

УДК 543.422.3

Жукова Ю.П., асп.; Студеняк Я.І., к.х.н., доц.

ПРОТОЛІТИЧНІ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ 4-ГІДРОКСИСТИРИЛОВИХ БАРВНИКІВ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46; e-mail: yulyazhukova@i.ua

Мероціанінові барвники (МБ) завдяки своїм унікальним властивостям є цікавим об'єктом дослідження спеціалістів різних галузей науки і техніки. Такі барвники мають багатофункціональне застосування, наприклад, як аналітичні рН індикатори, індикатори полярності розчинників, речовини в копіювально-розмножувальних системах візуалізації, тощо. Вони здатні змінювати колір внаслідок протікання різноманітних процесів, зокрема, процесів протонування та дисоціації. МБ здатні змінювати колір не тільки при зміні кислотності, а також і при зміні природи розчинника, температури, та інш. [1-5].

Їх досліджують з метою застосування для захисту фоточутливих фармацевтичних препаратів, зберігання їжі, генерування

синглетного оксисену у фотодинамічній протипухлинній терапії, чутливих елементів оптичних та флуоресцентних сенсорів[6,7].

Використання мероціанінових барвників у хімічному аналізі досить обмежене, що зумовлено відсутністю інформації про їх реакційну здатність, кислотно-основні перетворення, тощо. З метою з'ясування останніх властивостей досліджено гідроксистирилові барвники: похідні індоленіну, бензтіазолу, 4-піридину, та 2-,4-хіноліну.

Експериментальна частина

В роботі використали препарати, формули яких приведені в таблиці 1, одержані згідно схеми 1:

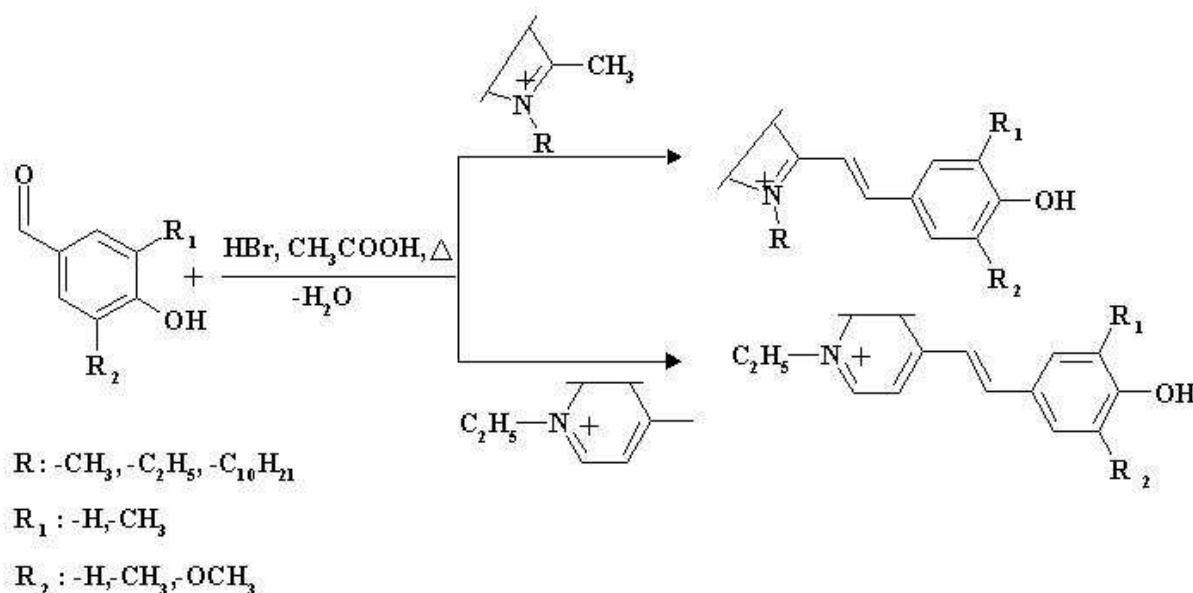
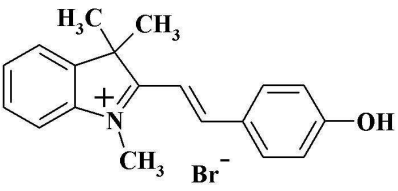
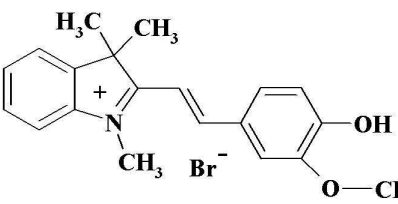
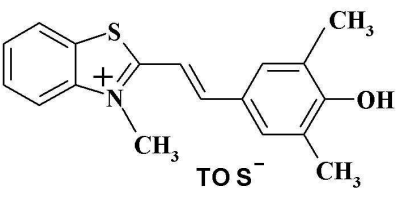
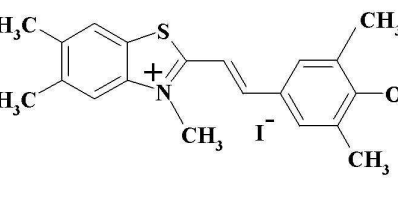
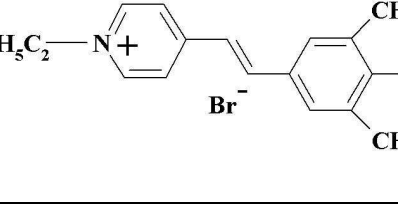
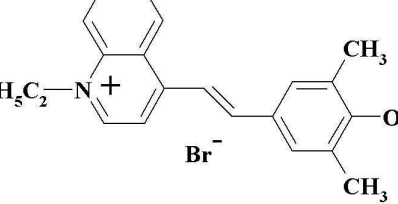
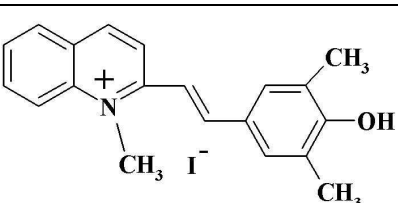


Схема 1. Схема синтезу 4-гідроксистирилових барвників.

Таблиця 1. Формули досліджених мероціанінових барвників

Формула барвника	Назва барвника (абревіатура)	Скорочена назва барвника	Мг барвника, г/моль
	-2-[2-(4-гідроксістирил)]-1,3,3-триметил-3Н-індолій бромід	ТМІ-С	358,27
	2-[2-(4-гідроксі-3-метоксістирил)]-1,3,3-триметил-3Н-індолій бромід	ТМІ-МС	388,30
	2-(3,5-диметил-4-гідроксістирил)-1-метилбензтіазолій тозілат	МБ-ДМС	471,41
	2-[(3,5-диметил-4-гідроксістирил)]-1,5,6-триметилбензтіазолію йодид	ТМБ-ДМС	450,9
	1-етил-4-[2-(3,5-диметил-4-гідроксістирил)] піридинію бромід	ЕП4-ДМС	334,09
	1-етил-4-[2-(3,5-диметил-4-гідроксістирил)]хінолінію бромід	ЕХ4-ДМС	383,9
	2-[2-(3,5-диметил-4-гідроксістирил)]-1-метилхінолінію йодид	МХ2-ДМС	416,9

Оцінку чистоти барвників проводили методом ТШХ на пластинках Сорбфіл (Росія) із елюентом (бензен-діоксан-етанол=1:1:1).

Спектри світлопоглинання реєстрували на спектрофотометрах СФ-46 та СФ-10 у кюветах із $l = 0,5$ та 1 см. ^1H ЯМР спектри знімали на ЯМР спектрометрі Varian Gemini 300 NMR в ДМСО D-6.

^1H ЯМР спектр ТМІ-С: (300 МГц, ДМСО D-6) δ , м.ч.: 1,796 (6H, с, 2CH_3), $\sim 3,4$ (ОН, ш.с), 4,127 (3H, с, CH_3), 6,985-7,015 (2H, d, $J = 7.1$ Hz, $=\text{CH}-$), 7,471-7,525 (1H, d, $J = 16.2$ Hz), 7,525-7,471 (1H, d, $=\text{CH}-$), 7,648-7,561 (2H, t, $-\text{CH}_2$), 7,88-7,85 (2H, d-t, $-\text{CH}_2$), 8,181-8,154 (2H, d, $-\text{CH}_2$), 8,365-8,420 (1H, d, $=\text{CH}-$).

^1H ЯМР спектр ТМІ-МС: (300 МГц, ДМСО D-6) δ , м.ч.: 1,789 (6H, с, 2CH_3), $\sim 3,5$ (ОН, ш.с), 3,931 (3H, с, $\text{O}-\text{CH}_3$), 4,121 (3H, с, $\text{N}-\text{CH}_3$), 6,974-7,001 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, $=\text{CH}-$), 7,449-7,502 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, $-\text{HC}=\text{CH}-$), 7,549-7,637 (2H, m, $=\text{CH}-$), 7,761-7,856 (4H, m, $=\text{CH}$), 8,334-8,387 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, $-\text{HC}=\text{CH}-$).

Отримані ЯМР дані для барвників (ТМІ-С, ТМІ-МС) підтверджують приведені формули. Подібним чином синтезовані інші барвники. Вихідні (10^{-3}) водні розчини готували за точною наважкою барвників, а робочі (10^{-4} - 10^{-5} М) розчини отримували послідовним розбавленням вихідних дистильованою водою. Водні катіонні форми розчинів барвників, на відміну від деяких мероціанінових форм стійкі у часі, що контролювали спектрофотометрично.

Для створення рН використовували буферні розчини: фосфатні ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4$) борат-фосфатні ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{KH}_2\text{PO}_4$), аміачно-ацетатні ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{NH}_4\text{OH}$) та гліцинові ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}-\text{NaCl} - \text{NaOH}$) [8]. рН розчинів контролювали потенціометрично із скляним електродом на приладах И-130 та Radelkis OP-208/1.

Методика експерименту

В пробірки вносили 1 мл 2×10^{-4} М розчину барвника, 4 мл буферного розчину, перемішували. Отримані розчини поміщали в кварцову кювету спектрометра і реєстрували спектри світлопоглинання.

Результати та їх обговорення

З'ясовано, що в області рН 1-12 барвники можуть знаходитись у двох різних формах - катіонній та мероціаніновій, причому максимум світлопоглинання мероціанінової форми батохромно зміщений відносно протонованої більш як на 100 нм (табл. 2).

Дослідження світлопоглинання розчинів барвників в області 400 - 750 нм, при різній кислотності середовища засвідчило про поступовий перехід однієї форми барвника в іншу, при наявності ізобестичної точки. Як приклад, на рис. 1 приведено спектр світлопоглинання водного розчину барвника ТМІ-С при різному рН середовищі.

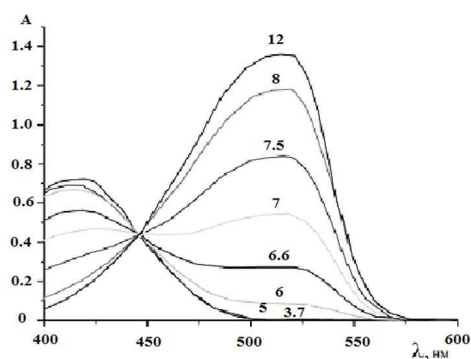


Рис. 1. Спектри світлопоглинання водних розчинів барвника ТМІ-С при різному рН середовища (цифри на залежності відповідають значенням рН). $C = 4 \cdot 10^{-5}$, $l = 0,5$ см.

Отримані аналогічним чином залежності для інших барвників обробляли білогарифмічним графічним та розрахунковим методами. Відповідні залежності приведені на рис.2., а дані в таблиці 2.

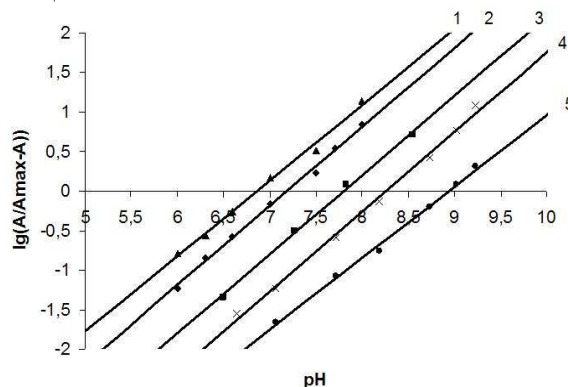


Рис. 2. Графічний спосіб визначення pK_a барвників та числа протонів, що відщеплюються в результаті реакції депротонування. 1) ТМІ-МС; 2) ТМІ-С; 3) МБ-ДМС; 4) МХ2-ДМС; 5) ЕП4-ДМС.

Як можна побачити для всіх досліджених барвників спостерігаються лінійні залежності в координатах $\lg(A/(A_{\max}-A))=f(\text{pH})$ з кутом нахилу близьким до одиниці, що свідчить про участь одного протону в процесі переходу від катіонної до мероціанінової форми (рис. 2).

Таблиця 2. Максимуми поглинання різних форм барвників та значення pK_a

Барвник	λ_{H^+} у воді, нм	λ_{R^-} у воді, нм	$\Delta\lambda$ у воді, нм	pK_a
ТМІ-С	416	516	100	7,18
ТМІ-МС	428	540	112	6,87
ЕП4-ДМС	380	471	91	8,93
МХ2-ДМС	410	526	116	8,26
ТМБ-ДМС	412	534	122	7,85
ЕХ4-ДМС	413	538	125	9,04
МБ-ДМС	408	520	112	7,71

Таким чином, за зростанням значень pK_a , барвники можна розділити в ряд: ТМІ-МС - ТМІ-С - МБ-ДМС – ТМБ-ДМС – МХ-ДМС – ЕП-ДМС – ЕХ-ДМ, що в основному співпадає із збільшенням основності гетероциклічного фрагменту. Рівновага між

діонною та нейтральною біполярною формою залежить від природи середовища (схема 2).

Отримані форми спектрів світлопоглинання вказують на розщеплення смуг поглинання мероціанінової форми на дві складові у морфоліні, тетрагідрофурані та етилацетаті, що не спостерігається для мероціаніну Брукера (табл.3).

Таблиця 3. Максимум поглинання мероціанінових форм барвника ЕП4-ДМС в різних розчинниках

Розчинник	λ_{R^-} , нм
Вода	471
Метанол	532
Етанол	562
Бутанол	584
Ацетонітрил	592
Морфолін	574;637
Тетрагідрофуран	583;631
Етилацетат	582;628

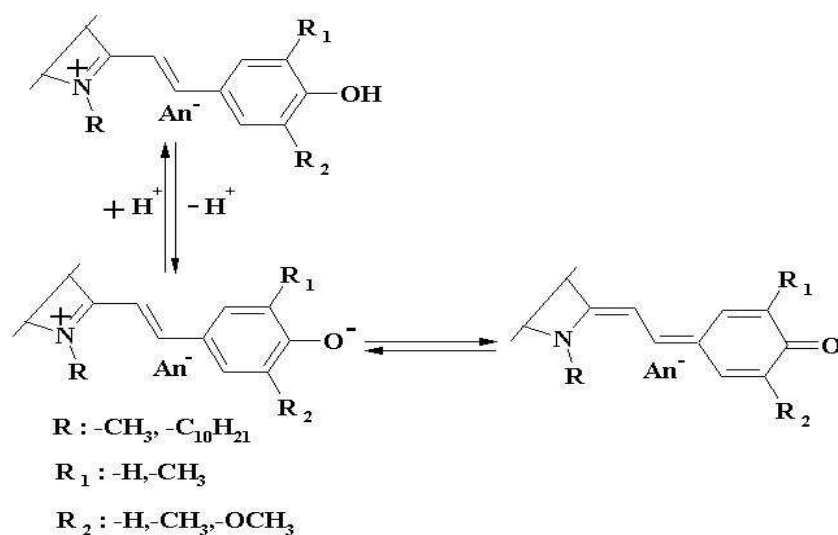


Схема 2. Рівноваги за участю гідроксистирилових барвників

Молярні коефіцієнти світлопоглинання, мероціанінових форм приблизно вдвічі більші ніж у протонуваних форм.

У лужних середовищах спостерігалось знебарвлення мероціанінових форм з часом при $\text{pH} > 10$. Наприклад, для барвника ЕП4-

ДМС за добу оптична густина мероціанінової форми зменшилась на 15%.

Висновки

Спектрофотометричним методом встановлені максимуми світлопоглинання катіонних та мероціанінових форм 4-гідроксістирилових барвників та значення pK_a .

Представлені барвники можуть бути досліджені як потенційні кислотно-основні індикатори у титриметрії та при створенні оптичних рН-сенсорів, придатних для визначення кислотності середовищ близьких до нейтральних.

Список використаних джерел

1. Sooyoul Park, Kun Jun. Synthesis of Merocyanine Dyes Based on Pyridinones. *J. Ind. Eng. Chem.* 2005, 11 (5), 688-691.
2. Кулинич А.В., Ищенко А.А. Мероцианиновые красители: синтез, строение, свойства, применение. *Успехи химии.* 2009, 78, 151-175.

3. Takuya Wada, Hiroshi Nakano, Hirofumi Sato. Solvatochromic Shift of Brooker's Merocyanine: Hartree-Fock Exchange in Time Dependent Density Functional Calculation and Hydrogen Bonding Effect. *J. Chem. Theory Comput.* 2014, 1-49.

4. Sieryk M.M., Doroshenko T.P., Grytsenko K.P., Navozenko O.M., Tolmachev O.I., Slominski Yu.L., Schrader S. The influence of temperature on optical properties of merocyanine dye thin films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics.* 2013, 16 (1), 91-96.

5. Киприанов А.И. Влияние растворителя на цвет красителей (солятохромия). *Успехи химии.* 1960, 29 (11), 1336-1352.

6. Katharina Christina Крев, Thomas Fischer, Joachim Stumpe, Wolfgang Frey, Melanie Raith, Omid Beiraghi, S. Holger Eichhorn, Stefan Tussetschlger, Sabine Laschat. Influence of Chromophore Length and Acceptor Groups on the Optical Properties of Rigidified Merocyanine Dyes. *ChemPlusChem.* 2014, 79, 223-232.

7. Shirinian V.Z., Shimkin A.A. Merocyanines: Synthesis and Application. *Top Heterocycl. Chem.* 2008, 14, 75-105.

8. Лур'є Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 448.

Стаття надійшла до редакції: 24.09.2014.

PROTOLYTICAL AND SPECTROPHOTOMETRIC CHARACTERISTICS OF 4-HYDROXYSTYRENE DYES

Zhukova Yu.P., Studenyak Ya.I.

This work deals with the study of synthesized 4-hydroxystyrene merocyanine dyes properties. The main spectrophotometric and protolytic characteristics of dyes has been investigated. Absorption maximums of cationic and merocyanine forms and acidity constants (pK_a) of investigated dyes has been determined by specrophotometric method. The structure of 4-hydroxystyrene merocyanine dyes has been proved by 1H NMR spectroscopy. The scheme of protolytic changes involving 4-hydroxystyrene dyes has been proposed. Investigated compounds are perspective in optodes and as indicator systems.