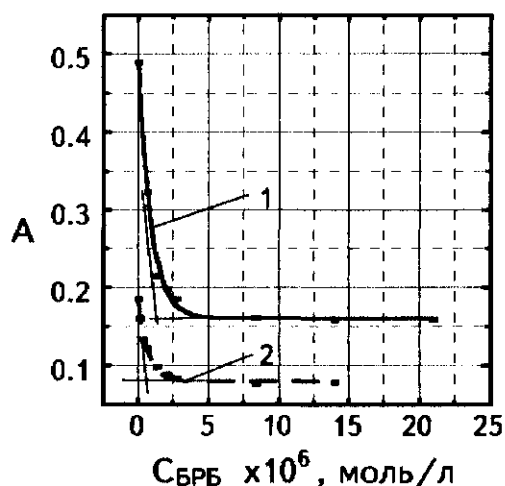


Рис.2 Зависимость оптической плотности раствора в системе "ИТКЦ+БРБ" от концентрации оксиксанта. Содержания: ИТКЦ, моль/л: 1 - $2.4 \cdot 10^{-6}$; 2 - $9.2 \cdot 10^{-7}$; этанола: 1 - 4 об. %, 2 - 8 об. %. Длина волны 737 нм, толщина поглощающего слоя 1.00 см.

Для описания процесса ассоциации принципиальным является установление стехиометрии взаимодействующих хромофоров. На рис.2 приведены зависимости изменения оптической плотности раствора при λ_{max} катиона от содержания оксиксанта для двух фиксированных содержаний ИТКЦ. Кривые обработаны в терминах метода Адамовича [8], позволяющем определить стехиометрию реагирующих частиц. Оказалось, что в ассоциате на 2 частицы однозарядного катиона цианина (Ct^+) приходится 1 частица аниона БРБ. Принимая во внимание, что при создаваемой кислотности водного раствора оксиксантен находится практически полностью в виде двухзарядного аниона (An^{2-}), процесс ассоциации можно представить следующим образом:

$2\text{Ct}^+ + \text{An}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ct}_2\text{An}$ с равновесной константой ассоциации

$K_{\text{as}} = \frac{[\text{Ct}_2\text{An}]}{[\text{C}_{\text{An}} - [\text{Ct}_2\text{An}]] \times ([\text{C}_{\text{Ct}} - 2[\text{Ct}_2\text{An}]]^2)}$.
Содержание ассоциата рассчитывали из спектральных данных по уравнению (1):

$$[Ct_2 \cdot An] = (\epsilon_{Ct} \times C_{Ct} \times l - A) \times (2\epsilon_{Ct} - \epsilon_{as})^{-1} \times l^{-1}, \quad (1)$$

где C_{Ct} - начальная концентрация ИТКЦ (не изменяющаяся в отдельной серии), l - толщина поглощающего слоя, A - оптическая плотность раствора при λ_{max} катиона с соответствующей концентрацией оксиксантена (C_{An}), ϵ_{Ct} и ϵ_{as} - коэффициенты молярного поглощения Ct^+ и $Ct_2 \cdot An$, соответственно. В таблице 1 представлены характеристики рассматриваемых частиц. Термодинамические величины K_{as}^T рассчитаны по уравнению Дебая-Хюккеля с учётом ионной силы раствора и поправок на содержание этанола [10].

Таблица 1.

Частица	λ_{max} , нм (ν , см ⁻¹)	ϵ_{max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	lg K_{as}^T
Ct^+	737 (13570)	$(2.01 \pm 0.08) \cdot 10^5$ (4 об. % этанола [1])	-
An^2 , (вода)	547 (18280)	$9.3 \cdot 10^4$ [9]	-
$Ct_2 An$, (4 об. % этанола)	745-753(*) (13420-13290)	$8.2 \cdot 10^4$ (**)	12.43±0.05
$Ct_2 An$, (8 об. % этанола)	745-753(*) (13420-13290)	$6.6 \cdot 10^4$ (**)	12.29±0.04

(*)Пологий максимум. (**)Значение оценено по "насыщению".

Сравнительно небольшие добавки спирта вызывают батохромный сдвиг (примерно 2 нм) полосы поглощения БРБ²⁻ (λ_{max} для 8 об. % составляет 549 нм). Хотя найденные значения K_{as}^T близки, заметна тенденция к снижению прочности ассоциата с увеличением содержания спирта в водном растворе. Обращает на себя внимание тот факт, что, в отличие от электростатического вклада, гидрофобный вклад в процесс ассоциации зависит от содержания спирта. Добавки спирта в водный раствор способствуют ослаблению гидрофобных взаимодействий [11], и, как следствие, к уменьшению степени взаимодействия противоположно заряженных хромофоров, а следовательно, и к снижению величин K_{as}^T .

Литература

- Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В., Сломинский Ю.Л., Коваль В.Л., Шаповалов С.А., Мchedlov-Петросян Н.О. Изв. Академии наук. Сер. химич. 1997. №5. С.950-955.
- Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Попов С.В., Сломинский Ю.Л., Коваль В.Л., Шаповалов С.А., Мchedlov-Петросян Н.О. Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1997. Т.42. №3. С.70-76.
- Martinez-Izquierdo M.E., Durand-Alegria J.S., Cabrera-Martin A., Gallego-Andreu R. Analyst. 1984. V.109. №3. P. 377-379.
- Столяров К.П., Фирюлина В.В. Журн. аналит. химии. 1971. Т.26. №9. С.1731-1735.
- Lengyel J., Večerník J., Krtil J. Radiochem. Radioanal. Lett. 1982. V.54. №2. P.111-118.
- Шкробот Э.П., Лукашенко Н.В., Толмачева Н.С., Родман Г.И. Сб. научн. тр. НИИ цветн. металлургии. 1971. Т.34. С.22-32.
- Valdes-Aguilera O., Neckers D.S. Acc. Chem. Res. 1989. V.22. №5. P.171-177.
- Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа/Изд. 2-е. Л.: Химия. 1968. - 384 с.
- Мchedlov-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н. Вестн. Харьк. ун-та. 1993. №378. С.65-71.
- Измайлов Н.А. Электрохимия растворов/Изд. 3-е. М.: Химия. 1976. 488 с.
- Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия. 1989. 312 с.

Поступила в редакцию 8 февраля 1999 г.

Kharkov University Bulletin. 1999. №437. Chemical Series. Issue 3(26). S.A.Shapovalov, T.A.Chernaya, V.L.Koval, A.A.Ishchenko, N.O.Mchedlov-Petrosyan. The association of indotricarbocyanine cation with bengal rose B in aqueous solution.

It has been shown by means of spectrophotometry that Indotricarbocyanine cation and Bengal Rose B anion form ion associate in aqueous solutions. Spectral and equilibrium peculiarities of the association process have been discussed.