

О ПРИРОДЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

М. В. Мелищук, Е. А. Тихонов и М. Т. Шнак

Исследования проведены с целью установить вид взаимодействия молекул полиметиновых красителей с полярным растворителем при комнатной температуре и оценить вклад в это взаимодействие ориентационного механизма. Для этого применен метод функций универсального взаимодействия, описанный в монографии [1], в котором смещение частоты максимума спектра поглощения при переходе от газовой фазы к раствору представляется в виде произведения множителей, один из которых содержит макроскопические параметры среды, второй — параметры молекулы.

Согласно [1], полный сдвиг, вызванный одновременным действием всех сил универсального взаимодействия, записывается в виде

$$\begin{aligned} hc\Delta\nu^a &= 1.3C_2 + C_3 + 0.8C_4 \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} + q^a \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \right] = \\ &= 1.3C_2 + C_3 + AF(\epsilon, n), \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$q^a = \frac{C_4}{1.3C_2 + C_3 + 0.8C_4} \quad (2)$$

В выражении (1) величины C_1, C_2, C_3, C_4 определяются только свойствами молекул активатора и служат коэффициентами пропорциональности при смещениях, вызванных действием ориентационных, индукционных, дисперсионных и поляризационных сил универсального взаимодействия соответственно. $F(\epsilon, n)$ определяется свойствами среды (диэлектрической проницаемостью ϵ и показателем преломления n) и является функцией универсального взаимодействия для смещения спектра поглощения. Если взаимодействие имеет универсальный характер, то графическая зависимость положений максимумов спектров поглощения в различных растворителях от $F(\epsilon, n)$ должна изображаться прямой линией, причем угол наклона (α) определяется свойствами исследуемой молекулы ($\operatorname{tg} \alpha = A$).

Экспериментально исследованы спектры поглощения растворов ряда полиметиновых красителей в различных растворителях при комнатной температуре. Список используемых растворителей, их диэлектрические проницаемости и показатели преломления представлены в таблице [2]. При обработке экспериментальных данных по (1) численное значение параметра q^a выбирается из условия, чтобы экспериментальные точки наилучшим образом укладывались на прямую. Более точное значение параметра выбирается из условия получения зависимости одновременно и в наибольшей степени удовлетворяющей как данным, относящимся к различным растворителям при комнатной температуре, так и результатам температурных исследований.

№ п./п.	Растворитель	n	ϵ
1	Ацетонитрил	1.351	36
2	Метилловый спирт	1.335	31
3	Ацетон	1.367	21
4	Этанол	1.369	24
5	Изо-пропиловый спирт	1.380	20
6	н.-Пропиловый спирт	1.393	20
7	н.-Бутиловый спирт	1.404	16
8	Этиленгликоль	1.432	41
9	Диметилформамид	1.430	109
10	Дихлорэтан	1.454	10
11	Глицерин	1.470	40
12	Хлорбензол	1.525	5.5

На рисунке, *a, б* представлены графики зависимости частоты максимума полосы поглощения (из-за отсутствия данных по спектрам паров использованы не $\Delta\nu^a$, а $\nu^{\text{раств.}}$) красителя 3-3'-диэтил-9,11,13-(пента-1'',3'',5''-триил)-тиаптозолинотрикарбонидида от функции универсального взаимодействия $F(\epsilon, n)$ для различных значений параметра q^a . На рисунке, *в* представлена аналогичная зависимость для криптоцианина. Видно, что зависимости линейны, что указывает на универсальный характер взаимодействия. Углы наклона прямых линий различны для различных красителей, что ло-

гически вытекает из смысла коэффициента A в формуле (1). Наилучшее приближение к прямолинейной зависимости $\nu [F(\epsilon, n)]$ получено при значениях q^a , близких или равных нулю. Как следует из (2), это возможно в случае, когда $C_1 \approx 0$ (или $C_1 \ll \ll (1.3 C_2 + C_3 + 0.8 C_4)$), т. е. ориентационное взаимодействие, обусловленное изменением постоянного дипольного момента молекулы красителя при возбуждении, вносит незначительный вклад в общее смещение частоты электронного перехода (по

сравнению с другими видами взаимодействия). Из (1) следует, что $C_1 \approx 0$ возможно если выполняется одно из условий: 1) $\mu_g = 0$; 2) $\mu_g - \mu_e \cos \varphi \approx 0$, где μ_g и μ_e — дипольные моменты молекулы в основном и возбужденном электронных состояниях соответственно. Поскольку крайние резонансные структуры равновероятны у ионообразующих полиметиновых красителей, следует предполагать, что они не обладают постоянным дипольным моментом в основном электронном состоянии. Поэтому выполнение условия (1) представляется реальной. Если $\mu_g \neq 0$, должно быть справедливо условие (2).

Более полную информацию можно получить, изучая одновременно спектры флуоресценции в различных растворителях. Зависимость смещения частоты максимума спектра флуоресценции от n и ϵ растворителя выражается формулой, аналогичной (1), с заменой q^a на q^{fl} . Для комнатной температуры можно считать, что $q^{fl} \sim \mu_e (\mu_g \cos \varphi - \mu_e)$. На рисунке, ν видно, что зависимость ν^{fl} от $F(\epsilon, n)$ также оказывается прямолинейной только при $q^{fl} \approx 0$, т. е. $\mu_e \approx \mu_g \approx 0$ с точностью до ошибки эксперимента (дисперсия используемой спектральной аппаратуры составляла $16 \text{ \AA}/\text{мм}$).

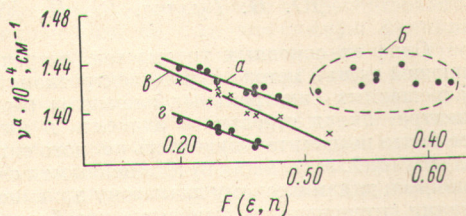
На основании этих экспериментов можно сделать вывод, что основной вклад в смещение электронных уровней полиметиновых красителей при растворении вносят дисперсионные взаимодействия.

Данные нашей работы [3] свидетельствуют о наличии существенно неоднородного характера уширения спектров растворов полиметиновых красителей. При замораживании раствора уширение носит статический характер и легко обнаруживается по зависимости спектров флуоресценции и возбуждения от частоты возбуждающего света или флуоресценции соответственно. В жидкой фазе неоднородное уширение носит динамический характер и трудно наблюдаемо из-за больших и соизмеримых по величине однородного и неоднородного уширений.

Результаты данной работы указывают на возможный механизм неоднородного уширения полиметиловых красителей в растворе.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [2] М. Страт, Л. П. Казаченко, Д. С. Умрейко. Ж. прикл. спектр., 18, № 2, 1973.
- [3] М. В. Мелищук, Е. А. Тихонов, М. Т. Шпак. УФЖ, 20, № 3, 1975



Графики зависимости частоты максимума полосы поглощения красителя 3-3'-диэтил-9, 11, 13-(пента-1'', 3'', 5''-триил)-тиазазолиотрикарбодиазидина иодида (а и б) и криптоцианина (в) в растворе от функции универсального взаимодействия $F(\epsilon, n)$ для различных значений параметра q^a и график зависимости частоты максимума полосы флуоресценции красителя 3-3'-диэтил-9, 11, 13-(пента-1'', 3'', 5''-триил)-тиазазолиотрикарбодиазидина иодида в растворе от функции универсального взаимодействия (г); $q^{fl} \neq 0$.

а и в — $q^a = 0$, б — $q^a = 0.5$.

Поступило в Редакцию 25 июня 1974 г.