

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 2 — 1964

Л. В. ЛЁВШИН, Д. М. АКБАРОВА

## ВЛИЯНИЕ НЕПОЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАЗВИТИЕ АССОЦИИ МОЛЕКУЛ РОДАМИНА 6Ж

Изучена ассоциация молекул красителя родамина 6Ж в бинарных смесях пропилового спирта с неполярными или малополярными растворителями (бензолом, толуолом, пара-, мета-, ортоксилолом, диоксаном и четыреххлористым углеродом). Показано, что каждый из этих неполярных компонентов в разной степени способствует образованию ассоциатов красителя. Установлено, что степень ассоциации таких растворов тем значительнее, чем в меньшей степени неполярный растворитель разрушает ассоциированные молекулы пропилового спирта.

### Введение

В работах [1, 2] было показано, что добавление электролитов (NaI, KBr, BaCl<sub>2</sub>) к водным растворам некоторых красителей вызывает понижение их растворимости, сильную деформацию спектров поглощения и развитие тушения люминесценции. Полная аналогия двух последних явлений с концентрационными эффектами в водных растворах красителей, вызванными их ассоциацией, позволила предположить, что электролиты оказывают «высаливающее» действие на молекулы растворенного вещества. В этом случае последние вытесняются из раствора благодаря сильной гидратации ионов электролита, которые связывают с собой часть молекул растворителя. Это равносильно возрастанию концентрации красителя и соответственному увеличению их степени ассоциации [3]. Позднее аналогичный процесс был количественно изучен для водных растворов родамина 6Ж с NaCl [4].

В последующих работах [5—8] было установлено, что для родамина 6Ж похожие эффекты наблюдаются в бинарных смесях полярных и неполярных или малополярных растворителей, в которых неполярный компонент составлял ~80—90% раствора (по объему) и сам очень слабо растворял исследуемый краситель. В работе [9] было изучено влияние полярных компонентов бинарного растворителя на развитие ассоциации молекул родамина 6Ж. При этом оказалось, что все полярные компоненты препятствуют образованию ассоциатов красителя.

Развивая предыдущие исследования в этой области, авторы настоящей работы продолжают изучение влияния неполярных или малополярных компонентов бинарного растворителя на ассоциацию молекул родамина 6Ж.

### Составление растворов и результаты измерений

В качестве полярного компонента использовался пропиловый спирт. Неполярными или малополярными компонентами служили бензол,  $\text{CCl}_4$ , пара-, мета-, ортоксилол, толуол и диоксан, которые хорошо смешиваются с пропиловым спиртом. Первые три растворителя лишены дипольного момента ( $\mu=0$ ), у остальных дипольный момент также невелик ( $\mu \sim 0,4$ ). В каждом из них, и в особенности в  $\text{CCl}_4$ , растворимость родамина 6Ж очень незначительна.

Вследствие того что обе составляющие смеси оказывают существенное и противоположное влияние на ассоциацию родамина 6Ж, сравнение этого процесса следует проводить в таких различных бинарных растворителях, где соотношение между числом молей полярного и неполярного компонентов сохраняется постоянным. Это заставляет учитывать размеры молекул обеих составляющих смеси. Поэтому сопоставление степеней ассоциации бинарных растворов с постоянным объемным составом компонентов не является правильным, так как в таких средах указанное условие не выполняется. Поэтому бинарные растворители можно составлять двумя способами. В первом из них во всей серии сравниваемых растворов сохраняется постоянным соотношение между числом молей полярной и неполярной составляющих. При этом несколько изменяются объемные соотношения между обоими компонентами в разных смесях. Поэтому при одинаковых объемных концентрациях число молей каждого компонента растворителя, приходящихся на один моль красителя, не остается постоянным.

Во втором методе вся серия сравниваемых смесей составляется так, чтобы число молей как полярного, так и неполярного растворителей, приходящихся на один моль красителя, всегда оставалось одним и тем же. Однако при таком методе разведения объем исследуемых растворов не сохраняется постоянным. Поэтому при переходе от одной смеси к другой среднее расстояние между молекулами красителя несколько изменяется. При значительном изменении объема этот эффект может оказать существенное влияние на величину степени ассоциации красителя. При этом, определяя показатели поглощения составленных таким образом смесей, необходимо вводить поправку в толщину слоя измеряемого раствора. Это вызвано тем, что при переходе от одной смеси к другой число поглощающих молекул красителя в единице объема не остается постоянным. Таким образом, каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки и требует введения поправок в получаемые результаты.

Изучение ассоциации молекул родамина 6Ж осуществлялось сравнением концентрационных изменений электронных спектров поглощения при переходе от одной бинарной смеси к другой. Так как объемы молекул выбранных малополярных растворителей отличались не очень значительно, составление бинарных смесей проводилось вторым способом. За исходный был выбран бинарный растворитель, состоящий из 10% пропилового спирта и 90%  $\text{CCl}_4$ , по отношению к которому рассчитывались все остальные смеси.

Полученные результаты приведены на рис. 1, где показаны концентрационные изменения спектров поглощения родамина 6Ж в смесях

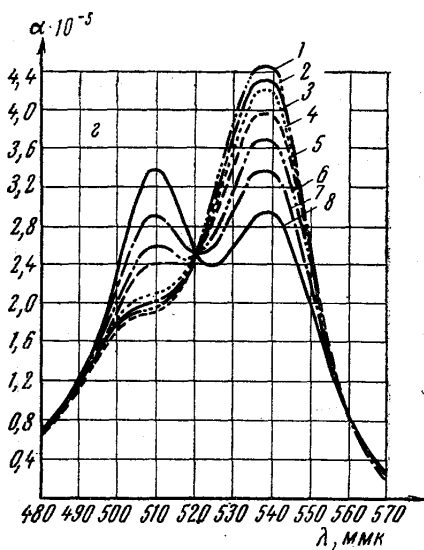
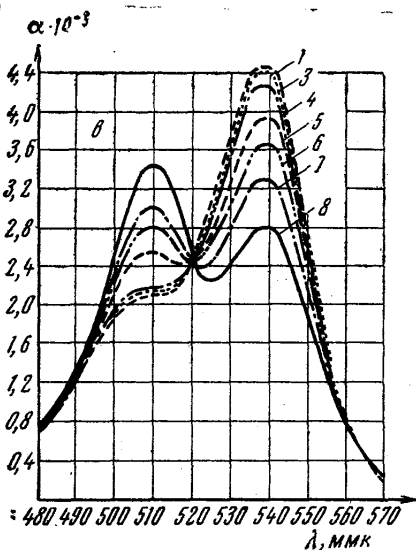
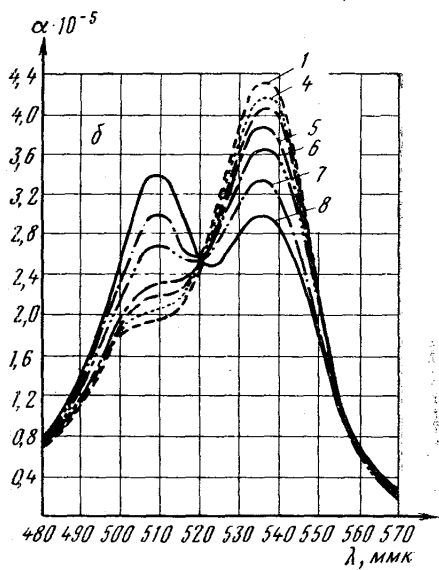
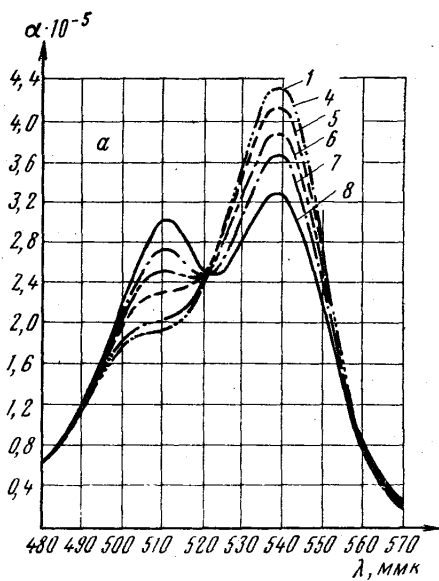
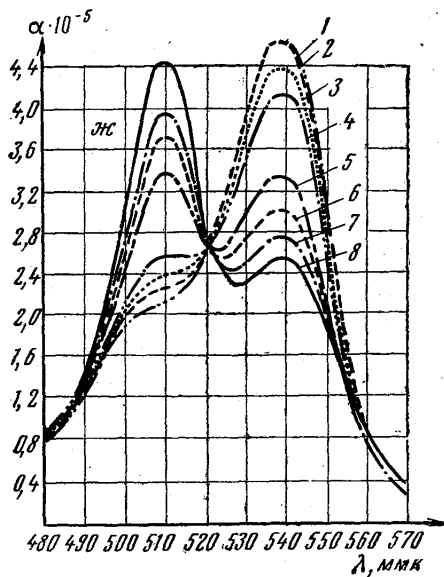
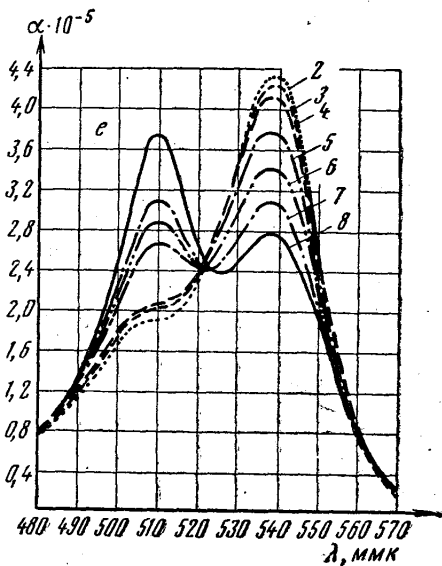
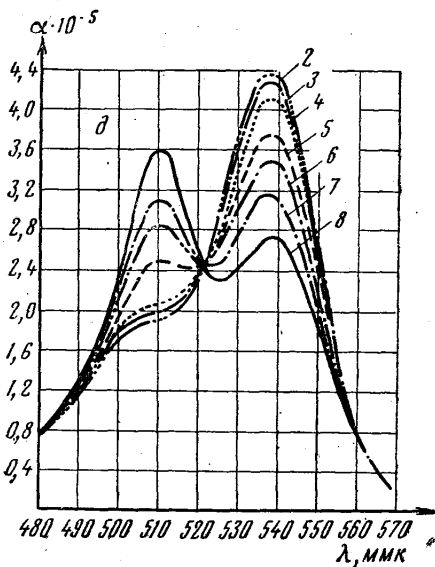


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения родамина 6Ж от концентрации в смесях пропилового спирта (0,014 моль) с неполярными растворителями (0,093 моль): а — 10,8% спирта + 89,2% бензола, б — 9,2% спирта + 90,8% толуола, в — 11% спирта + 89% диоксана, г — 8% спирта + 92% ортоксилла,



$d$ —8% спирта+92% метаксилола,  $e$ —8% спирта+92% параксилола,  $жс$ —10% спирта+90%  $CCl_4$ . 1— $9,3 \cdot 10^{-5}$ , 2— $1,9 \cdot 10^{-4}$ , 3— $4,7 \cdot 10^{-4}$ , 4— $9,3 \cdot 10^{-4}$ , 5— $4,7 \cdot 10^{-3}$ , 6— $9,3 \cdot 10^{-3}$ , 7— $1,9 \cdot 10^{-2}$ , 8— $4,7 \cdot 10^{-2}$  г/моль бинарного растворителя

пропилового спирта с бензолом (рис. 1, а), толуолом (рис. 1, б), диоксаном (рис. 1, в), ортоксилолом (рис. 1, г), метаксилолом (рис. 1, д), параксилолом (рис. 1, е) и с  $\text{CCl}_4$  (рис. 1, ж). Концентрация красителя вычислялась в  $\text{г/моль}$  бинарного растворителя.

На рис. 1 видно, что концентрационные деформации спектров поглощения родамина 6Ж в изученных средах значительно отличаются друг от друга. Они увеличиваются при переходе от смеси с бензолом к смесям с толуолом, диоксаном, орто-, мета-, параксилолом и  $\text{CCl}_4$ . Во всех случаях при возрастании концентрации раствора длинноволновый мономерный максимум ( $\lambda_m = 538 \text{ мкм}$ ) уменьшается, а коротковолновый максимум, принадлежащий ассоциированным молекулам ( $\lambda_a = 510 \text{ мкм}$ ), получает значительное развитие. Однако интенсивность этого процесса заметно возрастает в указанной выше последовательности.

Описанные закономерности могут быть охарактеризованы количественно путем вычисления степеней ассоциации различных смесей и сравнения их величин при одинаковых концентрациях красителя. Эти расчеты были проведены способом, описанным в работе [4]. Необходимые для этой цели величины показателей поглощения ассоциированных молекул  $\alpha_a$  были определены в длине волны, соответствующей мономерному максимуму родамина 6Ж

Рис. 2. Зависимость степени ассоциации родамина 6Ж от концентрации в смесях пропилового спирта с неполярными растворителями: 1—10,8% спирта+89,2% бензола, 2—9,2% спирта+90,8% толуола, 3—11% спирта+89% диоксана, 4—8% спирта+92% ортоксилола, 5—8% спирта+92% метаксилола, 6—8% спирта+92% параксилола, 7—10% спирта+90%  $\text{CCl}_4$

( $\lambda_m = 538 \text{ мкм}$ ). На рис. 2 приведены результаты этих расчетов; по оси ординат отложены степени ассоциации исследованных растворов  $(1-X)^*$ , а по оси абсцисс — их концентрации, пересчитанные в  $\text{г/мл}$ .

Из рис. 2 видно, что степень ассоциации исследованных растворов действительно быстро увеличивается при переходе от смеси с бензолом к смесям с толуолом, диоксаном, орто-, мета-, параксилолом и  $\text{CCl}_4$ .

### Влияние растворителя на спектры поглощения мономеров и ассоциатов родамина 6Ж

В опытах с бинарными смесями, в которых неполярный компонент ( $\text{CCl}_4$ ) постоянен, а полярная составляющая (спирты) переменна, форма полос поглощения мономеров и ассоциатов родамина 6Ж заметно изменяется при переходе от одного бинарного растворителя к другому [10]. Очень важно было установить влияние этого эффекта на спектры поглощения смесей, исследованных в настоящей работе, где полярный компонент сохранялся неизменным, а варьировалась их неполярная составляющая. Из рис. 1 видно, что в таких средах максимальный показатель поглощения мономеров  $\alpha_m$  (концентрации в  $\text{г/моль}$  бинар-

\* Здесь  $X$  — доля мономеров в растворе данной концентрации.

ного растворителя) меняется очень незначительно. Это особенно наглядно видно из таблицы, где приведены некоторые количественные данные, характеризующие исследованные растворы.

В таблице указаны значения  $\alpha_m$  для мономерных молекул родамина 6Ж ( $\lambda_m = 538$  мк,  $C = 1,9 \cdot 10^{-4}$  г/моль бинарного растворителя); приведены вычисленные значения показателя поглощения ассоциатов красителя  $\alpha_a$  в длине волны мономерного максимума ( $\lambda_m = 538$  мк); приведены степени ассоциации растворов  $(1-X)$  при их концентрации  $C = 3,6 \cdot 10^{-4}$  г/мл; указано отношение величин  $I_m/I_a$  (см. ниже); указаны объемы  $V$  (в см<sup>3</sup>) граммолекул неполярных компонентов бинарных растворителей.

№	Состав бинарной смеси	$\alpha_m \cdot 10^{-5}$	$\alpha_a \cdot 10^{-5}$	$\frac{1-X}{(C=3,6 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл})}$	$I_m/I_a$	$V$
1	10,8 % пропил. спирта + 89,2 % бензола . . . . .	4,36	1,80	0,34	0,71	89
2	9,2 % пропил. спирта + 90,8 % толуола . . . . .	4,30	1,84	0,51	0,66	107
3	8 % пропил. спирта + 92 % ортоксилола . . . . .	4,45	2,11	0,64	0,64	120,7
4	8 % пропил. спирта + 92 % метаксилола . . . . .	4,35	2,03	0,66	0,61	123
5	8 % пропил. спирта + 92 % параксилола . . . . .	4,30	2,00	0,67	0,58	123,4
6	10 % пропил. спирта + 90 % ССl <sub>4</sub> . . . . .	4,63	1,80	0,74	0,36	96
7	11 % пропил. спирта + 89 % диоксана . . . . .	4,45	1,94	0,57	0,00	85

Как видим, изменения  $\alpha_m$  в различных бинарных растворителях очень невелики и практически лежат в пределах ошибок опыта. Некоторые отклонения наблюдаются лишь в смеси с ССl<sub>4</sub>. Разброс значений  $\alpha_a$  более значителен. Однако точность определения этих величин невелика и составляет в различных смесях от 10 до 20%\*.

Таким образом, в смесях пропилового спирта с различными малополярными растворителями значения показателей поглощения у мономерных молекул родамина 6Ж очень близки между собой. Аналогичный вывод, по-видимому, можно сделать и по отношению к ассоциированным молекулам этого красителя. Следовательно, различные концентрационные деформации спектров поглощения, наблюдаемые в этих средах, в основном вызваны неодинаковым развитием в них ассоциации молекул родамина 6Ж.

### Влияние неполярного растворителя на ассоциацию спиртовых молекул и на образование ассоциатов родамина 6Ж

Обычно при изучении ассоциации красителей в растворах состояние молекул растворителя во внимание не принималось. Вместе с тем при работе с бинарными смесями этот вопрос является весьма существ-

\* Показатели поглощения  $\alpha_a$ , приведенные в таблице, являются средними значениями этих величин, получаемых при попарной комбинации всех измеренных для данной смеси спектров поглощения, соответствующих растворам различной концентрации [4].

венным. Действительно, ранее было показано, что наличие в бинарной смеси полярного компонента сильно препятствует образованию ассоциатов красителя [7—9]. Поэтому природа и физико-химическое состояние молекул полярной составляющей бинарного растворителя должны обязательно приниматься во внимание.

В наших опытах полярная составляющая (пропиловый спирт) была одинаковой во всех сравниваемых смесях. Известно, что спиртовые молекулы с помощью водородных связей обычно ассоциируют между собой. Однако при растворении спирта в неполярных растворителях эти связи могут частично или полностью разрушаться, и в растворе наряду с ассоциатами будут присутствовать его мономеры [11]. Вместе

с тем сила взаимодействия между мономерами спирта и молекулами красителя может быть иной, чем в том случае, когда спиртовые молекулы находятся в ассоциированном состоянии. Это может оказывать влияние на ассоциацию родамина 6Ж.

В работе были изучены инфракрасные полосы поглощения всех использованных бинарных растворителей прежнего состава. Измерения производились на двухлучевом инфракрасном спектрометре ИКС-2, в одном плече которого помещалась кювета из LiF толщиной в 31 м с исследуемой смесью, а во втором — идентичная кювета с соответствующим неполярным растворителем.

Известно, что ассоциированным молекулам спирта присуща широкая интенсивная полоса с частотой  $\sim 3350 \text{ см}^{-1}$ . При нали-

чии в растворе мономеров спирта в спектре появляется узкий характерный пик с частотой  $\sim 3640 \text{ см}^{-1}$  [11]. Учитывая это, измерения были проведены именно в этом спектральном интервале, содержащем полосы свободных и связанных валентных O—H колебаний молекул пропилового спирта.

На рис. 3 приведены некоторые результаты этих измерений. Из него видно, что узкая полоса свободных O—H колебаний, практически отсутствующая в спектре чистого спирта, отчетливо выражена во всех бинарных смесях (кроме диоксановой). Это указывает на то, что неполярные компоненты способствуют образованию мономеров спиртовых молекул. При этом процесс развивается по-разному в изученных бинарных смесях. Действительно, при переходе от смеси с бензолом к смесям с параксилолом и  $\text{CCl}_4$  интенсивность мономерной полосы  $I_M$  уменьшается, а интенсивность полосы ассоциированных молекул  $I_A$  возрастает. Это видно и из таблицы, где приведены численные значения отношения  $I_M/I_A$ . Таким образом, в этой последовательности уменьшается доля мономерных молекул пропилового спирта в бинарном растворителе. Характерно, что в том же порядке происходит увеличение степени ассоциации  $(1-X)$  родаминовых растворов (см. рис. 2 и таб-

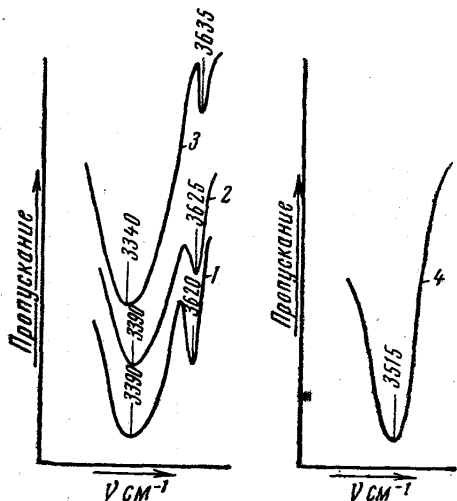


Рис. 3. Инфракрасные полосы поглощения смесей пропилового спирта с неполярными растворителями: 1 — 10,8% спирта + 89,2% бензола, 2 — 8% спирта + 92% параксиллола, 3 — 10% спирта + 90%  $\text{CCl}_4$ , 4 — 11% спирта + 89% диоксана

лицу). Следовательно, неполярный растворитель оказывает качественно одинаковое воздействие на ассоциацию как спиртовых молекул, так и молекул красителя, стимулируя развитие этого процесса или препятствуя ему.

### Влияние «высаливания» на ассоциацию молекул родамина 6Ж

При истолковании значительных различий в развитии процесса ассоциации родамина 6Ж в разных бинарных растворителях, помимо описанных выше явлений, необходимо учитывать «высаливающее» действие, которое оказывает неполярная составляющая смеси на молекулы красителя. Следует также иметь в виду, что интенсивность этого процесса может зависеть от природы неполярного растворителя.

Полученные результаты показали, что в большинстве изученных случаев степень ассоциации раствора заметно увеличивается при возрастании объема молекул неполярного компонента (см. табл.). Отклонения от этой зависимости наблюдаются лишь для смесей, содержащих  $\text{CCl}_4$  и диоксан. Таким образом, на основании имеющихся данных можно предположить, что увеличение объема молекул неполярной составляющей, плохо растворяющей краситель, усиливает ее «высаливающее» действие на молекулы родамина 6Ж, способствуя возрастанию степени ассоциации исследуемой смеси.

Вместе с тем из таблицы видно, что несмотря на малый объем молекул  $\text{CCl}_4$  и диоксана ассоциация родамина 6Ж в таких смесях развивается очень энергично и, по-видимому, объясняется специфическими свойствами этих молекул.

В заключение следует отметить особое положение, которое занимает бинарная смесь с диоксаном. В ее инфракрасном спектре (см. рис. 3) отсутствует максимум, принадлежащий мономерным спиртовым молекулам.

Следует отметить, что диоксан чрезвычайно склонен к образованию водородных связей. По-видимому, в таких смесях ассоциация молекул спирта между собой уступает место ассоциации между молекулами спирта и диоксана. Это предположение подтверждается изменением инфракрасной полосы поглощения спирта, соответствующей его связанным O—H колебаниям, которая заметно изменяет форму и несколько смещается в сторону больших частот (см. рис. 3). Кроме того, возможно, что диоксан образует водородные связи и с молекулами красителя. В пользу этого говорит относительно большая растворимость родамина 6Ж в диоксане, которая в 10—20 раз превышает его растворимость во всех остальных неполярных растворителях. Вместе с тем по своей структуре молекулы диоксана в принципе могут служить мостиком между двумя ассоциирующими молекулами родамина 6Ж. Однако экспериментально подтвердить их существование пока не удалось [8].

### Выводы

Проведенные опыты свидетельствуют о том, что различные неполярные составляющие бинарного растворителя оказывают существенное и неодинаковое воздействие на развитие ассоциации молекул красителя. Эти компоненты, способствуя возникновению мономерных спиртовых молекул, одновременно затрудняют ассоциацию родамина 6Ж; с другой стороны, путем развития «высаливающего» эффекта они стимулируют образование ассоциированных молекул красителя.



В заключение авторы приносят искреннюю благодарность Л. А. Игнатъевой за ценные советы по вопросам инфракрасной спектроскопии и Е. А. Бурсак за помощь в работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Банов А. В. «Журнал физической химии», 62, 435, 1930.
2. Банов А. В. «Журнал физической химии», 5, 46, 1934.
3. Терекин А. Н. Фотохимия красителей. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 261.
4. Лёвшин В. Л., Баранова Е. Г. «Оптика и спектроскопия», 6, 55, 1959.
5. Арван Х. Л., Зайцева Н. Е. «Оптика и спектроскопия», 10, 272, 1961.
6. Лёвшин Л. В., Лонская И. С. «Оптика и спектроскопия», 11, 278, 1961.
7. Игнатъева Л. А., Лёвшин Л. В., Осипова Т. Д., Полухин Ю. М. «Оптика и спектроскопия», 13, 396, 1962.
8. Лёвшин Л. В., Славнова Т. Д. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физики, астрономии, № 6, 24, 1962.
9. Бочаров В. Г., Лёвшин Л. В. «Изв. АН СССР», сер. физическая, 27, 590, 1963.
10. Бочаров В. Г., Лёвшин Л. В. Сб. трудов XV Совещания по спектроскопии (в печати), 1964.
11. Чулановский В. М. Сб. «Термодинамика и строение растворов». Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 251.

Поступила в редакцию  
29. 4 1963 г.

Кафедра  
оптики