

УДК 535.217

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. КУЗЬМИН, А. М. ВИНОГРАДОВ, Я. Н. МАЛКИН,
М. А. АЛЬПЕРОВИЧ, член-корреспондент АН СССР И. И. ЛЕВКОЕВ

ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ МЕРОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ КАК ПРОЦЕСС ДЕГРАДАЦИИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ СИНГЛЕТНОГО И ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЙ

Важным процессом деградации энергии электронного возбуждения в молекулах полиметиновых красителей является фотоизомеризация (¹). В жидких растворах фотоизомеризация полиметиновых красителей происходит на синглетном возбужденном уровне (¹), а при низких температурах и в присутствии тяжелых атомов фотоизомеризация может происходить и на триплетном уровне (²).

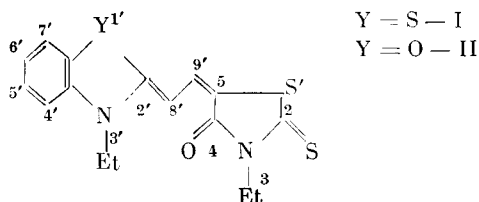
Настоящая работа посвящена исследованию процессов фотоизомеризации в молекулах мероцианинов и кинетических характеристик промежуточных продуктов в жидких растворах.

Исследование дифференциальных спектров поглощения и кинетических характеристик промежуточных продуктов фотолиза мероцианинов проводилось на установке импульсного фотолиза со спектрофотометрической регистрацией ($W=300$ Дж, $\tau_{1/e}=2 \cdot 10^{-5}$ сек.).

Фотовозбуждение красителей производилось в полосе их поглощения в видимой области спектра через светофильтр ЖС-16 ($\lambda > 460$ нм). В опытах по сенсibilизированному фотовозбуждению использовались светофильтры УФС-1 ($200 < \lambda < 390$ нм), освещение через которые не приводит к возбуждению красителей.

Фотовозбуждению подвергались обескислороженные и воздушно-насыщенные растворы красителей (10^{-6} — 10^{-7} мол/л) в толуоле и пропаноле. Растворители очищались перегонкой. Все измерения проводились при комнатной температуре. В качестве доноров энергии триплетного возбуждения в опытах по сенсibilизированному фотовозбуждению использовались ароматические углеводороды (антрацен, флуорен). Спектры поглощения растворов красителей до и после импульсного фотовозбуждения измеряли на спектрофотометре «Perkin-Elmer—402».

В настоящей работе исследовались мероцианиновые красители:



Импульсное фотовозбуждение растворов I и II ($\lambda > 460$ нм) в толуоле приводило к появлению двух (короткоживущего N_1 и долгоживущего N_2) промежуточных продуктов, дифференциальные спектры поглощения которых представлены на рис. 1. Скорость накопления N_1 и N_2 лимитируется временем вспышки импульсной лампы.

Осциллограммы спектральных изменений и их полулогарифмические анаморфозы указывают на то, что кинетика гибели промежуточных продуктов подчиняется закону первого порядка. Спектры поглощения и ки-

нетика гибели промежуточных продуктов не зависят от наличия в растворе кислорода воздуха и остаются постоянными в исследованном интервале концентраций мероцианинов.

Многократное импульсное освещение видимым светом растворов красителей не приводило к заметному уменьшению исходной оптической плотности раствора, что свидетельствует о высокой степени обратимости процессов.

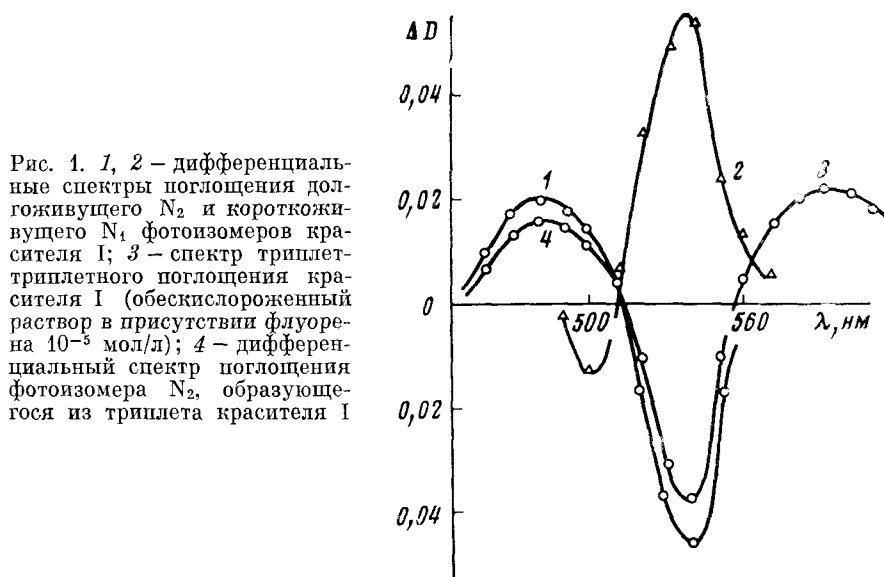


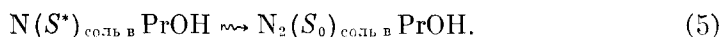
Рис. 1. 1, 2 — дифференциальные спектры поглощения долгоживущего N_1 и короткоживущего N_2 фотоизомеров красителя I; 3 — спектр триплет-триплетного поглощения красителя I (обескислороженный раствор в присутствии флуорена 10^{-5} мол/л); 4 — дифференциальный спектр поглощения фотоизомера N_2 , образующегося из триплет-триплетного красителя I

Анализ спектральных изменений (небольшие сдвиги в спектрах поглощения продуктов N_1 и N_2 по сравнению со спектром поглощения исходного изомера красителя N) и кинетики образования и гибели этих промежуточных продуктов позволяют сделать вывод, что наблюдаемые процессы в мероцианиновых красителях обусловлены фотоизомеризацией по аналогии с фотоизомеризацией в цианиновых красителях (³). Процессы образования и гибели фотоизомеров при прямом фотовозбуждении можно представить следующей схемой:



Для соединения I $k_3=1,8 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$, $k_4=4,2 \text{ сек}^{-1}$; для соединения II $k_3=2,4 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$, $k_4=2,1 \text{ сек}^{-1}$. Близкие значения констант скоростей ($I k_3 \approx II k_3$, $I k_4 \approx II k_4$) гибели фотоизомеров N_1 и N_2 для красителей, содержащих бензтиазольный и бензоксазольный остатки, свидетельствуют о малом различии порядков связей в полиметиновой цепи, что связано с асимметрией строения этих красителей.

Мероцианиновые красители обладают сольватохромией, что обуславливает для рассматриваемых соединений I и II небольшие сдвиги в спектрах поглощения ($\Delta\lambda=15 \text{ нм}$) в различных растворителях (толуол, пропанол). Импульсное фотовозбуждение ($\lambda > 460 \text{ нм}$) растворов I и II в пропанолу приводит к образованию только одного долгоживущего фотоизомера N_2 :



Можно предположить, что образование короткоживущего фотоизомера N_1 связано с поворотом относительно связи $2'8'$, а образование долгоживущего фотоизомера N_2 с поворотом относительно связи $5,9'$ (ср. ⁽³⁾). Согласно ⁽⁴⁾, сольватация мероцианиновых красителей происходит главным образом за счет взаимодействия атома кислорода роданинового остатка с молекулами растворителя, причем это взаимодействие является очень сильным, так что можно рассматривать молекулу спирта как фактически жестко связанную с атомом кислорода.

Таким образом, сольватация приводит к появлению стерических препятствий при образовании фотоизомера N_1 (вращение относительно связи $2,8'$ затруднено). При вращении фрагмента молекулы относительно свя-

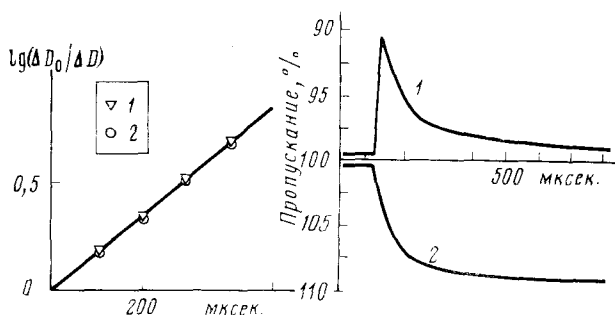
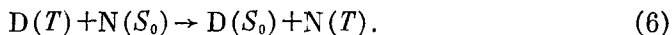


Рис. 2. Кинетические кривые гибели триплетного состояния (1) красителя I и накопления фотоизомера (2) и их полулогарифмические анаморфозы

зи $5,9'$ таких затруднений не возникает и образование долгоживущего изомера N_2 остается возможным, что и наблюдается экспериментально.

При прямом фотовозбуждении фотоизомеризация мероцианиновых красителей, как отмечалось выше, происходит на синглетном возбужденном уровне. Однако окончательно решить вопрос о роли синглетного и триплетного электронновозбужденных уровней в фотоизомеризации можно только, зная пути деградации энергии триплетного состояния.

При прямом фотовозбуждении обескислороженных растворов красителей I и II триплетные состояния не заселяются. Существование триплетных состояний мероцианиновых красителей было установлено в опытах по исследованию $T-T$ -поглощения и фосфоресценции при низких температурах ⁽⁵⁾. Триплетные состояния мероцианинов были получены в опытах по $T-T$ -переносу энергии с флуорена на красители в растворах спирта и толуола:



Время жизни триплетного состояния мероцианиновых красителей в этих экспериментах составляло $\tau \approx 200$ мксек. Поскольку при прямом фотовозбуждении красителя $T-T$ -поглощения не наблюдалось, можно сделать вывод, что в процессе образования фотоизомеров N_1 и N_2 (реакции (1) и (2)) принимает участие только синглетное электронновозбужденное состояние.

Симбатно гибели триплетного состояния мероцианиновых красителей в опытах по сенсibilизированному фотовозбуждению наблюдается появление спектра поглощения только долгоживущего фотоизомера N_2 :



Кинетика гибели триплетного состояния мероцианиновых красителей и образования фотоизомера подчиняется закону первого порядка $k_1 = 6 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ (рис. 2). Кинетическим доказательством образования изомера

N_2 является совпадением константы скорости гибели этого изомера в опытах по сенсibilизированному и прямому фотовозбуждению.

Таким образом, дезактивация синглетных электронновозбужденных состояний мероцианинов в толуоле происходит в результате процесса фотоизомеризации с образованием двух фотоизомеров, а в пропаноле, вследствие сольватации, с образованием одного фотоизомера. Основным путем деградации энергии триплетных состояний красителей является также фотоизомеризация, однако в этом случае происходит образование только одного долгоживущего изомера.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. И. Лифанов, В. А. Кузьмин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 787 (1973).
² W. Cooper, K. A. Rome, J. Phys. Chem., v. 78, № 1, 16 (1974). ³ В. А. Кузьмин, А. М. Виноградов и др., ДАН, т. 224, № 1, 139 (1975). ⁴ F. J. Kampas, Chem. Phys. Lett., v. 26, № 3, 334 (1974). ⁵ A. P. Marchetti, J. F. Landry, D. S. Tinti, J. Chem. Phys., v. 61, № 3, 1086 (1974).