

Академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ, Л. А. ПОЛЯНСКАЯ,  
В. В. БОРИСКИН

## ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛДИАМИНОФЕНАЗИНА И ЕГО ЛЕЙКО-ФОРМЫ

Ассоциация основных красителей в водных растворах, представляющая собой вид межмолекулярного взаимодействия, вызывает большой интерес (1). Попытки изучить ассоциацию количественно ограничивались в основном стадией димеризации (2-5), хотя многие авторы отмечают и более высокую агрегацию (2-9). Бартельс (10) определил константы димеризации и тетрамеризации катиона диметилдиаминофеназина (нейтрального красного) спектрофотометрическим методом, в котором точность определения занижена из-за необходимости экстраполяции молярных коэффициентов поглощения ассоциированных форм и близости значений этих коэффициентов. Кларк предложил метод расчета процессов димеризации (11), основанный на изучении зависимости окислительного потенциала от  $C$  — суммарной концентрации окисленной и восстановленной форм вещества. Образование димера окисленной формы характеризуется константой образования  $K_2$ :

$$K_2 = [\text{Ox}_2] / [\text{Ox}]^2,$$

где  $[\text{Ox}]$ ,  $[\text{Ox}_2]$  — соответственно концентрации мономеров и димеров. Уравнение окислительного потенциала  $\varphi$  с учетом процесса димеризации имеет вид

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{\vartheta}{2} \lg \frac{2\beta}{1-\beta} - \frac{\vartheta}{2} \lg (1 + \sqrt{1 + 8\beta C K_2}), \quad (1)$$

где  $\beta$  — степень восстановления, которая берется равной 0,5. При отсутствии ассоциации  $\varphi = \varphi^0$ . В области концентраций, где доминирующей формой является димер, уравнение (1) упрощается, так как в этом случае  $8\beta C K_2 \gg 1$

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{\vartheta}{4} \lg K_2 C. \quad (2)$$

В соответствии с уравнением (2) величина  $\varphi$  становится линейной функцией логарифма концентрации  $C$ , причем  $d\varphi / d \lg C = -\vartheta / 4$ .

Настоящая работа посвящена изучению ассоциации в системе диметилдиаминофеназин — дигидродиметилдиаминофеназин. Низкое значение окислительного потенциала предъявляет особые требования к методике эксперимента. Измерения производились в специальной цельнопаянной установке, обеспечивающей высокую герметичность, подобную примененной в работе (12), в атмосфере аргона с остаточным содержанием кислорода 1—10 частей на миллион (13). Диметилдиаминофеназин восстанавливался водородом на платиновом катализаторе, нанесенном на стеклоноситель. Измерения окислительного потенциала производились двумя платиновыми электродами при температуре  $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ . Электродами сравнения служили каломельный и стеклянный электроды. Гарантией достаточного удаления следов кислорода из растворов являлась сходимость значений потенциалов, полученных при окислительном и восстановительном титровании и при смешении растворов окисленной и восстановленной



формы красителя. Концентрационные зависимости  $\varphi - \lg C$  (рис. 1) изучались при рН 1,14, 2,66, 3,04, 3,76 и в щелочной среде. Ионная сила  $\mu$  поддерживалась постоянной и равной 0,01 и 0,1. Концентрация  $C$  менялась от  $10^{-5,6}$  до  $10^{-3}$  мол/л. Каждая кривая на рис. 1 представляет результат двадцати с лишним опытов. Каждая точка на кривой является средним арифметическим из 7—9 измерений. Как показал анализ погрешностей, точность измерения потенциала составляет  $\pm 1,5$  мв при доверительной вероятности 0,95. Кривые на рис. 1 можно представить

$$nK_2K_3 \dots K_n C_0^n + (n-1)K_2K_3 \dots K_{n-1} C_0^{n-1} + \dots + 2K_2C_0^2 + C_0 - 0,5C = 0, \quad (3)$$

где  $C_0$ , концентрация мономера окисленной формы, определяется из равенства

$$C_0 = 0,5C \cdot 10^{2(\varphi - \varphi^0)/\phi}, \quad (4)$$

$K_2, K_3, \dots, K_n$  — соответственно ступенчатые константы ассоциации. Из уравнения (3) следует выражение для константы ассоциации  $n$ -го порядка:

$$K_n = (0,5C - C_0 - 2K_2C_0^2 - 3K_2K_3C_0^3 - \dots - (n-1)K_{n-1}C_0^{n-1}) / nK_2 \dots K_{n-1}C_0^n. \quad (5)$$

Ступенчатые константы ассоциации мы вычисляли по уравнению (5), начиная с  $n = 2$ . Найденные константы димеризации  $K_2$  при концентрациях, близких к  $C = 10^{-4,4}$  мол/л постоянны и равны  $(5 \pm 2) \cdot 10^4$ . В указанной области концентраций наблюдается хорошее соответствие (с точностью до 1 мв) между экспериментальными и рассчитанными по уравнению (1) значениями окислительного потенциала  $\varphi$ . При больших концентрациях наблюдаются отклонения теоретической кривой  $\varphi - \lg C$  от экспериментальной. Учет тримеризации не привел к заметному улучшению значений рассчитанных потенциалов. Это позволяет предположить, что значение  $K_3$  мало по сравнению с  $K_2$  и с последующими константами, что реально означает отсутствие тримеров в исследованных растворах. Наилучшие совпадения вычисленной и опытной кривой получаются, если допустить образование тетрамеров окисленной формой диметилдиаминофеназина. Уравнение (3) при  $n = 4$  имеет вид

$$4K_4K_3K_2C_0^4 + 3K_3K_2C_0^3 + 2K_2C_0^2 + C_0 - 0,5C = 0 \quad (6)$$

или

$$4K_4'K_2^2C_0^4 + 2K_2C_0^2 + C_0 - 0,5C = 0, \quad (7)$$

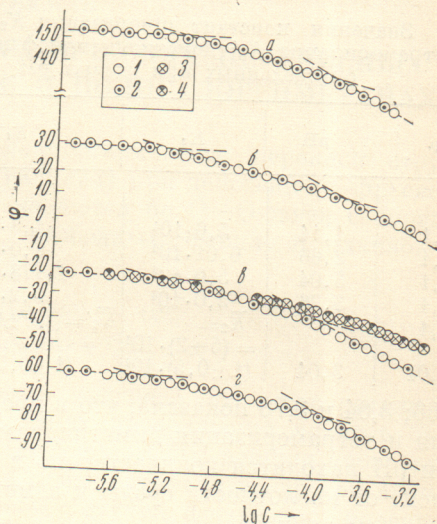


Рис. 1. Зависимость окислительного потенциала  $\varphi$  от логарифма суммарной концентрации  $C$ , диметилдиаминофеназина и его лейко-формы при рН 1,14 (а), 2,66 (б), 3,04 (в), 3,76 (г). Пунктирными прямыми обозначены наклоны  $d\varphi/d \lg C = 0$ ;  $\phi/4$  и  $\phi/2$ . 1 — экспериментальные точки для  $\mu = 0,1$ ; 2 — рассчитанные по уравнениям (3), (4) точки для  $\mu = 0,1$ ; 3 — экспериментальные точки для  $\mu = 0,01$ ; 4 — рассчитанные по уравнениям (3), (4) точки для  $\mu = 0,1$



где  $K_4'$ , константа образования тетрамера из димеров, определяется равенством

$$K_4' = K_4 K_3 / K_2. \quad (8)$$

Для расчетов окислительных потенциалов мы воспользовались ЭЦВМ «Минск-22». Это позволило в широких пределах варьировать параметры  $K_2$ ,  $K_4'$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  с любым заданным шагом. Наилучшая сходимость экспериментальной и вычисленных

Таблица 1  
Значения констант димеризации  $K_2$  и тетрамеризации  $K_4'$  диметилдиаминофеназина, определенных при разных рН

$\mu$	рН	$K_2$	$K_4'$
0,1	1,14	$5,6 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$
0,1	2,66	$6,01 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$
0,1	3,04	$5,0 \cdot 10^4$	$1,778 \cdot 10^4$
0,1	3,76	$2,0 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$
0,1		$\bar{K}_2 =$ $= (5 \pm 2) \cdot 10^4$ $(1 \pm 0,5) \cdot 10^4$	$\bar{K}_4' = (1,9 \pm 0,09) \cdot 10^4$ $(1 \pm 0,5) \cdot 10^3$

кривых для рН 1,14 достигнуто при  $K = 5 \cdot 10^4$  и  $K_4' = (1,8 \pm 0,9) \cdot 10^4$ . Константы ассоциации более высокого порядка чем 4 не влияют на величины вычисляемых потенциалов в исследованной зоне концентраций, что подтверждает наличие в растворах при  $C < 10$  мол/л только мономеров, димеров и тетрамеров окисленной формы. Обработка экспериментальных данных, полученных при рН 2,66; 3,04 и 3,76 показала, что в пределах точности определения димеризация и тетрамеризация диметилдиаминофеназина, который в данной области рН находится количественно в форме одновалентного катиона, не зависит от кислотности среды и заметно меняется с изменением ионной силы  $\mu$  (см. табл. 1).

Исследование концентрационных зависимостей  $\varphi - \lg C$  в щелочной среде показало почти полное отсутствие агрегации окисленной формы в виде основания, что позволяет сделать предположение о значительной роли протонов в образовании ассоциатов.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
16 II 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967, гл. 7, стр. 182.
- <sup>2</sup> G. Sheibe, Koll. Zs., 82, 1 (1938).
- <sup>3</sup> E. Rabinowich, L. F. Epstein, J. Am. Chem. Soc., 63, 69 (1941).
- <sup>4</sup> S. E. Sheppard, A. L. Geddes, J. Am. Chem. Soc., 66, 2003 (1944).
- <sup>5</sup> M. E. Lamm, D. M. Naville, J. Phys. Chem., 69, 3872 (1965).
- <sup>6</sup> T. Vickerstaff, D. R. Lemin, Nature, 157, 373 (1946).
- <sup>7</sup> H. Ecker, Koll. Zs., 92, 35 (1940).
- <sup>8</sup> E. Braswell, J. Phys. Chem. Soc., 72, 2477 (1968).
- <sup>9</sup> V. Zanker, Zs. Phys. Chem., 199, 225 (1952).
- <sup>10</sup> P. Bartels, Zs. Phys. Chem., N. F., 9, 95 (1956).
- <sup>11</sup> W. M. Clark, Oxidation-reduction Potentials of Organic Systems, Baltimore, 1960, ch. 6, p. 169.
- <sup>12</sup> Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, ЖФХ, 32, № 6, 1280 (1958).
- <sup>13</sup> Г. Мюллер, Г. Гнаук, Газы высокой чистоты, 1968, стр. 177.