

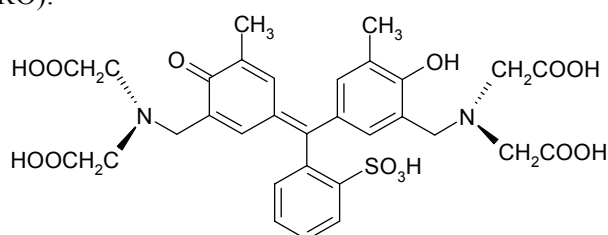
УДК 544.353.3:547.97

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АНИОНОВ КСИЛЕНОВОГО ОРАНЖЕВОГО С КАТИОНОМ ПИНАЦИАНОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ****Я. А. Свищёва, С. А. Шаповалов**

Установлен факт ассоциации между анионными формами ксиленового оранжевого и катионом пинацианола в водном растворе. Определено, что взаимодействие противоионов сопровождается существенным снижением светопоглощения катионного красителя.

**Ключевые слова:** ксиленовый оранжевый, пинацианол, краситель, ассоциация, раствор, светопоглощение.

Ксиленовый оранжевый (3,3'-бис-[N,N-ди(карбоксиметил)аминометил]-*o*-крезолсульфогфталейн, КО):



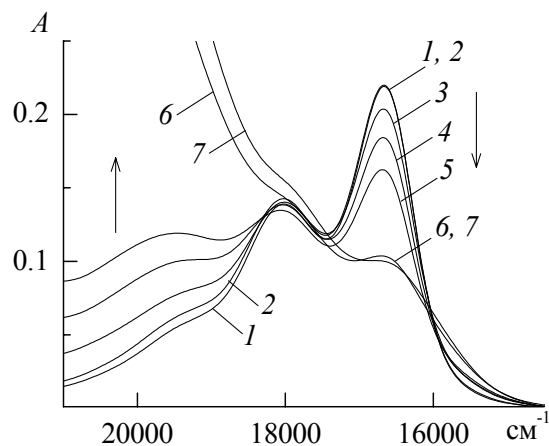
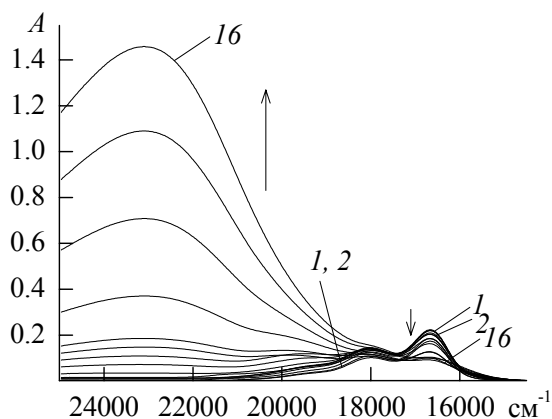
давно известен в качестве фотометрического, титриметрического и потенциометрического реагента для количественных определений металлов (меди, цинка, свинца, алюминия, висмута, кадмия и др.) в водной и водноорганической средах [1–4]. В настоящее время показана эффективность использования физико-химических свойств этого сульфогфталексона в разработке новых материалов и устройств (например, реагентов-модификаторов поверхности дисперсных фаз [5], мультимембранных pH-сенсоров [6], гелевых дозиметров [7, 8]). Примечательно, что в ряде случаев использование КО связано с образованием не только комплексных [9], но и ассоциированных соединений по типу ионных пар [10, 11]. Принимая во внимание тот факт, что процессы межмолекулярной ассоциации различных протолитических форм красителей в растворах могут существенным образом влиять на светопоглощение, в данном исследовании нами спектрофотометрически изучено взаимодействие анионных форм КО с катионом цианинового красителя пинацианола ((1-этил-2-[3-(1-этил-1Н-хинолин-2-илиден)-пропенил]-хинолиния, ПНЦ), который уже ранее использовался для изучения разнородной ассоциации анионных красителей [12, 13] и применяется в подобных случаях в качестве «стандартного» катиона красителя. Ранее взаимодействие между КО и катионами цианинов не изучалось.

В опытах использовали реактивы без дополнительной очистки: КО марки «ТУ 6-09-1509-78 чда» и хлорид ПНЦ марки «ТУ 6-09-15-330-78». При исследованных концентрациях хлорид ПНЦ считали полностью диссоциированным. Исходные растворы красителей готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде, содержащей добавки NaOH. Спектры поглощения измеряли при комнатной температуре на спектрофотометре «Hitachi-U3210».

Наличие в молекуле КО разных по характеру функциональных групп обуславливает образование в водном растворе нескольких анионных форм. Ступенчатым равновесиям соответствуют значения показателей констант диссоциации: 2.06, 2.16, 3.56, 7.34, 9.68, 12.61 (по данным [4]; ионная сила раствора 0.1 моль/л). Исходя из этих значений, можно констатировать, что в интервале pH от 1 до 12 ед. pH выход какой-либо анионной формы не достигает 100%; при этом максимальное содержание трехзарядного аниона составляет  $\approx 96\%$ , двухзарядного  $\approx 87\%$ , однозарядного  $\approx 92\%$ .

Растворы, содержащие однозарядный катион ( $\text{Ct}^+$ ) цианина, в сильноокислых (pH  $\sim 2$  и менее) и сильнощелочных (pH  $\sim 10$  и более) средах заметно обесцвечиваются вследствие образования соответственно частиц  $\text{HCt}^{2+}$  и  $\text{CtOH}$ . По этой причине взаимодействие КО с катионом ПНЦ нами исследовалось, главным образом, при значении pH 5.4–5.5, соответствующим наибольшему выходу трехзарядного аниона КО.

Нами установлено, что в разбавленных растворах КО (вплоть до  $2.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л) уравнение регрессии основного закона светопоглощения имеет линейный (коэффициент корреляции 0.99995) вид:  $A_{433} = -0.00093_{(0.00212)} + 6115.2_{(21.3)} \cdot C$ , где  $A$  — оптическая плотность при указанной (нижний индекс) длине волны, в скобках — стандартное отклонение соответствующего параметра;  $C$  — начальная молярная концентрация КО. Свободный член регрессий является статистически неотличимым от нуля. Полученные данные дают основание полагать, что КО не димеризуется в указанных условиях. Для ПНЦ, в отличие от КО, основной закон светопоглощения соблюдается лишь при малых концентрациях, так как  $St^+$  склонен к самоассоциации (логарифм равновесной константы димеризации составляет  $4.79 \pm 0.06$ ). Поэтому концентрацию цианинового красителя более  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/л в данном исследовании не создавали.



**Рис. 1.** Спектры поглощения в системе «ПНЦ + КО».

Содержание, моль/л: ПНЦ: 1–16 —  $2.4 \cdot 10^{-6}$ ; КО: 1 — 0; 2 —  $2.3 \cdot 10^{-7}$  ... 16 —  $1.8 \cdot 10^{-4}$ . Длина поглощающего слоя — 1.00 см. Раствор сравнения — вода.

**Рис. 2.** Спектры поглощения в системе «ПНЦ + КО».

Содержание, моль/л: ПНЦ: 1–7 —  $2.4 \cdot 10^{-6}$ ; КО: 1 — 0; 2 —  $2.3 \cdot 10^{-7}$ ; 3 —  $6.0 \cdot 10^{-7}$ ; 4 —  $1.2 \cdot 10^{-6}$ ; 5 —  $2.4 \cdot 10^{-6}$ ; 6 —  $1.2 \cdot 10^{-4}$ ; 7 —  $1.8 \cdot 10^{-4}$ . Длина поглощающего слоя — 1.00 см. Раствор сравнения — вода.

При смешивании растворов КО и ПНЦ происходит заметное изменение цвета и интенсивности окраски. Анализ электронных спектров смесей выявляет неаддитивность спектральных полос. Она заключается в том, что интенсивность поглощения смеси противоположно систематически меньше, чем суммарное светопоглощение индивидуальных красителей. По мере добавления возрастающих количеств КО к неизменному содержанию цианина отчетливо наблюдается снижение интенсивности поглощения ПНЦ (рис. 1, длинноволновая полоса,  $16670 \text{ см}^{-1}$ ; рис. 2, спектры 3–7; стрелками на рисунках показаны направления спектральных сдвигов), достигающее более 50% от исходного (спектр 1). Подобная картина свойственна и другим ( $1 \cdot 10^{-6}$  —  $4 \cdot 10^{-6}$  моль/л) начальным концентрациям цианина. Во всех случаях снижению интенсивности длинноволновой полосы сопутствует повышение оптической плотности в более коротковолновой области спектра (спектры 2–16 на рис. 1, 2–7 на рис. 2) вследствие увеличения содержания КО в смеси красителей. Обращает на себя внимание тот факт, что светопоглощение при малых концентрациях КО может быть практически незаметным как визуально, так и инструментально, но все же гипохромия полос поглощения ПНЦ в системе «ПНЦ + КО» ощутима (спектр 3, рис. 2).

Подобные спектральные сдвиги аналогичны обнаруженным нами ранее [12, 13] и интерпретируются образованием разнородного ассоциата между противоположно заряженными ионами двух красителей.

Дальнейшее изучение процессов ассоциации предполагает определение наиболее вероятного состава ассоциата и его устойчивости на основе анализа результатов спектральных измерений и данных квантовохимических расчетов. Проведенное исследование уже свидетельствует в пользу того, что в ассоциации многоатомных частиц существенную роль играют как кулоновские, так и  $\pi$ -электронные взаимодействия.

### Литература

1. Т. В. Гуркина, А. М. Игошин, Журн. аналит. химии, 1965, **20**, 778.
2. М. Н. Магарамов, О. А. Татаев, С. А. Ахмедов, Журн. аналит. химии, 1981, **36**, 1338.
3. И. М. Коренман, Органические реагенты в неорганическом анализе, Москва: Химия, 1980, 448 с.
4. M. B. Gholivand, F. Bamdad, J. Ghasemi, Talanta, 1998, **46**, 875.
5. X. Wang, W. Kong, W. Xie, L. Li, Yu Liu, X. Wu, J. Gao, Chem. Engineer. J., 2012, **197**, 509.
6. S. Capel-Cuevas, M. P. Cuéllar, I. de Orbe-Payá, M. C. Pegalajar, L. F. Capitán-Vallvey, Anal. Chim. Acta, 2010, **681**, 71.
7. J. B. Davies, C. Baldock, Radiat. Phys. Chem., 2008, **77**, 690.
8. J. B. Davies, C. Baldock, Radiat. Phys. Chem., 2010, **79**, 660.
9. K. Oguma, O. Yoshioka, J. Noro, H. Sakurai, Talanta, 2012, **96**, 44.
10. R. Bou, R. Codony, A. Tres, E. A. Decker, F. Guardiola, Anal. Biochem., 2008, **377**, 1.
11. A. G. Ivšić, O. Jović, R. Matešić-Puač, T. Hrenar, J. Molec. Struct., 2009, **929**, 149.
12. С. А. Шаповалов, Я. А. Свищёва, Журн. прикл. химии, 2002, **75**, 463.
13. С.А. Шаповалов, Я.А. Свищёва, В.И. Ларин, Укр. хим. журн., 2002, **68**, 107.

### References

1. T. V. Gurkina, A. M. Igoshin, J. Analyt. Chem. (USSR), 1965, **20**, 691.
2. M. N. Magaramov, O. A. Tataev, S. A. Akhmedov, J. Analyt. Chem. (USSR), 1981, **36**, 1271.
3. I. M. Korenman, Organicheskie reagenty' v neorganicheskom analize, Moskva: Himiya, 1980, 448 s. (in Russ.).
4. M. B. Gholivand, F. Bamdad, J. Ghasemi, Talanta, 1998, **46**, 875.
5. X. Wang, W. Kong, W. Xie, L. Li, Yu Liu, X. Wu, J. Gao, Chem. Engineer. J., 2012, **197**, 509.
6. S. Capel-Cuevas, M. P. Cuéllar, I. de Orbe-Payá, M. C. Pegalajar, L. F. Capitán-Vallvey, Anal. Chim. Acta, 2010, **681**, 71.
7. J. B. Davies, C. Baldock, Radiat. Phys. Chem., 2008, **77**, 690.
8. J. B. Davies, C. Baldock, Radiat. Phys. Chem., 2010, **79**, 660.
9. K. Oguma, O. Yoshioka, J. Noro, H. Sakurai, Talanta, 2012, **96**, 44.
10. R. Bou, R. Codony, A. Tres, E. A. Decker, F. Guardiola, Anal. Biochem., 2008, **377**, 1.
11. A. G. Ivšić, O. Jović, R. Matešić-Puač, T. Hrenar, J. Molec. Struct., 2009, **929**, 149.
12. S. A. Shapovalov, Ya. A. Svischova, Russ. J. Appl. Chem., 2002, **75**, 361.
13. S. A. Shapovalov, Ya. A. Svischova, V. I. Larin, Ukr. Him. Journ., 2002, **68**, 107 (in Russ.).

*Поступила в редакцию 29 июня 2012 г.*

Я. О. Свищёва, С. А. Шаповалов. Взаємодія аніонів ксиленолового помаранчевого з катионом пінаціанола у водному розчині.

Встановлений факт асоціації між аніонними формами ксиленолового оранжевого і катионом пінаціанола у водному розчині. Визначено, що взаємодія протиіонів супроводжується істотним зниженням світлопоглинання катіонного барвника.

**Ключові слова:** ксиленоловий оранжевий, пінаціанол, барвник, асоціація, розчин, світлопоглинання.

Ya. A. Svisheva, S. A. Shapovalov. Interactions between xylenol orange and pinacyanol in aqueous solutions.

The fact of association between the anionic forms of xylenol orange and the cation of pinacyanol in aqueous solutions has been set. It is shown that the interaction of ions is accompanied by the substantial reduction of light absorbance of the cationic dye.

**Key words:** xylenol orange, pinacyanol, dye, association, solution, light absorbance.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).