

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 4 — 1974.

УДК 535.34

Л. В. ЛЕВШИН, Т. Д. СЛАВНОВА, И. В. ПЕНОВА

## ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТА МЕТАХРОМАЗИИ ОТ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

В работе изучались деформации электронных спектров поглощения восьми трифенилметановых красителей при изменении их концентрации в водных растворах и при добавлении к ним полиметакриловой кислоты. Доказана общая природа наблюдаемых спектральных изменений.

При добавлении высокомолекулярных анионных веществ к водным растворам катионных красителей электронные спектры поглощения последних испытывают значительные изменения (эффект метакромазии). Установлено, что величина этих деформаций в первую очередь определяется структурой молекул как красителя, так и полианиона [1]. Накопленный экспериментальный материал позволяет предполагать, что имеется определенная связь между эффектом метакромазии и способностью молекул красителей образовывать ассоциаты в растворах. В настоящей работе изучается эта зависимость на примере ряда родственных трифенилметановых красителей с закономерно меняющейся структурой их молекул.

В работах [2, 3] было показано, что наблюдаемые при ассоциации красителей деформации электронных спектров поглощения возникают в результате резонансного взаимодействия их молекул, закрепленных при помощи водородных связей на определенном расстоянии друг от друга. Вместе с тем способ взаимного закрепления молекул красителей не должен оказывать заметного влияния на характер наблюдаемых спектральных изменений. Поэтому при близком закреплении на полианионах между соседними молекулами красителя также может развиваться взаимодействие резонансного типа, которое и является причиной возникновения эффекта метакромазии. Вместе с тем в работе [1] было показано, что деформации электронных спектров поглощения не могут быть связаны с непосредственным взаимодействием молекул красителя с концевыми группами полианиона, как это полагали авторы [4].

В настоящей работе проведено сравнение деформаций электронных спектров поглощения ряда трифенилметановых красителей при ассоциации их молекул в растворах и при их закреплении на полианионе, а также сопоставление этих эффектов со структурными особенностями исследуемых красителей.

Для изучения были выбраны восемь родственных трифенилметановых красителей: кристаллический фиолетовый (КФ), метиловый фиолетовый (МФ), виктория голубая ВО (ВГ), основной синий К (ОС), фуксин (Ф), бриллиантовый зеленый (БЗ), малахитовый зеленый (МЗ) и основной голубой З (ОГ). Структурные формулы их катионов приведены на рис. 1.

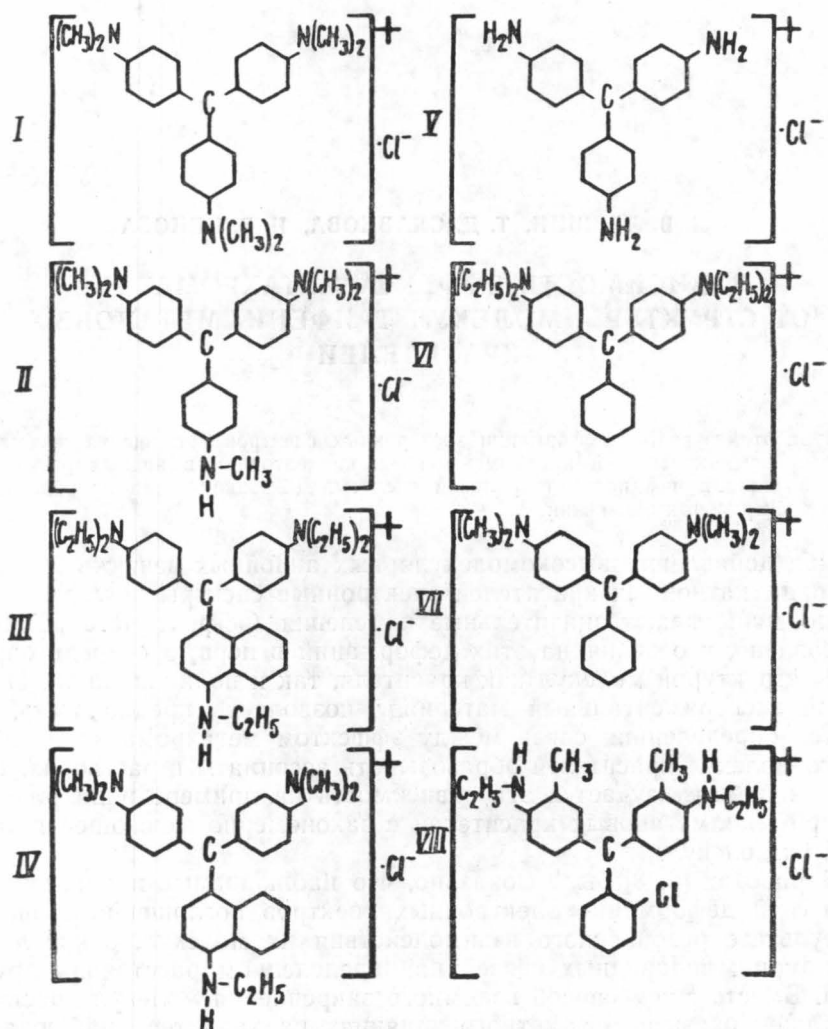


Рис. 1. Структурные формулы катионов исследованных красителей: I — КФ, II — МФ, III — ВГ, IV — ОС, V — Ф, VI — БЗ, VII — МЗ, VIII — ОГ

Первоначально были изучены концентрационные изменения электронных спектров поглощения этих красителей в воде, которые оказались существенно не одинаковыми. У одних красителей (КФ, МФ) концентрационные деформации спектров поглощения очень значительны. В этих случаях возрастание концентрации раствора приводит к быстрому падению длинноволновой полосы  $\alpha$ , определяющей поглощение мономеров, и к значительному увеличению коротковолновой полосы  $\beta$ ,

обусловленной поглощением возникающих ассоциатов. У других красителей (БЗ, МЗ, ОГ) возрастание концентрации также приводит к падению мономерной полосы, однако при этом коротковолновая часть спектра получает лишь незначительное развитие. Промежуточное положение между ними занимают такие красители, как ВГ, ОС и  $\Phi$ , у которых также появляется интенсивный коротковолновый максимум. Однако

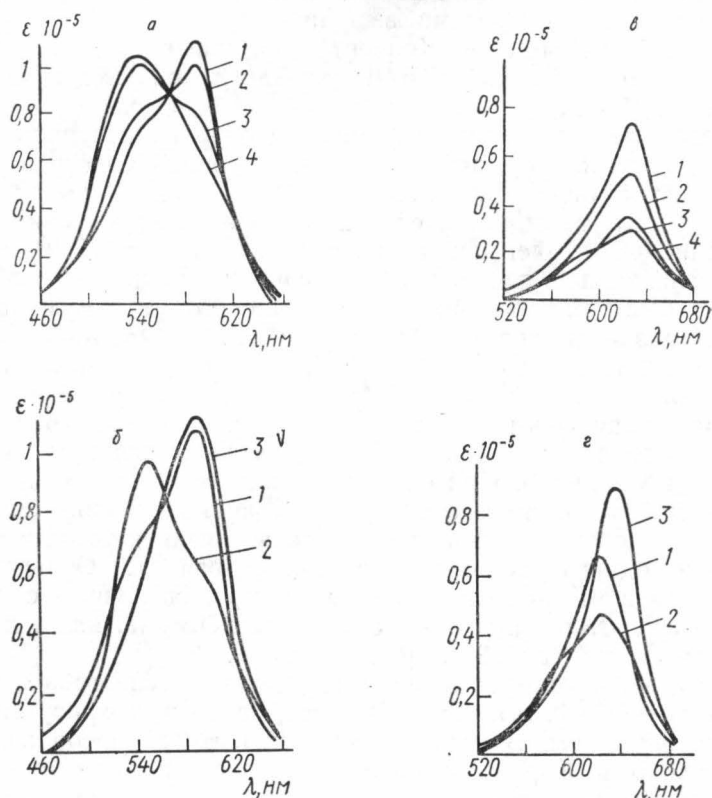


Рис. 2. Зависимость спектров поглощения водных растворов: а — КФ от концентрации: 1 —  $5 \cdot 10^{-6}$ , 2 —  $2 \cdot 10^{-4}$ , 3 —  $1 \cdot 10^{-3}$ , 4 —  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; б — КФ ( $C_{\text{КР}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) от концентрации ПМК: 1 — 0, 2 —  $5 \cdot 10^{-5}$ , 3 —  $1 \cdot 10^{-2}$  г/мл; в — БЗ от концентрации: 1 —  $1 \cdot 10^{-5}$ , 2 —  $1 \cdot 10^{-4}$ , 3 —  $1 \cdot 10^{-3}$ , 4 —  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л; г — БЗ ( $C_{\text{КР}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) от концентрации ПМК: 1 — 0, 2 —  $2,5 \cdot 10^{-5}$ , 3 —  $1 \cdot 10^{-2}$  г/мл

дальнейшее повышение концентрации красителя в растворе сопровождается падением его поглощательной способности.

В качестве примера на рис. 2, а и в приведены концентрационные деформации спектров поглощения красителей КФ и БЗ, представляющих собой два крайних случая.

Для изучения поведения красителей в присутствии полианионов была выбрана полиметакриловая кислота (ПМК), структура молекул которой в растворах наиболее хорошо изучена [5]. По этим данным, в слабоионизованном состоянии молекулы ПМК обладают компактной вторичной структурой, основной вклад в стабилизацию которой вносят гидрофобные взаимодействия. В [6] было высказано предположение, что молекулы красителя связываются с ПМК за счет гидрофобных взаимо-

действий с ее структурированными участками. Однако в [7] было установлено, что введение в полимер заряженных групп  $\text{COO}^-$  приводит к связыванию с ним гораздо большего количества красителя. Это свидетельствует о том, что закрепление катионов красителя на ПМК происходит не только за счет гидрофобных, но и за счет электростатических взаимодействий, которые имеют определяющее значение.

В настоящей работе были изучены изменения спектров поглощения водных растворов всех восьми выбранных красителей, происходящие при добавлении к ним ПМК. Концентрация красителей во всех опытах оставалась постоянной ( $C_{\text{кр}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л), концентрация же ПМК изменялась от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  г/мл.

Проведенные опыты показали, что подобно концентрационным зависимостям (рис. 2, а, в), деформации электронных спектров у различных трифенилметановых красителей в присутствии ПМК существенно неодинаковы. Для тех красителей, у которых наблюдались значительные концентрационные деформации спектров поглощения (КФ, МФ, ВГ и ОС), добавление постепенно увеличивающихся количеств ПМК также приводит к быстрому падению длинноволнового максимума  $\alpha$  и к интенсивному развитию коротковолнового максимума  $K$ , принадлежащего взаимодействующим молекулам красителей, закрепленных на ПМК. При оптимальной концентрации ПМК<sup>1</sup> у этих красителей наблюдается четко выраженная коротковолновая полоса поглощения (рис. 2, б, кривая 2), которая затем начинает быстро уменьшаться при дальнейшем добавлении полианиона. При больших концентрациях ПМК ( $C \approx 10^{-3}$ — $10^{-2}$  г/мл) наблюдается восстановление длинноволнового максимума. При этом его положение и величина очень близки к тому, что имеется в спектре исходного раствора (рис. 2, б, кривая 3). Отличие состоит лишь в небольшом изменении формы спектра, связанном с исчезновением у него коротковолнового побочного максимума, наблюдающегося на исходной кривой (рис. 2, б, кривые 1 и 3)<sup>2</sup>.

У красителей, концентрационные изменения спектров поглощения которых невелики (Ф, БЗ, МЗ, ОГ), деформации их в присутствии ПМК также незначительны. В спектрах этих красителей преобладает мономерный максимум. Коротковолновая же полоса поглощения получает лишь незначительное развитие даже при оптимальной концентрации ПМК (рис. 2, г, кривая 2). Дальнейшее увеличение концентрации ПМК в растворе сопровождается исчезновением коротковолновой полосы и длинноволновым смещением ( $\Delta\lambda \sim 13$  нм) спектров поглощения красителей по сравнению со спектрами исходных растворов, не содержащих полианионов. При этом поглощательная способность молекул красителя, закрепленных на ПМК, значительно возрастает (рис. 2, г, кривые 1 и 3).

Для сравнения деформаций спектров поглощения разных красителей при их ассоциации и при взаимодействии с ПМК можно использовать отношение интенсивностей поглощения в коротковолновом и длинноволновом максимумах ( $\epsilon_{\beta}/\epsilon_{\alpha}$  и  $\epsilon_k/\epsilon_{\alpha}$ ). При увеличении относительных деформаций спектров поглощения исследуемых красителей, возникающих вследствие ассоциации их молекул (при  $C_{\text{кр}} = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л), их можно расположить в следующий ряд: КФ, МФ, ВГ, ОС, Ф, БЗ, МЗ, ОГ. Важно отметить, что эта последовательность не нарушается и при

<sup>1</sup> Под оптимальной мы понимаем такую концентрацию ПМК, при которой наблюдаются наибольшие деформации спектра поглощения красителя.

<sup>2</sup> По данным [8], исчезновение побочного максимума на мономерной кривой обусловлено затормаживанием вращательного движения молекул красителя при их закреплении на полимере.

добавлении к разведенным растворам этих красителей ПМК. Более того, проведенные расчеты показали, что значения  $\epsilon_R/\epsilon_\alpha'$  при оптимальной концентрации ПМК близки к значениям  $\epsilon_\beta/\epsilon_\alpha$  для больших концентраций каждого из изученных красителей.

Предварительное изучение взаимодействия красителей с высокомолекулярными веществами давало возможность предполагать, что значительное влияние на величину эффекта метахромазии может оказывать распределение положительного заряда на их катионах [1]. В настоящей работе проведена экспериментальная проверка этого предположения. Согласно данным по распределению положительного заряда на катионах трифенилметановых красителей [9, 10] некоторые из исследованных нами веществ можно расположить в ряд, учитывающий увеличение прочности их связи с неорганическими анионами. Сопоставление интенсивности эффекта метахромазии с этими данными указывает на отсутствие корреляции между деформациями спектров поглощения красителей и величиной эффективного заряда их катионов.

Таким образом, проведенное исследование показало, что относительные деформации электронных спектров поглощения трифенилметановых красителей при их взаимодействии с ПМК соответствуют их относительным деформациям при высоких концентрациях красителя в водных растворах. Это указывает на общую природу описанных спектральных изменений и, следовательно, на развитие в обоих случаях резонансного взаимодействия между близко расположенными молекулами красителей. Вместе с тем величина деформаций спектров поглощения определяется структурными особенностями молекул красителей. Возрастание эффективного заряда на катионах красителя не сопровождается увеличением эффекта метахромазии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лёвшин Л. В., Славнова Т. Д., Пенова И. В. «Изв. АН СССР», сер. физич., **34**, 654, 1970.
2. Лёвшин Л. В., Славнова Т. Д., Митцель Ю. А. «Журн. прикладной спектроскопии», **7**, 893, 1967.
3. Лёвшин Л. В., Славнова Т. Д., Митцель Ю. А. «Журн. прикладной спектроскопии», **8**, 282, 1968.
4. Hillson P. J., McKay R. V. *Nature*, **210**, 297, 1966.
5. Некрасова Т. Н. Реферат кандидатской диссертации. Ин-т высокомолекулярных соединений АН СССР, 1970.
6. Бирштейн Т. М., Ануфриева Е. В., Некрасова Т. Н., Птицин О. Б., Шевелева Т. В. *ВМС*, **7**, 372, 1965.
7. Павлюченко М. М., Гилевич И. П. Сб. докладов 1-го Совещания по применению методов молекулярного спектрального анализа. Минск, 1958, стр. 89.
8. Oster Q., Bellin J. S. *J. Amer. chem. Soc.*, **79**, 294, 1957.
9. Ломоносов С. А. «Журнал аналитической химии», **22**, 1125, 1967.
10. Ломоносов С. А., Николаев А. В. «Журн. прикладной спектроскопии», **6**, 76, 1967.

Поступила в редакцию  
26.5 1972 г.

Кафедра  
оптики