

SCIENTIFIC JOURNAL OF SAMARKAND UNIVERSITY

Volume 2018

Article 5

2-25-2018

Photo stability of solutions of some rodamine dyes with carboxyl group

N. Nizomov

Samarkand State University, kurtaliev@rambler.ru

A.A. Jamalova

Samarkand State University

A.Sh. Yarmuxamedov

Samarkand State University

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/samdu>

 Part of the [Physics Commons](#)

Recommended Citation

Nizomov, N.; Jamalova, A.A.; and Yarmuxamedov, A.Sh. (2018) "Photo stability of solutions of some rodamine dyes with carboxyl group," *SCIENTIFIC JOURNAL OF SAMARKAND UNIVERSITY*: Vol. 2018 , Article 5.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/samdu/vol2018/iss1/5>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in SCIENTIFIC JOURNAL OF SAMARKAND UNIVERSITY by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

УДК 535.37:541.14

ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ РОДАМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ**Н. Низомов, Э.Н. Курталиев, А.А. Джамалова, А.Ш.Ярмухамедов***Самаркандский государственный университет*E-mail: kurtaliev@rambler.ru

Аннотация: Изучено влияние светового облучения на спектрально-люминесцентные характеристики некоторых родаминовых красителей с карбоксильной группой в растворителях различной природы. Установлено, что под действием светового облучения в водных растворах выбранных красителей наблюдается уменьшение интенсивности поглощения и флуоресценции с одновременным гипсохромным смещением электронных спектров. В этих же условиях обесцвеченные растворы родаминовых красителей в смеси бинарного растворителя 1% вода+99% ДМСО восстанавливают окраску и соответственно поглощательную и флуоресцентную способность. Наблюдаемое явление объясняется переходом молекул родаминовых красителей из лактонной формы в катионную.

Ключевые слова: родаминовые красители, нефльтрованный свет, поглощение, люминесценция, фотостабильность, природа растворителя, лактон, катион.

Karboksil guruhiga ega bo'lgan ba'zi bir rodamin buyoqlari eritmalarini foto turg'unligi

Annotatsiya: Karboksil guruhiga ega bo'lgan ba'zibir rodamin buyoqlarini turli tabiatli erituvchilardagi eritmalarini spektral-lyuminessent xarakteristikalariga yorug'likni ta'siri o'rganilgan. Yorug'lik ta'sirida tanlangan buyoqlari suvli eritmalarini yutilish va fluoressensiya berish qobiliyati kamayishi hamda bir vaqtning o'zida elektron spektrlarini gipsoxrom siljish kuzatildi. Shu sharoitda 1% suv+99% DMSO dagi rangsizlangan rodamin buyoqlari rangli shaklga o'tishlari va mos ravishda yutish va fluoressensiya berish qobiliyatlarini tiklanishlari aniqlandi. Kuzatilgan hodisalar buyoq molekularini lakton shakldan kation shaklga o'tishlari bilan tshuntirilgan.

Kalit so'zlar: rodamin buyoqlari, filtrlanmagan yorug'lik, yutilish, lyuminessensiya, fototurg'unlik, erituvchi tabiati, lakton, kation.

Photo stability of solutions of some rhodamine dyes with carboxyl group

Abstract. The effect of light irradiation on the spectral-luminescent characteristics of some rhodamine dyes with a carboxyl group in solvents of various natures was studied. It has been established that under the influence of light irradiation in aqueous solutions of selected dyes, a decrease in the intensity of absorption and fluorescence with a simultaneous hypsochromic shift of the electronic spectra is observed. Under the same conditions, discolored solutions of rhodamine dyes in a binary solvent mixture of 1% water + 99% DMSO are reduced in color and, accordingly, absorbing and fluorescent capacity. The observed phenomenon is explained by the transition of molecules of rhodamine dyes from a lactone form to cationic.

Key words: rhodamine dyes, unfiltered light, absorption, luminescence, photostability, the nature of the solvent, lactone, cation.

Введение

Родаминовые красители нашли широкое применение в различных областях науки и техники [1-3]. Известно, что в зависимости от концентрации раствора, природы растворителя, родаминовые красители находятся в различных молекулярных формах, каждая из которых обладает определенными характерными спектрами поглощения, а некоторые спектрами флуоресценции [4-6]. Наряду со спектрально-люминесцентными характеристиками одной их важных характеристик определяющей применение органических красителей на практике является фотостабильность. В литературе имеются работы посвященные изучению фотохимических процессов в растворах органических красителей и выяснению природы фотодеструкции [7-9]. Однако процессы, происходящие в растворах красителей под действием света сложны и многообразны, и требуют проведения дальнейших исследований. В связи вышеизложенным целью данной работы является изучение влияния природы растворителя на фотостабильность растворов некоторых родаминовых красителей с карбоксильной группой.

Экспериментальная часть

Структурные формулы новых синтезированных родаминовых красителей приведены на рисунке 1¹. Электронные спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Specord 50 SA (Analytikjena, Германия), позволяющем проводить измерения с точностью (+/- 0,003 D) и разрешением (0,3 нм) в диапазоне 190-1100 нм.

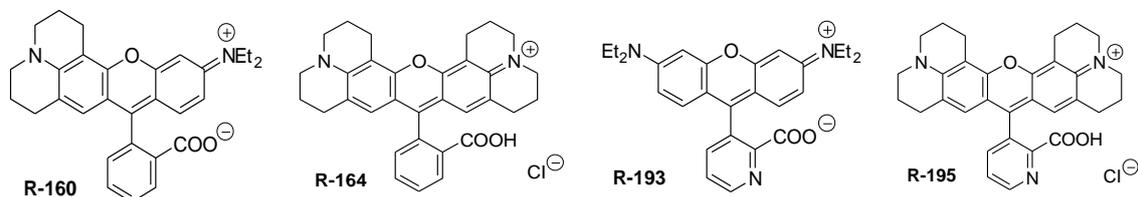


Рис.1. Структурные формулы изученных красителей

Спектры флуоресценции измерялись на люминесцентной установке, собранной на базе монохроматора МДР-12 (ЛОМО, Россия). В качестве фотоприемника использовался ФЭУ-100 (Россия). Источниками возбуждающего света служили сверхяркие светодиоды. Для исключения явления реабсорбции работа осуществлялась с тонкими слоями исследуемых растворов, в которых поглощение возбуждающего света не превышало ~5%. Для их получения, в зависимости от концентрации раствора, использовались кварцевые кюветы от 0.1 до 50 мм. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода и органические растворители: протондонорные – этанол, протонакцепторные – диоксан, диметилсульфоксид (ДМСО), амфотерные - диметилформамид (ДМФА) и их бинарные смеси: вода+этанол, вода+диоксан, вода+ДМФА, вода+ДМСО в различных объёмных соотношениях. Использованные растворители имели марки «ХЧ» и дополнительно очищались согласно методикам [10, 11]. Выбор этих растворителей обусловлен тем, что изученные красители в воде хорошо растворяются, а вода, этанол, диоксан, ДМФА и ДМСО хорошо смешиваются между собой в неограниченном количестве. Концентрации растворов 5×10^{-6} - 10^{-4} М готовились путем разбавления исходного раствора с концентрациями 10^{-3} М. Приготовление растворов в бинарном растворителе проводилось следующим образом: готовился раствор красителя в той компоненте, в которой он хорошо растворим, а затем добавлялся второй компонент, при этом концентрация красителя оставалась постоянной, а соотношение бинарного растворителя менялось. Величина возможной систематической ошибки, связанной с неточностью отсчета делений градуировки и с различной смачиваемостью стенок мерной посуды не превышает 1%. Все измерения проводились при комнатной температуре (297К). Для удобства сравнения приведенные спектры поглощения и флуоресценции нормированы к единице.

Растворы родаминовых красителей облучались нефльтрованным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2, мощность которой составляет 60 мВт. Расстояние между лампой и объектом составляло 15 см. Облучаемая площадь кюветы (диафрагмы) 15.2 см^2 .

Результаты и обсуждение

Влияние концентрации и природы растворителя на спектры поглощения и флуоресценции новых синтезированных родаминовых красителей изучалось нами ранее [5, 6]. Влияние светового облучения первоначально было изучено в водных растворах выбранных красителей (рис.1). Из рисунка 1 видно, что по мере облучения наблюдается падение интенсивности поглощения и флуоресценции водного раствора красителя R-160, при этом заметных изменений в форме спектров поглощения и флуоресценции не происходит. Аналогичная картина наблюдается в спектрах поглощения водного раствора красителя R-193.

¹ Авторы выражают благодарность к.х.н., с.н.с. Л.Д.Паценкеру из Института сцинтилляционных материалов НАН Украины за предоставленные соединения.

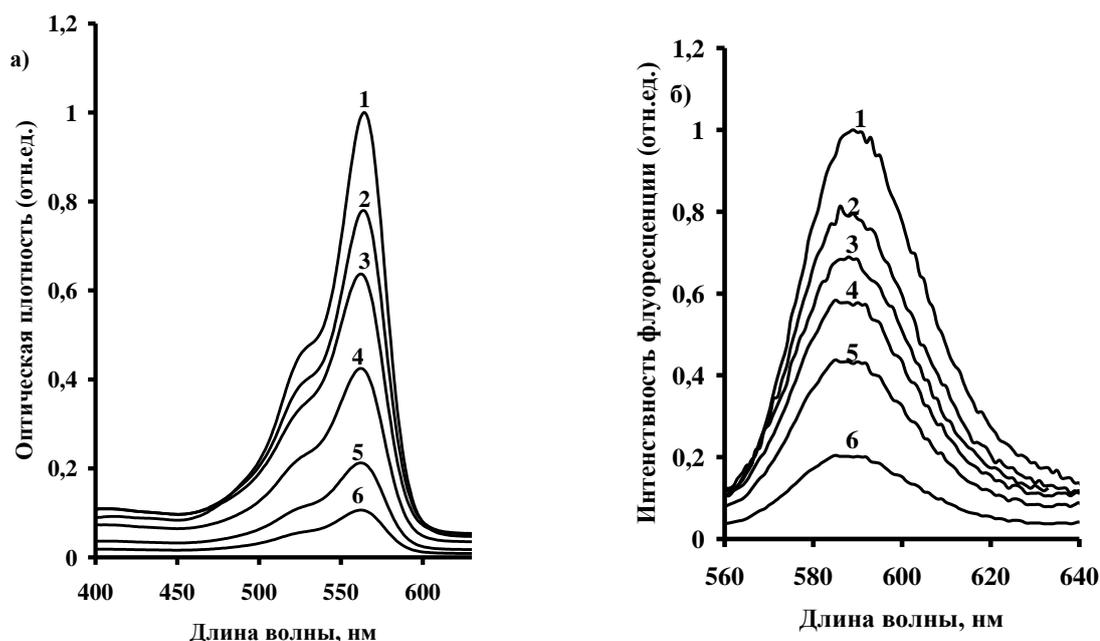


Рис.1. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) водного раствора красителя R-160 ($c=6 \times 10^{-6} \text{M}$) по мере облучения: 1-0, 2-15, 3-70, 4-125, 5-180, 6-220 мин.

Совсем иная картина наблюдается при облучении водных растворов красителей R-164 и R-195. По мере облучения водных растворов красителей R-164 и R-195 наряду с падением поглощательной и флуоресцентной способности раствора одновременно происходит гипсохромное смещение спектров поглощения и флуоресценции примерно на 15 нм (рис.2).

Следует отметить, что процесс фотообесцвечивания усиливается по мере уменьшения концентрации красителя. Кроме того, фотообесцвечивание изученных красителей является необратимым, то есть после прекращения облучения растворы не окрашиваются и соответственно со временем не восстанавливаются спектры поглощения и флуоресценции. Природу процесса обесцвечивания в воде можно объяснить тем, что сначала под действием облучаемого кванта света происходит диссоциация молекул воды по схеме:

$H_2O \xrightarrow{h\nu} H + \dot{O}H$ [12]. Далее образовавшийся радикал взаимодействует с красителем, который приводит к нарушению его цепи сопряжения, в результате чего происходит обесцвечивание раствора красителя.

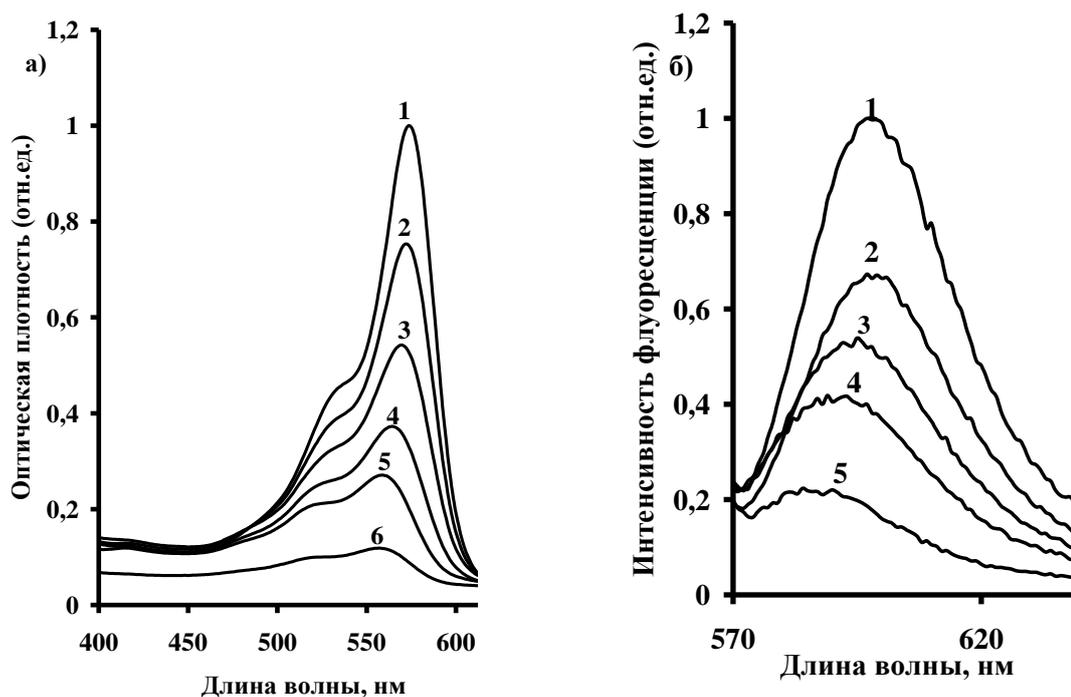


Рис.2 Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) водного раствора красителя R-164 ($c=10^{-5}M$) по мере облучения: 1-0, 2-15, 3-30, 4-45, 5-75, 6-120 мин.

Следует также отметить, что процесс фотообесцвечивания зависит и от структуры молекул красителя, возможно, зависит от его акцепторной способности по отношению к радикалам. Для красителей R-164 и R-195 по мере облучения часть молекул обесцвечивается по описанному выше механизму. Оставшаяся часть в результате взаимодействия с продуктом фотохимической реакции переходит в биполярную форму. Этим можно объяснить гипсохромное смещение спектров поглощения и флуоресценции по мере облучения водного раствора красителей R-164 и R-195. Так как под действием одного и того же кванта света происходит различное фоторазложение растворителей, то следует ожидать, что фотообесцвечивание одного и того же красителя в различных растворителях должно происходить по-разному. Для проверки этого предположения было исследовано влияние светового облучения (при одинаковой мощности облучения, температуре и концентрации раствора) на спектрально-люминесцентные характеристики выбранных красителей в растворителях различной природы: хлороформе и в смеси бинарных растворителей: 1% воды+99% этанола, 1% воды+99% диоксана, 1% воды+99% ДМФ и 1% воды+99% ДМСО. По мере облучения хлороформовых растворов наблюдается падение интенсивности поглощения и флуоресценции и гипсохромное смещение спектров поглощения и флуоресценции примерно на 14 нм. Здесь процесс обесцвечивания аналогичен с процессом обесцвечивания водных растворов, который был описан выше. Такие же явления происходят и при облучении хлороформовых растворов для всех новых родаминовых красителей. [Природу процесса фотообесцвечивания в хлороформе можно объяснить образованием фосгена и хлористого водорода по схеме: \$2CHCl_3 + O_2 \rightarrow 2OCCl_2 + 2HCl\$. Далее хлористый водород взаимодействует с красителем, что приводит к нарушению их цепи сопряжения, в результате чего наблюдается обесцвечивание раствора красителя.](#) Следует отметить, что здесь, как и в водных растворах, процесс фотообесцвечивания усиливается по мере уменьшения концентрации красителя и является необратимым, то есть после прекращения облучения растворы не окрашиваются и соответственно со временем не восстанавливаются спектры поглощения и флуоресценции. Форма и интенсивность спектров поглощения и флуоресценции родаминовых красителей в бинарной смеси растворителей 1% воды+99% этанола остается постоянной в течение длительного времени облучения. Это свидетельствует о том, что растворы в бинарной смеси растворителей 1% воды+99% этанола являются стабильными

примерно на один порядок по сравнению с водными и хлороформовыми. Растворы в смеси бинарного растворителя 1% воды+99% диоксана у всех изученных родаминовых красителей являются обесцвеченными и при облучении не окрашиваются и соответственно не восстанавливают свою поглощательную и флуоресцентную способность. Аналогичные процессы наблюдаются и при облучении растворов бинарного растворителя 1% вода +99% ДМФА для родаминовых красителей R-160, R-164 и R-193. Для красителя R-195 при облучении растворов бинарного растворителя 1% воды+99% ДМФА наблюдается падение поглощательной и флуоресцентной интенсивности раствора без заметных изменений формы спектров поглощения и флуоресценции. Природу фоторазложения использованного растворителя можно представить в следующем виде:

$$NCON(C H_3)_2 + h\nu \longrightarrow C H_3 + CH + CH_2O + \dot{N}H \quad [12].$$

Здесь, как было сказано выше, сначала происходит фотораспад самого растворителя с образованием радикалов, а затем взаимодействие радикалов с молекулой красителя приводит к обесцвечиванию растворов красителя.

Обнаружено, что при облучении не фильтрованным светом обесцвеченных растворов родаминовых красителей в смеси бинарного растворителя 1%вода+99%ДМСО последние восстанавливают окраску и соответственно поглощательную и флуоресцентную способность (рис.3).

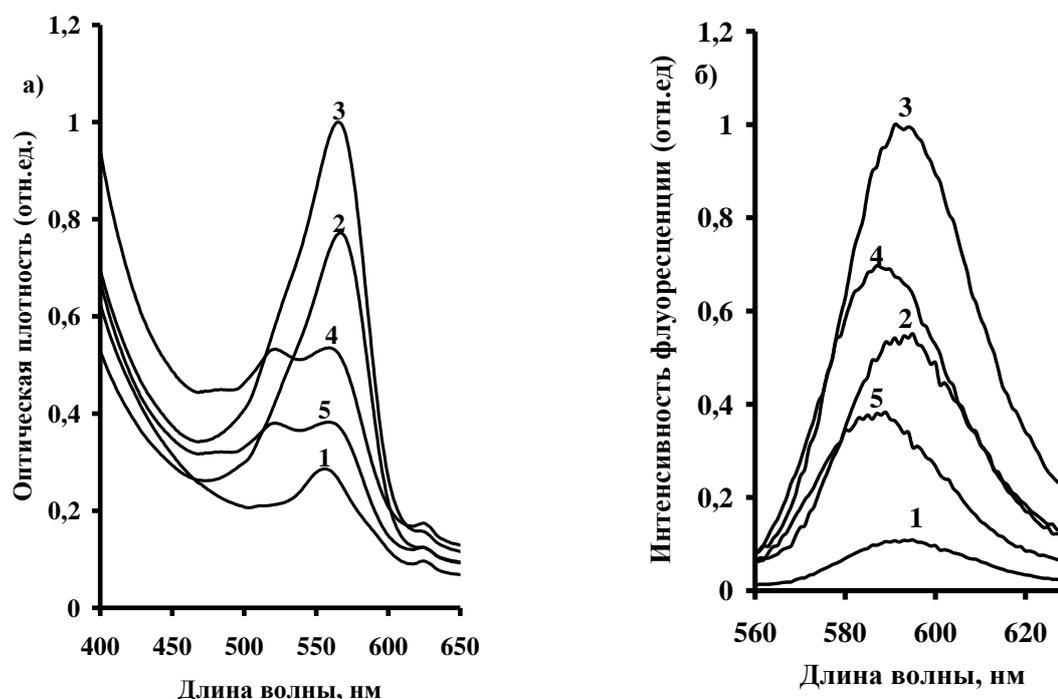


Рис.3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) красителя R-160 в ДМСО ($c=6 \times 10^{-6}$ М) по мере облучения: 1-0, 2-5, 3-10, 4-20, 5-40 мин.

Из рисунка 3 видно, что постепенное облучение приводит к тому, что раствор окрашивается и соответственно восстанавливает свою поглощательную способность. Полоса поглощения относится к катионной форме молекул красителя. Дальнейшее облучение приводит к тому, что интенсивность поглощения начинает падать, одновременно наблюдается гипсохромное смещение примерно на 8 нм и появление максимума с $\lambda_{\max}=525$ нм с коротковолновой стороны. Аналогичная картина наблюдается и для спектров флуоресценции. Наблюдаемое явление можно объяснить тем, что родаминовые красители в ДМСО, являющимся протоноакцепторным растворителем, находятся в форме лактона. Облучение не фильтрованным светом приводит к тому, что происходит разрыв С-О связи лактонного цикла, вследствие чего раствор переходит в форму катиона. Дальнейшее облучение уже окрашенного

раствора приводит к тому, что, скорее всего ДМСО разлагается и продукты фотораспада растворителя, взаимодействуя с молекулами красителя, приводят к деструкции молекул последних и падению поглощательной и флуоресцентной способности.

Таким образом, установлено, что под действием светового облучения в водных растворах выбранных красителей наблюдается уменьшение интенсивности поглощения и флуоресценции с одновременным гипсохромным смещением. Процесс фотообесцвечивания растворов зависит от природы растворителя и ускоряется с уменьшением концентрации красителя. Установлено, что при световом облучении происходит фотолиз растворителя, при этом образующиеся радикалы, взаимодействуя с молекулами красителя, приводят к наблюдаемым спектральным изменениям. Обнаружено, что при облучении не фильтрованным светом обесцвеченные растворы родаминовых красителей в смеси бинарного растворителя 1% вода+99% ДМСО восстанавливают окраску и соответственно поглощательную и флуоресцентную способность.

Referenes

1. J.Guo, Zh.Wang, P.Sun, Q.Tang, H.Li, X.Wang, G.Guo, Q.Pu. Ionic polymer enhanced electrophoresis in plastic microchips for rapid and robust determination of rhodamine dyes. *Sensors and Actuators B*. 2017. V.250. p. 250–258.
2. P.K. Baviskar, J.B. Zhang, V. Gupta, S. Chand, B.R. Sankapal. Nanobeads of zinc oxide with rhodamine B dye as a sensolar cell application. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. V.510 p.33–37.
3. H.Kr. Singh, Sh.Aggarwal, D.C. Agrawal, P.Kulria, S.K. Tripathi, D.K. Avasthi. Studies of swift heavy ion irradiation effect on Rhodamine 6G dye for dye sensitize solar cell application. *Vacuum*. 2013. V.87 p.21-25
4. N. Nizomov. Lyuminessensiya assosirovannykh molekul organicheskix krasiteley v rastvorax i plenkax. Samarkand: Zarafshon, 1997. 145 c
5. N.Nizomov. E.N.Kurtaliyev, A.A.Djamalova. Spektroskopicheskoye proyavleniye agregatov v rastvorax nekotorykh rodaminovykh krasiteley. SamDU ilmiy tadqiqotlar axborotnomasi. 2014 g. №5, s.59-65.
6. N.Nizomov. E.N.Kurtaliyev, A.A.Djamalova. Spektroskopicheskoye proyavleniye mejmolekulyarnykh vzaimodeystviy v rastvorax rodaminovykh krasiteley karboksilnoy gruppy. SamDU ilmiy tadqiqotlar axborotnomasi. 2017. №5, s.62-68.
7. B.Song, Q. Zhang, W.-H.Ma, X.-J.Peng, X.-M.Fu, B.-Sh.Wang. The synthesis and photostability of novel squarylium indocyanine dyes. *Dyes and Pigments*. 2009. V.82, №3. p.396-400.
8. Y.Yang, M.Wang, G.Qian, Zh.Wang, X.Fan. Laser properties and photostabilities of laser dyes doped in ORMOSILs. *Optical Materials*. 2004. V.24 p.621–628.
9. M.Gupta, S.Mula, T.K.Ghanty, D.B.Naik, A.K.Ray, A.Sharma, S.Chattopadhyay. Structure and solvent-induced tuning of laser property and photostability of a boradiazaindacene (BODIPY) dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017. V.349. p.162-170.
10. A.Vaysberger, E.Proskauer, Dj.Riddik, E.Tups. *Organicheskkiye rastvoriteli*. IL, M.,1958. 520c.
11. A.Gordon, R.Ford *Sputnik ximika*. M. Mir, 1976 g. 571 s.
12. Dj. Kalvert, Dj. Pits. *Fotoximiya*. Per. s angl. Moskva: Mir, 1968. s.625-628.