

УДК 535.374

А. П. ГОЛОВИНА, Ю. А. МИЦЕЛЬ, Л. В. ЛЕВШИН, Е. А. БОБРОВСКАЯ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ БЕСЦВЕТНЫХ ФОРМ МОЛЕКУЛ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ И РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

По изменениям электронных спектров поглощения и люминесценции в работе показано, что из водных растворов трифенилметановых и родаминовых красителей в зависимости от величины рН экстрагируются различные бесцветные формы их молекул. Изучены спектральные характеристики и обсуждена их возможная природа.

Известно, что молекулы трифенилметановых (ТФМ) и ксантеновых красителей могут существовать в виде окрашенных и бесцветных форм [1]. В ряде работ у ТФМ красителей изучались сложные кислотно-основные равновесия между этими формами в водных растворах [2—5]. Авторы предполагают, что в зависимости от величины рН существуют смеси различных бесцветных и окрашенных форм молекул красителей.

В настоящей работе проведено разделение различных бесцветных форм молекул ТФМ и родаминовых красителей и установлены их спектры поглощения. Такое разделение возможно осуществить, используя их избирательную экстракцию неполярными растворителями из водных растворов с различным рН. Бесцветные формы этих красителей легко переходят в неполярные растворители, так как являются несравненно менее полярными, чем их окрашенные формы.

В работе были изучены электронные спектры поглощения бензольных экстрактов бесцветных форм малахитового зеленого, кристаллического фиолетового, родаминов бЖ и С. Экстракты этих красителей были получены из водных растворов, щелочность и кислотность которых изменялась в широком интервале.

На рис. 1 приведены спектры поглощения бензольных экстрактов¹ бесцветных форм малахитового зеленого (а) и кристаллического фиолетового (б). Из него видно, что спектры экстрактов этих красителей из 4 М КОН (кривые 1) близки между собой и имеют основную полосу поглощения при $\lambda_a^{\text{макс}} = 275 \text{ нм}$. Спектры экстрактов исследуемых красителей из кислых растворов (кривые 4, 5, рис. 1, а и кривая б, рис. 1, б)

¹ Во всех случаях при экстракции объемы водной и бензольной фаз были одинаковыми, время экстракции 2 мин.

смещены в сторону длинных волн, имеют иную форму и также близки между собой. Эти данные указывают на то, что молекулы ТФМ красителей могут существовать в двух различных бесцветных формах.

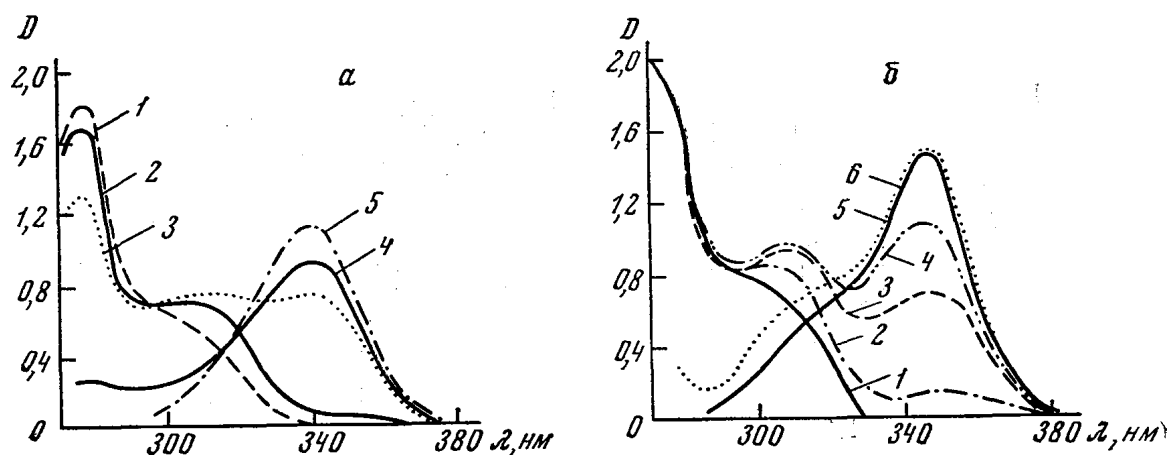
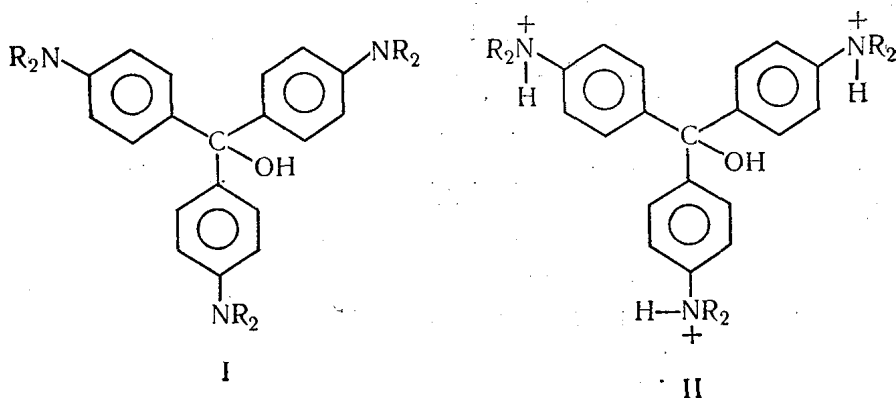


Рис. 1. Спектры поглощения бензольных экстрактов бесцветных форм молекул малахитового зеленого (а) и кристаллического фиолетового (б); а: 1—из 4 М КОН, 2—из 1 М КОН, 3—из 0,06 М H_2SO_4 , 4—из 0,3 М H_2SO_4 , 5—из 1,2 М H_2SO_4 (кривые 1—3 нормированы по $\lambda=295$ нм, кривые 4 и 5 по $\lambda=315$ нм); б: 1—из 4 М КОН, 2—из 2,5 М КОН, 3—из 1 М КОН, 4—из 0,5 М КОН, 5—из водного раствора, 6—из 0,06 М H_2SO_4 (кривые 1—4 нормированы по $\lambda=295$ нм, кривые 5 и 6 по $\lambda=345$ нм)

Из литературных данных известно [1], что в щелочной среде ТФМ красители легко образуют бесцветные карбинольные основания, имеющие структурную формулу (I).

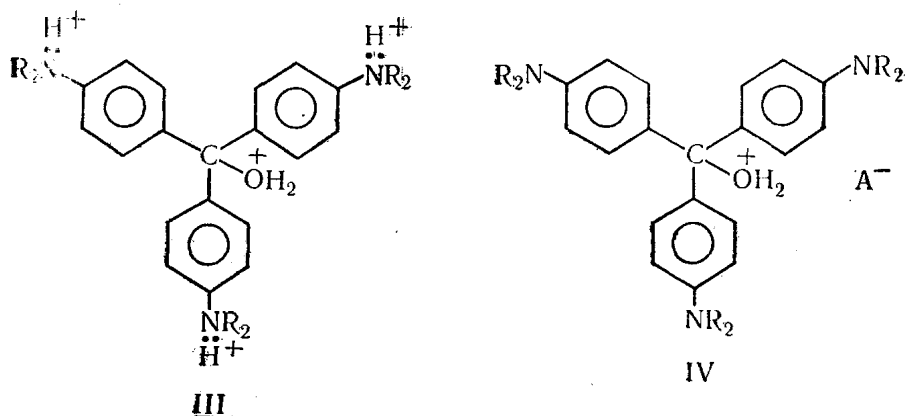


Естественно считать, что из щелочной среды (~ 4 М КОН) ТФМ красители экстрагируются в виде карбинольных оснований (I), а кривые 1 на рис. 1 представляют собой спектры поглощения бензольных экстрактов карбинольных оснований этих красителей.

При переходе к кислым растворам в экстрактах наблюдается появление новой полосы поглощения ($\lambda_a^{\text{макс}} = 345$ нм). В литературе есть указания [2—5], что в кислой среде происходит протонизация карбинолов карбинольных оснований этих красителей.

Однако, исходя из таких представлений, трудно объяснить происходящий при этом длинноволновый сдвиг полосы поглощения. Действительно, при протонизации молекул ароматических аминов (анилина [6], диметиланилина [7], нафтиламинов [8, 9] и основных красителей [10, 11]) наблюдается не длинноволновое, а коротковолновое смещение спектра поглощения. Это позволяет предположить, что длинноволновый сдвиг спектра вызван протонизацией атома кислорода гидроксильной группы

карбинола. Атомы азота молекул карбинолов, очевидно, также протонизованы в кислых водных растворах. В этом случае бесцветные формы молекул ТФМ красителей, образующиеся в кислой среде, имеют структурную формулу (III).



Структура (III) отличается от структуры (II) еще и тем, что в ней не предполагается образование ковалентных связей протонов с атомами азота исследуемых молекул. В пользу этого свидетельствует большая скорость реакций протонизации и депротонизации [2—5], которая характерна, как известно, для ионных взаимодействий. Это дает основание думать, что характер взаимодействия протонов со свободными электронными парами атомов азота имеет электростатическую природу.

Вместе с тем спектр поглощения бензольного экстракта из кислой среды, по всей вероятности, принадлежит молекулам, имеющим структурную формулу (IV). Такое изменение в структуре молекулы вызвано тем, что протоны связаны с атомами азота карбинолов несравненно слабее, чем с молекулами воды, и поэтому остаются при экстракции в водном растворе в виде ионов H_3O^+ . Кроме того, трудно себе представить, чтобы такие многозарядные молекулы, как (II) или (III), могли бы легко переходить в неполярный растворитель при экстракции.

По той же причине, по-видимому, и не наблюдается экстракция многозарядных катионов основных красителей. В подавляющем большинстве случаев спектры бензольных экстрактов принадлежат солям непротонизованных катионов, хотя экстракция осуществляется из кислых растворов, где основная масса красителей протонизована.

С другой стороны, связь протона с гидроксильной группой карбинола носит ковалентный характер. Присоединение протона к одной из двух свободных электронных пар атома кислорода вызывает перераспределение электронной плотности по всем связям кислорода, в том числе и по связи кислород — центральный углеродный атом. Электронная плотность этой связи становится меньше, связь несколько разрыхляется, вероятность сопряжения π -электронов бензольных колец возрастает, что и приводит к длинноволновому смещению полосы поглощения бесцветной формы (IV) в экстрактах. Фактически здесь мы наблюдаем образование ионов оксония третичного спирта, а экстрагируемые молекулы (IV) являются солями ионов оксония. Так как связи кислорода с двумя атомами водорода в этих молекулах вероятнее всего эквивалентны, то атом углерода оказывается по существу связанным с молекулой воды. Исходя из этого, можно ожидать образование бесцветных молекул типа (IV) у некоторых красителей не только в кислых, но и в нейтральных и слабощелочных растворах. В этом случае образование молекул (IV) можно рассматривать как результат ковалентной сольватации карбониевого иона. Действительно, извлечение бесцветных форм

(IV) молекул кристаллического фиолетового происходит как из нейтральных и кислых, так и из умеренно щелочных растворов (рис. 1, б, кривые 2—6).

Следует отметить, что оксониевые соли ТФМ красителей экстрагируются и из более кислых растворов (1,8 М H_2SO_4) (рис. 2, кривая 2). При большей концентрации H_2SO_4 (3—4 М и выше) экстракция бесцветных форм молекул ТФМ красителей не наблюдается. Это связано с тем, что в сильнокислых средах происходит присоединение протона ко второй свободной электронной паре кислорода. Это равносильно образованию устойчивого иона гидроксония (H_3O^+) и поэтому сопровождается сразу же его отщеплением. В этом случае все бесцветные молекулы переходят в полностью протонизованные окрашенные катионы красителя ($\lambda_{a\text{ макс}} = 430—435 \text{ нм}$, рис. 2, кривая 1), которые не экстрагируются бензолом.

Можно было ожидать, что у родаминовых красителей, близких по структуре к ТФМ, в водных растворах могут также существовать различные бесцветные формы их молекул. Действительно, на рис. 3, а приведены спектры поглощения бензольных экстрактов бесцветных форм родамина 6Ж. Условия опытов были подобраны так, что-

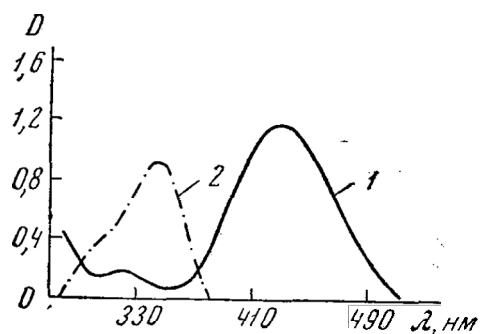


Рис. 2. Спектры поглощения раствора кристаллического фиолетового ($C=1,7 \cdot 10^{-6} \text{ М/мл}$) в 1,8 М H_2SO_4 (1) и бензольного экстракта из этого раствора (2); $d=1 \text{ мм}$ (1), $d=50 \text{ мм}$ (2)

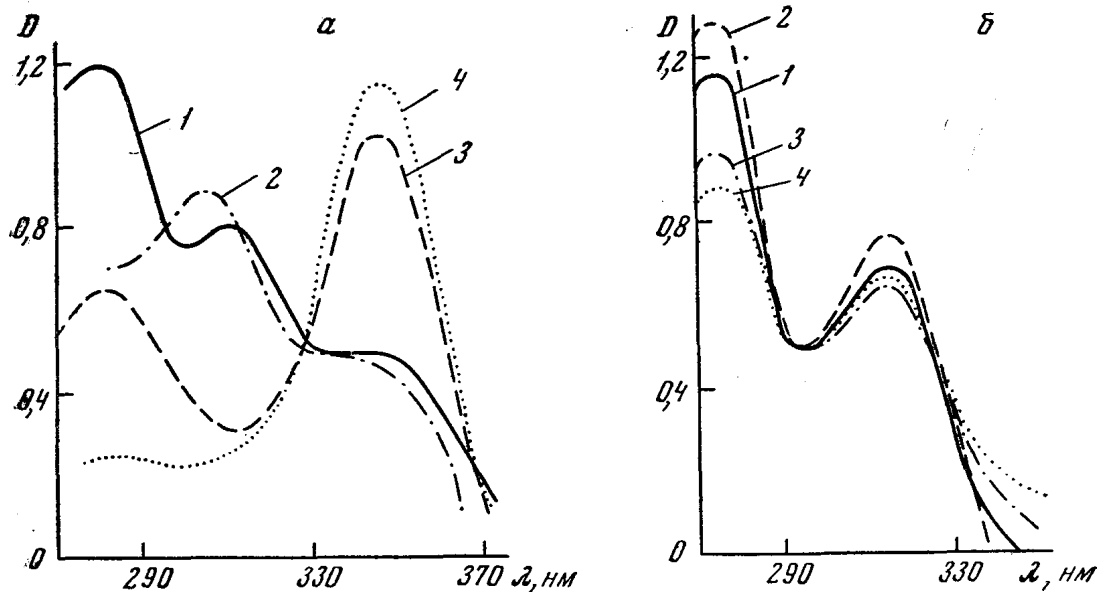
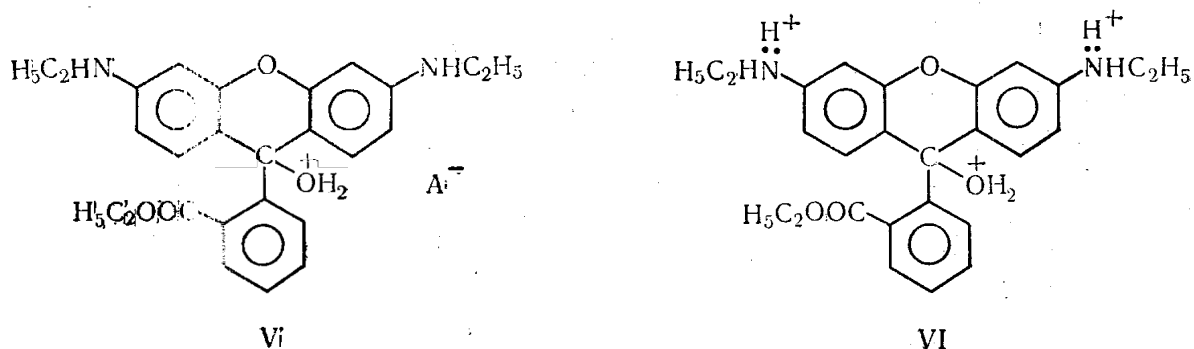


Рис. 3. Спектры поглощения бензольных экстрактов бесцветных молекул родамина 6Ж (а) и родамина С (б). а: 1 — из 1 М KOH , 2 — из водного раствора, 3 — из 0,5 М H_2SO_4 , 4 — из 2 М H_2SO_4 . Спектры нормированы по $\lambda=327 \text{ нм}$; б: 1 — из 4 М KOH , 2 — из 2 М KOH , 3 — из водного раствора, 4 — из 0,3 М H_2SO_4 . Спектры нормированы по $\lambda=295 \text{ нм}$

бы поглощение экстрактов в видимой области спектра практически отсутствовало¹. Из рисунка видно, что спектры поглощения изученных экстрактов существенно различны. Это свидетельствует об извлечении разных бесцветных форм молекул родамина 6Ж.

¹ Поглощение в длинноволновой области довольно быстро исчезает, если помещать бензольный экстракт перед измерением в кювету над тонким слоем 1—3 М H_2SO_4 .

Кривая 1 представляет собой спектр поглощения экстракта из щелочной среды и является спектром карбинольного основания родамина 6Ж. Кривая 2 — спектр поглощения оксониевой соли родамина 6Ж (V). В водном кислом растворе эти молекулы, подобно бесцветным молекулам ТФМ красителей, по-видимому, имеют структуру (VI).



Существенно отметить, что полосы поглощения бензольных экстрактов бесцветных форм молекул родамина 6Ж и ТФМ красителей практически совпадают между собой (см. рис. 1—3).

Далее нами были изучены спектры бесцветных форм молекул родамина С. Ранее процесс обесцвечивания родамина С исследовался при подщелачивании его водного раствора [12], при экстракции бензолом из слабокислых растворов [13], в смесях органических растворителей [14].

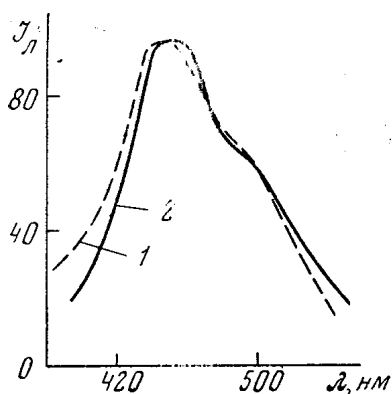


Рис. 4. Спектры люминесценции бесцветных форм молекул родаминов С (1) и 6Ж (2), экстрагированных бензолом из их водных растворов ($C = 1 \cdot 10^{-7}$ М/мл). Спектры нормированы по $\lambda = 450$ нм.

На рис. 3, б приведены спектры поглощения бензольных экстрактов родамина С из водной, умеренно кислой и щелочной сред. Из него видно, что форма электронного спектра поглощения экстрактов почти не изменяется. Это указывает на то, что в экстракты переходят бесцветные молекулы одного и того же вида. Можно предположить, что при этих условиях экстрагируется лактон родамина С¹.

Характерной особенностью бесцветных молекул родаминов является обнаруженное нами наличие у них интенсивной голубой люминесценции. На рис. 4 в качестве примера приведены спектры люминесценции бесцветных молекул родаминов 6Ж и С, которые представляют собой широкие размытые полосы, имеющие максимумы при 440—460 нм.

Следует отметить, что извлечение бесцветных форм молекул ТФМ и родаминовых красителей должно наблюдаться при всех экстракционных методах определения различных элементов в виде их солей с катионами этих красителей, особенно если экстракция производится из умеренно кислых водных растворов. В этих случаях, как показано выше, вместе с обычными аммониевыми солями красителей должны соэкстрагироваться бесцветные оксониевые соли ТФМ и родаминовых красителей или лактоны родамина С. Это является причиной сложности ультрафиолетовой части спектра поглощения экстрактов красителей.

¹ В работе [13] сделан вывод, что в этих случаях экстрагируется псевдооснование родамина С (RdOH, где Rd — катион родамина С).

Действительно, ультрафиолетовую полосу поглощения с $\lambda_a^{\text{макс}} = 340-450 \text{ нм}$ у экстрактов ТФМ и родаминовых красителей наблюдали ранее и другие авторы. Однако они считали ее либо одной из полос поглощения красителя [15], либо приписывали поглощению продуктов фотораспада красителей [16].

В заключение авторы приносят благодарность профессорам А. И. Бусеву и Н. С. Докунину за интерес, проявленный к настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л., «Наука», 1967.
2. Cigen R. Acta Chem. Scand., 12, 1456, 1958.
3. Гинзбург О. Ф., Завлин И. М. «Журн. общей химии», 31, 75, 1961.
4. Cigen R., Ekstorm C. G. Acta Chem. Scand., 17, 1843, 1963.
5. Белоцерковская Н. Г., Гинзбург О. Ф. ДАН СССР, 155, 1098, 1964.
6. Kasha M. Disc. Faraday Soc., 9, 14, 1950.
7. Луцкий А. Е. Сб. «Физические проблемы спектроскопии», т. I. Изд-во АН СССР, 1962, стр. 287.
8. Jensen K. A. Z. anal. Chem., 94, 177, 1933.
9. Forster T. Z. Electrochem., 54, 42, 531, 1950.
10. Льюис Г. Н., Кальвин М. «Успехи химии», 10, 32, 1941.
11. Блюм И. А., Павлова Н. Н. «Журн. аналит. химии», 20, 898, 1965.
12. Gutsze A., Waleris H. Acta phys. polon., 23, 581, 1963.
13. Бабко А. К., Чалая З. И. «Журн. аналит. химии», 17, 286, 1962.
14. Левшин Л. В., Митцель Ю. А., Низамов Н. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон. № 6, 65, 1968.
15. Оболончик В. А. Канд. диссертация. Киев, 1960.
16. Макаров С. В. Канд. диссертация, 1964.

Поступила в редакцию
22.6 1968 г.

Кафедра
аналитической химии,
кафедра оптики