

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РОДАМИНА 6Ж ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Э. ВАРГА, Л. КОЗМА, Э. ФАРКАШ и М. МОЛНАР  
Институт Экспериментальной физики университета им. А. Йежефа, г. Сегед

*(Поступило в редакцию 1 ноября 1978 г.)*

Компоненты заводского препарата родамина 6Ж разделили хроматографическим методом и доказали с помощью спектров поглощения и люминесценции, что они возникают при фотохимическом разложении.

Причиной дополнительного поглощения в длинноволновой части полосы поглощения и красной полосы люминесценции, возникающей при антистоксовом возбуждении, нельзя принять ни один из отдельных компонентов, явление вызывается агрегатами образующимися между красителем и продуктами фотореакции.

Исследовали химические реакции родамина 6Ж хроматографическим методом, структуру продуктов определили ЯМР и ИК спектроскопией.

Сравнивая продукты фотохимического и разных термических реакций установили, что в процессах выцветания в кислородсодержащих спиртовых растворах главную роль играют фотоокисление и фотогидролиз.

При спектрографическом исследовании растворов родамина 6Ж ряд авторов [1, 2] определил, что в длинноволновой области спектров поглощения обнаруживается дополнительное поглощение, которое легко показать при логарифмического изображения спектра. Соответствующая кривая отклоняется от линейного хода. В процессах излучения также проявляются необычные явления: падение квантового выхода начинается при малых длинах волн [4] и в красной области спектра появляется дополнительная полоса испускания с максимумом при 665 нм [1].

Как показывают наши предыдущие исследования [4], эти неожиданные явления не наблюдаются при тщательно очищенных красителях. Таким образом можно считать маловероятным, что обнаруженные явления вызываются димерами и ассоциатами [1]. Антистоксовое падение люминесценции проявляется и при тщательно очищенных веществах, однако, в значительно более длинноволновой области и скорость падения немного меньше [5].

До сих пор не выяснено, что примеси заводских препаратов возникают при технологических процессах или образуются после изготовления красителя фотохимическим путем. Также не известно спектроскопическое влияние компонентов. На основе опубликованных раньше экспериментальных результатов можно предполагать, что среди компонентов родамина 6Ж существуют такие соединения, которые сильно поглощают в антистоксовой области его спектра поглощения и испускают красную полосу люминесценции. Также может иметь место непосредственное влияние компонентов через увеличение заселенности

триплета, или вследствие образования ассоциатов, возникающих между молекулами красителя и компонентов [2].

Дальнейшее исследование вопроса основывается на том факте, что выход лазеров на красителях зависит в значительной мере от влияния примесей [2,6]. Фотопродукты во время генерации снова возникают поэтому важно выяснить природу фотопродуктов для исключения их влияния. В научной литературе разные авторы предполагали разные механизмы для объяснения обнаруженных экспериментальных фактов, так например, фотовосстановление, фотоокисление [7] или фотоагрегация [8, 6].

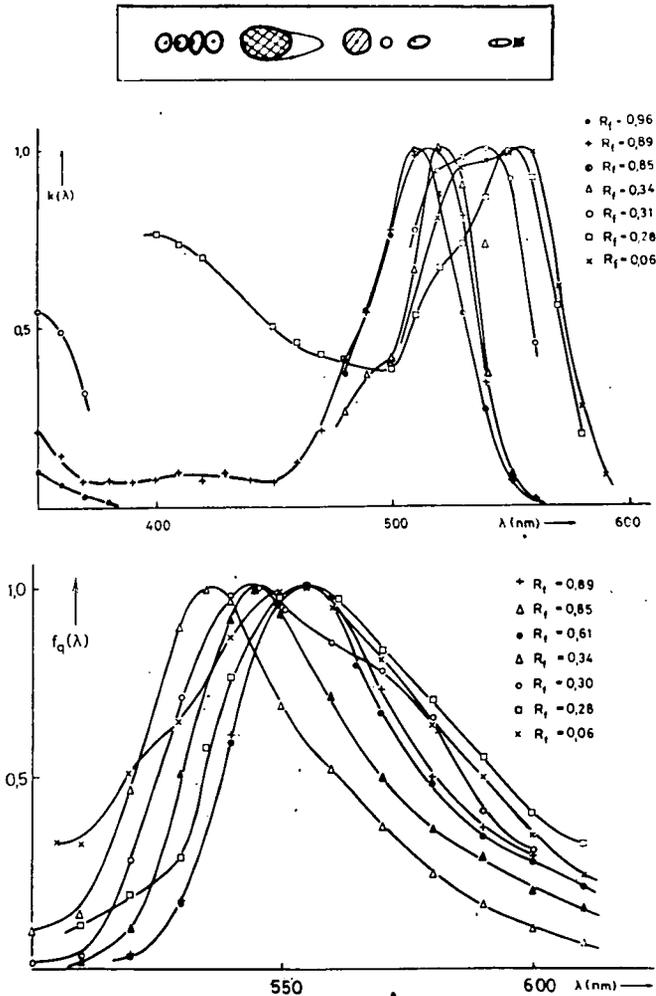


Рис. 1. Заводской родамин 6Ж: а) хроматограмма (хлороформ-метанол 7:3), б) спектр поглощения и в) люминесценция компонентов

Мы исследовали несколько реакций красителя затем природу и характеристики полученных продуктов сравнивали с продуктами фотопроцессов. Хроматографическим методом определили, что заводские препараты (фирмы «Merck», качества «р.а.») содержат несколько компонентов. Тонкослойная хроматограмма красителя (в смеси хлороформа и метанола 7:3), а также спектры поглощения и люминесценции компонентов, разделенных комбинацией тонкослойной и обычной хроматографии, изображены на рис. 1. При измерениях спектров в качестве растворителя использовали этанол.

На основе показанных спектров можно установить, что большинство компонентов — ксантоновые соединения, всего в нескольких случаях находится полоса поглощения в ультрафиолетовой области, т. е. молекулы этих компонентов имеют другую структуру. Самое большое количество (3—5%) получено у компонента  $R_f=0,34$ . Необходимо отметить, что сам родамин 6Ж является смесью трех изомеров, которые хроматографическим методом разделяются. С помощью ЯМР спектров мы определили их структуру, которые соответствуют литературным данным [9].

При исследовании примесей облучили большую поверхность раствора родамина 6Ж ртутной лампой (тип: HgV 125) чтобы избежать возможность поглощения двух фотонов в одной молекуле, которое также вызывает полное выцветание раствора [10]. Ход фотохимических процессов прослеживали тонкослойной хроматографией, и определили, что первичным фотопродуктом является  $R_f=0,69$  (в смеси хлороформа и метанола 7:3), количество которого вначале быстро увеличивается, а после 16 часов облучения начинает уменьшаться и одновременно появляются несколько компонентов в небольших количествах. Этот компонент в заводском препарате не обнаружен, так как он неустойчив и из него возникают все примеси.

Продолжали облучение в течение 36 часов, а затем обычной и тонкослойной хроматографией разделили фотопродукты. Тонкослойная хроматограмма, спектры поглощения и люминесценции представлены на рис. 2.

Основные характеристики спектров компонентов заводских препаратов и облученного, вначале однокомпонентного красителя, представлены в таблице I.

Таблица I

Длины волны максимумов спектров поглощения и люминесценции

Компоненты заводского препарата				Компоненты фотолизированного красителя			
$R_f$	поглощение	люминесценция		$R_f$	поглощение	люминесценция	
	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\lambda_{\text{в}}$		$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\lambda_{\text{в}}$
0,96	350	—	—	0,96	350	520	450
0,93	—	—	—	0,93	350	490	385
0,90	518	555	490	0,90	520	557	350
0,86	510	536	500	0,86	510	535	385
0,69	—	—	—	0,69	510	532	350
0,61	—	556	490	0,61	525	557	350
0,34	524	545	490	0,34	523	545	350
0,30	540	548	500	0,30	540	552	385
0,28	548	550	500	0,28	543	550	470
0,06	545	555	500	0,06	540	565	350

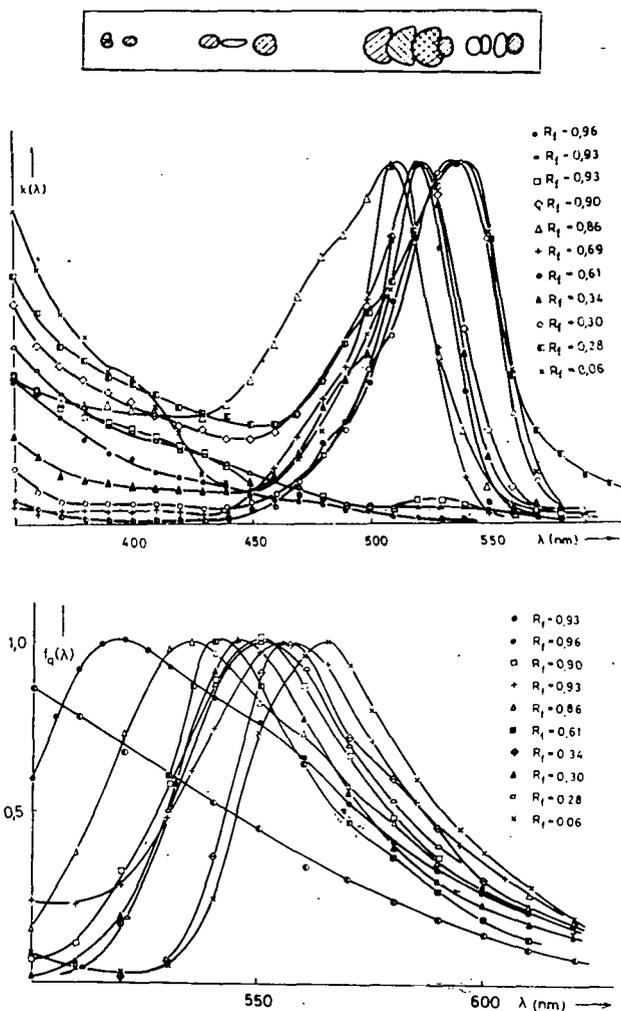


Рис. 2. Фотолизованный родамин 6Ж: а) хроматограмма (хлороформ-метанол 7:3), б) спектр поглощения и в) люминесценция компонентов

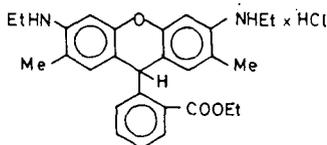
Из данных таблицы видно, что в обоих случаях получают компоненты с одинаковыми спектральными свойствами, из которого следует вывод: примеси красителя родамина 6Ж возникают вследствие фотохимических процессов.

Облучая ртутной лампой, или рассеянным комнатным светом вещества в кристаллическом или растворенном состоянии получают такие же примеси, однако, происходящие фотопроецессы протекают немного медленнее. В темноте разложение не наблюдается ни в кристаллическом, ни в растворенном состоянии, всего лишь отношение изомеров меняется до равновесного значения.

Из рисунков видно, что спектры поглощения и люминесценции отдельных компонентов близко расположены к соответствующим полосам родамина 6Ж, но наблюдаемое дополнительное поглощение нельзя связывать их влиянием. Среди компонентов нет такого, который излучал бы красную полосу люминесценции. По всей вероятности эти экспериментальные факты, вызываются непосредственно примесями, а также, например, агрегацией, увеличивая вероятность внутренней конверсии.

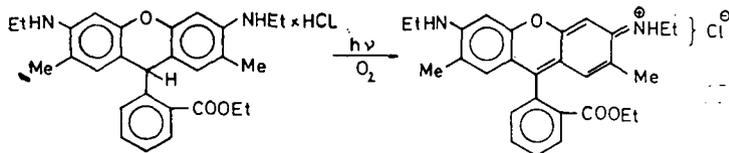
Количество компонентов мало, поэтому мы не смогли разделить достаточное количество для изучения структуры обычными методами. Мы не ставили перед собой цель определения структуры фотопродуктов. Для выяснения природы происходящих фотореакций мы косвенным путем искали данные, сравнивая их с разными термическими реакциями. Хотя продукты и механизм фото- и термических процессов могут различаться, в этом случае, этим методом мы могли получить данные, которые подтверждали измерения кинетики реакций и изучения влияния примесных материалов на скорость фотореакций.

На основе условий облучения и структуры родамина 6Ж самыми вероятными реакциями оказываются процессы фотовосстановления, фотоокисления и фотогидролиза. В литературе больше всего изучено фотовосстановление. Хиноидальная часть родамина 6Ж легко восстанавливается химическим путем и в качестве продукта получается лейко-родамин 6Ж, который имеет следующую структуру:

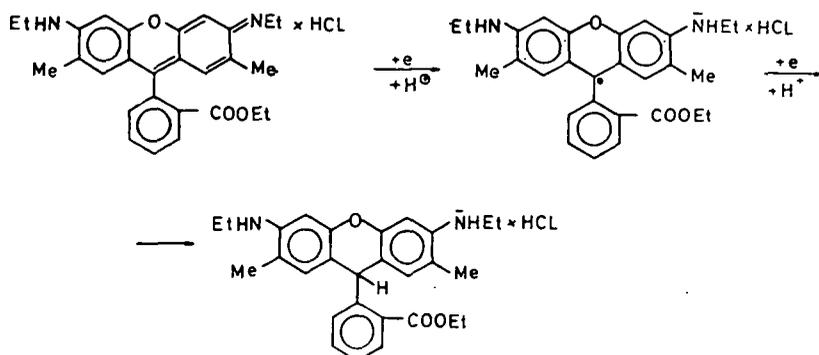


Восстановление производили следующим образом: 1 г красителя растворяли в 10 мл уксусной кислоты, потом медленно добавляли 0,5 г порошка Zn-а. Температуру смеси стабилизировали при 40 °С сначала охлаждением, а потом нагреваем. Через 30 минут раствор полностью выпцветает, тогда смесь нейтрализовали пиридином и в вакууме сушили при температуре 30—35 °С. Вещество разделяли на столбе «Кисельгур 40», в смеси хлороформ-метанол (7:3). Полученные фракции, содержащие основное соединение высушивали. Лейко-соединение имеет белый цвет, а его раствор в спирте приобретает желтый цвет. Это вещество чувствительное на облучение, поэтому вышеописанную работу необходимо проводить при освещении специальной лампой.

Структуру лейко-родамина 6Ж определяли методами ЯМР и ИК спектроскопии, измеряли электро-колебательный спектр поглощения, который имеет максимум  $\lambda = 295$  нм. Если раствор лейко-красителя облучаем в присутствии кислорода, увеличивается поглощение в области длинноволновой полосы родамина 6Ж и, одновременно, уменьшается в ультрафиолетовой области.



Восстановление, вероятно, происходит через семихиноновую промежуточную структуру:



Для подтверждения этого предположения проводили полярографические исследования (в Бриттон-Робинзон буфере, при концентрации родамина 6Ж равной  $10^{-4}$  М/л). В щелочной среде получались двухступенные полярограммы ( $E_{1/2} = 0,92$  В и 1,47 В).

Спектр поглощения лейко-красителя полученного описанным методом хорошо совпадает со спектром продукта импульсного фотолиза красителя [7],

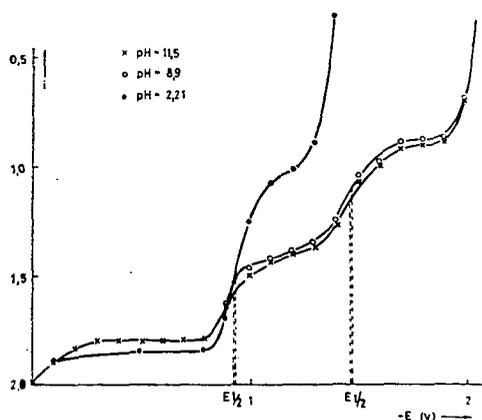


Рис. 3. Полярограмма растворов родамина 6Ж: (Концентрация  $10^{-4}$  М/л, растворитель буфер Бриттона-Робинсона) x — pH = 11,5, o — pH = 8,9, ... — pH = 2,21

проведенного в обескислороженном растворе. Другая полоса полученная импульсным фотолизом ( $\lambda \approx 400$  нм) вызвано семихиноновым соединением. В применяемых нами экспериментальных условиях (кислородсодержащий раствор, длительное облучение) тонкослойной хроматографией наличие лейкородамина 6Ж нельзя показать. Как установили исследования скорости фото-реакций и в этом случае первым актом является фотовосстановление, однако, в присутствии кислорода стабильность лейко-соединения мало и за короткое время окисляется в оригинальную форму красителя. Этот процесс сенсibiliзирует и присутствие не реагирующих молекул красителя.

При восстановлении металлическим натрием, вследствие сильной щелочности среды, происходит гидролиз эфирной группы и образуются родамин 6Ж-карбоновая кислота. Методом ЯМР и ИК спектроскопии определили структурную формулу этого соединения. Характер этих веществ близко к лейко-родмину 6Ж, например, спектры поглощения практически одинаковые. Фотоокисление лейко-соединения приводит к образованию родамина 6Ж-карбонов-

ой кислоты, максимум полосы поглощения которой находится при  $\lambda = 525$  нм. Это соединение образуется при гидролизе родамина 6Ж в щелочной и кислотной среде, однако, химическая реакция в последнем случае немного медленнее. Мы вещество родамин 6Ж-карбоновую кислоту готовили следующим образом: 0,1 г родамина 6Ж растворяли в 5 мл спирта и в раствор добавляли 1 мл 1N NaOH. Реакционную смесь рефлюксировали на водяной бане. Через час осадок фильтровали, промывали а потом вещества прекристаллизовывали. На основе ЯМР и ИК спектров определили структуры молекул и измеряли электро-колебательные спектры поглощения и люминесценции. Установили, что это вещество идентично с веществом присутствующим в самом большом количестве в заводском и фотолизированном красителе ( $R_f = 0,34$ ). Спектр поглощения этих веществ видно на рис. 4.

Продукт гидролиза в небольшом количестве содержит еще вещества, которые мы детально не изучали ( $R_f = 0,30; 0,94; 0,88$ ), но, очевидно, что они присутствуют и в заводском, и в фотолизированном красителе. Можно предполагать, что эти компоненты возникают дезалкилизацией этиламиновой группы и разложением гетероскелета.

Добавляя в спиртовой раствор родамина 6Ж окисляющих агентов ( $KMnO_4$  или  $H_2O_2 + Cu^{2+}$ ) раствор выцветает и цвет люминесценции станет зеленым. Хроматографическим методом установили, что количество первичного продукта имеющего  $R_f = 0,69$  в начале увеличивается и достигая максимума начинает уменьшаться, причем появляются вторичные компоненты.

Рис. 5 показывает положение пятен конечных продуктов на тонкослойной хроматограмме (хлороформ-метанол 7:3) при разных реакциях: а) чистый родамин 6Ж, б) щелочной гидролиз, в) кислотный гидролиз, д) фотовыцветание, е) заводский продукт, з) окисление.

Рисунок однозначно показывает идентичность продуктов термического окисления фотолиза и заводских препаратов. Первичные продукты фотолиза и окисления не имеют в заводских препаратах, так как они разложились.

Из результатов вышеописанных исследований можно установить, что присутствующие примеси в оригинальных заводских препаратах родамина 6Ж в первую очередь возникают вследствие фотохимических процессов. Спектральное влияние примесных компонентов из-за их небольшого количества незначительное, в спектральной области длинноволновой полосы поглощения и люминесценции родамина 6Ж, в УФ области их поглощение играет большую роль. Один из главных влияний примесей вызывают межмолекулярные взаимодействия между молекулами родамина 6Ж и примесей (ассоциаты, увеличение вероятности внутренней конверсии).

Фотолиз спиртовых растворов довольно сложный процесс, в котором главную роль играет фотоокисление. В кислородсодержащих растворах также происходит фотовосстановление, однако, возникающий лейко-родамин 6Ж за ко-

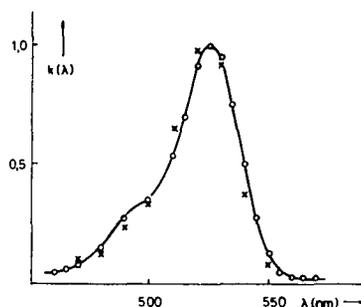


Рис. 4. Спектры поглощения родамина 6Ж-карбоновой кислоты о — родамин 6Ж-карбонильная кислота, продукт темного гидролиза, х — компонент заводского препарата  $R_f = 0,34$

роткое время окисляется. Присутствие этого процесса, приводящего к равновесию, показывает увеличение количества  $H_2O_2$  и уксусной кислоты во время облучения [6, 10]. Эта реакция не может служить причиной необратимого выцветания родамина 6Ж, а его вызывают фотоокисление и связанный с ним фотогидролиз.

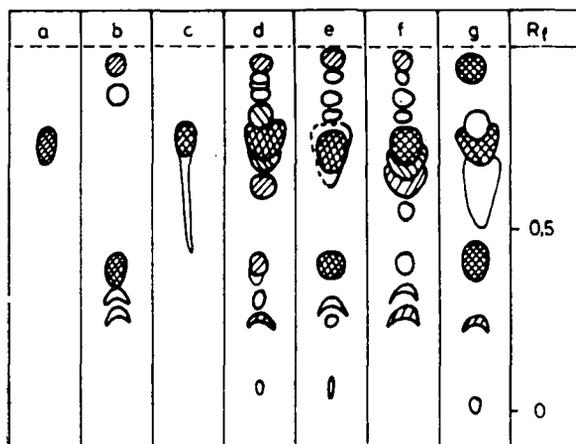


Рис. 5. Хроматограммы конечных продуктов родамина 6Ж, полученных разными методами: а) очищенный родамин 6Ж, б) кислотный гидролиз, в) щелочной гидролиз, д) фотолиз, е) заводской краситель, з) окисление с  $KMnO_4$ , ж) восстановление с  $Na/этанол$

#### Литература

- [1] Ericson, L. E.: J. Lumin. **5**, 1 (1973).
- [2] Drake, J. M., R. I. Morse: Opt. Commun. **13**, 109 (1975).
- [3] Пинтер, Ф., И. Кечкемети, Э. Фаркаш, Л. Козма: Ж. прикл. спектр. **19**, 246 (1973).
- [4] Козма, Л., Э. Фаркаш, И. Кечкемети, М. Молнар: Acta Phys. et Chem. Szeged **22**, 33 (1976).
- [5] Jain, R. K., C. Hu, T. K. Gustafson, S. S. Elliot, M. S. Chang: J. Appl. Phys. **44**, 3157 (1973).
- [6] Мостовников, В. А., А. Н. Рубинов, Г. Р. Гиневич, С. С. Ануфрик, А. Ф. Абрамов: Квантовая электроника **3**, 2064 (1976).
- [7] Ippen, E. P., C. V. Shank, A. Dienes: IEEE J. Quantum Electron. QE-7, 178 (1971); Yamashita, M., H. Kashiwagi: IEEE J. Quantum Electron. QE-12, 90 (1976); Dempster, D. N., T. Morrow, M. F. Quinn: J. Photochem. **2**, 343 (1973).  
Снегов, М. И., А. С. Черкасов: Ж. физ. хим. **48**, 462 (1974; *ibid* **49**, 2935 (1975), **49**, 2249 (1975).
- [8] Britt, A. D., W. B. Moniz: IEEE J. Quantum Electron. QE-8, 913 (1972); Beer, D., J. Weber: Opt. Commun. **5**, 307 (1972); Weber, J.: Phys. Lett. **37A**, 179 (1971).
- [9] Абрамов, А. Ф., С. С. Ануфрик, Г. Р. Гиневич, В. А. Мостовников, А. Н. Рубинов: Ж. прикл. спектр. **24**, 17 (1977).
- [10] Варга, Э., Л. Козма, Э. Фаркаш, М. Молнар: Acta Phys. et Chem. Szeged **24**, 370 (1978).

THE STUDY OF PHOTOCHEMICAL PROCESSES RHODAMIN 6G  
BY CHROMATOGRAPHIC METHOD

*E. Varga, L. Kozma, E. Farkas and M. Molnár*

Impurity components of commercial Rhodamin 6G were isolated by chromatographic method, and it was proved by absorption and emission spectroscopy, that they come from photochemical decomposition. The anomalies in the red tail of absorption and emission spectra of Rhodamin 6G may not be due to the absorption and emission of an individual compound, it is caused by aggregates within Rhodamin 6G and impurities.

The chemical reactions of Rhodamin 6G were studied by chromatographic method, the products were identified by NMR and IR spectroscopy.

From comparison of products of photochemical and dark reactions we concluded, that the fading of Rhodamin 6G in oxygen containing ethanol solutions is caused by photooxidation, connected with hydrolysis processes.