

Природные кислотно-основные индикаторы на основе антоцианов в работах учёных Индии

© Даминев* Рустем Рифович, Иванов⁺ Александр Николаевич,
Хамзин Ильдар Расулевич, Сайтмуратов Пахловон Суратович
и Каримов Олег Хасанович

Кафедра общей химической технологии. ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной
технический университет, г. Стерлитамак. Пр. Октября, 2. г. Стерлитамак, 453116. Республика
Башкортостан. Россия. Тел.: (3473)24-08-58. E-mail: aspirantdragon@yandex.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: химические индикаторы, кислотно-основное титрование, антоцианы, ипомея двулопастная, китайская роза, катарантус розовый, олеандр обыкновенный, олеандр душистый.

Аннотация

Одним из самых распространённых типов химических индикаторов являются кислотно-основные индикаторы, которые нашли широкое применение в аналитической химии и используются в качественном и количественном методах анализа. В связи с тем, что приготовление индикаторов на основе природного сырья является более простым, дешёвым и безопасным способом, чем изготовление синтетических соединений, ведутся многочисленные исследования в области получения новых натуральных индикаторов. Особое внимание уделяется антоцианам – природным красителям, содержащихся в широком спектре растений. Одной из ведущих стран в данном вопросе является Индия, где в различных исследовательских группах проводят эксперименты с разнообразными видами растений с целью извлечения из цветков и листьев экстрактов с последующей проверкой их на возможность применения в качестве индикаторов. В данной работе представлен обзор наиболее значимых работ учёных Индии за последнее десятилетие, направленных на изучение изменения окраски экстрактов растений, содержащих антоцианы, в зависимости от кислотности среды и возможности последних заменить собой применяемые на сегодняшний день синтетические кислотно-основные индикаторы.

Введение

Химическими индикаторами называют соединения, позволяющие определить состав исследуемой среды. Они могут применяться как в качественном анализе, так и в количественном. В последнем случае индикаторы применяют для определения достижения точки эквивалентности при титровании – когда к титруемому веществу добавлено эквивалентное количество титранта. При этом визуально наблюдается изменение состояния среды, чаще всего – изменение окраски [1]. Наиболее распространёнными являются кислотно-основные индикаторы, которые применяются для определения значения pH исследуемой среды.

Рассматривают два механизма изменения окраски раствора индикатора в зависимости от изменений условий среды: ионный и хромофорный. Ионный механизм был предложен Вильгельмом Освальдом, который рассматривал кислотно-основные индикаторы как слабые кислоты и слабые основания, которые подвергаются диссоциации в водных растворах [2]. При этом наблюдается образование равновесия ионизированных частиц индикатора (щелочная окраска) и протонированных форм (кислая окраска). В зависимости от соотношения последних и наблюдается определённая окраска в растворе. В результате изменения значения pH происходит смещение равновесия диссоциации индикатора, и, как следствие, изменение его окраски [3].



Для индикаторов, принадлежащих к слабым основаниям, кислая форма представлена ионом, а основная – молекулой самого индикатора:



Подобно классическим кислотам и основаниям, индикаторы характеризуются константой диссоциации, с помощью которого можно определить значение показателя индикатора pK_{Ind} – значения pH, при котором наблюдается точка перехода, представляющая собой резкое изменение окраски среды.

Теория Освальда относительно механизма перехода окраски индикаторов позволяет оценить интервал перехода для различных соединений основываясь на их физико-химических свойствах как кислот и оснований. Однако для целой группы веществ данная теория давала результаты, многократно отличающиеся от опытных данных. Также ионный механизм Освальда не объяснял задержку во времени при переходе из одного окрашенного состояния в другое. Именно поэтому впоследствии появилась хромофорная теория, которая дополнила первую [4].

Хромофорная теория основывается на физической первопрочине появления окраски соединений – поглощении молекулами вещества части спектра видимого излучения. Это явление обусловлено поглощением квантов света и переходом электронов в молекулах на более высокоэнергетическую молекулярную орбиталь. Такой особенностью обладают соединения, содержащие специальные непредельные функциональные группы – хромофоры. Так высокой хромофорной активностью обладают непредельные группы, один из атомов которой является гетероатомом, чаще всего азотом. Наиболее распространённые хромофорные группы (рис. 1).

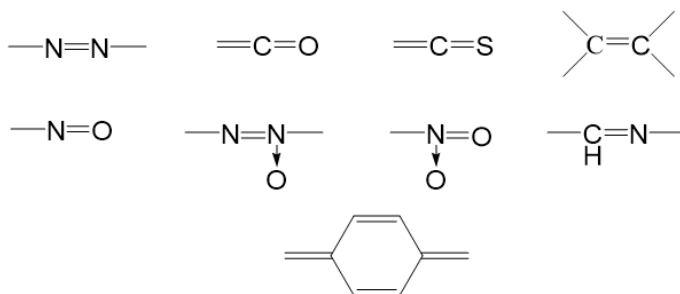


Рис. 1. Основные хромофорные функциональные группы

1. История применения растительных кислотно-основных индикаторов

Впервые в аналитической химии уникальная способность кислотно-основных индикаторов была применена Льюисом в 1767 г. Тогда при титриметрическом анализе был применён лакмус [5]. До этого времени работа с индикаторами носила чисто исследовательский характер. Считается, что первым из учёных, кто предложил использовать натуральные компоненты экстрактов растений как химические индикаторы является Р. Бойль [6]. В своей работе «Опыты и рассуждения о цветах» [7] он описал изменение окраски таких растительных объектов, как красные розы (*Rosa Rosaceae*), древесины цезальпинии бразильской (*Caesalpinia echinata*, *Caesalpinia brasiliensis*). Последующие учёные и естествоиспытатели [8-11] отмечали изменение окраски в зависимости от условий среды цветов цикория (*Cichorium*), различных ягод, настойки фиалок (*Viola Tricolor*).

Одним из наиболее доступных кислотно-основных индикаторов на сегодняшний день являются лакмусы, представляющие собой красители, получаемые из природных материалов после соответствующей обработки [12]. Первоначально в производстве лакмуса и индикаторных бумаг на его основе использовалось растение *Heliotropium Tricoccum*, однако на данный момент основными сырьевыми источниками являются различные виды лишайников, такие как *Lichen roccella*, *Roccella tinctoria*, *Roccella fuciformis*, *Roccella pygmaea*, *Roccella phycopsis*, *Lecanora tartarea*, *Variolaria dealbata*, *Ochrolechia parella*, *Parmotrema tinctorum*, *Dendrographa leucophoea*, *Roccella montagnei* и другие [13].

Более ранние исследования, проведенные на синтетических индикаторах, таких как фенолфталеин, метиловый оранжевый и другие, помогли выявить их токсичные и опасные последствия на человека [14]. Кроме того, они также обладают некоторыми недостатками, такие как труднодоступность и в этой связи высокая стоимость. Именно поэтому получение и исследование новых индикаторов на основе природного сырья уже многие десятилетия является одним из интенсивных направлений развития аналитической химии [15].

Известно, что практически любой цветок в независимости от его цвета, например, красный, синий или фиолетовый, содержит класс органических пигментов, называемых антоцианы, которые относятся к глюкозидам и меняют цвет с изменением pH среды [16]. Большой вклад в науку за последнее десятилетие внесли учёные из Индии, которые изучали возможность извлечения экстрактов и применение последних в качестве кислотно-основных индикаторов из доступных и ранее не применяемых видов растений.

2. Результаты исследований ученых Индии

Индийский учёный Саджин К.А. из Технического университета имени Раджива Ганди (Rajiv Gandhi Institute of Pharmacy) в работе [17] исследовал возможность применения в качестве кислотно-основного индикатора экстракта ипомеи двулопастной (*Ipomoea biloba*). Это стелющийся или вьющийся многолетник, с широкими цветками (до 5 см) с розово-пурпурным или тёмным зевом. Данное растение распространено на тропических побережьях многих стран [18]. Для извлечения красящего вещества лепестки ипомеи разделяли и промывали дистиллированной водой. Далее лепестки были подвергнуты обработке 100 мл нагретой дистиллированной воды в течении 15 минут. Полученный экстракт осторожно перелили в стеклянный контейнер через воронку и хранили в закрытом виде вдали от солнечного света.

Дальнейшие исследования проводились с порциями экстракта объёмом 0.1 мл. Так, были проведены различные титрования: раствора соляной кислоты раствором гидроксида натрия, раствора гидроксида натрия раствором соляной кислоты, водного раствора аммиака раствором соляной кислоты и раствора уксусной кислоты раствором гидроксида натрия. Также была изучена окраска индикатора в различных кислотно-основных буферах. Все опыты повторялись 5 раз для достижения достоверности. Результаты последнего исследования приведены в табл. 1.

Табл. 1. Окраска экстракта в различных буферных растворах

Буферный раствор	Наблюдаемая окраска
Кислый фталатный буфер, pH = 3	ярко-красный
Нейтральный фталатный буфер, pH = 5	светло-красный
Фосфатный буфер, pH = 7	бледно-красный
Боратный буфер, pH = 9	тёмно-зелёный
Боратный буфер, pH = 10	тёмно-зелёный

В результате экспериментов автором было отмечено, что точка эквивалентности при титровании с использованием экстракта цветков ипомеи двулопастной либо совпадали, либо почти полностью достигали точки эквивалентности, найденной используя стандартный индикатор фенолфталеин для всех титрований. В некоторых случаях полученный натуральный кислотно-основный индикатор оказался более надежным, чем стандартный индикатор и давал резкое изменение цвета в точке эквивалентности. Было также отмечено, что экстракт действует обратимо и даёт резкое изменение цвета в оба направления изменения значения pH исследуемой среды.

Также поиском натуральных индикаторов занимается другая группа исследователей из Гуришанкарского института фармацевтического образования и исследований в г. Сатара (Gourishankar Institute of Pharmaceutical Education and Research Limb): Сарита Кадам, Адхикрао Ядам, Ваджай Радже и Каришма Вахмар. В своей работе [19] для экспериментов они использовали китайскую розу (*Hibiscus rosa-sinensis*), катарантус розовый (*Catharanthus roseus*) и олеандр обыкновенный (*Nerium oleander*). Цветки растений были промыты дистиллированной водой и разрезаны на мелкие кусочки. Затем их выдерживали в течение 20 минут в 25 мл 90% раствора этилового спирта. Полученные экстракты помещались в закрытые контейнеры и хранились вдали от прямых солнечных лучей. Результаты титрований в сравнении с известными синтетическими индикаторами представлены в табл. 2.

Отмечается резкое и интенсивное изменение цвета в точке эквивалентности и рекомендуется использовать экстракты цветков взамен обычно используемым индикаторам, так как

они простые в получении, дают точный результат, экономичны и могут быть извлечены непосредственно перед экспериментом.

Табл. 2. Таблица результатов кислотно-основного титрования

Титрование (титрант – титруе- мый раствор)	Синтети- ческий индикатор	Стандарт- ное отклонение	Изменение окраски	Натураль- ный индикатор	Стандарт- ное отклонение	Изменение окраски	pH
HCl – NaOH	МК	22.2	розовый → жёлтый	H.rs	20.0	оранжевый → зелёный	12.0-6.53
	МО	23.6	оранжевый → розовый	C.rs	8.0	оранжевый → бесцветный	12.53-5.0
	ФФ	24.5	бесцветный → розовый	N.In	7.0	оранжевый → бесцветный	12.8-2.5
HCl – NH ₄ OH	МК	4.5	розовый → жёлтый	H.rs	2.7	оранжевый → зелёный	10.0-3.0
	МО	4.1	оранжевый → розовый	C.rs	3.5	оранжевый → зелёный	10.82-1.58
	ФФ	3.9	бесцветный → розовый	N.In	1.9	оранжевый → бесцветный	11.11-1.94
CH ₃ COOH – NaOH	МК	31.4	красный → оранжевый	H.rs	7.7	розовый → бесцветный	12.8-7.8
	МО	31.8	жёлтый → красный	C.rs	4.5	розовый → бесцветный	12.8-7.0
	ФФ	31.1	бесцветный → розовый	N.In	3.2	розовый → бесцветный	12.74-8.6
CH ₃ COOH – NH ₄ OH	МК	3.5	розовый → жёлтый	H.rs	1.5	розовый → бесцветный	11.0-7.0
	МО	4.6	оранжевый → розовый	C.rs	0.9	розовый → бесцветный	11.0-6.5
	ФФ	4.1	бесцветный → розовый	N.In	0.8	розовый → бесцветный	11.6-6.5

МК – метиленовый красный, МО – метиленовый оранжевый, ФФ – фенолфталеин, H.rs – *Hibiscus Rosa-sinensis*, C.rs – *Catharanthus Roseus*, N.in – *Nerium indicum*.

Другой группой, учёными Ваибхав Никам, Вишал Кулкарни, Прашант Никам, Ганпатрао Мулик, Суреш Салункхе и Ашиш Сартап с кафедры химии колледжа Балванта г. Махараштра (Department of Chemistry, Balwant College, Maharashtra), исследовано схожее растение – олеандр душистый (*Nerium Odoratum*) [20]. Испытания проводились со спиртовым экстрактом измельчённых лепестков. Был изучен ИК-спектр (рис. 2) экстракта для определения структуры красящего соединения.

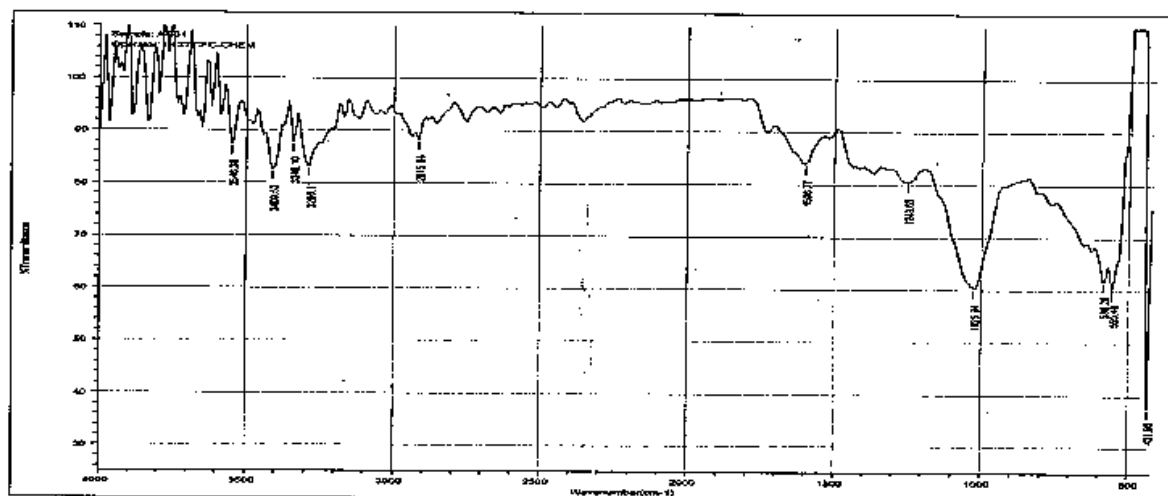


Рис. 2. ИК-спектр экстракта *Nerium Odoratum*

Также был проведён анализ поглощающей способности экстракта в видимом и ультрафиолетовом диапазонах при различных значениях pH среды (рис. 3).

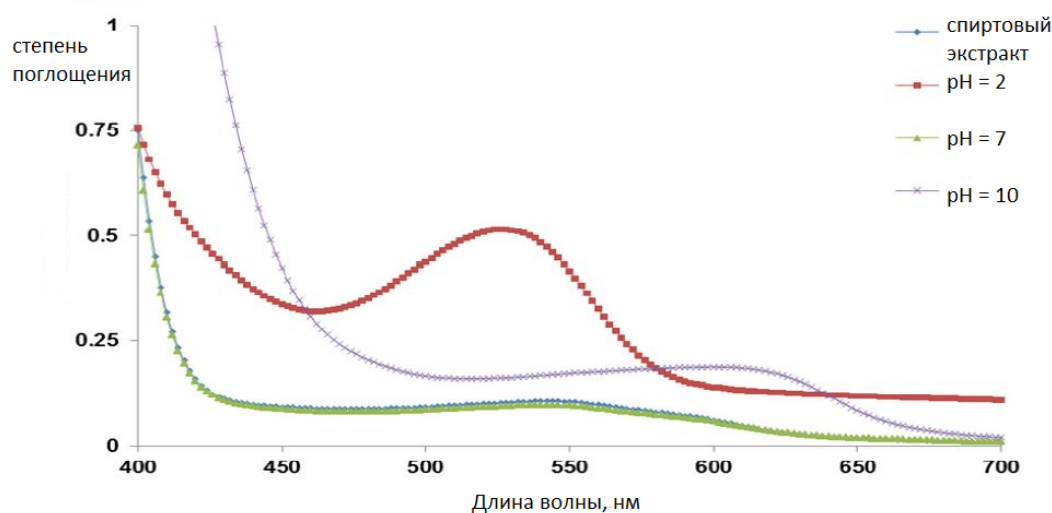


Рис. 3. Распределение поглощающей способности экстракта *Nerium Odoratum* при различной кислотности раствора

Кроме этого, на основе экстракта олеандра душистого была создана специальная индикаторная бумага, которая успешно заменяет лакмусовую, не уступая ей в точности.

Выводы

Проведённые исследования различных групп индийских учёных показали, что применение экстрактов таких растений, как ипомеи двулопастной, китайской розы, катарантуса розового, олеандра обыкновенного, олеандра душистого в качестве кислотно-основных индикаторов даёт достаточно хорошие результаты, сопоставимые, и даже зачастую превосходящие по точности, с результатами при использовании классических синтетических индикаторов. Полученные природные индикаторы просты в получении и применении, дешёвы и не обладают токсическими свойствами.

Литература

- [1] J. Mendham, R.C. Denney, J.D. Barnes. Quantitative Chemical Analysis. 6th ed. *New Delhi (INDIA)*. **2004**. P.296.
- [2] E. Bishop. Indicators. Vol. I – Department of Chemistry, University of Exeter. *Pergamon press, Oxford*. **1972**. P.482.
- [3] Lange's Handbook of Chemistry, 8th Edition. *Handbook Publishers Inc*. **1952**. P.204.
- [4] C.A. Streuli. Handbook of Analytical Chemistry. *NY: McGraw-Hill*. **1963**. P.250.
- [5] W. Lewis. Experiments and Observations on American Potashes. With an easy method of determining their respective Qualities. *London*. **1767**. P.31.
- [6] Drug Controller of India. *Indian Pharmacopoeia. Vol-II. New Delhi (INDIA)*. **1996**. P.140.
- [7] Boyle Robert. Experimental History of Colours. *London*. **1664**. P.25.
- [8] Pedemontano Alexio. En liden dog konstrig Bog om adskillige slags Farffve oc Bleck. *Kibenhaffn*. **1648**. P.16.
- [9] Boltz von Rufach V. Illuminirbuch künstlich alle Farben zu Machen und bereiten. *Kibenhaffn: En Ny oc Konstrig Illuminer-Bog*. **1648**. P.43.
- [10] Dr. Willis's Practise of Physick, Being the whole Works of that Renowned and Famous Physician. *London*. **1684**. P.36.
- [11] Sayle Charles. The Works of Sir Thomas Browne. Vols. I-III. *London*. **1912**. P.56.
- [12] Индикаторы. Том 1. Перевод с английского – И. В. Матвеевой, под редакцией И. Н. Марова. *М.: Мир*. **1976**. С.190.
- [13] Beecken H. *Angew. Chem*. **1961**. Vol.73. P.665-673.
- [14] J.K. Dunnick, J.R. Hailey. Phenolphthalein exposure causes multiple carcinogenic effects in experimental model systems. *Cancer Research*. **1996**. Vol.56 Iss.21. P.4922-4926.
- [15] A.P. Rosmana. Natural acid and base indicators. *Saturday*. **2010**. Vol.23. P.23-28.
- [16] Навалихина О.В. Оценка возможности использования природных красителей в качестве кислотно-основных индикаторов. *Актуальные направления научных исследований: от теории к*

- ПРИРОДНЫЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ АНТОЦИАНОВ В РАБОТАХ... _____ 30-35
практике: материалы III Междунар. науч.-практ. конф. (Чебоксары, 29 янв. 2015 г.). редкол.: О.
Н. Широков [и др.]. Чебоксары: ЦНС «Интерактив плюс». **2015**. С.30-33.
- [17] S.K. Abbas. Study of acid-base indicator property of flowers of Ipomoea biloba. *International Current Pharmaceutical Journal*. **2012**. P.420-422.
- [18] Taxon: Ipomoea pes-caprae (L.) R. Br. Germplasm Resources Information Network. Beltsville, Md.: National Genetic Resources Program, Agricultural Research Service, USDA. URL: <http://www.ars-grin.gov/cgi-bin/npgs/html/taxon.pl?70385>. Доступ 2015.04.27.
- [19] S. Kadam, A. Yadav, V. Raje, K. Waghmare. Comparative study of natural and synthetic Indicators. *Der Pharma Chemica*. **2013**. Vol.5 Iss.1. P.296-299.
- [20] Vaibhav G. Nikam, Vishal B. Kulkarni, Prashant D. Nikam, Ganpatrao N. Mulik, Suresh T. Salunkhe and Ashish S. Sartape. Study of Nerium Odoratum as Natural, Economical and Effective Alternative to Synthetic Indicator and Litmus Paper. *International Journal of Pharmaceutical and chemical sciences*. **2014**. Vol.3. Iss.2. P.54-59.