

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АССОЦИИ МОЛЕКУЛ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО В РАСТВОРАХ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

С. В. Черных, О. В. Овчинников, Р. П. Воробьева, А. Н. Латышев, Д. В. Алпатова,  
А. Н. Утехин, А. Б. Евлев, М. С. Смирнов

*Воронежский государственный университет*

В работе приведены результаты исследований процессов ассоциации молекул метиленового голубого в водных и этанольных растворах методом ИК спектров поглощения. Анализ полученных результатов позволил сделать выводы об образовании как в водных, так и в этанольных растворах ассоциатов молекул метиленового голубого с молекулами растворителя. В то же время в воде идут процессы самоассоциации молекул метиленового голубого, в том числе посредством О-Н связей молекул воды.

### ВВЕДЕНИЕ

Полноценное использование молекул органических красителей в квантовой электронике, оптотехнике, лазерной физике и т.д. предполагает подробное исследование их физико-химических свойств в каждом конкретном случае. Методы оптической спектроскопии занимают центральное место в работах подобного рода [1–4]. Наиболее трудной задачей, с точки зрения подбора соответствующих методик, является изучение спектральных свойств молекул красителей, адсорбированных на поверхности реальных ионно-ковалентных кристаллов. Вместе с тем, адсорбция красителей и, в частности, молекул метиленового голубого (МГ) на поверхности ионно-ковалентных кристаллов (галогенидов серебра, сульфидов цинка и др.) [5–7] приводит к значительным изменениям их свойств, в том числе и нелинейно-оптических. В указанных системах наблюдается сенсibilизированная антистоксова люминесценция, возбуждаемая излучением малой мощности ( $10^{-7}$ – $10^{-11}$  Вт) из спектрального интервала, соответствующего поглощению адсорбированных молекул красителя, что делает перспективными среды подобного рода с точки зрения прикладного использования, например, для низкопорогового ограничения оптической мощности [8]. В то же время до сих пор остается предположительным даже механизм возникновения антистоксовой люминесценции в кристаллах  $\text{AgCl(I)}$  с адсорбированными молекулами МГ. Одной из причин такой ситуации является отсутствие полного спектра

информации об особенностях механизма адсорбции и агрегации при адсорбции молекул красителя на поверхности ионно-ковалентных кристаллов. Существенный вклад в указанные процессы вносит образование ассоциатов молекул красителя уже в растворителе. Характер этой ассоциации в различных растворителях может быть различным, вследствие влияния специфических взаимодействий молекул растворителя и красителя. Для молекул МГ в водных и водно-этанольных смесях ранее отмечалась возможность возникновения ассоциатов, в частности димеров и Н-агрегатов [9]. Основным методом их обнаружения и исследования до сих пор были электронные спектры поглощения. Аналогичных исследований для молекул МГ и их ассоциатов в основном электронном состоянии в литературе не обнаружено. Вместе с тем, разработка методики изучения особенностей ассоциации молекул красителей в растворах по колебательным ИК спектрам поглощения интересна с точки зрения дальнейшего контроля процессов агрегации молекул уже на стадии адсорбции их на поверхность ионно-ковалентных кристаллов. Только в этом случае возможно исключить влияние фотохимических преобразований поверхности кристалла с адсорбированными молекулами красителя под действием измерительного света, которые могут существенно исказить реально наблюдаемую картину.

Поэтому данная работа посвящена разработке методики и исследованию особенностей ассоциации молекул метиленового голубого (структурная формула приведена на рис. 1) в различных растворителях методом ИК спектров поглощения.

© Черных С. В., Овчинников О. В., Воробьева Р. П., Латышев А. Н., Алпатова Д. В., Утехин А. Н., Евлев А. Б., Смирнов М. С., 2006

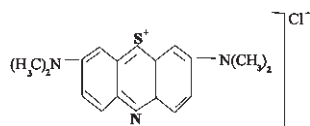


Рис. 1. Структурная формула метиленового голубого

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве основного метода решения поставленной задачи использовался метод ИК спектров поглощения растворов молекул МГ. В работе исследовались водные и этанольные растворы МГ, а также взвеси гидрата МГ в четыреххлористом углероде ( $\text{CCl}_4$ ).

ИК спектры поглощения всех исследуемых объектов получены с помощью спектрофотометра UR-20. Условия записи спектров во всех случаях были строго постоянными. Для водных и этанольных растворов МГ использовались кюветы из  $\text{CaF}_2$  толщиной поглощающего слоя  $l = 0.210$  мм. Для исследования взвесей гидрата МГ в  $\text{CCl}_4$  толщина кювет составляла  $l = 4,495$  мм. В качестве нормали для оценки сдвига градуировки прибора использовался спектр полистирола. Точность определения положения полос составляла  $\pm 2$   $\text{см}^{-1}$ , а интенсивности поглощения  $\pm 1$  %.

Поскольку концентрационная зависимость вида спектра и изменение спектральных параметров полос поглощения могут служить показателем проявления характера ассоциации молекул красителя МГ [4], она исследовалась для водных и этанольных растворов МГ в широком интервале концентраций ( $10^{-2}$ — $10^{-6}$  моль/л). Низкие концентрации растворов красителя готовились стандартным методом последовательных разбавлений. Возможные погрешности при составлении растворов и определении концентрации минимизировались многократным повторением приготовления растворов и измерением их ИК спектров поглощения. Часть исследований особенностей ассоциации молекул МГ проведена по ИК спектрам поглощения взвесей гидрата МГ в  $\text{CCl}_4$ .

Интерпретация полученных ИК спектров поглощения осуществлялась на основе представлений о характеристичности в колебательных спектрах многоатомных молекул [10]. Предварительный анализ характеристических частот ИК спектра МГ показал, что основным объектом изучения согласно его структурной формуле (рис. 1) могут быть валентные и деформационные колебания связей С–Н концевых

метиленных групп  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Поскольку в случае использования в качестве растворителей этанола ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) и воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) было возможно переналожение указанных ИК полос, соответствующих колебаниям концевых групп красителя, и ИК полос растворителя, особое внимание уделялось поведению полос, соответствующих связанным колебаниям О–Н, расположенных в области  $3200$ — $3600$   $\text{см}^{-1}$  [11].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены ИК спектры поглощения этанольных растворов МГ. В области расположения характеристических частот концевых метиленных групп  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  красителя МГ наблюдалось проявление трех полос поглощения с частотами  $\nu = 2890$   $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu = 2975$   $\text{см}^{-1}$  и  $\nu = 3375$   $\text{см}^{-1}$ , две из которых следует отнести к симметричным  $\nu_{\text{CH}_3}^s = 2890$   $\text{см}^{-1}$  и асимметричным  $\nu_{\text{CH}_3}^a = 2975$   $\text{см}^{-1}$  валентным колебаниям группы  $\text{CH}_3$ . Полоса с максимумом в области  $\nu = 3375$   $\text{см}^{-1}$ , значительно меняющаяся по мере увеличения концентрации красителя как по положению, так и по интенсивности, принадлежит связанным колебаниям группы О–Н ( $\nu_{\text{OH}}^{\text{связ}}$ ) этанола [11, 12]. Поскольку полосы валентных колебаний С–Н, характерные как для молекул этанола, так и для молекул красителя МГ, накладываются друг на друга, а наибольшие изменения претерпевают полосы связанных колебаний растворителя, то для исследования ассоциации молекул МГ в растворах по ИК спектрам поглощения в дальнейшем изучалось поведение полос связанных колебаний группы О–Н растворителя, параметры которых менялись по мере изменения концентрации красителя.

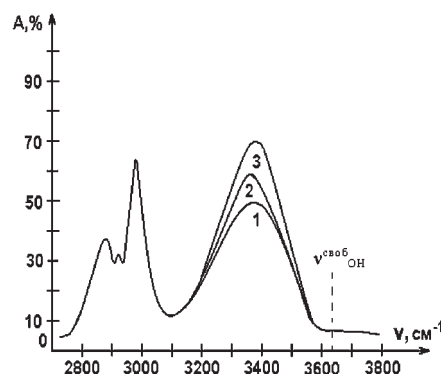


Рис. 2. ИК спектры поглощения этанольных растворов метиленового голубого: 1 — этанол, 2 —  $10^{-4}$  моль/л, 3 —  $10^{-2}$  моль/л

В случае использования воды в качестве растворителя для МГ в интересующей нас области 2800—3700 см<sup>-1</sup> наблюдалась только одна широкая бесструктурная полоса (рис. 3). Данная полоса, по-видимому, не элементарна. Ее реально наблюдаемый максимум при  $\nu = 3440$  см<sup>-1</sup> соответствует связанным колебаниям группы О–Н ( $\nu_{\text{ОН}}^{\text{связ}}$ ) воды [11, 13]. По мере увеличения концентрации МГ в водном растворе от 10<sup>-4</sup> до 10<sup>-2</sup> моль/л наблюдалось изменение параметров исследуемой полосы. Помимо изменения положения максимума полосы в области 3440 см<sup>-1</sup> и ее интенсивности, значительно менялась и ее низкочастотная часть по мере увеличения концентрации МГ (кривые 2 и 3, рис. 3). При концентрации МГ 10<sup>-2</sup> моль/л уже явно проявлялась полоса, максимум которой расположен, по-видимому, при  $\nu \approx 3200$  см<sup>-1</sup>.

Сравнение изменений положения полос, соответствующих связанным колебаниям групп О–Н  $\nu_{\text{ОН}}^{\text{своб}} = 3640$  как для случая этанольных, так и для случая водных растворов молекул МГ, делалось относительно положения ИК полос, соответствующих свободным колебаниям О–Н группы (см. табл.). Положение полос свободных колебаний О–Н групп выбиралось по результатам работ [11] и [14]. Полосы свободных колебаний О–Н групп имели максимумы для этанола при  $\nu_{\text{ОН}}^{\text{своб}} = 3640$  см<sup>-1</sup>, а для воды при  $\nu_{\text{ОН}}^{\text{своб}} = 3652$  см<sup>-1</sup>. Данные величины являются постоянными.

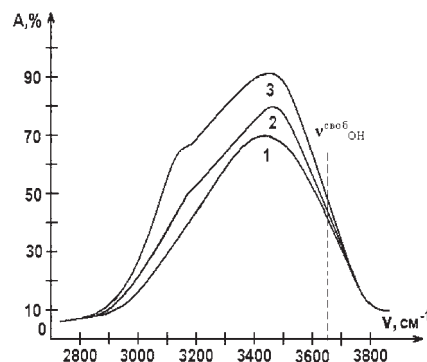


Рис. 3. ИК спектры поглощения водных растворов метиленового голубого: 1 — вода, 2 — 10<sup>-4</sup> моль/л, 3 — 10<sup>-2</sup> моль/л

Анализ полученных результатов указывает на наличие, как в водных растворах МГ (рис. 3), так и в этанольных растворах МГ (рис. 2), сдвига максимума полосы связанных колебаний группы О–Н. Его величина ( $\Delta\nu_{\text{ОН}}^{\text{связ}}$ ) различна для различных концентраций красителя в растворах. Для воды его величина составляла около 15—20 см<sup>-1</sup>, для этанола около 5—10 см<sup>-1</sup> (см. табл.). Как видно из таблицы, наблюдаемое смещение максимумов полос  $\nu_{\text{ОН}}^{\text{связ}}$  относительно положения соответствующего максимума для чистого растворителя в случае воды несколько больше чем в случае использования этанола в качестве растворителя. Кроме того, в обоих случаях при увеличении концентрации МГ в растворе наблюдается уширение полосы связанных колебаний группы О–Н и прирост ее

Таблица

Спектральные параметры ИК полос водных и этанольных растворов при различной концентрации метиленового голубого

Параметры ИК полос	Концентрация МГ в растворах, моль/л					Растворитель
	10	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	
	Растворы МГ в этаноле					Этанол
$\nu_{\text{ОН}}^{\text{связ}}, \text{см}^{-1}$	3380	3375	3362	3370	3367	3375
$\nu_{\text{ОН}}^{\text{своб}}, \text{см}^{-1}$	3640	3640	3640	3640	3640	3640
$\Delta\nu_{\text{ОН}}^{\text{своб-связ}}, \text{см}^{-1}$	260	265	278	270	273	265
$\Delta\nu_{\text{ОН}}^{\text{связ}} = \left  \nu_{\text{ОН(этанол)}}^{\text{связ}} - \nu_{\text{ОН(раствор)}}^{\text{связ}} \right $	5	0	13	5	8	
	Растворы МГ в воде					Вода
$\nu_{\text{ОН}}^{\text{связ}}, \text{см}^{-1}$	3455	3460	3460	3465	3460	3440
$\nu_{\text{ОН}}^{\text{своб}}, \text{см}^{-1}$	3652	3652	3652	3652	3652	3652
$\Delta\nu_{\text{ОН}}^{\text{своб-связ}}, \text{см}^{-1}$	197	192	192	187	192	212
$\Delta\nu_{\text{ОН}}^{\text{связ}} = \left  \nu_{\text{ОН(вода)}}^{\text{связ}} - \nu_{\text{ОН(раствор)}}^{\text{связ}} \right $	15	20	20	25	20	

интегральной интенсивности. При этом, как для этанола, так и для любой концентрации МГ в воде, положение полос связанных колебаний группы О–Н относительно положения полос свободных колебаний группы О–Н отличается на величину  $\Delta\nu_{\text{OH}}^{s,(\text{своб-связ})} \approx 200 \text{ см}^{-1}$  — для воды,  $\Delta\nu_{\text{OH}}^{s,(\text{своб-связ})} \approx 260—270 \text{ см}^{-1}$  — для этанола (см. табл.). Это может служить первоначальным свидетельством образования ассоциатов молекул МГ и растворителя посредством водородных связей [15].

В случае водного раствора зафиксировано появление новой дополнительной полосы в низкочастотной области  $\nu \approx 3170 \text{ см}^{-1}$ . По мере увеличения концентрации МГ в растворе эта полоса начинает проявляться явно и становится возможным определение положения ее максимума. Для выяснения природы данной полосы изучался ИК спектр поглощения взвесей гидрата МГ в  $\text{CCl}_4$  (рис. 4). В последнем случае в исследуемой области наблюдалось три полосы в спектре (рис. 4, кривая 2). Используя данные по характеристическим частотам, соответствующим колебаниям  $\text{CH}_3$  групп  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  молекулы МГ, полосу с максимумом при  $\nu \approx 2875 \text{ см}^{-1}$  следует отнести к валентным симметричным колебаниям группы  $\text{CH}_3$  ( $\nu_{\text{CH}_3}^s$ ), а полосу с максимумом при  $\nu \approx 2980 \text{ см}^{-1}$  — к валентным асимметричным колебаниям этой же группы ( $\nu_{\text{CH}_3}^{as}$ ). Поскольку  $\text{CCl}_4$  прозрачен в данной области (рис. 4, кривая 1) и не взаимодействует с МГ [11, 16], полосу  $\nu \approx 3170—3200 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, можно отнести к связанным колебаниям группы О–Н ( $\nu_{\text{OH}}^{\text{связ}}$ ) воды, составляющей

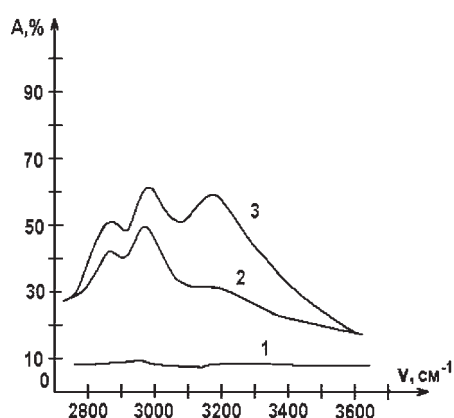


Рис. 4. ИК спектры поглощения взвесей гидрата метиленового голубого в  $\text{CCl}_4$ : 1 —  $\text{CCl}_4$ , 2 — исходная взвесь, 3 — взвесь после прокаливания в течение 2.5 часов при  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

кристаллогидраты молекул МГ. Правильность такого отнесения полосы проверялась путем сравнения ИК спектров поглощения взвеси гидрата МГ до и после его предварительного прокаливания в течение 2.5 часов при температуре  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . По мере прокаливании кристаллов гидрата МГ (рис. 4, кривая 3) наблюдалось уменьшение интенсивности полосы при  $\nu \approx 3170 \text{ см}^{-1}$ , что и подтверждает правильность ее отнесения.

На основании проведенных исследований можно сделать следующее заключение. Наблюдаемое поведение ИК спектров поглощения молекул МГ в воде и этаноле связано с возможными в этих растворителях процессами ассоциации молекул МГ друг с другом, а также с молекулами растворителя. Вследствие невозможности использования колебаний группы  $\text{CH}_3$  молекул МГ, основные заключения об особенностях процесса ассоциации молекул МГ сделаны исходя из анализа поведения полос связанных колебаний группы О–Н растворителей. Изменение положения максимумов и увеличение интегральных интенсивностей данных полос по мере увеличения концентрации молекул МГ в растворе, по-видимому, следует отнести к появлению в растворах ассоциатов молекул растворителя с молекулами МГ. Наблюдаемые изменения обусловлены в первую очередь нарушением однородности растворителя, спектр которого первоначально представляет собой ИК поглощение связанных колебаний группы О–Н, за счет образования слабосвязанных ассоциатов молекул красителя и растворителя. Кроме того, возможно как образование ассоциатов молекул растворителя, так и образование димеров, либо Н-агрегатов красителя. Действительно, в пользу последнего предположения свидетельствует уменьшение величины сдвига положения максимумов исследуемых полос по мере увеличения концентрации МГ при переходе к этанольным растворам, в которых, как известно, процессы самоассоциации молекул МГ практически блокированы [1].

Появление для водных растворов низкочастотного максимума вблизи  $\nu \approx 3170 \text{ см}^{-1}$  также следует, по-видимому, относить к ассоциации молекул МГ. Однако в этом случае речь идет об ассоциации другого типа. А именно, при высоких концентрациях красителя в растворе образуются ассоциаты молекул МГ, в частности димеры молекул, связываемые, по-видимому, посредством связей О–Н молекул воды. Эту

точку зрения подтверждают как расположение соответствующей полосы ( $\nu \approx 3170 \text{ см}^{-1}$ ) в более низкочастотной области (на  $270 \text{ см}^{-1}$  относительно  $\nu_{\text{OH}}^{\text{сввз}}$  растворителя), так и исчезновение аналогичной полосы в ИК спектре кристаллогидрата МГ при его прокаливании, когда связи «Н–О–МГ» должны разрушаться.

Таким образом, полученные результаты указывают на существование возможности использования метода ИК спектров поглощения растворов МГ для изучения особенностей ассоциации молекул красителя. Концентрационные зависимости видов таких спектров для растворов молекул МГ в воде и этаноле наряду с общими закономерностями имеют и существенные различия. Полученные результаты полностью согласуются с данными по электронным спектрам поглощения растворов МГ [1,9].

Работа выполнена при частичной поддержке гранта программы Университеты России (№ УР 01.01.012).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А. Н. Теренин. — Л.: Наука, 1967. — 616 с.
2. Ищенко А.А. Разнородная ассоциация ионов красителей в растворах (обзор) / А. А. Ищенко, С. А. Шаповалов // Журнал прикладной спектроскопии. — 2004. — Т. 71. — № 5. — С. 557—578.
3. Южаков В.И. Агрегация молекул красителей и ее влияние на спектрально-люминесцентные свойства растворов / В. И. Южаков // Успехи химии. — 1992. — Т. 61. — Вып. 6. — С. 1114—1141.
4. Левшин Л.В. Влияние природы растворителя на процессы ассоциации разнородных молекул красителей / Л. В. Левшин, А. М. Салецкий // Теоретическая и экспериментальная химия. — 1990. — № 6. — С. 669—675.
5. Антистоксова люминесценция твердых растворов  $\text{AgCl}_{0,95}\text{J}_{0,05}$ , сенсibilизированная продуктами низкотемпературного фотохимического процесса / А. Н. Латышев [и др.] // Физико-химические процессы в неорганических материалах [ФХП-9]: тез. докл. междунар. конф, Кемерово, 22—25 сент. 2004 г. — Кемерово, 2004. — Т. 1. — С. 177—181.
6. Сенсibilизированная антистоксова люминесценция некоторых материалов на основе сульфида цинка / Л. Ю. Леонова [и др.] // Физико-химические процессы в неорганических материалах [ФХП-9]: тез. докл. междунар. конф, Кемерово, 22—25 сент. 2004 г. — Кемерово, 2004. — Т. 1. — С. 181.
7. Ефимова М.А. Антистоксова люминесценция твердых растворов  $\text{AgCl}(\text{J})$ , сенсibilизированная продуктами низкотемпературного фотохимического процесса и красителем / М. А. Ефимова, В. Г. Клюев, О. В. Овчинников // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Физика. Математика. — 2003. — № 2. — С. 25—29.
8. Tutt L. W. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials / L. W. Tutt, T. F. Boggess // Prog. Quant. Electr. — 1993. — Vol. 17. — P. 299—338.
9. Черных С.В. Спектроскопическое изучение агрегации красителя метиленового голубого в водных и спиртовых растворах и при адсорбции на поверхность ионно-ковалентных кристаллов / С. В. Черных, Н. В. Квашнина // Физико-химические процессы в неорганических материалах [ФХП-9]: тез. докл. междунар. конф, Кемерово, 22—25 сент. 2004 г. — Кемерово, 2004. — Т. 1. — С. 494—497.
10. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. — М.: Физматгиз, 1962. — 892 с.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических красителей / К. Наканиси. — М.: Мир, 1965. — 216 с.
12. Физико-химические методы исследования в органической и биологической химии / Т. Я. Паперно [и др.]. — М.: Просвещение, 1977. — 174 с.
13. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия / А. Смит. — М.: Мир, 1982. — 327 с.
14. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. — М.: Мир, 1977. — 590 с.
15. Водородная связь / под ред. Н. Д. Соколова. — М.: Мир, 1981. — 339 с.
16. Справочник химика. В 2-х т. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / под ред. Б. П. Никольского. — М.-Л.: Химия, 1964. — 1170 с.