

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. БОРИН

**СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИБЕНЗОТИАКАРБОЦИАНИНОВЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНО-ЖЕЛАТИНОВЫХ РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 6 VIII 1952)

Работами ряда авторов (1) было установлено образование в водно-желатиновых растворах тиакарбоцианиновых красителей, имеющих хотя бы одну бензогруппу, длинноволновой полосы поглощения, названной *J*-полосой, существование которой определяется наличием в растворе мезоформы красителя.

Кроме того, в этих же условиях наблюдалась также и коротковолновая, так называемая β -полоса поглощения, происхождение которой приписывается образованию димеров красителей.

В данной работе рассматривается влияние некоторых факторов на интенсивность основных *J*- и β -полос поглощения водно-желатинового раствора 3,3'-диметил-9-этил-4,5,4',5'-дибензотиакарбоцианина, строение и свойства которого многократно описывались отечественными и иностранными авторами (2).

Для исследования коллоидно-химического состояния красителя, определяющего существование основных, изучаемых нами полос поглощения, была проведена серия опытов по выяснению влияния на интенсивность *J*- и β -полос температуры растворов в момент окрашивания.

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ п/п	Водн. раствор желатин	Спиртов. раствор красит.	Водн. раствор красит.	Т-ра раствора после окрашив. в °	Кoeffиц. поглощ. <i>E</i> для максимумов полос	
					β	<i>J</i>
1	40	20	—	40	1,37	3,40
2	40	60	—	40	1,40	3,40
3	40	20	—	80	1,35	3,50
4	80	20	—	40	2,30	1,30
5	40	—	20	40	3,0	2,0
6	40	—	80	40	2,2	3,3

Из табл. 1 видно, что интенсивность *J*- и β -полос поглощения водно-желатиновых растворов исследованного нами красителя в значительной степени зависит от температуры раствора желатин в момент окрашивания и не изменяется при последующем, после окрашивания, нагревании раствора. Повышение температуры спиртового раствора красителя ника-

кого влияния на интенсивность основных полос поглощения не оказало. Однако при использовании для окрашивания раствора желатины водного, а не спиртового раствора красителя с повышением его температуры наблюдалось отчетливое увеличение J - и понижение β -полосы.

Значительное влияние на интенсивность основных полос поглощения оказывает также скорость перемешивания в момент окрашивания, возрастание которой приводит к увеличению интенсивности β - и понижению J -полосы.

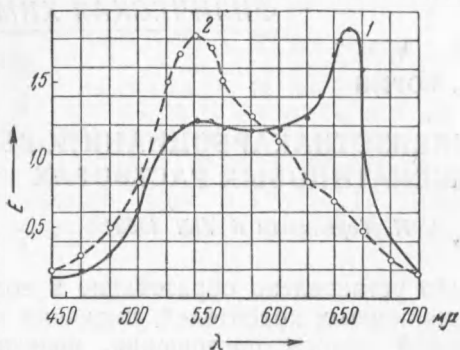


Рис. 1. 10% растворы желатины: 1 — желатина II, 2 — желатина I

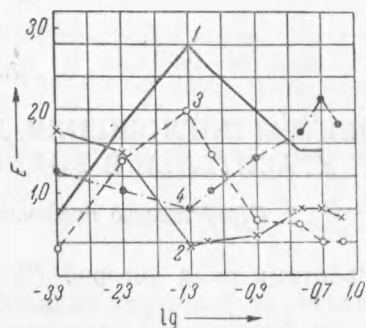


Рис. 2. 1 и 2 — желатина II; 3 и 4 — желатина I; 1 и 3 — J -полосы; 2 и 4 — β -полосы

Исследование водно-желатиновых растворов, содержащих различные количества красителя в интервале от 10^{-5} до $16 \cdot 10^{-5}$ г-мол/л, показало неизменность молекулярных коэффициентов для максимума поглощения β -полосы и значительное понижение максимума J -полосы, что свидетельствует о неподчиняемости закону Бера мезоформы красителя, определяющей существование J -полосы.

Таким образом, можно считать установленным, что: 1) интенсивность J - и β -полос поглощения находится в обратной зависимости; 2) образование мезоформы красителя происходит за счет молекулярно растворенного красителя (см. табл. 1, опыты 5 и 6); 3) интенсивное перемешивание или нагревание раствора желатины в момент окрашивания препятствует образованию мезоформы красителя, однако однажды образовавшаяся мезоформа красителя устойчива к воздействию перемешивания и тепла.

При окрашивании водно-желатиновых растворов, содержащих желатину различных марок, во многих случаях было отмечено большое разнообразие в интенсивности основных полос поглощения.

На рис. 1 приведены кривые спектрального поглощения окрашенных растворов двух типичных образцов желатин I и II.

Однако изучение изменения интенсивности основных полос с изменением концентрации желатины в растворе показало, что, как это видно из рис. 2, для обеих исследованных желатин, кривые, выражающие зависимость $E = f(\lg C)$, где E — высоты максимумов β - и J -полос, а C — концентрация желатины в граммах на 100 мл раствора, имеют одинаковый характер, отличаясь друг от друга лишь количественно. Из рис. 2 также видно, что, как и в предыдущих опытах, высоты максимумов β - и J -полос находятся в обратной зависимости.

С целью выяснения причин, вызывающих отмеченное выше отличие кривых спектрального поглощения окрашенных растворов различных желатин, было произведено фракционирование желатины I. Методика работы была следующей: навеска сухой желатины была помещена в стеклянный стакан, залита холодной дистиллированной водой и после полу-

часового набухания подвергалась медленному нагреванию на водяной бане при осторожном перемешивании. После достижения внутри стакана температуры 30—32° раствор желатины осторожно отделялся от нерастворившейся части. Раствор и предварительно расплавленная нерастворившаяся желатина отливались на стекла и сушились до воздушно-сухого состояния. Полученная таким образом желатина с повышенной растворимостью была названа первой фракцией, а менее растворимая часть — второй фракцией.

Из рис. 3, на котором приведены кривые спектрального поглощения окрашенных 10% растворов желатины первой и второй фракций, видно, что при окрашивании желатины второй фракции имеет место образование интенсивной *J*-полосы, а спектральное поглощение желатины первой фракции мало отличается от таковой для нефракционированной желатины I.

Многочисленная промывка геля желатины I холодной дистиллированной водой методом декантации или коагуляция ее из раствора этиловым спиртом с последующим растворением в воде также приводили к образованию интенсивной *J*-полосы при окрашивании.

Попытки выделить из желатины образца II описанным выше методом желатину первой фракции к положительным результатам не привели.

Таким образом, из результатов приведенных выше опытов следует, что интенсивность основных полос поглощения окрашенных растворов желатин различных марок зависит от количества первой и второй фракций, содержащихся в ней.

Для исследования природы желатины первой и второй фракций раствор желатины II подвергался длительному кипячению с обратным холодильником на глицериновой бане, после чего окрашивался спиртовым раствором красителя и промерялся на спектрофотометре. Результаты опытов приведены на рис. 4.

Из рисунка видно, что после 2 и 5 час. кипячения раствора желатины имеет место значительное ослабление *J*- и усиление β -полосы. Если раствор желатины после кипячения хранился в течение суток в застуженном состоянии, а затем снова расплавлялся, нагревался до 40° и окрашивался спиртовым раствором красителя, то спектральное поглощение раствора, который кипятился в течение 2 час., приближалось к кривой контрольного опыта, полученной для желатины, не подвергавшейся кипячению. Наряду с этим, раствор желатины, кипятившийся в течение 5 час., как это видно из кривой 5 рис. 4, не показал обратимости изменения интенсивности основных полос поглощения.

Многие авторы⁽³⁾ наблюдали дезагрегацию желатины в холодной воде за счет расщепления боковых связей полипептидных цепей без изменения их длины. Этот процесс можно значительно ускорить путем повышения температуры. В результате кипячения раствора желатины при изоэлектрической точке образуется продукт, похожий на экстрагируемую холодной водой фракцию желатины, однако и в этом случае образование растворимой в воде фракции происходит за счет расщепления боковых связей, без расщепления полипептидных цепей.

Изучавшиеся нами желатины отличаются следующими особенностями: трудно растворимая желатина II, идентичная по своему характеру с

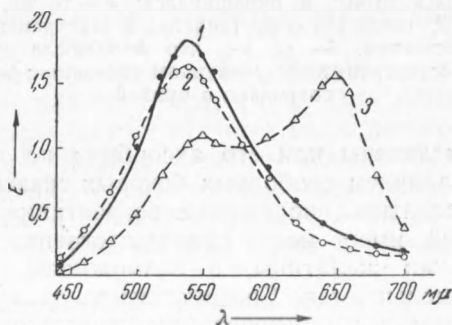


Рис. 3. 1 — контрольный опыт, раствор желатины I; 2 — первая фракция; 3 — вторая фракция

желатиной второй фракции, состоит из высоко агрегированных полипептидных цепей с насыщенными боковыми связями; наряду с этим, желатина I, сходная с хорошо растворимой первой фракцией, богата дезагрегированными полипептидными цепями со свободными связями.

Нагревание раствора желатины или его кипячение приводит к обратимой дезагрегации ее с освобождением боковых связей; указанная дезагрегация становится необратимой в результате долгого кипячения раствора желатины.

Полученные нами данные позволяют интенсивность основных полос поглощения в водно-желатиновых растворах изучаемого нами красителя

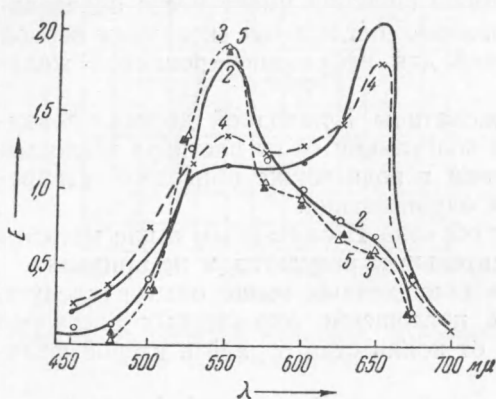


Рис. 4. 1—контрольный опыт, 10% раствор желатины; 2—раствор желатины кипятился 2 часа, охлаждался до 40° и окрашивался; 3—раствор желатины кипятился 5 час., охлаждался до 40° и окрашивался; 4—то же, что и 2, после суток выстаивания в застуженном состоянии; 5—то же, что и 3, после суток выстаивания в застуженном состоянии; точки совпадают с кривой 3

желатины или его адсорбции на поверхности молекулы определяется наличием свободных боковых связей. С увеличением степени деструкции желатины, вследствие возрастания количества свободных боковых связей, имеет место преимущественно взаимодействие красителя с молекулами желатины, и возможность образования мезоформы красителя уменьшается. Соответственно этому, в окрашенном растворе, содержащем деструктурированную желатину, наблюдается усиление β -полосы и ослабление J -полосы поглощения.

Научно-исследовательская лаборатория
Главкинопленки

Поступило
5 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. М. Соловьев, ЖОХ, 16, 9, 1405 (1946); O. Bloch, F. Hameg, Phot. J., 68, 22 (1923); K. Schaum, K. Maennchen, Zs. wiss. Phot., 32, 201 (1934); S. E. Sheppard, Rev. Mod. Phys., 14, 303 (1942). ² G. Schwarz, Sci. et Ind. phot., [2], 10, No. 8, 233 (1939); С. М. Соловьев, ЖТФ, 15, в. 10, 763 (1945). ³ С. М. Липатов, Высокополимерные соединения, изд. АН СССР, 1943; С. М. Липатов, И. Н. Путилова, Koll. Zs., 69, 73 (1934); 71, 83 (1935); Н. П. Песков, Н. Н. Цюрупа, *ibid.*, 71, 73 (1935); S. E. Goddard, J. Soc. Chem. Ind., 61, 176 (1948); А. Хенох, Колл. журн., 9, 221 (1947).