

Химия

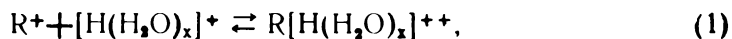
УДК 547.835:535.243

А. Г. ГАЙБАКЯН, А. Г. ХАЧАТРЯН

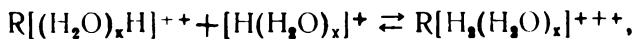
**ФОРМЫ АКРИДИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
 И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Вычислены значения молярных коэффициентов погашения различных форм акридинового оранжевого (АО), акрифлавина (АФ), акридинового желтого (АЖ). Определено количество протонов, присоединяющихся к указанным красителям на различных участках кислотности. Найдены концентрационные изменения красителей в области $4 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л при постоянной величине $c \cdot l$, равной $2 \cdot 10^{-5}$ моль.см/л.

Протолитические процессы в растворах акридиновых красителей. Процесс протонизации красителей в достаточно кислых растворах можно выразить следующими уравнениями:



$$K_1 = \frac{a_R [H(H_2O)_x]^{++}}{a_{R^+} a [H(H_2O)_x]^+}$$



$$K_2 = \frac{a_R [H_2(H_2O)_x]^{+++}}{a_R [H(H_2O)_x]^{++} \cdot a [H(H_2O)_x]^+}, \quad (2)$$

где K_1 и K_2 — ступенчатые константы протонизации красителя.

С использованием функции Гаметта и концентраций взаимодействующих форм красителя и ионов гидроксония общую константу протонизации можно описать уравнением

$$\lg K_x = \lg \frac{[H_n R^{n+1}]}{[R^+]} - nH_0. \quad (3)$$

В соответствии с уравнениями (1) — (3) количество присоединившихся протонов n можно определить из графических зависимостей

$$\lg \frac{[H_n R^{n+1}]}{[R^+]} = f[H^+],$$

где $H_n R^{n+1}$ и $[R^+]$ пропорциональны оптическим плотностям протонированной формы и катиона красителя.

Для определения числа протонов, участвующих в процессах протонизации были изучены серии с постоянной концентрацией красителей, равной $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, и переменной концентрацией ионов водорода. Экспериментальные данные обрабатывали по методу сдвига равновесия (см. рис. 1). Графические зависимости, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что для всех изученных красителей процесс протони-

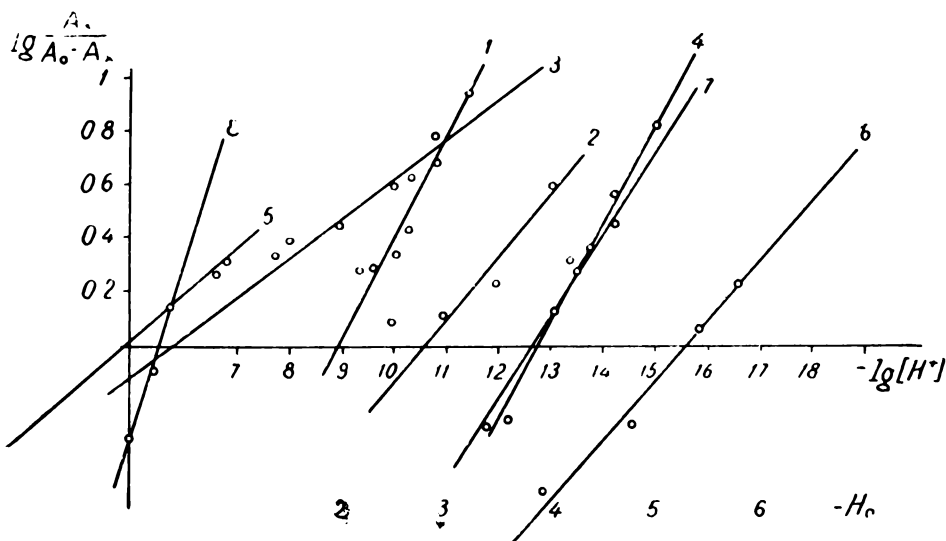


Рис. 1. Определение числа протонов, участвующих при переходе реагентов из молекулярной в однозарядную и в протонированные формы.
 1, 2, 3—АО, АЖ, АФ (рН); 4, 5—АФ, 6—АЖ; 7, 8—АО. $[Kp]=2 \cdot 10^{-5}M$; $l=1$ см.

зации имеет ступенчатый характер и на различных участках кислотности каждый из красителей может присоединять один или более протонов. Число протонов, принимающих участие в протонизации красителя, может быть связано с количеством метильных групп в молекуле красителя.

Ранее нами из спектров светопоглощения изученных акридиновых красителей были выделены спектры светопоглощения одно-, двух- и трехзарядных катионов, а также нейтральной формы для каждого красителя [1—4].

Для каждой из упомянутых форм нами в настоящей работе рассчитаны молярные коэффициенты погашения, а также первая ступенчатая константа протонизации (см. уравнение 1), которая оказалась равной 1,0.

В работе других авторов [5] для той же константы акридинового желтого приводится значение 2,0. Указанное расхождение следует отнести на счет различий в способе определения константы, а также различных способов выделения оптических плотностей индивидуальных форм красителя, которые авторами определялись методом графической экстраполяции на начальный момент времени.

Следует заметить, что определенные нами значения констант основности и констант протонирования удовлетворяют основному уравнению кислотно-основного равновесия [6].

Переход акридиновых красителей из молекулярной формы в форму однозарядного катиона сопровождается увеличением оптической плотности для всех изученных красителей, так как при этом повышается доля однозарядного катиона, характеризующегося более высокими значениями коэффициентов молярного погашения (см. табл.).

Таблица

Спектрофотометрические характеристики акридиновых красителей

Краситель	$\lambda_{\text{макс. нм}}$				$\epsilon_{\text{макс}} \times 10^5$			
	R+	HR++	H ₂ R+++	RON	R+	HR++	H ₂ R+++	RON
АО	500—505	370	350	440	0,180	0,060	0,090	0,085
АФ	450—455	365	350	410	0,340	0,090	0,140	0,120
АЖ	445	375	360	390—400	0,21	0,080	0,160	0,120

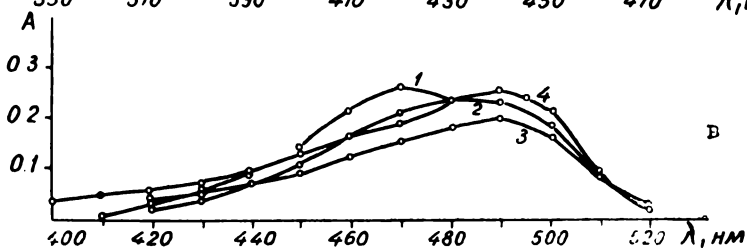
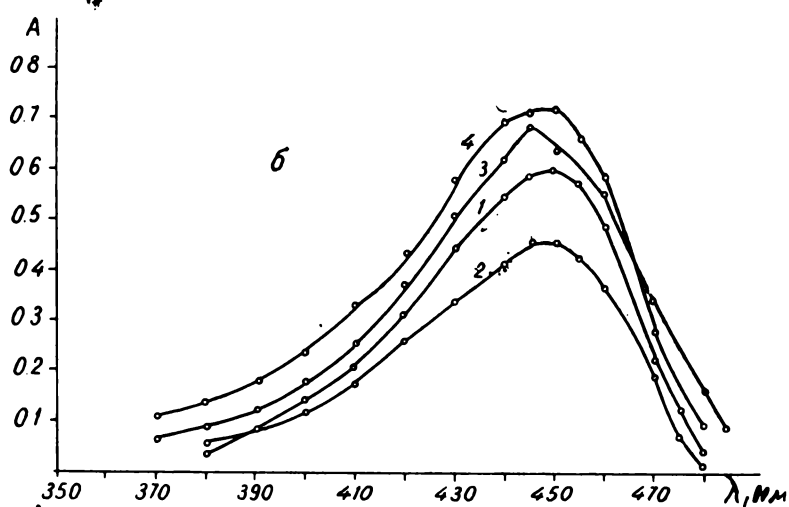
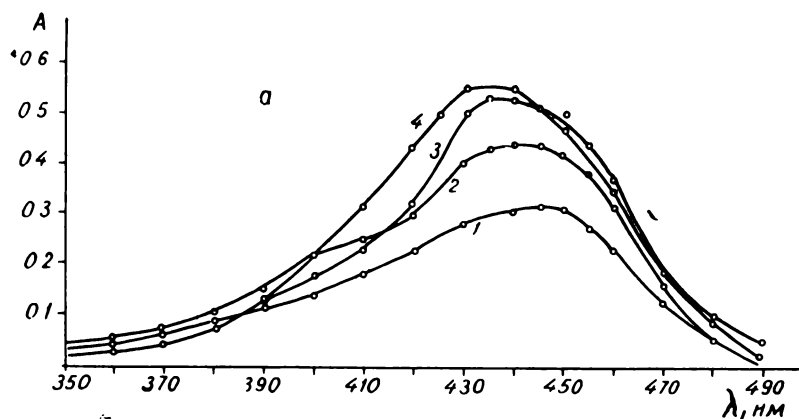


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов АЖ(а), АФ(б), АО(в) при постоянном произведении $c \cdot l$ (М.см.) $2 \cdot 10^{-6}$; 1— $4 \cdot 10^{-6}$; 2— $1 \cdot 10^{-5}$; 3— $4 \cdot 10^{-5}$; 4— $2 \cdot 10^{-4}$.

Влияние концентрации красителя на его состояние в растворе.

С целью исключения других факторов, в частности концентрации электролитов, на процессы агрегации молекул акридиновых красителей нами были изучены зависимости светопоглощения растворов красителей при постоянной ионной силе, создаваемой красителем и постоянных значениях $s-l$. Результаты приведены на рис. 2а—2в.

В случае красителя АФ увеличение концентрации от $4 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л сопровождается незначительным смещением максимума светопоглощения в коротковолновую область спектра и незначительными изменениями значений оптической плотности. Появления новых максимумов светопоглощения не наблюдается. Очевидно, в интервале концентраций $4 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л доминирует мономерная форма красителя. При дальнейшем повышении концентрации красителя могут протекать процессы ассоциации, однако нечетко выраженные зависимости (рис. 2) не позволяют рассчитывать степень и константу ассоциации.

В спектрах красителя АЖ с повышением концентрации наблюдается последовательное смещение максимума светопоглощения в более коротковолновую область спектра с одновременным увеличением оптической плотности и появлением несильно выраженного максимума при 400 нм.

Для красителя АО в интервале концентраций $4 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л оптическая плотность растворов повышается при неизменном максимуме светопоглощения—в этом интервале доминирует мономерная форма красителя.

При концентрациях выше $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л появляется новый максимум при 470 нм, характерный для димера красителя. Появляется также изобестическая точка при 480 нм. В указанных условиях в равновесии находятся две формы красителя. Аналогичные данные получены в работе [7].

Наблюдаемый характер зависимости спектров светопоглощения изученных акридиновых красителей от их концентрации свидетельствует о том, что в водных растворах этих красителей наряду с мономерными формами сосуществуют также ассоциированные молекулы. Так как во всех изученных красителях один и тот же анион, то характер концентрационных изменений можно объяснить различной степенью замещенности >NH -групп.

Так, в красителе АО все четыре аминокгруппы метилированы, вследствие чего способность к агрегации минимальна и наблюдается одна изобестическая точка. При переходе к красителю АЖ число метильных групп уменьшается, степень ассоциации увеличивается, наблюдается появление неясно выраженного максимума. В красителе АФ наличие «свободных» атомов водорода в неметилированных аминокгруппах является причиной более высокой способности к образованию водородных связей, что обуславливает образование ассоциатов более сложного состава и проявляется отсутствием изобестических точек и наличием неопределенных расплывчатых максимумов.

Для выявления реакционноспособных форм красителей в экстрактах ионных ассоциатов АЖ, АФ и АО с перренатом проведено сопоставление спектров поглощения водных растворов красителей и экстрактов ионных ассоциатов, из которого можно заключить, что в состав экстрагируемых ионных ассоциатов акридиновый краситель—перренат [8, 9] входит однозарядный катион красителя. В области концентраций, использованных нами в [8, 9], акридиновые красители находятся в ассоциированном состоянии, в то время как спектры поглощения экстрактов соответствуют спектрам мономерного однозарядного катиона красителя. Следовательно, при экстракции происходит деагрегация молекул красителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайбалян А. Г., Асатрян С. Л. Определение констант диссоциации акридинового желтого и акрифлавина спектрофотометрическим методом.—Изв. ВУЗ СССР, сер.: Химия и хим. технология, 1979, т. 22, № 7, с. 816.
2. Гайбалян А. Г., Асатрян С. Л., Определение константы протонирования акридинового желтого и акрифлавина.—Аз. хим. ж., 1981, т. 3, с. 103.
3. Гайбалян А. Г., Асатрян С. Л. Некоторые спектрофотометрические характеристики акридинового оранжевого.—Укр. хим. ж., 1982, т. 48, № 2, с. 176.
4. Гайбалян А. Г. Количественный расчет экстракционных равновесий в системе акридиновый краситель—перренат-ион.—Межвуз. сб. науч. тр.: Химия и хим. технология. Изд-во ЕГУ, 1983, т. 2, с. 57.
5. Головина А. П., Сапежинская С. М., Рунов В. К., Левшин Л. В. Изучение состояния акридинового желтого в растворах в зависимости от кислотности среды.—ЖАХ, 1980, т. 35, № 12, с. 2400.
6. Инценди Я. Применение комплексов в аналитической химии. 1979, М.: Мир, с. 28.
7. Маслей Н. П., Набиванец Б. И., Задорожная Е. М. Протонизация и состояние в кислых растворах некоторых основных красителей, используемых в экстракционно-фотометрическом анализе.—Укр. хим. ж., 1976, т. 42, № 9, с. 986.
8. Тараян В. М., Гайбалян А. Г. Исследование взаимодействия перренат-иона с акридиновыми красителями.—Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 10, с. 895.
9. Тараян В. М., Гайбалян А. Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение рения основным красителем акридиновым желтым.—Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 11, с. 935.

Ա. Գ. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ, Ն. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ԱԿՐԻՆՊԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԵՐԻ ԶԵՎԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ
ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ակրիդինային ներկերի՝ ակրիդինային նարնջագույնի, ակրիդինային դեղինի, ակրիֆլավինի, լուսակլանման կորերի հիման վրա գտած ձևերի R^+ , HR^{++} , H_2R^{+++} , ROH մաքսիմումների համար հաշված են լուսակլանման մոլային գործակցի արժեքները: Պրոտոնների թվի որոշումը հավասարակշռության տեղաշարժի եղանակով ցույց տվեց, որ ներկերը կարող են միացնել մեկ կամ ավելի պրոտոն թթվության տարբեր մարզերում:

Կոնցենտրացիոն սպեկտրների հետազոտումը $4 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ մոլ/լ ինտերվալում $c \cdot l$ -ի $2 \cdot 10^{-5}$ մոլ. սմ/լ արժեքի դեպքում ցույց տվեց, որ հաշված ներկերի ջրային լուծույթներում մոնոմեր ձևերի հետ մեկտեղ գոյություն տեսնեն և ասոցիատ մոլեկուլներ: