ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 4 (2006) С. 695-700

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 4 (2006) P. 695-700

УДК 535.333 + 539.19

ISSN 1729-4428

П.О.Кондратенко[1], Ю.М.Лопаткін[2], Т.М.Сакун[1]

Спектроскопічні властивості резазурину в рідких і твердих розчинах

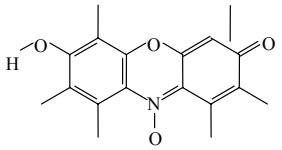
[1]Національний авіаційний університет,
[2]НДІ фізики Одеського національного університету ім. І.І.Мечникова

В роботі наводяться результати теоретичних і експериментальних досліджень енергетичної структури одного з представників оксазинових барвників – резазурину, в структурі якого є сильний полярний зв'язок N→O, природа якого віднесена до класу зв'язків типу Хе-О. Експериментальні дослідження включають спектри поглинання та флуоресценції резазурину в рідких розчинах в залежності від природи розчинника (вода, етанол, ацетон) та кислотності водного розчину, а також в твердих полімерних розчинах. Теоретичні дослідження (УФ та ІЧ спектри) включали квантово-хімічні розрахунки з використанням напівемпіричного методу MNDO/d. Порівняння цих результатів дозволило ідентифікувати спектри поглинання та флуоресценції, а також показати, що протонування резазурину відбувається в основному з утворенням симетричного катіона. Утворення несиметричного катіона та дикатіона зі спектрів поглинання та флуоресценції не помічено. Показано, що реакції рівноваги в розчинах резазурину в основному і збудженому стані відрізняються.

Показано, що існують умови, при яких зв'язок N→O виявляється нестабільним: протонування молекули шляхом приєднання протона до N→O –зв'язку з подальшою асоціацією катіона резазурину з аніоном хлору. Така нестабільність ледь помітна в підкислених водних розчинах (мала ймовірність такого протонування) і суттєво підсилюється у в'язких розчинах полімерів.

Стаття поступила до редакції 07.07.2006; прийнята до друку 15.09.2006

В роботі досліджувалися спектроскопічні властивості одного з представників класу оксазинових барвників, похідного феноксазину – резазурину ($C_{12}O_4NH_7$):



в залежності від умов середовища (різні типи рідких і твердих розчинників, зміна кислотності тощо).

Резазурин є перспективною сполукою широкого призначення, зокрема як робоча речовина лазера на барвниках, сенсибілізатор світлочутливості фотографічних матеріалів, матеріал для оптичного запису інформації [1-3].

Для резазурину характерна наявність сильного полярного N→O-зв'язку [1], здатного за певних умов дисоціювати. Тому цей барвник є дуже чутливим до оточуючого його середовища і випромінювання. При дисоціації N–O-зв'язку резазурин перетворюється в резоруфин, спектр поглинання якого зміщений у короткохвильову сторону на 20 нм. Крім того, при перетворенні резазурину в резоруфин збільшується оптична густина твердого розчину у видимій області спектра, що обумовлює значну зміну кольору плівки (від синього до рожевого).

На рис.1 і 2 представлені спектри поглинання і флуоресценції резазурину у воді, етанолі та ацетоні. Як видно, ці спектри суттєво залежать від природи розчинника.

Так, в ацетоні перша смуга поглинання лежить при 630 нм, потім більш слабка при 588 нм і слабкі при 460, 430, 380, 365 нм і т.д. При переході до етанолу коефіцієнт екстинкції у першій смузі падає приблизно в 3 рази, і смуга зміщується до 610 нм. Одночасно виросли смуги при 575, 535, 495, 460 нм і залишилися без зміни смуги при 381, 363 і 348 нм. У воді перша смуга за екстинкцією зменшується і лежить при 598 нм, інші уширюються, структура погано проглядається.

Як випливає з рис.2, перша смуга флуоресценції резазурину у воді лежить при 640 нм; є дві слабкі смуги при 695 і 585 нм. В етанолі перша смуга лежить при 648 нм і є слабкі при 595, 615 і 705 нм. Для випадку, коли розчинником є ацетон, перша смуга лежить при 650 нм, а слабкі - при 592 і 710 нм.

Квантовий вихід флуоресценції резазурину росте при переході від води до етанолу в 4,4 рази, а до ацетону − у 5 разів.

Картину, що спостерігається, можна пояснити,

виходячи з квантово-хімічних розрахунків (метод

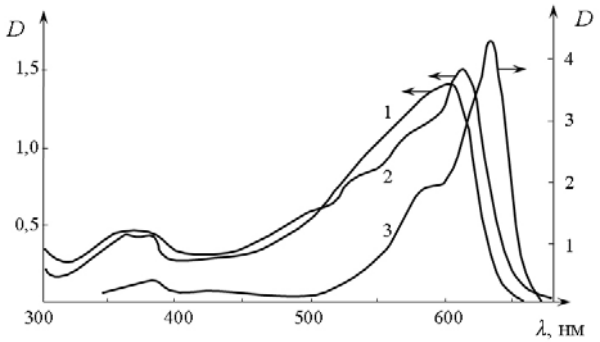


Рис.1. Спектр поглинання резазурину у воді (1), етанолі (2) та ацетоні (3).

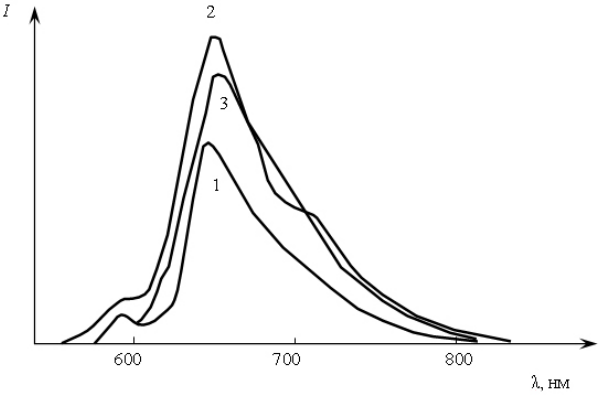
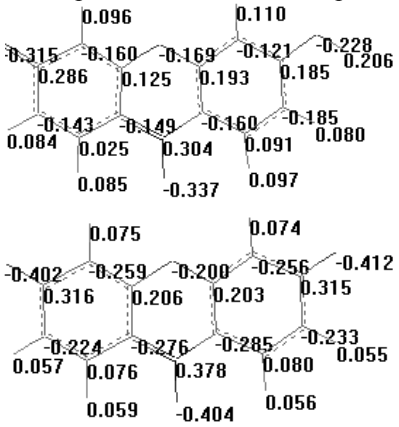


Рис.2. Спектри флуоресценції резазурину: 1 − у воді, 2 − в етанолі, 3 − в ацетоні.

MNDO/d [4,5]). Як указувалося вище, молекула резазурину (А) включає сильний полярний зв'язок N→O, причому надлишок позитивного заряду знаходиться на атомі азоту, у той час як на атомі кисню сконцентрований негативний заряд:



За певних умов можливий відрив протона від гідроксильної групи з утворенням аніону (Б). Тоді негативний заряд буде сконцентрований переважно на двох атомах кисню зі зв'язків С-О, а також на кисні зі зв'язку N→O.

Наявність нескомпенсованого негативного заряду на кінцях молекули приводить до того, що сам барвник виявляє схильність до комплексоутворення з молекулами розчинника за механізмом водневого зв'язку, або ж зв'язується з протонами. Наприклад, якщо простежити ряд: вода (HOH), етанол (C_2H_5OH) і ацетон $(CH_3)_2CO$,− то видно, що імовірність комплексоутворення найбільша для системи резазурин-вода, дещо менша − для етанолу і відсутня для ацетону. Тобто можна стверджувати, що для води новий утворений зв'язок O...H є сильним, для етанолу він слабкий і зовсім відсутній для ацетону. Саме такою взаємодією між молекулами розчинника і резазурину можна пояснити зсув максимумів смуг поглинання і флуоресценції, різну оптичну густину та істотні розходження в квантових виходах флуоресценції.

З іншого боку, така особливість барвника викликала необхідність дослідження його поводження в залежності від концентрації протонів у розчині (тобто pH розчину).

Спектри поглинання резазурину у воді в залежності від pH представлені на рис.3. При pH > 6 форма спектра поглинання практично не змінюється. Є лише невелике збільшення екстинкції в довгохвильовому максимумі, що вказує на те, що при pH = 6 частина молекул резазурина вже перейшла в нейтральну форму. За аналогією з літературними даними для ксантенових барвників [6-8] можна вважати, що в лужному середовищі має місце аніонна форма барвника, у кислому − катіонна, в області pH ≈ 4 − нейтральна форма барвника. Паралельно помічено, що при підкисленні розчину з'являється нестабільність резазурину. Таким чином, можна припустити, що на рис.4 наведені спектри поглинання трьох можливих форм барвника. Видно, що нейтральна форма (структура з низькою симетрією C_{1h}) має в спектрі поглинання кілька смуг приблизно однакової інтенсивності, у той час як обидві іонні форми (структури з високою симетрією C_{2V}) мають одну сильну і ряд слабких смуг. Між зазначеними формами барвника і розчинником існує рівновага відповідно до реакцій:

$$a^- + H^+ \underset{k_1^-}{\overset{k_1^+}{\rightleftharpoons}} a_o \qquad (1)$$

$$a_o + H^+ \underset{k_2^-}{\overset{k_2^+}{\rightleftharpoons}} a^+ \qquad (2)$$

$$a^- + a_o + a^+ = A \qquad (3)$$

де буквами a^-, a_o та a^+ позначені, відповідно, аніонна, нейтральна і катіонна (симетрична) форми барвників; сумарна концентрація барвника – A = const. Виходячи з цих реакцій, легко знайти залежність концентрації цих форм барвника і від pH середовища:

$$a^- = \frac{A}{1 + k_1H + k_1k_2H^2}, \qquad (4)$$

$$a_0 = \frac{Ak_1H}{1 + k_1H + k_1k_2H^2}, \qquad (5)$$

$$a^+ = \frac{Ak_1k_2H^2}{1 + k_1H + k_1k_2H^2}, \qquad (6)$$

де буквою H позначена концентрація протонів, тобто $[H^+]$.

Припускаючи, що pH = -lg$[H^+]$, легко побудувати залежності, виражені формулами (4)-(6) і знайти

константи рівноваги $k_1 = \frac{k_1^+}{k_1^-} =$ 5,4·10^5 л/моль і $k_2 = \frac{k_2^+}{k_2^-} =$ 2,7·10^3 л/моль.

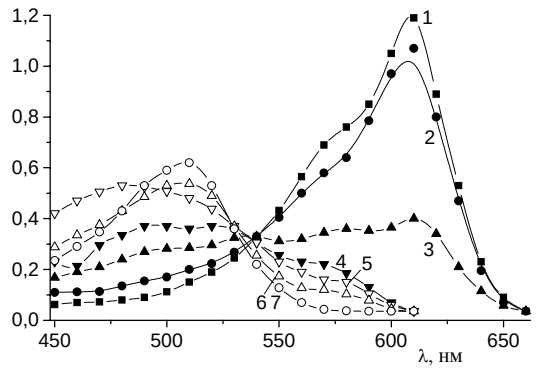


Рис. 3. Спектри поглинання резазурину в воді при різних pH водного розчину: 1 − pH =6; 2 − pH =5; 3 − 4; 4 − pH = 3; 5 − 2,3; 6 − 1,2; 7 − 0,6.

Поряд зі спектрами поглинання досліджені спектри флуоресценції резазурину (рис.4). Крива 1 (1') на рисунку відповідає спектру флуоресценції аніона, 2'- нейтральної молекули і 4 - катіона. Звертає на себе увагу той факт, що спектри флуоресценції аніонів і нейтральних молекул містять одну сильну смугу зі слабкими супутниками, у той час як катіонів - кілька смуг приблизно рівної інтенсивності, що не відповідає спектрам поглинання цих форм барвника.

Таким чином, хіноїдній формі, яким є аніон, можна приписати вузьку смугу як у спектрі поглинання, так і в спектрі флуоресценції. Іншій формі молекули, якою може бути нейтральна молекула резазурину, приписаний спектр, що складається з декількох смуг приблизно рівної інтенсивності.

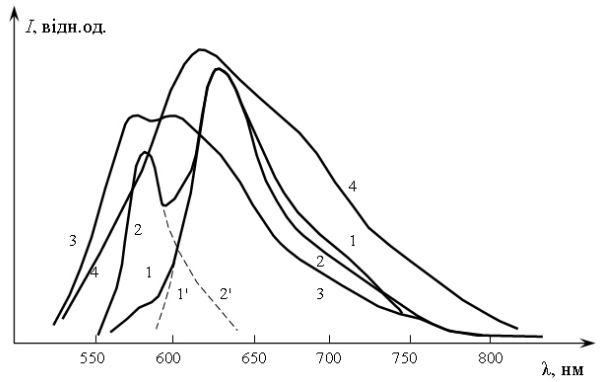


Рис. 4. Спектри флуоресценції резазурину в воді в залежності від pH. 1 − pH=11; 2 − pH=6,5; 3 − pH=3,4; 4 − pH=1,4.

Оскільки існують додаткові реакції:

$$(a_o)^* + H^+ \underset{k_4^-}{\overset{k_4^+}{\rightleftharpoons}} (a^+)^*, \qquad (7)$$

$$(a^-)^* + H^+ \underset{k_3^-}{\overset{k_3^+}{\rightleftharpoons}} (a_o)^*, \qquad (8)$$

область значень pH, де існує флуоресценція якої-небудь форми барвника, не буде збігатися з тією же областю для спектра поглинання. Так, катіон виявляється в спектрах флуоресценції до значень pH, на 1,4-1,5 одиниць більших, ніж у поглинанні, що говорить про істотний внесок реакції (7). Область значень pH існування поглинання і флуоресценції аніона приблизно збігається, що вказує на те, що реакція (8) не вносить істотних змін в ефекти, що спостерігаються.

Для перевірки вказаних вище припущень проведені квантово-хімічні розрахунки для аніона резазурину, нейтральної молекули, катіона при двох варіантах протонування атома кисню та дикатіона. Ці розрахунки показали, що при переході від аніона до нейтральної молекули смуга поглинання повинна зміщуватись приблизна на 20 нм, а сила осцилятора повинна падати в 2 рази. Перехід до симетричного катіона приводить до подальшого зміщення довгохвильової смуги поглинання ще на 25 нм при незмінній силі осцилятора. Якщо ж утвориться асиметричний катіон (протонується N→O група), то смуга поглинання повинна мати довгохвильове зміщення на 130 нм, а дипротонування – на 85 нм відносно нейтральної форми. Відразу ж відзначимо, що таких смуг в спектрі поглинання при підкисленні розчину ми не виявили. Отже, вклад асиметричного катіона в реакціях рівноваги незначний.

Дослідження механізму нестабільності барвника в кислому середовищі дозволило знайти єдину можливість – дисоціацію асиметричного катіона резазурину при утворення його комплексу з аніоном хлору (аніон хлору приєднується до атома азоту). В цьому випадку величина бар'єру для розриву N→O-зв'язку падає майже до нуля (≤0,2 еВ), в той час як для інших форм резазурину ця величина коливається від 2,5 до 4 еВ. Проте виявилось, що енергетично вигідне приєднання протона до атома кисню з групи C=O (енергетичний виграш порівняно з приєднанням до групи N→O складає 1,1 еВ). І все ж, наявність стеричних ефектів не виключає повністю можливість приєднання протона до групи N→O з подальшим комплексуванням з аніоном хлору і, як наслідок, розривом зв'язку N→O. Оскільки стеричні фактори у в'язких полімерних розчинах зростають, ефект нестабільності резазурину підсилюється.

Розрахунок коливальної структури та симетрії коливань показує, що в спектрах оптичного поглинання аніона повинні спостерігатися коливальні повторення 1233 та 1295 см$^{-1}$, а катіона – 1459 і 1646 см$^{-1}$. Нейтральна форма резазурину може взаємодіяти з коливаннями 1500, 1617 та 1660 см$^{-1}$. Всі наведені частоти відповідають коливанням атомів в площині молекули. При цьому у випадку катіона та аніона в електронно-коливальних спектрах проявляються лише ті коливання, які зберігають симетрію відносно осі C_2. У випадку нейтральної молекули таке обмеження не строге, що дозволяє більшій кількості коливань брати участь у формування спектра поглинання.

У зв'язку з тим, що барвники подібного типу останнім часом знаходять усе більше застосування як

середовища для запису інформації, природним був інтерес також до детального дослідження оптичних властивостей резазурину у твердій полімерній матриці. Як матриці служили полімери різної хімічної природи − полівініловий спирт (ПВС), полівінілацетат (ПВА), полівінілетилалъ (ПВЕ) і полівінілпіролідон (ПВП). Досліджувані зразки готувалися за загальноприйнятою технологією, тобто шляхом приготування розчину композиції і формування плівки на скляній горизонтальній поверхні.

Виявилося, що полімерні матриці впливають на оптичні характеристики резазурину. Як приклад візьмемо матрицю ПВЕ з концентрацією резазурину $C=10^{-3}$ моль/л. Було виявлено, що в цьому полімері барвник змінює своє забарвлення,− „червоніє“. Це пов'язано з тим, що в молекулі барвника частково відбувається розрив N→O-зв'язку, і він приймає форму резоруфину. Той же процес відриву атома кисню спостерігається і при вміщенні резазурину в інші полімери (ПВА, ПВП). Спектр поглинання для шару з концентрацією барвника $C=10^{-3}$ моль/л показано на рис.5. З нього видно, що спектр має чотири добре виражених максимуми, що відповідає спектрові поглинання суміші резазурину та резоруфину. Тут же слід зазначити, що квантовий вихід флуоресценції резоруфину значно менший квантового виходу флуоресценції резазурину.

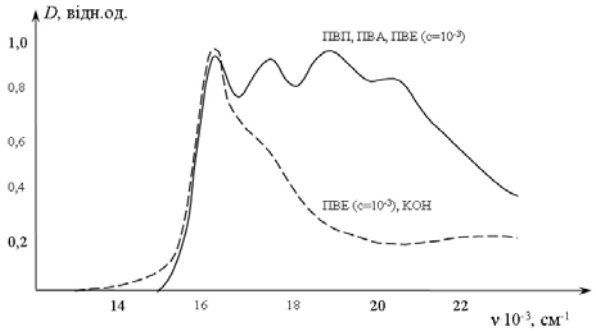


Рис. 5. Вигляд спектрів поглинання резазурину в різних полімерних матрицях.

Якщо в той же полімер ПВЕ заздалегідь ввести луг КОН (pH = 9), потім ввести резазурин з тією же концентрацією, то відсутність протонів проявиться в тім, що зв'язок N→O стане міцним. Відповідний спектр поглинання, представлений на рис.5, є характерним для аніона резазурину. Установлено, що в полівініловому спирті даний барвник не змінює своєї форми. Тому концентраційні виміри спектрів поглинання і флуоресценції були проведені в цій матриці. Ці досліди показали, що при концентрації $C = 10^{-5}$ моль/л спектр поглинання резазурину має два максимуми. Один з них знаходиться на частоті ν = 16400 см-1 (λ=610 нм) і за інтенсивністю він приблизно в два рази менший, ніж інший максимум, що знаходиться на частоті ν = 17000 см-1 (λ = 588 нм, резоруфин). При переході до вищих концентрацій відбувається перерозподіл максимумів у спектрі поглинання так, що перший максимум за інтенсивністю росте і при концентрації C = 10-3 моль/л перевищує другий, котрий у свою чергу, з підвищенням концентрації резазурину в шарі зменшується за інтенсивністю. Важливо відзначити, що зміщення максимумів по спектру не відбувається.

З іншого боку, якщо розглядати спектри флуоресценції цих же шарів з концентрацією барвника 10-5 і 10-4 моль/л у шарі, то спостерігається та ж закономірність у зміні інтенсивності першого і другого максимумів. Однак для шару з C = 10-3 моль/л уже спостерігається зміщення максимумів смуги флуоресценції в бік менших частот. Відмінні риси має спектр флуоресценції барвника з концентрацією 10-2 моль/л. Для цього шару спостерігається широкий структурний спектр, що у розглянутих координатах перекриває всю площу, займану кривими з меншими концентраціями барвника. Примітно, що всі максимуми смуг, що виявляються для менших концентрацій, мають місце і для барвника з C = 10-2 м/л. Крім того, спостереження показують, що для цієї концентрації інтенсивність флуоресценції менша інтенсивності флуоресценції зразків з меншою концентрацією резазурину в шарі.

Для пояснення аномального зміщення смуги флуоресценції було припущено, що починаючи з концентрації C = 10-3 моль/л і більше, у шарі ПВС утворяться асоціати молекул барвника типу димерів. Як відомо з літератури [6, 9], утворення таких асоціатів звичайно приводить до істотної зміни спектрів поглинання і флуоресценції речовин, а також до зменшення квантового виходу флуоресценції. Аналогічна картина спостерігалася й у даному експерименті. Якщо при менших концентраціях кожна окремо молекула барвника вносила свій внесок у флуоресценцію, то при C = 10-2 моль/л складний вид кривої спектра обумовлюється спільним внеском як окремих молекул, так і їхній асоціатів у спектр флуоресценції. Проте, вклад окремих молекул повинен бути зменшеним у зв’язку з наявністю індуктивно-резонансного переносу енергії [10].

Для визначення величини радіуса переносу енергії між молекулами барвника за механізмом індуктивно-резонансного переносу скористаємось формулою [10]:

$$R_0^6 = 5{,}86\cdot 10^{-25}\cdot \frac{\eta_0}{n^4}\int F(\nu)\varepsilon(\nu)\frac{d\nu}{\nu^4},$$

де $F(\nu)$ − нормований спектр випромінювання; $\varepsilon(\nu)$− молярний десятковий показник поглинання; η_0 − квантовий вихід флуоресценції донора; n− показник заломлення. Квантовий вихід флуоресценції барвника порівнювався з квантовим виходом іншого барвника (еозину), величина якого заздалегідь відома. При цьому враховувалося, що оптична густина D'_λ і D''_λ $\left(\ln\frac{I_0}{I}\right)$ обох розчинів на довжині хвилі випромінювання не повинна перевищувати 0,5, оскільки додатковим експериментом було встановлено, що при таких густинах процес реабсорбції зведений до мінімуму.

Визначення квантового виходу флуоресценції досліджуваного зразка проводилося зі співвідношення: $\frac{I'_{фл.}}{I''_{фл.}} = \frac{\eta'_{фл.}}{\eta''_{фл.}} \frac{\left(1-e^{-D'}\right)}{\left(1-e^{-D''}\right)}$, звідки: $\eta'_{фл.} = \eta''_{фл.} \frac{I''_{фл.}}{I'_{фл.}} \frac{\left(1-e^{-D''}\right)}{\left(1-e^{-D'}\right)}$, де $I'_{фл.}$ знайдено шляхом вимірювання площі під кривою в координатах $I'_{фл.} - \nu$.

Як уже вказувалося, як стандартну речовину використовувався розчин еозину, квантовий вихід якого дорівнює 0,19. Розрахунки показали, що квантовий вихід флуоресценції резазурину $\eta_p = 0{,}26\eta_э$ для концентрації C = 10 - 3 моль/л. З огляду на дану величину, був зроблений розрахунок радіуса переносу енергії між молекулами резазурину при цій концентрації, що виявився рівним 37,2 Å. При такій величині радіусу переносу енергії збудження значне гасіння флуоресценції (переважний механізм релаксації збудження через перенос енергії) повинно спостерігатись при концентрації ~3·10-2 моль/л.

Таким чином порівняння результатів теоретичних і експериментальних досліджень енергетичної структури резазурину дозволило ідентифікувати спектри поглинання та флуоресценції, а також показати, що протонування резазурину відбувається в основному з утворенням симетричного катіона. Утворення несиметричного катіона та дикатіона зі спектрів поглинання та флуоресценції не помічено.

Знайдені типи коливань атомів в молекулі резазурину, здатних брати участь в утворенні структури

Показано, що реакції рівноваги в розчинах резазурину в основному і збудженому стані відрізняються, що спричинює відсутність дзеркальної симетрії в околі pH = 3,5.

Показано, що у випадку, коли протонування молекули шляхом приєднання протона до N→O – зв'язку з подальшою асоціацією катіона резазурину з аніоном хлору зв'язок N→O виявляється нестабільним. Така нестабільність ледь помітна в підкислених водних розчинах внаслідок незначної ймовірності такого протонування і суттєво підсилюється у в'язких розчинах полімерів.

[1] П.О.Кондратенко. Енергетична структура та фотохімічні властивості молекул зі зв'язком типу Xe-O. // *Наукові записки НПУ імені М.П.Драгоманова. Сер. Фіз.-мат. н.* сс. 65-73 (2001).

[2] П.О.Кондратенко, Ю.М.Лопаткін. Одно- та двоквантові процеси в твердих розчинах барвників. //*Фізика і хімія твердого тіла.* **5**(3), сс.474-480 (2004).

[3] P.O. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin, N.P. Kondratenko. Molecules with bonds such as Xe-O between moieties and their Application *//Material Science.* **20**(4), pp.93-99 (2002)

[4] W. Theil and A. Voityuk. Extension of the MNDO Formalism to d Orbitals: Integral Approximations and Preliminary Numerical Results. // *Theo. Chim. Acta.* **81**, pp. 391-404 (1992).

[5] W. Thiel and A. Voityuk. Extension of MNDO to d Orbitals: Parameters and Results for the Halogens. // *Int. J. Quant. Chem.* **44**, pp. 807-829 (1992).

[6] А.Н.Теренин. *Фотоника молекул красителей.* Л.: Наука, 616 с. (1967).

[7] М.П.Горишный, П.А.Кондратенко, Т.А.Гордина, Р.А.Мхитаров, М.М.Оре-шин. Исследование фоторазложения солей диазония флуоресцеином в жидких растворах. //*Способы записи информ. на бессеребр. носителях.* 8, с.48-55 (1977).

[8] И.П.Жарков, П.А.Кондратенко, М.М.Орешин, Т.А.Гордина, Р.А.Мхитаров. Определение эффективности сенсибилизированного красителями фотолиза. //*Фундаментальные основы оптич. памяти и среды.* 10, сс.31-37 (1979).

[9] И.П.Жарков, П.А.Кондратенко, М.В.Курик. О природе концентрационного смещения спектров поглощения и флуоресценции эозина в полимерной матрице //*Оптика и спектроск.* **49**(3), сс.523-527 (1980).

[10] В.М.Агранович, М.Д.Галанин. *Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах.* М.: Наука, 383 с. (1978).

P.A.Kondratenko[1], Yu.M.Lopatkin[2], T.N.Sakun[1]

Spectroscopic Properties of ReSazurin In Liquid And Solid Solutions

[1]National aviation university,
[2]RI of physics of the Odessa national I.I.Mechnikov university

In the paper the results of the theoretical and experimental investigations of the energy structure of one of representatives of the oxazine dyes - resazurin are given. There is the strong polar *N→O* bond in its structure. Its nature is referred to the class of bonds such as Xe-O. The experimental investigations include the absorption and fluorescence spectra of resazurin in the liquid solutions depending on the nature of the solvent (water, ethanol, and acetone) and acidity of the water solution, and also in solid polymeric matrixes. The theoretical investigations (UV and the IR spectra) included the quantum-chemical calculations with usage of the semiempirical MNDO/d method. Comparison of these results has allowed identifying the absorption and fluorescence spectra, and also to show, that protonation of resazurin occurs substantially with formation of the symmetric cation. The formation of the asymmetrical cation and dication, starting from the absorption and fluorescence spectra, is not remarked. It is shown, that the reactions of equilibrium in the resazurin solutions in the basic state and the excited one is differed.

It is shown, that there are conditions, at which the *N→O* bond appears unstable: protonation of the molecule by affixing of a positive proton to the *N→O* bond with further association of the resazurin cation with the chlorine anion. Such instability is hardly noticeably in the acidulous water solutions (probability of such protonation is small) and it is essentially intensified in the viscous polymeric solutions.