

УДК 544.353.3:547.97

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ ИОНОВ С КАТИОНАМИ ПОЛИМЕТИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

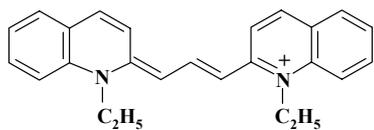
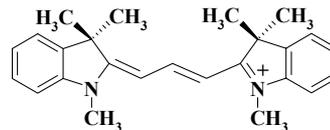
© 2009 Е. А. Самойлов

Экспериментально (спектрофотометрически) и теоретически (квантовохимические расчеты) изучена возможность образования соединений между ферроцианидным металлокомплексным ионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и катионными полиметиновыми красителями (астрафлорсин и пинацианол) в водных растворах.

Ключевые слова: Ионная ассоциация, пинацианол, астрафлорсин.

Комплексные ферроцианидные ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ являются традиционными объектами исследования в электрохимической кинетике (например, как стандартные редокс-системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [1–4]). Более детальное изучение свойств этих анионов необходимо для оценки термодинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов и разделения на составляющие (кулоновские, ван-дер-ваальсовы и т.д.) сложных межионных взаимодействий [5–7]. При этом сходство геометрического строения (правильный октаэдр) и химического состава позволяет объяснить различия в термодинамических характеристиках этих ионов лишь разным проявлением электростатических (кулоновских) взаимодействий. Поэтому, исследование ассоциативных свойств этих анионов в процессах гетероассоциации [8–12], агрегации [13, 14] и интеркаляции [15–18] с участием сложных по строению многоатомных частиц и, прежде всего, – красителей, представляется актуальным. Известны многочисленные работы по изучению взаимодействия объемистых органических ионов с противоионами красителей разных классов [8, 19–23] в водных растворах. Обращает на себя внимание тот факт, что накопление экспериментальных данных о равновесных характеристиках ассоциатов способствует не только развитию теории межмолекулярных взаимодействий, но и прогнозированию равновесных, термодинамических и спектральных свойств образующихся в растворе соединений [24, 25]. По этой причине представляет интерес изучить взаимодействие ферроцианидного иона с катионными красителями. Задачей данного исследования являлось установление условий (диапазоны и соотношение начальных концентраций компонентов), при которых возможно такое взаимодействие с образованием в водном растворе новых соединений.

Ранее установлено [21, 26], что из числа красителей удачным сочетанием спектральных и протолитических характеристик обладают полиметины, и среди них – катионы пинацианола

(ПНЦ⁺)C₂H₅C₂H₅и астрафлорсина (АФ⁺)

являющиеся структурными аналогами. В настоящем сообщении излагаются результаты спектрального и теоретического исследования взаимодействия между указанными катионами и анионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали калиевую соль гексацианидферроата ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) (квалификация «х.ч.»), хлоридные соли пинацианола и астрафлорсина (торговая марка «Sigma», содержание основного вещества не менее 99%). Препараты считали полностью диссоциированными в водном растворе при всех используемых концентрациях. Спектры поглощения измеряли при комнатной температуре на спектрофотометре «Hitachi-U3210» непосредственно после приготовления фотометрируемых растворов. Полиметиновые катионы (St^+) заметно протонируются в кислой ($\text{pH} \leq 2$) среде $\text{St}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSt}^{2+}$ и образуют карбинольную форму в щелочной ($\text{pH} \geq 10$): $\text{St}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{StOH}$; в обоих случаях эти процессы приводят к частичному обесцвечиванию водных растворов ПНЦ и АФ за счет нарушения сопряжения полиметиновой цепи [9, 21, 26]. Взаимодействие между окрашенными ПНЦ⁺, АФ⁺ и практически бесцветным $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ исследова-

лось при кислотности раствора, которая обеспечивала сосуществование соответствующих протолитических форм (фосфатный буферный раствор, pH 6,9).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как установлено ранее, характерным признаком образования соединений между Ct^+ и объемистым противоионом (например, взаимодействие красителей катионного типа с тетрафенилборат-анионом [19, 27] или анионного типа с тетрафениларсониевым ионом [21]) является существенное изменение светопоглощения. Как экспериментально установлено, подобная ситуация отчетливо наблюдается и при взаимодействии $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с ПНЦ⁺. По мере добавления возрастающих количеств $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ к неизменному содержанию пинацианола, α - и β -полосы катиона (соответственно с λ_{max} 600 и 550 нм) уменьшают светопоглощение (рис.1), и возникает менее интенсивная коротковолновая полоса с $\lambda_{\text{max}} = 475$ нм. Примечательно, что спектральные изменения начинают проявляться уже при сравнительно небольших концентрациях, а наиболее рельефны при 10–кратных и более (спектры 5, 6) избытках металлокомплексного аниона. Характер спектральных изменений в системе «ПНЦ⁺ + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ », вероятно, связан с возможностью образования соединений разной стехиометрии. На это указывает, наряду с появлением в спектрах коротковолновой полосы, изменение светопоглощения в длинноволновой (640–655 нм) области, а также экспериментально установленный факт появления в растворе твердой фазы при более высоких концентрациях аниона.

Напротив, как следует из рис. 2, взаимодействие между $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и АФ⁺ в водном растворе если и свойственно, то в гораздо меньшей мере: при примерно таких же соотношениях начальных концентраций противоионов резкого изменения светопоглощения раствора не наблюдается. Следовательно, несмотря на сходство состава полиметинов (цепь сопряжения, планарность хромофорной системы и гетероциклических фрагментов) по отношению к $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ они ведут себя по-разному.

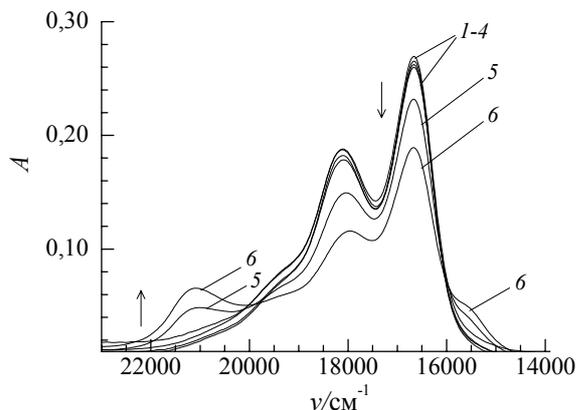


Рис. 1. Спектры поглощения в системе «ПНЦ + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ».

Содержание, моль/л: ПНЦ 1-6 – $3,80 \cdot 10^{-6}$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: 1 – $1,0 \cdot 10^{-6}$; 2 – $2,0 \cdot 10^{-6}$; 3 – $4,0 \cdot 10^{-6}$; 4 – $2,0 \cdot 10^{-5}$; 5 – $8,0 \cdot 10^{-5}$; 6 – $1,6 \cdot 10^{-4}$. pH 6,9. Раствор сравнения – вода. Длина поглощающего слоя – 1 см.

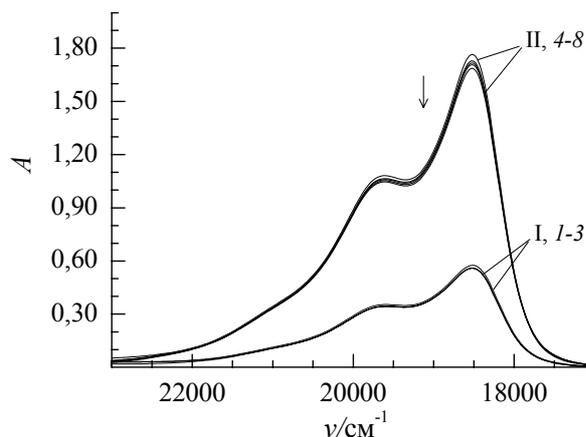


Рис. 2. Спектры поглощения в системе «АФ + $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ».

Содержание, моль/л: АФ: I – $1,15 \cdot 10^{-5}$; II – $3,46 \cdot 10^{-5}$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: 1 – $4,0 \cdot 10^{-5}$; 2 – $7,5 \cdot 10^{-5}$; 3 – $2,0 \cdot 10^{-4}$; 4 – $4,0 \cdot 10^{-6}$; 5 – $2,0 \cdot 10^{-5}$; 6 – $4,0 \cdot 10^{-5}$; 7 – $7,5 \cdot 10^{-5}$; 8 – $2,0 \cdot 10^{-4}$. pH 6,9. Раствор сравнения – вода. Длина поглощающего слоя – 1 см.

С помощью квантовохимических расчетов нами выяснены энергетические состояния как индивидуальных ионов, так и соединений разного химического состава. Исходя из значений $\Delta H_{\text{обр}}^0$ для АФ⁺, ПНЦ⁺ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (797, 908 и 2189 кДж/моль, соответственно; условия расчетов здесь и далее: вакуум, метод РМ6 пакета МОРАС-2007 [28]) нами определена разность между алгебраической суммой $\Sigma (\Delta H_{\text{обр}}^0 (n\text{Ct}^+, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}))$ компонентов ($\Delta H_{\text{обр/сумм}}^0$) и значениями $\Delta H_{\text{обр}}^0$ ассоциатов. Оказалось, что для ряда соединений состава $(\text{Ct}^+)_n \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ значения $\Delta H_{\text{обр/сумм}}^0 - \Delta H_{\text{обр}}^0$ свидетельствуют об отсутствии принципиальной разницы между АФ и ПНЦ в выигрыше энергии. Например, для $(\text{АФ}^+)_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ значение $\Delta H_{\text{обр/сумм}}^0$ равно 3783 кДж/моль, а для $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $\Delta H_{\text{обр/сумм}}^0 = 4005$ кДж/моль. При этом $\Delta H_{\text{обр}}^0$ для

$(\text{АФ}^+)_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ найдена равной 1568 кДж/моль, для $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 1777 кДж/моль. Следовательно, $\Delta H_{\text{обр/сумм}}^{\circ} - \Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$ для ассоциата АФ^+ составляет 2217 кДж/моль, а для ассоциата ПНЦ^+ 2228 кДж/моль, и, таким образом, энергетика взаимодействия $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ с Ст^+ , казалось бы, свидетельствует о практически равной ассоциативной способности полиметинов. Тем не менее, не следует упускать из рассмотрения тот факт, что данные катионы могут различным образом гидратироваться. Поэтому в рамках выбранного расчетного метода нами рассмотрены различные варианты гидратного окружения Ст^+ .

На рис. 3 в качестве примера изображено взаимное расположение Ст^+ и нескольких молекул воды.



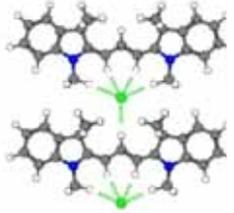
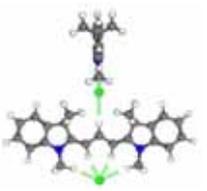
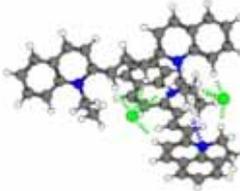
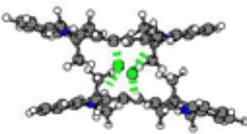
Рис. 3. Гидратное окружение катиона АФ (а) и катиона ПНЦ⁺ (б) (штрихами обозначена Н-связь)

Обращает на себя внимание, что для АФ^+ гидратное окружение формируется таким образом, что алкильные радикалы пятичленного фрагмента гетероцикла препятствуют проникновению молекул воды в непосредственную область расположения полиметиновой цепи. Молекулы воды между собой попросту создают известную каркасную структуру (рис.3, а), очевидно сильно препятствующую сближению красителя с объемистым противоионом. Иная гидратная ситуация присуща ПНЦ^+ , поскольку стерическое состояние катиона в большей мере способствует его сближению с водными молекулами. В этом случае характерно даже образование водородных связей с участием как атомов водорода гетероцикла, так и полиметиновой цепи (рис. 3, б). Такая гидратная «рыхлость» легко разрушается при взаимодействии с сильно поляризующим анионом, в том числе и с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Большая предрасположенность ПНЦ^+ к взаимодействию с противоионами следует и из данных расчета энергетических характеристик ассоциатов состава $\text{Ст}^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{Ст}^+ \cdot \text{Cl}^-$ различной конформации (хлоридный анион как поляризующая частица и в то же время противоион, стабилизирующий структуры; расчет в вакууме, вклад хлорид-иона считали одинаковым и в значениях $\Delta H_{\text{обр/сумм}}^{\circ}$ не учитывали.). Из примеров таблицы видно, что конформации ПНЦ в целом более энергетически выгодные, чем АФ. Формально для одинаковых по составу ассоциатов выигрыш энергии образования ($\Delta H_{\text{обр/сумм}}^{\circ} - \Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$) систематически выше для ПНЦ^+ .

Полученные данные косвенно подтверждают экспериментально установленную различную склонность АФ^+ и ПНЦ^+ к димеризации и гетероассоциации с противоионами. Если для пинацианола в водных растворах уже при небольших концентрациях характерна димеризация (логарифм равновесной константы димеризации равен $4,79 \pm 0,06$ [26]), то основной закон светопоглощения для АФ соблюдается вплоть до концентраций, по крайней мере, $5,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л (линейная зависимость оптической плотности при 540 нм, A_{540} , от начальной концентрации астрафлосина, $C_{\text{АФ}}$, в диапазоне содержаний $2,9 \cdot 10^{-6} - 5,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л имеет вид $A_{540} = -0,02792_{(0,00793)} + 50791,6_{(1006,6)} \times C_{\text{АФ}}$, 13 значений переменной, в скобках – стандартное отклонение величины). По-разному ассоциируют в водных растворах Ст^+ и со сферическим тетрафенилборат-анионом (ТФБ^-), о чем свидетельствуют и рассчитанные по спектральным данным значения равновесных констант ассоциации ($K_{\text{ас}}$). Для ассоциата $\text{АФ}^+ \cdot \text{ТФБ}^-$ значение $\lg K_{\text{ас}}$ составляет $5,4 \pm 0,2$, а для ПНЦ^+ даже выявлен ступенчатый характер ассоциации (образование в разных концентрационных диапазонах ассоциатов $\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{ТФБ}^-$ и $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{ТФБ}^-$), и для $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{ТФБ}^-$ определено значение $\lg K_{\text{ас}} = 13,4 \pm 0,1$ [29].

Энергетические характеристики ассоциатов АФ⁺ и ПНЦ⁺ состава Сt⁺СГ⁻·Сt⁺СГ⁻.

| Структура ассоциатов АФ ⁺ | $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$, кДж/моль | Выигрыш энергии, кДж/моль | Структура ассоциатов ПНЦ ⁺ | $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$, кДж/моль | Выигрыш энергии, кДж/моль |
|---|---|---------------------------------|--|---|---------------------------------|
|  | 420 | 1174 |  | 618 | 1198 |
|  | 415 | 1179 |  | 597 | 1219 |
|  | 390 | 1204 |  | 586 | 1230 |

Примечания. 1. Для ассоциатов астрафлоксина $\Delta H^{\circ}_{\text{обр/сумм}} = 1594$ кДж/моль, для ассоциатов пинацианола $\Delta H^{\circ}_{\text{обр/сумм}} = 1816$ кДж/моль. 2. Для катиона АФ⁺ $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} = 797$ кДж/моль, для ПНЦ⁺ $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} = 908$ кДж/моль. 3. Размах варьирования величины $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$ 3–5 кДж/моль.

Еще предстоит выяснить стехиометрический состав образующихся металлокомплексных ассоциатов и в какой мере на взаимодействие ферроцианидных ионов с полиметинами влияют неэлектростатические взаимодействия. Тем не менее, становится ясным, что в водных растворах следует ожидать образование устойчивых ионных ассоциатов между ферроцианидными комплексными анионами и катионными красителями.

Автор признателен с.н.с. Шаповалову С.А. за помощь в проведении экспериментальной части исследования и за ценные советы при обсуждении полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Marecek V., Samec Z., Weber J. // J. Electroanal. Chem. 1978. V.94. №3. P.169–185.
- Khoshtaria D.E., Dolidze T.D., Krulic D., Fatouros N., Devillers D. // J. Phys. Chem. 1998. V.102. №40. P.7800–806.
- Kitamura F., Nanbu N., Ohsaka T., Tokuda K. // J. Electroanal. Chem. 1998. V.456. №1-2. P.113–120.
- Stevens N.P.C., Rooney M.B., Bond A.M., Feldberg S.W. // J. Phys. Chem. A. 2001. V.105. №40. P.9085–9093.
- Рубцов В.И., Непокупная Т.А., Дигавцова Л.Е. // Вестник ХНУ. 2002. №573. Вып. 9(32). С.130–138.
- Рубцов В.И., Непокупная Т.А. // Вестник ХНУ. 2008. №820. Вып. 16(39). С.277–281.
- Hocking R.K., Wasinger E.C., de Groot F.M.F., Hodgson K.O., Hedman B., Solomon E.I. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V.128. №32. P.10442–10451.
- Ищенко А.А., Шаповалов С.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 2004. Т.71. №5. С.557–578.
- Шаповалов С.А. // Журн. прикл. химии. 2007. Т.74. №11. С.1801–1806.
- Шаповалов С.А., Киселева Я.С. // Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №6. С.1105–1110.
- Шаповалов С.А., Добрян М.А., Сахно Т.В., Киселева Я.С. // Укр. хим. журн. 2008. Т.74. №3. С.71–76.
- Шаповалов С.А. // Журн. прикл. химии. 2008. Т.81. №7. С.1082–1087.
- Шапиро Б.И. // Успехи химии. 2006. Т.69. №5. С.484–509.

14. Hoeben F.J.M., Jonkheijm P., Meijer E.W., Schenning A.P.H. // J. Chem. Rev. 2005. V.105. №4. P.1491–1546.
15. Evstigneev M.P., Evstigneev V.P., Hernandez Santiago A.A., Davies D.B. // Europ. J. Pharmaceut. Sci. 2006. V.28. №1–2. P.59–66.
16. Anti-cancer drug design: biological and biophysical aspects of synthetic phenoxazone derivatives / Ed. A.N. Veselkov, D.B. Davies. – Sevastopol : SevNTU press. 2002. 259 p.
17. Giménez-Romero D., Bueno P.R., Gabrielli C., García-Jareño J.J., Perrot H., Vicente F. // J. Phys. Chem. B. 2006. V.110. №39. P.19352–19363.
18. Giménez-Romero D., Bueno P.R., Gabrielli C., García-Jareño J.J., Perrot H., Vicente F. // J. Phys. Chem. B. 2006. V.110. №39. P.19364–19368.
19. Hirano K., Tokuhara M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V.57. №7. P.2031–2032.
20. Owen E.D., Sultana Q. // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1972. V.22. P.1043–1052.
21. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В., Сломинский Ю.Л., Коваль В.Л., Шаповалов С.А., Мчедлов-Петросян Н.О. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 1997. №5. С.950–955.
22. Шаповалов С.А., Самойлов Е.А. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т.50. №5. С.92–97.
23. Ларин В.И., Самойлов Е.А., Добрян М.А., Шаповалов С.А. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т.50. №10. С.52–57.
24. Shapovalov S.A. // Internat. conf. «Modern physical chemistry for advanced materials». Kharkiv. 2007. P.120-123.
25. Шаповалов С.А. // Журн. физ. химии. 2008. Т.82. №9. С.1685–1691.
26. Шаповалов С.А., Самойлов Е.А. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2008. №7. С.1379–1389.
27. Шаповалов С.А., Ларин В.И., Гладков Е.С., Черная Т.А. // Укр. хим. журн. 2004. Т.70. №4. С.84–87.
28. Stewart J.J.P. // J. Mol. Mod. 2007. V.13. P.1173-1213.
29. Шаповалов С.А., Свищёва Я.А. // Вісник Харків. національн. ун-ту. Хімія. 2000. №477. Вип. 5 (28). С.112–116.

Поступила в редакцію 5 мая 2009 г.

Є. А. Самойлов. Взаємодія комплексних ферроціанідних іонів з катіонами поліметинов в водних розчинах.

За допомогою експериментальних (спектрофотометричних), а також теоретичних (квантовохімічних) методів вивчена можливість асоціювання між ферроціанідним комплексним іоном $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ і катіонними поліметиновими барвниками (астрафлосин і пінаціанол) у водяних розчинах.

Ключові слова: іонна асоціація, пінаціанол, астрафлосин.

E. A. Samoilov. Interaction between complex ferrum-cyanide ions and polymethine cations in aqueous solutions.

The possibility of formation of compounds has been studied between ferrocyanide complex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ and cationic polymethine dyes (pinacyanol or astraphloxine) in aqueous solutions with the help of experimental (spectrophotometry) and theoretical (computer simulations) methods.

Keywords: Ionic association, pinacyanol, astraphloxine.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).