

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЕЙ.

**Башорат Эшмаматовна Ниязхонова**

Доцент Бухарского государственного университета

[niyazxonova@bk.ru](mailto:niyazxonova@bk.ru)

**Зилола Саидниёзовна Кодирова**

Магистрантка Бухарского государственного университета

### АННОТАЦИЯ

Изучено образование разнородных ассоциатов для многих красителей синтетической природы. Указано что имеющиеся данные по их фотофизическим и фотохимическим свойствам фрагментарны, не систематизированы, что обуславливает необходимость более подробного их изучения.

**Ключевые слова:** Растворитель, взаимодействия, сольват, ассоциат, краситель, спектр, изобестическая точка, гипсохромный сдвиг, бинар, поглощение, люминесценция, конфигурация, релаксация.

### ВВЕДЕНИЕ

По теории Бахшиева Н.Г. [1], в растворах существуют определенные наиболее устойчивые состояния (возбужденные или невозбужденные) молекул красителя. И в обоих случаях полярные молекулы (обычно, молекулы растворителя) в сольвате располагаются вдоль силовых линий диполя молекулы красителя, что соответствует минимальной энергии электростатического взаимодействия внутри сольвата. Изменение конфигурации сольвата при возбуждении молекул красителя в  $S^*$  состояние объясняется различными дипольными моментами молекул красителей в  $S^0$  и  $S^*$  состояниях.

### ЛИТЕРАТУРА И МЕТОДОЛОГИЯ

При реализации данного подхода авторы [2] рассматривают два возможных варианта.

Первый – когда время ориентационной релаксации  $\tau_r$  больше, чем время жизни возбужденного состояния



красителя  $\tau^*$ , т.е. время  $\tau^*$  величина  $\tau_r$  не менялись и конфигурация сольвата осталась неизменной. Обычно, такие условия выполняются в твердых (например, ПВХ – и ПММА-пленках, полученных выпариванием органического растворителя) либо в вязких (трибутилфосфате, этиленгликоле, глицерине и т.п.) матрицах.

Второй – когда  $\tau_r \ll \tau^*$ , что означает изменение времени жизни молекул красителя в  $S^*$  состоянии, и следовательно, изменение конфигурации сольвата. Такое условие реализуется обычно в маловязких растворителях с образованием устойчивого сольвата и приводит к изменению электронных уровней [2].

Согласно [2] при возбуждении молекул органических красителей различными длинами волн в антистоксовой области происходит гипсохромное смещение спектров флуоресценции и наоборот.

Классификация растворителей по их специфическим взаимодействиям с растворенным веществом предложена Паркером, рассмотрена в монографии А.П. Крешкова [3]. При этом различают дипольные апротонные (ДПР) и аполлярные апротонные растворители (АПР).

К дипольным апротонным растворителям отнесены диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, гексаметилтриамидфосфорная кислота, тетраметилкарбонат, диоксид серы и др. Для них характерны более высокая диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon > 15$ ), высокий дипольный момент ( $\mu > 2,5$ ) и практически отсутствие водородной связи.

Дипольные протонные растворители (вода, спирт, карбоновые кислоты и др.) характеризуются тем, что содержат подвижный атом водорода и способны к образованию водородной связи; диэлектрическая проницаемость этой группы растворителей колеблется в широких пределах – от 78,5 для воды до 6,5 для СН СООН и ещё меньше для других кислот данного ряда.

Группу аполлярных апротонных растворителей составляют алифатические и ароматические углеводороды и их галогенопроизводные, третичные амины, сероуглерод. Они характеризуются сравнительно низкой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon < 15$ ) и не большими дипольными моментами ( $\mu = 0 - 2$ ).

Классификация растворителей по их способности к образованию водородной связи, как и по другим признакам, имеет практическое значение при подборе смешанных растворителей. При подборе состава бинарных растворителей следует учитывать, что

растворители первой и второй групп хорошо смешиваются друг с другом, а растворители третьей группы смешиваются между собой хуже, чем с растворителями первой и второй групп.

Концентрационные деформации спектров поглощения долгое время наблюдали в водных растворах. Спектральные изменения связано сольватирующей способностью молекул воды за счёт высоких значений диэлектрической проницаемости, уменьшение силы кулоновского отталкивания молекул при ассоциации.

Вместе с тем показано, что процесс ассоциации сильно зависит от природы полярного растворителя, т.е. при переходе от водного к спиртовому раствору или к глицериновому раствору степень ассоциации красителей уменьшается.

Однако, авторы [4] показали, что процессы ассоциации так же развиваются и в бинарных смесях полярного и неполярного компонентов. В результате перехода от полярного к неполярному растворителю создаются благоприятные условия для ассоциации, т.е. увеличивается концентрация молекул красителя в единице объема растворителя. Принято считать, что если кривые поглощения пересекаются в одной общей (изобестической) точке при ассоциации, то в растворе присутствуют два центра поглощения (например, мономеры и димеры).

Однако, как показывают авторы работы [4], наличие изобестической точки позволяет рассчитать изменение степени ассоциации при повышении концентрации. Исчезновение характерной бинарным центрам поглощения изобестической точки в спектрах, указывает на появление других центров поглощения.

Существенное влияние на спектральные характеристики ассоциатов оказывает структура сольвата (гидрата в водных растворах). Так в [4] отмечено, что появление новых полос поглощения с одновременным исчезновением мономерной полосы и уменьшением частоты чисто электронного перехода характеризуется образованием общей сольватной оболочки ассоциатов. Известно также существование ассоциатов, имеющие собственные сольватные оболочки. Обычно образование таких ассоциатов сопровождается падением поглощательной способности без изменения формы спектра и вызывается действием дисперсионных сил.

Выше изложенное позволяет идентифицировать типы образования ассоциатов на основе их спектрально – оптических свойств:

- образование люминесцирующих ассоциатов из люминесцирующих молекул;
- образование люминесцирующих ассоциатов из нелюминесцирующих молекул;
- образование нелюминесцирующих ассоциатов, как из люминесцирующих, так и из нелюминесцирующих молекул;

По этим характерным признакам рассмотрим теоретическое описание процессов молекулярной ассоциации растворенного вещества. Наиболее подходящей в данном случае является теория Форстера, которая представляет ассоциированные молекулы (в основном димеры) в виде осцилляторов, расположенных параллельного друг к другу и подверженных симметричным и антисимметричным колебаниям диполей. Коротковолновую полосу по теории Форстере можно отнести к симметричным колебаниям, при которых дипольный момент отличен от нуля.

Антисимметричные колебания вследствие постоянства дипольного момента в спектрах не проявляется. Отсутствие флуоресценции ассоциатов и поглощение со стороны коротких волн объясняется большой вероятностью перехода от симметричных к антисимметричным колебаниям.

В случае сильных связей наиболее удачной теорией является экситонная теория молекулярных ассоциатов, разработанная А.С.Давидовым [5].

Предполагается, что ассоциат состоит из  $N$  молекул с одинаковой экситонной зоной и переход разрешен лишь для дискретных состояний. Если ориентация дипольных моментов имеет «сэндвич» строение, то реализуется переход  $E_1$ . В случае, когда  $\mu_a$  и  $\mu_b$  имеют расположение «голова хвост» то разрешен переход в  $E_2$ . В случае, если  $\mu_a$  и  $\mu_b$  ориентированы произвольно, то реализуется переход как в  $E_1$ , так и  $E_2$  их разница характеризует величину расщепления  $\Delta E = E_2 - E_1$  – Для агрегатов с  $N$  молекулами энергия расщепления имеет вид :

$$\Delta E(\text{см}^{-1}) = \frac{\varphi(N-1)}{N r_{1,2}^3} (\cos - \cos\varphi) \quad (1)$$

где  $\varphi$ - угол между  $\mu_a$  и  $\mu_b$  между направлениями момента дипольного перехода молекулы и осью роста агрегата.

Исследование процессов разнородной ассоциации имеет важное теоретическое и практическое значения в связи

с широким применением различных красителей и их смесей в качестве рабочих сред в лазерах на красителях, в преобразователях излучения, в системах на основе явления сенсibilизированной люминесценции.

Следует отметить теоретическое значение и прикладную значимость аналогичных исследований при изучении спектрально – люминесцентных характеристик натуральных пищевых красителей, часто представляющие собой смеси различных красящих пигментов. До последнего времени в основном изучались однородные ассоциаты, т.е. образованные из одинаковых молекул красителей. Однако, как показывают результаты экспериментальных исследований авторов [4], образование ассоциатов может также происходить между молекулами различных красителей, т.е. появление разнородных ассоциатов. Это приводит к отличиям электронных спектров смеси от суммы спектров ее компонентов, т.е. к нарушению правила аддитивности.

В работах [6] подчеркнута, что при образовании разнородных ассоциатов определенную роль играет как структура и свойства выбранных красителей, так и природа используемых растворителей. Изучение разнородной ассоциации осложняется тем, что она происходит на фоне однородной ассоциации, которая, как правило, происходит более эффективно. Авторами выявлены электронные спектры таких агрегатов, у которых отсутствует характерное для однородных ассоциатов расщепление полос поглощения. Это становится понятным, если иметь в виду, что расщепление электронных уровней при ассоциации вызывается взаимодействиями резонансного характера, которые невозможны для молекул различных соединений.

Авторы [6] пришли к выводу, что образование разнородных ассоциатов осуществляется силами дисперсионного взаимодействия. Количественный прирост таких агрегатов часто может зависеть от добавления в раствор красителей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффективность смешанной ассоциации зависит от величины параметра, который отражает способность растворителя образовывать водородные связи. На влияние природы растворителя в процессах образования разнородных ассоциатов красителей указано также и в [6].

Как видно, из краткого обзора литературных данных образование разнородных ассоциатов установлено для многих красителей синтетической природы. Однако работ,

посвященных исследованию разнородных ассоциатов натуральных пищевых красителей. Однако имеющиеся данные по их фотофизическим и фотохимическим свойствам фрагментарны, не систематизированы, что обуславливает необходимость более подробного их изучения и выработки единой точки зрения на природу изменений спектральных характеристик молекул натуральных пищевых красителей при их ассоциации.

## REFERENCES

1. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. С.263.
2. Власкин В.И. Спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические свойства некоторых молекулярных форм органических красителей в растворах и полимерных матрицах. Дисс. канд. физ.-мат. Наук. Ташкент.: 1990. С. 154.
3. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: 1982. С.282
4. Низамов Н.Н., Атаходжаев А.К. Спектроскопическое излучение различных форм молекул красителей и других родственных органических соединений // Изв. АН СССР. т.44. №4 С.674
5. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1986. С.286.
6. Астанов С., Ниязхонова Б.Э. Люминесцентные свойства витаминов в мономерном и ассоциированном состояниях в полярном растворителе // ЖПС Т. 55, ноябрь № 5, 1991, С. 779-782.

