

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 1 — 1968

УДК 543.42

Ю. А. МИТЦЕЛЬ, Л. В. ЛЕВШИН, А. П. ГОЛОВИНА, Е. А. БОБРОВСКАЯ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ РОДАМИНА 6Ж В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

По изменениям электронных и колебательных спектров поглощения обнаружено существование различных форм молекул родамина 6Ж, экстрагируемых неполярными растворителями из его водных растворов. Изучены электронные спектры поглощения этих форм и условия их взаимных переходов.

Краситель родамин 6Ж широко используется для аналитических целей. Он часто применяется при экстракционно-фотометрических и флуоресцентных определениях различных элементов [1—2]. Однако при разработке этих методов мало уделяется внимания изучению различных окрашенных форм молекул родамина 6Ж в экстрактах. Вместе с тем в ряде работ было показано, что молекулы этого красителя обладают большой склонностью к образованию ассоциатов в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей [3—4]. Это позволяет предполагать, что подобные явления могут сопровождать и экстракционные процессы.

В настоящей работе изучаются оптические характеристики различных форм молекул родамина 6Ж, экстрагируемых неполярными растворителями из водной фазы. Решение этих вопросов имеет как теоретический, так и практический интерес. Выяснение природы различных форм молекул красителя позволит связать их структуру с абсорбционной и люминесцентной способностью родамина 6Ж и использовать полученные данные в аналитической практике.

Электронные спектры поглощения экстрактов в видимой области были сняты на спектрофотометре СФ-4А, инфракрасные полосы их поглощения в диапазоне $3100—3600\text{ см}^{-1}$ были получены на двухлучевом инфракрасном спектрометре ИКС-14. В последнем случае исследуемые растворы помещались в кюветы из LiF. Концентрация насыщенного водного раствора красителя перед экстракцией во всех случаях была одинакова и составляла $C=3 \cdot 10^{-3}\text{ г/мл}$. Использование столь концентрированных растворов необходимо для того, чтобы получить экстракты с достаточно большой оптической плотностью. Экстракция проводилась в делительных кварцевых воронках в течение 1 мин. Соотношение органической и водной фаз во всех случаях было 1:1.

При изучении электронных спектров экстрактов использовались оптические плотности (D), а не показатели поглощения исследуемых растворов (α). Это было вызвано тем, что коэффициенты экстракции для этих случаев неизвестны, а их определение представляет собой самостоятельную задачу, выходящую за рамки настоящей работы. В силу этих причин мы имели возможность наблюдать лишь за деформа-

циями полос поглощения исследуемых экстрактов, происходящих при изменении состояния молекул родамина 6Ж. При нормировании спектров поглощения их изменения проявляются особенно наглядно.

Для установления существования различных форм молекул родамина 6Ж нами были изучены электронные спектры поглощения его экстрактов в бензоле и четыреххлористом углероде. Экстракция проводилась из нейтральной, кислой и щелочной сред водной фазы. Результаты опытов приведены на рис. 1. Кривая 1 характеризует спектр поглощения бензольного экстракта, полученного из водного раствора родамина 6Ж (рН \sim 7). Она достаточно сложна и обладает четырьмя максимумами при $\lambda_1=535$ нм, $\lambda_2=510$ нм, $\lambda_3=480$ нм и $\lambda_4=460$ нм.

Наблюдаемый спектр поглощения существенно изменяется при изменении среды исходного водного раствора родамина 6Ж. Действительно, спектр поглощения бензольного экстракта, полученного экстракцией родамина 6Ж из слабокислой среды, имеет только два максимума с длинами волн $\lambda_1=535$ нм и $\lambda_2=510$ нм (кривая 2).

С другой стороны, при экстракции родамина 6Ж из щелочной среды водной фазы спектр поглощения экстракта существенно смещен в сторону коротких длин волн и имеет три максимума при $\lambda_2=510$ нм, $\lambda_3=480$ нм и $\lambda_4=460$ нм (кривая 3). Таким образом, все приведенные спектры имеют сложную форму и содержат несколько максимумов. Это позволяет предположить, что в каждом из этих случаев одновременно экстрагируется несколько форм молекул родамина 6Ж, а наблюдаемые спектры являются результатом наложения их полос поглощения.

Прежде всего следует отметить, что на кривых 1 и 2 наблюдается четко выраженный максимум с $\lambda_1=535$ нм. Вместе с тем из литературных данных известно, что именно этот максимум характерен для мономерной формы молекул родамина 6Ж (форма 1) [3—4]. Наличие же второго максимума с $\lambda_2=510$ нм указывает на присутствие в этих экстрактах нелюминесцирующих ассоциатов родамина 6Ж (форма 2), для которых этот максимум также является характерным [3—4]. Приведенные данные указывают на то, что в экстрактах родамина 6Ж, полученных из нейтральной и слабокислой сред, в значительном количестве содержатся ассоциированные молекулы этого красителя.

Спектр поглощения экстракта родамина 6Ж, полученного из щелочной среды (рис. 1, кривая 3), резко отличается от рассмотренных выше спектров, а также от спектров поглощения этого красителя, наблюдавшихся ранее при его растворении в различных растворителях. Это указывает на то, что в таком экстракте молекулы родамина 6Ж находятся качественно в ином состоянии (форма 3). Следует отметить, что в этом случае молекулы родамина так же, как и при переходе в форму 2, полностью утрачивают свою люминесцентную способность.

В последующих опытах изучались оптические свойства молекул родамина 6Ж, находящихся в форме 3, и выяснялись условия ее перехода в формы 2 и 1. Родамин 6Ж в форме 3 легко можно выделить из водного раствора хлорида родамина 6Ж прибавлением к нему раствора щелочи. Выделенный осадок, в отличие от хлорида родамина, хорошо рас-

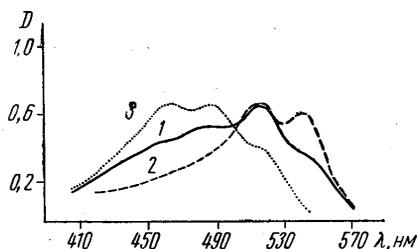


Рис. 1. Спектры поглощения бензольных экстрактов родамина 6Ж: 1 — рН \sim 7, 2 — 0,3 н · H_2SO_4 , 3 — 0,2 н · KOH ($C=3 \cdot 10^{-3}$ г/мл)

творяется в неполярных растворителях (бензол, четыреххлористый углерод и др.), образуя при этом нелюминесцирующие оранжево-красные растворы. Это свидетельствует о том, что форма 3 родамина 6Ж является неполярной. Спектры поглощения таких растворов тождественны со спектрами поглощения соответствующих экстрактов из щелочных растворов. Так, спектр поглощения бензольного раствора совпадает с кривой 3 рис. 1. Следует отметить, что при выделении родамина 6Ж в форме 3 происходит соосаждение некоторого количества молекул

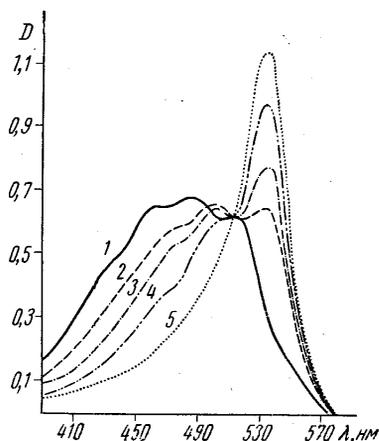


Рис. 2. Изменения спектра поглощения формы 3 родамина 6Ж в CCl_4 при добавлении различных количеств диметилформаида (CCl_4 : ДМФ): 1—1:0, 2—1:1, 3—1:1,1, 4—1:1,5, 5—1:10

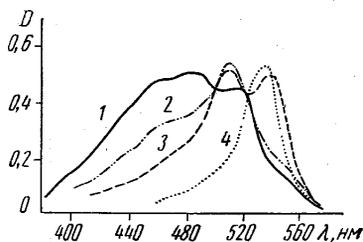


Рис. 3. Изменение спектра поглощения формы 3 родамина 6Ж в CCl_4 при добавлении различных полярных растворителей (CCl_4 : : полярн. раств. — 1:1): 1 — CCl_4 , 2 — CCl_4 +анизол, 3 — CCl_4 +бромформ, 4 — CCl_4 +*n*-пропиловый спирт

родамина 6Ж в виде формы 2 (рис. 2 и 3, кривые 1), где наблюдается максимум с $\lambda_2=510$ нм.

Было установлено, что в определенных условиях молекулы родамина 6Ж в форме 3, находящиеся в неполярных растворителях, могут быть переведены в формы 2 и 1. Такой переход может, например, осуществиться при добавлении постепенно возрастающих количеств какого-либо полярного растворителя к растворам родамина 6Ж в форме 3. На рис. 2 приведены изменения спектров поглощения растворов этого красителя в CCl_4 при добавлении к нему диметилформаида. Кривая 1 представляет собой спектр поглощения молекул родамина 6Ж в форме 3. Из нее, кроме того, видно, что в таком растворе присутствует также значительное количество молекул этого красителя в форме 2 ($\lambda_2=510$ нм). При добавлении постепенно возрастающих количеств диметилформаида (кривые 2—5) происходят резкие изменения рассматриваемого спектра. Максимумы, соответствующие форме 3 ($\lambda_3=480$ нм и $\lambda_4=460$ нм), постепенно исчезают, а вместо них появляется и растет длинноволновый максимум при $\lambda_1=535$ нм, характерный для формы 1. Одновременно с этим возникает и усиливается люминесценция исследуемых растворов. При значительных количествах добавляемого полярного растворителя (кривые 4—5) наблюдается также постепенное исчезновение максимума с $\lambda_2=510$ нм, характерного для формы 2 молекул родамина 6Ж.

Аналогичный эффект удается наблюдать и при добавлении к родмину 6Ж в форме 3 в неполярной среде органических растворителей, характеризующихся разной полярностью. Так, на рис. 3 приведены изменения спектров поглощения раствора родамина в форме 3 в CCl_4 при добавлении к нему одинаковых количеств анизола, бромформа и

n-пропилового спирта. Из него видно, что по мере роста полярности добавляемого растворителя деформации исходного спектра поглощения заметно увеличиваются. Это указывает на все возрастающее образование формы 1 родамина 6Ж.

Превращение молекул родамина 6Ж из формы 3 в форму 2 можно наблюдать и при кратковременном световом облучении растворов этого красителя в неполярных растворителях. Так, при облучении формы 3 родамина 6Ж в CCl_4 нефилтрованным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 происходит постепенное помутнение раствора и образование в нем хлопьевидного темно-красного осадка. Это позволяет предполагать, что облучение способствует развитию ассоциационного процесса. В работе [5] было показано, что о возникновении ассоциации молекул родамина 6Ж можно судить по появлению полосы связанных N—H-колебаний в его инфракрасном спектре поглощения. Учитывая это, нами были изучены изменения инфракрасных спектров поглощения формы 3 молекул родамина 6Ж в CCl_4 , происходящие при их облучении. Полученные результаты приведены на рис. 4а. Кривая 1 характеризует спектр поглощения этого раствора до облучения; кривая 2 — после его облучения в течение 3 мин. Из рисунка видно, что до облучения в спектре наблюдается лишь одна узкая полоса с $\nu_M = 3445 \text{ см}^{-1}$, которая характеризует свободные N—H-колебания молекул формы 3 [5]. После облучения в спектре появляется новая широкая полоса, значительно смещенная в сторону длинных волн ($\nu_D = 3160 \text{ см}^{-1}$). Из данных работы [5] следует, что она представляет собой полосу связанных N—H-колебаний и тем самым указывает на переход части молекул родамина 6Ж при облучении из формы 3 в его ассоциированную форму 2. Этот вывод подтверждается и изменениями электронных спектров поглощения этих растворов, где при облучении наблюдается заметное увеличение полосы поглощения с максимумом при $\lambda_2 = 510 \text{ нм}$.

Появление полосы связанных N—H-колебаний в ИК-спектре также наблюдается при добавлении полярных растворителей к растворам родамина 6Ж в форме 3. Действительно, введение бромформа в такой раствор родамина 6Ж в CCl_4 вызывает появление полосы поглощения связанных N—H-колебаний, интенсивность которой заметно возрастает с увеличением количества добавляемого бромформа (рис. 4б). Возникновение этой полосы в ИК-спектре, а также наблюдаемые при этом деформации электронного спектра поглощения (рис. 3, кривая 3) свидетельствуют о переходе молекул родамина 6Ж из формы 3 в форму 2. Следовательно, увеличение полярности среды вызывает превращение формы 3 родамина 6Ж в форму 2 и 1.

С другой стороны, как показали наши опыты, увеличение неполярности среды вызывает переход молекул родамина 6Ж из формы 1 в форму 2. В работах [3, 6] было показано, что ассоциация молекул родамина 6Ж (переход из формы 1 в форму 2) в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей резко увеличивается при возрастании содержания в них неполярного компонента. В настоящей работе эти опыты были продолжены; было изучено поведение молекул родамина 6Ж в бинарных смесях, содержащих предельно большие количества неполярного растворителя. Полученные результаты приведены на рис. 5. Кривая 1 характеризует спектр поглощения родамина 6Ж в *n*-пропиловом спирте ($C = 1 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл}$). Кривая 2 — его спектр поглощения при той же концентрации в смеси 0,2% *n*-пропилового спирта с 99,8% CCl_4 . Из рисунка видно, что спектр поглощения молекул родамина 6Ж, помещенных в такую по существу неполярную среду, претерпевает резкие изменения и превращается в спектр, характерный для

его ассоциатов. Эти данные указывают на то, что замена полярной среды на неполярную приводит к переходу молекул родамина 6Ж из формы 1 в форму 2.

Существенно отметить, что этот переход сопровождается практически полным исчезновением люминесценции исследуемого раствора, что подтверждает возникновение в нем нелюминесцирующих ассоциатов красителя. Следует особо подчеркнуть, что в этом случае интен-

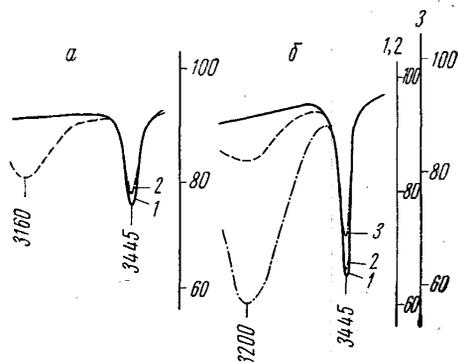


Рис. 4. Изменение ИК-спектра формы 3 родамина 6Ж в CCl_4 . а — при облучении: 1 — до облучения, 2 — после облучения, б — при добавлении различных количеств бромформа ($\text{CCl}_4 : \text{CHBr}_3$): 1 — 1:0, 2 — 1:0,03, 3 — 1:1

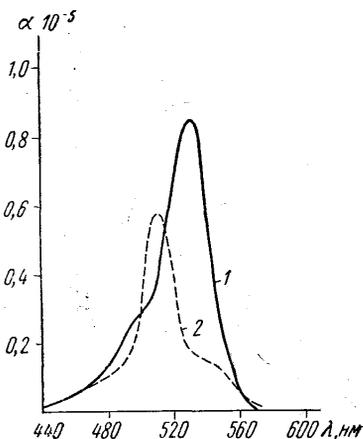


Рис. 5. Спектры поглощения родамина 6Ж ($C = 1 \cdot 10^{-6}$ г/мл): 1 — в *n*-пропиловом спирте, 2 — в 0,2% *n*-пропилового спирта в 99,8% CCl_4

сивное образование ассоциированных молекул происходит несмотря на ничтожно малую концентрацию красителя в растворе.

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные данные показывают, что молекулы красителя родамина 6Ж, в зависимости от свойств окружающей среды, могут существовать в трех различных окрашенных формах. Форма 1 представляет собой молекулы родамина 6Ж в мономерном состоянии. Она характеризуется наиболее длинноволновым поглощением, наличием люминесцентной способности и является полярной формой молекул этого красителя.

Для формы 3 характерно наиболее коротковолновое поглощение и отсутствие люминесцентной способности; она является неполярной формой молекул родамина 6Ж. Ее структура и причины отсутствия люминесценции будут обсуждены нами в отдельном сообщении.

Форма 2 представляет собой ассоциаты родамина 6Ж. Ее спектр поглощения занимает промежуточное положение между спектрами формы 1 и 3. Она также не обладает люминесцентной способностью и, по-видимому, несколько менее полярна по сравнению с формой 1. Все эти формы при изменении полярности среды могут переходить одна в другую. Действительно, при увеличении полярности растворителя форма 3 может переходить в форму 1. Это видно из рис. 2, где появление и рост длинноволнового максимума поглощения при $\lambda_1 = 535$ нм наблюдались при увеличении количества диметилформамида, добавляемого к раствору формы 3 в CCl_4 . Из рис. 2 также видно, что в присутствии небольшого количества полярного компонента в спектре поглощения

наблюдается максимум, характерный для формы 2 родамина 6Ж ($\lambda_2 = 510 \text{ нм}$). Это связано с тем, что в малополярных средах (как видно из рис. 5) молекулы красителя имеют тенденцию к образованию ассоциатов (форма 2).

По существу та же картина наблюдается и при добавлении к растворам формы 3 родамина 6Ж в CCl_4 одинаковых количеств растворителей, характеризующихся различной полярностью (рис. 3). Действительно, при добавлении к раствору малополярных растворителей (анизол, бромформ) в спектре появляются максимумы, характерные как для формы 1, так и для формы 2. При введении более полярного растворителя (*n*-пропилового спирта) в спектре остается лишь максимум с $\lambda_1 = 535 \text{ нм}$, свидетельствующий о том, что все молекулы родамина 6Ж из формы 3 и 2 перешли в форму 1.

В заключение необходимо отметить, что возможность существования родамина 6Ж в различных окрашенных формах в органических растворителях следует учитывать при использовании этого красителя как аналитического реагента. В особенности существенно обнаруженное нами свойство молекул родамина 6Ж даже при очень малых концентрациях образовывать под влиянием неполярного растворителя нелюминесцирующие ассоциаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блюм И. А., Павлова Н. Н. «Заводск. лабор.», **29**, 1407, 1963.
2. Божевольнов Е. А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М., «Химия», 1966.
3. Лёвшин Л. В. «Изв. АН СССР», сер. физич., **29**, 1295, 1965.
4. Лёвшин Л. В., Акбарова Д. М. «Журн. прикладн. спектроскопии», **2**, 69, 1965.
5. Лёвшин Л. В., Бобровская Е. А., Славнова Т. Д. «Журн. прикладн. спектроскопии», **5**, 648, 1966.
6. Игнатьева Л. А., Лёвшин Л. В., Осипова Т. Д., Полухин Ю. М. «Оптика и спектроскопия», **13**, 396, 1962.

Поступила в редакцию
10. 2 1967 г.

Кафедра
оптики