

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3 — 1971

УДК 535.330

Л. В. ЛЕВШИН, Н. НИЗАМОВ

## ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ АССОЦИАТЫ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИХ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ

Изучены электронные спектры поглощения, люминесценции и ИК-спектры родаминовых красителей (родаминов Ж, 6Ж, 3В, С и бутилродамина С) в малополярных бинарных растворителях. Показано, что в таких условиях при комнатной температуре образуются люминесцирующие ассоциаты исследованных веществ, обладающие длинноволновым свечением.

В концентрированных растворах красителей часто наблюдается возникновение их ассоциированных молекул. В большинстве случаев эти ассоциаты не обладают люминесцентной способностью. Однако в предшествующих работах [1—3] было показано, что в растворах красителей родаминового ряда при благоприятных условиях их ассоциаты начинают люминесцировать. Причем было установлено, что в зависимости от создаваемых условий полоса свечения ассоциированных молекул находится либо с коротковолновой, либо с длинноволновой стороны по отношению к спектрам люминесценции их мономерных молекул.

В настоящей работе изучалась природа этого нового явления. Для исследования были выбраны красители родаминового ряда (родамины Ж, 6Ж, 3В, С и бутилродамин С), которые растворялись в бинарных смесях полярных и неполярных растворителей. Изменяя состав бинарного растворителя (при постоянной концентрации раствора) и увеличивая концентрацию раствора (при постоянном составе бинарного растворителя), мы создавали благоприятные условия для развития ассоциации молекул исследуемых красителей. В качестве полярного компонента бинарного растворителя был использован хлороформ, а неполярного — четыреххлористый углерод. Выбор такого бинарного растворителя был обусловлен тем, что его полярный компонент наименьшим образом препятствует образованию ассоциатов выбранных красителей [4].

Прежде всего были изучены концентрационные зависимости спектров поглощения и люминесценции родамина Ж в смеси 14%  $\text{CHCl}_3$  с 86%  $\text{CCl}_4$ , молекулы которого имеют одну активную N—H-группу. Полученные результаты приведены на рис. 1. На рис. 1, а показаны изменения электронного спектра поглощения этого красителя при увеличении его концентрации. Кривая 1 характеризует спектр поглощения сильно разведенного раствора ( $C=3 \cdot 10^{-6}$  г/мл). Из рисунка видно, что, не-

смотря на незначительную концентрацию красителя, в его спектре кроме мономерной полосы ( $\lambda_{\text{макс}}=535 \text{ нм}$ ) наблюдается столь же четко выраженная коротковолновая полоса поглощения ( $\lambda_{\text{макс}}=510 \text{ нм}$ ), которая всегда приписывается ассоциированным молекулам красителей [4].

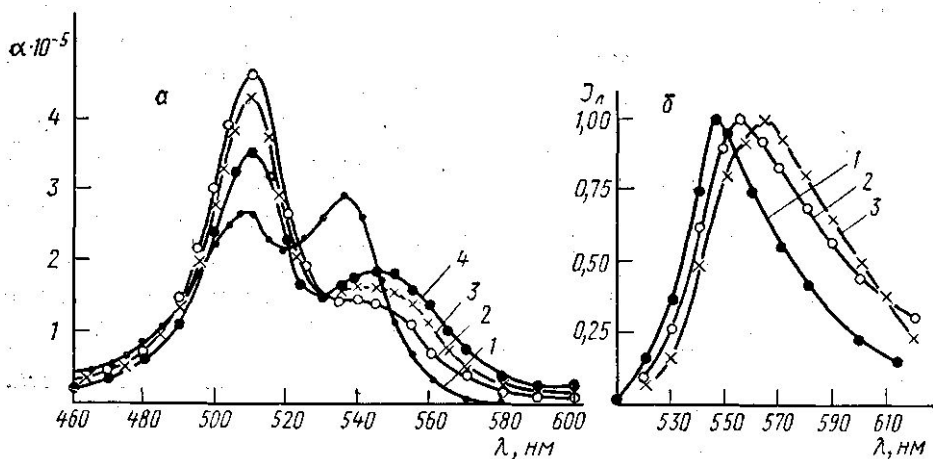


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения (а) и люминесценции (б) родамина Ж в смеси 14%  $\text{CHCl}_3$  с 86%  $\text{CHCl}_4$  от концентрации. а: 1— $3 \cdot 10^{-6}$ , 2— $1,5 \cdot 10^{-4}$ , 3— $3,8 \cdot 10^{-4}$ , 4— $7,5 \cdot 10^{-4}$  г/мл; б: 1 — хлороформовый раствор ( $C=5 \cdot 10^{-5}$  г/мл); 2— $10^{-4}$ , 3— $7 \cdot 10^{-4}$  г/мл (в бинарном растворителе)

Наличие большого количества ассоциированных молекул в столь разведенных растворах не вызывает удивления, так как в работе [5] было показано, что в малополярных бинарных растворителях ассоциация молекул родаминовых красителей получает интенсивное развитие начиная уже с самых малых концентраций раствора.

Из рис. 1, а видно, что при увеличении концентрации раствора происходит быстрое уменьшение длинноволнового и резкое возрастание коротковолнового максимумов (кривая 2) <sup>1</sup>.

При дальнейшем увеличении концентрации, начиная с  $C=3,8 \cdot 10^{-4}$  г/мл (кривая 3) наблюдается обратное уменьшение коротковолнового максимума поглощения ( $\lambda_{\text{макс}}=510 \text{ нм}$ ). Одновременно с этим происходит уширение и рост длинноволновой части спектра и образование нового длинноволнового максимума с  $\lambda_{\text{макс}}=545 \text{ нм}$ . Этот процесс продолжает развиваться при дальнейшем увеличении концентрации раствора (кривая 4). При этом наблюдаемые спектры поглощения уже не проходят через изобестическую точку.

Одновременно с описываемыми деформациями электронных спектров поглощения родамина Ж наблюдаются и изменения спектров люминесценции его растворов. Из рис. 1, б видно, что спектр люминесценции разведенного раствора этого красителя в бинарном растворителе (кривая 2) несколько смещен в сторону длинных волн по отношению к спектру люминесценции его раствора в  $\text{CHCl}_3$  (кривая 1). Дальнейшее увеличение концентрации красителя в бинарном растворителе

<sup>1</sup> При постепенном увеличении концентрации до  $C=1,5 \cdot 10^{-4}$  г/мл все кривые спектров поглощения пересекаются в изобестической точке  $\lambda \approx 520 \text{ нм}$ , что указывает на бинарность исследуемых растворов в выбранном диапазоне концентраций. Для того чтобы не загромождать рисунок, промежуточные изменения спектров поглощения на нем не приведены.

приводит к значительному возрастанию этого длинноволнового смещения и уширению спектра люминесценции (кривая 3)<sup>1</sup>.

Приведенные данные указывают на то, что молекулы красителя родамина Ж начинают ассоциировать в выбранной бинарной смеси хлороформа с  $\text{CCl}_4$  уже при самых низких концентрациях раствора. Возрастание концентрации приводит к бурному развитию этого процесса. Это подтверждается также и одновременными изменениями, происходящими в ИК-спектрах этого красителя, где наряду с полосой свободных N—H-колебаний ( $\nu_M = 3445 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается интенсивная размытая полоса связанных N—H-колебаний ( $\nu_A = 3220 \text{ см}^{-1}$ ), интенсивность которой быстро увеличивается при возрастании концентрации раствора.

Аналогичные изменения спектров поглощения, люминесценции и ИК-спектров наблюдаются и у молекул родамина 6Ж [6].

Исчезновение изобестической точки, падение обоих максимумов и развитие длинноволновой части спектра поглощения, а также изменение спектров люминесценции, происходящие в концентрированных растворах красителя родамина Ж, указывает на то, что в рассматриваемом случае происходит изменение обычного хода ассоциационного процесса. Описанные спектральные изменения могут быть объяснены либо возникновением в исследуемом растворе ассоциатов нового типа, например образованием не димеров, а более сложных ассоциатов родамина Ж, либо связаны с определенной ориентацией димеров этого красителя друг относительно друга. Действительно, можно предположить, что после достижения определенной и достаточно высокой концентрации, при которой значительная часть молекул красителя оказывается димеризованной, в растворе развивается взаимодействие этих ассоциатов между собой, в результате которого они располагаются определенным образом друг относительно друга. Возникновение таких упорядоченных ассоциатов и может приводить к длинноволновому смещению максимума спектра люминесценции и развитию новой длинноволновой полосы в спектре поглощения.

Образование люминесцирующих ассоциатов в концентрированных растворах родамина 3В (в структуре молекул которого отсутствуют активные N—H-группы) нами было подробно описано в работе [1].

Таким образом, мы рассмотрели условия возникновения люминесцирующих ассоциатов родаминовых красителей в концентрированных растворах. Вместе с тем следует отметить, что на процесс образования люминесцирующих ассоциатов огромное влияние оказывает среда, окружающая молекулы исследуемого вещества. Ниже будет показано, что путем изменения ее свойств можно заставить молекулы родаминовых красителей образовывать люминесцирующие ассоциаты не только в концентрированных, но даже и в разведенных растворах.

В работах [4—7] было установлено, что степень ассоциации красителя резко возрастает при увеличении содержания неполярного компонента бинарного растворителя. На основании этого можно считать, что в неполярных средах интенсивность ассоциационного процесса будет максимальной и одновременно будет увеличиваться вероятность возникновения люминесцирующих ассоциатов.

Для проверки этих представлений было изучено поведение родаминовых красителей (родаминов Ж, 6Ж, 3В, С и бутилродамина С) в практически неполярных растворителях. Так как выбранные красители непосредственно не растворяются в неполярных средах, нами первоначально

<sup>1</sup> Приведенные спектры люминесценции концентрированных растворов были получены для их тонких слоев, где явление реабсорбции еще не получает заметного развития.

готовились их насыщенные растворы ( $C=5 \cdot 10^{-3}$  г/мл) в малополярном растворителе хлороформе, а затем к ним добавлялся неполярный растворитель  $CCl_4$  в таком количестве, которое обеспечивало бы для исследуемых молекул практически неполярную окружающую среду.

Изменения электронных спектров поглощения и люминесценции, а также ИК-спектров молекул родаминов Ж и 6Ж, происходящие при постепенном переходе от полярного к неполярному растворителю, аналогичны изменениям, которые обычно наблюдаются при увеличении концентрации их растворов в малополярном бинарном растворителе.

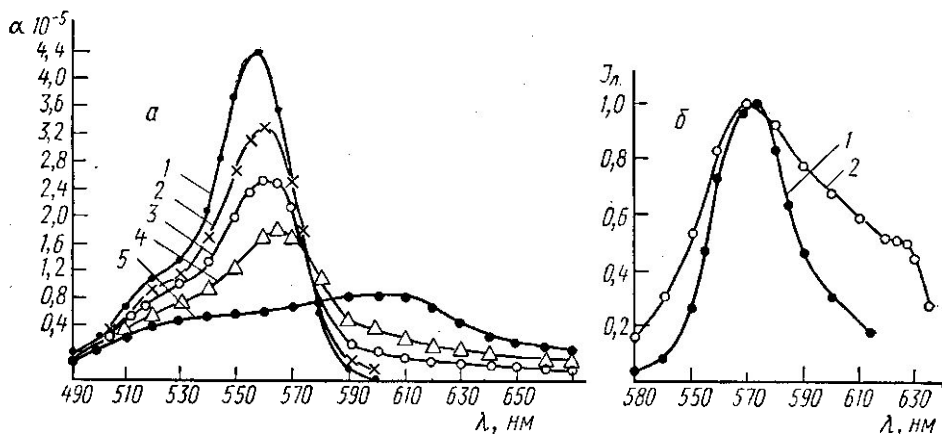


Рис. 2. Зависимость спектров поглощения (а) и люминесценции (б) родамина 3В ( $C=5 \cdot 10^{-5}$  г/мл) в смесях  $CHCl_3$  с  $CCl_4$ , от содержания  $CCl_4$ . а: 1—100, 2—40, 3—10, 4—4, 5—1%  $CCl_4$ ; б: 1—100, 2—2%  $CCl_4$

Рассмотрим изменения спектров поглощения и люминесценции молекул родаминов 3В, С и бутилродамина С, происходящие при постепенном переходе от полярного растворителя к неполярному. Концентрация красителя оставалась постоянной  $C=5 \cdot 10^{-5}$  г/мл. Полученные результаты для молекул родамина 3В приведены на рис. 2. Здесь наблюдается совершенно иная картина, чем в случаях с родамином Ж. Действительно, у родамина 3В при переходе от полярного растворителя к неполярному сначала происходит падение поглощательной способности исследуемых растворов, а затем при малом содержании полярного растворителя резкое изменение формы электронного спектра поглощения, выражающееся в сильном уширении спектра и в развитии у него новой полосы поглощения в длинноволновой области (рис. 2, а, кривые 4—5).

Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. Молекулы красителя родамина 3В, не обладая активными N—H-группами, не могут образовать ассоциатов непосредственно между собой при помощи водородных связей. В обычных условиях их ассоциаты возникают лишь в водной среде, приводя к изменению электронных спектров поглощения, подобных тем, которые наблюдаются у родамина Ж. В этом случае молекулы воды удерживают молекулы красителя в непосредственной близости друг от друга при помощи водородных связей. В неполярных растворителях также можно достичь максимального сближения между молекулами этих красителей. Однако в этих условиях молекулы родамина 3В образуют ассоциаты иного типа, чем в водной среде [6].

Интересно знать, как изменения, происходящие в структуре ассоциатов, влияют на их излучательную способность. Исходя из этого нами были исследованы изменения спектров люминесценции родамина 3В, происходящие при постепенном переходе от полярного растворителя к неполярному. Полученные результаты приведены на рис. 2, б. Из приведенного рисунка видно, что с уменьшением полярности растворителя происходит очень значительное уширение спектра люминесценции и образования в нем новой длинноволновой полосы с максимумом  $\lambda_{\text{макс}} \cong 625 \text{ нм}$ . Это указывает на то, что по мере уменьшения полярности растворителя в наблюдаемое излучение все больший вклад вносят возникающие в таких условиях люминесцирующие ассоциаты родамина 3В. Следует отметить, что аналогичное изменение спектров поглощения и люминесценции родамина 3В наблюдалось нами и ранее при увеличении концентрации этого красителя в малополярном бинарном растворителе [1].

Особенно наглядно это новое явление — образование люминесцирующих ассоциатов родаминовых красителей при комнатной температуре — можно наблюдать, если ввести каплю перенасыщенного хлороформового раствора какого-либо из исследованных красителей в четыреххлористый углерод. К сожалению, в таких растворах невозможно

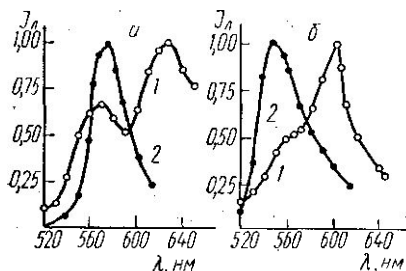


Рис. 3. Спектры люминесценции родаминов 3В (а) и 6Ж (б): 1 — в неполярной среде (1 капля перенасыщенного хлороформового раствора в  $\text{CCl}_4$ ), 2 — в хлороформе

точно определить концентрацию и состав растворителя. В качестве примера полученные таким образом спектры люминесценции растворов красителей родаминов 3В и 6Ж приведены на рис. 3 (кривая 1). На этих же рисунках они сопоставлены с соответствующими спектрами люминесценции хлороформовых растворов исследованных красителей (кривые 2). Из рис. 3 видно, что новая длинноволновая полоса люминесценции очень резко проявляется в таких условиях, как у родамина 6Ж, так и у родамина 3В, несмотря на значительные различия в структуре их молекул.

Полученные результаты можно, по-видимому, объяснить резонансным взаимодействием между молекулами в ассоциатах, приводящим к расщеплению их возбужденных электронных уровней.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены условия образования люминесцирующих ассоциатов родаминовых красителей при комнатной температуре не только в концентрированных, но и в разведенных растворах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лёвшин Л. В., Низамов Н. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., № 3, 120, 1969.
2. Лёвшин Л. В., Низамов Н. «Журнал прикладной спектроскопии», 12, 102, 1970.
3. Лёвшин Л. В., Низамов Н. «Изв. АН СССР», сер. физич., 34, 599, 1970.
4. Лёвшин Л. В., Акбарова Д. М. «Журнал прикладной спектроскопии», 3, 368, 1965.
5. Лёвшин Л. В., Митцель Ю. А., Низамов Н. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., № 6, 63, 1968.
6. Низамов Н. Реферат канд. диссертации. МГУ, 1969.
7. Лёвшин Л. В., Акбарова Д. М. «Изв. АН СССР», сер. физич., 32, 1340, 1968.

Поступила в редакцию  
21.4 1970 г.

Кафедра  
оптики