

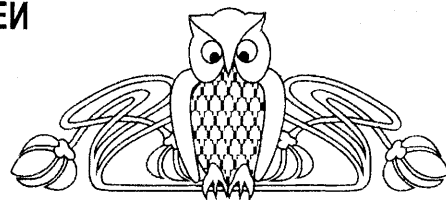


УДК 543.4

ИОННЫЕ АССОЦИАТЫ ХАЛЬКОГЕНПИРИЛОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

Р.К. Чернова, Н.И. Ястребова, М.А. Иванова

Саратовский государственный университет,
кафедра аналитической химии и химической экологии
E-mail: ChernovaRK@info.sgu.ru



Изучено взаимодействие катионных халькогенпирилоцианиновых красителей – хлоридов 2,6-дифенил-4-(4-диметиламино-стирил)-пирилия и -тиопирилия – с неорганическими анионами в водной среде, определены спектрофотометрические характеристики и константы устойчивости образующихся ассоциатов. Высказаны предположения о причинах различий во взаимодействии кислород- и серусодержащих красителей с анионами.

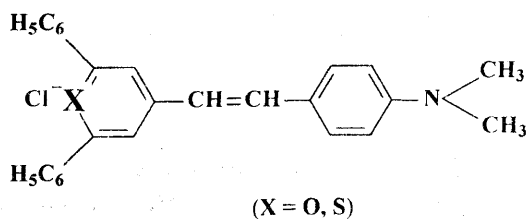
Ionic Associates of Halcogenpyrilocyanic Dyes with Inorganic Anions

R.K. Chernova, N.I. Yastrebova, M.A. Ivanova

The interaction of cationic halcogenpyrilocyanic dyes, 2,6-diphenyl-4-(4-dimethylaminostyryl)pyrylium and -thiapyrylium chlorides, with inorganic ions in aqueous solutions was studied. The spectrophotometric characteristics and stability constants of the resulting ion pairs were determined. The causes of the differences in interaction of the oxygen- and sulfur-containing dyes with the anions are hypothesized.

Катионные органические реагенты (трифенилметановые, тиазиновые, цианиновые и другие) широко применяются в аналитической химии в основном для экстракционно-фотометрического определения анионов [1, 2]. Некоторые катионные цианиновые красители при взаимодействии с анионами в водных средах способны существенно изменять электронные спектры поглощения [3]. Такие реакции изучены весьма мало, хотя они представляют интерес как с точки зрения теории образования ионных пар, так и в плане аналитического применения.

Целью данной работы явилось изучение взаимодействия представителей несимметричных халькогенпирилоцианиновых красителей – хлоридов 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)пирилия (RO) и -тиопирилия (RS)



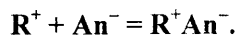
с неорганическими анионами в водной среде, определение физико-химических характеристик образующихся ионных пар.

Реагенты синтезировали по методикам [4, 5] конденсацией п-диметилбензальдегида и 4-метил-2,6-дифенилпирилий (-тиопирилий) хлорида в среде безводного уксусного ангидрида при нагревании. Образовавшуюся хлоридную соль осаждали диэтиловым эфиром и очищали путем переосаждения эфиром из хлороформа. Продукты реакции – интенсивно окрашенные соединения, плохо растворимые в воде и достаточно хорошо в полярных органических растворителях.

Исходные 10^{-3} М этанольные растворы реагентов и водные растворы неорганических солей (х.ч.) готовили по точным навескам.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Hewlett Parcard HP 8452A и SPECORD M40. Измерение оптической плотности для расчета констант устойчивости ассоциатов проводили на КФК-3 ($l = 1$ см).

Реакция ассоциации с неорганическими анионами (An^-) протекает по уравнению



Состав ассоциатов определяли методом молярных отношений, константы устойчивости – по кривой насыщения или методом Бабко (в случае малопрочных ассоциатов) [6]. При проведении расчетов учитывали, что исходные хлоридные соли в разбавленных водных растворах полностью диссоциированы [7].

Расчет геометрических параметров гетероароматических колец проводили по программе Hyper Chem.

Электронные спектры поглощения RO и RS в присутствии неорганических анионов представлены на рис. 1, 2. Спектры поглощения катионов реагентов (рис. 1, 2, кривая 1)

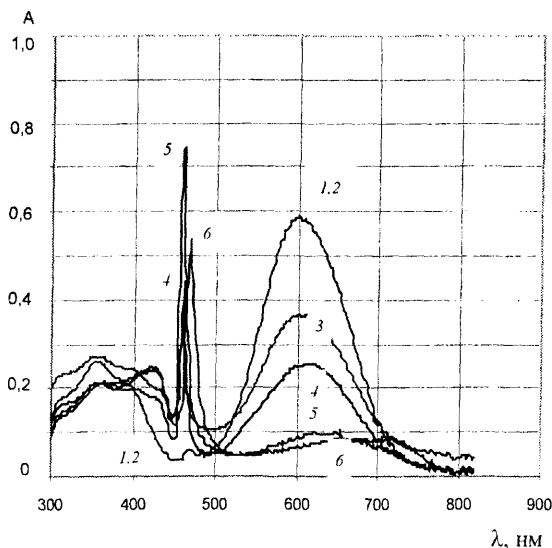


Рис. 1. Электронные спектры поглощения $1,0 \cdot 10^{-5}$ М раствора **RO** (1) в присутствии неорганических анионов (десятикратный избыток): 2 – хлорид, 3 – тиоцианат, 4 – нитрат, 5 – перхлорат, 6 – иодид

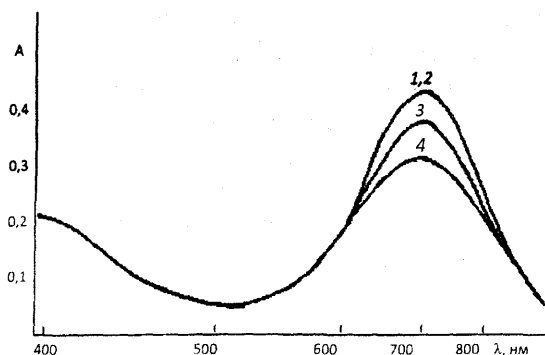


Рис. 2. Электронные спектры поглощения $2,3 \cdot 10^{-5}$ М раствора **RS** (1) в присутствии неорганических анионов (десятикратный избыток): 2 – хлорид, бромид, нитрат, 3 – иодид, тиоцианат; 4 – перхлорат (SPECORD-M40)

характеризуются интенсивной длинноволновой полосой: λ_{max} (**RO**) = 600 нм, λ_{max} (**RS**) = 647 нм. Взаимодействие **RO** с анионами протекает во времени и сопровождается возникновением новых хорошо разрешенных полос в области 457–468 нм с одновременным уменьшением интенсивности длинноволнового максимума реагента (рис.1). Следует отметить, что интенсивность новых полос существенно зависит от природы аниона (табл.1). Установлено, что смещение полосы поглощения **RO** в коротковолновую область в присутствии анионов связано с образованием ионных пар с молярными отношениями компонентов $\text{RO}^+ : \text{An}^- = 1 : 1$. Рассчитанные значения $\epsilon_{\text{мол}}$ ионных пар и констант устойчивости приведены в табл.1.

Таблица 1

Характеристики ионных ассоциатов

Анион	$\lambda_{\text{макс}}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$K_{\text{ст}}$	Термохимический радиус аниона, Å [14]
ReO_4^-	463	3,13	$8,2 \cdot 10^6$	0,280
IO_4^-	462	3,04	$8,1 \cdot 10^6$	0,249
ClO_4^-	460	3,00	$1,3 \cdot 10^6$	0,236
ClO_3^-	460	3,08	$7,9 \cdot 10^2$	0,200
BrO_3^-	458	3,38	$1,2 \cdot 10^3$	0,191
IO_3^-	462	–	–	0,182
NO_3^-	459	3,17	$2,2 \cdot 10^3$	0,189
CNS^-	468	2,30	$1,8 \cdot 10^5$	0,195
Γ^-	468	3,56	$5,4 \cdot 10^5$	0,216*
Br^-	460	3,26	$1,1 \cdot 10^3$	0,195*
Cl^-	457	2,64	$9,9 \cdot 10^2$	0,181*
HCO_3^-	–	–	–	0,158

* Радиусы ионов по Полингу.

Для реагента **RS** слабое взаимодействие (уменьшение интенсивности длинноволновой полосы поглощения) наблюдается только с крупными гидрофобными анионами ClO_4^- , IO_4^- , Γ^- , CNS^- . Спектральные изменения настолько незначительны, что определение состава и констант устойчивости оказалось невозможным.

Для объяснения возможных причин различного характера взаимодействия кислород- и серусодержащих аналогов можно высказать два предположения.

В зависимости от степени гидратации ионов в растворе ассоциация противоположно заряженных ионов может сопровождаться образованием контактных, сольваторазделенных или внешнесферных (рыхлых) ионных пар [8–10] или она может отсутствовать вовсе. Самые значительные изменения в спектрах поглощения реагентов наблюдаются в случае образования контактных ионных пар. Исходя из этого, можно предположить, что тиопирилевый краситель гидратирован в большей степени, чем пирилевый, что может быть обусловлено разной степенью локализации положительного заряда в катионах реагентов [11].

Второе предположение связано с размерами полости гетероароматического кольца. В аналитической химии широкое применение нашли макроциклические соединения (например, краунэфир), молекулы которых содержат полость определенных размеров [12, 13]. В зависимости от размеров полости и наличия в ней различных гетероатомов та-



кие соединения способны образовывать комплексы с ионами металлов, с нейтральными молекулами (например, комплексы типа «хозяин – гость») либо с анионами. Размер полости должен соответствовать размеру определяемого иона или молекулы. Расчеты, проведенные с использованием программы Hyper Chem (табл.2), показали, что введение гетероатома в бензольное кольцо взамен одного из атомов углерода приводит к искажению правильного шестиугольника бензольного кольца и к изменению размера внутренней полости цикла (рис. 3, 4). Диаметр внутренней полости пирилиевого кольца оказался равным 1,4 нм, а тиопирилиевого – 1,2 нм. Таким образом, атом кислорода кислородсодержащих анионов может относительно легко проникнуть в полость пирилиевого кольца и практически не может войти в тиопирилиевое кольцо. Ионные пары такого типа (с проникновением в полость катиона) называются проникающими ионными парами. Наличием

тесного контакта между противоионами в такой паре можно объяснить высокую устойчивость некоторых ионных ассоциатов **RO**.

Влияния природы аниона на устойчивость образующихся ассоциатов обычно объясняют с точки зрения сольватации иона: чем больше значение отношения заряда иона к его радиусу, тем выше энергия гидратации и тем меньше склонность к ассоциации с противоионами в растворе. В ряду однозарядных анионов энергия гидратации уменьшается с ростом радиуса аниона. Действительно, самое высокое значение константы устойчивости наблюдается для ассоциата **RO** с самым крупным анионом ReO_4^- (0,280 Å), и практически не образуются ассоциаты с маленькими анионами типа HCO_3^- (0,158 Å). Можно отметить явно выраженную корреляцию между $K_{\text{уст}}$ и термодимическими радиусами ионов (см. табл.1) в рядах:



Однако эта зависимость не соблюдается для других видов анионов типа EO_3^- (ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , NO_3^-) и CNS^- . Возможно, в этом случае проявляется влияние геометрии аниона.

Анионы типа EO_4^- , как правило, имеют тетраэдрическое строение [15]. Такое строение благоприятно для образования контактной пары, поскольку один из атомов кислорода может беспрепятственно проникнуть в полость кольца, при этом не возникает пространственных затруднений со стороны других кислородных атомов. Анионы типа EO_3^- , (ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^-) в растворах имеют пирамидальное строение (тригональная пирамида), которое вызывает пространственные затруднения при образовании ионной пары. Ион NO_3^- имеет строение плоского треугольника с валентным углом $\text{O} - \text{N} - \text{O} = 120^\circ$ (благоприятно для взаимодействия).

Отличается анион SCN^- , он имеет линейное строение. Константа устойчивости ассоциата **RO** с этим анионом имеет неожиданно высокое значение. Эффективные заряды атомов: N (−0,4826), C (+0,1936), S (−0,7108) [16]. Из распределения заряда в анионе $^{\delta-}\text{S} - \text{C} \equiv \text{N}^{\delta-}$ следует, что SCN^- -ионы могут образовывать связи через S и N, однако преобладает координация через N.

Таблица 2

Геометрические параметры
гетероароматических катионов

Гетероатом X	O	S
Длина связи C – X, Å	1,496	1,770
Длина связи C – C	1,400	1,402
Угол C – X – C, °	118	111

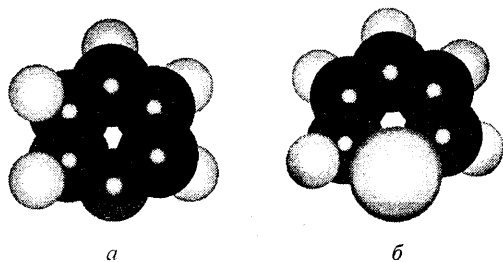


Рис. 3. Модели пирилиевого (а) и тиопирилиевого (б) колец, полученные с помощью программы Hyper Chem

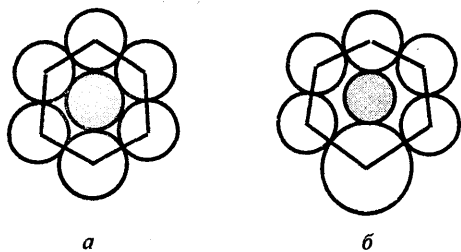


Рис. 4. Схематичное изображение пирилиевого (а) и тиопирилиевого (б) колец



Размеры атома азота позволяют проникнуть иону в полость гетероцикла, что может способствовать образованию контактной ионной пары.

Вероятнее всего, образование ионных пар в водных растворах обусловлено совместным действием всех вышеперечисленных факторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 04-03-33077).

Библиографический список

1. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М.: Наука, 1970. 220 с.
2. Уильямс У.Дж. Определение анионов: Справочник. М.: Химия, 1982. 624 с.
3. Чернова Р.К., Ястребова Н.И., Иванова М.А. Ассоциаты 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)пирилия хлорида с галогенид-ионами: физико-химические характеристики и аналитическое применение // Журн. аналит. химии. 2006. Т.61, №3. С.249–254.
4. Пат. 2030414 РФ, МКИ С07В309/34, G01N21/78. 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)пирилий хлорид в качестве реагента для количественного фотометрического определения анионных поверхностно-активных веществ / Р.К. Чернова, Н.И. Ястребова, А.Н. Панкратов и др. (РФ) // Бюл. изобр. 1995. №7.
5. А.с. 508518 СССР, МКИ С09В23/14. Хлорид 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)пирилия для крашения, термо- и светостабилизации полиамидных волокон и способ его получения / В.Г. Харченко, Л.И. Пелюх, М.Е. Станкевич (РФ) // Бюл. изобр. 1977. №12.
6. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
7. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминисцентные свойства полиметиновых красителей // Успехи химии. 1991. Т.60, №8. С.1708–1743.
8. Ионная сольватация / Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перелыгин и др. М.: Наука, 1987. 320 с.
9. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
10. Ионы и ионные пары в органических реакциях. М.: Мир, 1975. 424 с.
11. Ястребова Н.И. Электростатические и гидрофобные факторы в образовании и экстракции ионных ассоциатов анионных поверхностно-активных веществ с некоторыми реагентами пирилиевого и тиопирилиевого рядов: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1994. 221 с.
12. Синтез макроциклических соединений / К.Б. Яцимирский, А.Г. Кольчинский, В.В. Павлищук и др. Киев: Наук. думка, 1987. 280 с.
13. Назаренко А.Ю., Сухан В.В., Тимошенко В.М., Калинин В.И. Экстракция комплексов серебра с бензодитиакраунэфирами и анионами красителей // Журн. неорг. химии. 1990. Т.35, вып.11. С.2971–2976.
14. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
15. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. 678 с.
16. Химия псевдогалогенидов / Под ред. А.М. Голуба, Х. Келлера, В.В. Скопенко. Киев: Вища школа, 1981. 360 с.