Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 6 — 1968

УДК 535.37

Л. В. ЛЕВШИН, Ю. А. МИТЦЕЛЬ, Н. НИЗАМОВ

ОСОБЕННОСТИ АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Изучены электронные спектры поглощения родаминовых красителей в неполярных растворителях. Показано, что их резкие различия связаны со структурными особенностями исследованных молекул. Спектры поглощения растворов родаминов сопоставлены со спектрами поглощения их пленок.

В работах [1, 2] была отмечена резкая зависимость хода ассоциационного процесса от структуры молекул красителей при их растворении в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей. Оказалось, что в этих средах ассоциируют лишь те красители (родамин 6Ж, метиловый фиолетовый и др.), молекулы которых имеют активные N—H группы, дающие возможность образовываться водородным связям между ними при возникновении ассоциатов. Ранее было установлено, что степень ассоциации красителя резко возрастает при увеличении содержания неполярного компонента в бинарном растворителе [3]. На основании этого можно было ожидать, что в неполярных растворителях интенсивность ассоциационного процесса будет максимальна. Однако солевые красители в неполярных средах практически не растворяются. Тем не менее в работе [4] удалось наблюдать ассоциацию молекул родамина 6Ж в практически неполярном растворителе (99,8% CCl_4 с 0,2% *н*-пропилового спирта). В этом случае наблюдалась полная ассоциация молекул красителя, несмотря на его ничтожную концентрацию в растворе ($C = 1 \cdot 10^{-6}$ *г/мл*).

В связи с этим представляло интерес изучить в таких условиях особенности ассоциации и других родственных родаминовых красителей, которые не образуют ассоциатов в обычных бинарных растворителях [1, 2]. Такое исследование было особенно существенно в связи с тем, что в работе [5] высказывалось предположение о том, что деформации электронных спектров поглощения красителей должны наблюдаться не только при образовании водородных связей между такими молекулами, но и при их близком расположении, вызванном другими причинами. Можно ожидать, что в неполярных средах молекулы любых солевых красителей, вне зависимости от их структуры, будут сближаться за счет диполь-дипольного и дисперсионного взаимодействия, так как обычное конкурирующее влияние сольватации катионов и анионов кра-

сителей полярными растворителями здесь отсутствует. В этом случае можно было ожидать изменения электронных спектров поглощения у молекул красителей любой структуры.

Для проверки этих представлений были изучены родаминовые красители (родамин 6Ж, родамин 3В, бутилродамин С и родамин С), структурные формулы катионов которых приведены на рис. 1. В качестве

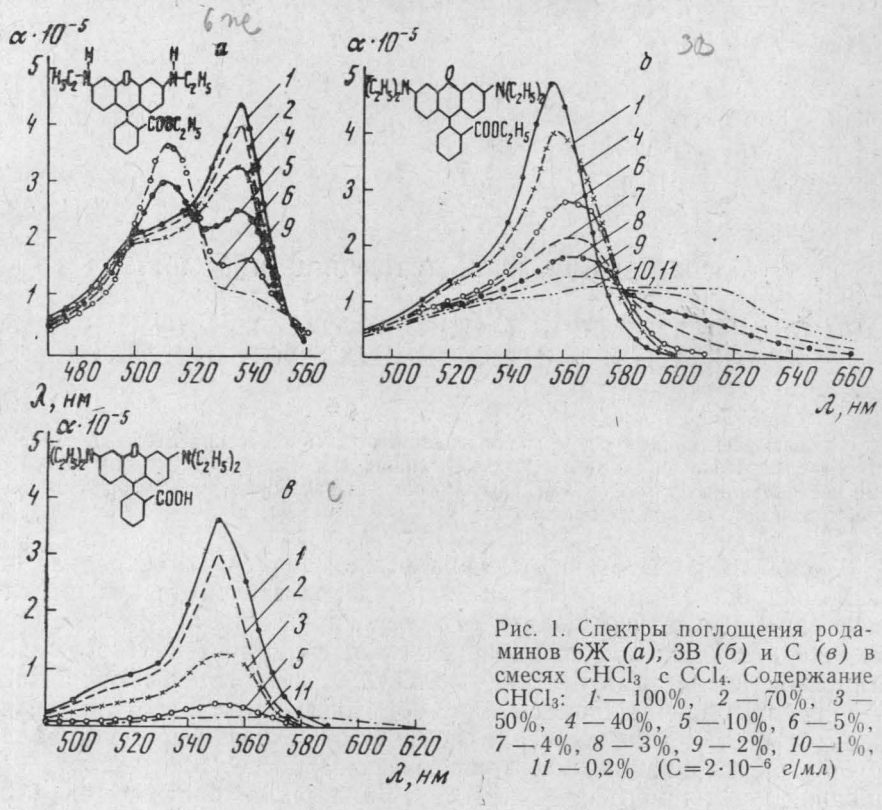

Рис. 1. Спектры поглощения родаминов 6Ж *(а)*, 3В *(б)* и С *(в)* в смесях $CHCl_3$ с CCl_4. Содержание $CHCl_3$: *1* — 100%, *2* — 70%, *3* — 50%, *4* — 40%, *5* — 10%, *6* — 5%, *7* — 4%, *8* — 3%, *9* — 2%, *10* — 1%, *11* — 0,2% ($C=2\cdot10^{-6}$ *г/мл*)

полярного компонента бинарного растворителя был использован хлороформ, а неполярного — CCl_4.

На рис. 1 приведены изменения электронных спектров поглощения разведенных растворов ($C=2\cdot10^{-6}$ *г/мл*) красителей родамина 6Ж (рис. 1, *а*), родамина 3В (рис. 1, *б*) и родамина С (рис. 1, *в*), происходящие при постепенном переходе от полярного к неполярному растворителю.

Из рис. 1, *а* видно, что при увеличении неполярности среды возникают резкие деформации спектров поглощения родамина 6Ж; в этом случае длинноволновый мономерный максимум быстро уменьшается и одновременно растет коротковолновый максимум, принадлежащий ассоциатам красителя. Важно отметить, что подобные же изменения электронных спектров родамина 6Ж происходят и при увеличении концентрации его растворов [1].

Иная картина наблюдается в случае растворов родамина 3В (рис. 1, *б*). Здесь, при переходе к неполярному растворителю, происходит сначала падение поглощательной способности раствора, а затем, при очень малом содержании полярного растворителя, резкое изменение формы электронного спектра, выражающееся в сильном уширении и в

развитии его длинноволновой части (кривые *7—11*). Аналогичные изменения спектров наблюдаются у бутилродамина С. У растворов родамина С (рис. 1, *в*) в тех же условиях происходит значительно более интенсивное падение интегрального поглощения, чем у растворов родамина 3В. Длинноволновое уширение его электронного спектра возникает лишь в практически неполярной среде (кривая *11*) и особенно при увеличении в ней концентрации красителя.

Описанные изменения электронных спектров поглощения родаминов сопровождаются интенсивным тушением люминесценции. В результате чего все растворы этих красителей в неполярных растворителях оказываются полностью потушенными. На рис. 2 приведены кривые, характеризующие ход тушения свечения исследованных растворов родаминов 6Ж, 3В и бутилродамина С. Измерения интенсивности свечения исследуемых растворов производились в их тонких слоях ($d=0{,}1$ *см*, $C=2\cdot10^{-6}$ *г/мл*). Свечение хлороформовых растворов красителей было принято за единицу.

Значительные изменения электронного спектра родамина 6Ж (рис. 1, *а*), происходящие при переходе от полярного к неполярному растворителю, вызваны образованием его ассоциированных молекул. На это указывает полная аналогия этих изменений концентрационным деформациям электронных спектров поглощения красителя, уменьшение поглощательной способности исследованных растворов и интенсивное тушение их люминесценции (рис. 2, кривая *1*). Возникновению ассоциатов в этом случае благоприятствуют структурные особенности молекул родамина 6Ж, обладающих двумя активными N—H группами, способными объединять их при помощи водородных связей [2].

Молекулы красителей родамина 3В и бутилродамина С, не обладая активными N—H группами, не могут образовывать ассоциатов непосредственно между собой [1, 2]. Их ассоциаты возникают лишь в водной среде [6], приводя к изменению электронных спектров поглощения подобных тем, которые наблюдаются у родамина 6Ж (рис. 1, *а*). В этом случае молекулы воды удерживают молекулы красителя в непосредственной близости друг от друга при помощи водородных связей [2]. В неполярных растворителях также можно достичь максимального сближения между молекулами этих красителей. Однако в этих условиях молекулы родамина 3В и бутилродамина С, по-видимому, располагаются иным образом и их взаимодействие будет другим, чем в водной среде. Это и приводит к иному характеру изменений их электронных спектров поглощения (рис. 1, *б*, кривые *7—11*).

Различие в ассоциации молекул родамина 6Ж, 3В и бутилродамина С проявляется и в неодинаковом ходе тушения люминесценции растворов этих красителей, происходящем при постепенном увеличении процентного содержания неполярного компонента в бинарном растворителе (рис. 2). Из рисунка видно, что в одинаковых условиях тушение люминесценции родаминов 3В и бутилродамина С идет значительно быстрее, чем у родамина 6Ж. Различие в ходе тушения согласуется и с поведением этих красителей в практически неполярных средах при их стоянии; через несколько часов после приготовления растворов родамин 3В и бутилродамин С коагулируют, в то время как раствор родамина 6Ж остается при этом без видимых изменений.

При рассмотрении спектральных изменений в растворах родамина С следует иметь в виду, что структура его молекул очень близка к структуре молекул родамина 3В, за исключением того, что карбоксильная группа последнего этерифицирована (см. структурные формулы на рис. 1, *б* и 1, *в*). Обращает на себя внимание резкое падение поглоща-

тельной способности молекул родамина С, не сопровождающееся, подобно тому как это имело место в случае растворов родамина 3В и бутилродамина С, длинноволновым смещением максимума его спектра поглощения (рис. 1, *в* кривые *1—5*). Такие изменения электронного спектра могут быть объяснены переходом основной части молекул родамина С в неполярных растворителях в его бесцветную лактонную форму.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что в неполярных растворителях молекулы всех родаминовых красителей находятся в непосредственной близости друг от друга, что сопровождается

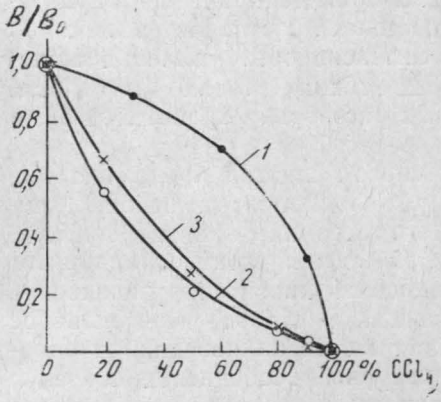

Рис. 2. Изменение относительного выхода свечения родаминов 6Ж (1), 3В (2) и бутилродамина С (3) в смесях $CHCl_3$ с CCl_4 ($C = 2 \cdot 10^{-6}$ *г/мл*)

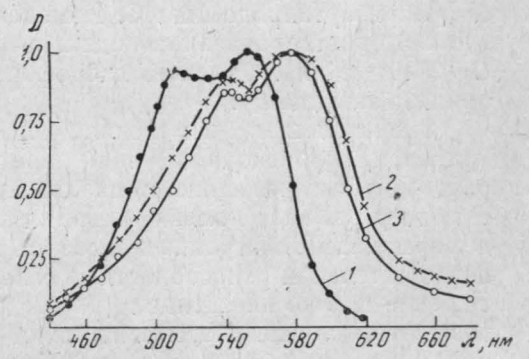

Рис. 3. Спектры поглощения пленок родаминов 6Ж (1), 3В (2) и С (3)

резким усилением взаимодействия между ними, приводящем к наблюдаемым изменениям электронных спектров поглощения и тушению их люминесценции.

Можно ожидать, что аналогичные изменения спектров поглощения будут наблюдаться и в пленках красителей, где влияние растворителя практически исключено, а их молекулы максимально сближены между собой. Для проверки этого были приготовлены пленки изученных родаминовых красителей, которые получались на стекле при испарении их хлороформовых растворов или путем втирания порошка красителя в стекло.

На рис. 3 приведены спектры поглощения пленок родаминов 6Ж, 3В и С[1]. Обращает на себя внимание, что спектры поглощения пленок родаминов 3В и С (кривые *2—3*) близки между собой. При этом коротковолновый максимум поглощения, приписываемый обычно ассоциированным молекулам, в обоих случаях выражен достаточно отчетливо, чего не наблюдается в органических растворителях и их комбинациях [1, 2]. Это указывает на то, что несмотря на отсутствие N—H групп у этих красителей и отсутствие тем самым возможности образовывать водородные связи непосредственно между собой, в пленках происходит сильное взаимодействие между молекулами этого типа. Следовательно, значительные деформации электронных спектров поглощения действительно могут наблюдаться не только при образовании водородных связей между мо-

[1] Спектры поглощения пленок всех красителей на рис. 3 и 4 нормированы.

лекулами красителей; для этого им достаточно находиться в непосредственной близости друг от друга [2, 5].

На рис. 3 (кривая *1*) приведен также спектр поглощения пленки родамина 6Ж. Из него видно, что форма спектра поглощения пленки и этого красителя также близка к спектрам пленок родаминов 3В и С.

Интересно отметить, что при получении на стекле слоя красителя натиранием последний очень легко получается в случае родамина 6Ж и с большим трудом у родаминов 3В и бутилродамина С. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что при взаимодействии красителя со стеклом активную роль играют его N—H группы, что позволяет предполагать, что молекулы родамина 6Ж располагаются под некоторым (возможно прямым) углом к поверхности стекла. А так как спектры поглощения пленок всех трех родаминов близки между собой, то это дает основание думать, что их молекулы располагаются в пленке аналогичным образом.

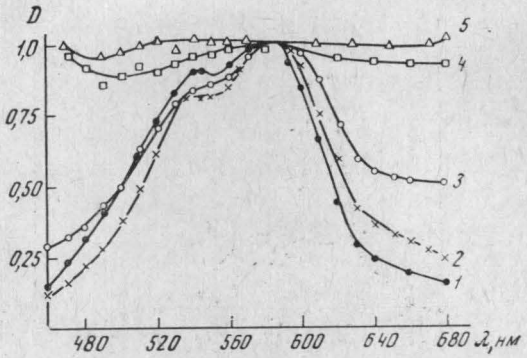

Рис. 4. Спектры поглощения пленок родамина 3В, полученных из смесей $CHCl_3$ с CCl_4 ($C=5\cdot10^{-4}$ *г/мл*). Содержание CCl_4: *1* — 0%, *2* — 50%, *3* — 80%, *4* — 90%; *5* — спектр порошка красителя

Следует также отметить, что спектр поглощения пленки и ее внешний вид существенно зависят от выбора растворителя, из которого она приготовлялась. Так, при постепенном переходе от полярных к неполярным растворителям пленка утрачивает свою зеркальную поверхность, становится матовой и, в конечном итоге, краситель осаждается на поверхности стекла в виде порошка. При этом существенно изменяются и ее спектры поглощения. В качестве примера на рис. 4 приведены спектры поглощения различных пленок родамина 3В. Из него видно, что при последовательном переходе от полярной к неполярной среде (из которой приготовлялась пленка) наблюдается заметное уширение спектра и рост его длинноволновой части; у порошка, получаемого на поверхности стекла из практически неполярного растворителя, спектр поглощения вырождается в почти прямую линию (кривая *4*). Аналогичная картина наблюдается и при напылении порошка красителя на стекле (кривая *5*). Подобные зависимости характерны и для пленок родаминов С и 6Ж.

Обращает на себя внимание полная аналогия описанных спектральных изменений с эффектами, происходящими в растворах родамина 3В при увеличении содержания неполярного компонента в бинарном растворителе (рис. 1, *б*). Это вызвано тем, что с уменьшением доли полярного растворителя происходит резкое сближение в нем молекул красителя и усиление их взаимодействия. Так как органический полярный растворитель распределяется более или менее равномерно в неполярной среде, то во всем растворе возникают участки с повышенной концентрацией молекул красителя, что и вызывает наблюдаемые изменения спектра поглощения. Такой раствор становится подобным коллоидному, коагуляция красителя в котором наступает через несколько часов.

Родаминовые красители удается ввести в неполярные растворители и другим путем, воспользовавшись приемом, описанным в работе [7].

Он состоит в том, что с помощью неполярного растворителя можно извлечь бесцветные формы молекул красителей, находящиеся в равновесии с окрашенными в их водных растворах. Будучи неполярными, бесцветные молекулы легко переходят в неполярный растворитель при экстракции. Последующее кратковременное световое облучение вызывает превращение бесцветных молекул в молекулы красителей.

На рис. 5 приведены спектры поглощения красителей родаминов 6Ж и 3В в этих экстрактах до и после облучения. Из рисунка видно, что после облучения исследуемые экстракты приобретают интенсивную

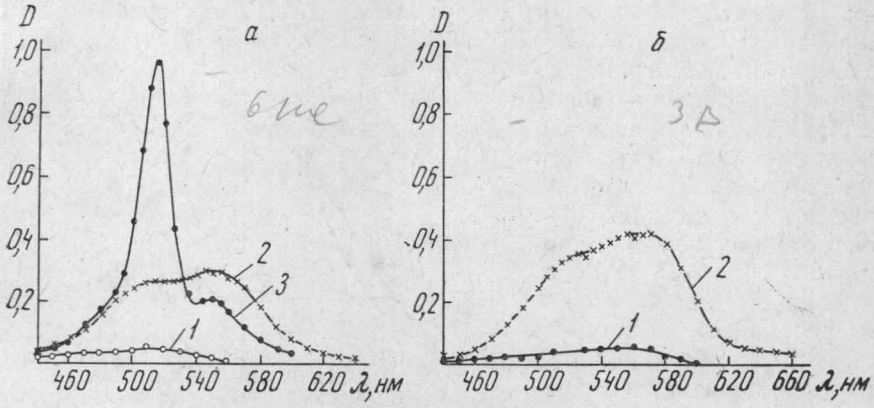

Рис. 5. Спектры поглощения бензольных экстрактов родаминов 6Ж (*а*) и 3В (*б*) из водной средыдо (*1*) и после (*2*) облучения; *3* — спектр поглощения родамина 6Ж в смеси 0,2% $CHCl_3$ с 99,8% CCl_4 ($C=2\cdot10^{-5}$ *г/мл*)

окраску, а двугорбая форма их спектров поглощения указывает на возникновение в них ассоциированных молекул. Слабое поглощение (кривые *1*) бензольных экстрактов в видимой области вызвано присутствием небольших количеств красителей, перешедших в экстракты вместе с их бесцветными формами. Существенно также отметить, что спектры поглощения экстрактов (кривые *2*) очень близки по форме к спектрам поглощения пленок соответствующих красителей (см. рис. 3). Это указывает на то, что и в пленке и в экстракте молекулы родаминовых красителей находятся примерно в одинаковом агрегатном состоянии.

При введении красителя, молекулы которого содержат активные N—H группы, в практически неполярные растворители (например в смесь 0,2% $CHCl_3$ с 99,8% CCl_4) в его спектре поглощения доминирует коротковолновый максимум (рис. 5, *а*, кривая *3*). В этом случае в исследуемый раствор может попасть только кристаллизационная вода. Однако ее количество здесь несравненно меньше, чем в экстрактах, и поэтому она оказывает чрезвычайно слабое влияние на развитие ассоциационного процесса.

При объяснении формы спектра поглощения пленок, полученных из полярных растворителей (рис. 3), следует учитывать конкурирующее взаимодействие молекул красителей с активной поверхностью стекла, препятствующей их сильной ассоциации.

Таким образом, проведенные нами опыты позволили выявить условия, при которых происходит образование ассоциированных молекул красителей вне зависимости от их структуры и установить происходящие при этом изменения их электронных спектров поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лёвшин Л. В., Лонская И. С. «Оптика и спектроскопия», **11**, 278, 1961.
2. Лёвшин Л. В., Митцель Ю. А., Славнова Т. Д. «Изв. АН СССР», сер. физич., **32**, 136, 1968.
3. Лёвшин Л. В., Акбарова Д. М. «Журн. прикладной спектроскопии», **2**, 69, 1965.
4. Митцель Ю. А., Лёвшин Л. В., Головина А. П., Бобровская Е. А. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 1, 74, 1968.
5. Лёвшин Л. В., Славнова Т. Д., Митцель Ю. А. «Журн. прикладной спектроскопии», **7**, 893, 1967.
6. Лёвшин В. Л., Баранова Е. Г. «Оптика и спектроскопия», **6**, 55, 1959.
7. Лёвшин Л. В., Митцель Ю. А., Славнова Т. Д. «Журн. прикладной спектроскопии» (в печати).

Поступила в редакцию
15.3 1968 г.

Кафедра
оптики