

Университет имени Атили Йожефа  
Институт Биофизики

ВЛИЯНИЕ ДОДЕЦИЛОВОГО СПИРТА НА ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ  
В СИСТЕМЕ СМЕШАННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ДЕТЕРГЕНТА

Докторская диссертация

Татьяна Сито

С Е Г Е Д

1981





# О Г Л А В Л Е Н И Е

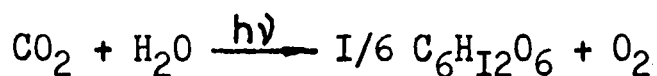
I. ВВЕДЕНИЕ .....	I
II. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	
II.1. Модельные системы .....	5
II.2. Мицеллярные системы .....	10
II.3. Влияние длинноцепочных спиртов на физико-химические свойства мицеллярных систем .....	19
II.4. Процессы переноса энергии электронного возбуждения	
II.4.1. Возможные механизмы переноса энергии электронного возбуждения в случае абсорбирующих молекул .....	23
II.4.2. Светоиндуцированные окисли- тельно-восстановительные процессы .....	27
II.4.3. Процесс безизлучательного пе- реноса энергии по индуктивно-резонанс- ному механизму .....	29
II.4.4. Применение теории Ферстера при изучении процессов переноса энергии в фотосинтезирующей системе .....	36
III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	
III.1.1. Материалы используемые в работе .....	40
III.1.2. Приготовление исследуемых растворов .....	42
III.2. Методы исследований	
III.2.1. Величина удельной электропро- водности .....	45
III.2.2. Поверхностное натяжение .....	46
III.2.3. Диализ растворов .....	46
III.2.4. Регистрация спектров абсорбции .....	47

III.2.5. Регистрация спектров флуоресценции .....	49
III.2.6. Регистрация инфра-красных спектров .....	51
III.3. Результаты экспериментов	
III.3.1. Измерение физических величин характеризующих изучаемую систему .....	52
III.3.2. Спектры абсорбции	
а. Спектры абсорбции системы тионин-детергент .....	55
б. Спектры абсорбции системы метиленовый голубой-детергент .....	63
в. Спектры абсорбции системы тионин-метиленовый голубой-детергент.	68
III.3.3. Спектры флуоресценции .....	73
IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	87
V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	99



## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с изучением проблемы сбора и хранения солнечной энергии большое внимание уделяется исследованию вопросов фотосинтеза. При фотосинтезе растений энергия квантов света, поглощенных пигментной системой, преобразуется в потенциальную химическую энергию продуктов фотосинтеза – органических соединений и молекулярного кислорода. Суммарное уравнение фотосинтеза можно представить в виде



В цепи реакций, следующих за поглощением кванта света молекулой хлорофилла, образуются все более устойчивые и долгоживущие соединения "запасающие" энергию кванта. Так длительность жизни синглетных возбужденных состояний составляет приблизительно  $10^{-8}$  сек., триплетных –  $10^{-3}$  сек., промежуточных соединений, участвующих в биохимических циклах – вероятно  $10^{-1}$  сек. и долгоживущих продуктов, выходящих из углеводородного цикла –  $10^2$ – $10^4$  сек.

Последовательность элементарных стадий цепи реакции фотосинтеза можно представить следующим образом: при поглощении кванта света хлорофиллом его молекула переходит в возбужденное состояние; происходит миграция энергии возбуждения между компонентами пигментной

системы; происходит элементарный фотохимический процесс; фотопродукты включаются в цепь реакции фотосинтетического переноса электрона; образуются долгоживущие соединения "запасающие" энергию света — аденозинтрифосфат и восстановленные пиридиннуклеотиды, входящие в углеводородный цикл с конечным образованием сахаров и других продуктов фотосинтеза.

Таким образом, фотосинтез включает практически мгновенную фотохимическую реакцию и совокупность следующих за ней темновых ферментативных реакций. Из совокупности различных экспериментальных данных установлено, что каждая конкретная фотосинтетическая электронно-транспортная цепь сопряжена с приблизительно 300 молекулами хлорофилла, выполняющего светособирательную функцию. Такой комплекс именуется фотосинтетической единицей. Фотосинтетические единицы локализованы в хлоропластах — в специализированных органоидах растительных клеток.

Хлоропласты отделяются от цитоплазмы клеток двумя близко расположенными мембранами. Во внутренней области хлоропласта располагаются граны. Граны представляют собой стопки, составленные из десяти — двадцати, а иногда и большего числа, параллельно уложенных плоских образований, называемых тилакоидами.

Структурные исследования тилакоидов методом электронной микроскопии показывают, что тилакоиды содержат регулярные, кристаллоподобные системы плотно упакован-

ных гранул.

Таким образом, для фотосинтетической системы характерна высокая упорядоченность и периодичность структуры, не наблюдаемая в других мембранах. Нарушение структурных свойств фотосинтетической системы приводит к потере полной фотосинтетической активности ее компонентов. Исходя из этого, выявление взаимосвязи структурных особенностей системы и функциональных свойств ее компонентов является в настоящее время актуальной задачей.

### ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Настоящая работа является продолжением исследований, проводимых в институте Биофизики университета им. Атили Йожефа по изучению миграции энергии электронного возбуждения в системах различных красителей и детергентов, моделирующих первичные реакции процесса фотосинтеза.

Целью работы является изучение процессов переноса энергии возбуждения в системе, образованной красителями (тионином и метиленовым голубым) и детергентом натрийдодecilсульфатом при модификации структурных свойств системы додециловым спиртом. Главной задачей работы является установление возможных корреляций структурных свойств системы с протекающими в ней фотофизическими и фотохимическими процессами, возможность получения в



такой системе энергетически богатых форм красителей, выявление оптимальных условий при которых эффективность переноса энергии электронного возбуждения между красителем-донором и красителем-акцептором достигает максимального значения.

В диссертации приведен обзор литературных данных по модельным системам фотосинтеза, особое внимание уделяется рассмотрению мицелярных систем, а так же возможности модификации их структурных свойств; рассматриваются возможные механизмы процессов переноса энергии электронного возбуждения, такие как свето-индуцированные окислительно-восстановительные процессы, процессы индуктивно-резонансного взаимодействия; рассматриваются возможности применения теории Ферстера при изучении процессов переноса энергии в фотосинтетической системе. Экспериментальная часть работы содержит характеристики используемых в работе материалов, описание приборов и методов экспериментов. Далее приводятся результаты исследований и обсуждение полученных данных.

## II. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### II.I. Модельные системы

Одним из плодотворных подходов для изучения свойств различных биологических объектов является исследование их модельных систем. Исследования такого рода позволяют выделить конкретные свойства физиологической системы от многих других, значительно упростить систему. Модельные системы должны, как правило, или своими структурными особенностями или функциональными свойствами походить на исследуемый объект. Свойства модельной системы должны быть хорошо изучены, а так же должно быть оценено соответствие исследуемому объекту.

При изучении роли хлорофилла в процессе фотосинтеза можно выделить следующие основные моменты, для решения которых актуальным является именно исследование модельных систем /I/:

- Какие структурные особенности молекулы хлорофилла являются критическими для ее функции и каково их назначение, что весьма важно, например, для создания синтетического хлорофилла и модификации его структуры.
- Как связан хлорофилл с фотосинтетической мембраной. Известно, что тилакоидная мембрана состоит из липидов и белка. При обработке мембран детергентами получают хлорофилл-белковые комплексы различного

состава, часть из которых сохраняет активность, характерную для нативной фотосинтетической системы.

До сих пор не выяснено, однако, как конкретно в функционирующей мембране хлорофилл связан с ее компонентами (липидами и белками).

Ведутся работы по созданию искусственных пигмент-протеиновых комплексов /2/.

- Какими конкретными взаимодействиями обусловлена многокомпонентность хлорофилла in vivo. Как известно, основная красная полоса поглощения хлорофилла заметно сдвинута в длинноволновую часть спектра и уширена по сравнению с растворами хлорофилла в органических растворителях. При низких температурах эта полоса показывает наличие ряда отдельных полос поглощения. Низкотемпературные спектры флуоресценции так же распадаются на большое число компонентов.
- Что определяет окислительно-восстановительный потенциал хлорофилла in vivo в основном и в возбужденном состояниях. Ведь химически один и тот же пигмент участвует в двух различных светоиндуцированных фотохимических реакциях - восстановление ферродоксина и окисление воды. Вероятно специфика окружения хлорофилла и определяет его различную реакционную способность.
- Какова природа первичного фотохимического процесса. Как известно, первичный процесс в ФС-I и ФС-II это процесс, заключающийся в переносе электрона от пиг-



ментов реакционного центра на первичный акцептор электрона. До конца не выясненными остаются структура реакционных центров и природа возбужденного состояния (синглетное, триплетное или комплекс с переносом заряда) пигмента, принимающего участие в первичной фотореакции. Одним из путей, ведущих к выяснению природы начальных фотофизических и фотохимических реакций фотосинтеза является исследование пигментов растений в изолированных системах, вне структуры фотосинтезирующих организмов /3/. К пониманию этого вопроса, в связи с общностью природы первичного акта фотосинтеза и фотохимии красителей, так же подводит изучение закономерностей передачи электронного возбуждения между молекулами красителей /4/.

В последнее время, в связи с изучением проблемы сбора и запасаения солнечной энергии, особое внимание уделяется применению принципов фотосинтеза для построения искусственных фотосистем, более полно и в широкой спектральной области использующих энергию солнечного излучения. Такого рода исследования допускают применение систем, построенных более просто, чем биологические /5,6,7/.

Для моделирования процесса фотосинтеза общепринятыми являются следующие модельные системы:

а/. Наиболее простой системой являются растворы пигментов, экстрагированных из растений различного рода растворителями. Такие системы позволяют изучать спектральные свойства пигментов и их аналогов /8/, влияние растворителей на спектральные

характеристики, дают возможность изучать зависимость спектральных свойств растворов от их концентрации. В отличие от систем in vivo, молекулы пигмента не структурированы в растворах. При работе с такими системами необходимо учитывать их крайнюю чувствительность к внешним факторам (влияние температуры, света, контакт с воздухом и т.д.).

б/. Мономолекулярные или мультимолекулярные слои, получающиеся при нанесении пигмента на различные поверхности (например, стекло, органические полимеры, границу раздела двух не смешивающихся жидкостей, границу раздела вода - воздух). Одним из недостатков таких систем является то, что приготовить их очень трудно, спектральные характеристики обычно отличаются от характеристик пигмента in vivo.

Например, концентрированный хлорофилл в мономолекулярных фильмах почти не флуоресцирует. Флуоресценцию и миграцию энергии в таких системах наблюдали при разбавлении хлорофилла подходящими растворителями /9,10/. Тем не менее, модельные системы такого рода широко применяются, в частности при создании искусственных мембран /11,12/.

в/. Бимолекулярные липидные мембраны (БЛМ) представляют собой ультратонкий (50-100Å) барьер между двумя водными фазами и изучаются как модельная

система природных тилакоидных липидных мембран, через которые проходит ионный транспорт и создается разность химических потенциалов. При исследовании фотоэффектов в системе БЛМ существует два основных направления: 1. встраивание фотоактивных компонентов (хлорофилла) непосредственно в БЛМ; 2. введение светоабсорбирующих соединений в омывающий раствор с последующей адсорбцией их на БЛМ. В последнем случае фотоактивные компоненты должны быть или водорастворимыми или диспергируемыми в воде. Ими могут быть различные синтетические красители или пигмент-белковый комплекс бактериородопсин, изолированный из пурпурных мембран *Halo-lobium*. Пигментированные системы БЛМ имеют преимущество перед многими другими модельными системами в том, что организация фотосинтетических пигментов в них очень похожа на организацию пигмента в природных мембранах /13/.

г/. Мицелярные системы. Модельные системы на основе мицелярных растворов являются одними из наиболее широко распространенных. Большое число работ проведено с хлорофиллом, солюбилизованным детергентами, особенно тритоном X-100, который является наиболее подходящим /14/. Показано, что в водных растворах детергентов хлорофилл интенсивно флуоресцирует и обладает высокой фотохимической актив-



ностью /15/. Создана фотобиохимическая система, в которой происходит фотовыделение водорода в мицеллах детергентов, включающих хлорофилл, бактериальную гидрогеназу, доноры электрона и метилвиолон как переносчик электрона /16/. Большое применение находят мицелярные системы при изучении процессов переноса энергии электронного возбуждения. Исследования такого рода проводят в мицелярных системах, содержащих как природные пигменты, например хлорофилл /17,18/, так и синтетические красители /19/.

Использование мицелярных систем как модельных объясняется в первую очередь их высокой солюбилизирующей способностью, т.е. говоря другими словами, возможностью создавать высокие локальные концентрации пигмента, наблюдаемые in vivo, при этом ориентация молекул пигмента так же напоминает природную.

Свойства и структуру таких систем легко регулировать, что дает возможность рассматривать взаимосвязь протекающих в такой системе фотохимических процессов с ее структурными особенностями.

## II.2. Мицелярные системы

Как известно, поверхностно-активные вещества (ПАВ) характеризуются образованием мицелл выше определенной, так называемой критической концентрации мицеллообразования (ККМ), связанным с уменьшением свободной энергии системы. При этом, при достижении ККМ многие физикохимические свойства системы, такие как величина поверх-

ностного натяжения, эквивалентная электропроводность, осмотическое давление, коэффициент диффузии, солюбилизующая способность, рассеивание света и другие, претерпевают резкие изменения, на чем и основано определение ККМ. Существование мицелл в растворах ПАВ не вызывает сомнений, однако между отдельными исследователями имеются разногласия относительно их вида, формы и механизма образования /20-23/.

Наиболее простой моделью мицеллы является сферическая мицелла Гартлея, которая по своему внутреннему строению и неупорядоченному характеру распределения гидрофобных ионов в объеме близка к жидкому парафину, гидрофильные группы ионов располагаются на поверхности мицеллы. После достижения мицеллами постоянного размера, дальнейшее увеличение концентрации ПАВ приводит к увеличению числа мицелл.

В результате исследований светорассеивания под разными углами Дебаем и Анкером /24/ была предложена палочкообразная мицелла имеющая ассиметричную структуру. Такая модель мицеллы находится в согласии не только с данными светорассеивания, но и с результатами рентгеновских измерений более концентрированных растворов. В следствии ассиметрии такая мицелла должна вызывать повышенную вязкость раствора, поэтому гелеобразование в очень разбавленных растворах (около 1% вес.) длинноцепочных солей можно объяснить образованием сетчатой структуры из большого числа палочко- или нитеобразных агрегатов.



Размер, форма и заряд мицелл изучались главным образом методами светорассеивания и диффузии. Анализ результатов исследований по седиментации и диффузии позволил сделать вывод о различиях в форме мицелл, изменяющейся от сферической до цилиндрической и вытянуто-эллипсоидальной /25,26/.

Гессом и Филиповым была предложена модель мицеллы, представляющая собой изометрическую комбинацию сферической мицеллы Гартлея и пластинчатой мицеллы Мак-Бэна. В такой мицелле общая поверхность не намного отличается от поверхности сферической мицеллы. Форма ее почти сферическая и может переходить в сплюснутый сфероид при увеличении числа агрегации. В последнем случае форма и размер мицеллы могут изменяться непрерывно от сфероидальной до пластинчатой мицеллы и далее до бесконечно большого кристалла.

На основании серьезного рассмотрения классических моделей мицелл Гартлея и Мак-Бэна, Менгером была предложена новая модель мицеллы и рассмотрена связь структуры такой мицеллы с экспериментальными данными /27/. Для построения модели мицеллы был выбран ион додецилтриметиламмония, бромистая соль этого поверхностно-активного вещества имеет ККМ 0,015 М и число агрегации (ЧА) порядка 60. При построении модели исходили из следующих предположений:

I/. Мицелла должна иметь центр симметрии. Первые шесть мономеров были расположены попарно, взаимно перпендикулярно к центру симметрии. Следующие восемь были рас-



положены симметрично относительно полученной структуры.

2/. Пустое пространство ядра было сведено к минимуму.

3/. Углеводородные цепи все были в транс-конфигурации, что подтверждается данными Рамановской лазерной спектроскопии /28/. При этом можно ожидать, что углеводородные цепи в мицеллах имеют большее число изгибов чем в кристаллическом состоянии и меньшее чем мономерные формы в растворе.

Радиус такой мицеллы, имеющей ЧА 58 составляет  $23 \pm 1,5 \text{ \AA}$ . Структура мицеллы такова, что большинство углеводородных цепей имеет 6 или даже больше углеводородных атомов, находящихся вне ядра мицеллы в непосредственном контакте с водой. Сходство этой модели с мицеллой Гартлея ограничивается только ее сферической формой, т.к. мицелла Гартлея имеет ионную поверхность и внутренняя ее часть заполнена углеводородными цепями, необходимо выяснить, что понимать под поверхностью и внутренней частью предложенной модели мицеллы. Такая мицелла имеет ядро, не содержащее воды, и диэлектрическая постоянная ядра очень близка к диэлектрической постоянной чистого углеводорода. Ядро мицеллы занимает 15-20% объема мицеллы. За ядром следует часть, где углеводородные цепи начинают контактировать с водой и при приближении к полярным группам доля воды увеличивается. Таким образом, термин "линия Стерна" лучше заменить понятием "пространство Стерна", занимающем большую часть объема мицеллы, рис. I:

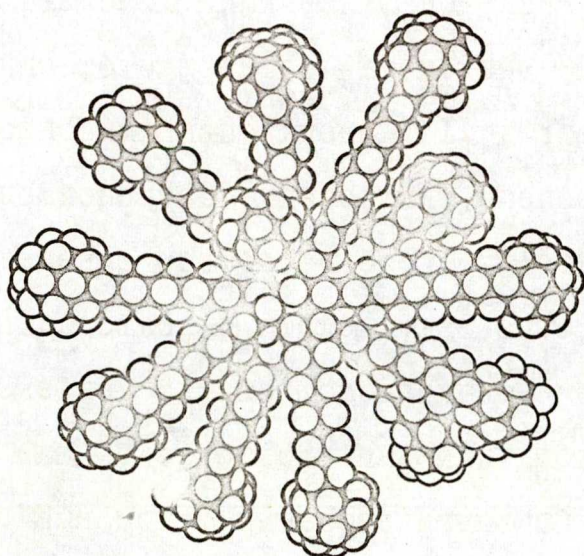


Рис. I

Структура мицеллы позволяет мономерам ПАВ легко покидать мицеллу, что подтверждается кинетическими измерениями. При увеличении ионной силы раствора детергенты способны и далее встраиваться в мицеллу. Количество молекул в сфере ограничено из-за плотной упаковки и возникающих при этом сил электростатического отталкивания между полярными группами.

Структура мицеллы предсказывает глубокое встраивание воды в структуру мицеллы, что подтверждается данными ЯМР /29/, а так же хорошо объясняет адсорбцию на поверхности мицеллы водонерастворимых компонентов.

Встраиванию помогают иониндуцированные дипольные силы и, в большей степени, гидрофобные взаимодействия. Когда солюбилизат попадает в пространство Стерна, вода вытесняется оттуда.

При работе с мицелярными системами всегда необходимо иметь ввиду, что форма, размер мицеллы зависят от концентрации, температуры, молекулярной структуры ПАВ, характера межмолекулярных сил и вида добавок /30/. Остановимся на нескольких, наиболее значительных факторах.

Как известно, для ПАВ одного гомологического ряда ККМ зависит от числа углеродных атомов в углеводородной цепи и с увеличением их числа ( $n_c$ ), величина ККМ уменьшается по логарифмическому закону:

$$\lg \text{ККМ} = A - B n_c, \quad /1/$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные, характерные для разных гомологических рядов и температур.

Величина  $A$  приблизительно постоянна для гомологов с различным числом углеродных атомов, но зависит от природы и числа гидрофильных групп и заместителей в углеводородной цепи. Величина  $B$  приблизительно равна  $\lg 2$  для всех коллоидных электролитов, имеющих одну ионногенную группу, но отличается от этого значения при большем числе ионногенных групп и у ПАВ с неионногенными группами. Для ионногенных поверхностно-активных веществ с одинаковой длиной углеводородной цепи

величина ККМ очень слабо зависит от природы гидрофильных групп. Увеличение числа ионногенных групп в молекуле ПАВ приводит к увеличению величины ККМ, что, по-видимому, связано с увеличением сил электростатического отталкивания при возрастании числа ионногенных групп.

Положение ионногенной группы в алкильных цепях так же оказывает влияние на величину ККМ. Так для ряда алкилсульфатов натрия с одинаковым числом углеродных атомов ККМ увеличивается при перемещении сульфатной группы от конца к середине цепи.

Большое влияние на ККМ оказывает число зарядов противоионов, так для додецилсульфатов с двухвалентными противоионами ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  и т.д.) ККМ составляет  $2 \times 10^{-3}$  М, в то время как для щелочных противоионов около  $8 \times 10^{-3}$  М. От природы одновалентных противоионов величина ККМ зависит слабо, т.е. электрическая энергия мицеллообразования определяется главным образом концентрацией противоионов.

Ненасыщенные связи в углеводородной цепи так же влияют на величину ККМ. Так наличие одной двойной связи увеличивает ККМ примерно в 3-4 раза по сравнению с насыщенным соединением. Отличия в величине ККМ насыщенных и ненасыщенных соединений объясняется тем, что изменение энергии (ее не электрической составляющей) при мицеллообразовании этих соединений различно. С другой стороны, растворимость их сильно должна раз-

личаться, так как точки Крафта у них весьма различны.

Зависимость величины ККМ от температуры для различных ПАВ варьирует. С увеличением температуры величина ККМ может уменьшаться, увеличиваться или проходить через минимум.

При высоких концентрациях ПАВ физико-химические свойства их растворов изменяются для разных систем весьма различным образом. В связи с этим, ПАВ можно разделить на две группы /31/, для которых:

1/. Физико-химические свойства остаются постоянными при высоких концентрациях. Как молекулярные, так и макроскопические свойства являются простым продолжением свойств системы выше ККМ.

2/. Ряд физико-химических свойств претерпевает сильное изменение в диапазоне высоких концентраций до предела насыщения.

К первой группе относится большинство ионногенных ПАВ. Для них, например, с повышением концентрации наблюдается весьма незначительное изменение вязкости, спектральные свойства также остаются постоянными. Примером веществ этой группы являются гексадецилтриметиламониум хлорид и натрийдодецилсульфат (SDS).

Ко второй группе относятся ПАВ (например, гексадецилтриметиламониум бромид - СТАВ), физико-химические характеристики которых изменяются весьма значитель-

но при переходе от ККМ к более высоким концентрациям. Для них характерно изменение многих спектральных свойств указывающих на изменение поведения или амфифильных ионов в мицелле или противоионов или на изменения в структуре мицеллы. Вязкость растворов увеличивается очень значительно и во многих случаях растворам присущи свойства неньютоновских жидкостей. Все это объясняется наличием определенной структуры в таких растворах. ПАВ этой группы показывают, что ассоциация не ограничивается образованием относительно малых сферических мицелл, а может продолжаться до образования очень больших агрегатов. Как известно, процесс агрегации не останавливается при достижении ПАВ предела растворимости в воде, а продолжается от оптически изотропного мицелярного раствора до образования жидко-кристаллической структуры.

Важная характеристика амфифильных молекул может быть получена из соотношения площади, занимаемой полярными группами ( $a_0$ ), весом ( $l_0$ ) и объемом ( $v_0$ ) гидрофобной части молекулы. Для данного веса  $l_0$ , большое  $a_0$  и маленькое  $v_0$  вызывают образование сферических или палочкообразных агрегатов, в то время как маленькое отношение  $a_0/v_0$  определяет образование ламелярной жидко-кристаллической структуры /32/.

Как отмечалось выше, на свойства растворов ПАВ большое влияние оказывают различные добавки /30/. По характеру влияния на ККМ добавки можно разделить на следующие группы:

- 1/. добавки электролитов (влияние концентрации и валентности противоионов);
- 2/. добавки близких по составу ПАВ;
- 3/. добавки метанола, диоксана, гликоля и др.;
- 4/. добавки неполярных углеводородов;
- 5/. добавки высших спиртов.

Так как влияние добавок длинноцепочных спиртов на физико-химические свойства растворов ПАВ интересуют нас в большей степени, рассмотрим это влияние более подробно.

### II.3. Влияние длинноцепочных спиртов на физико-химические свойства мицелярных систем.

Известно, что большинство ПАВ, синтезированных из длинноцепочных спиртов, например, алкилсульфаты и алкилсульфонаты натрия, содержат некоторое количество непрореагировавшего спирта /33/, присутствие которого даже в очень малых количествах приводит к заметному изменению физико-химических свойств растворов ПАВ, что объясняется высокой избирательной адсорбционной способностью длинноцепочных спиртов на поверхности или внутри мицеллы. Например, наличие жирных спиртов приводит к снижению величины ККМ, причем логарифм скорости изменения ККМ с изменением концентрации спирта является линейной функцией как числа атомов в углеводородной цепи ПАВ, так и числа атомов в молекуле спирта /34/.



Известно, что молекулы длинноцепочных спиртов не обладают поверхностной активностью, не растворимы в воде, но в растворах ПАВ проникают внутрь ориентированной структуры мицеллы, образуя смешанную мицеллу. В связи с этим была сделана попытка объяснить влияние спиртов на ККМ уменьшением плотности заряда на поверхности мицеллы и увеличением энтропии смешения вследствие проникновения молекул спирта /34/. Добавление солей также снижает величину ККМ, но в этом случае причина заключается в уменьшении электрической энергии, приходящейся на мицеллообразующий ион, причем в случае SDS, при низких концентрациях NaCl (0,45 М) образуются мицеллы сферической формы, которые при больших концентрациях соли, когда концентрация мицелл велика, ассоциируются в палочкообразные мицеллы /35/.

Влияние длинноцепочных спиртов в больших концентрациях на физико-химические свойства растворов ПАВ рассмотрим в связи с таким важным свойством ПАВ как способность к солюбилизации.

Как известно, степень солюбилизации зависит в большей степени от обоих компонентов: солюбилизата и детергента. Способность к солюбилизации, в основном, сильно возрастает с увеличением молекулярного веса углеводородной части молекулы детергента /36/. Для детергентов с одинаковым молекулярным весом углеводородной части, солюбилизующая способность возрастает с увеличением размера мицелл /37/. Солюбилизация на-

чинается при достижении ККМ и, в идеальном случае, количество солюбилизированного вещества увеличивается в пропорции с увеличением концентрации мицелл.

Рассматривать процесс солюбилизации как процесс распределения солюбилизата между внутренней, неполярной частью мицеллы и ее внешним объемом в интермицеллярном растворе не совсем верно. Так в случае длинноцепочных спиртов в растворе алкильных ПАВ, как уже отмечалось выше, процесс солюбилизации принято рассматривать как образование смешанных мицелл.

Основой, подводящей к правильному пониманию процесса солюбилизации является подробная информация о равновесии фаз в трехкомпонентной системе детергент - солюбилизиат - вода. На рис.2 показана фазовая диаграмма системы СТАВ-гексанол-вода, хорошо иллюстрирующая качественное поведение большого числа систем /31/.

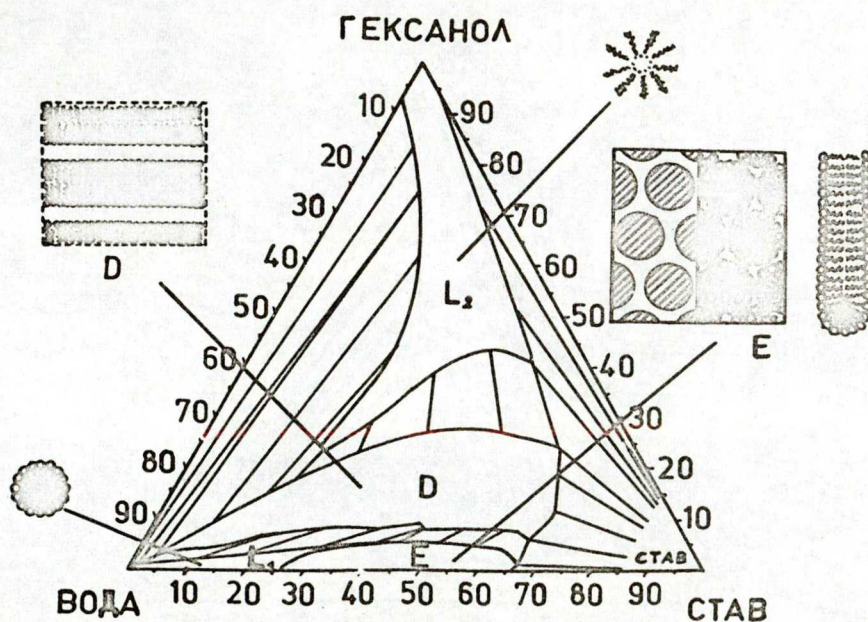


Рис.2

На рисунке также схематически показаны структуры нормальных ( $L_1$ ) и инвертных ( $L_2$ ) мицелл (инвертные мицеллы образуются поверхностно-активными веществами в углеводородных средах, причем полярные части амфифильных молекул расположены в центре агрегатов, т.е. ориентация мицеллообразующих молекул обратна той, которая существует в воде. Так как диэлектрическая проницаемость обычных неводных растворителей мала и ионогенные ПАВ в неполярной среде не диссоциируют, то мицелла не несет на себе ионов подобно тому, как это имеет место в водном растворе. Притяжение, необходимое для образования агрегата, является результатом сильного взаимодействия полярных групп или дипольного взаимодействия через водородные связи. Силы, регулирующие образование мицелл в неводном растворе и в водной среде совершенно отличны, что видно, например, из того, что в углеводородной среде длина углеводородной цепи влияет на ККМ очень слабо. Так как мицеллообразование в неводных средах является взаимодействием ионных пар, добавка воды, солюбилизирующей внутри мицеллы, изменяет диэлектрическую проницаемость ее ядра и изменяет ККМ и размер мицеллы. С процессами мицеллообразования и солюбилизации в неводных средах тесно связан процесс образования микроэмульсий /38/) и жидко-кристаллических фаз (D и E). Как для ионогенных (катионактивных и анионактивных), так и для неионогенных ПАВ образование фазы с ламелярной структурой наблюдается при достижении солюбилиза-

том предела растворимости. Причем состояние в жидко-кристаллической фазе и солюбилизация в мицелярном растворе очень хорошо коррелируют. Таким образом, процесс солюбилизации в трехкомпонентной системе можно рассматривать как прогрессирующее изменение в геометрии фаз.

На основании выше сказанного можно отметить, что структурные свойства системы амфифил - вода можно изменять добавлением третьего компонента, длинноцепочного спирта, и тем самым варьировать отношение  $a_0/v_0$  (см. выше). При этом гидроксильные группы спирта будут находиться на поверхности агрегата, а углеводородная часть внутри его. Когда вес углеводородной части спирта приблизительно такой же как у углеводородной части детергента, отношение  $a_0/v_0$  уменьшается. Длинноцепочный спирт, встраиваясь в агрегаты, вызывает увеличение объема, занятого углеводородами без увеличения площади, занятой полярными группами, при этом создание структуры за счет водородных связей имеет второстепенное значение /39/.

#### II.4. Процессы переноса энергии электронного возбуждения

##### II.4.I. Возможные механизмы переноса энергии электронного возбуждения в случае поглощающих молекул

Механизм переноса энергии электронного возбуждения в случае поглощающих молекул зависит от степени пе-

рекрытия спектра испускания люминисцирующей молекулы донора со спектром абсорбции молекулы акцептора, от возможности химического взаимодействия между молекулами донора и акцептора. Таким образом, акцептор принимает энергию возбуждения от донора или посредством реабсорбции или посредством абсорбции комплекса, образующегося в результате химического взаимодействия донора и акцептора. Возможен и такой механизм, когда возбужденная молекула отдает энергию возбуждения на акцептор за время возбужденного состояния. Такой механизм называется безизлучательным переносом энергии и имеет место в большинстве случаев переноса энергии на абсорбирующую молекулу.

Эти механизмы переноса энергии относительно просто отличать при изучении зависимости эффективности переноса от объема раствора, его вязкости, среднего времени жизни молекулы донора в возбужденном состоянии, а также на основании исследований изменения спектров абсорбции и флуоресценции молекулы донора. Изменение этих величин находится в строгой зависимости от механизма переноса энергии.

С точки зрения исследования безизлучательного механизма переноса энергии остановимся на влиянии следующих факторов:

I/. Увеличение объема раствора приводит к увеличению только реабсорбции, в то время как другие три механизма не зависят от этого фактора.

2/. Увеличение вязкости исследуемого раствора приводит к уменьшению эффективности переноса энергии по механизму столкновения (такой механизм имеет место при переносе энергии возбуждения люминисцирующей молекулы донора на не поглощающий акцептор, находящийся в области спектра испускания донора), остальные процессы не зависят от этого фактора.

3/. Увеличение времени жизни донора приводит к уменьшению эффективности переноса энергии по механизму столкновения и, в некоторой степени, эффективности безизлучательного переноса энергии. Величина переносимой энергии как при репоглощении, так и при комплексообразовании не изменяется.

4/. Спектр флуоресценции донора изменяется только при репоглощении.

5/. Изменение спектра поглощения свидетельствует о комплексообразовании в системе.

Таким образом, безизлучательный перенос энергии отличается от репоглощения тем, что не зависит от объема исследуемого раствора, не происходит изменение спектра флуоресценции донора, при увеличении времени жизни донора в возбужденном состоянии эффективность переноса энергии уменьшается.

Безизлучательный перенос энергии отличается от



переноса энергии при комплексообразовании уменьшением эффективности при увеличении времени жизни в возбужденном состоянии и неизменностью спектра абсорбции.

Независимостью от вязкости исследуемого раствора безизлучательный перенос энергии отличается от переноса энергии по механизму столкновения.

Безизлучательный перенос энергии электронного возбуждения играет важную роль во многих важных фотохимических процессах, осуществляющихся при поглощении света молекулами, атомами, ионами во всех агрегатных состояниях. С помощью переноса энергии часто осуществляется транспорт поглощенной системой энергии к месту реакции. Кроме того, большая константа скорости процессов переноса энергии и отсутствие, в случае экзотермического процесса, необходимости тепловой активации приводит к тому, что при взаимодействии возбужденной и невозбужденной молекул сначала осуществляется перенос энергии на молекулу с более низко расположенным возбужденным уровнем данной мультиплетности и лишь после этого могут происходить химические реакции возбужденной молекулы с партнером.

По безизлучательному механизму переноса энергии протекают, например, свето-индуцированные окислительно-восстановительные процессы, процессы индуктивно-резонансного взаимодействия.



## II.4.2. Свето-индуцированные окислительно-восстановительные процессы

Иницированные светом окислительно-восстановительные реакции можно охарактеризовать с помощью обычных термодинамических параметров: если и донор электронов Д и акцептор А, участвующие в переносе электронов, находятся в их основном состоянии, процесс идет с поглощением энергии и, следовательно, не может протекать спонтанно:



где  $\Delta G$  - изменение свободной энергии.

Если, с другой стороны, один из реагентов возбуждается светом и переходит в высокие по энергии электронные состояния, то изменение свободной энергии, связанное с окислительно-восстановительным фотопроцессом, становится отрицательным:



Это изменение знака  $\Delta G$  объясняется сдвигом стандартного окислительно-восстановительного потенциала пары  $A/A^-$  и  $D^+/D$ , происходящим при возбуждении светом.

$$E_0(A^*/A^-) \approx E_0(A/A^-) + \Delta E^* \quad /4a/$$

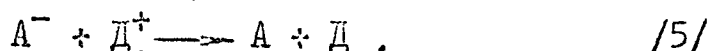
$$E_0(D^+/D^*) \approx E_0(D^+/D) - \Delta E^*, \quad /4б/$$

где  $\Delta E^*$  - энергия возбуждения.

Уравнения /4/ отражают тот факт, что возбужденное состояние молекулы является лучшим донором или акцептором по сравнению с основным состоянием.

В окислительно-восстановительных реакциях свет может рассматриваться как электронный насос, обеспечивающий протекание реакции против положительного градиента свободной энергии. Следовательно, в таких процессах световая энергия превращается в химическую.

Этот эффект имеет практическую важность, поскольку с его помощью солнечную энергию можно преобразовать в химическое топливо. Основная трудность в достижении этой цели заключается в обратном характере окислительно-восстановительных фотопроцессов. В гомогенном растворе прямой перенос электронов, описываемый уравнением /3/, обычно сопровождается быстрой обратной реакцией:



В результате осуществляется ряд реакций, приводящий к тепловому рассеиванию поглощенной системой световой энергии. На рис.3 показана энергетическая диаграмма индуцированных светом окислительно-восстановительных реакций, схематически иллюстрирующая этот процесс.

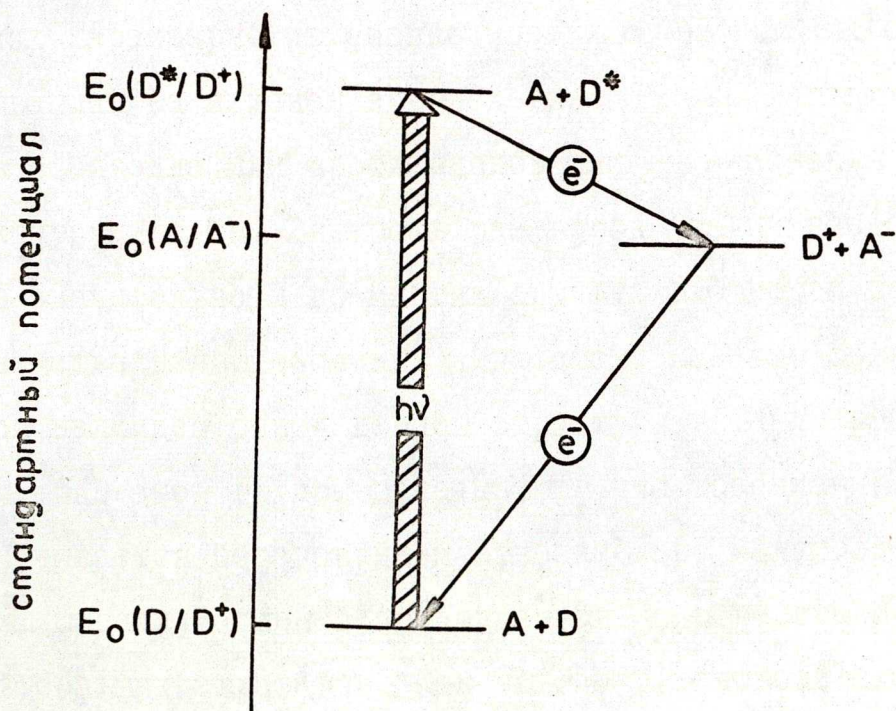


Рис.3

Таким образом, превращение энергии света в длительно сохраняемую химическую форму энергии достигается в случае предотвращения обратной реакции /5/.

В этом отношении водные мицелярные растворы превосходят во многих отношениях гомогенные растворы. Подходящий выбор мицелярной системы дает возможность к направленному проведению свето-индуцированных окислительно-восстановительных реакций /40/.

#### II.4.3. Процесс безизлучательного переноса энергии по индуктивно-резонансному механизму

Результаты исследований показывают, что при без-

излучательном переносе энергии молекула донора находится в возбужденном состоянии приблизительно  $10^{-8}$  секунд. Этого времени вполне достаточно для перевода электронов на более дальние орбиты, что происходит за  $10^{-15}$  секунд. Поэтому даже слабое взаимодействие между относительно далеко расположенными друг от друга молекулами или атомами достаточно для переноса энергии электронного возбуждения, т.е. выполняется одно из условий резонансного механизма.

Ферстер /41/ делит теорию, занимающуюся процессами переноса энергии возбуждения на две части. В первой, при переносе энергии возбуждения учитывается объемное взаиморасположение молекул донора и акцептора и, как следствие их взаиморасположения, изменение взаимодействия этих молекул во времени. Во второй части рассматриваются процессы, происходящие внутри электронных структур молекул, являющиеся причиной исчезновения энергии возбуждения. Указывается на то, что процессы переноса энергии нельзя в любом случае объяснить одними и теми же механизмами. Поэтому теоретически разделяют два типа тушения флуоресценции, статическое и динамическое. Так как механизм динамического тушения флуоресценции представляет для нас больший интерес, рассмотрим его более подробно.

Динамическое тушение флуоресценции это такой процесс, в котором молекулы акцептора могут принимать энергию возбуждения или ее часть от возбужденных моле-



кул флуоресцирующих веществ. При таком механизме имеет место среднее время жизни молекулы донора и время затухания флуоресценции уменьшается.

Теория переноса энергии Ферстера по индуктивно-резонансному механизму относится к таким молекулам, для которых наблюдается значительное перекрытие электронных и колебательных уровней. На рис. 4 показана упрощенная энергетическая диаграмма двух таких молекул - Д - молекулы донора и А - молекулы акцептора ( $D^*$  и  $A^*$  - возбужденные состояния донора Д и акцептора А).

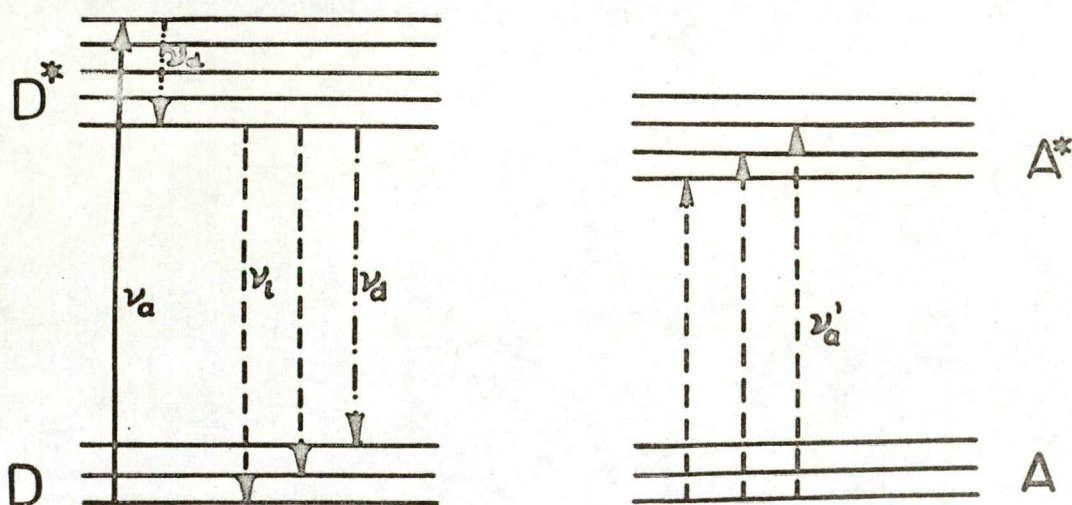


Рис. 4

При поглощении света ( $\nu_a$ ) молекула Д переходит

на более высокий колебательный уровень первого возбужденного состояния —  $D^*$ . Из которого переходит ( $\nu_d$ ) на более низкий колебательный уровень того же электронно-возбужденного состояния, в то же время устанавливается термодинамическое равновесие с окружающей средой — избыток возбуждающей энергии передается окружающей среде в виде тепла. Для протекания этого процесса в растворах обычно достаточно  $10^{-13}$ – $10^{-12}$  сек.. Время жизни возбужденной молекулы на самом низком колебательном уровне первого возбужденного состояния составляет  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  секунд. После чего, при спонтанном излучении ( $\nu_l$ ) или безизлучательно ( $\nu_d$ ) происходит отдача энергии возбуждения, т.е.  $D^*$  из возбужденного состояния возвращается в основное  $D$ .

Если освобождающаяся в процессе дезактивации донора  $D$  энергия достаточна для перевода находящейся вблизи молекулы акцептора  $A$  в возбужденное состояние  $A^*$  возможен процесс абсорбционного перехода ( $\nu'_d$ ). Таким образом возможен перенос энергии электронного возбуждения с молекулы донора  $D$  на молекулу акцептора  $A$ . Такой механизм переноса энергии называется индуктивно-резонансным.

Большой выбор спектров растворов многоатомных молекул пигментов обеспечивает возможность для перехода энергии между донором и акцептором в случае перекрытия спектра абсорбции молекулы акцептора спектром флуоресценции молекулы донора.

Количественные исследования показывают, что вероятность безизлучательного переноса энергии  $n_{D^* \rightarrow A}$  зависит как от донора в возбужденном состоянии, так и от акцептора, неаходящегося от донора на расстоянии  $R$  /4I/:

$$n_{D^* \rightarrow A} = \frac{9 \kappa^2 (\ln 10) C^4}{128 \pi^5 n^4 N' \tau_{eD} R^6} \int_0^\infty \epsilon_A(\nu) f_{qD}(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}, \quad /6/$$

где  $\kappa$  - постоянная, характерная для ориентации двух молекул без димензии (в случае хаотического распределения среднее значение  $\kappa^2 = 2/3$ );

$C$  - скорость света в вакууме;

$n$  - угол преломления раствора при длине волны возбуждающего света;

$N' = 6,02 \times 10^{20}$  - число молекул в объеме миллимоля;

$\tau_{eD}$  - среднее естественное время жизни (т.е. без какого либо тушителя) молекулы донора в возбужденном состоянии;

$\epsilon_A(\nu)$  - молярный коэффициент поглощения молекулы акцептора;

$f_{qD}(\nu)$  - квантовый спектр испускания молекулы донора в области перекрытия спектров.

Выражение /6/ можно записать в более наглядной форме:

$$n_{D^* \rightarrow A} = \frac{1}{\tau_{eD}} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6, \quad /7/$$



где  $R_0$  - критическое расстояние между молекулами донора и акцептора, при котором вероятность переноса энергии равна вероятности естественной дезактивации донора;  $\tau_{0D}$  - среднее время жизни донора.

Величины  $\tau_{0D}$ ,  $\tau_{eD}$  и  $h_D^0$  (квантовый выход сенсibilизированной флуоресценции) связаны выражением

$$\tau_{0D} = h_D^0 \cdot \tau_{eD} \quad /8/$$

Из уравнений /6/ и /7/ учитывая соотношение /8/ получим:

$$R_0 = \frac{9\pi^2 (\ln 10) h_D^0}{128 \pi^5 n^4 N'} \int_0^\infty \varepsilon_A(\nu) f_{qD}(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \quad /9/$$

Это уравнение действительно только при термическом равновесном распределении колебательных уровней молекул донора и акцептора, т.е. если спектры регистрировались при одинаковой температуре.

Из уравнения /9/ видно, что вероятность переноса энергии возбуждения не зависит от длины волны возбуждающего света.

Величина  $R_0$  увеличивается при увеличении квантового выхода флуоресценции и при увеличении степени перекрытия спектров. Для люминисцирующих растворов величина  $R_0$  изменяется от  $50\text{\AA}$  до  $100\text{\AA}$ .

Уравнение /9/ недействительно в тех случаях, когда перенос энергии осуществляется до установления термического равновесия, в таких случаях перенос энергии

осуществляется с тех колебательных уровней, на которые молекула перешла непосредственно в процессе возбуждения и вероятность переноса энергии зависит от длины волны возбуждающего света.

Таким образом, теория переноса энергии электронного возбуждения Ферстера действительна только в тех случаях, для которых выполняются следующие условия:

1/. Между молекулами, участвующими в переносе энергии наблюдается слабое диполь-дипольное взаимодействие, среднее время переноса энергии меньше времени релаксации колебательных уровней молекулы донора.

2/. Перенос энергии электронного возбуждения между молекулой донора и молекулой акцептора происходит вследствие их резонансного взаимодействия.

3/. Молекулы донора и акцептора остаются неподвижными относительно друг друга в интервале времени возбужденного состояния, расстояние между ними составляет по крайней мере  $R_0 = 20 \text{ \AA}^0$  /42/.

4/. Спектры поглощения донора и акцептора слабо структурированы, соответствующие спектры в значительной степени перекрываются.

#### II.4.4. Применение теории Ферстера при изучении процессов переноса энергии в фотосинтезирующей системе.

Для объяснения процессов переноса энергии между фотосинтетическими пигментами теория Ферстера впервые была применена Дайсеном /43/.

Основной предпосылкой для применения теории Ферстера является то, что в фотосинтетической системе наблюдается значительное перекрытие спектров флуоресценции донора со спектрами абсорбции акцептора (например, спектры флуоресценции хлорофилла-*b* в сильной степени перекрывают спектры абсорбции хлорофилла-*a*).

Хлорофилл-*a* и сопутствующие пигменты поглощают световую энергию и передают ее на реакционные центры, где происходит дальнейшее преобразование ее в другие виды энергии. Изучение процессов переноса энергии в первичном акте фотосинтеза является весьма актуальной задачей, чем и объясняется большое число теоретических и экспериментальных исследований в этой области. Работы /44-46/ посвящены детальному рассмотрению этой проблемы.

Большое число работ связано с определением значения величин  $R_0$  — расстояния между молекулами хлорофилла, для которого соблюдается теория Ферстера и которое обычно принимают равным  $70 \overset{0}{\text{\AA}}$  /47,48/.

Согласно Рабиновичу /49/, расстояние между молекулами в гранах составляет 10-20  $\overset{0}{\text{\AA}}$ . Близкие значения

получены Дайсеном /47/ и Пиарлштейном /48/. При таком расстоянии между молекулами вероятность переноса энергии велика, что и объясняет высокую эффективность переноса энергии на реакционные центры.

Исследованию вопроса — по какому закону зависит от расстояния перенос энергии электронного возбуждения — посвящена работа /50/.

Несмотря на широкие исследования механизмов переноса энергии, конкретный механизм этого процесса in vivo является дискуссионным из-за сложности рассматриваемой системы. Актуальными, поэтому, являются исследования, направленные на изучение переноса энергии электронного возбуждения в модельных системах с пигментами фотосинтетического аппарата растений. Как уже отмечалось выше, модельные системы пигмент-детергент, имитирующие состояние хлорофилла и сопровождающих пигментов, часто применяют при изучении процесса переноса энергии.

В мицеллярной системе Тил исследовал /51/ миграцию энергии от каротиноидов на хлорофилл. Ему удалось наблюдать эффективную миграцию между этими пигментами при общей концентрации 0,1 М.

Зенкевич с сотрудниками /52/ наблюдал падение степени поляризации и квантового выхода люминесценции при увеличении числа молекул пигментов в мицеллах и показал, что это падение обусловлено миграцией энергии по индуктивно-резонансному механизму ( $R_0$  — среднее расстоя-

ние между молекулами равное  $58 \text{ \AA}$  для хлорофилла-а и  $53 \text{ \AA}$  для феофитина-а). Падение квантового выхода объясняется при этом образованием на мицелле агрегированных форм пигментов, являющихся ловушками мигрирующей энергии возбуждения.

В работе /53/ исследовалась эффективность передачи энергии возбуждения с мономера на димеры хлорофиллов в растворе тритона X-100. Показано, что эффективность этого процесса пропорциональна  $1/R^6$  (по расчетам авторов  $R_0$  для хлорофилла-а и -в составляет  $45$  и  $36 \text{ \AA}$  соответственно), что подтверждает наличие переноса энергии по механизму индуктивного резонанса.

Ряд работ посвящен исследованию процессов миграции между молекулами различных красителей, солюбилизированных ионогенными детергентами /19, 54-56/. Показано, что максимальная эффективность передачи энергии электронного возбуждения находится в области ККМ, при этом наблюдается высокая локальная концентрация красителя. Эффективность передачи энергии электронного возбуждения достигает максимального значения, когда в мицеллах находится в среднем 12-20 молекул красителей, среднее расстояние между которыми составляет  $25 - 40 \text{ \AA}$ .

Таким образом, как видно из литературного обзора, существуют данные, указывающие на важность структурных аспектов для процессов переноса электронного возбуждения не только в фотосинтетических системах in vivo, но и в моделирующих их искусственных системах.

Однако, влияние непосредственно структуры на данный процесс в различных модельных системах, в частности - образованных красителями и детергентами, изучено недостаточно. Это и обусловило задачи данного исследования.



### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### III.I.I. Материалы, используемые в работе

Для создания модельной системы использовался анионоактивный детергент натрийдодецилсульфат (SDS) –  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ , фирмы SIGMA. Этот детергент растворяясь в воде образует мицеллы, имеющие сферическую форму, которая может переходить в палочкообразную при высоких концентрациях детергента /57/. Некоторые характеристики SDS в водной среде приведены в табл. I /30/:

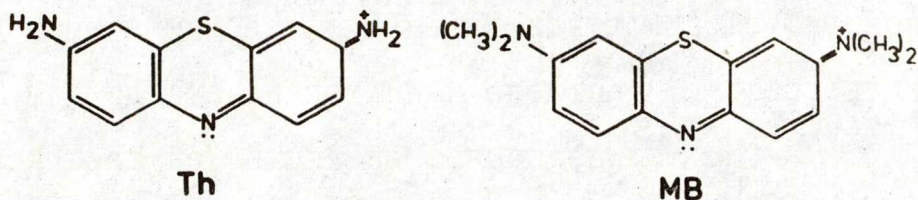
Таблица I

ККМ (M)	Мицел - лярный Вес	Число агрега- ции	Заряд Мицеллы	Теплота Мицелло- образо- вания $\Delta H_m^{25^\circ C}$
$8 \cdot 10^{-3}$	17800	62	0,168	0,6

С целью модификации структурных свойств системы использовался длинноцепочный спирт додеканол-I (ДА) –  $C_{12}H_{25}OH$  фирмы MERCK со степенью чистоты 98%.

При изучении процессов переноса энергии электронного возбуждения использовались катионные тиазиновые красители тионин (Th) и метиленовый голубой (MB):





#### Очистка использованных материалов.

В исследованиях использовался тионин фирмы FLUKA и метиленовый голубой фирмы REANAL. С целью очистки коммерческих препаратов этих красителей проводилась многократная перекристаллизация из этанола до получения оптических постоянных.

Выбор этих красителей объясняется с одной стороны тем, что анионноактивные детергенты солюбилизуют катионные красители (в то время как катионноактивные - анионные красители) /58/, с другой стороны, как видно из рис. 4а, спектры абсорбции и эмиссии этих красителей находятся в той же спектральной области, что и для фотосинтетических пигментов, причем степень перекрытия спектров поглощения и флуоресценции приблизительно такова, как и в случае фотосинтетических пигментов (хлорофиллов, каратиноидов).

В рассматриваемой системе Th является донором, а MB - акцептором энергии электронного возбуждения, т.е. наблюдается перенос энергии возбуждения между молекулами красителей. Эффективность такого процесса переноса энергии можно оценить по уменьшению интенсив-



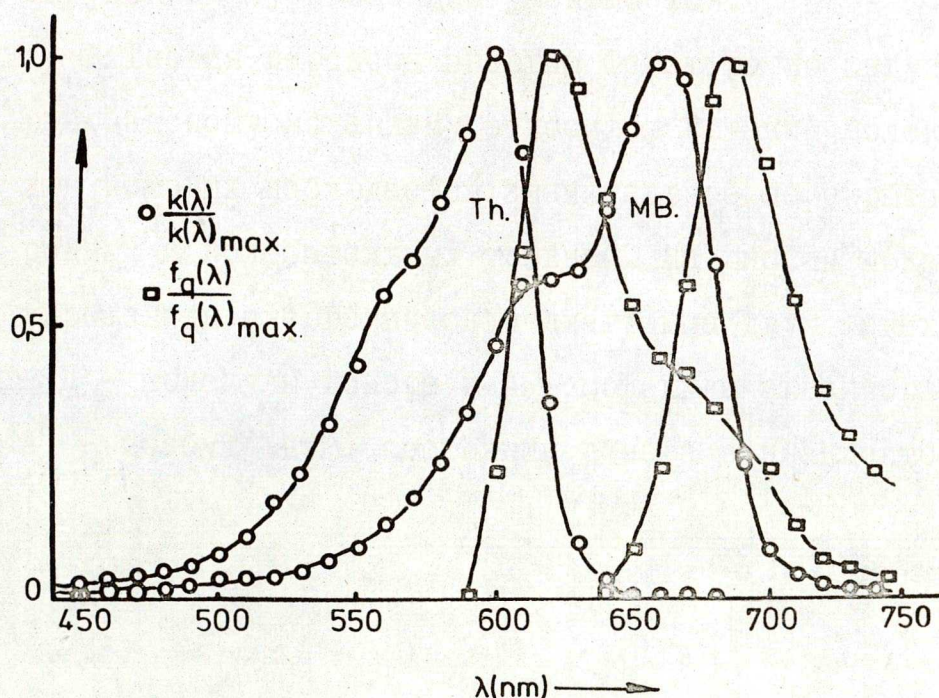


Рис. 4а

ности флуоресценции Th и по увеличению интенсивности флуоресценции MB [19,59].

### III.1.2. Приготовление исследуемых растворов.

В качестве растворителя при приготовлении растворов использовалась тридистиллированная вода с проводимостью не больше  $(1-2) \times 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Такая низкая проводимость достигалась при использовании на первой стадии дистилляции катионно-обменных колонок тип ДКП III (производство Надъканижа, Венгрия), на второй стадии

отгонка проводилась из раствора перманганата калия, вода, поступающая на вторую стадию, имела проводимость не больше  $(3-4) \times 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Для приготовления растворов использовалась всегда свежедистиллированная вода.

Растворы заданной концентрации готовились методом разбавления исходных концентрированных растворов. Исходный раствор детергента SDS во всех случаях был  $1 \times 10^{-2} \text{ М}$ , красителей -  $5 \times 10^{-5} \text{ М}$ . Необходимое количество ДА добавлялось микропипетками фирмы HAMILTON. Порядок приготовления исследуемых растворов был следующим:

а/ для растворов не содержащих ДА -

детергент + краситель + вода

б/ для растворов содержащих ДА -

детергент + додециловый спирт + краситель + вода.

Для лучшего и быстреего встраивания ДА в исследуемую систему, растворы, содержащие SDS и ДА интенсивно перемешивались и выдерживались в термостате при  $50^{\circ}\text{C}$  до полного растворения ДА в детергенте. Затем охлаждались на воздухе до  $25^{\circ}\text{C}$ , после чего вводился краситель или их смесь и объем доводился до заданного.

Приготовленные растворы хранились в темноте при комнатной температуре, необходимые измерения проводились в течении 24 часов после приготовления растворов.

Образцы материалов для регистрации ИК спектров измельчались в агатовой ступке и высушивались в вакуум-

ном сушильном шкафу над  $P_2O_5$  в течении трех дней. Регистрация спектров проводилась с использованием таблеток KBr. Для приготовления таблеток использовался KBr фирмы MERCK со степенью "чистоты для спектроскопии", который предварительно высушивался в сушильном шкафу при  $150^{\circ}C$  в течении 5 часов и затем охлаждался в эксикаторе над  $P_2O_5$ . Техника приготовления таблеток описана ниже.

В настоящей работе исследованы следующие системы:  $5 \times 10^{-6}$  М Th,  $5 \times 10^{-6}$  М MB и их эквимольная смесь в растворе детергента SDS концентрации (0; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 6,0; 8,0)  $\times 10^{-3}$  М;  $5 \times 10^{-6}$  М Т,  $5 \times 10^{-6}$  М MB и их эквимольная смесь в растворе SDS концентрации  $2 \times 10^{-3}$  М и  $4 \times 10^{-3}$  М содержащим ДА в концентрации 0;  $5 \times 10^{-6}$ ;  $8 \times 10^{-6}$ ;  $2 \times 10^{-5}$ ;  $5 \times 10^{-5}$ ;  $8 \times 10^{-5}$ ;  $2 \times 10^{-4}$ ;  $5 \times 10^{-4}$ ;  $8 \times 10^{-4}$  М. Суммарно исследовано 80 растворов. Для исследуемых систем сняты кривые поверхностного натяжения, проводимости, вязкости, спектры абсорбции и флуоресценции.

Сняты ИК спектры Th, SDS, механической смеси (Th + SDS), выделенного посредством диализа комплекса (Th x SDS), механической смеси (SDS + ДА) и детергента фирмы FLUKA со степенью чистоты 93 %, содержащего смесь ДА.

### III.2. Методы исследований

#### III.2.1. Величина удельной электропроводности

Для контроля чистоты воды, а так же для определения ККМ пользовались методом кондуктометрии. Электропроводность измерялась кондуктометром тип ОК-102 фирмы RADEKISZ (Венгрия).

Принцип действия кондуктометра основан на измерении электрического сопротивления слоя жидкости, находящейся между двумя электродами, опущенными в исследуемый раствор.

Обычно электропроводность определяется по его удельной электропроводности ( $\kappa$ ), представляющей собой величину, обратную удельному сопротивлению и соответствующую электропроводности  $1 \text{ см}^3$  раствора, находящегося между электродами площадью  $1 \text{ см}^2$  ( $q$ ), расположенными на расстоянии  $1 \text{ см}$  ( $L$ ) друг от друга:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{q}, \quad (\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}) \quad /10/$$

Так как непосредственное измерение величин  $\kappa$  и затруднительно, для калибровки прибора пользовались растворами с известной величиной  $\kappa$ .

В связи с тем, что величина электропроводности зависит от температуры, исследуемые растворы термостатировали в циркулирующем термостате Геплера тип У-10. Измерения электропроводности проводились при  $25^\circ\text{C}$ .

### III.2.2. Поверхностное натяжение

Для определения ККМ, а так же для контроля наличия детергента в сливной воде в процессе диализа, пользовались методом измерения величины поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение измерялось тензиометром типа Du Noüy (Франция), построенному по принципу торзионных весов. Измерение поверхностного натяжения происходит методом отрыва платинового кольца, позволяющего измерять абсолютные значения данной величины. Сила поверхностного натяжения определяется по углу поворота торзионной нити. Шкала прибора откалибрована в дин/см.

### III.2.3. Диализ растворов

Применялся с целью выделения комплексов краситель-детергент из мицеллярной системы. В качестве мембраны использовался целлофановый диализационный пакет. На диализ ставилось 100 мл раствора против 400 мл тридистиллированной воды. Время диализа 168 часов. С целью увеличения градиента удаляемого вещества (в данном случае SDS) для ускорения диализа вода в наружной части диализатора менялась в течении первых 12 часов каждые 2 часа, затем каждые 24 часа. Содержание SDS в сливной воде контролировалось по поверхностному натяжению раствора, содержание красителя - по спектру поглощения.



Полученный в процессе диализа комплекс краситель-детергент выделяется фильтрованием с промывкой дистиллированной водой. Чистоту отмывки от несвязанного красителя определяли по спектральным характеристикам фильтрата.

#### III.2.4. Регистрация спектров абсорбции

для регистрации спектров абсорбции использовали спектрофотометр СФ-18 (производство ЛОМО, СССР), предназначенном для измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности прозрачных, твердых и жидких веществ в видимой области спектра и позволяющем проводить измерения как в регистрирующем режиме, так и при фиксированной длине волны. Принцип действия спектрофотометра основан на нулевом методе, заключающемся в том, что монохроматический пучок света делится призмой Рошона на два плоскополяризованных пучка, один из которых диафрагмируется, а другой проходит через призму Волластона и снова делится на два пучка, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях. Так как на призму Волластона падает плоскополяризованный пучок света, интенсивность пучков света за призмой Волластона определяется углом поворота относительно нее призмы Рошона.

Свет, прошедший через контрольный и измеряемый образцы, попадает в интегрирующую сферу и, после мно-

гократного отражения от ее стенок, на мультищелочной фотоэлемент Ф0-10. Освещенность фотоэлемента в каждый момент времени определяется суммой потоков, прошедших через контрольный и измеряемый образцы. Если световые потоки равны, освещенность фотоэлемента в каждый момент времени постоянна и переменный сигнал на входе усилителя будет отсутствовать. При неравенстве световых потоков возникает сигнал на входе усилителя. Напряжение сигнала усиливается и подается на обмотку якоря электродвигателя отработки, который с помощью фотометрического кулачка поворачивает призму Рошона до тех пор, пока не исчезнет разность световых потоков, вызывающая электрический сигнал на входе усилителя. Одновременно с поворотом призмы происходит перемещение пера, фиксирующего на бланке пропускание или оптическую плотность образца.

Измерение длины волны света, выходящего из монохроматора, производится путем перемещения вдоль спектра средней щели спектрофотометра электродвигателем развертки спектра, одновременно с этим поворачивается барабан записывающего устройства. Таким образом, на бланке, закрепленном на барабане, записывается кривая зависимости коэффициента пропускания или оптической плотности образца от длины волны.

На основании измерения оптической плотности ( $\lg \frac{I_0}{I}$ ) по закону Ламберта - Бера можно определить коэффициент поглощения  $K(\lambda)$ :

$$I = I_0 \exp(-K(\lambda)d) , \text{ где} \quad /II/$$

$I_0$  - интенсивность падающего света;

$I$  - интенсивность прошедшего света;

$d$  - толщина слоя исследуемого образца.

$$K(\lambda) = \frac{2,3026}{d} \cdot \lg \frac{I_0}{I} . \quad /I2/$$

Зависимость коэффициента абсорбции от длины волны падающего света  $K = K(\lambda)$  называется спектром абсорбции. Часто вместо коэффициента абсорбции пользуются понятием молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon(\lambda)$ , являющегося величиной, характеризующей вещество.  $K(\lambda)$  и  $\varepsilon(\lambda)$  связаны следующим соотношением:

$$K(\lambda) = 2,3026 \varepsilon(\lambda) C , \quad /I3/$$

где  $C$  - концентрация вещества, М.

### III.2.5. Регистрация спектров флуоресценции

Спектры флуоресценции регистрировались на флуоресцентном спектрофотометре Perkin Elmer MPF-3. Источником возбуждающего света служила ксеноновая лампа высокого давления тип HBO 150 ват/4, в качестве детектора использовался фотумножитель тип RI06.

Прибор автоматически корректирует изменение ин-

тенсивности возбуждающего света, что позволяет проводить измерения без применения контрольного раствора.

Для получения истинных спектров флуоресценции проводилась коррекция на реабсорбцию.

Измеряемая спектрофотометром интенсивность флуоресценции  $I_f(\lambda')$  связана с истинной флуоресценцией  $f_q(\lambda')$  следующим соотношением (при наблюдении под прямым углом):

$$f_q(\lambda') = C \cdot Q(\lambda') \cdot I_f(\lambda') \cdot \varphi, \quad /14/$$

где  $C$  — константа, зависящая от прибора и от оптической геометрии, но не зависящая от длины волны света флуоресценции;

$Q(\lambda')$  — спектральная чувствительность спектрофлуориметра;

$\varphi$  — коэффициент реабсорбции.

$$\varphi = \frac{\alpha + \beta}{1 - e^{-(\alpha + \beta)}}, \quad /15/$$

где  $\alpha = K(\lambda) \cdot l$  ,  $\beta = K(\lambda') \cdot l$

$\lambda$  — длина волны возбуждающего света;

$\lambda'$  — длина волны флуоресценции;

$l$  — толщина слоя исследуемого раствора.

### III.2.6. Регистрация инфра-красных спектров

Для регистрации ИК спектров использовали двухлучевой спектрофотометр SP-200 (Unicam Instruments, Ltd., Cambridge, Англия) с применением призмы из NaCl. Источником света служит лампа Нернста, в качестве чувствительного элемента применяется детектор тип Golay.

Климатизация осуществляется термостатом и силикагеливым патроном. Время снятия спектра 10 минут. Диапазон измерений от  $650\text{ см}^{-1}$  до  $5000\text{ см}^{-1}$ .

Луч от источника света разделяется на два луча, равноценных как энергетически так и оптико-геометрически, из которых один проходит через исследуемый образец, а другой через контрольный.

ИК спектры регистрировались с использованием таблеток KBr. Для приготовления таблеток применяли пресс-форму фирмы Zeiss. Для создания необходимого вакуума ( $10^{-3}$  мм.рт.ст.) применяли ротационный вакуумный насос. Необходимая сила давления (70 кПа) создавалась гидравлическим прессом. Диаметр используемых таблеток 13 мм, вес 200 мг, навеска для приготовления таблетки перетиралась в агатовой ступке в течении 30 минут. Время нахождения под давлением 1 минута. В качестве контрольного образца применяли таблетки KBr не содержащие исследуемый материал.

### III.3. Результаты экспериментов

#### III.3.1. Измерение физических величин, характеризующих изучаемую систему

Помимо оптических характеристик системы краситель-детергент проводилось определение некоторых физических величин (поверхностного натяжения, удельной электропроводности, вязкости) зависящих от структурных свойств системы. Так структурные свойства системы краситель-детергент влияют на ее оптические характеристики, что будет обсуждено в дискуссии, в первую очередь рассмотрим результаты тех экспериментов, которые тесно связаны со структурой изучаемой системы.

Измерение величины поверхностного натяжения в зависимости от концентрации детергента проводилось с целью определения ККМ. Кривые поверхностного натяжения растворов, содержащих краситель и без него показаны на рис.5.

Как видно из рисунка, ККМ находится в области концентрации  $3 \times 10^{-3}$  М SDS (величина ККМ определяется в точке пересечения касательных, проведенных к кривой поверхностного натяжения), что хорошо коррелирует с данными по удельной электропроводности, полученными ранее /60/. Наличие красителя в системе существенно не влияет на величину ККМ. Отличие полученной величины ККМ для SDS от данных, приводящихся в лите-

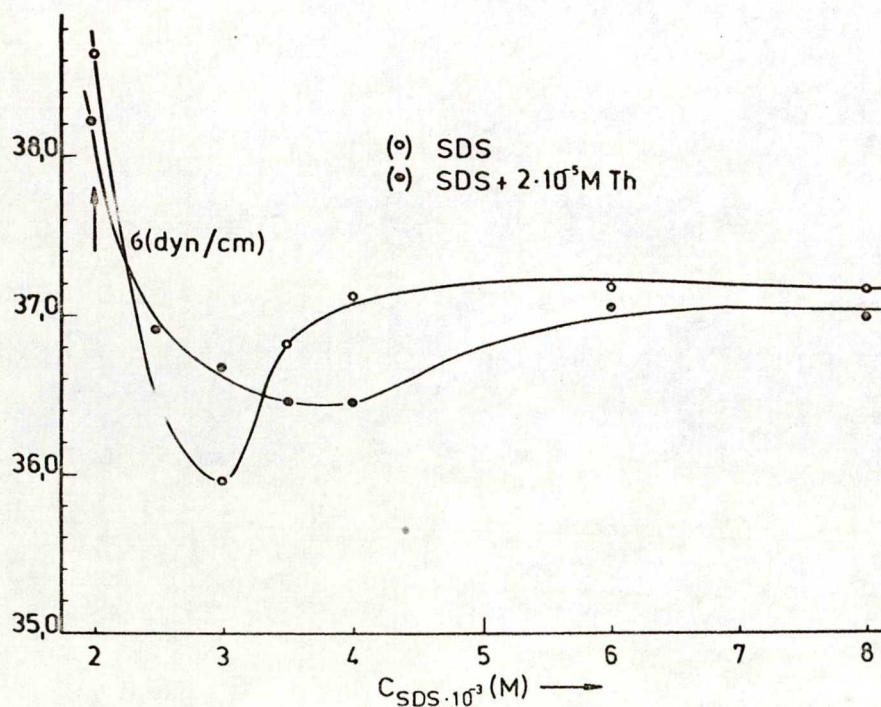


Рис.5

ратуре ( $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) вызвано, повидимому, тем, что в наших опытах использовался детергент не содержащий додецилового спирта и не подвергавшийся специальной очистке от солей и от компонентов с большим или меньшим молекулярным весом, влияющих на величину ККМ, на что указывалось выше /30/.

Введение ДА в растворы детергента при концентрации ниже ККМ ( $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) и выше ее ( $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) вызывает телеобразование сопровождающееся уменьшением удельной электропроводности раствора (рис.6) и увеличением вязкости раствора (рис.7) при концентрации ДА выше



$2 \times 10^{-5}$  М, связанными с образованием структуры, т.е. переходом от относительно малых сферических мицелл к более крупным агрегатам.

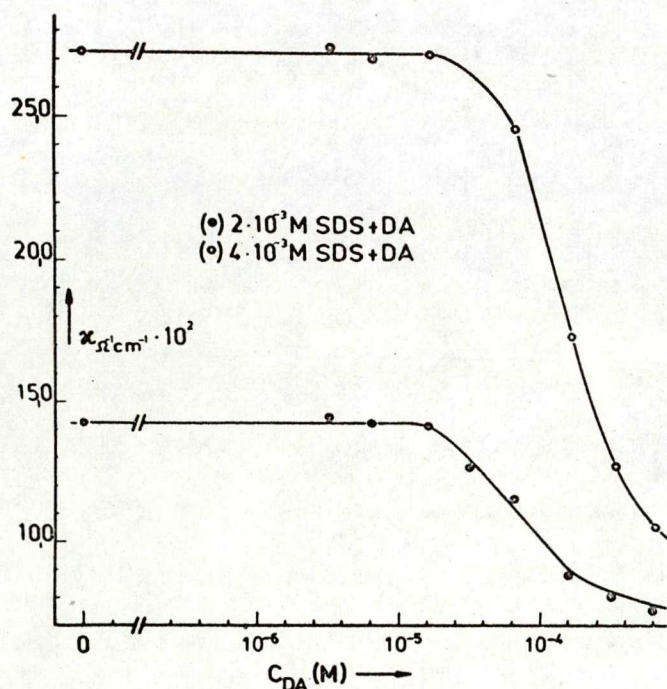


Рис. 6

При этом концентрация ДА равная  $8 \times 10^{-4}$  М является пределом растворимости ДА в детергенте данных концентраций, на основании чего можно предположить, что происходит образование крупных агрегатов, имеющих жидко-кристаллическую структуру [31,39].

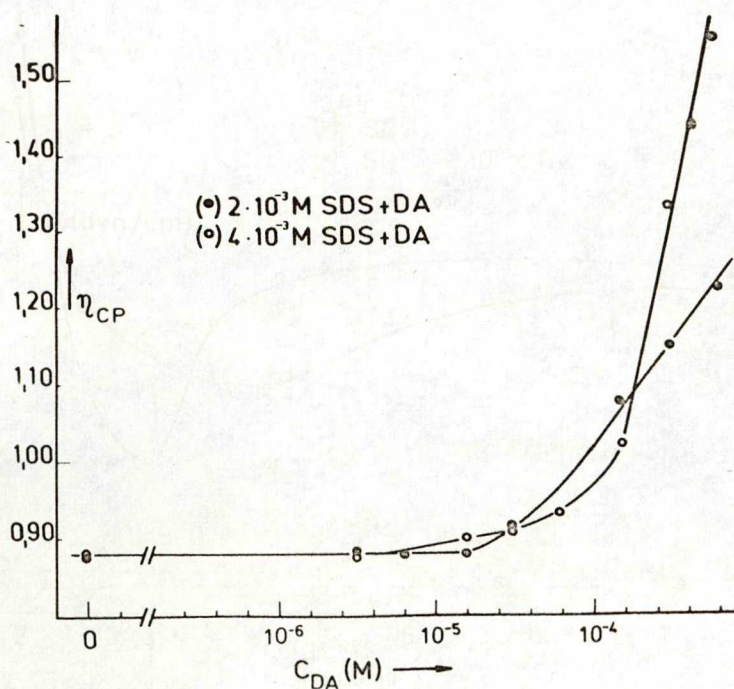


Рис. 7

### III.3.2. Спектры абсорбции

#### а/. Спектры абсорбции системы тионин - детергент

Как известно, спектр поглощения водного раствора Th при концентрации  $5 \times 10^{-6}$  М характеризуется отчетливо выраженной полосой поглощения мономерной формы ( $\lambda_{max} = 600 \text{ нм}$ ;  $\alpha$ -полоса) и "плечом" его димерной формы ( $\lambda_{max} = 565 \text{ нм}$ ;  $\beta$ -полоса). В водных растворах SDS ниже ККМ спектр поглощения красителя претерпевает значительные изменения, сопровождающиеся уменьшением

поглощения его мономерной формы и появлением новых полос поглощения – длинноволновой ( $\lambda_{\max}=640\text{нм}$ ;  $\delta$  – полоса) и коротковолновой ( $\lambda_{\max}=465\text{нм}$ ;  $\gamma$  – полоса), местоположение максимума которой, как было отмечено ранее /61/, зависит от содержания в системе додецилового спирта ( $\lambda_{\max}=530\text{нм}$  в отсутствие ДА).

Введение ДА в систему краситель–детергент вызывает обесцвечивание красителя, связанное с изменением его спектра поглощения. Проанализируем влияние различных концентраций ДА на спектры поглощения красителей Th, MB и их эквимольной смеси в растворе SDS при концентрации детергента ниже ( $2 \times 10^{-3}$  М) и выше ( $4 \times 10^{-3}$  М) ККМ.

На рис.8 показан коротковолновой участок спектра поглощения раствора Th концентрации  $5 \times 10^{-6}$  М в  $2 \times 10^{-3}$  М растворе SDS при различном содержании ДА.

Из рисунка видно, что интенсивность полосы 465нм в растворе SDS ниже ККМ практически не зависит от концентрации додецилового спирта. Аналогичное поведение характерно и для длинноволновой полосы с максимумом поглощения 642нм. Увеличение концентрации ДА приводит к уменьшению поглощения мономерной и димерной форм красителя (полосы 605 и 565нм соответственно).

Кривые изменения интенсивности полос поглощения Th в системе детергента, содержащем ДА, в зависимости от его концентрации показаны на рис.9.



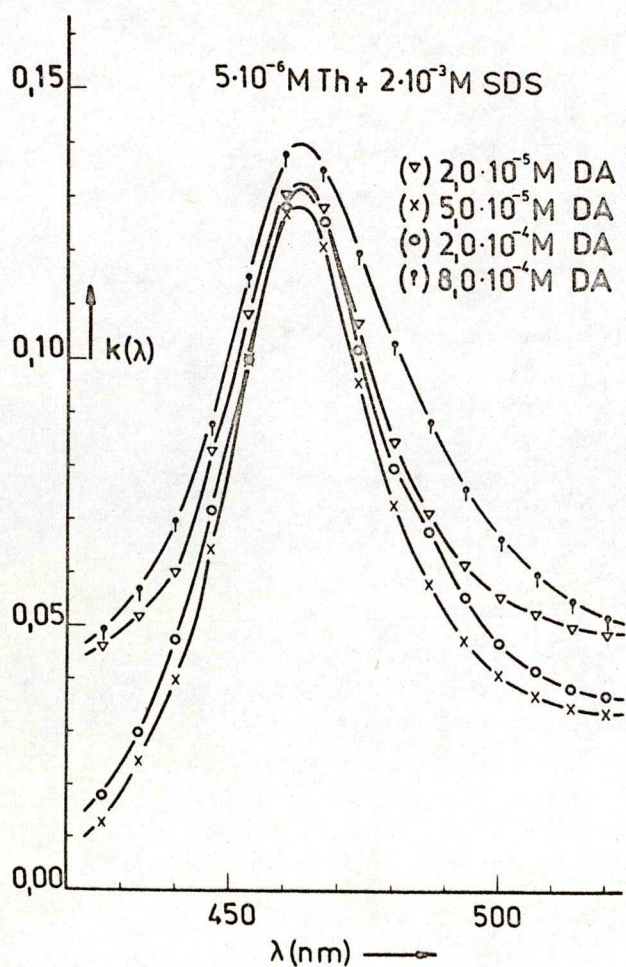


Рис. 8

При переходе к концентрации детергента выше ККМ наблюдается аналогичное появление длинноволновых и коротковолновых полос поглощения, причем, в зависимости от концентрации ДА изменение интенсивности полос носит более систематический характер.

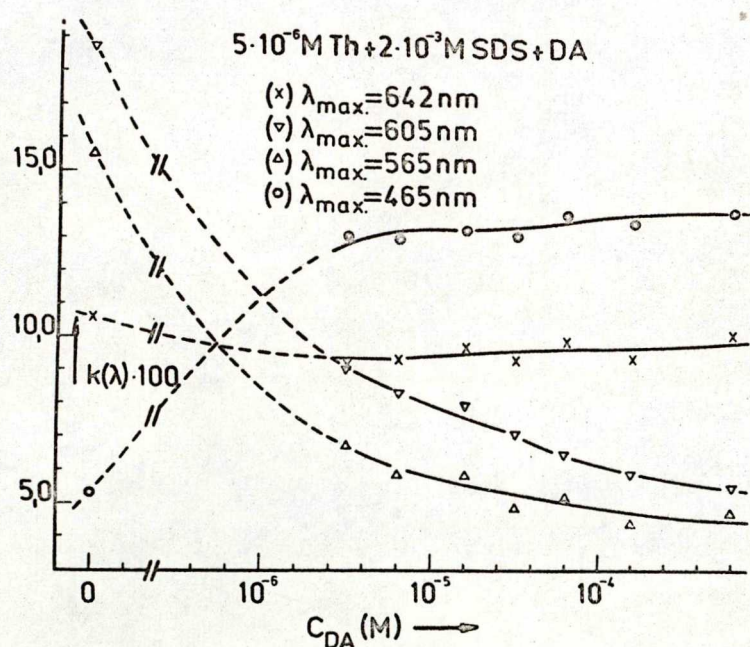


Рис. 9

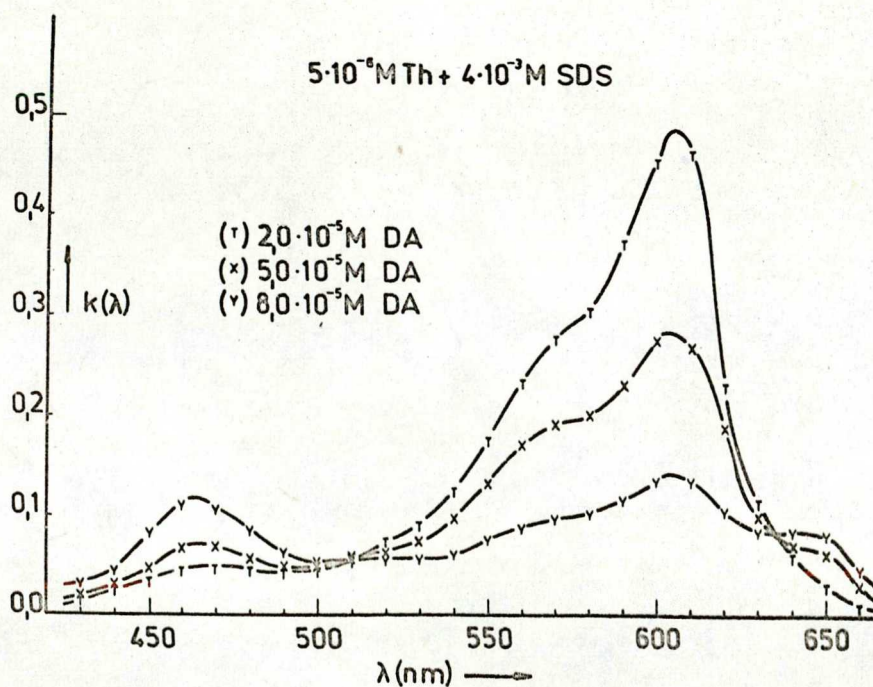


Рис. 10



Как видно из рис. IО, при концентрации ДА  $2 \times 10^{-5}$  М наблюдается лишь небольшое "плечо" при 465 нм, которое уже при концентрации ДА  $5 \times 10^{-5}$  М становится ярко выраженной полосой, интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации ДА (рис. II). При этом, одновременно с увеличением интенсивности коротковолновой и длинноволновой полос происходит уменьшение интенсивности полос поглощения мономерной и димерной форм красителя.

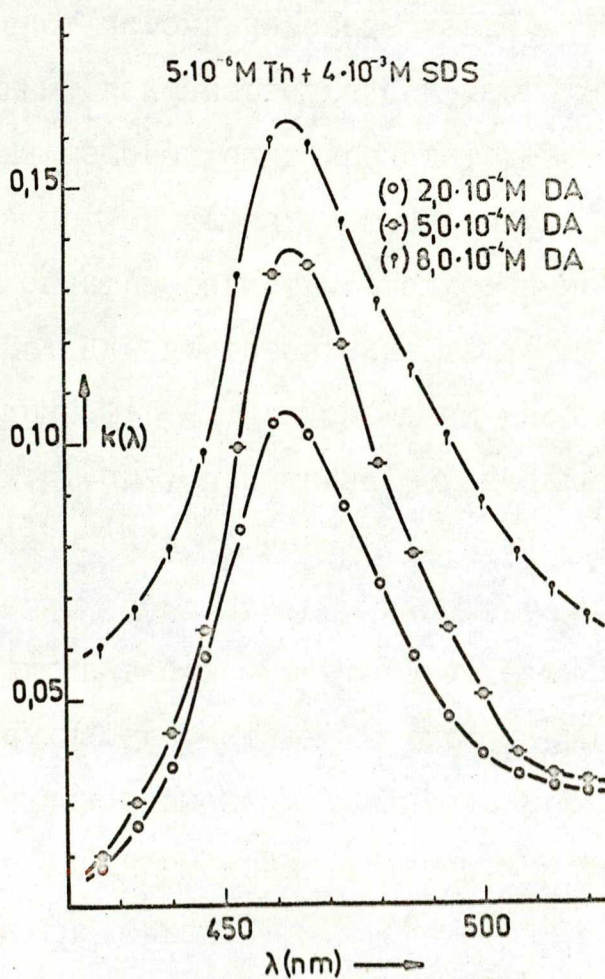


Рис. II



Интересно отметить наличие изобестической точки (рис.10) при 510нм, в которой пересекаются кривые абсорбции и которая свидетельствует о наличии в системе равновесия между мономерной (возможно димерной) формы красителя и количеством его связанным в комплексе.

Изменение интенсивности максимумов полос поглощения Th в водном растворе SDS в зависимости от концентрации ДА показано на рис.12:

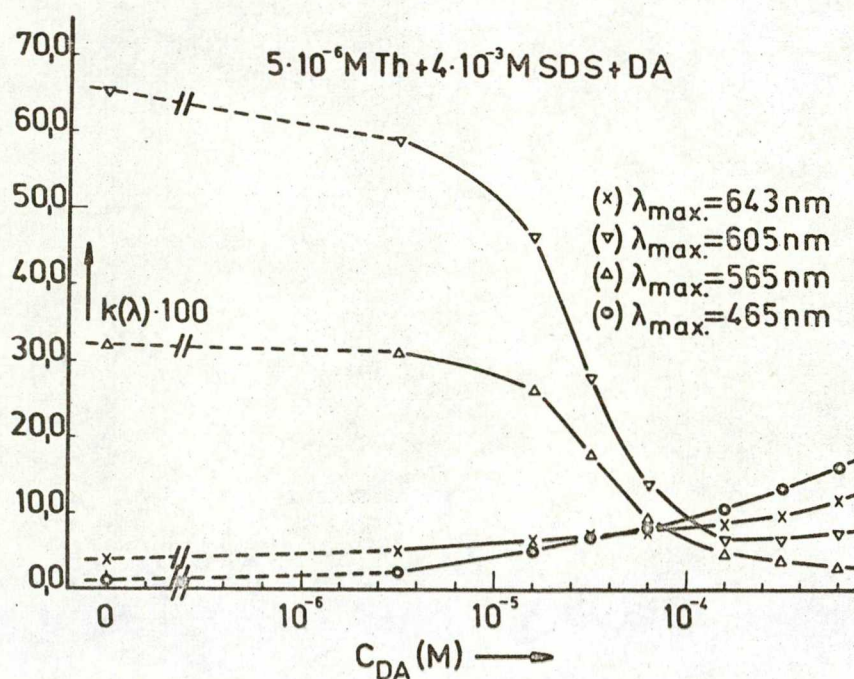


Рис.12

Видно, что увеличение интенсивности коротковолновой и длинноволновой полос поглощения происходит с одновременным уменьшением интенсивности полос погло-



щения мономерной и димерной форм красителя в связанное состояние.

Как отмечалось выше, положение максимума коротковолновой полосы зависит от количества ДА, содержащегося в системе. При концентрации Th  $5 \times 10^{-6}$  М (в отсутствии ДА) для  $\gamma$ -полосы  $\lambda_{\max} = 530 \text{ нм}$ . Эта же полоса присутствует и в системе содержащей ДА, но при более высоких концентрациях Th /62/. Увеличение поглощения при 530 нм происходит за счет комплексообразования между Th и SDS, доказательством чего служат данные ИК спектроскопии, приведенные в табл.2.

По сравнению с ИК спектрами чистых веществ (Th и SDS) и в отличие от ИК спектров механической смеси Th и SDS, в которых наблюдаются все полосы, характерные для детергента и красителя, спектр комплекса характеризуется наличием новых полос поглощения при  $975 \text{ см}^{-1}$  и  $1110 \text{ см}^{-1}$ , природа которых до конца не выяснена. Тем не менее они указывают на химическое взаимодействие между Th и SDS. Можно предположить, что тип связи Th и SDS носит ионный характер, при этом не происходит нарушения системы сопряженных двойных связей молекулы Th. Об этом свидетельствует тот факт, что максимум полосы поглощения комплекса ( $\lambda_{\max} = 530 \text{ нм}$ ) находится в видимой части спектра.

Введение ДА в систему краситель-детергент, как уже отмечалось выше, вызывает сдвиг коротковолновой полосы к 465 нм, что можно объяснить образованием трой-

Таблица 2

$\nu$ (см <sup>-1</sup> )											
SDS	730	770	840				1005- -1020			1080	
Th	690			870	920		1040				
SDS×Th	730		835	865	920	975		1065	1080	<u>1110</u>	
Th+SDS mix.	690	725	842		905		1000- -1025	1035		1080	
отнесен. полос	$\beta_{as} CH_2$		$\nu S-O$				Аг. деформ. CH		$\nu_s SO_2$		
SDS			1230- -1250		1470			2850- -2920		3500	
Th	1135	1225		1325	1400	1460	1500	1600- -1630	1800	3180 3350	3500
SDS×Th			1220- -1250	1330	1405	1475	1500	1610- -1640	1800	2870 2920	3200 3410
Th+SDS mix.			1225- -1250	1325	1405	1470	1497	1610- -1640		2850 2920	3500
отнесение полос	Аг. деформ. CH		Аг. деформ. CH		$\nu C-N$		$\nu_{as} R-O-SO_2-O-$		Аг. колебания кольца		деформ. NH $\nu C=N$
	$\nu_s R-O-SO_2-O-$								$CH_3-CH_2-$		$NH_2$
											$H_2O$

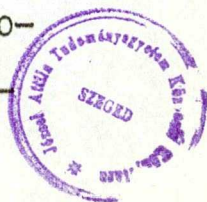
ного комплекса (Th x SDS x ДА). Что касается длинноволновой полосы 640нм, то она возникает за счет образования в растворе детергента агрегатов красителя высшего порядка. Подтверждением этого является факт наличия данной полосы в чисто водных растворах Th при концентрации  $2 \times 10^{-2}$  М.

б/. Спектры абсорбции системы метиленовый голубой - детергент

Влияние додецилового спирта в системе краситель-детергент обнаружено и в случае красителя метиленового голубого.

На рис.13 показаны спектры абсорбции MB в чисто водном растворе, в растворе SDS содержащем ДА и без него.

Как видно из рисунка, спектры абсорбции красителя в растворе содержащем детергент, как и в случае Th, существенно отличаются от спектра поглощения чисто водного раствора MB, характеризующегося полосой поглощения мономерной формы MB при 665нм и "плечом" его димерной формы при 615нм. Спектр поглощения MB в растворе SDS концентрации  $2 \times 10^{-3}$  М характеризуется увеличением поглощения его димерной формы с одновременным уменьшением поглощения мономера. В отличие от спектра поглощения Th концентрации  $5 \times 10^{-6}$  М в  $2 \times 10^{-3}$  М растворе SDS на спектре абсорбции MB не наблюдается возник-





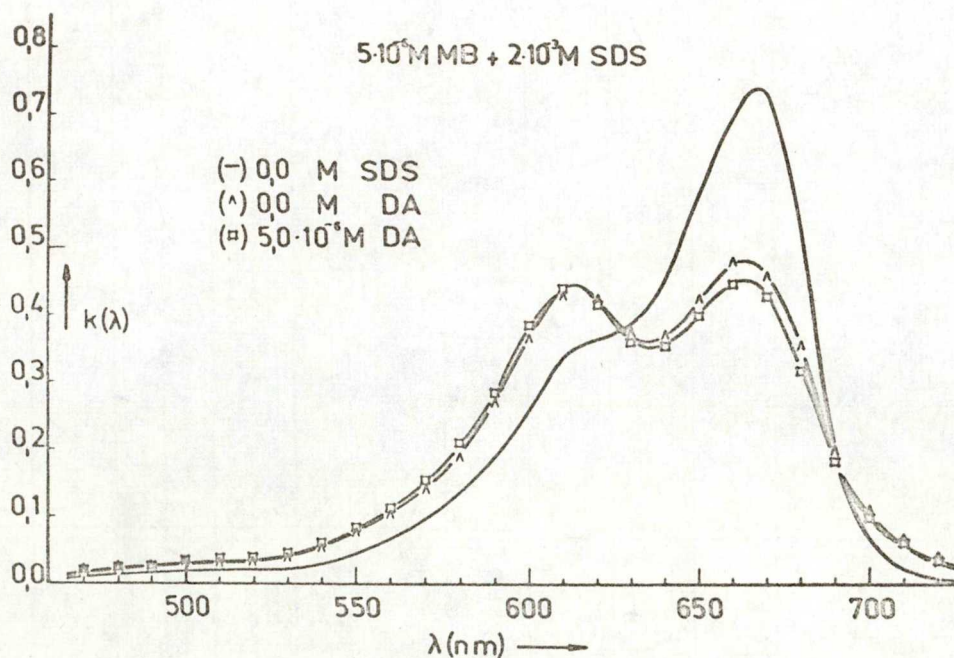


Рис.13

новения ни коротковолновых ни длинноволновых полос. На основании этих данных, а так же принимая во внимание близость структур Th и MB увеличение поглощения при 615nm можно объяснить суперпозицией двух эффектов, а именно усилением димеризации красителя в растворе детергента, с одной стороны, и образованием комплекса (MB x SDS) (по аналогии с комплексом (Th x SDS)), имеющего полосу поглощения в той же части спектра, что и димерная форма MB, — с другой.

Введение ДА в систему MB — SDS так же, как и в случае Th, вызывает появление коротковолновой полосы,



имеющей максимум поглощения при 510нм, связанной, вероятно, с образованием тройного комплекса (МВ х х ДА).

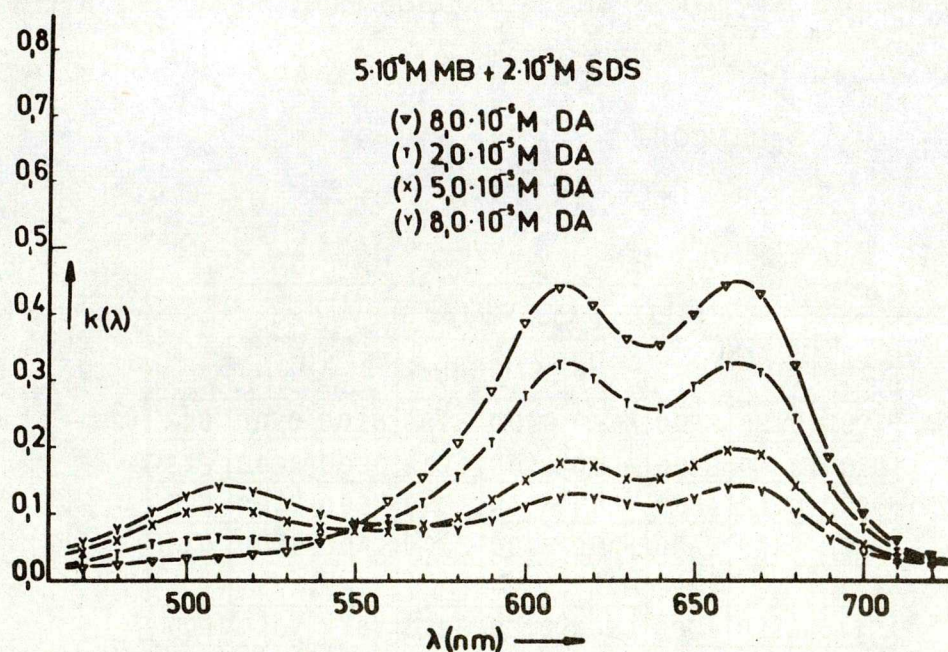


Рис. I4

Из рис. I4 видно, что при увеличении концентрации ДА интенсивность поглощения коротковолновой полосы увеличивается с одновременным уменьшением интенсивностей поглощения мономерной и димерной форм красителя. При этом наблюдается изобестическая точка при 550нм. Дальнейшее увеличение концентрации ДА (рис. I5) приводит к незначительному уменьшению интенсивностей полос 615нм и 665нм и росту интенсивности коротковолновой полосы.



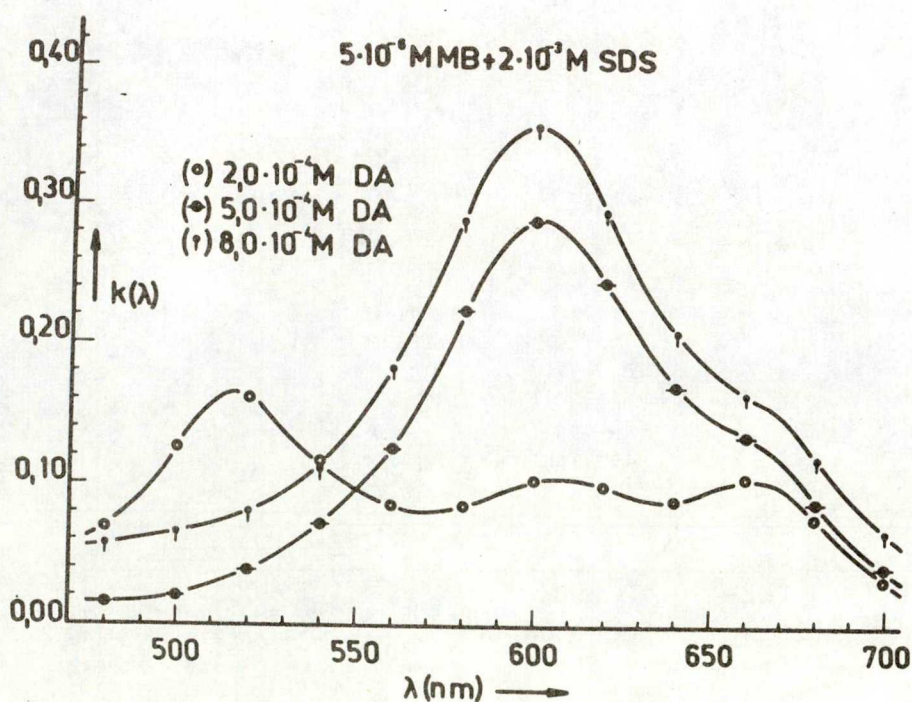


Рис.15

При концентрации ДА  $5 \times 10^{-4}$  М спектр абсорбции МВ претерпевает изменение и, как видно из рис.15, характеризуется наличием интенсивной полосы поглощения с  $\lambda_{\max} = 600$  нм и слабым "плечом" при 665 нм. Аналогичный спектр абсорбции наблюдается для  $1 \times 10^{-4}$  М раствора МВ в  $2 \times 10^{-3}$  М растворе SDS [63]. Подобие спектров абсорбции МВ концентрации  $1 \times 10^{-4}$  М в растворе SDS концентрации  $2 \times 10^{-3}$  М и МВ концентрации  $5 \times 10^{-6}$  М в растворе SDS той же концентрации, но содержащем  $5 \times 10^{-4}$  М ДА, подтверждает вывод о высокой локальной концентрации красителя в системе детергента [56], наблюдаемой и при модификации структурных свойств системы додециловым



спиртом. Возможно, что помимо изменения структурных свойств системы, додециловый спирт стимулирует димеризацию красителя - в результате взаимодействия МВ и ДА.

В табл.3 приведены спектры абсорбции  $5 \times 10^{-6}$  М МВ в растворе SDS концентрации  $4 \times 10^{-3}$  М содержащем ДА.

Таблица 3

$k(\lambda) 5 \cdot 10^{-6} \text{ М МВ} + 4 \cdot 10^{-3} \text{ М SDS} + \text{ДА}$								
$\frac{C_{\text{ДА}}}{\lambda_{\text{nm}}}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
520	0,028	0,028	0,025	0,023	0,023	0,023	0,140	0,074
525	0,030	0,030	0,028	0,028	0,028	0,028	0,140	0,080
530	0,037	0,037	0,035	0,034	0,034	0,034	0,140	0,080
540	0,042	0,042	0,045	0,046	0,046	0,046	0,132	0,080
600	0,287	0,287	0,299	0,316	0,322	0,321	0,223	0,172
610	0,356	0,356	0,368	0,378	0,385	0,354	0,236	0,184
615	0,370	0,370	0,379	0,382	0,396	0,347	0,233	0,178
620	0,374	0,374	0,375	0,370	0,385	0,322	0,224	0,166
630	0,368	0,368	0,362	0,351	0,351	0,287	0,201	0,143
660	0,600	0,603	0,569	0,516	0,483	0,349	0,228	0,159
665	0,618	0,612	0,578	0,520	0,489	0,351	0,230	0,161
670	0,587	0,580	0,546	0,483	0,472	0,328	0,220	0,155

Как видно из данных таблицы, с ростом концентрации ДА наблюдается уменьшение поглощения мономерной формы МВ - полоса  $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ нм}$ . Одновременно с уменьшением ин-

тенсивности поглощения мономерной формы красителя происходит незначительное увеличение поглощения димерной формы вплоть до концентрации ДА  $8 \times 10^{-5}$  М, выше которой интенсивность поглощения димерной формы уменьшается. Одновременно в спектре поглощения наблюдается появление "плеча" при 515 нм.

Необходимо отметить, что с увеличением концентрации ДА происходит небольшой коротковолновой сдвиг полосы поглощения димерной формы красителя. Так при концентрации ДА до  $8 \times 10^{-6}$  М, для  $\beta$ -полосы  $\lambda_{\max} = 620$  нм, при концентрации ДА в интервале  $2 \times 10^{-5}$  М -  $8 \times 10^{-5}$  М  $\lambda_{\max} = 615$  нм и при концентрации ДА  $2 \times 10^{-4}$  М и выше,  $\beta$ -полоса имеет максимум поглощения при 610 нм. Подобные сдвиги максимумов поглощения  $\beta$ -полосы наблюдаются так же для МВ в растворе SDS концентрации  $2 \times 10^{-3}$  М содержащем ДА.

#### в/. Спектры абсорбции системы тионин - метиленовый голубой - детергент

Исследовались смешанные растворы красителей в эквимольной смеси  $5 \times 10^{-6}$  М. Концентрацию додецилового спирта варьировали в интервале  $5 \times 10^{-6}$  М -  $8 \times 10^{-4}$  М, растворы содержали SDS в концентрации  $2 \times 10^{-3}$  М и  $4 \times 10^{-3}$  М (т.е. ниже и выше ККМ).

На рис. 16 показаны длинноволновые участки спектров абсорбции смеси красителей Th и МВ в  $2 \times 10^{-3}$  М



растворе SDS содержащем различные концентрации ДА.

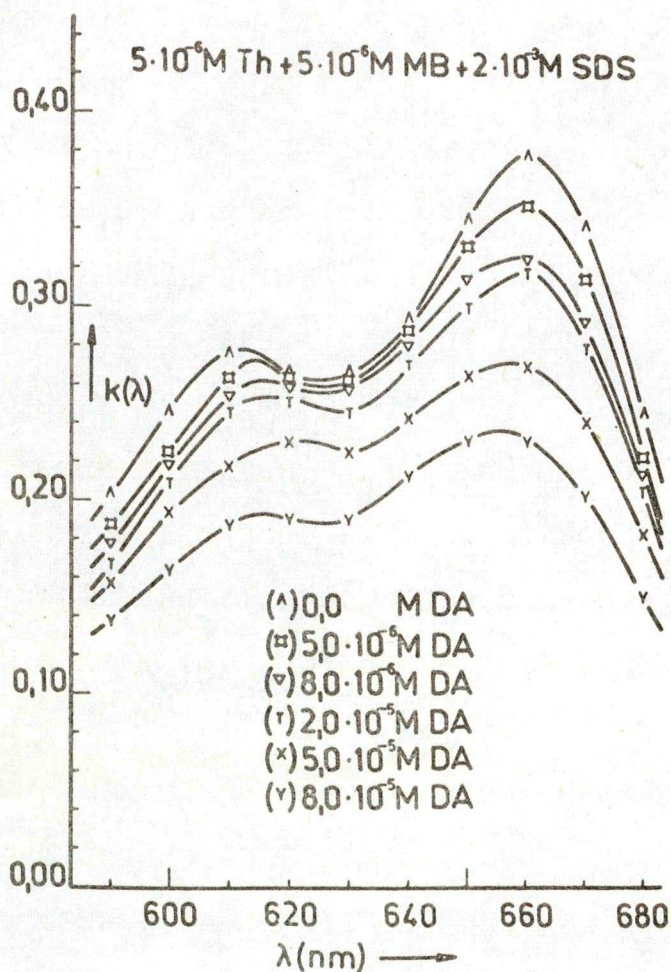


Рис. I6

Как видно из рисунка, спектр абсорбции эквимольной смеси Th и MB концентрации  $5 \times 10^{-6}$  М в  $2 \times 10^{-3}$  М растворе SDS не содержащем ДА, характеризуется наличием полос поглощения мономерных форм красителей Th ( $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$ ) и MB ( $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ нм}$ ). С увеличением концентрации ДА происходит уменьшение интенсивности поглощения мономерных форм красителей, сопровождающееся незначи-



тельным сдвигом (для Th - длинноволновым, для MB - коротковолновым) на (2-3) нм максимумов поглощения мономерных форм красителей, что хорошо согласуется с ранее полученными данными /63/.

На спектре абсорбции смешанных растворов красителей концентрации  $5 \times 10^{-6}$  М в  $2 \times 10^{-3}$  М растворе SDS также присутствует коротковолновая полоса с  $\lambda_{\max} = 472$  нм. При введении в систему ДА интенсивность поглощения этой полосы остается постоянной вплоть до концентрации ДА  $2 \times 10^{-5}$  М, затем, при увеличении концентрации ДА, резко возрастает. При концентрации ДА  $8 \times 10^{-4}$  М интенсивность поглощения полосы  $\lambda_{\max} = 472$  нм достигает максимального значения и становится преобладающей в системе (рис. I7).

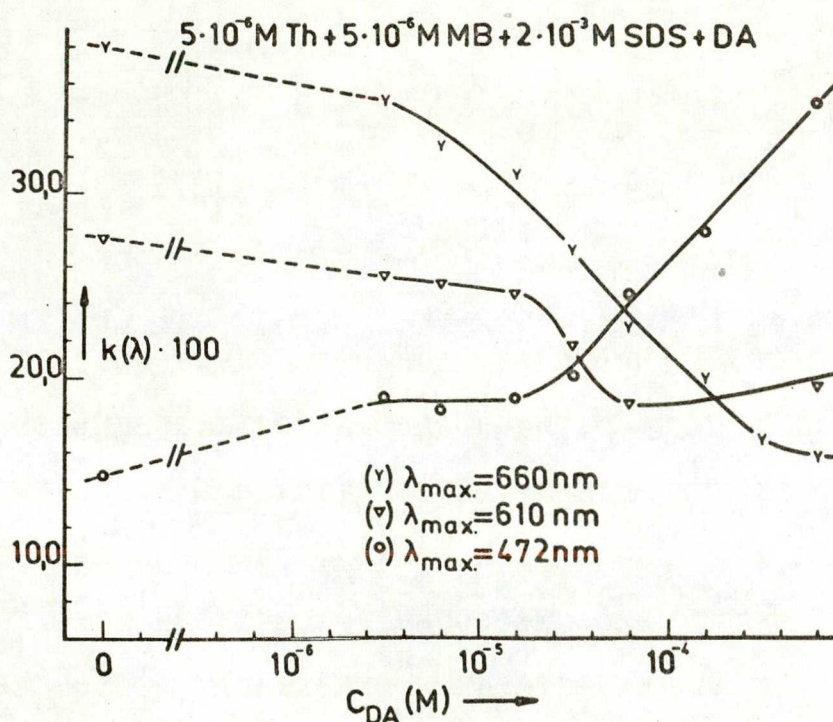


Рис. I7

Наличие коротковолновой полосы на спектре поглощения смешанного раствора красителей Th и MB в присутствии SDS и в отсутствии ДА, указывает на взаимодействие между молекулами красителей, вероятный механизм которого будет рассмотрен в дискуссии.

Введение ДА в систему смешанных красителей при концентрации SDS выше ККМ приводит к тем же изменениям, что и в выше описанных случаях (рис.18), т.е. влияние концентрации ДА на абсорбционные свойства системы при концентрации детергента выше ККМ становится заметным при высоких концентрациях ДА и сопровождается уменьшением интенсивностей поглощения мономерных форм красителей с характерными сдвигами максимумов полос поглощения.

На рис.19 показано изменение интенсивностей полос поглощения в спектрах абсорбции смешанных растворов красителей Th и MB в SDS при концентрации детергента выше ККМ в зависимости от концентрации додецилового спирта. Как видно из рисунка, интенсивность поглощения полосы  $\lambda_{\text{max}}=472\text{nm}$  увеличивается с одновременным уменьшением интенсивностей поглощения других полос и достигает максимального значения при концентрации ДА  $8 \times 10^{-4}$  М. При этом интенсивность поглощения этой полосы остается меньше интенсивности поглощения мономерных форм Th и MB (610 и 660nm соответственно).



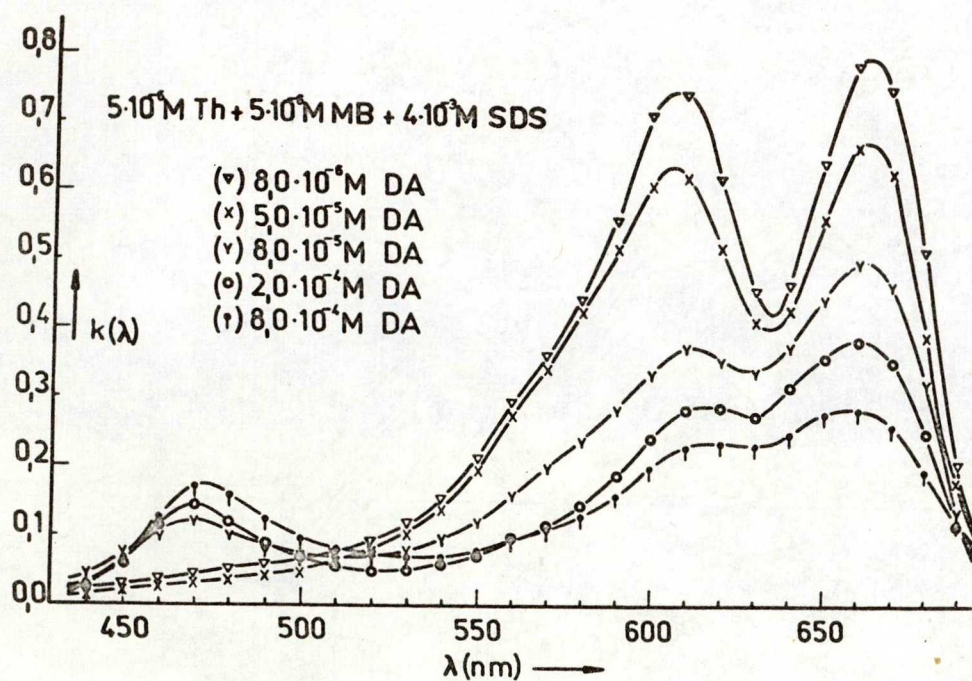


Рис. I8

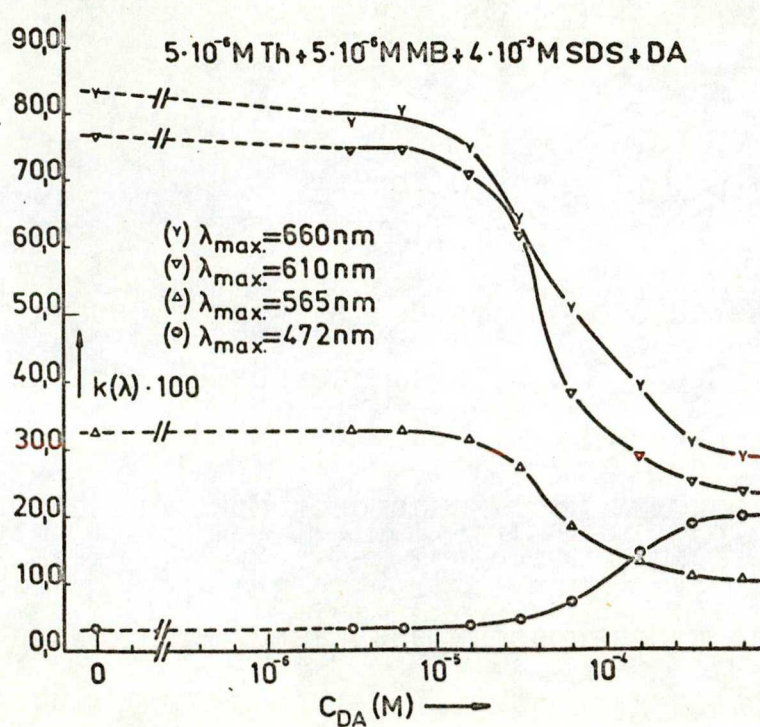


Рис. I9

### III.3.3. Спектры флуоресценции

Как было показано ранее /60,63/, в отличие от флуоресценции красителей в водных растворах, флуоресценция красителей сильно зависит от наличия детергента в системе и достигает максимального значения в области ККМ. В случае смешанных красителей при не высокой их концентрации ( $5 \times 10^{-6}$  М) эффективность переноса энергии также достигает максимального значения в области ККМ.

Поскольку додециловый спирт модифицирует структурные свойства системы и существенно влияет на абсорбционные свойства красителей в системе детергента, содержащей ДА, перед тем как перейти к рассмотрению процессов переноса энергии в смешанных растворах красителей в системе детергента содержащей ДА, рассмотрим влияние ДА на флуоресценцию Th и MB в растворе SDS ниже и выше ККМ.

Спектры флуоресценции Th получены при возбуждении образцов монохроматическим светом с длиной волны  $\lambda_g = 575$  нм, спектры флуоресценции MB — при возбуждении светом с  $\lambda_g = 650$  нм.

На рис.20 показаны спектры флуоресценции  $5 \times 10^{-6}$  М Th в  $2 \times 10^{-3}$  М растворе SDS, содержащем различные концентрации ДА.

Как видно из рисунка 20, введение в систему додецилового спирта в концентрации до  $8 \times 10^{-6}$  М при-



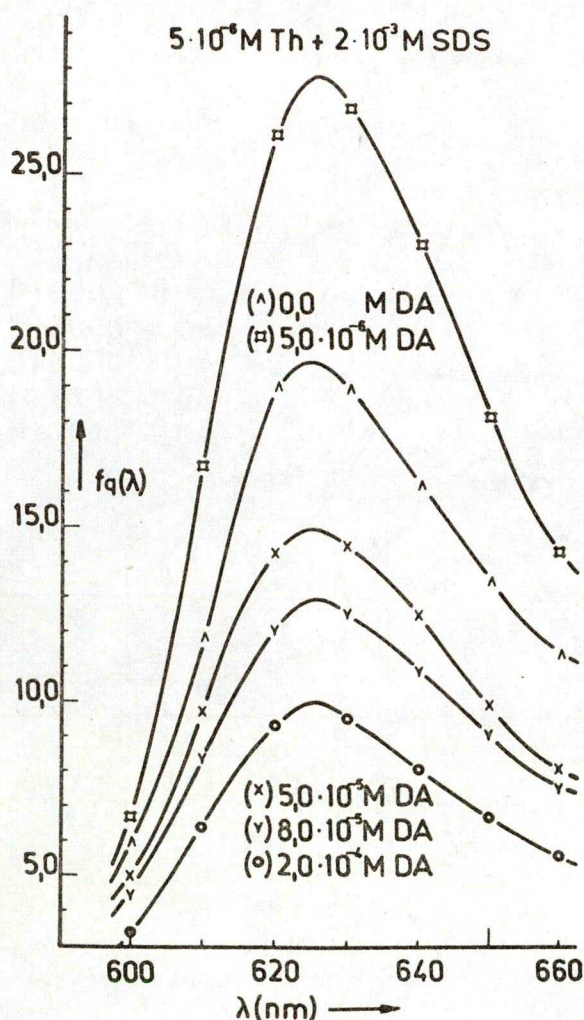


Рис.20

водит к увеличению интенсивности флуоресценции, которая затем уменьшается с ростом концентрации ДА. Данное увеличение флуоресценции можно объяснить тем, что введение ДА в раствор детергента приводит к образованию смешанных мицелл, т.е. понижает ККМ, за счет чего и увеличивается флуоресценция. При этом сдвигов максимумов полос испускания не наблюдается; для Th  $\lambda_{\text{max}} = 625\text{nm}$ .

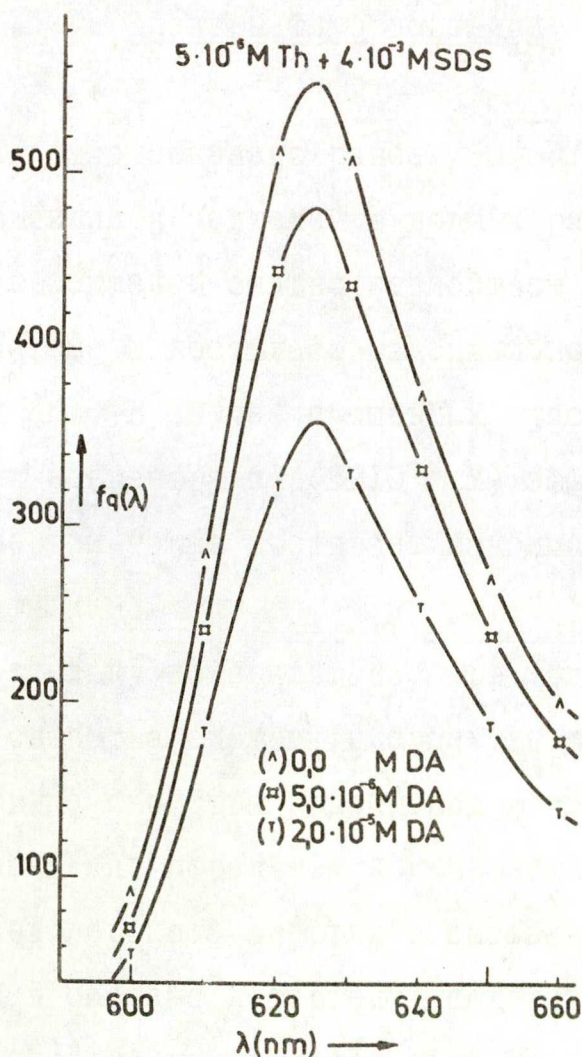


Рис. 2I

Спектр испускания Th в растворе SDS выше ККМ ( $4 \times 10^{-3}$  M) характеризуется, по сравнению с чисто водным раствором, резким увеличением флуоресценции, величина которой, однако, уменьшается при введении в систему додецилового спирта -рис. 2I.

Как видно из данных, приведенных в табл. 4, интенсивность флуоресценции  $5 \times 10^{-6}$  M Th в  $4 \times 10^{-3}$  M растворе SDS в сильной степени зависит от концентрации ДА



и последовательно уменьшается с увеличением концентрации ДА.

Таблица 4

$f_q(\lambda)$ $5 \cdot 10^{-6} \text{ M Th} + 4 \cdot 10^{-3} \text{ M SDS} + \text{DA}$								
$\frac{C_{\text{DA}}}{\lambda_{\text{nm}}}$	0,0	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
600	90,74	70,83	56,91	36,81	22,86	5,21	3,08	3,10
610	284,48	242,99	184,71	121,54	68,00	14,08	7,95	8,24
620	513,29	437,11	320,79	200,79	120,39	22,75	12,68	13,30
625	560,72	481,15	360,41	208,92	136,31	24,35	14,61	15,48
630	500,07	439,83	325,21	186,48	123,59	23,31	14,35	15,22
640	376,32	335,34	253,97	134,95	99,06	20,28	12,87	13,01
650	272,94	239,61	188,28	90,56	72,87	16,15	10,79	11,69
660	200,62	179,96	138,70	61,28	54,41	11,33	8,29	9,62

На рис.22 показано изменение относительной интенсивности флуоресценции  $5 \times 10^{-6}$  М Th в растворе SDS ниже и выше ККМ в зависимости от концентрации ДА.

Как видно из рис.22, наличие ДА в системе краситель-детергент вызывает сильное тушение флуоресценции, обусловленное переходом мономерной формы Th в связанное состояние, т.е. с образованием комплекса (Th x SDS x ДА).



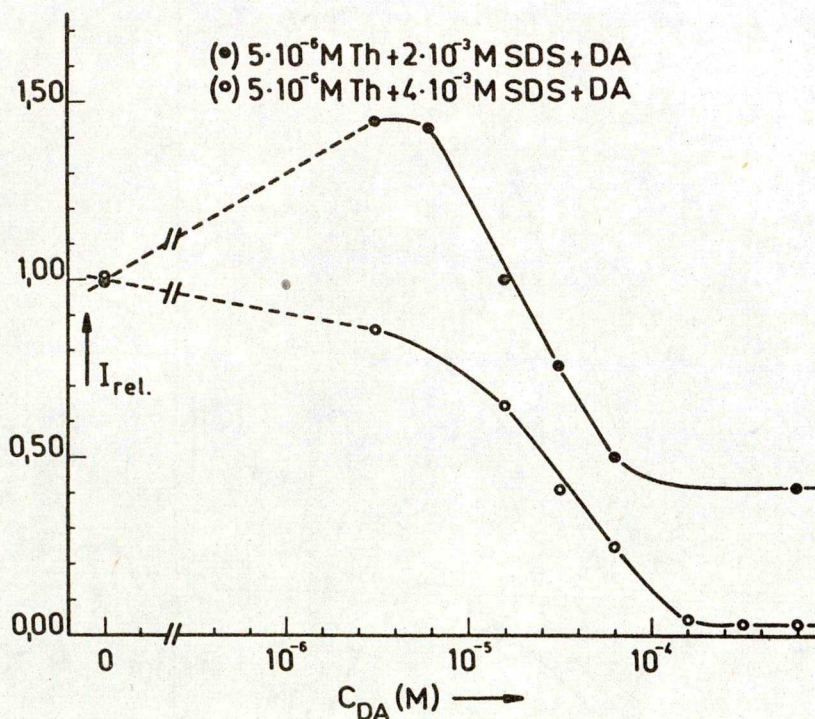


Рис.22

Зависимость флуоресценции от концентрации додецилового спирта в аналогичных сериях растворов краситель-детергент, содержащих краситель MB, несколько отличается чем в случае Th. Так же, как и в случае MB, наблюдается сильная зависимость флуоресценции от концентрации ДА. Как видно из рисунка 23, для серии растворов содержащих  $5 \times 10^{-6} \text{ M MB}$  и  $2 \times 10^{-3} \text{ M SDS}$ , введение ДА в систему в концентрации  $5 \times 10^{-6} \text{ M}$  сначала приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции, которая при переходе к более высоким концентрациям ДА последовательно увеличивается с ростом концентрации ДА - рисунок 24.





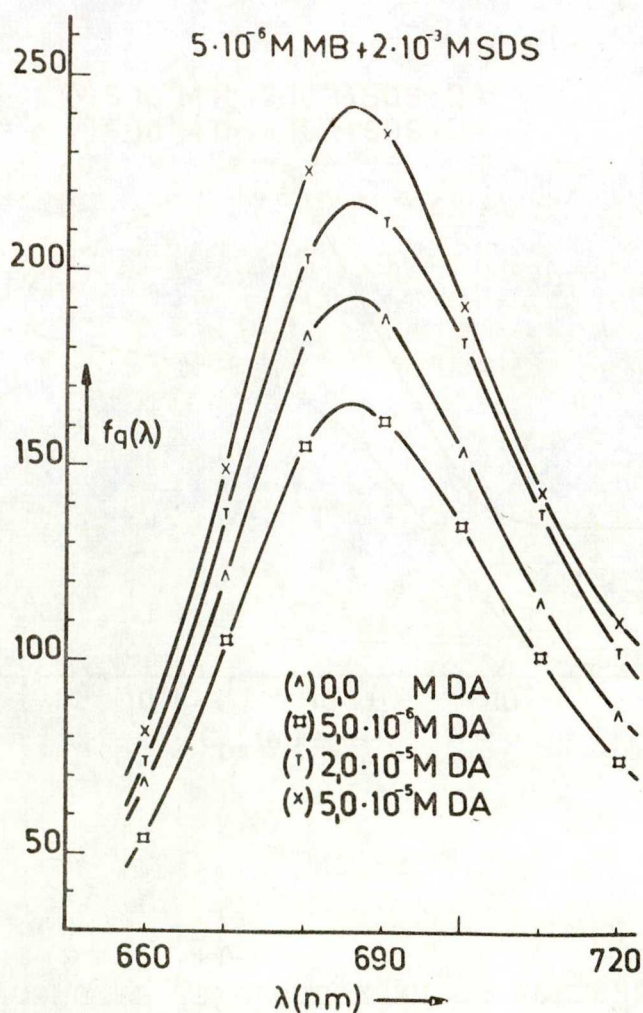


Рис.23

При этом, максимум спектра испускания находится при  $\lambda_{\text{max}} = 685 \text{ nm}$  и с увеличением концентрации ДА не происходит смещения максимумов спектров испускания МВ.

Как видно из рисунка 25, изменение интенсивности флуоресценции в зависимости от концентрации ДА для системы МВ - SDS при концентрации детергента  $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ , аналогично изменению интенсивности флуоресценции такой же системы, содержащей Th.



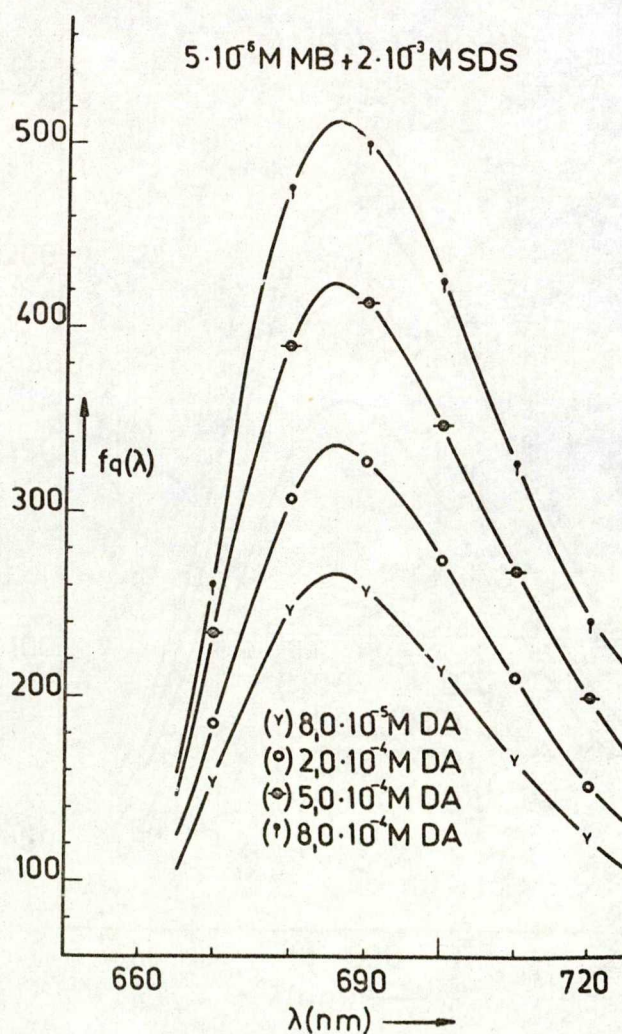


Рис. 24

При введении ДА в систему наблюдается концентрационное тушение флуоресценции додециловым спиртом вплоть до концентрации ДА  $2 \times 10^{-4}$  М, выше которой интенсивность флуоресценции незначительно возрастает, как и в случае системы, содержащей МВ и детергент в концентрации ниже величины ККМ.

Таким образом, модификация структурных свойств мицеллярной системы введением ДА приводит к изменению



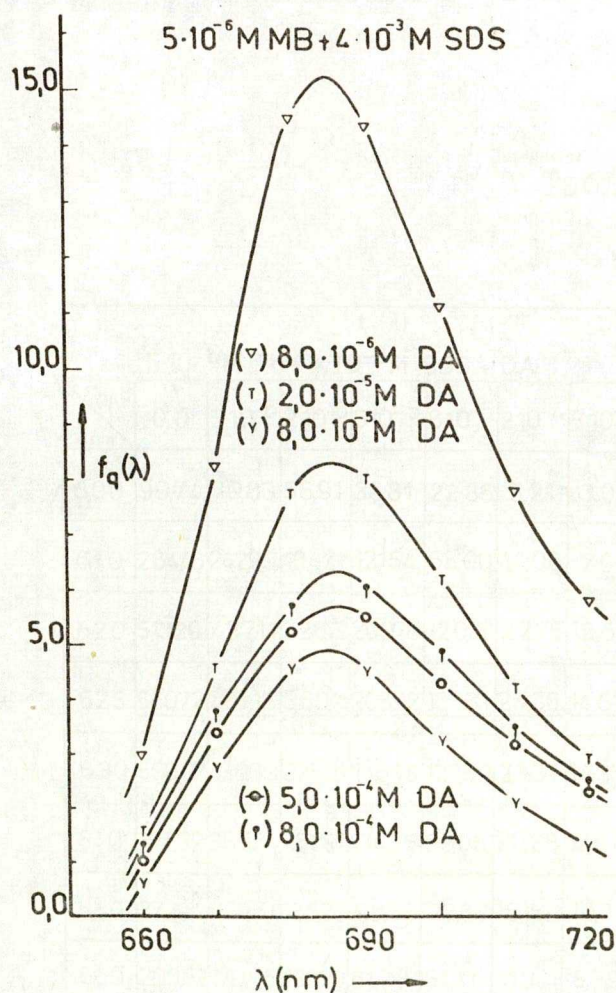


Рис. 25

спектральных характеристик системы; влияет на абсорбцию и флуоресценцию участвующих компонентов.

Как было установлено ранее, эффективность передачи энергии электронного возбуждения с молекулы-донора на молекулу-акцептора в системе краситель-детергент в сильной степени зависит как от концентрации красителя, так и от концентрации детергента /54,55/.

Для эквимольных растворов Th и MB в SDS существует "оптимальная" концентрация детергента (зависящая от концентрации красителей) при которой достигается максимальная эффективность передачи энергии возбуждения. При концентрации красителей  $5 \times 10^{-6}$  М такая "оптимальная" концентрация SDS составляет  $4 \times 10^{-3}$  М /63/. Наличие "оптимальной" концентрации детергента тесно связано с "оптимальным" расстоянием между молекулой - донором и молекулой-акцептором, при котором эффективность передачи энергии достигает максимального значения. Как известно, в растворе детергента при концентрации выше ККМ образуются мицеллы, т.е. в растворе образуется определенная структура. Молекулы красителя адсорбируются на поверхности мицелл и при достижении "оптимального" расстояния между молекулами пары донор - акцептор вероятность переноса энергии увеличивается. С увеличением эквимольной концентрации красителей, образующих донорно-акцепторную пару, "оптимальная" концентрация детергента так же увеличивается, т.к. для достижения "оптимального" расстояния между компонентами пары необходимо большее число мицелл (как отмечалось выше, увеличение концентрации детергента выше ККМ приводит к увеличению числа мицелл). Эффективность передачи энергии при этом возрастает, что объясняется увеличением числа донорно-акцепторных пар, принимающих участие в процессе переноса энергии.

Таким образом, при изучении процессов миграции энергии в системе краситель-детергент установлено, что для наиболее эффективного переноса энергии решающее значение имеет структура системы, в данном случае - мицеллы. Тем не менее, в просто мицелярной системе трудно оценить роль структурных свойств системы в процессе передачи энергии и установить влияние структурных изменений на перенос энергии. Сравнение результатов экспериментов по изучению процессов переноса энергии электронного возбуждения в обычной мицеллярной системе, содержащей эквимольное количество красителей (в данном случае  $5 \times 10^{-6}$  М Тн и МВ), и в системе с модифицированными структурными свойствами, содержащей те же красители в той же эквимольной концентрации, позволяет исследовать данный вопрос и определить непосредственную связь процесса переноса энергии со структурными свойствами системы.

На рис.26 приведены спектры флуоресценции эквимольных растворов Тн и МВ концентрации  $5 \times 10^{-6}$  М в водном растворе SDS концентрации  $2 \times 10^{-3}$  М, нормированные относительно спектра флуоресценции Тн.

В такой системе при возбуждении Тн ( $\lambda_g = 575$  нм), играющего роль донора возбуждающей энергии, происходит перенос энергии на акцептор - МВ. Как видно из рисунка 26, введение ДА в систему в концентрации до  $8 \times 10^{-6}$  М приводит к уменьшению интенсивности флуорес-



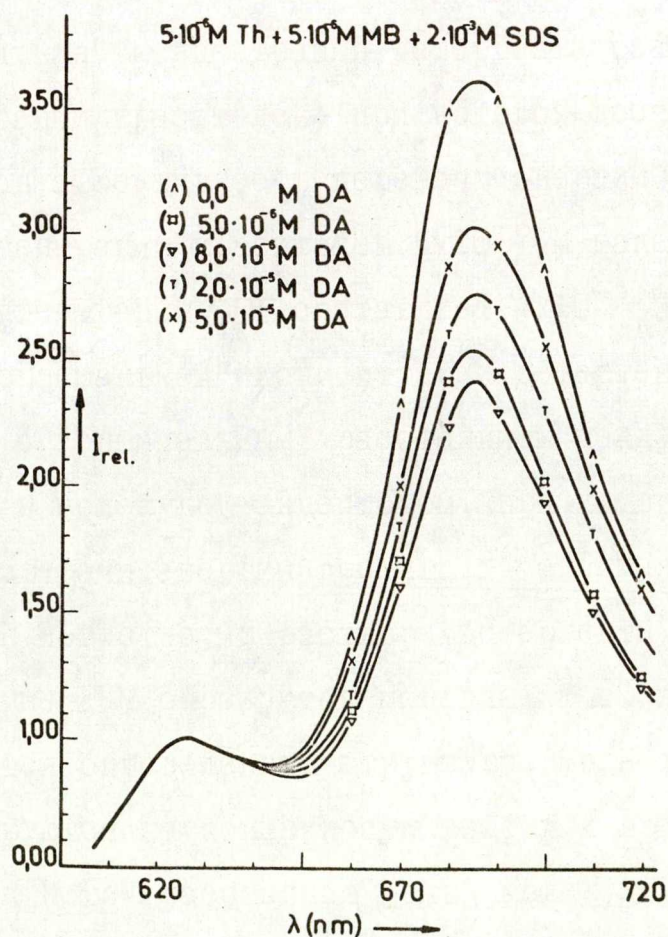


Рис.26

ценции акцептора, т.е. снижает эффективность передачи энергии. С ростом концентрации ДА до  $8 \times 10^{-5}$  М наблюдается увеличение флуоресценции акцептора. Дальнейшее увеличение концентрации ДА приводит к уменьшению эффективности переноса энергии возбуждения - рис.27.

Необходимо отметить, что в такой системе максимальная эффективность передачи энергии электронного возбуждения наблюдается в случае, если система не содержит ДА. Введение ДА вызывает снижение эффективности



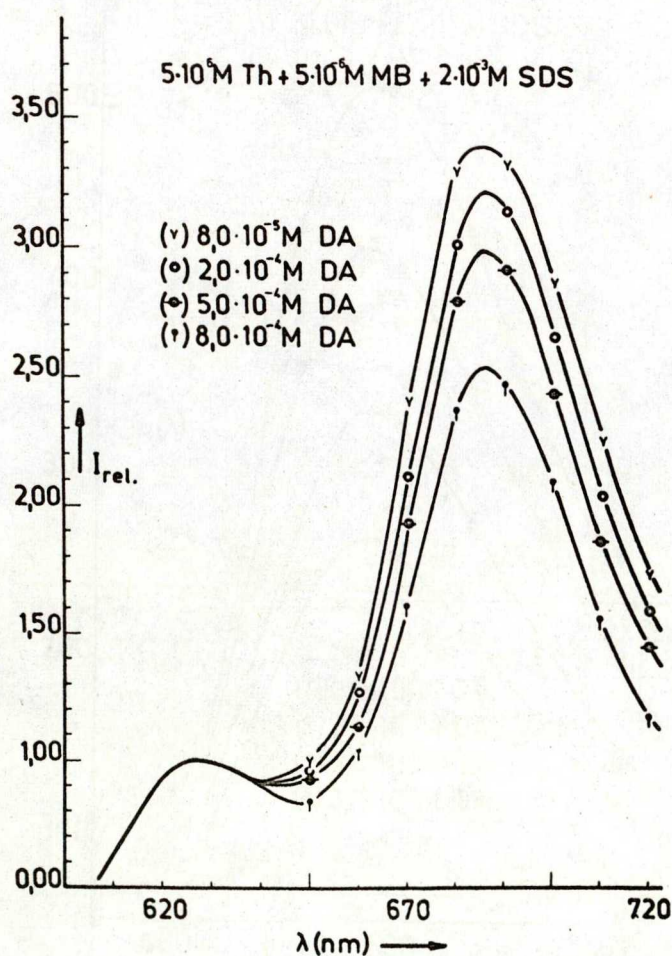


Рис.27

переноса энергии, причем в зависимости от концентрации ДА величина эффективности переноса энергии проходит через максимум, который по абсолютной величине не превышает эффективности переноса энергии в системе с не модифицированными структурными свойствами.

Как уже отмечалось выше, для эквимольного раствора  $5 \times 10^{-6}$  M Th и MB максимум эффективности передачи энергии электронного возбуждения достигается при кон-



центрации детергента  $4 \times 10^{-3}$  М. Поэтому модификация структурных свойств этой системы представляет, исходя из темы диссертации, особый интерес. На рис.28 показаны спектры флуоресценции системы Th - MB - SDS нормированные относительно спектра испускания Th ( $\lambda_g = 575\text{nm}$ ).

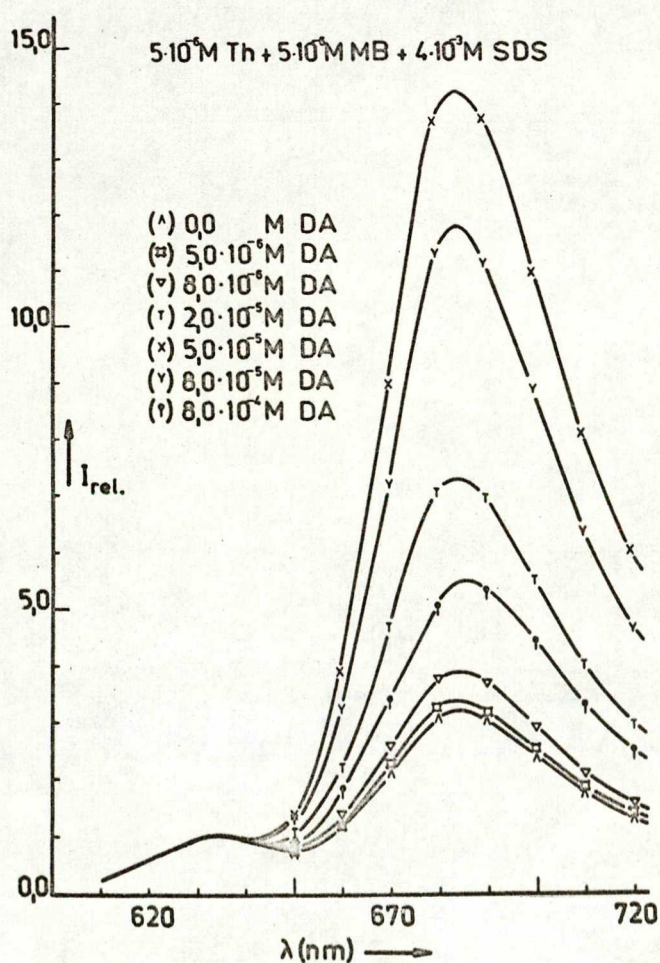


Рис.28

Как и в предыдущем случае, в этой системе происходит

перенос энергии электронного возбуждения между состоящими донорно-акцепторную пару - Th и MB. Как видно из рис. 28, в отличие от системы, содержащей эквимолярное количество красителей в водном растворе при концентрации детергента ниже ККМ, введение ДА приводит к увеличению интенсивности флуоресценции MB, играющего роль акцептора энергии возбуждения. Увеличение эффективности переноса энергии пропорционально концентрации ДА и при концентрации ДА  $5 \times 10^{-5}$  М эффективность передачи энергии возбуждения достигает максимальной величины. Дальнейшее увеличение концентрации ДА приводит к уменьшению эффективности переноса энергии. Не трудно заметить, что максимальная эффективность переноса энергии электронного возбуждения для системы содержащей Th и MB в эквимолярной смеси концентрации  $5 \times 10^{-6}$  М в водном растворе SDS концентрации  $4 \times 10^{-3}$  М (т.е. выше ККМ) достигаемая при концентрации ДА  $5 \times 10^{-5}$  М, почти в 5 раз превышает эффективность переноса энергии для той же системы с немодифицированными ДА структурными свойствами. При этом, как и для не смешанных растворов, не происходит сдвиг максимумов полос испускания Th и MB, находящихся при 625 и 685 нм соответственно.



#### IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментов показывают, что оптические свойства системы краситель-детергент, процессы переноса энергии электронного возбуждения в такой системе тесно связаны со структурными свойствами системы и зависят от природы компонентов, образующих модельную систему. Модификация структурных свойств мицеллярной системы введением ДА вызывает, очевидно, фазовый переход от относительно малых сферических мицелл к более крупным агрегатам /31/, сопровождающийся гелеобразованием в системе. Конечным этапом процесса является образование жидко-кристаллической фазы при достижении ДА предела растворимости. В системе, содержащей наряду с детергентами красители Th и MB, имеющие гидрофильную природу, происходит концентрация красителей в промежуточном слое, образованном полярными группами детергента и додецилового спирта и отделяющего углеводородную фазу мембраны от водной фазы.

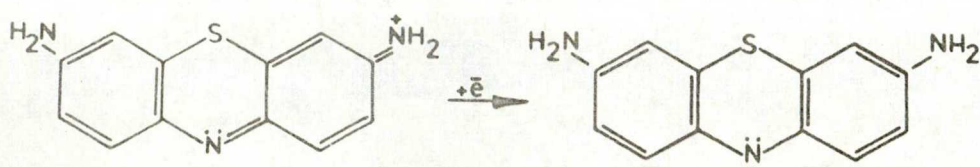
Наиболее сильное изменение спектров абсорбции красителей - как Th, так и MB - наблюдается при концентрации ДА от  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  до  $8 \times 10^{-5} \text{ M}$ , что, как следует из рис. 6 и 7, сопровождается образованием упорядоченной структуры.

Тот факт, что изменение спектров поглощения красителей наблюдается уже при очень незначительных концентрациях ДА, т.е. задолго до образования упорядоченной структуры, указывает на возможность химического взаимо-

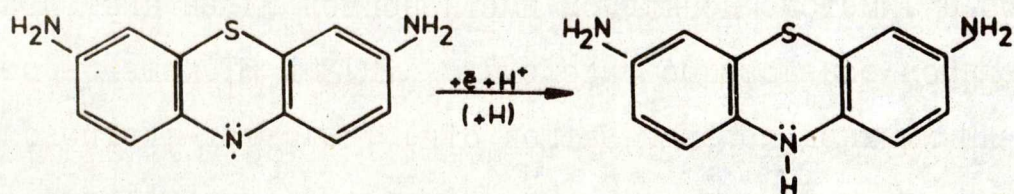
действия между компонентами модельной системы. В системе, содержащей Th и SDS происходит образование комплекса краситель-детергент (что подтверждается данными ИК спектроскопии) имеющего полосу поглощения с  $\lambda_{\text{max}}=530$  нм. Предполагается, что связь носит ионный характер и прсходит по боковому атому азота молекулы Th , имеющей положительный заряд. То, что полоса поглощения сдвигается только в пределах видимой области спектра (для  $\alpha$ -полосы Th  $\lambda_{\text{max}}=600$  нм) свидетельствует о сохранении системы сопряженных связей.

Введение в систему ДА приводит к сдвигу коротковолновой полосы к 465 нм. Образование полосы с максимумом поглощения 465 нм сопровождается обесцвечиванием красителя, т.е. образованием энергетически богатой лейкоформы красителя. Как известно, тиазиновые красители в присутствии восстановителей в условиях вакуума способны фотовосстанавливаться до бесцветных лейкоформ. При введении воздуха лейкоформа окисляется и краситель регенерирует.

Для катионных красителей первая стадия акцептирования электрона приводит к нейтрализации положительного заряда с образованием реакционноспособного нейтрального радикала - семихинона. Устойчивая лейкоформа получается из него дальнейшим присоединением  $\bar{e} + H^+$ , т.е. атома H:







В нашем случае образование лейкоформы Th наблюдается в аэробных условиях в темноте. Появление лейкоформы Th в таких условиях можно, по-видимому, объяснить "квази-восстановлением" Th в результате комплексообразования между компонентами системы, т.е. появлением тройного комплекса (Th xSDS xДА).

Как уже упоминалось, молекулы Th находятся в пограничном мономолекулярном слое, разделяющем углеводородную и водную фазы и пространственно близки к полярным группам углеводородных молекул SDS и ДА. Исходя из этого достаточно вероятной является возможность взаимодействия неподеленной электронной пары центрального атома N молекулы Th со свободной орбиталью атома водорода гидроксильной группы спирта.

Спектры абсорбции MB в растворе SDS в присутствии ДА несколько отличаются от спектров абсорбции Th в той же системе. Это отличие заключается в том, что хотя спектральные изменения Th в системе детергента с модифицированными ДА свойствами характерны и для MB, но происходят при более высоких концентрациях ДА. Такое отличие в поведении красителей Th и MB обусловлено их структурными особенностями. Катион MB отличается от катиона Th наличием двух метиленовых групп у боковых атомов азота, которые, очевидно, экранируют положительный заряд. От-



сутствие лабильного протона является, по-видимому, причиной некоторой инертности МВ по отношению к SDS и ДА. Причиной появления коротковолновой полосы поглощения МВ в такой системе является, по-видимому, нарушение симметрии молекулы МВ, находящейся вблизи полярных групп SDS и ДА. Можно предположить, что такое нарушение симметрии молекулы вызывает образование димеров МВ, как это наблюдалось в серии растворов  $5 \times 10^{-6} \text{ М}$  в  $2 \times 10^{-3} \text{ М}$  растворе SDS при различных концентрациях ДА (см. рис. 14, 15).

Особый интерес представляют смешанные растворы красителей Th и МВ в SDS, содержащем ДА и без него. Как видно из рис. 16, в спектре абсорбции эквимольной смеси Th и МВ в  $2 \times 10^{-3} \text{ М}$  растворе SDS не содержащем ДА присутствует коротковолновая полоса поглощения с

$\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ нм}$ . Выше отмечалось, что эта же полоса поглощения характерна для Th в системе содержащей ДА ( $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ нм}$ ). Аналогичной полосы в спектре абсорбции МВ в исследуемой системе не обнаружено. На этом основании можно считать, что данная полоса поглощения принадлежит Th. В случае смешанных растворов красителей в детергенте возникновение этой полосы объясняется взаимодействием Th и МВ. Из-за структурных особенностей МВ маловероятным кажется образование комплекса красителей, хотя в литературе /64/ имеются данные об образовании комплекса основания Th и МВ с оттягиванием электрона от молекулы основания к центральному атому азота МВ. Этим обусловлено "квазивосстановление" МВ и появление полосы поглощения катиона Th, вводимого в неионной форме. В рассматриваемой

мой серии растворов Th и MB в SDS оба красителя находятся в ионной форме и появление коротковолновой полосы  $\lambda_{\max}=472$  нм сопровождается уменьшением поглощения как мономерной формы Th ( $\lambda_{\max}=600$  нм) так и (но в меньшей степени) мономерной формы MB ( $\lambda_{\max}=665$  нм). При данных условиях более вероятным является восстановление Th в результате окислительно-восстановительной реакции, где роль восстановителя по-видимому принадлежит MB, т.к. его редокс-потенциал имеет отрицательный знак и, следовательно, он может являться донором электрона для Th, редокс-потенциал которого близок к нулю /4/. Таким образом, исходя из полученных данных, механизм возникновения коротковолновой полосы с  $\lambda_{\max}=465$  нм имеет, очевидно, разную природу в случае ДА, где происходит "квазивосстановление" Th за счет комплексообразования и в случае смешанных растворов красителей.

Подтверждением взаимодействия Th и ДА в растворе детергента является характерное "синее" смещение полосы поглощения Th вследствие образования специфических локализованных связей (например - Н-связей) с участием ограниченного числа взаимодействующих компонентов - Th, ДА, SDS.

Исходя из классификации электронных переходов в молекулярных спектрах, для молекул, имеющих в структуре гетероатомы (для Th - это N и S), наряду с переходами  $\pi \rightarrow \pi^*$ , затрагивающими один из  $\pi$ -электронов всей сопряженной системы, имеется возможность локального возбуж-

дения одного из неподеленных электронов гетероатома, например - N, с переводом его на верхнюю вакантную  $\pi^*$ -орбиту молекулы. Иными словами, наблюдается  $n \rightarrow \pi^*$  переход, имеющий место и в нашем случае. Подтверждением этого является тот факт, что интенсивность поглощения коротковолновой полосы Th меньше интенсивности поглощения мономерной формы Th. Характерное коротковолновое смещение полосы поглощения Th могло бы происходить за счет увеличения энергии отрыва электрона неподеленной пары центрального атома азота молекулы Th при закреплении ее протонизированным атомом водорода гидроксильной группы додецилового спирта. Расчет показывает, что сдвиг полосы поглощения мономерной формы Th от 600 нм к 465 нм эквивалентен изменению энергии 0,6 эв, что соответствует переходу молекулы при поглощении света на более высокий колебательный подуровень первого возбужденного состояния.

Таким образом, исходя из выше изложенных соображений, становится понятным увеличение интенсивности флуоресценции MB в  $2 \times 10^{-3}$  M растворе SDS содержащем ДА. Так как MB менее прочно связан с ДА чем Th, присутствие ДА не вызывает тушения флуоресценции, а, наоборот, активирует ее - как и в случае активирования флуоресценции хлорофилла, растворенного в сухом углеводородном растворителе при добавлении воды, спиртов и других гидроксильных молекул /65/.

Исследования миграции энергии электронного возбуждения в системе смешанных растворов красителей показывают,



что для достижения максимальной эффективности переноса энергии возбуждения недостаточно просто иметь в системе энергетически богатые формы красителей, а необходимо также наличие упорядоченной структуры. В системе детергента SDS при модификации структурных свойств додециловым спиртом наибольшая эффективность передачи энергии электронного возбуждения (как видно из сравнения относительных спектров флуоресценции смешанных растворов Th и MB, нормированных при испускании Th) достигается при введении ДА в систему детергента с уже образовавшимися мицеллами, т.е. выше ККМ детергента.

Можно предположить, что введение ДА в раствор детергента SDS выше ККМ приводит к более равномерному распределению его в мицеллярной системе и делает систему структурно более упорядоченной, чем при введении ДА в систему с необразовавшимися мицеллами, т.е. ниже ККМ.

Выше подчеркивалось, что помимо структурных особенностей системы, большое влияние на интенсивность флуоресценции оказывают функциональные группы углеводородной фазы, находящиеся в контакте с флуоресцирующими компонентами, а также такие характеристики микроокружения, как его полярность и микровязкость /66/. Как следует из приведенных экспериментальных данных, взаимодействие красителей с полярными группами углеводородной фазы существенно влияет на интенсивность флуоресценции красителей и на их оптические свойства. Наиболее оптимальной системой, как показывают результаты исследований, является система с упорядоченной структурой в которой донор энергии элек-

тронного возбуждения  $T_h$  находится в восстановленном состоянии. При таких условиях перенос энергии электронного возбуждения с молекулы восстановленного красителя-донора на молекулу красителя-акцептора проходит с большей вероятностью, т.е. более эффективно.

## У. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовалось влияние додецилового спирта на перенос энергии электронного возбуждения в системе краситель-детергент с целью выявления возможной корреляции структурных свойств системы с протекающими в ней фотохимическими процессами. В ходе работы установлено:

1. Введение ДА в систему вызывает модификацию структурных свойств системы, а именно - переход от относительно малых сферических мицелл к более крупным агрегатам. Конечным этапом процесса является образование жидко-кристаллической фазы при достижении ДА предела растворимости.

2. Введение ДА в систему приводит к значительным изменениям ее оптических свойств. Для системы не содержащей ДА обнаружено и доказано существование комплекса  $ThxSDS$ , имеющего полосу поглощения с  $\lambda_{max}=530$  нм, в то время как в системе содержащей ДА присутствует тройной комплекс  $ThxSDS$  хДА с полосой поглощения  $\lambda_{max}=465$  нм.

3. Образование тройного комплекса  $ThxSDS$  хДА сопровождается обесцвечиванием красителя, т.е. переходом его в энергетически богатую лейкоформу в результате "квазивосстановления" Th при взаимодействии с гидроксильной группой додецилового спирта.

4. Для смешанных растворов Th и MB в SDS ниже ККМ не со-



держащих ДА обнаружено взаимодействие красителей, приводящее к восстановлению Th и появлению характерной для восстановленной формы Th полосы поглощения с  $\lambda_{\max}=472$  нм в результате окислительно-восстановительной реакции, в которой роль восстановителя принадлежит MB.

5. Модификация структурных свойств системы Th - SDS додециловым спиртом вызывает тушение флуоресценции мономерной формы Th при увеличении концентрации ДА обусловленное переходом Th в связанное состояние.

6. Введение в систему, содержащую MB и SDS ниже ККМ, додецилового спирта активизирует флуоресценцию красителя. При концентрации SDS выше ККМ наблюдается тушение флуоресценции MB додециловым спиртом, как и в случае Th.

7. Для смешанных растворов красителей Th и MB эквимольной концентрации  $5 \times 10^{-6}$  М в растворе SDS подтверждается наличие "оптимальной" концентрации детергента, имеющей значение  $4 \times 10^{-3}$  М, т.е. несколько выше величины ККМ, при которой достигается максимальная эффективность переноса энергии.

8. С наибольшей эффективностью процессы переноса энергии электронного возбуждения протекают в системе детергента, структурные свойства которой модифицировались при концентрации SDS выше ККМ, т.е. при наличии в системе сформировавшихся мицелл.

9. Для достижения максимальной эффективности переноса энергии недостаточно образования в системе энергетически богатых соединений - лейкоформ красителей, - необходимо также наличие упорядоченной структуры системы. Наиболее оптимальной является хорошо структурированная система в которой донор энергии электронного возбуждения находится в восстановленном состоянии.

В заключение приношу свою глубокую благодарность директору института биофизики университета Аттилы Йожефа профессору Ласло Салаи за предоставленную возможность выполнить настоящее исследование и постоянное внимание к работе, моему научному руководителю доценту Яношу Хевеши - за помощь, интерес и полезное обсуждение получаемых результатов, старшему преподавателю кафедры Эржибет Балинт - за конкретную помощь при проведении экспериментов. Автор очень признательна кандидату биол. наук Эндре Лехоцкому за полезные советы при выполнении работы, всему коллективу кафедры биофизики - за разностороннюю поддержку и внимание, а также коллективам кафедр коллоидной химии, физической химии и экспериментальной физики - за полезные консультации и предоставление необходимого оборудования для проведения ряда измерений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- /I/ Seely, G: In "Primary Processes of Photosynthesis"  
Ed. by I Barber, Elsevier Scientific Publishing  
Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1977
- /2/ Томбац,Э., З.Варкони, Л.Салаи: Ж. Прикл. Спектр.,  
сдано в печать.
- /3/ Красновский,А.А.: в "Элементарные фотопроцессы в мо-  
лекулах", изд."Наука", Москва - Ленинград, 1966.
- /4/ Теренин,А.Н.: "Фотоника молекул красителей" изд.  
"Наука", Ленинград, 1967.
- /5/ Flamant, G., D. Heranandez, C. Bonet, J.P. Traverse:  
Solar Energy, 24, 4, 1980.
- /6/ Bolton, J.R.: Science, 202, 705, 1978.
- /7/ Murphy, G.W.: Solar Energy, 21, 403, 1978.
- /8/ Гуринович, Г.П., А.Н. Шевченко, К.Н. Соловьев: "Спек-  
троскопия хлорофилла и родственных соединений",  
изд. "Наука и Техника", Минск, 1968.
- /9/ Trosper, T., R.B. Park, K. Sauer: Photochem. Photo-  
biol. 7, 451, 1968.
- /10/ Trosper, T., K. Sauer: Biochim. Biophys. Acta,  
162, 97, 1968.
- /11/ Hwang, S.B., I.T. Korenbrot, W. Stoeckenius. J.  
Membr. Biol., 36, 137, 1977.
- /12/ Hwang, S.B., I.T. Korenbrot, W. Stoeckenius: Bio-  
chim. Biophys. Acta 509, 300, 1978.
- /13/ Tien, H.T., B. Karvaly: In "Solar Power and Fuels"  
Ed. by I.R. Bolton, Academic Press, INe. New-York,  
San Francisco, London, 1977.



- /I4/ Massini, P., G. Voorn: Biochim. Biophys. Acta, 153, 589, 1968.
- /I5/ Красновский, А.А., Г.П. Брин: Докл. АН СССР, 63, 163, 1948.
- /I6/ Красновский, А.А., Г.П. Брин, И.П. Готов и др.: Докл. АН СССР, 225, 711, 1975.
- /I7/ Лехоцки, Э., К. Чатордай, Л. Салаи, И. Сабад: Био-физика, 20, 44, 1975.
- /I8/ Лехоцки, Э., Какандидатская диссертация, Сегед, 1976.
- /I9/ Singhal, G.S., E. Rabinowitch, I. Hevesi, V. Srinivisan: Photochem. Photobiol., II, 531, 1970.
- /20/ Me Bain, M.E.L., E. Hutchinson: "Solubilization and Related Phenomens", Academic Press, New York, 1955.
- /21/ Hartley, G.S., Quart. Rev. Chem. Soc., 2, 152, 1948.
- /22/ Hartley, G.S.: Ann. Repts. Chem. Soc. 43, 33, 1949.
- /23/ Moilliet, I.L., B. Collie: "Surface Activity" Van Nostrand, New York, 1951
- /24/ Debye, P., E.W. Anacker: I. Phys. Colloid Chem. 55, 644, 1951.
- /25/ Кучер, Р.В., А.И. Юрженко: Колл. ж., 15, 442, 1953.
- /26/ Graeth, C.: Acta Chem. Scand. 4, 103, 1950.
- /27/ Menger, F.M.: Ac. of Chem. Res., 12, 111, 1979.
- /28/ Kalyanasundaram, C., I.K. Thomas: I. Phys. Chem. 80, 1462, 1976.

- /29/ Menger, F.M., I.M. Jerkunica, I.C. Johnston: J. Am. Chem. Soc., 100, 4676, 1978.
- /30/ Шинода, К., Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура: "Коллоидные Поверхностно-активные Вещества", изд. "Мир", Москва, 1966.
- /31/ Lindman, B., H. Wennerström: In "Micelles" Ed. by F.L. Boshke, Topics in Current Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.
- /32/ Tanford, C.,: J. Phys. Chem. 76, 3020, 1972.
- /33/ Лебедев, Н.Н.: "Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза", изд. "Химия", Москва, 1975.
- /34/ Shinoda, K.,: J. Phys. Chem., 58, 1136, 1954.
- /35/ Nayashi, S., Sh. Ikeda: J. Phys. Chem., 84, 744, 1980.
- /36/ Jacobs, P.T., R.D. Geer, E. W. Anacker: J. Colloid Interface Sci., 39, 611, 1972.
- /37/ Swarbrick, I., I. Galowania, T.R. Bates: J. Colloid Interface, Sci. 41, 609, 1972.
- /38/ Belloeg, A.M., I. Biais, B. Clin, P. Lalanne, B. Lemanceav,: J. Colloid Interface Sci. 70, 524, 1979.
- /39/ Wennerström, H.,: J. Colloid Interface Sci. 68, 589, 1979.
- /40/ Грэтцел, М. в "Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии" под ред. К. Миттел, изд. "Мир", Москва, 1980.
- /41/ Förster, Th.: "Fluoreszenz organischer Verbindungen", Wandenhoeck és Ruprecht, Göttingen, 1951.

- /42/ Lamola, A.A., N.I. Turro: "Energy Transfer and Organic Photochemistry" Interscience Publishers, New York, London, Sidney, Toronto, 1969.
- /43/ Duysens, L.N.M.: Doctoral thesis, Univ. Utrecht, Utrecht, Netherlands, pp. 96, 1952.
- /44/ Paillotin, G.: Etude theoretique des modes de creation, de transport et d'utilisation de l'energie d'excitation electronique dur les plantes superieures. Thesis Universite de Paris-Sud Centre D'Orsay. Série A, N° d'ordre 1380, 1974.
- /45/ Knox, R.S.: In "Bioenergetics of Photosynthesis" Ed. by Govindjee, New York, San Francisco, London, 1975.
- /46/ Szalay, L.; "In Energy Transfer in Condensed Matter" Ed. by I. Fiala, Praha, Univerzita Karlova, 1978.
- /47/ Duysens, L.N.M.: Progr. Biophys. Mol. Biol., 14, 1-104, 1964.
- /48/ Pearlstein, R.M.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., 52, 824, 1964.
- /49/ Rabinowitch, E.; Tr. V. Mezsdunar : Biochim. Kongr. Szimp. VI. изд. АН СССР, Москва, 1962.
- /50/ Maróti, P., G. Laczkó, L. Szalay: J. theor. Biol., 86, 663, 1980.
- /51/ Teall, F.W.I.: Nature, 187, 416, 1958.
- /52/ Зенькевич, Э.И., Мосев, Г.П., Гуринович, Г.П.: Молекулярная биология, 6, 824, 1972.
- /53/ Лехоцки, Э., Л.Салаи:
- ✓
- /54/ Хевеши, Я., Э.Лехоцки, Э.Балинт: Ж. Прикл. Спектр., 13, 458, 1970.

- /55/ Лехоцки, Э., Я.Хевеши: Acta Phys. et Chem., Szeged, 18, 124, 1972.
- /56/ Balint, E., I. Vass, I. Hevesi, N. Marek: Acta Phys. Polonica, A58, 345, 1980.
- /57/ Missel, P.I., N.A. Mazer, G.B. Benedek, C.I. Joung: J. Phys. Chem. 84, 1044, 1980.
- /58/ Corrin, M.L., W.D. Harkins: J. Phys. Chem., 14, 641, 1946.
- /59/ Ashish, K. Ghosh: Indian J. Chem., 11, 1014, 1973.
- /60/ Лехоцки, Э., Докторская диссертация, Сегед, 1971.
- /61/ Сито, Т., Я.Хевеши, Э.Балинт: Ж. Прикл. Спектр., 33, 751, 1980.
- /62/ Balint, E., J. Hevesi, I. Vass : Acta Phys. et Chem., Szeged, 23, 123, 1977
- /63/ Рожа, Ж.: Докторская диссертация, Сегед, 1973.
- /64/ Корсуновский, Г.А., Х.Л.Арван в "Молекулярная фотоника", изд. "Наука", Ленинград, 1970.
- /65/ Fernandez, I., Ralf S. Becker: J. Phys. Chem., 31, 467, 1959.
- /66/ Dobretsov, G.E., V.A. Petrov: Studia Biophys. 65, 91, 1977.

