

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ДИМЕРНЫХ ФОРМ ТИАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

На основе спектрофотометрических данных рассчитаны спектры поглощения и константы диссоциации димеров тиазиновых красителей – метиленового голубого (Mg^+) и тионина (Th^+) в водных растворах. Сделаны выводы о строении димерных молекул вышеперечисленных красителей.

Известно, что растворы красителей во многих случаях не подчиняются закону Бугера - Ламберта - Бера [1]. Одной из наиболее распространенных причин наблюдаемых отклонений является процесс ассоциации молекул красителя. Образование димерных и других n-мерных комплексов приводит к искажению спектра, появлению в нем новых максимумов. Перекрывание спектров поглощения мономерной и димерной форм затрудняет количественное спектрофотометрическое определение последней. В литературе [2-4] описан ряд методов определения коэффициентов экстинкции ассоциатов различных красителей (акридиновых, родаминовых). В данной работе по методу [2] определены коэффициенты экстинкции, мольные доли и константы диссоциации димеров тиазиновых красителей метиленового голубого и тионина. По полученным данным сделаны выводы о строении димеров красителей.

Рассмотрим систему (раствор), в которой существуют только мономерная и димерная формы красителя. Оптическая плотность слоя D в этом случае будет равна:

$$D = \varepsilon_M^\lambda \cdot C_M \cdot l + \varepsilon_D^\lambda \cdot C_D \cdot l, \quad (1)$$

где $\varepsilon_M^\lambda, \varepsilon_D^\lambda$ – молярные коэффициенты экстинкции мономеров и димеров на длине волны λ , l – толщина слоя, C_M – концентрация мономеров, C_D – концентрация димеров.

Представим D в виде:

$$D = \varepsilon^\lambda C^{Kp} l,$$

где $C^{Kp} = C_M + 2 \cdot C_D$ – общая концентрация молекул красителя (Kp), ε^λ – условный коэффициент экстинкции слоя.

$$\text{Из (1) получим } \varepsilon^\lambda = \varepsilon_M^\lambda \cdot \frac{C_M}{C^{Kp}} + \varepsilon_D^\lambda \cdot \frac{C_D}{C^{Kp}}.$$

$$\text{Отношения } \alpha_M = \frac{C_M}{C^{Kp}}, \quad (2)$$

$$\alpha_D = \frac{2 \cdot C_D}{C^{Kp}} \quad (3)$$

есть мольные доли мономерной (α_M) и димерной (α_D) форм красителя соответственно. Таким образом, коэффициент экстинкции системы из двух поглощающих компонентов равен

$$\varepsilon^\lambda = \varepsilon_M^\lambda \cdot \alpha_M + \varepsilon_D^\lambda \cdot \frac{\alpha_D}{2}. \quad (4)$$

Коэффициент экстинкции мономерной формы легко находится экспериментально из спектра разбавленного раствора красителя. Таким образом, неизвестными в уравнении (4) остаются $\varepsilon_D^\lambda, \alpha_M$ и α_D . Найдем их.

При отсутствии в системе побочных реакций выполняется равенство

$$\alpha_D = 1 - \alpha_M. \quad (5)$$

Выражая из (4) мольную долю димеров, получим

$$\alpha_D = \frac{\varepsilon_M^\lambda - \varepsilon^\lambda}{\varepsilon_M^\lambda - \frac{\varepsilon_D^\lambda}{2}}. \quad (6)$$

Учитывая (5), уравнение для нахождения мольной доли мономеров имеет вид

$$\alpha_M = \frac{\varepsilon^\lambda - \frac{\varepsilon_D^\lambda}{2}}{\varepsilon_M^\lambda - \frac{\varepsilon_D^\lambda}{2}}. \quad (7)$$

Теперь рассмотрим равновесие, описываемое реакцией $Kp_2 \xleftarrow{k} 2 Kp$ с константой диссоциации, равной

$$k = \frac{C_M^2}{C_D}.$$

Выражая из (2) и (3) C_M и C_D , получим

$$k = \frac{(C^{Kp} \cdot \alpha_M)^2}{\frac{1}{2} \cdot C^{Kp} \cdot \alpha_D} = \frac{2 \cdot C^{Kp} \cdot \alpha_M^2}{\alpha_D}. \quad (8)$$

Подставляя (6) и (7) в (8), найдем, что константа диссоциации димеров равна

$$k = \frac{2 \cdot C^{Kp} \cdot \left(\varepsilon^\lambda - \frac{\varepsilon_D^\lambda}{2} \right)^2}{\left(\varepsilon_M^\lambda - \frac{\varepsilon_D^\lambda}{2} \right) \cdot (\varepsilon_M^\lambda - \varepsilon^\lambda)}$$

Для растворов с двумя различными концентрациями красителя можно записать равенство

$$\frac{2 \cdot C_1^{кр} \cdot \left(\epsilon_1^\lambda - \frac{\epsilon_D^\lambda}{2}\right)^2}{\left(\epsilon_M^\lambda - \frac{\epsilon_D^\lambda}{2}\right) \cdot (\epsilon_M^\lambda - \epsilon_1^\lambda)} = \frac{2 \cdot C_2^{кр} \cdot \left(\epsilon_2^\lambda - \frac{\epsilon_D^\lambda}{2}\right)^2}{\left(\epsilon_M^\lambda - \frac{\epsilon_D^\lambda}{2}\right) \cdot (\epsilon_M^\lambda - \epsilon_2^\lambda)} \quad (9)$$

где ϵ_1^λ – молярный коэффициент экстинкции раствора с общей концентрацией красителя $C_1^{кр}$, ϵ_2^λ – молярный коэффициент экстинкции раствора с общей концентрацией красителя $C_2^{кр}$.

Равенство (9) не имеет смысла при $\epsilon_M^\lambda = \epsilon_{1,2}^\lambda$ и $\epsilon_M^\lambda = \frac{\epsilon_D^\lambda}{2}$. Приведем его к виду квадратного уравнения с одним неизвестным – ϵ_D^λ .

$$\frac{C_1^{кр} \cdot \left(\epsilon_1^\lambda - \frac{\epsilon_D^\lambda}{2}\right)^2 \cdot (\epsilon_M^\lambda - \epsilon_2^\lambda) - C_2^{кр} \cdot \left(\epsilon_2^\lambda - \frac{\epsilon_D^\lambda}{2}\right)^2 \cdot (\epsilon_M^\lambda - \epsilon_1^\lambda)}{\left(\epsilon_M^\lambda - \frac{\epsilon_D^\lambda}{2}\right) \cdot (\epsilon_M^\lambda - \epsilon_1^\lambda) \cdot (\epsilon_M^\lambda - \epsilon_2^\lambda)} = 0,$$

$$C_1^{кр} \cdot \left(\epsilon_1^\lambda - \frac{\epsilon_D^\lambda}{2}\right)^2 \cdot (\epsilon_M^\lambda - \epsilon_2^\lambda) - C_2^{кр} \cdot \left(\epsilon_2^\lambda - \frac{\epsilon_D^\lambda}{2}\right)^2 \cdot (\epsilon_M^\lambda - \epsilon_1^\lambda) = 0. \quad (10)$$

Решая (10), получим:

$$\epsilon_{D1,2}^\lambda = 2 \cdot \frac{C_2^{кр} \cdot \epsilon_2^\lambda \cdot a - C_1^{кр} \cdot \epsilon_1^\lambda \cdot b \pm \sqrt{C_2^{кр} \cdot C_1^{кр} \cdot a \cdot b \cdot (\epsilon_1^\lambda - \epsilon_2^\lambda)^2}}{C_2^{кр} \cdot a - C_1^{кр} \cdot b}$$

где $a = (\epsilon_1^\lambda - \epsilon_M^\lambda)$, $b = (\epsilon_2^\lambda - \epsilon_M^\lambda)$.

Для выбора истинного значения коэффициента экстинкции каждое значение корня уравнения (11) подставим в формулу (6) и получим для растворов с концентрациями $C_1^{кр}$, $C_2^{кр}$ зависимости мольной доли димеров α_D от длины волны λ . Графически функции α_D от λ представляют собой прямые, параллельные оси абсцисс, а значения α_D лежат в пределах от нуля до единицы. По соответствию α_D перечисленным выше требованиям выбирается наиболее подходящий корень.

Таким образом, зная коэффициенты экстинкции на разных длинах волн при различных концентрациях красителя, решая уравнение (10), можно получить спектр поглощения димерной формы красителя. Полученные таким методом спектры димеров метиленового голубого и тионина приведены на рисунках 1 и 2. Для расчетов использовались данные из спектров водных растворов красителей в видимой области (рис. 3, 4), полученных на спектрофотометре СФ-46. Отмеченные на рисунках штрих-пунктирной линией изобестические точки свидетельствуют об отсутствии в выбранном диапазоне концентраций красителя тримеров и других n-мерных ассоциатов. Обсчет спектров производился с помощью программы «MathCad».

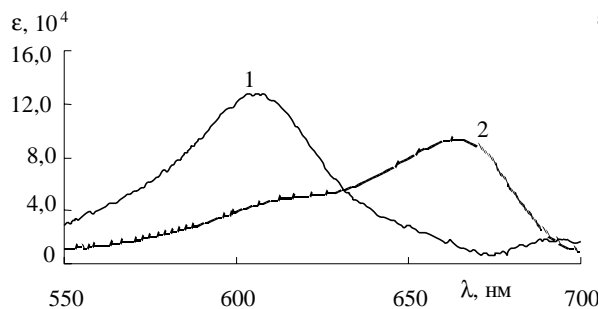


Рисунок 1. Спектры поглощения димерной – (1), и мономерной (2) форм метиленового голубого в воде.

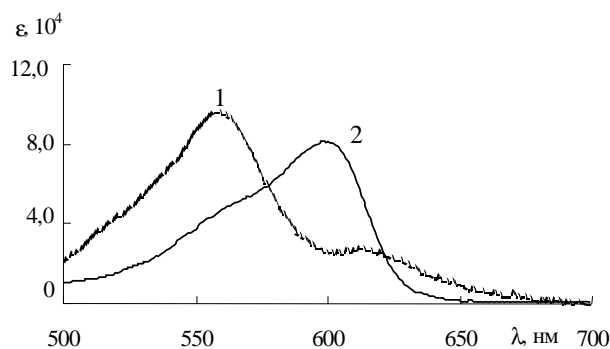


Рисунок 2. Спектр поглощения димерной (1) и мономерной (2) форм тионина в воде.

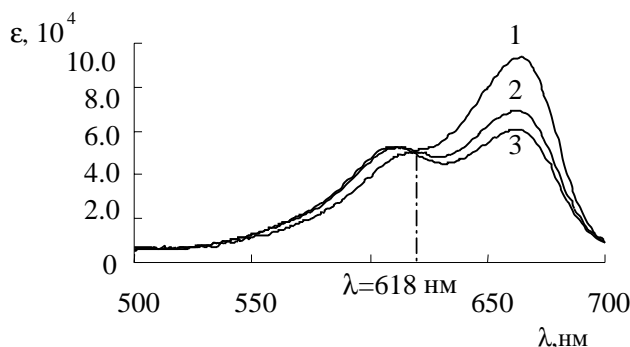


Рисунок 3. Спектры поглощения водных растворов метиленового голубого с концентрациями $C_{кр}$, моль/л: (1) – $2,604 \cdot 10^{-6}$; (2) – $5,204 \cdot 10^{-5}$; (3) – $8,674 \cdot 10^{-5}$.

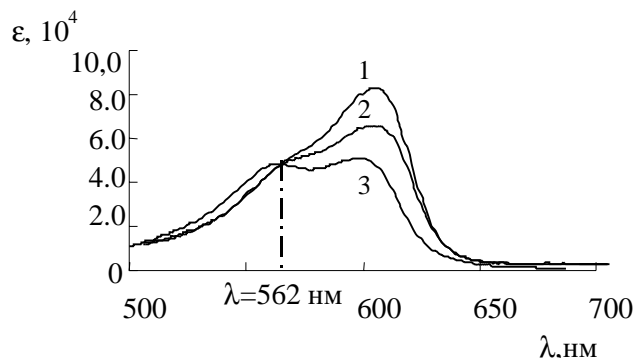


Рисунок 4. Спектры поглощения водных растворов тионина с концентрациями $C_{кр}$, моль/л: (1) – $9,754 \cdot 10^{-7}$; (2) – $3,904 \cdot 10^{-5}$; (3) – $1,954 \cdot 10^{-4}$.

Таблица. Длина волны (λ_{\max}) и коэффициент экстинкции (ϵ) в максимуме оптического поглощения водных растворов тиазиновых красителей

Краситель	λ_{\max} , нм	$\epsilon \cdot 10^4$, дм ³ /(моль·см)	Примечание
Mg ⁺	665	9,1	[1, 5]
	664	9,5	[3]
	664	9,4	*
Димер Mg ⁺	605	13,2	[3]
	605	12,8	*
	697	2,0	*
	697	2,2	[3]
TH ⁺	600	8,2	[1]
	600	8,1	*
Димер TH ⁺	545	1,2	[1]
	557	9,6	*
	625	2,2	[1]
	612	2,8	*

*результат расчета по уравнению (10).

Как видно из рисунков, коэффициент экстинкции димеров красителя на длине волны мономерного максимума больше для тионина, чем для метиленового голубого. Это необходимо учитывать при спектрофотометрическом исследовании TH⁺. При работе с водными растворами Mg⁺ поглощением димеров на длине волны $\lambda = 664$ нм можно пренебречь.

Коэффициенты экстинкции в максимумах поглощения мономерной и димерной форм красителей сведены в таблицу, из которой видно, что в случае метиленового голубого полученные значения совпадают с литературными данными.

Вычисленные по уравнению (8) константы диссоциации димерных ассоциатов составили: для метиленового голубого – $k_{Mg} = 1,75 \cdot 10^{-4}$, для тионина $k_{TH} = 2,73 \cdot 10^{-4}$, что хорошо коррелирует с данными, полученными другими методами, $k_{Mg} = 1,70 \cdot 10^{-4}$ [3], $k_{TH} = 3,85 \cdot 10^{-4}$ [6].

Такое различие в устойчивости димерных комплексов прежде всего связано со свойствами кра-

сителей. По данным [1] ассоциация происходит как под действием межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса, так и при участии водородных связей между «активными» центрами красителя. Для тиазиновых красителей такими центрами могут быть атом азота аминогруппы, сера или азот гетероцикла, которые в полярных растворителях сольватируются. Такая сольватная оболочка препятствует образованию димера. Метиленовый голубой, в котором атом азота аминогруппы экранируется метильными группами, менее подвержен эффекту сольватации. Кроме того, согласно теории межмолекулярных взаимодействий [7, 8] энергия притяжения двух одинаковых молекул, обладающих полосой поглощения с максимумом при λ_0 , пропорциональна $f^2 \cdot \lambda_0^3$, где f – сила осциллятора. Вычисленное значение $f^2 \cdot \lambda_0^3$ для метиленового голубого больше чем, у тионина, что так же свидетельствует о более сильном взаимодействии между молекулами Mg⁺.

Исходя из «сэндвичевой» структуры агрегатов [3], был рассчитан угол ϕ между плоскостями ассоциированных молекул:

$$\frac{\mu_k^2}{\mu_d^2} = \frac{1 + \cos \phi}{1 - \cos \phi}$$

где μ_k и μ_d – моменты электронного перехода для коротковолновой и длинноволновой полос поглощения димера, которые вычисляются с помощью соотношения $\mu^2 = 1,09 \cdot 10^{-19} \int \epsilon(\nu) d\nu$ ($\epsilon(\nu)$ – спектр поглощения в пределах соответствующей полосы). Для (Mg⁺)₂ угол ϕ составил 24°, для (TH⁺)₂ – 39°. Такое различие также косвенно свидетельствует о разных сольватных оболочках данных красителей.

Список использованной литературы:

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. – Л.: Наука, 1967. – 616 с.
2. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерение. – М.: Изд. МГУ, 1989. – 272 с.
3. Bergman K., O' Konski C.T. – J. Phys. Chem., 1963, vol. 67, N 10, p. 2169-2177.
4. Costantino L., Guarino G., Oriona O., Vitagliano V. – J. Chem. Eng. Data, 1984, vol 29, N 1, p. 62-66.
5. Kamat P.V., Lichtin N.N. – J. Phys. Chem., 1982, vol.86, N 3, p. 351-353.
6. Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
7. London F. – Trans. Farad. Soc., 1937, vol. 33, p.8-14.
8. Margenau H. – Rev. Mod. Phys., 1939, N 11, p.1-7.