

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 2 — 1974

УДК 535.33/34 : 539.196

Л. В. ЛЕВШИН, Б. Д. РЫЖИКОВ, В. П. САВЕЛЬЕВ

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АССОЦИАТОВ РАЗНОРОДНЫХ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ

Показана возможность образования в водных растворах ассоциатов, состоящих из разнородных молекул красителей: метиленового голубого с акридиновым оранжевым и метиленового голубого с родамином 6Ж экстра. По температурным изменениям интенсивности свечения люминесцирующих компонентов определена энергия связи разнородных ассоциатов метиленового голубого с акридиновым оранжевым ($u \sim 12$ ккал/моль) и метиленового голубого с родамином 6Ж экстра ($u \sim 7$ ккал/моль). Сделано предположение об образовании водородных связей между изученными парами разнородных молекул красителей.

В последние годы большое внимание уделялось изучению оптических свойств ассоциатов, состоящих из однородных молекул красителей. Для многих из них были установлены спектральные свойства таких ассоциатов, определены их энергии связи, изучено влияние структуры молекул красителей и природы окружающей среды на развитие ассоциационного процесса. Накопленный большой экспериментальный материал позволил прийти к выводу о том, что в большинстве случаев образование однородных ассоциатов происходит благодаря возникновению водородных связей между взаимодействующими молекулами красителя [1].

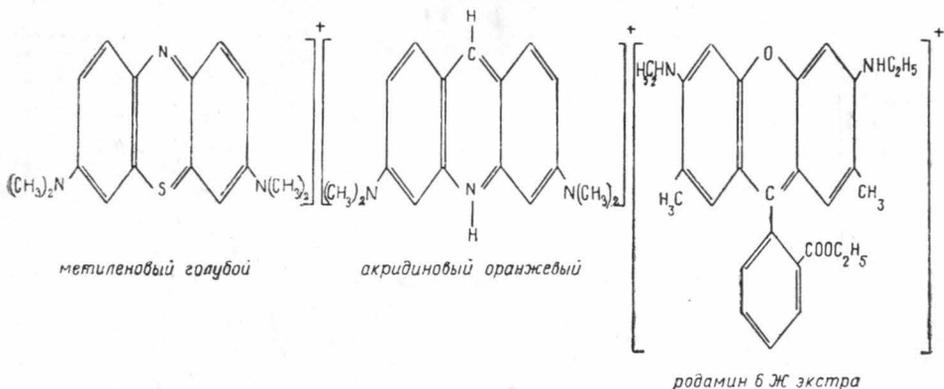
По мере углубления исследований в этом направлении возникает естественный вопрос о возможности агрегации разнородных молекул красителей в растворе и сравнения свойств однородных и разнородных ассоциатов. Этот вопрос представляет существенный интерес для дальнейшего развития теории ассоциации сложных органических молекул.

В настоящее время известно очень небольшое число выполненных в разные годы работ [2—7], авторы которых по изменениям электронных спектров поглощения старались установить образование в концентрированных растворах разнородных ассоциатов, состоящих из молекул различных пар красителей. Явно недостаточное внимание к этому важному виду межмолекулярного взаимодействия, по-видимому, прежде всего, объясняется большими трудностями, которые возникают при изучении таких сложных систем, как разнородные ассоциаты красителей.

В настоящей работе изучались взаимодействия между двумя парами молекул: тиазинового красителя — метиленового голубого (М. Г.)

с акридиновым красителем — акридиновым оранжевым (А.О.) и М.Г. с ксантеновым красителем — родамином 6Ж экстра (род. 6Ж), получающие развитие в их водных растворах.

Структурные формулы молекул этих красителей имеют вид



Выбранные пары этих веществ удобны тем, что в видимой области они имеют широко расставленные, не перекрывающиеся, полосы поглощения. Молекулы М.Г. в растворах не обладают люминесцентной способностью; молекулы А.О. и род. 6Ж обнаруживают яркое свечение в этих же средах.

Возможность образования разнородных ассоциатов выбранных пар красителей устанавливалась по изменению спектров поглощения обоих взаимодействующих компонентов, а также по тушению свечения люминесцирующих молекул в смеси. Для изучения этих эффектов, исследуемые растворы готовились следующим образом. К раствору, содержащему небольшую постоянную концентрацию одного из красителей ($C=10^{-6}$ г/мл), при которой еще не наступает ассоциация его молекул, добавлялись постепенно увеличивающиеся количества ($C=10^{-6}—10^{-4}$ г/мл) второго красителя. При этом во всех исследованных смесях поддерживалась постоянная величина их рН=6. Это достигалось использованием в качестве растворителя буферных водных растворов (36 г NaOH+57 мл ледяной уксусной кислоты в 1000 мл дистиллированной воды).

Электронные спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-4; спектры люминесценции и относительный выход свечения исследуемых растворов — на установке, состоящей из спектрографа ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1.

На рис. 1 приведена зависимость спектров поглощения водных растворов М.Г. с А.О. при комнатной температуре. Из него видно, что по мере увеличения концентрации А.О. в смеси при постоянной концентрации М.Г. происходит одновременное общее падение поглощательной способности как в полосе М.Г. ($\lambda=664$ нм), так и в полосе А.О. ($\lambda=492$ нм). Кроме того, наблюдается небольшой сдвиг полосы М.Г. в длинноволновую область. При этом ни у М.Г., ни у А.О. не наблюдается деформаций спектров поглощения, характерных для образования однородных ассоциатов этих красителей, состоящих в падении длинноволновой полосы поглощения и одновременном росте их нового коротковолнового максимума [8, 9]. Следовательно, этот вид ассоциации не получает заметного развития. Необходимо также отметить, что при разбавлении концентрированного раствора смеси

обоих красителей происходит полное восстановление поглощательной способности как М. Г., так и А. О.

Приведенные на рис. 1 изменения спектров поглощения позволяют предположить, что в изученных растворах происходит образование разнородных ассоциатов, состоящих из молекул М. Г. и А. О.

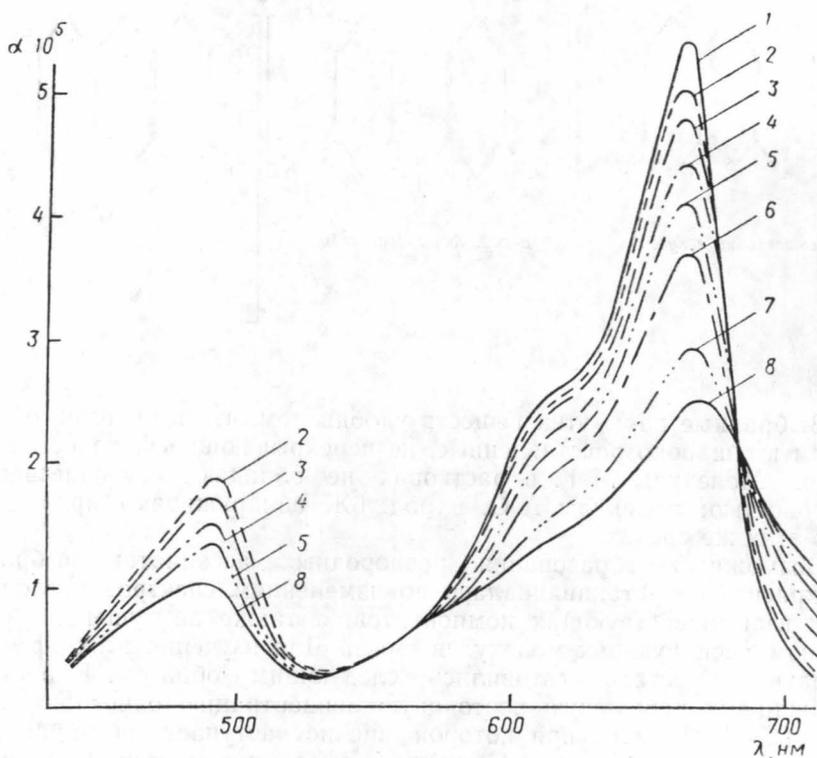


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов (рН=6) М. Г. ($c=1 \cdot 10^{-6}$ г/мл) с различными количествами А. О. ($T=17^\circ \text{C}$): 1—0, 2— $1 \cdot 10^{-6}$, 3— $2 \cdot 10^{-6}$, 4— $4 \cdot 10^{-6}$, 5— $6 \cdot 10^{-6}$, 6— $2 \cdot 10^{-5}$, 7— $4 \cdot 10^{-5}$, 8— $9,6 \cdot 10^{-5}$ г/мл А. О.

В случае справедливости этого предположения разнородные ассоциаты должны обладать таким строением, при котором не происходит возникновения новых полос поглощения, а лишь уменьшается поглощательная способность в обеих полосах, принадлежащих мономерным молекулам М. Г. и А. О. Следует также отметить, что в спиртах не наблюдается описанных выше деформаций спектров поглощения обоих красителей, которые практически не изменяются при возрастании их концентрации. Следовательно, спирты являются такими средами, которые препятствуют образованию не только однородных [1], но и разнородных ассоциатов молекул красителей.

Наиболее важные доказательства существования таких ассоциатов можно получить из температурных опытов. Действительно, увеличение колебательной энергии ассоциированных молекул, происходящее при нагревании раствора, должно сопровождаться их постепенным разрушением. Поэтому при повышении температуры растворов смесей исследованных красителей должно происходить восстановление их первоначальной поглощательной способности.

На рис. 2 приведена температурная зависимость длинноволновой полосы поглощения (кривая 8 на рис. 1) водного раствора М. Г. ($C=10^{-6}$ г/мл) с А. О. ($C=9,6 \cdot 10^{-5}$ г/мл). Из него видно, что по мере увеличения температуры действительно происходит существенное увеличение поглощательной способности М. Г. (кривые 2—3). Однако даже при 94°C полного восстановления спектров поглощения не наблюдается. Это можно объяснить как относительно большим значением величины энергии связи у разнородных ассоциатов, так и наличием температурной зависимости поглощательной способности у мономерных молекул исследованных красителей. При последующем охлаждении нагретой смеси интенсивность полосы поглощения вновь уменьшается (кривая 4), что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия как между молекулами красителей и растворителей, так и между самими разнородными молекулами красителей.

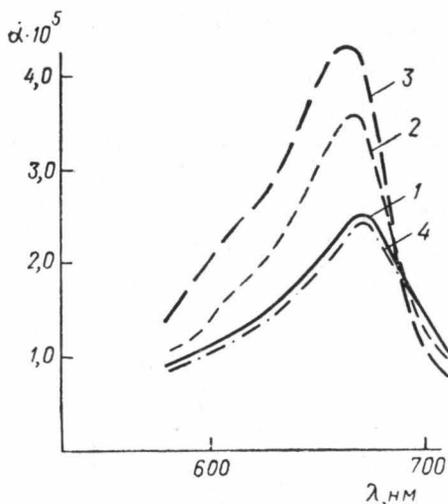


Рис. 2. Зависимость длинноволновой полосы поглощения водного раствора ($\text{pH}=6$) М. Г. ($c=1 \cdot 10^{-6}$ г/мл) с А. О. ($c=9,6 \cdot 10^{-5}$ г/мл) от температуры: 1—15, 2—55, 3—94, 4—11°C (после охлаждения)

Аналогичным образом (рис. 3) ведут себя спектры поглощения водных растворов смеси другой пары красителей — М. Г. ($\lambda=664$ нм) с род. 6Ж ($\lambda=526$ нм). Здесь также наблюдается общее падение поглощательной способности в полосах обоих красителей. Кроме того, при концентрациях род. 6Ж $C \sim 10^{-5}$ г/мл обнаруживается появление и рост дополнительной коротковолновой полосы поглощения ($\lambda=500$ нм), которая указывает на образование однородных ассоциатов этого красителя. Так же, как и в случае первой пары красителей, первоначальную поглощательную способность М. Г. и род. 6Ж удается практически полностью восстановить путем нагревания их растворов до $T \sim 100^\circ\text{C}$.

Для того чтобы убедиться в справедливости предположения об образовании разнородных ассоциатов, изучались также изменения в спектрах люминесценции малоцентрированных ($C=10^{-6}$ г/мл) водных растворов А. О. и род. 6Ж, к которым добавлялись постепенно увеличивающиеся количества М. Г. В этом случае по мере увеличения концентрации М. Г. в смеси при постоянной концентрации А. О. и род. 6Ж соответственно происходит общее падение интенсивности свечения люминесцирующих красителей без заметных деформаций их спектров люминесценции. Это свидетельствует о том, что разнородные ассоциаты изученных молекул не обладают люминесцентной способностью. При нагревании разнородные ассоциаты разрушаются, что приводит к увеличению интенсивности свечения А. О. и род. 6Ж.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о возможности образования нелюминесцирующих разнородных ассоциатов М. Г. с А. О. и М. Г. с род. 6Ж в водных растворах.

Для выяснения природы сил, объединяющих молекулы разнород-

ных красителей в ассоциаты, очень существенно было установить величины их энергии связи. Для этой цели доля нелюминесцирующих разнородных ассоциатов определялась по уменьшению интенсивности свечения тонкого слоя смеси двух красителей, из которых лишь один

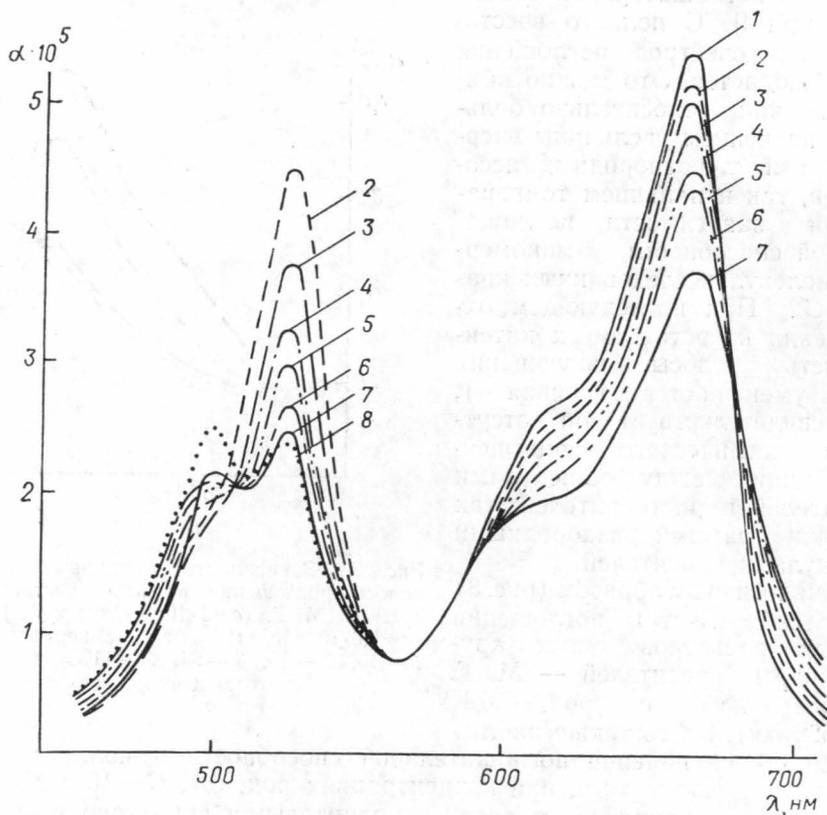


Рис. 3. Спектры поглощения водных растворов (рН=6) М. Г. ($c=10^{-6}$ г/мл) с различными количествами родамина 6Ж ($T=17^{\circ}\text{C}$): 1—0, 2— $1 \cdot 10^{-6}$, 3— $5 \cdot 10^{-6}$, 4— $1 \cdot 10^{-5}$, 5— $2 \cdot 10^{-5}$, 6— $3,2 \cdot 10^{-5}$, 7— $6 \cdot 10^{-5}$, 8— 10^{-4} г/мл родамина 6Ж

обладал люминесцентной способностью. В соответствии с [10] эта величина может быть представлена в виде

$$J_a = A x \kappa_M \kappa_D, \quad (1)$$

где A — постоянная, зависящая от интенсивности возбуждающего света, показателя его поглощения у исследуемого слоя, его толщины и выхода свечения при предельно малых концентрациях раствора, x — доля люминесцирующих молекул в мономерном состоянии, κ_M и κ_D — коэффициенты, учитывающие падение интенсивности свечения в результате передачи энергии возбуждения соответственно на мономеры и ассоциаты.

При малых концентрациях красителей в растворе ($C \sim 10^{-6}$ г/мл) κ_M и κ_D очень близки к единице и практически их можно не учитывать. Отношение интенсивности свечения тонкого слоя раствора люминесцирующего красителя в присутствии второго нелюминесцирующего ком-

понента при данной температуре к интенсивности свечения того же раствора без молекул второго красителя при той же температуре позволяет определить долю мономеров в смеси для данной температуры. Устанавливая таким образом долю люминесцирующих мономеров в смеси, состоящей из двух красителей, в зависимости от температуры и используя соотношение [11], получим

$$\lg \left[\frac{x^2}{1-x} c \sqrt{T} \right] = \lg D - \frac{u}{k} \frac{1}{T} \lg e \quad (2)$$

(D — константа равновесия мономеров и ассоциатов, x — доля мономеров в смеси, c — концентрация, T — температура, u — энергия связи, k — постоянная Больцмана, e — основание натуральных логарифмов); можно определить значения энергии связи исследуемых разнородных ассоциатов молекул красителей.

На рис. 4 представлены зависимости $\lg \left[\frac{x^2}{1-x} c \sqrt{T} \right]$ от $\frac{1}{T}$ для М. Г. с А. О. (кривая 1) и для М. Г. с род. 6Ж (кривая 2). Вычисленные М. Г. с молекулами А. О. в водном растворе составляют $\sim 12 \pm 1$ ккал/моль и молекул М. Г. с молекулами род. 6Ж $\sim 7 \pm 0,8$ ккал/моль.

Полученные значения энергии связи для обеих пар красителей имеют один порядок с величинами u для изученных ранее разнородных ассоциатов красителей. Так, для М. Г. с акридиновым желтым $u \sim 9$ ккал/моль [7], а для хлорозола небесно-голубого Ф. Ф. с хризофенином Ж. $u \sim 15$ ккал/моль [5]. Все эти значения существенно превышают величину обычного ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Вместе с тем они характерны для однородных ассоциатов ксантеновых красителей [12], для которых показано, что межмолекулярное взаимодействие осуществляется посредством водородных связей.

Таким образом, исходя из полученных нами данных, можно предположить образование водородных связей между молекулами исследованных пар красителей.

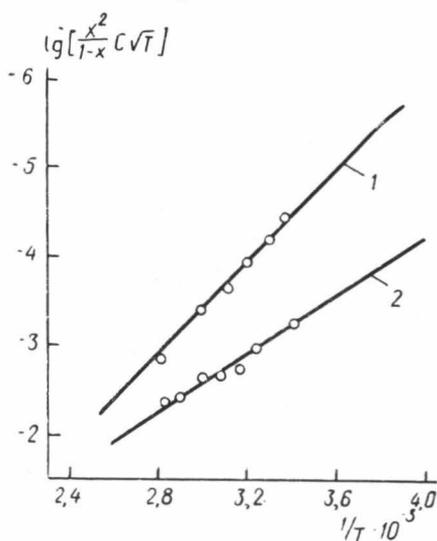


Рис. 4. Зависимость $\lg \left[\frac{x}{1-x} c \sqrt{T} \right]$ от $\frac{1}{T}$ для водных растворов: 1 — М. Г. ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ г/мл) с А. О. ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ г/мл), 2 — М. Г. ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ г/мл) с родамином 6Ж ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ г/мл)

ЛИТЕРАТУРА

1. Лёвшин Л. В., Митцель Ю. А., Славнова Т. Д. «Изв. АН СССР», сер. физич., 32, 1336, 1968.
2. Scheibe G. Zs. Angew. ch., 50, 212, 1937.
3. Rabinowitch E., Epstein L. J. Am. Chem. Soc., 63, 69, 1941.
4. Derbyshire A. N., Peters R. H. J. Soc. Dyers and Color., 157, 363, 1946.
5. Lemin D. K., Vicherstaff T. Trans. Farad. Soc., 72, 268, 1956.

6. Лёвшин Л. В., Суворов В. С. «Оптика и спектроскопия», 4, 678, 1958.
7. Арван Х. Л. ДАН СССР, 121, 123, 1958.
8. Кравец Т. П., Песькина А. Л., Жидкова З. В. «Изв. АН СССР», сер. физич., 14, 483, 1950.
9. Zapker V. Zs. Physickalische chem., В 199, 225, 1952; В 200, 250, 1952.
10. Лёвшин В. Л., Баранова Е. Г. «Изв. АН СССР», сер. физич., 22, 1039, 1958.
11. Френкель Я. И. Статистическая физика. М.—Л., 1948, стр. 377.
12. Лёвшин Л. В., Славнова Т. Д. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., № 6, 24, 1962.

Поступила в редакцию
30.3 1972 г.

Кафедра
оптики