

УДК 543.4:54.412.2

СТАН У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ТА ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТІОННИХ БАРВНИКІВ ТОРГОВОЇ МАРКИ “BASACRYL”

¹Базель Я.Р., ¹Хропіна Г.Г., ¹Шкумбатюк Р.С., ²Кормош Ж.О., Кулакова Т.О.¹

¹ – Ужгородський національний університет, вул. О.Фединця, 53/1, м. Ужгород

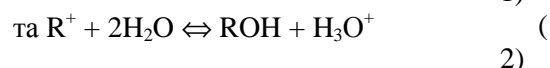
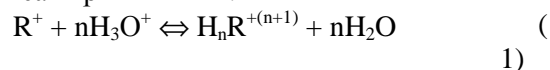
² – Волинський державний університет ім. Лесі Українки, пр. Волі, 13, м. Луцьк

Основні (катионні) барвники залишаються одними з найбільш ефективних реагентів, особливо для спектрофотометричного визначення малих кількостей речовин. Найбільш поширеними в аналітичній практиці вважаються трифенілметанові та родамінові барвники, хоча вони часто не відповідають сучасним вимогам в зв'язку з невисокою стійкістю забарвлення, вузьким інтервалом рН домінування реакційноздатних форм, полімеризацією у водних та органічних середовищах. Цих недоліків позбавлені деякі представники класу поліметинових та азобарвників [1], що випускаються багатьма фірмами під назвами торгових марок “Sevcon”, “Basacryl”, “Astrazon” тощо та синтезуються в багатьох наукових центрах [2]. Хіміко-аналітичні властивості деяких поліметинових барвників описані в [3-11]. Метою даної роботи було дослідження стану у водних розчинах та важливіших протолітичних характеристик катионних барвників торгової марки “Basacryl” : Rot X-BL (BR), Rot X-GRL (BRG), Gelb 5-RL (BG), Brelleant Rot (BBR).

Чистоту отриманих барвників перевіряли хроматографічно у тонкому шарі на пластинках “Silufol UV-254”, використовуючи в якості рухомої фази суміш бутанол:ацетатна кислота:вода (4:1:5).

Електронні спектри поглинання записували на спектрофотометрах СФ-18, СФ-46 в кварцевих кюветах в межах 230-760 нм. ІЧ-спектри барвників реєстрували на ІКС-29 в межах 400-4000 см⁻¹. Спектри ПМР

одержані на VARIAN VRX-300 (внутрішній стандарт ТМС). Кислотність середовища контролювали за допомогою рН-метра рН-121 зі скляним електродом. Квантовохімічні розрахунки розподілу заряду в молекулах барвників проводили методом МО ЛКАО в напівемпіричному наближенні MNDO з параметризацією AM1 та PM3. Проводилась повна оптимізація геометрії молекул барвників. Дані барвники в нейтральному та слабо кислому середовищі володіють інтенсивним забарвленням з максимумом поглинання при 522-537 нм (для барвника BG – 465 нм), яке зникає у сильнокислому та лужному середовищах. Це, вірогідно, зв'язано з процесами протолізу, які можна описати рівняннями:



Рівновага (1) характеризує основні властивості барвника і описує процес протонування, а рівновага (2) - кислотні властивості. Тоді константа протонування рівна:

$$K_{np} = \frac{[H_nR^{+(n+1)}]}{[R^+][H_3O^+]^n} \quad (3)$$

а константа гідролізу рівна:

$$K_r = \frac{[ROH] \cdot [H_3O^+]}{[R^+]} \quad (4)$$

Для визначення констант цих рівноваг ставили серії дослідів, в яких по чергово міняли кислотність середовища від рН 14 до

18 М H_2SO_4 . Оскільки мали справу з забарвленими речовинами, то зручним методом кількісної оцінки проходження того чи іншого процесу був спектрофотометричний.

Для прикладу на рис.1-3 приведено вплив кислотності середовища на спектри поглинання барвників BR, BRG, BG.

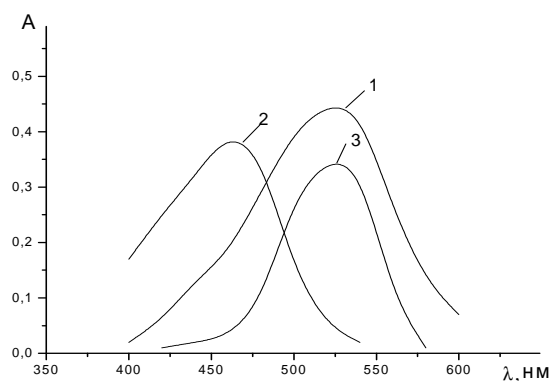


Рис. 1. Спектри поглинання однозарядної форми водних розчинів досліджуваних барвників; $C_R = 1,6 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

1- BR, pH 2-13,32; 2- BG, H_0 3,76 -pH13,32; 3 - BRG, H_0 0,75 - pH 10;

Як видно, у водному розчині в широкому інтервалі зміни кислотності середовища домінує однозарядний катіон барвників (R^+) з максимумами поглинання відповідно 522, 532 та 465 нм (рис.1). При збільшенні кислотності середовища відбувається протонування однозарядної форми, що супроводжується гіпсохромним зсувом максимуму поглинання.

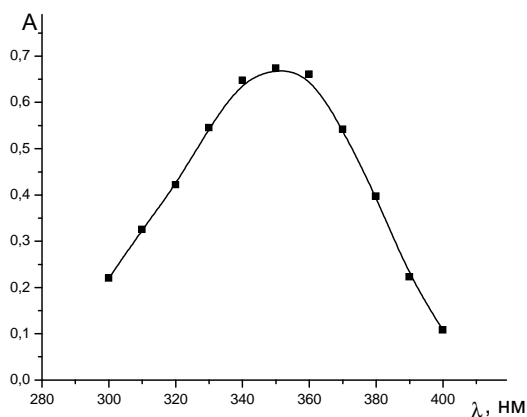


Рис.2. Спектр поглинання протонованої форми барвника BR;

$C_R = 1,6 \cdot 10^{-4}$ г/мл., H_0 1,85;

У лужному середовищі при pH > 10 спостерігається "гідроліз" барвника (рис.3).

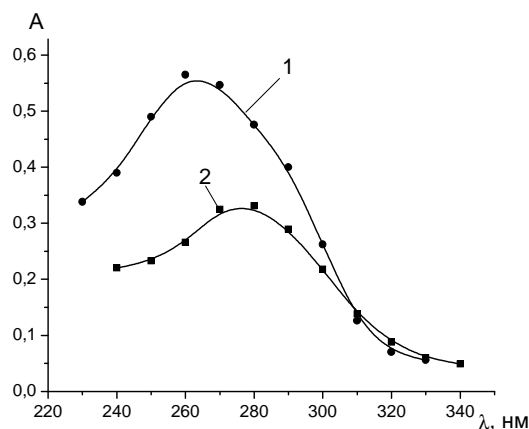


Рис. 3. Спектри поглинання гідролізованих форм водних розчинів досліджуваних барвників; $C_R = 1,6 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

1- BG, pH 10; 2- BRG, pH 11;

Максимум поглинання гідролізованих форм зсунутий у короткохвильову область ($\lambda_{max} = 260-290$ нм).

Після логарифмування та відповідних перетворень рівнянь (3,4) можна записати:

$$\lg K_{np.} = \lg \frac{[H_n R^{n+1}]}{[R^+]} - n \cdot pH \quad (5)$$

$$\lg K_r = \lg \frac{[ROH_n^{1-n}]}{[R^+]} - n \cdot pH \quad (6)$$

При врахуванні функції кислотності Гаммета (H_0) одержимо

$$\lg K_{np.} = \lg \frac{[H_n R^{n+1}]}{[R^+]} - n \cdot H_0 \quad (7)$$

Будуючи графічні залежності H_0 (pH) = $f\left(\lg \frac{A}{A_{max} - A}\right)$, за кутом нахилу

отриманих прямих визначали число приєднаних протонів чи гідроксильних груп $n = \text{tg } \alpha$. Для всіх барвників величина n близька до 1. Отже, можна вважати, що протонування барвників супроводжується приєднанням одного протону. Це свідчить

про правильність запропонованого механізму протолізу.

Константи протонування та гідролізу барвників визначали розрахунковим та графічним методами [12,13]. Для розрахунків використовували рівняння (5-7). У графічному методі константу протолізу визначали як $pH(H_0)$, при якому спостерігається перехід однозарядної форми у протоновану (гідролізовану) на 50%. Такі залежності дозволяють розрахувати відносний вихід різних форм барвників (в %) в залежності від кислотності (табл. 1).

Знайдені значення $pK_{пр}$ та pK_r наведені у табл. 2. Як видно, досліджені барвники характеризуються досить високою стійкістю до протолітичних перетворень. За зменшенням здатності до протонування барвники можна розмістити в ряд $BG < BRG$

$< BR < BBR$. За здатністю до “гідролізу” барвники відрізняються мало.

Квантово-хімічні розрахунки розподілу заряду в молекулі барвників (рис.4), свідчать, що максимальний позитивний заряд зосереджений на 2-С атомі індолієвого циклу (0,185). Можна очікувати, що саме цей атом буде брати участь у процесі гідролізу. Найбільший від’ємний заряд зосереджений на атомі нітрогену аміногрупи (-0,242) та α -С атомі поліметинового ланцюгу (-0,309). Враховуючи ці результати, а також дані спектроскопії ПМР барвників в дейтерованих трифтороцтовій кислоті та ДМСО [9, 11], протолітичні перетворення у розчинах досліджених барвників можна зобразити наступною схемою (див рис. 5):

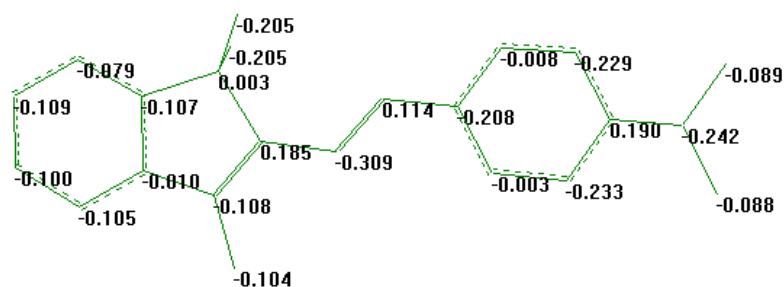


Рис. 4. Розподіл заряду в молекулі барвника BRR

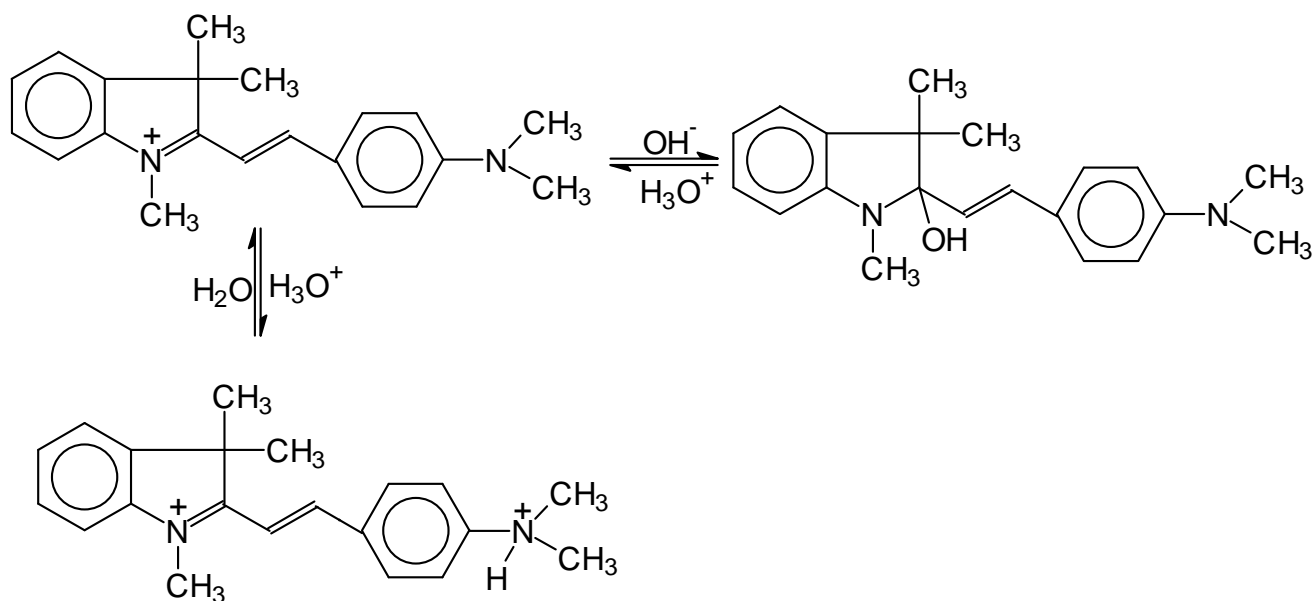


Рис. 5. Схема протолітичних перетворень барвника BRR

Дослідження спектрів світлопоглинання водних розчинів більшості барвників різної концентрації свідчить про відсутність значної різниці у їх формі та інтенсивності. Тобто, для даних барвників не характерна полімеризація, як для деяких барвників інших класів [14,15].

Завдяки цьому реакції комплексоутворення можна проводити в середовищах з високим сольовим фоном, а також

використовувати розчини барвників відносно високої концентрації. Важливою також є виявлена стійкість барвників до протолітичних перетворень ($\Delta pK = 10 \div 12$). Отримані дані свідчать про перспективність використання таких барвників як аналітичних реагентів у спектрофотометрії неорганічних та органічних речовин.

Таблиця 1

Відносний вихід різних форм барвників в залежності від кислотності середовища

Кислотність середовища		Відносний вихід різних форм барвників, %					
		BRG			BG		
H_0		R^+	RH^{2+}	ROH	R^+	RH^{2+}	ROH
	3.76	19	81	-	96	4	-
	1.85	72	28	-	96	4	-
	1.5	82	18	-	96	4	-
	0.76	91	9	-	96	4	-
pH	0.05	93	7	-	96	4	-
	0.09	95	5	-	96	4	-
	0.22	97	3	-	96	4	-
	0.39	97	3	-	96	4	-
	0.69	97	3	-	96	4	-
	1	97	3	-	96	4	-
	2	97	3	-	96	4	-
	3	97	3	-	96	4	-
	4	97	3	-	96	4	-
	5	100	-	-	96	4	-
	6	100	-	-	96	4	-
	7	100	-	-	100	-	-
	8	97	-	3	80	-	20
	9	82	-	18	70	-	30
	10	72	-	28	66	-	34
	11	72	-	28	68	-	38
	12	53	-	47	56	-	44
13	26	-	74	35	-	65	
13.3	20	-	80	9	-	91	

Таблиця 2

Протолітичні характеристики

Барвник	$\lambda_{\text{макс}}$			$pK_{\text{прот}}$		$pK_{\text{гідр}}$	
	R^+	RH^{2+}	ROH	розрах	граф	розрах	граф
BR	522	350	290	0,40	0,38	-	-
BRG	535	315	285	-1,98	-2,00	12,5	12,5
RG	465	-	260	-	-	12,4	12,2
BBR	537	382	290	1,35	1,43	12,2	12,2

Література

1. Базель Я.Р. // Автореф.дис... д-ра хим.наук: 02.00.02/-Киев: Национальный ун-т имени Тараса Шевченко.-1999.- 35 с.
2. Чунаев Ю.М., Пржиялговская Н.М. 2-метилениндолиевые основания. Синтез и свойства // Итоги науки и техники.-М.: ВИНТИ,-1990.- Т.14.-127 с.
3. Балог Й.С., Киш П.П. Спектрофотометрическое изучение стироловых красителей в водных растворах // Журн. аналит.химии. - 1980. - Т.35, N12. - С.2405-2412.
4. Балог Й.С., Киш П.П., Ищенко А.А., Мушкало И.А., Андрух В.А. Спектрофотометрическое изучение кислотно-основных свойств катионных цианиновых красителей // Журн.аналит.химии. - 1990. - Т.45, N3. - С.481-490.
5. Пахомов А.С., Анисимова В.А., Багдасаров К.Н., Черновьянц М.С. Кислотно-основные свойства цианиновых красителей на основе имидазо(1,2-а)бензимидазола // Журн. аналит. химии. - 1984. - Т.39, N6. - С.1040-1045.
6. Черновьянц М.С., Аскалепова О.М., Щербаков И.Н., Багдасаров К.Н., Анисимова В.А. Спектрофотометрическое исследование ассоциации цианиновых красителей разложением спектра на индивидуальные полосы поглощения мономера и ассоциата // Журн.аналит.химии. - 1989.- Т.44, N6. - С.1035-1039.
7. Аскалепова О.М., Харабаев В.Н., Черновьянц М.С., Багдасаров К.Н. Электронное строение и протолитические свойства триметинцианиновых красителей на основе бензимидазола // Журн.аналит.химии. - 1990. - Т.45, N2. - С.404-409.
8. Киш П.П., Базель Я.Р. Состояние цианиновых красителей в растворах // Известия вузов. Химия и хим.технол. - 1992. - Т.35, N1. - С.80-84.
9. Базель Я.Р., Студеняк Я.И., Киш П.П. Состояние цианиновых красителей на основе 1,3,3-триметил-3Н-индолия в водных и водно-органических средах // Журн.аналит.химии. - 1993. - Т.48, N4. - С.631-643.
10. Kormosh Z., Bazel Y., Tolmachov A. The state and chemico-analytical properties of certain polymethine dyes in aqueous solutions // Acta Chim. Slov. - 2002, N49. - P.795-804.
11. Базель Я.Р., Кормош Ж.О., Студеняк Я.И. Стан у водних розчинах заміщених індоленінових барвників – стирилів // Укр.хім.журн.- 2002. – Т.68, №7.- С. 55
12. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований.-М.:Химия.-1964.- С.64.
13. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии.-Л.:Химия.-1975.-232 с.
14. Киш П.П., Погойда И.И. Изучение протолитических и агрегационных процессов в основных азокрасителях, применяемых в экстракционно-фотометрическом анализе // Журн. аналит.химии. - 1979. - Т.34, N9. - С.1687-1692.
15. Задорожная Е.М., Набиванец Б.И., Маслей Н.Н. Состояние основных органических красителей в водных растворах // Журн. аналит.химии. - 1974. - Т.29, N5. - С.993-997.

CONDITION IN WATER SOLUTION AND PROTOLYTIC PROPERTYS OF CATIONIC DYES OF THE TRADE MARK “BASACRYL”

Bazel J.R., Khropina A.G., Shkumbati'uk R.S., Kormosh Zh.O., Kylacova T. A.

The state of cationic dyes in aqueous solution has been studied. The dyes can exist in ionic, protonated and hydrolyzed forms, depending on the acid concentration. The basic proteolysis and hydrolysis constants have been calculated. Studied dyes have been out standing their stability to protolytic transformation and high intensive colour.