

В. А. КУЗЬМИН, Ю. Е. БОРИСЕВИЧ, Г. Г. ДЯДЮША,
Ф. А. МИХАЙЛЕНКО

ЭФФЕКТ РАСЩЕПЛЕНИЯ ТРИПЛЕТНЫХ УРОВНЕЙ БИСЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 10 III 1976)

Триплетные состояния бисцианиновых красителей в жидких растворах были зарегистрированы методом импульсного фотоллиза как при прямом фотовозбуждении, так и в экспериментах по триплет-триплетному ($T^* \leftarrow T$) переносу энергии ⁽¹⁾. Квантовый выход интеркомбинационной конверсии у бисцианиновых красителей вследствие взаимодействия хромофоров значительно выше, чем у исходных красителей с одним хромофором в молекуле ⁽¹⁾.

В спектрах синглет-синглетного ($S^* \leftarrow S$) поглощения бисцианиновых красителей наблюдаются две полосы, возникающие вследствие расщепления верхнего синглетного уровня молекулы бис-красителя. Такое расщепление верхнего синглетного уровня обусловлено взаимодействием двух хромофоров в молекуле бис-красителя ^(2, 3).

Представляется важным исследование влияния взаимодействия хромофоров на спектр $T^* \leftarrow T$ -поглощения бис-красителя. Бисцианиновые красители являются удобной моделью для изучения взаимодействий такого рода.

Формулы бисцианиновых красителей, производных бензотиазола, приведены на рис. 1.

Исследование спектров $T^* \leftarrow T$ -поглощения красителей проводили на установках импульсного фотоллиза (время вспышки $\tau_{1/e} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ сек. при энергии $W = 400$ дж и $\tau_{1/e} = 1 \cdot 10^{-5}$ сек. при $W = 1000$ дж) со спектрофотометрической регистрацией. Импульсному фотовозбуждению подвергали растворы бисцианиновых красителей I–IV в пропиловом спирте (х.ч.) в концентрациях $(1-3) \cdot 10^{-7}$ М при 20° С. Прямое фотовозбуждение производили фильтрованным светом в длинноволновой полосе поглощения красителя $\lambda \geq 600$ нм (светофильтр КС-10).

Изменение оптической плотности ΔD (дифференциальный спектр $T \leftarrow T^*$ -поглощения $\Delta D = f(\lambda)$) при образовании триплетного состояния вычисляется по формуле:

$$\Delta D = (\varepsilon_{T-T} - \varepsilon_{S-S}) [T] I. \quad (1)$$

Построение истинных спектров $T^* \leftarrow T$ -поглощения было произведено согласно формуле (1) из дифференциальных спектров поглощения, полученных в условиях практически полного перевода молекул красителя в триплетное состояние, что достигается измерением $\Delta D = f(\lambda)$ при высоких интенсивностях возбуждающего света.

Для карбоцианиновых красителей известен процесс образования фотоизомеров ^(4, 5). Однако у бисцианиновых красителей образования таких фотоизомеров не происходит, или, по крайней мере, время жизни таких изомеров меньше 10^{-7} сек. В этом случае стационарная концентрация фотоизомеров будет чрезвычайно низка и фотоизомеризация не может существенно уменьшить концентрацию триплетных молекул.

Коэффициенты экстинкции в максимумах коротковолновой (ε_3) и длинноволновой (ε_4) полос спектра $T^* \leftarrow T$ -поглощения, а также их отно-

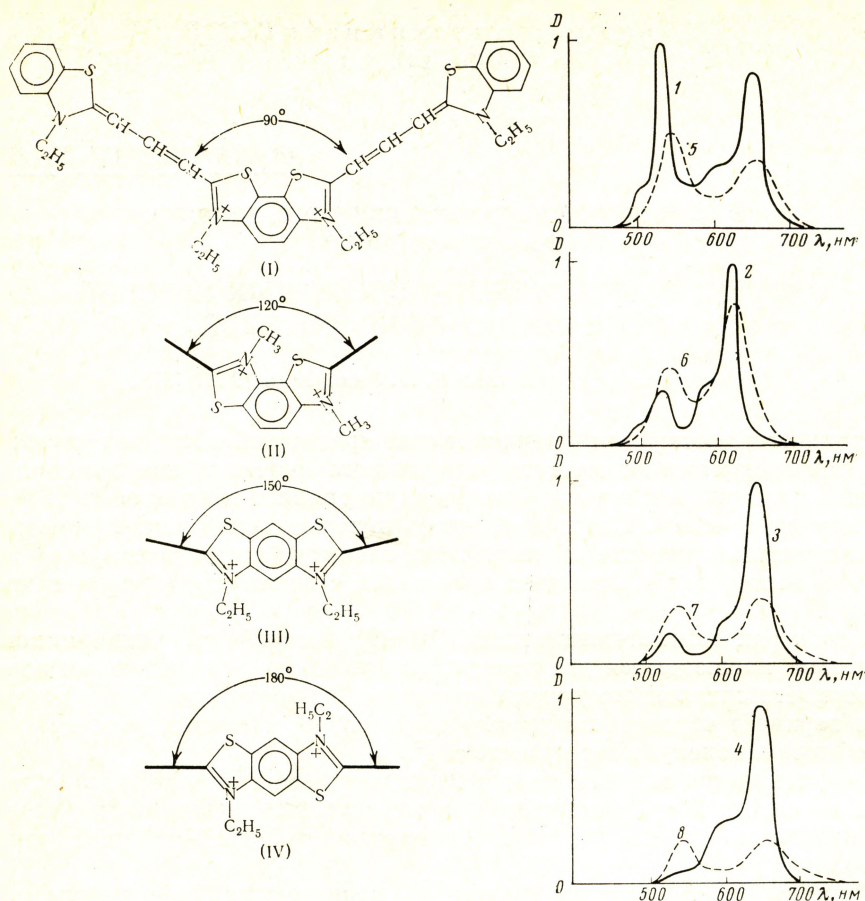


Рис. 1. Структурные формулы и спектры синглет-синглетного (1-4) и триплет-триплетного (5-8) поглощения бисдианиновых красителей

поглощение ϵ_3/ϵ_4 приведены в табл. 1. Зависимость этих отношений для спектров $T^* \leftarrow T$ -поглощения от угла между хромофорами выражена существенно слабее, чем для спектра $S^* \leftarrow S$ -поглощения (ϵ_1/ϵ_2).

Разницу в спектрах $S^* \leftarrow S$ - и $T^* \leftarrow T$ -поглощения бисдианиновых красителей можно объяснить, рассмотрев систему триплетных термов этих соединений (рис. 2). Триплетные состояния T_1 и T_2 исходного красителя с одним хромофором (на рис. 2А) соответствуют «плюс»-состояниям соответствующего альтернантного полиенилкарбаниона (⁶). Переход между ними разрешен вследствие возмущающего действия гетероатомов и нарушения альтернантности ядер красителя, но не может быть интенсивным. Из-за отсутствия диполь-дипольного члена (⁷) взаимодействие между со-

Таблица 1

№	$S^* \leftarrow S$ -поглощение				$T^* \leftarrow T$ -поглощение		
	α	$\epsilon_1 \cdot 10^{-5}$	$\epsilon_2 \cdot 10^{-5}$	ϵ_1/ϵ_2	$\epsilon_3 \cdot 10^{-5}$	$\epsilon_4 \cdot 10^{-5}$	ϵ_3/ϵ_4
1	90°	1,7	1,4	1,2	0,7	0,5	1,4
2	120	0,8	2,6	0,3	1,1	2,0	0,6
3	150	0,5	2,6	0,2	0,9	0,9	1,0
4	180	<0,1	3,0	<0,03	0,6	0,6	1,0

нине ⁽⁸⁾, то из измерений разности частот $T^* \leftarrow T$ -поглощения для бисцианинового красителя ($\delta=3200 \text{ см}^{-1}$) можно оценить энергию взаимодействия ⁽²⁾ возбужденных триплетной и синглетной конфигураций:

$$H = \sqrt{\Delta(\Delta - \delta_0)}, \text{ где } \Delta = 1/2(\delta - \delta_0); \quad H \cong 1250 \text{ см}^{-1}.$$

Это значительно ниже энергии взаимодействия синглетно-возбужденных конфигураций (2080 см^{-1}). Если бы наблюдаемые в $T^* \leftarrow T$ -спектре две полосы поглощения получились в результате расщепления T -терма (как в случае синглетных термов бисцианинового красителя), пришлось бы предположить невероятно большую энергию взаимодействия этих термов. Кроме того, для centrosymmetric красителя IV один из переходов должен был быть запрещен. Если считать, что взаимодействие пропорционально произведению моментов переходов в диполь-дипольном приближении ⁽²⁾, то отношение сил диполей $T^* \leftarrow T$ - и $S^* \leftarrow S$ -переходов приблизительно равно 2,6. Подставляя эти величины в выражение для сил дипольных переходов во взаимодействующих хромофорах, находим, что коротковолновая полоса centrosymmetric красителя должна быть сравнима по интенсивности с длинноволновой. Таким образом, $T \leftarrow T$ -спектры бисцианиновых красителей могут быть интерпретированы с точки зрения взаимодействия не просто $T^* \leftarrow T$ -переходов, а $T^* \leftarrow T$ - и $S^* \leftarrow S$ -переходов между собой.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Е. Борисевич, В. А. Кузьмин и др., ДАН, т. 228, 119 (1976). ² А. И. Куприанов, Г. Г. Дядюша, Укр. хим. журн., т. 35, 605 (1969). ³ А. И. Куприанов, Усп. химии, т. 40, 1283 (1971). ⁴ P. J. McCartin, J. Chem. Phys., v. 42, 2980 (1965). ⁵ В. А. Кузьмин, А. М. Виноградов и др., ДАН, т. 224, № 1, 139 (1975). ⁶ R. Pariser, J. Chem. Phys., v. 24, 250 (1956). ⁷ А. С. Давыдов, Теория молекулярных экситонов, М., «Наука», 1968. ⁸ А. К. Чибисов, В. А. Кузьмин и др., Изв. АН СССР, сер. физ., т. 34, 1288 (1970).