

УДК 535.37

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. КУЗЬМИН, А. С. ТАТИКОЛОВ, Ю. Е. БОРИСЕВИЧ

РОЛЬ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА ПРИ ТУШЕНИИ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ КАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

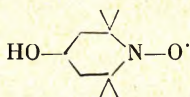
(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 29 IV 1976)

Тушение триплетных состояний ароматических углеводородов с высокими уровнями триплетной энергии ($E_T > 14700 \text{ см}^{-1}$) нитроксильными радикалами обусловлено процессом переноса энергии по обменному механизму с образованием возбужденных состояний радикалов (^{1, 2})



Гипотеза об образовании КПЗ между триплетным состоянием углеводорода (при $E_T > 14700 \text{ см}^{-1}$) и нитроксильными радикалами, предложенная в работе (³), находится в противоречии с данными по влиянию полярности растворителя на константу тушения k_q (²). Действительно, потенциалы ионизации T -состояний ароматических углеводородов достаточно высоки, и образование КПЗ с нитроксильными радикалами (слабые акцепторы электрона), по-видимому, маловероятно.

Однако механизм тушения триплетных состояний путем образования КПЗ может иметь место, например, для органических красителей с низкими значениями потенциалов ионизации. В настоящей работе проведено исследование тушения нитроксильным радикалом



триплетных состояний моно- (I) — (III) и бис- (IV) — (VI) карбоцианиновых красителей (рис. 1). Кинетические исследования проводились на установке импульсного фотолиза со спектрофотометрической регистрацией ($\tau_{1/e} = 2 \cdot 10^{-8}$ сек., $W = 800$ дж) в обескислороженных жидких растворах при 293°K . Триплетные состояния красителей получали либо при прямом фотовозбуждении, либо с помощью T — T -переноса энергии от донора (антрацен). Методика расчета k_q описана ранее (¹). Карбоцианиновые красители I—VI имеют низкие уровни триплетной энергии ($E_T < 14700 \text{ см}^{-1}$), что исключает механизм тушения T -состояний красителей путем переноса энергии на нитроксильный радикал (реакция (1)), возбужденный уровень которого по оценкам $E \approx 18000 \text{ см}^{-1}$.

Как было показано ранее, основным механизмом тушения T -состояний ароматических углеводородов, уровень энергии которых $E_T \leq 14700 \text{ см}^{-1}$, является обменное взаимодействие триплетной молекулы углеводорода с нитроксильным радикалом в комплексе столкновения, приводящее к увеличению вероятности интеркомбинационной конверсии из T -состояния углеводорода в его основное состояние (^{1-3, 4}). Константы тушения для красителей I—III близки к k_q для антрацена (табл. 1), что согласуется с данными работ (¹⁻³), где показано, что при уменьшении E_T константы тушения лишь незначительно увеличиваются в области $E_T \leq 14700 \text{ см}^{-1}$.

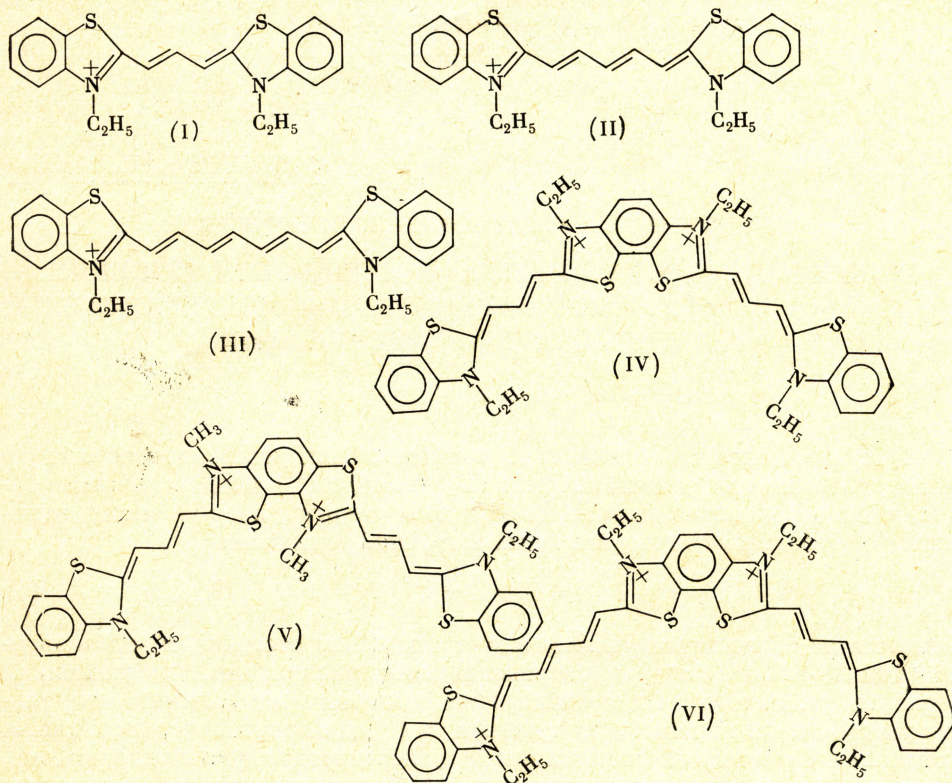
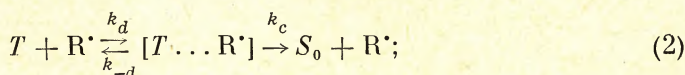


Рис. 1. Структурные формулы цианиновых красителей

Предполагается, что в этом случае тушение триплетных состояний красителя происходит в комплексе столкновения с радикалом

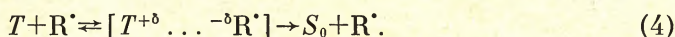


$$k_c = \frac{2\pi}{\hbar} \rho F \beta^2, \quad (3)$$

где ρ — плотность конечных состояний, F — Франк — Кондоновский множитель, β — матричный элемент смещения начального и конечного электронных состояний комплекса ($\beta = |\langle \psi_i | H | \psi_f \rangle|$).

Таким образом, β и F при тушении T -состояний карбоцианиновых красителей I—III близки к значениям этих величин для ароматических углеводородов. Для бис-цианиновых красителей IV и V k_q значительно выше, чем для антрацена. Как отмечалось выше, этот факт не может быть связан с процессом переноса энергии по реакции (1).

Карбоцианиновые красители способны образовывать КПЗ с акцепторами электронов уже в основном (невозбужденном) состоянии (⁵). Можно предположить, что высокие значения k_q обусловлены образованием комплекса с переносом заряда между триплетными молекулами красителей IV и V и нитроксильным радикалом:



В случае частичного переноса заряда для электронного матричного элемента справедливо следующее выражение:

$$\beta = \frac{|\langle \psi_i | H | \psi_{ст} \rangle \langle \psi_{ст} | H | \psi_f \rangle|}{|E_{ст} - E_{ст}|}; \quad (5)$$

$$E_{ст} = I_{кр} - E_{э} - C - \alpha \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{4n^2 + 2} \right), \quad (6)$$

где $E_{ст}$ — энергия состояния с переносом заряда, $I_{кр}$ — ионизационный потенциал молекулы красителя в основном состоянии, $E_{э}$ — сродство к электрону радикала, C — кулоновская энергия стабилизации комплекса, α — коэффициент, ϵ и n — диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя соответственно.

Т а б л и ц а 1

Константы тушения триплетных состояний полиметиновых красителей нитроксильным радикалом в *n*-пропанол

Молекула	E_T , см ⁻¹	$k_q \cdot 10^{-6}$, M ⁻¹ .сек ⁻¹
Антрацен	14 700	1,25±0,03
I	13 750	5,2±0,6
II	<12 600	2,82±0,06
III	<10 250	7,4±0,6
IV	13 500	46,4±0,3
V	13 500	103,0±4
VI	<12 600	4,0±0,4

Т а б л и ц а 2

Константы тушения триплетных состояний красителей III (отмечено звездочками) и V в растворителях различной полярности

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	$k_q \cdot 10^{-7}$, M ⁻¹ .сек ⁻¹
Октиловый спирт	9,7	2,1±0,3
Гексилловый спирт	12,0	1,9±0,1
Изоамиловый спирт	15,0	3,2±0,1
Пропиловый спирт	20,1	0,62±0,02 *
		10,3±0,4
Метилловый спирт	32,3	0,74±0,06 *
		14,0±0,7

Из рассмотрения (5) и (6) следует, что в одном и том же растворителе вклад реакции (4) в процесс тушения T -состояния углеводорода будет увеличиваться с уменьшением выражения $|E_T - I_{кр}|$. С увеличением длины цепи сопряжения у цианиновых красителей снижается одновременно и потенциал ионизации и энергии T -уровня. Однако разность этих величин меняется незначительно, поэтому при переходе от красителя I к красителям II и III величина константы тушения изменяется мало.

Положение T -уровня красителей IV и V, оцененное по спектрам флуоресценции, мало отличается от положения T -уровня красителя I (табл. 1). В то же время, потенциал ионизации этих красителей вследствие взаимодействия хромофоров (^{6, 7}), по-видимому, значительно ниже, чем у красителя I. Поэтому разность $|E_T - I_{кр}|$ для бис-цианинов существенно меньше, а вклад реакции (4) в процесс тушения их T -состояния больше, чем в случае монокрасителей I—III. В отличие от красителей IV и V, в красителе VI взаимодействие хромофоров отсутствует (^{6, 7}) и снижения ионизационного потенциала не происходит, поэтому тушение его T -состояний происходит в основном по реакции (2) и k_q для него мало отличается от k_q для монокрасителей I—III.

Для механизма переноса заряда характерно сильное влияние полярности растворителя на константу тушения. Увеличение полярности, согласно (6), приводит к понижению уровня $E_{ст}$ и, следовательно, к возрастанию k_q за счет уменьшения разности в знаменателе выражения (5). В итоге увеличение полярности растворителя в случае механизма переноса заряда (реакция (4)) приводит к увеличению константы тушения. Действительно, k_q для красителя V (табл. 2) в растворителях-гомологах (спирты) возрастает с увеличением их полярности (в данном случае за меру полярности можно принять диэлектрическую проницаемость ϵ). При переходе от кра-

сителя V к красителю III влияние полярности растворителя на k_q сказывается значительно слабее. Следует отметить, что $k_q \ll k_{\text{дифф}} \cong 3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, и потому изменение вязкости растворителя не может существенно влиять на k_q . Для ароматических углеводородов характер зависимости k_q от полярности растворителя принципиально иной: k_q имеет максимальное значение в растворителях с наименьшей полярностью (гексан), и это выполняется как в случае механизма переноса энергии (1), так и в случае усиления интеркомбинационной конверсии (2) (2).

Таким образом, тушение триплетных состояний карбоцианиновых красителей нитроксильными радикалами происходит не только по механизму усиления интеркомбинационной конверсии (реакция (2)), но также и по механизму образования комплекса с переносом заряда (реакция (4)). Для бис-цианиновых красителей наблюдается преимущественно механизм переноса заряда, что обусловлено чрезвычайно низкими значениями ионизационных потенциалов этих красителей в триплетном состоянии, вследствие эффекта взаимодействия хромофоров.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Татиолов, В. А. Кузьмин, ДАН, т. 223, 403 (1975). ² В. А. Кузьмин, А. С. Татиолов и др., ДАН, т. 225, 1351 (1975). ³ O. L. J. Gijzen, F. Kaufman, G. Porter, J. Chem. Soc. Farad. Trans, Ser. II, v. 69, 727 (1973). ⁴ G. J. Hoytink, Accounts Chem. Res., v. 2, 114 (1969). ⁵ J. Nys, W. Van den Heuvel, Photogr. Korrresp., v. 102, 37 (1966). ⁶ Ю. Е. Борисевич, В. А. Кузьмин и др., ДАН, т. 228, 119 (1976). ⁷ А. И. Киприанов, Усп. хим., т. 40, 1315 (1971).