

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.411

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

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ БЕСЦВЕТНЫХ ФОРМ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Многие основные красители и прежде всего красители родаминового ряда широко используются в аналитической практике в качестве флуоресцентных реагентов при определении различных элементов. Однако в этих случаях обычно недостаточное внимание уделяется изучению состояния самих молекул используемых красителей. Вместе с тем известно, что они при определенных условиях могут находиться в растворах в виде различных окрашенных и бесцветных форм [1—5]. Так молекулы трифенилметановых красителей образуют в щелочных средах бесцветные карбинольные основания. С другой стороны, молекулы некоторых красителей, например, родамина С, могут существовать в растворах в виде бесцветных лактонов [6].

Обычно об образовании таких бесцветных форм и их свойствах судят по изменениям электронных спектров поглощения исследуемых растворов. Таким путем было установлено, что молекулы ряда родаминовых красителей могут образовывать различные бесцветные формы [7]. При этом, в отличие от бесцветных молекул нелюминесцирующих трифенилметановых красителей, они обладают интенсивной голубой люминесценцией. Однако в работе [7] эти процессы не были подробно исследованы. Кроме того, причины наличия или отсутствия люминесценции у бесцветных форм таких молекул в литературе практически не обсуждались. Вместе с тем более подробное изучение этих вопросов представляет значительный интерес для выяснения структуры таких бесцветных соединений и установления путей преобразования в них энергии возбуждения.

Обесцвечивание молекул красителей происходит при их восстановлении (гидрировании) и световом облучении [8]. В [9] наблюдалось обесцвечивание молекул красителя родамина С при его растворении в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей. Этот процесс заметно усиливался при увеличении доли неполярного растворителя в бинарной смеси и уменьшении концентрации красителя. Кроме того, родамины С, S и некоторые другие ксантеновые красители обесцвечиваются при их растворении в диметилформамиде.

В этой заметке выясняются причины, приводящие к обесцвечиванию молекул родаминовых красителей в органических растворителях, устанавливаются структуры образующихся бесцветных молекул и изучаются условия их переходов в другие формы молекул красителей. Объектом исследования были родамины С, ЗВ и 6Ж. Бесцветные формы молекул этих красителей выделялись следующим образом. Первоначально приготавливались их насыщенные водные растворы, из которых затем бесцветные формы экстрагировались бензолом. Экстракция проводилась в делительных воронках в течение 1—1,5 минут. Соотношение органической и водной фаз во всех случаях 1:1.

Вследствие того, что коэффициенты экстракции в этих случаях не известны, при изучении электронных спектров поглощения экстрактов использовались их оптические плотности (Д).

Электронные спектры поглощения экстрактов снимались на спектрофотометре СФ-4А. Спектры люминесценции изучались при помощи фотоэлектрической установки, состоящей из спектрографа ИСП-51, соединенного с фотоэлектрическим выходным коллиматором ПС-381. Установка была предварительно проградуирована по эталонным лампам накаливания с известной цветовой температурой. Возбуждение люминесценции осуществлялось линией ртутного спектра с $\lambda=313$ нм.

Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) бесцветных форм родаминов (кривые 1) приведены на рис. 1 (родамин С) и рис. 2 (родамин ЗВ). Из них видно, что

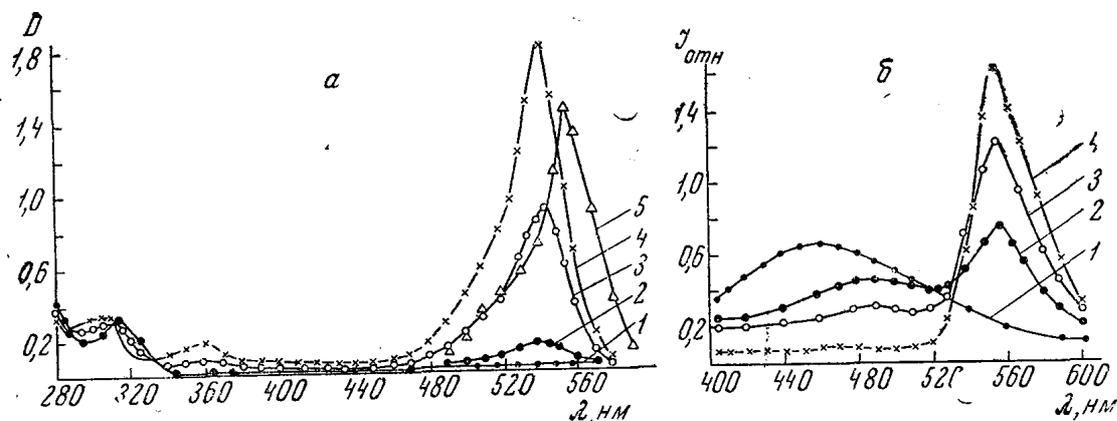


Рис. 1. Изменение спектра поглощения (а) и люминесценции (б) бесцветных форм родамина С при добавлении различных количеств *n*-пропилового спирта: а—1—0, 2—15, 3—40, 4—95% спирта; 5—спектр поглощения родамина С в смеси 6% *n*-пропилового спирта с 94% бензола; б—1—0, 2—1, 3—3, 4—6% спирта

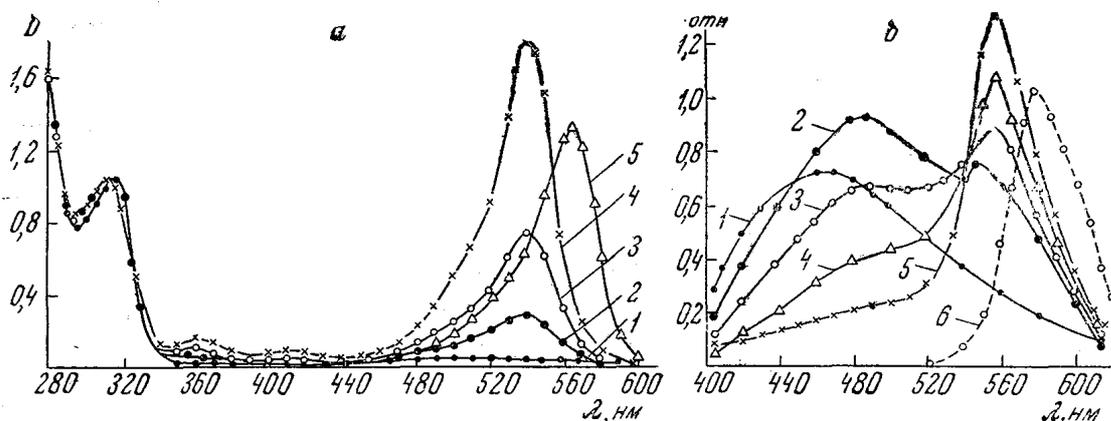


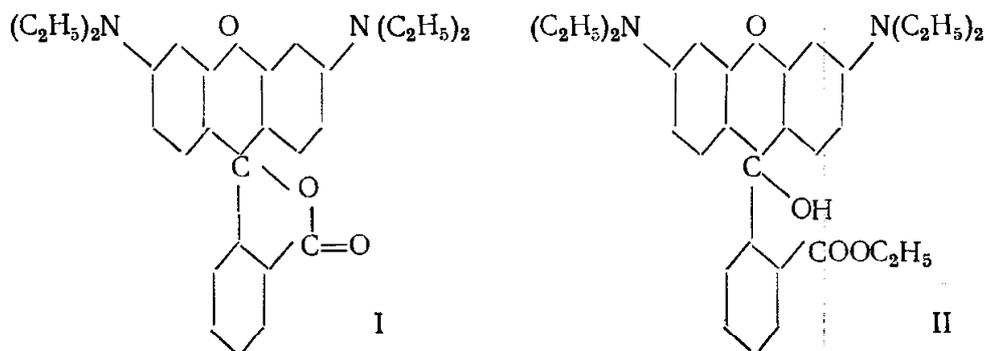
Рис. 2. Изменение спектра поглощения (а) и люминесценции (б) бесцветных форм родамина ЗВ при добавлении различных количеств *n*-пропилового спирта: а—1—0, 2—12,8; 3—24, 4—40% спирта; 5—спектр поглощения родамина ЗВ в смеси 6% *n*-пропилового спирта с 94% бензола; б—1—0, 2—0,4; 3—0,8; 4—1,6; 5—3,2% спирта; 6—спектр люминесценции родамина ЗВ в смеси 6% *n*-пропилового спирта с 94% бензола

в этом случае оба красителя обладают поглощением в области $\lambda=315$ нм и четко выраженной полосой люминесценции с максимумом при $\lambda \cong 465$ нм. Такие бесцветные формы легко переходят в окрашенные при добавлении к ним полярных растворителей, на что указывают происходящие при этом изменения спектров поглощения и люминесценции. Действительно, из рисунков 1, а и 2, а видно, что при добавлении к экстрактам постепенно увеличивающихся количеств *n*-пропилового спирта происходит резкое возрастание видимой полосы поглощения (кривые 2—4). Одновременно с этим (рис. 1, б и 2, б, кривые 2—5) наблюдается быстрое исчезновение коротковолновой полосы люминесценции, возникновение и резкое усиление длинноволнового свечения. В присутствии 6% *n*-пропилового спирта наблюдаемые спектры поглощения и люминесценции становятся близкими к спектрам этих красителей в бинарных растворителях такого же состава. Для сравнения на рисунках 1 и 2 также приведены спектры поглощения

(кривые 5) и люминесценции (кривая 6) этих же красителей (являющихся галогенидными солями) при их растворении в бинарной смеси 6% *n*-пропилового спирта с 94% бензола. Из сопоставления кривых 4 и 5 видно, что спектры поглощения красителей, полученных из их бесцветной формы, смещены в сторону коротких длин волн. Аналогичная картина наблюдается при сопоставлении соответствующих спектров люминесценции родамина 3В (рис. 2, б, кривые 5, 6).

Приведенные экспериментальные данные могут быть объяснены следующим образом.

При экстракции родамина С бензолом в экстракт, вероятнее всего, переходят молекулы этого красителя в виде лактона [6, 7] (I) и (II).



Однако в случае родаминов 3В и 6Ж в тех же условиях будут извлекаться бесцветные формы их молекул иного строения, так как образование лактонов заведомо исключено. Вместе с тем спектры поглощения и люминесценции молекул родамина 3В, полученных из бесцветной формы путем добавления *n*-пропилового спирта (рис. 2), совпадают с соответствующими спектрами его молекул, возникающих при добавлении того же спирта к экстрактам этого красителя, извлекаемого из сильно щелочной среды [5]. Это дает основание считать, что в таких условиях бесцветные молекулы родамина 3В будут извлекаться в виде карбинольных оснований. Карбинольные основания могут быть переведены в окрашенную форму красителя при добавлении к ним полярных растворителей. При этом происходит отрыв гидроксильной группы от центрального углеродного атома. В этом случае гидроксильная группа начинает играть роль аниона красителя вместо обычного хлор-иона, что и приводит к коротковолновому смещению спектров поглощения и люминесценции (рис. 1, а и 2, а, кривые 4 и 5; рис. 2, б, кривые 5 и 6).

Таким образом, образование лактонов и карбинолов, которое, как известно, сопровождается возникновением ковалентной связи кислорода карбоксильной или гидроксильной групп с центральным атомом углерода красителя, приводит к образованию бесцветных форм его молекул, обладающих люминесцентной способностью. Возможность их возникновения необходимо учитывать при разработке аналитических методов с использованием родаминовых красителей в качестве флуоресцентных реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коган И. М. Химия красителей. М., 1956.
2. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л., 1967.
3. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Л., 1956.
4. Митцель Ю. А., Лёвшин Л. В., Головина А. П., Бобровская Е. А. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., № 1, 74, 1968.
5. Лёвшин Л. В., Митцель Ю. А., Низамов Н. «Журнал прикладной спектроскопии» 11, 509, 1969.
6. Ramette R., Sandell E. J. Amer. Chem. Soc., 78, 4872, 1956.
7. Головина А. П., Митцель Ю. А., Лёвшин Л. В., Бобровская Е. А. «Вестн. Моск. ун-та», физ. астрон., № 4, 36, 1969.
8. Арван Х. Л., Глебовский Д. Н. «Журн. физ. химии», 35, 2822, 1961.
9. Лёвшин Л. В., Митцель Ю. А., Низамов Н. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., № 6, 65, 1968.

Поступила в редакцию
17.3 1969 г.

Кафедра оптики
и кафедра аналитической химии