

Литература

- [1] К. Н. Ульянов. ЖТФ, 43, 570, 1973.
- [2] В. Ю. Баранов, К. Н. Ульянов. ЖТФ, 39, 249, 1969.
- [3] Ю. Голубовский, Ю. Каган, Р. Лягущенко. Опт. и спектр., 20, 561, 1966.
- [4] Ю. М. Каган, Р. И. Лягущенко. ЖТФ, 34, 1873, 1964.
- [5] С. В. Пашкин. ТВТ, 10, 1176, 1972.
- [6] А. М. Дыхне. Некоторые вопросы исследования газоразрядной плазмы. «Наука», 1970.
- [7] K. Senty. Phys. Rev., 126, 1235, 1962.
- [8] Ю. Г. Козлов. Опт. и спектр., 28, 654, 1970.
- [9] J. N. Bardsley, M. A. Biondi. Advances in Atomic and Molec. Physics, 6, 1970.
- [10] A. K. Battacharija, J. H. Ingold. J. Appl. Phys., 43, 1544, 1972.
- [11] A. K. Battacharija. Phys. Rev., 8, 1860, 1973.
- [12] Л. А. Михалев, Л. М. Семин. ЖТФ, 44, 1095, 1974.
- [13] Junthard K. Born. Phys. Rev., 169, 155, 1968.

Поступило в Редакцию 2 сентября 1975 г.
В окончательной редакции 25 февраля 1977 г.

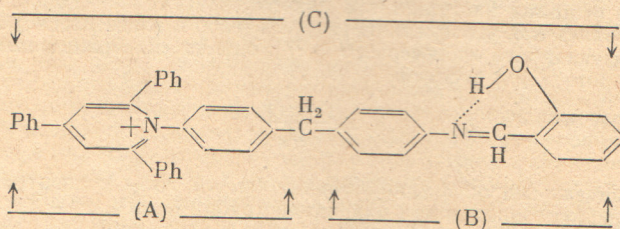
УДК 535.373.2

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ФОТОПЕРЕНОСА ПРОТОНА В ФОТОХРОМНЫХ АЗОМЕТИНАХ ПУТЕМ СИНГЛЕТ-СИНГЛЕТНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

М. И. Княжанский и Я. Р. Тымьянский

Салицилаланилин (СА) является хорошо известным органическим фотохромом. Первичная фотохимическая реакция в этой молекуле связана с внутримолекулярным переносом протона от атома кислорода к атому азота в нижнем синглетном возбужденном состоянии [1]. Образование окрашенной формы сопровождается падением интегральной интенсивности исходной полосы флуоресценции, если процесс происходит в растворах при 77 К, что позволяет судить о скорости фотохромной реакции по скорости изменения интенсивности флуоресценции. Фотоперенос протона при прямом возбуждении молекулы СА и ее производных изучался в целом ряде работ [2, 3].

До сих пор еще, однако, не исследовалась сенсibilизация фотореакции переноса протона в этих молекулах путем синглет-синглетного переноса энергии. Для изучения процесса как меж-, так и внутримолекулярного переноса синглетной энергии на молекулу СА в качестве донора был выбран катион тетрафенилпиридиния (ТФП), который в последнем случае представлял собой отдельный фрагмент (А), соединенный через группу $-\text{CH}_2-$ с исследуемым акцепторным фрагментом (В) — молекулой СА в одну сложную молекулу С.



Результаты исследования УФ поглощения и флуоресценции отдельных молекул СА, ТФП, их эквимольных смесей, а также составной молекулы (С) указывают на полную аддитивность в спектрах и отсутствие каких-либо новых полос, связанных с комплексообразованием. Вместе с тем выгодное расположение нижних синглетных уровней донора ($E_{S_1}^A = 3.90$ эВ) и акцептора ($E_{S_1}^B = 3.64$ эВ), а также существенное перекрытие полос флуоресценции (А) и поглощения (В) приводит к эффективному переносу энергии как в меж-, так и во внутримолекулярном вариантах [4].

При межмолекулярном переносе концентрационное падение выхода флуоресценции молекулы ТФП (донора) имеет штерн-вольмеровский характер вплоть до эквивалентных концентраций СА и ТФП и сопровождается увеличением выхода флуоресценции с большим стоксовским сдвигом, характерной для молекулы СА (акцептор). Дальнейшее увеличение концентрации СА приводит к нарушению штерн-вольмеровской зависимости и резкому падению выхода флуоресценции ТФП. Подобное нарушение уравнения Штерна—Вольмера для переноса энергии с участием ионов наблюдалось ранее [5].

Внутримолекулярный перенос энергии в молекуле (С) приводит к значительному тушению флуоресценции и аналогичному тушению фосфоресценции молекулы ТФП (фрагмент А). Однако исследование фосфоресценции в связи с ее выгодным спектральным расположением и высоким квантовым выходом более удобно и позволяет получить дополнительную информацию о возможности триплет-триплетного переноса энергии. Отсутствие изменения времени жизни фосфоресценции молекулы ТФП ($\tau = 2.4$ с) при включении ее в качестве донорного фрагмента (А) в молекулу (С) указывает на отсутствие внутримолекулярного $T \rightarrow T$ -переноса энергии между фрагментами (А) ($E_{T_1}^A = 2.7$ эВ) и (В) ($E_{T_1}^B = 2.2$ эВ), несмотря на благоприятное относительное расположение триплетных состояний. Поэтому значительное уменьшение выхода фосфоресценции фрагмента (А) по сравнению с отдельной молекулой свидетельствует лишь об успешной конкуренции $S_1^A \rightarrow S_1^B$ -переноса энергии с $S_1^A \rightarrow T_1^A$ -конверсией в пиридиниевом фрагменте (А).

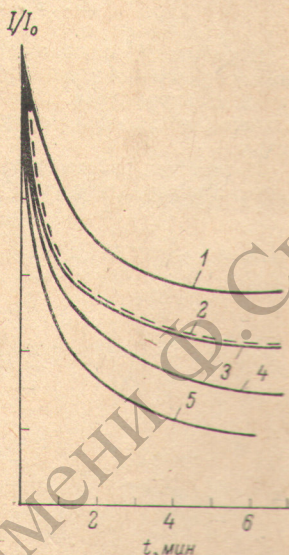
Кинетические расчеты, основанные на регистрации фосфоресценции молекул ТФП и (С), дают значения для констант скоростей интеркомбинационной конверсии $K_{S_1^A \rightarrow T_1^A} = 1.4 \cdot 10^9$ с⁻¹ и синглет-синглетного переноса $K_{S_1^A \rightarrow S_1^B} = 1.7 \cdot 10^{10}$ с⁻¹. При этом эффективность внутримолекулярного переноса энергии составляет примерно 90%. Столь высокая эффективность переноса энергии позволяет предположить заметное влияние этого процесса на скорость фотопереноса протона, идущего в синглетном состоянии фрагмента (В). Действительно, при возбуждении молекулы (С) или эквивалентной смеси СА и ТФП в полосе поглощения молекулы ТФП (313 нм) скорость фотохромной реакции существенно увеличивается по сравнению со скоростью, наблюдаемой при возбуждении в этих же условиях только фрагмента (В) или отдельной молекулы СА (см. рисунок, ср. кривую 1 с 2, 4). Явление аномального возрастания скорости фотореакции в эквивалентных растворах СА и ТФП, превышающих 10^{-3} М (см. рисунок, ср. 4 и 5), требует дополнительного исследования, поскольку не может быть объяснено только с точки зрения межмолекулярного переноса энергии.

Представленные результаты указывают на то, что применение сенсibilизации может иметь существенное практическое значение для повышения чувствительности фотохромов на основе α -оксизометинов, обладающих, как известно, при сравнительно небольшой чувствительности весьма ценным практическим свойством — необычно малой фотохимической «усталостью» [6].

Литература

- [1] М. И. Княжанский, М. Б. Стрюков, В. И. Минкин, А. Э. Любарская. ИАН СССР, сер. физ., вып. 5, 1102, 1972.
- [2] M. D. Cohen, G. M. I. Schmidt. J. Phys. Chem., 66, 2442, 1962.
- [3] W. F. Richey, R. S. Becker. J. Chem. Phys., 49, 2092, 1968.
- [4] Я. Р. Тымянский, М. И. Княжанский, Ю. П. Андрейчиков, Г. Е. Трухан, Г. Н. Дорофеев. Ж. прикл. спект., 25, 297, 1976.
- [5] Б. М. Антипенко, В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 28, 931; 29, 90, 1970.
- [6] R. Andes, D. Manikowsky. Appl. Optics, 7, 1178, 1968.

Поступило в Редакцию 25 марта 1976 г.
В окончательной редакции 7 февраля 1977 г.



Уменьшение интенсивности флуоресценции в результате фотохромной реакции (ацетон, 77 К, облучение $\lambda = 313$ нм).

1 — салицилальбандин (СА), 10^{-4} моль/л; 2 — соединение С, 10^{-4} моль/л; 3 — СА, 10^{-4} моль/л + перхлорат тетрафенилпиридиния (ТФП), 10^{-4} моль/л; 4 — соединение С, 10^{-3} моль/л; 5 — СА, 10^{-2} моль/л + ТФП, 10^{-2} моль/л.