

УДК 535.34

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

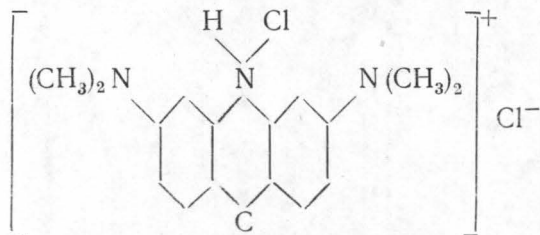
## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В РАСТВОРАХ РОДУЛИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

В работе изучены концентрационные зависимости оптических свойств молекул красителей родулинового оранжевого NO и родулинового желтого 6Ж в водных растворах и установлена возможность образования их люминесцирующих ассоциатов при комнатной температуре. Возникновение таких ассоциатов объяснено объединением молекул красителей при помощи молекул воды, образующих с ними водородные связи. По температурным изменениям электронных спектров поглощения и люминесценции определены энергии связи ассоциированных молекул этих красителей.

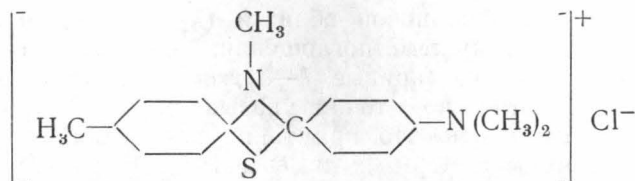
Исследованию концентрационных эффектов в растворах различных красителей посвящено большое число работ, в которых показано, что их возникновение прежде всего связано с ассоциацией молекул растворенного вещества. Наиболее изученными являются ассоциаты красителей ксантенового ряда. Для них установлена природа сил взаимодействия (водородная связь), их величина, изучено влияние структуры молекул взаимодействующих красителей и роль окружающей среды на развитие ассоциационного процесса [1, 2].

Как правило, ассоциация молекул красителей приводит к исчезновению их люминесцентной способности. Лишь в отдельных случаях, в жестких [3], водных [4—6] и неполярных [7, 8] средах, а также при низких температурах [9, 10] удается наблюдать образование люминесцирующих ассоциатов некоторых красителей.

В настоящей работе эти интересные явления были подвергнуты дальнейшему изучению на примере водных растворов двух родулиновых красителей, структурные формулы которых имеют вид:



Родулиновый оранжевый NO



Родулиновый желтый 6Ж.

Выбор этих веществ был обусловлен тем, что оба красителя, обладая ярким свечением в разведенных растворах, в жестких средах при больших концентрациях образуют люминесцирующие ассоциаты [3]. Возникновение ассоциатов молекул исследованных красителей устанавливалось по концентрационным изменениям их электронных спектров поглощения и люминесценции.

Для изучения процесса ассоциации готовился высококонцентрированный водный раствор исследуемого вещества, который затем разбавлялся до нужной концентрации. При этом во всех исследованных растворах поддерживалась постоянная величина  $\text{pH}=6,0$ , что достигалось использованием в качестве растворителя буферных растворов (36 г NaOH + 57 мг ледяной уксусной кислоты в 1000 мл дистиллированной воды).

Электронные спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-4, спектры люминесценции и относительный выход свечения — на спектрографе ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1. Измерения времени жизни мономеров и люминесцирующих ассоциатов проводилось на флуорометре, являющимся модернизированным вариантом прибора, описанного в работе [11]<sup>1</sup>.

На рис. 1, а приведены обратимые концентрационные изменения спектров поглощения водных растворов Р.О. Из него видно, что при

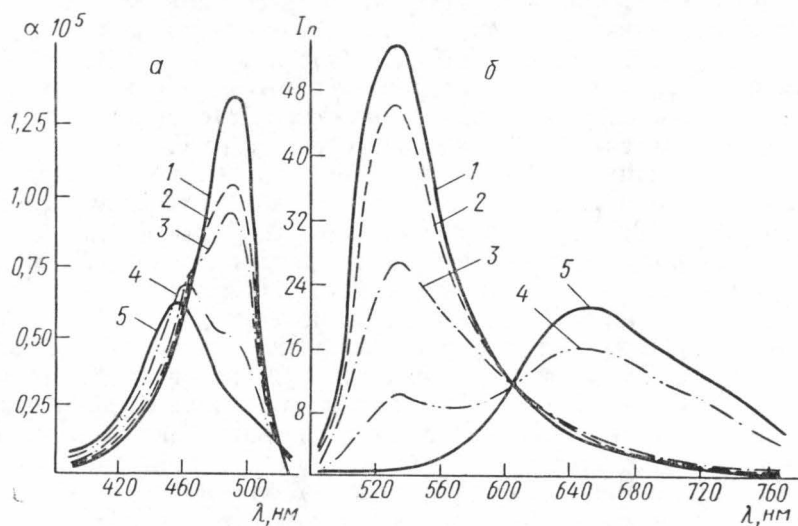


Рис. 1. Зависимость спектров поглощения (а) и спектров люминесценции (б) водных растворов Р.О. ( $\text{pH}=6$ ,  $T=+17^\circ\text{C}$ ) от концентрации: 1 —  $1 \cdot 10^{-7}$ ; 2 —  $1 \cdot 10^{-6}$ ; 3 —  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 4 —  $5 \cdot 10^{-4}$ ; 5 —  $5 \cdot 10^{-3}$  г/мл

малых концентрациях красителя (до  $C \approx 1 \cdot 10^{-5}$  г/мл) максимум полосы поглощения, соответствующий мономерным молекулам Р.О., лежит при  $\lambda_{\text{макс}}=494$  нм (кривая 1). По мере увеличения концентрации Р.О. происходит быстрое падение поглощательной способности в этой полосе. Одновременно начинает выявляться и расти новая

<sup>1</sup> Авторы благодарны В. И. Годик за помощь, оказанную при измерении т.

полоса в более коротковолновой области ( $\lambda_{\text{макс}}=464 \text{ нм}$ ). При этом следует отметить, что кривые поглощения, соответствующие малым концентрациям красителя (кривые 1—3), пересекаются в одной точке. Наличие изобестической точки указывает на бинарность смеси. Естественно предположить, что при таких концентрациях в растворе присутствуют лишь мономеры и димеры Р.О. В спектрах люминесценции (рис. 1, б) при  $C \leq 1 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл}$  наблюдается резкое уменьшение интенсивности зеленой полосы люминесценции ( $\lambda_{\text{макс}}=535 \text{ нм}$ ). При этом никакой новой полосы излучения не появляется. Следовательно, как и в случае родаминовых красителей [1, 2], димеры Р.О. не обладают люминесцентной способностью.

Измерения времени жизни мономеров Р.О. показали, что в этом интервале концентраций величина  $\tau \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$  не изменяется с увеличением  $C$  раствора. Это указывает на то, что падение яркости свечения коротковолновой полосы происходит за счет неактивного поглощения нелюминесцирующих ассоциатов. Миграционное же тушение не получает здесь заметного развития [12].

Дальнейшее увеличение концентрации Р.О. приводит к постепенному смещению димерного максимума поглощения в коротковолновую область. При  $C=5 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$  (рис. 1, а, кривая 5) максимум этой полосы лежит при  $\lambda_{\text{макс}}=458 \text{ нм}$ . Смещение коротковолнового максимума и отсутствие изобестической точки у спектров поглощения Р.О. при  $C > 1 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл}$  указывают на то, что в концентрированных растворах ассоциационный процесс не ограничивается димеризацией молекул этого красителя. При больших концентрациях в них образуются не только димеры, но и более сложные ассоциаты. Возникновение сложных ассоциатов Р.О. сопровождается появлением и ростом новой длинноволновой полосы люминесценции с максимумом при  $\lambda_{\text{макс}}=650 \text{ нм}$ , которая получает наибольшее развитие в предельно концентрированных растворах, где доля мономеров красителя становится очень незначительной (рис. 1, б, кривая 5). Однако при больших концентрациях яркость свечения ассоциатов несколько замедляется. Учитывая, что в полосе свечения сложных ассоциатов  $\tau \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$  остается постоянным с возрастанием концентрации раствора, замедленный рост яркости длинноволновой люминесценции можно объяснить зависимостью выхода свечения сложных ассоциатов от числа входящих в него молекул.

Похожие зависимости спектров поглощения и люминесценции от концентрации наблюдаются и у водных растворов Р.Ж. (рис. 2). Однако в отличие от Р.О., Р.Ж. в области малых концентраций наблюдается лишь падение поглощательной способности и в спектрах поглощения отсутствует изобестическая точка (рис. 2, а, кривые 1—3). Это, по-видимому, обусловлено близостью форм полос поглощения его мономеров и димеров ( $\lambda_{\text{макс}}=420 \text{ нм}$ ). При дальнейшем увеличении концентрации этого красителя происходит образование его сложных ассоциатов. Оно сопровождается сдвигом димерной полосы поглощения в коротковолновую область спектра. При  $C=1 \cdot 10^{-2} \text{ г/мл}$  (рис. 2, а кривая 7) максимум полосы поглощения сложных ассоциатов лежит при  $\lambda_{\text{макс}}=395 \text{ нм}$ .

Появление сложных ассоциатов Р.Ж. вызывает образование и рост новой полосы в спектрах люминесценции с максимумом при  $\lambda_{\text{макс}}=565 \text{ нм}$  (рис. 2, б, кривая 7), которая, как и в случае Р.О., получает наибольшее развитие при предельно больших концентрациях раствора. Так же как и в случае Р.О., величина  $\tau$  мономеров и сложных ассоциатов Р.Ж. является величиной одного порядка

( $\tau = 1 \cdot 10^{-9}$  сек) и не зависит от концентрации раствора. Это свидетельствует о том, что основной вклад в концентрационное тушение люминесценции Р.Ж. вносит неактивное поглощение его димеров. Таким образом, в концентрированных растворах Р.О. и Р.Ж. образуются сложные люминесцирующие ассоциаты. При этом растворение Р.О. и Р.Ж. в органических полярных растворителях (в спиртах, диметилформамиде, хлороформе и др.) не сопровождается деформа-

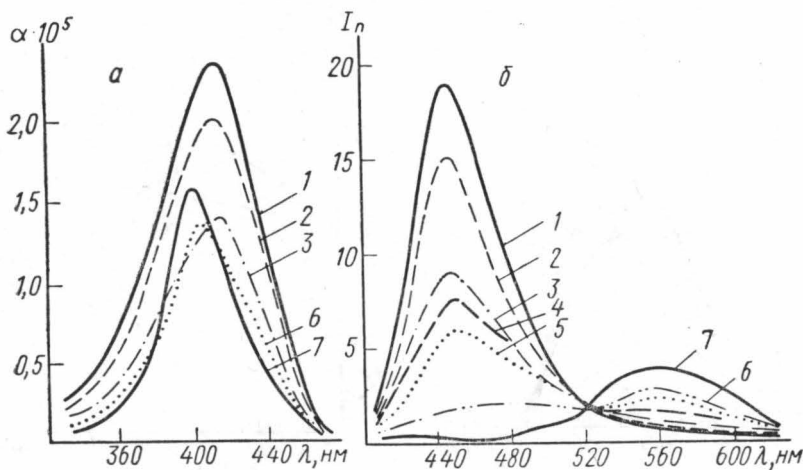


Рис. 2. Зависимость спектров поглощения (а) и спектров люминесценции (б) водных растворов Р.Ж. ( $\text{pH}=6$ ,  $T=+17^\circ\text{C}$ ) от концентрации: 1 —  $1 \cdot 10^{-7}$ ; 2 —  $1 \cdot 10^{-6}$ ; 3 —  $1 \cdot 10^{-4}$ ; 4 —  $5 \cdot 10^{-4}$ ; 5 —  $1 \cdot 10^{-3}$ ; 6 —  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 7 —  $1 \cdot 10^{-2}$  г/мл

циями их спектров поглощения и люминесценции, а также тушением их свечения при комнатной температуре. Это свидетельствует об отсутствии в таких растворах ассоциированных молекул красителей. Следовательно, именно в воде создаются наиболее благоприятные условия для развития ассоциации молекул Р.О. и Р.Ж. Особую роль воды в образовании ассоциатов родулинов можно объяснить тем, что ее молекулы могут играть роль промежуточных мостиков между ассоциирующими молекулами красителя.

Для более детального изучения ассоциационного процесса и определения энергии связи ассоциатов Р.О. и Р.Ж. в водных растворах были проведены температурные опыты. Увеличение колебательной энергии ассоциированных молекул, происходящее при нагревании раствора, сопровождается их разрушением. В силу этих причин при повышении температуры концентрированных растворов красителей должно происходить восстановление мономерной полосы поглощения и разгорание их свечения.

В качестве примера на рис. 3 приведена температурная зависимость полосы поглощения (рис. 1, а, кривая 4) водного раствора Р.О. ( $C=5 \cdot 10^{-4}$  г/мл). Из него видно, что по мере увеличения температуры происходит длинноволновое смещение коротковолнового максимума ( $\lambda_{\text{макс}}=466$  нм) сложных ассоциатов Р.О. и одновременный рост полосы поглощения его мономеров (рис. 3, кривые 2—6). Однако даже при  $T=95^\circ\text{C}$  полного восстановления поглощательной способности разведенного раствора Р.О. не происходит. Это можно объяснить сравнительно большим значением энергии взаимодействия между молекулами красителя, а также наличием температурной

зависимости поглотительной способности мономеров Р.О. При последующем охлаждении нагретого раствора красителя происходит полное восстановление его первоначального спектра поглощения (рис. 3, кривая 7), что свидетельствует об отсутствии химических взаимодействий в исследуемых растворах красителя.

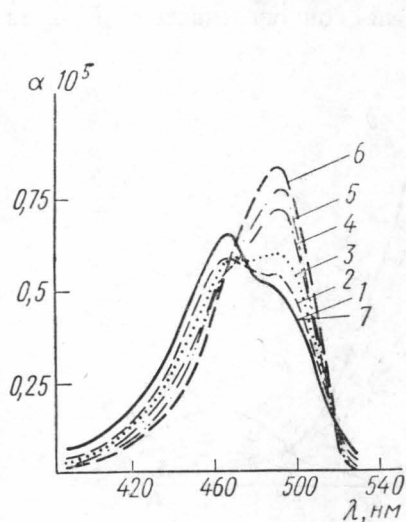


Рис. 3. Зависимость спектра поглощения водного раствора Р.О. (рН=6),  $C=5 \cdot 10^{-4}$  г/мл от температуры: 1 — +20; 2 — +37; 4 — +71; 5 — +81; 6 — +95; 7 — +20° С (после охлаждения)

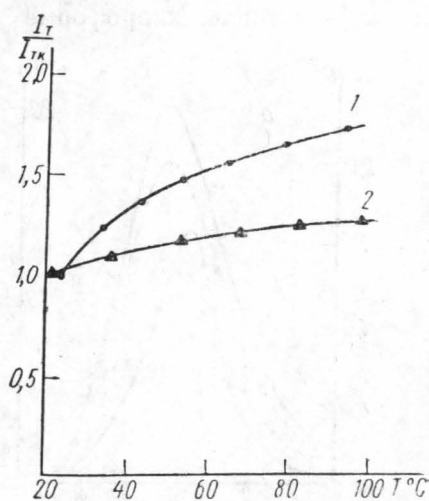


Рис. 4. Разгорание люминесценции водных растворов Р.О. и Р.Ж. (рН=6) при нагревании: 1 — Р.О. ( $\lambda_{\text{макс}}=534$  нм;  $C=5 \cdot 10^{-3}$  г/мл); 2 — Р.Ж. ( $\lambda_{\text{макс}}=448$  нм;  $C=5 \cdot 10^{-4}$  г/мл)

Правильность сделанных выше заключений подтверждается тушением длинноволновой полосы люминесценции сложных ассоциатов и разгоранием коротковолнового свечения мономерных молекул Р.О. и Р.Ж., происходящих при нагревании концентрированных растворов этих красителей (рис. 4).

Важной характеристикой ассоциатов красителей является энергия связи между входящими в их состав молекулами. Из температурных изменений спектров поглощения и люминесценции концентрированных растворов Р.О. и Р.Ж., известным методом, описанным в [13], были установлены энергии связи ассоциатов этих красителей. Они оказались соответственно равными  $u \approx 15$  ккал/моль для Р.О. и  $u \approx 16$  ккал/моль для Р.Ж. Столь значительные величины энергии связи также говорят в пользу высказанного выше предположения о том, что возникновение ассоциатов родулиновых красителей в водных растворах происходит за счет образования водородных связей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лёвшин Л. В., Митцель Ю. А., Славнова Т. Д. «Изв. АН СССР», сер. физич., 32, 1336, 1968.
2. Лёвшин Л. В., Акбарова Д. М. «Изв. АН СССР», сер. физич., 32, 1340, 1968.
3. Лёвшин В. Л. Zs. f. Phys., 43, 230, 1927.
4. Zanker V. Zs. chem. Phys., В 199, 225, 1952.
5. Zanker V. Zs. chem. Phys., В 200, 250, 1952.
6. Деркачева Л. Д. «Изв. АН СССР», сер. физич., 20, 410, 1956.

7. Лёвшин Л. В., Низамов Н. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., № 2, 120, 1969.
8. Лёвшин Л. В., Низамов Н. «Изв. АН СССР», сер. физич., 34, 599, 1970.
9. Морозов Ю. В., Наберухин Ю. И., Гурский Г. В. «Оптика и спектроскопия», 12, 599, 1962.
10. Лёвшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., 14, № 4, 1973.
11. Борисов А. Ю., Тумерман Л. А. «Изв. АН СССР», сер. физич., 23, 97, 1959.
12. Лёвшин Л. В., Низамов Н. «Журнал прикладной спектроскопии», 5, 745, 1966.
13. Френкель Я. И. Статистическая физика. М.—Л., 1948, стр. 377.

Поступила в редакцию  
31.10 1972 г.

Кафедра  
оптики