

PAPER

СПЕКТРОСКОПИЯ НЕЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ОДНОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИНДИГОКАРМИНА В РАСТВОРАХ

Шамсиев Рустам Халилович^{1*} and Самадова Нигора Убайдулло кизи¹

¹ Бухарский государственный технический университет

* shamsiev@mail.ru

Abstract

Спектроскопическими исследованиями изучено процессе ассоциации пищевого красителя индигокармина (Е-132). Показано, что в водных и бинарных смесях растворителей создаётся условия для их участия в процессах ассоциации. Определены полосы поглощения ассоциатов на фоне гипохромного эффекта в их электронных спектров. Экспериментально и квантохимическими расчётами установлены, что дипольные моменты индигокарминового красителя в возбуждённом состоянии увеличиваются до 40% и они способствуют возникновению сильного диполь-дипольного взаимодействию в результате, которого происходит объединения мономерных молекул в ассоциат. Силы взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовая) приводят к резонансному расщеплению электронных состояний и изменению вероятностей перехода электрона из основного в возбуждённых уровней молекул красителя.

Key words:

краситель пищевой, ассоциат, водный раствор диполь-дипольное взаимодействие, Н-связи, сил Ван-дер-Вальса, расщепление возбуждённых уровней.

Введения

Синтетический пищевой краситель индигокармин (Е-132) широко применяются в пищевой промышленности в качестве красящего пигмента и в фармацевтики для производства капсул различных препаратов. Поглощательной способность красителя находятся в интервале длин волн $\lambda = 400\text{--}700\text{ нм}$ с максимумом адсорбционной способности $\lambda = 625\text{ нм}$ [1(спектроскопия)]. В отличия от других красителей индигокармин имеет три лейко формы. Эти лейкоформы были получены с использованием супер оксидный методики, который осуществлялись переносом электрона. При этом радикал образуется за счёт автоокисления двух молекул супер оксидного красителя [1]. Полученная форма индигокармина был использован для идентификации урологических заболевания [2].

В отличие от нейтральной молекулы красителя он обладают люминесцентной способностью. Установлены оптималь-

ное значение длину волн для возбуждения люминесценции лейкоформы красителя. Соответствующая длины волны возбуждения явилось $\lambda_{\text{в}} = 270\text{ нм}$. При этом максимум спектр люминесценции приходится на длине волны. Методом люминесцентного анализа использовано для количественного определения красителя в используемых лекарственных перепаратов [3,4]. Учитывая, что индигокармин является синтетическим красителем использование его высоко концентрированной формы, могут привести к нежелательным эффектам, в пищевой, так и в фармацевтической промышленности. Примером могут быть факты того, что для уменьшения количества красителя в промышленных стоков использованные эффективные адсорбентами. К таким адсорбентам могут быть отнесены обсыка сленной горчицы или обезжиренной иприт [5].

Индигокармин также могут, быть использованы в дорогах областях техники и технологии. Одним из такого применения обусловлено, тем что, для окисления гидразина ис-

пользуют электрод из углеродной пасты с нано частицами оксида титана (i_2). В этих случаях вольтамперная характеристика модифицированного тока проводящих систем оказалась в линейно зависимости от концентрации гидразинной части, которые обнаружено при помощи индигокарминового красителя. При этом эффективность электрода усиливается от содержания гидразина [6]. Индегокарминный краситель также использует для оценки эффективности химиотерапии в клинических лечениях. Эффективность применения индегокарминного красителя возрастает в случае использования их лейко формы [7–9].

Для синтетического красителя индигокармина используемые в пищевой технологии и косметики в виде концентрированных растворах могут сопровождается ассоциация их молекул как в растворах так и плёнках [10].

Определения спектрально-оптический характеристик красителя в ассоциированном состоянии, является одним из актуальных проблем современной молекулярной спектроскопии. Это исследование позволяет разработать метода эффективно использования красителя в различных областях техники и технологии.

Целью, исследования явилось определения условия, при котором краситель Е-132 оказаться в ассоциированном состоянии. Определить параметры ассоциатов установить сил взаимодействия и электронной природы ассоциированных молекул индигокармина в растворах.

Методика эксперимента

Объектом исследования явился индигокармин (Е132) марки ЧДА. В качестве растворителя использовались бидистиллированная вода, этанол, диоксан, ацетон диметилсульфоксид (ДМСО) очищенные, согласно известной методике[11]. Выбор бинарных смесей растворителей была обусловлено тем, что в одном из компонентов растворителей исследуемые красители растворялись хорошо, в другом они практически не растворялись. Электронные спектры поглощения снимались на спектрофотометре Specord 50 SA (Analytikjena Германия), проводились измерения значения оптической плотности с точностью 0,3% и высоким разрешением в диапазоне 190–1100 нм. Микроскопические исследования осуществлялись на биологическом микроскопе KSO 5001-1 “Anjeon precision optics Co, Htd” (южная Корея) и на электронном микроскопе (SEM) TESCAN Mira3 (Россия). Измерение спектров флуоресценции проводились на установке, собранной на базе двух монохроматоров типа МДР-76 с фотоэлектронной регистрацией.

Квантово-химический расчет электронного строения и распределения зарядов на атомах молекул индигокармина проведен с помощью пакета программы МОРАС 2009 полуэмпирическим методом AM1 со стандартным набором параметров [12,13].

Бинарные смеси растворителей были приготовлены таким образом, чтобы концентрация исследуемого соединения оставалась постоянной, менялось соотношение бинарной смеси растворителей. Во втором случае состав бинарной смеси растворителя оставался постоянным, менялась концентрация красителя. Положения полос поглощения самоагрегатов определялись как Лоренцевые составляющие как суммарных полосы мономеров и ассоциатов красителя.

Частота чисто электронного перехода (ν_0) была определена на основе правила В.Л. Левшина с использованием зеркальной симметрии спектров поглощения извлечения[11]. Другой метод определения (ν_0) основывается на универсальном соотношении Б.И.Степанова между спектрами поглощения и люминесценции.

$$\frac{I_\nu}{\nu^2 S_\nu} = C \frac{h(\nu_0 - \nu)}{kT}$$

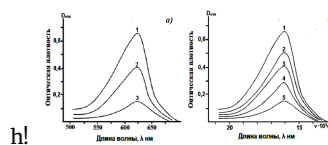


Рис. 1. Концентрационная зависимость спектров поглощения индигокармина в воде $C = 10^{-6}$ М (крив. 1'), 10^{-5} (1), 10^{-4} (2), 10^{-3} (3) М (а) и в бинарной смеси вода-диоксан (0.4:0.6) 10^{-5} (1), $5 \cdot 10^{-5}$ (2), 10^{-4} (3), $5 \cdot 10^{-4}$ (4), 10^{-3} (5) М (б).

Где I_ν и S_ν – мощность испускания в относительных единицах и коэффициент экстинкции, соответственно, h , K – постоянные Планка и Больцмана, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Спектроскопические исследования самоагрегации

Проведенные спектроскопическое исследование показали, что спектры поглощения красителя по форме и интенсивности в широком диапазоне концентраций 10^{-5} и 10^{-8} М остаются неизменными и они относятся к молекулам, находящимся в мономерном состоянии (рис.1а крв.1,1I и рис1б крв.1). Увеличение концентрации исследуемых соединений в водных растворах от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М приводят к существенной деформации электронных спектров (рис.1 а, б). Как видно рис.1а увеличения концентрации красителя в водных растворах приводят к падению интегральной поглощательной способности (гипохромный эффект). При этом наблюдаются как bathochromное так и гипохромное уширения спектра поглощения водного раствора красителя. Наблюдаемые деформации спектров можно объяснить следующими соображениями. В случае, когда краситель (индигокармин) окажется в растворимой среде, каждая молекула красителя (Е-132) сольватируются молекулами растворителя. В таких растворах молекулы исследуемого соединения окажутся в мономерном состоянии. Для мономерных молекул межмолекулярное взаимодействия (ММВ) исключаются. В случае увеличения концентрации красителя в сольватной оболочке растворителя образуются объём с высокой концентрацией красителя [14]. В результате броуновского движения этих мономерных молекул, некоторые из них покидают сольватную оболочку. При этом создаётся условия к возникновению взаимодействия ММВ между молекулами вышедших из сольватной оболочки растворителя. ММВ молекула способствует началу процесса ассоциации красителя. Процесс ассоциации молекул сопровождаются образованием димерных и более сложных ассоциатов красителя [15].

Процесс ассоциации молекул приводит к уменьшению число мономерных молекул. В результате которых интенсивности поглощения мономеров снижаются, в результате происходит гипохромный эффект в спектрах адсорбции. Данное рассуждений подтверждаются проведенными температурными исследованиями. Результате температурных исследований показывает, что нагревания раствора где, происходит гипохромный эффект наблюдается рост поглощательной способности растворов. Установлено, что при нагревании раствора с ассоциированных молекул эффектом нагревать до температуры $65 - 80^\circ\text{C}$ (в зависимости от природы используемых растворителей) спектры поглощения раствора окажутся идентичным поглощательной способности разбавленного раствора относящейся к мономерным молекулам красителя. Используя результатов температурных исследования определены энергии связи ассоциатов [15]. Согласно данного методе энергия связи ассоциатов определяются уравнением:

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{D_1(D_2 - D_0)}{D_0(D_1 - D_2)}$$

где R – газовая постоянная, D_0 – оптическая плотность разбавленного раствора, в котором молекулы находятся в мономерном состоянии, D_1 и D_2 – оптические плотности при значениях T_1 и T_2 соответственно. Расчёты показывают, что значения энергии связи соответствуют 16–20 кДж/моль. Для подробного исследования процесса ассоциации проведение экспериментов в бинарной смеси растворителей вода+диоксан (рис. 1б).

Спектроскопия ассоциатов индигокармина

Как видно из риса 1б при сохранении постоянного состава объёмов бинарной смеси растворителей вода+диоксан (0,4+0,6) при концентрации раствора $C = 10^{-5}$ М, спектр поглощения по форме и максимуму поглощения совпадают со спектром адсорбции мономерных молекул индигокармина (сравни крив 1 рис 1а и б). Экспериментально показано что увеличение концентрации красителя в растворах с постоянным соотношением бинарных смесей вода+диоксан сопровождается падением их интегральное поглощательной способности. Давнейшей увеличении концентрации исследуемых соединений приводит к усилению процесса падения электронных спектров раствора с наблюдаются гипохромный эффект, аналогична водного раствора красителя.

Процесс ассоциации молекул индигокармина были исследованы в растворах бинарной смеси вода+диоксан при постоянной концентрации $C = 10^{-5}$ М. Результате этих экспериментальных исследований показывает что, в составе бинарных смесей увеличения нерастворимого компонента (диоксана) приводят к деформации электронных спектров поглощения с гипохромным эффектом. Энергия связи ассоциатов были определены также и в случае использования бинарного раствора диоксан+вода. Для выяснения природы энергии в бинарных смесей была изучен процесс ассоциации для молекул арилэтиленов (АЭ) и арилполитиленов (АП), которые являлись модельными соединениями пищевым красителям (ПК). Результаты исследований показали, что для растворов АЭ и АП в бинарных смеси к растворителей (вода + диоксан) также наблюдается падение поглощательной и люминесцентной способности с гипохромным эффектом. Нагревания растворов этилен с гипохромным эффектом осуществляется восстановлением поглощательной способности мономерных молекул. Повышения температуры нагрева раствора до 75°C приводят к полной восстановлению поглощательной способности разбавленного растворов исследуемого соединения. Из температурной зависимости спектра поглощения был определены энергия связи ассоциатов. Полученные значения энергии связи соответствовала 16–20 кДж/моль. Однако, в структуре многих молекул АЭ, АП и пищевых красителей нет групп, которые бы могли образовывать Н-связь образуются между учитывая изложенное предположения, что с компонентами бинарные смеси растворителей.

Учитывая изложенное для молекул АЭ и АП были теоретически рассчитаны дипольные моменты диамин замещенных и динитро замещенных производных арилэтилена. В результате квантохимических расчётов показано, что для молекул арилэтиленов и арилполиэнов значение дипольных моментов находятся в интервале $2,0 \div 6,0$ Дб. В возбуждённом состоянии эти значения возрастает 40%. [монография ламберт]. На основе этих соображения были установлены, что ассоциаты пищевых красителей объединяются диполь-дипольными взаимодействиями сил Ван-дер-Ваальса.

Таким образом можно заключить, что энергия связи 20–22 кДж/моль относятся к водородной связи систем растворителей. Ассоциаты АЭ, АП и ПК объединяются диполь-дипольным ММВ сил Ван-дер-Ваальса.

С целью выяснения природы гипохромного эффекта в процессах ассоциации молекул, прежде всего, были нормирована спектры поглощения мономеров (крив 1) с полосами ассоциатов молекул красителя (крив.5 рис.1.), полученного

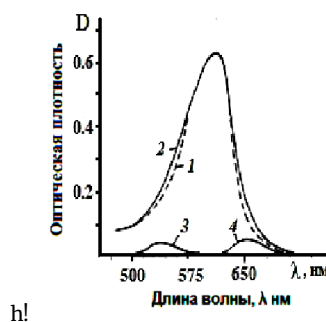


Рис. 2. Спектры поглощения мономеров (1), ассоциатов (2) и алгебраическая разница (3,4), молекул индигокармина, а также схема электронных переходов его мономеров и ассоциатов.

в бинарных смеси с более высокой концентрации красителя (рис.1б).

В процессе нормирования спектров были учтены, что для ассоциатов индигокармина наблюдаются длинноволновые и коротковолновые уширения спектра по отношению к полосе мономерных молекул красителя. Однако, в этих случаях явной полосы ассоциатов оказались скрытыми.

В результате сопоставления нормированных спектров приведены на рис 3. Как видно из риса 2. К алгебраической сумме полос мономеров и ассоциатов возникают в крив 3,4 (рис.2). Крив 3,4 являются Ларинцевы составляющие суммарных полос 1 и 2 (рис 2). Полосы 3,4 являются скрытыми расширенными компонентами образующие в следовые экситонные взаимодействия. Экситонные взаимодействия проявляются между двумя близко расположенных молекул индигокармина, которые объединяются в ассоциат. Эти Полосы ассоциатов являются скрытыми расщепленными компонентами образующийся в следствие экситонного взаимодействия, и они возникают в процессе ассоциации красителя. Эти экспериментальные результаты доказывают, что процесс ассоциации индигокармина полностью подчиняется экситонной теории А.С. Давидова [11]. Установлено что скрытые полосы ассоциатов индигокармина соответствует максимумам с частотами $\nu^2 = 18100 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu^2 = 14750 \text{ cm}^{-1}$ Полуширина этих полос между собой практически равны $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = 1000 \text{ cm}^{-1}$

В целях определения электронной природы процесс ассоциации индигокарминного красителя нами были определены частоты 0–0 чисто электронного перехода для мономерных и ассоциированных молекул индигокармина. Частота чисто электронного перехода определялись согласно методики [11]. Для этой цели вычислены мнимые спектры люминесценции с использованием с универсального соотношения Б.И.Степанова. Расчёты показывают что для мономерных молекул красителя Е-132 значения 00 отвечают $\nu_0^0 = 14100 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_0^0 = 13200 \text{ cm}^{-1}$. наиболее вероятные частоты в поглощения для мономеров соответствует $\nu_0^0 = 15800 \text{ cm}^{-1}$ и в асациате $\nu_1^2 = 18500 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_2^2 = 14750 \text{ cm}^{-1}$ соответственно.

Выводы

Показано, что увеличения концентрации пищевого красителя в водных и бинарных смесей растворителя создаётся условия для ассоциации индигокармина. Определены скрытые полосы ассоциированных молекул.

Доказано, что наблюдаемые гипохромный эффект, при ассоциации молекул индигокармина обусловлен резонансным расщеплением возбужденных электронных уровней под действием сил поля близко расположенных молекул пищевых красителей.

Установлено, что соотношение энергии диполь-дипольного

взаимодействия в ассоциате, ΔE к ширине Франк-Кондовской электронного перехода $\Delta \epsilon$ имеет соотношения $\frac{\Delta E}{\Delta \epsilon} > 1$.

Список литературы

1. S.H. Astanov, R.H. Shamsiev, G.K. Kasimova. Natural and some organic food // Lap Lambert Akademik Publishing – Германия, 2021. ISBN: 978-620-4-20307-2.
2. Астанов С.Х., Шамсиев Р.Х., Файзуллаев А.Р. Пищевые красители: (способы получения и стабилизации) Фан ва технология. –Ташкент, 2014. –С. 196.
3. Шамсиев Р.Х., Астанов С.Х. Ресурсосберегаемая технология переработки плодов абрикоса // Кимёвий технология назорат бошқарув: халқаро илмий-техникавий журнал. –Тошкент, 2014. –№ 6(60). –С.14–19. (02.00.00; №10).
4. Астанов С.Х., Шамсиев Р.Х., Шарипов М.З., Касимова Г.К., Ёкубов М.Э. Природа гипохромного эффекта в растворах рибофлавина и некоторых пищевых красителей // Доклады академии республики Узбекистан: математика, технические науки, естествознание. –Ташкент, 2018–№6. –С. 6–13. (01.00.00; №7).
5. Астанов С.Х., Каххаров С.К., Шамсиев Р.Х. Спектроскопическое исследование процесса гипохромного эффекта в растворах пищевых красителей и витамина В2 // БДУ Илмий ахбороти. Бухоро, 2020. №3(79). –С.21–27. (01.00.00; №3).
6. Astanov S. Kh., Daminov M. I., Kasimova G. K., Shamsiev R.Kh. Spectroscopy of a non-luminescent associate of Indigo Carmine in solutions // БДУ Илмий ахбороти. Бухоро, 2021. №2(84). –С.3–15. (01.00.00; №3).
7. Astanov S. H., Kakhkharov S. K., Akhrorova M.I., Shamsiyev R. X., Shoimardonov B.B. To the method of obtaining carotenoid-containing dye and food additives // БДУ Илмий ахбороти. Бухоро, 2021. №2(84). –С.16–29. (01.00.00; №3).
8. Астанов С.Х., Шарипов М.З., Файзуллаев А.Р., Турдиев М.Р., Шамсиев Р.Х. Оптическая активность производного флавонона находящегося в различного агрегатных состояниях // БМТИ. Фан ва технологиялар тараққиёти. –Бухоро, 2015, 3–сон. –Б.57–66. (02.00.00; №14).
9. Астанов С.Х., Шамсиев Р.Х. Способ получения и спектральные особенности красителя из сливы // БМТИ. Фан ва технологиялар тараққиёти. –Бухоро, 2015, 3–сон. –Б.174–178. (02.00.00; №14).
10. Астанов С.Х., Шамсиев Р.Х. Спектроскопическое исследование ассоциатов индигокармина // БМТИ. Фан ва технологиялар тараққиёти. –Бухоро, 2021, 1–сон. –Б.86–94. (02.00.00; №14).
11. С.Х.Астанов «Фотоника молекул пищевых красителей». Диссертация на соискание доктора физико-математических наук. Ташкент 2003 г.
12. <http://www.openmopac.net>.
13. J.J. P. Stewart, MOPAC: A semiempirical molecular orbital program, J. Computer Aided Mol. Desing. 4, (1990) 1–103.
14. P. V. Lebedev–Stepanov, R. M. Kadushnikov, S. P. Molchanov, A. A. Ivanov, V. P. Mitrokhin, K. O. Vlasov, N.I. Rubin, G. A. Yurasik, V. G. Nazarov M. V. Alfimov. Self-assembly of nanoparticles in the microvolume of colloidal solution: Physics, modeling, and experiment. Nanotechnologies in Russia. 2013. V.8. (3–4). P. 137–162.
15. G.K. Kasimova, S.Astanov, E.N. Kurtaliev, N.Nizomov. Structure of self-assembled riboflavin molecules in solutions. Journal of Molecular Structure 2019. V.1185. P.107–111.