

Л. В. ЛЕВШИН, А. З. КАРИМОВА

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АССОЦИИИ  
МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ РОДАМИНОВОГО РЯДА**

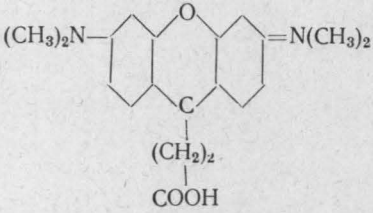
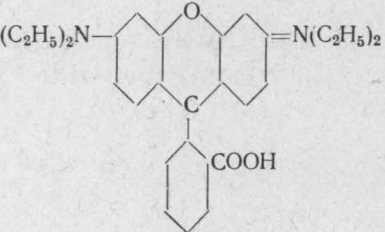
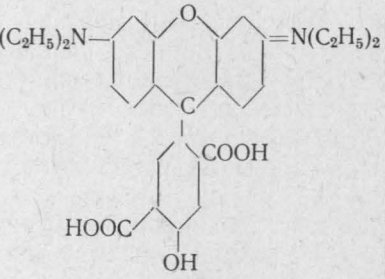
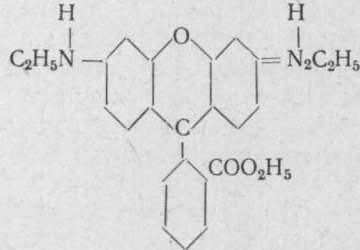
Из концентрационных и температурных изменений электронных спектров поглощения красителей родамина *S*, хромоксана *BL* и сульфородамина *B* определены их степени ассоциации в воде и величины энергии связи образующихся ассоциатов. Обсужден характер сил, обуславливающих развитие ассоциации у молекул родаминового ряда. Установлена природа концентрационного тушения люминесценции водных растворов этих красителей.

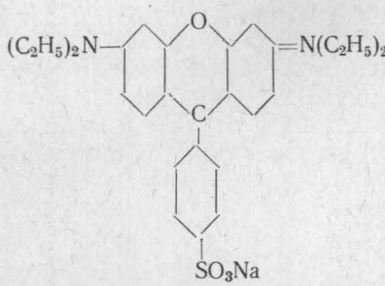
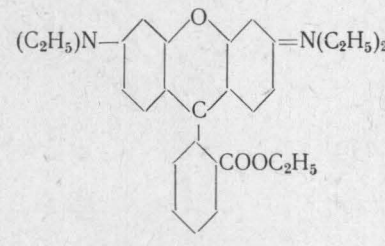
Известно, что молекулы некоторых родаминовых красителей (родаминов *S*, *6Ж* и *3В*) в водных растворах очень легко ассоциируют между собой. Однако у каждого из них этот процесс развивается по-разному [1—2]. Это указывает на то, что развитие ассоциации должно существенно зависеть от структуры исследуемых молекул. Настоящая работа посвящена выявлению этих зависимостей и установлению природы процессов межмолекулярного взаимодействия в растворах красителей родаминового ряда.

Объектами для исследования служили водные растворы мало изученных красителей — родамина *S*, хромоксана ярко-красного *BL* и сульфородамина *B*, свойства которых сопоставлялись со свойствами ранее изученных растворов родаминов *S*, *6Ж* и *3В*. С последними тремя красителями были произведены новые опыты, представляющие самостоятельный интерес.

В работе изучались концентрационные изменения электронных спектров поглощения выбранных красителей. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты этих измерений для водных растворов хромоксана. Аналогичные изменения спектров поглощения происходят у растворов родамина *S* и сульфородамина. Они позволяют по методу, изложенному в работе [1], вычислить степени ассоциации  $(1-X)^*$  молекул красителей в исследованных растворах. Результаты этих расчетов приведены на рис. 2, где одновременно представлены данные для ранее исследованных родаминов *S*, *6Ж* и *3В* [1—2]. Из рисунка видно, что ход ассоционных кривых во всех случаях примерно одинаков. Однако ассоциация у каждого красителя развивается с различной интенсивно-

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

| Название красителя | Структурная формула   | 1 - X.<br>(C=1·10 <sup>-3</sup> г/мл) | и (ккал/моль)                   |
|--------------------|---|---------------------------------------|---------------------------------|
| Родамин S          |    | 0,69                                  | 11,0 (C=10 <sup>-4</sup> г/мл)  |
| Родамин С [2]      |    | 0,63                                  | 9,9 (C=10 <sup>-4</sup> г/мл)   |
| Хромоксан ВL       |   | 0,63                                  | 10,0 (C=10 <sup>-4</sup> г/мл)  |
| Родамин 6Ж*        |  | 0,73                                  | 8,4 (C=5·10 <sup>-5</sup> г/мл) |

| Название красителя | Структурная формула   | $1 - X,$<br>( $C=1 \cdot 10^{-3}$<br>г/мл) | $u$ (ккал/моль)                 |
|--------------------|---|--|---------------------------------|
| Сульфородамин В    |  | 0,52                                       | 4,7 ( $C=2 \cdot 10^{-4}$ г/мл) |
| Родамин 3В [3]     |  | 0,50                                       | 4,6 ( $C=4 \cdot 10^{-4}$ г/мл) |

\* Примерно те же результаты ( $1 - X = 0,76$ ;  $u = 8,6$  ккал/моль при  $C = 4 \cdot 10^{-4}$  г/мл) были получены ранее для водных растворов родамина 6Ж в работе [3].

стью, что, по-видимому, связано с особенностями структуры их молекул.

Для установления природы ассоционного процесса существенно знать величины энергии связи исследуемых ассоциатов. Их значения могут быть определены из измерений спектров поглощения концентрированных растворов при постепенном увеличении температуры среды. В этих случаях осуществляется линейная зависимость между величинами  $\lg\left(\frac{X^2}{1-X} c \sqrt{T}\right)$  и  $1/T$ . Ее построение было осуществлено методом, описанным в работе [2].

На рис. 3 приведены соответствующие зависимости для красителей родамина S, хромоксана и сульфородамина. По величине тангенса угла наклона этих прямых к оси абсцисс можно определить энергию связи  $u$  ассоциатов этих красителей. Полученные величины приведены в таблице, где они сопоставлены с соответствующими значениями степеней ассоциации красителя при определенной концентрации раствора. В работах [2—3] было показано, что энергия связи ассоциатов красителей зависит от концентрации раствора. Поэтому в таблице указаны условия, при которых были получены приводимые значения этих величин.

Из таблицы видно, что, как правило, с увеличением энергии связи ассоциированных молекул растет и их степень ассоциации. Исключение составляет лишь родамин 6Ж. Вместе с тем полученные данные указывают на то, что ход ассоционного процесса зависит от структуры мо-

лекул родаминового ряда. Это можно легко понять, если использовать представление об образовании водородных связей между ассоциирующими молекулами красителя [2—5].

Из таблицы видно, что три первых красителя ассоциируют примерно с равной интенсивностью и имеют практически одинаковые величины энергии связи. Вместе с тем строение их молекул имеет очень много общего. Оба водорода их аминогрупп замещены метильными или этильными группами и не могут принимать участия в образовании водородных связей. Однако в водной среде все они имеют активные группы  $\text{COOH}$ , с помощью которых могут вступать в водородную связь друг с другом. При этом, по-видимому, во всех трех случаях связь получается

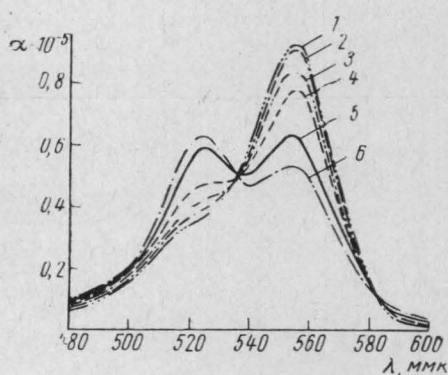


Рис. 1. Зависимость от концентрации спектров поглощения водных растворов хромоксана  $BL$ : 1— $4 \cdot 10^{-6}$ , 2— $1 \cdot 10^{-5}$ , 3— $4 \cdot 10^{-5}$ , 4— $1 \cdot 10^{-4}$ , 5— $4 \cdot 10^{-4}$ , 6— $1 \cdot 10^{-3}$  г/мл

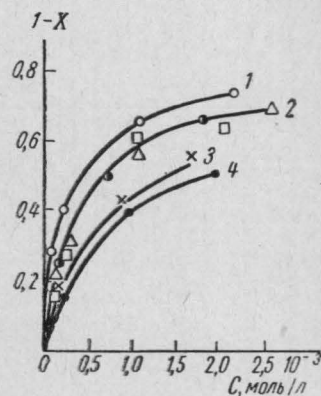


Рис. 2. Зависимость степени ассоциации родаминов от концентрации в воде: 1—родамин 6Ж, 2—родамин S ( $\Delta$ ), родамин C ( $\square$ ) и хромоксан  $BL$  ( $\circ$ ), 3—сульфородамин В, 4—родамин 3В

одного типа, так как величина  $u$  оказывается практически одинаковой. Ее значение довольно велико ( $\sim 10$  ккал/моль) и указывает на то, что в этих случаях между молекулами возникает двойная водородная связь.

Молекулы сульфородамина В и родамина 3В также ассоциируют примерно одинаково, имея практически равные энергии связи. Это вполне согласуется со структурными особенностями их молекул, которые имеют не только полностью замещенные аминогруппы, но и лишены активных групп  $\text{COOH}$ . Поэтому в случае возникновения водородных связей они могут ассоциировать между собой только при помощи молекул воды, играющих роль промежуточных мостиков между двумя ассоциирующими молекулами красителя.

Представление о том, что образование водородных связей является основной причиной возникновения ассоциатов родаминов, может получить и некоторые дополнительные подтверждения. В предшествующих работах было показано, что молекулы родамина 6Ж могут интенсивно ассоциировать в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей; в частности, в смесях малых количеств различных спиртов с  $\text{CCl}_4$  [4]. В этих средах образование ассоциатов родамина 6Ж может происходить за счет возникновения водородных связей непосредственно между молекулами красителя при помощи активных N-H-групп. Если в эти же среды поместить молекулы других родаминовых краси-





суммарное концентрационное тушение различен у разных красителей [8]. В частности, у родаминов С, 6Ж и 3В основную роль играют процессы неактивного поглощения [1, 8].

В настоящей работе была поставлена задача выяснить особенности концентрационного тушения люминесценции, характерные для всего класса родаминовых красителей. Для этого было изучено тушение у водных растворов родамина S, хромоксана BL и сульфородамина В. При этом была использована методика, описанная в работах [1, 8]. Первоначально изучался ход суммарного концентрационного тушения исследуемых растворов  $F=F(C)$ , путем измерения интенсивности их

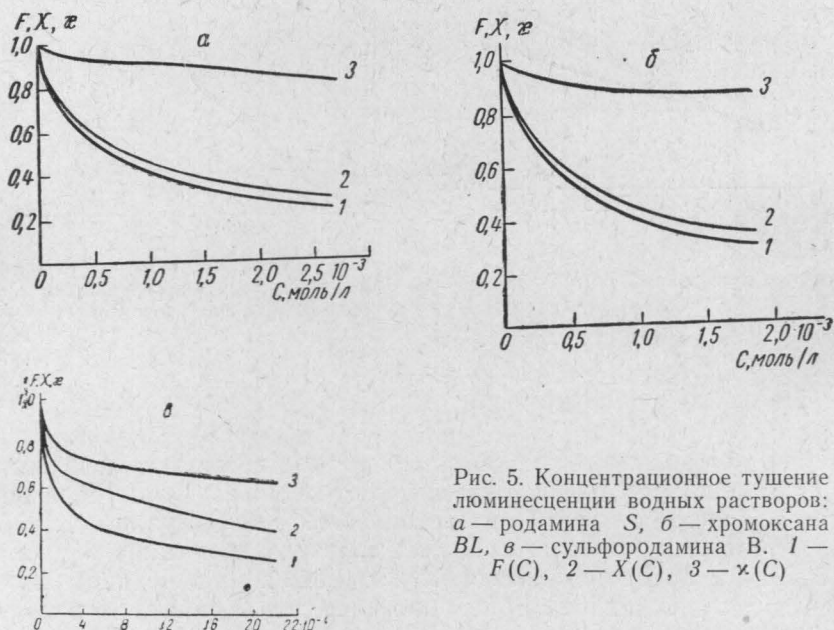


Рис. 5. Концентрационное тушение люминесценции водных растворов: а — родамина S, б — хромоксана BL, в — сульфородамина В. 1 —  $F(C)$ , 2 —  $X(C)$ , 3 —  $\kappa(C)$

свечения в тонких слоях. Затем из установленных ранее концентрационных изменений их спектров поглощения (рис. 1) вычислялось неактивное поглощение ассоциатов  $X=X(C)$ . Наконец, путем деления первой кривой на вторую определялась концентрационная зависимость миграционного тушения  $\kappa(C)=F(C)/X(C)$ . Результаты проведенных опытов представлены на рис. 5. Из него видно, что во всех трех случаях основная часть тушения вызывается неактивным поглощением (кривые 2), а миграционное тушение относительно невелико (кривые 3). Оно совсем незначительно в случае растворов родамина S и хромоксана BL (рис. 5, а и б) и несколько увеличивается в растворах сульфородамина В (рис. 5, в).

Слабое развитие миграционного тушения в растворах родаминов обусловлено тем, что спектры поглощения их ассоциатов сильно сдвинуты в сторону коротких длин волн, что уменьшает их перекрытие со спектрами люминесценции и ослабляет развитие миграции энергии. Перекрытие спектров обычно характеризуют средним по отношению к спектрам люминесценции коэффициентом поглощения  $\bar{\alpha}$ :

$$\bar{\alpha} = \int F(\nu) \alpha(\nu) d\nu / \int F(\nu) d\nu,$$

где  $\alpha(\nu)$  — спектр поглощения ассоциатов,  $F(\nu) = \frac{E(\nu)}{h\nu}$  — спектр люминесценции мономеров, выраженный в числе квантов [9].

Вычисления показали, что для родамина  $S$  и хромоксана  $BL$   $\bar{\alpha}$  имеет небольшие и близкие между собой значения ( $\bar{\alpha} \cong 0,15 \cdot 10^5$ ). В случае же сульфородамина  $B$  величина  $\bar{\alpha}$  заметно возрастает ( $\bar{\alpha} \cong 0,7 \cdot 10^5$ ), вследствие чего вероятность переноса энергии возбуждения также увеличивается.

Таким образом, определяющее значение неактивного поглощения ассоциатов в развитии концентрационного тушения люминесценции в исследованном диапазоне концентраций (до  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) установлено уже для шести родаминовых соединений, что позволяет считать это характерным свойством всех красителей родаминового ряда.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лёвшин В. Л., Баранова Е. Г., Деркачева Л. Д., Лёвшин Л. В. Сб. «Термодинамика и строение растворов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 275.
2. Лёвшин Л. В., Горшков В. К. «Оптика и спектроскопия», **10**, 759, 1961.
3. Баранова Е. Г., Лёвшин В. Л. «Оптика и спектроскопия», **10**, 362, 1961.
5. Игнатьева Л. А., Лёвшин Л. В., Осипова Т. Д., Полухин Ю. М. «Оптика и спектроскопия», **13**, 396, 1962.
6. Ramette R., Sandell J. Amer. Chem. Soc., **78**, 4872, 1956.
7. Gutzé A., Walerys H. Acta Phys. polon., **23**, 581, 1963.
8. Лёвшин Л. В., Бочаров В. Г. «Оптика и спектроскопия», **10**, 627, 1961.
9. Галанин М. Д., Лёвшин Л. В. ЖЭТФ, **21**, 121, 1952.

Поступила в редакцию  
20. I 1965 г.

Кафедра  
оптики