

Влияние кислотности водного раствора эозина на спектры электронного поглощения

Крупина Тамара Сергеевна

Тихоокеанский государственный университет

к.х.н., доцент

Поletaева Евгения Валериановна

Тихоокеанский государственный университет

к.ф.-м.н., доцент.

Аннотация

В статье рассматривается влияние кислотности водного раствора красителя ксантенового ряда – эозина на оптические спектры поглощения. Широкая полоса электронного поглощения в области 450-550 нм состоит не менее, чем из двух близко расположенных полос. По изменениям в спектрах водных растворов эозина установлено, что поглощение в области 460-480 нм обусловлено образованием катиона эозина в кислой среде. В области 510-520 нм поглощают дианионы эозина, которые образуются в щелочной среде.

Ключевые слова: ксантеновые красители, эозин, спектр поглощения, катион, дианион.

Influence of acid the water eosin solution on spectra of the electronic absorption

Krupina Tamara Sergeevna

Pacific National University

Candidate of chemistry science, associate professor.

Poletaeva Evgenia Valerianovna

Pacific National University

Candidate of phys.-mat. science, associate professor.

Abstract

In this article the influence of acid the water eosin (2,4,5,7 tetrabromfluoresceine) solution on the optic spectra were examined. The wide zone electronic absorption in 450-550 nm are consisted from the some close-placed zones. Owing to changes of water solution eosin spectra were established the absorption in 460-480 nm region. This fact was fixed owing to formation of cations eosin in the acid solution. In 510-520 nm region the absorption of the eosin dianions in alkaline medium were discovered.

Keywords: ksantene dyes, eosin, spectrum of absorption, cation, dianion.

Развитие информационных технологий и лазерной техники требует создания новых материалов, которые могут быть использованы в качестве оптически активных сред. Весьма перспективными в этом плане являются растворы и твердые полимерные композиции, в состав которых включены органические красители. Понимание механизмов фотохимических процессов в таких системах необходимо для создания материалов с заранее заданными свойствами.

Термин «органический краситель» применяется для обозначения органического соединения, обладающего определённым цветом. Восприятие цвета зависит не только от индивидуальных особенностей человека, но и от таких количественно измеряемых характеристик, как спектральный состав и интенсивность окраски.

Различают природные естественные и синтетические органические красители. Природные естественные органические красители получают из растительного или биологического сырья с помощью дополнительных физических или химических воздействий. Современные технологии позволяют получать препараты из натуральных красителей с любым содержанием основного красящего вещества. С развитием промышленности органического синтеза, особенно анилинокрасочной промышленности, природные красители, не выдержав конкуренции с синтетическими, утратили былое практическое значение.

Синтетические красители представляют собой водорастворимые органические соединения, не встречающиеся в природе. Классифицируют эти красители по химическим методам производства: азокрасители, триарилметановые, хинолиновые и ксантеновые красители.

Ксантеновые красители (от греч. *xanthos* – жёлтый) – органические люминофоры, которые используются в качестве флуоресцентных пигментов, активных сред лазеров на красителях [1]. Уникальность ксантеновых красителей в том, что они интенсивно поглощают свет в видимой области спектра. Их окраска отличается яркостью, но светостойкость окраски низкая. Интерес к композициям, содержащим красители ксантенового ряда, объясняется ещё и тем, что их спектральные характеристики сильно зависят от конформационного состояния молекул.

Ранее нами были исследованы оптические свойства ксантеновых красителей в полимерной матрице – поливинилового спирте (ПВС) [2,3]. Детально исследовано влияние на интенсивность электронного поглощения в области 450-550 нм ультрафиолетового облучения и последующего отжига при температуре 373К. Кинетические зависимости изменений в спектрах поглощения эозина (красителя ксантенового ряда) позволили сделать вывод, что поглощение в длинноволновой области видимого спектра обусловлено фотохимическими реакциями первого порядка, следовательно, поглощение света происходит в мономерных оптически активных центрах. Вопрос о структуре центров, поглощающих в длинноволновой области видимого спектра, остался открытым.

На рисунке 1 представлена структурная и химическая формула молекулы эозина. Эозин (тетрабромфлуоресцеин), кислотный краситель, красновато-жёлтого цвета, имеющий $t_{пл} = 295-296^{\circ}\text{C}$. Эозин получают действием Br_2 на флуоресцеин в присутствии NaClO_3 , при этом образуется хорошо растворимая в воде динатриевая соль эозина.

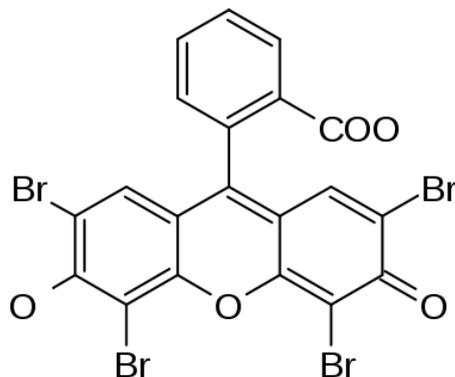


Рисунок 1. Структурная и химическая формула молекулы эозина ($\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}$).

В растворах большинство синтетических красителей являются ионами [4]. В зависимости от кислотности или щёлочности раствора ион красителя может оказаться катионом или анионом. В работе [5] представлены результаты исследований химическими методами процессов диссоциации ксантеновых красителей, растворённых в средах с различной кислотностью. Доказано, что при диссоциации красителя в кислых средах преимущественно образуются катионы, а в щелочных - анионы красителя.

Мы обратили внимание на различие цвета эозина, растворённого в кислой, щелочной и нейтральной средах. Изменение цвета свидетельствует об изменениях в спектре поглощения красителя. Как сказано выше, кислотность раствора влияет на знак заряда иона красителя. Заряд относится ко всему иону в целом, распределяясь между отдельными группами в нём. Однако, в составе иона могут быть группы, около которых образуется наибольшая плотность заряда, а это изменяет энергетическое поле эозина, что должно также найти отражение в спектрах поглощения. Мы исследовали поглощение эозина, растворённого в дистиллированной воде и поглощение эозина водных растворах с различным значением pH.

Измерение оптических спектров поглощения растворов проводилось на приборе «Спектрофотометр СФ-2000». Спектральный диапазон измерений 190-1000 нм. Спектрофотометр СФ-2000 имеет однолучевую оптическую схему, скорость сканирования 9100 нм/мин. Погрешность установки:

в диапазоне от 200 до 390 нм – $\pm 0,4$ нм

в диапазоне от 390 до 1100 нм – $\pm 0,8$ нм.

Спектрофотометр работал в режиме измерения оптической плотности.

На рисунке 2 показаны спектры поглощения эозина, растворённого в дистиллированной воде и в щелочном растворе. Максимум сложной полосы

поглощения в растворе с добавлением щёлочи сдвинулся в сторону длинноволнового края, но интенсивность полосы не изменилась (рисунок 2, кривая 2). При растворении эозина в щелочной среде возрастает вероятность образования дианионов [5]. Результаты эксперимента позволяют предположить, что в области 520 нм поглощение, в основном, происходит в дианионах эозина.

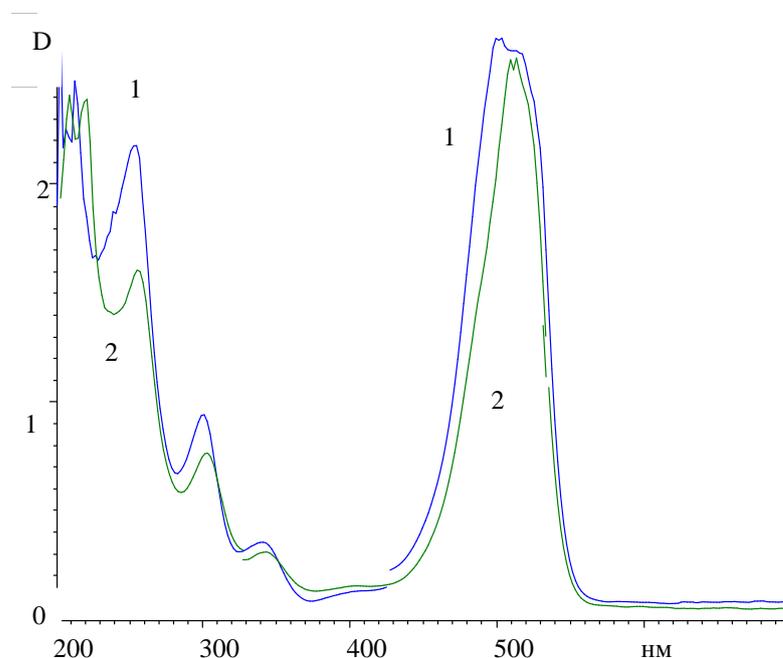


Рисунок 2. Спектры поглощения эозина, растворённого в дистиллированной воде (кривая 1); растворённого в воде с добавлением NaOH (кривая 2)

В спектре поглощения эозина, растворённого в кислой среде (Рисунок 3), сложная полоса разделилась на две полосы с максимумами в области 470-480 нм и 510-520 нм, соответственно. Значительное уменьшение интенсивности поглощения в длинноволновой части сложной полосы (Рисунок 3, кривая 2) можно объяснить уменьшением вероятности образования дианионов в кислой среде. Кроме того, возрастает интенсивность поглощения от 200 нм до 440 нм в оптически активных центрах эозина, имеющих другую структуру. Это приводит к уменьшению числа молекул красителя, которые могли бы стать дианионами. При увеличении кислотности раствора (Рисунок 3, кривая 3) интенсивность полосы поглощения дианионов эозина продолжает уменьшаться. Полосы поглощения катионов и дианионов сильно перекрываются, поэтому при уменьшении вклада полосы поглощения дианионов в перекрывающемся спектре начинает преобладать поглощение катионов эозина, с максимумом в области 470-480 нм.

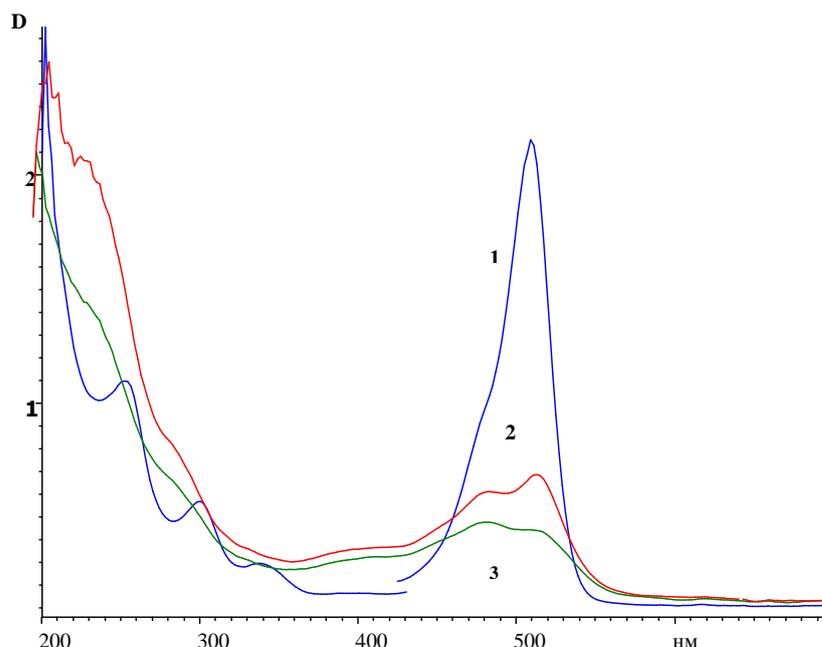


Рисунок 3. Спектры поглощения раствора эозина в дистиллированной воде (кривая 1), и раствора эозина в воде, содержащей HCl ($\text{pH} \leq 3$, кривая 2 и $\text{pH} \leq 2$, кривая 3)

Наблюдаемые различия в спектрах поглощения щелочных и кислотных водных растворов эозина и анализ литературных данных, позволили предположить, что поглощение в области в 470- 480 нм происходит в катионах эозина, поглощение с максимумом полосы в области 510-520 нм происходит в дианионах эозина.

Библиографический список

1. Кравченко Я. В. Высокоэффективные полимерные лазеры на красителях ксантенового ряда / Я. В. Кравченко, А.А. Маненков, Г.А. Матюшин Г.А. // Квантовая электроника. 1996. Т.23. №12. С.1075
2. Король Н. А., Полетаева Е. В. Оптические свойства плёнок поливинилового спирта, содержащих органические красители ксантенового ряда// Материалы VII Международной конференции «Лазерная физика и оптические технологии», Минск, Беларусь, 2008.
3. Горбанева А. В. Оптические свойства ксантеновых красителей в поливиниловом спирте: материалы секционных заседаний 56-й студенческой научно-практической конференции ТОГУ: в 2 т. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2016. 2 т. С. 411-414.
4. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние вещества. М.: Высшая школа, 1990. 270 с.
5. Мчедлов–Петросян Н.О. Влияние растворителя на протонирование родамина Б. Индикаторный метод определения макроколичеств этанола в его смесях с водой// Вестник Харьковского национального университета. 1999 № 437. Химия. Вып. 3 (26)

