

А. М. ВИНОГРАДОВ, В. А. КУЗЬМИН, М. А. АЛЬПЕРОВИЧ,
член-корреспондент АН СССР И. И. ЛЕВКОЕВ, И. И. ЗИЛЬБЕРМАН

ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ В РЯДУ СИММЕТРИЧНЫХ ТИАКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Фотоизомеризация полиметиновых красителей в спиртовых растворах при комнатной температуре происходит на синглетном электронно-возбужденном уровне ⁽¹⁾. При пониженных температурах и присутствии тяжелых атомов фотоизомеризация возможна и на триплетном уровне ⁽²⁾. Значение константы скорости изомеризации, по-видимому, должно зависеть от характера распределения электронной плотности в молекулах симметричных красителей.

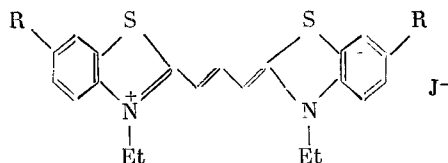
Корреляция между rK_a и величинами σ -заместителей в симметричных карбоцианинах ^(3, 5) свидетельствует об увеличении электронной плотности в полиметиновой цепи при ведении электронодонорных заместителей в гетероциклические остатки.

Невыясненной осталась зависимость константы скорости изомеризации карбоцианиновых красителей от распределения электронной плотности в полиметиновой цепи. Настоящая работа посвящена исследованию данного вопроса.

Дифференциальные спектры поглощения и кинетика гибели фотоизомеров красителей измерялись на установке импульсного фотолиза со спектрофотометрической регистрацией. Использование сменных светофильтров позволило производить импульсное возбуждение растворов красителей в области их длинноволновых полос поглощения. Фотовозбуждению подвергались воздушно-насыщенные растворы карбоцианинов (10^{-6} — 10^{-7} мол/л) в пропиловом спирте (марки х.ч.) при комнатной температуре.

Энергия вспышки импульсной лампы не превышала 300 дж. Разрешающее время установки было равно $\tau_{1/e} = 2 \cdot 10^{-5}$ сек. Исследование спектров поглощения красителей до и после импульсного фотовозбуждения производилось на спектрофотометре «Perkin — Elmer-402». Квантовые выходы процессов фотоизомеризации измерялись методом сравнения со стандартом. В качестве стандарта использовался 3,3'-диэтилтиакарбоцианиниодид, значения квантового выхода фотоизомеризации для которого равно 0,95 ⁽⁴⁾.

В настоящей работе исследовались полиметиновые красители, имеющие строение



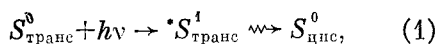
где $R = NH_2, OH, OCH_3, H, Ph, J, Br, CN, NO_2$.

При импульсном фотовозбуждении растворов красителей наблюдалось образование короткоживущих фотоизомеров. Спектры поглощения фотоизомеров красителей 1—9 смещены в более коротковолновую область по отношению к спектрам поглощения термодинамически наиболее устойчивых изомеров.

Кинетика гибели фотоизомеров соответствует закону первого порядка. Значения констант скоростей изомеризации в ряду исследованных в данной работе красителей изменялись в пределах одного порядка (табл. 1). Квантовые выходы фотоизомеризации изменялись в пределах 0,7—0,9. Спектры поглощения и кинетика гибели фотоизомеров оставались неизменными в присутствии и отсутствии кислорода воздуха. Близость значений квантовых выходов фотоизомеризации и констант скоростей изомеризации, а также сходство дифференциальных спектров поглощения фотоизомеров позволяет предположить, что при фотовозбуждении красителей №№ 1—9 образуются короткоживущие фотоизомеры, имеющие одинаковое геометрическое строение.

Фотоизомеризация красителя № 4 происходит около связи 2,8, а термодинамически наиболее устойчивым является полностью транс-изомер (⁴). Так что, фотоизомеризация красителей №№ 1—9 происходит около связи 2,8 с образованием 2,8-моноцис фотоизомера.

Процессы, происходящие в растворах карбоцианиновых красителей под действием света, и последующие темновые процессы представлены на следующей схеме:



Согласно принципу линейности свободных энергий, для любой реакционной серии значения свободной энергии активации, отражающие изменения в строении реагирующих молекул, линейно связаны со значениями свободной энергии активации любой другой серии, которая характеризуется изменением того же самого параметра.

Между свободной энергией активации процесса изомеризации и величинами σ -заместителей поэтому должна существовать линейная зависимость.

На рис. 1 представлена линейная зависимость $\lg k_2$ — величины пропорциональной свободной энергии активации процесса изомеризации, и σ -заместителей в 6,6'-положениях молекул красителей. Распределение электронной плотности в молекулах красителей зависит от характера и положения различных заместителей. Наиболее велико влияние на химические свойства молекул тиакарбоцианинов заместителей в 6,6'-положениях красителей.

Введение электронодонорных заместителей в 6,6'-положения приводит к увеличению электронной плотности на полиметиновой цепи и соответствующему увеличению энергии связи 2,8, около которой происходит изомеризация.

При введении электроноакцепторных заместителей наблюдается противоположный эффект. Таким образом, приведенные экспериментальные

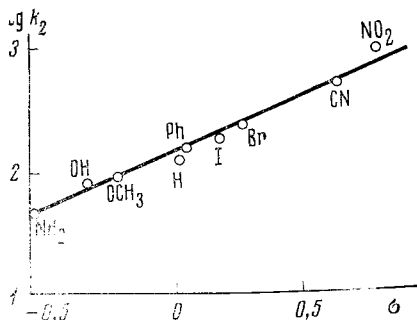


Рис. 1. Зависимость между $\lg k_2$ и σ -заместителей в 6,6'-положениях 3,3'-диэтилтиакарбоцианинидида

Таблица 1

№№ п.п.	R	$k_2 \cdot 10^{-2}$, сек ⁻¹	λ_{max} , нм	№№ п.п.	R	$k_2 \cdot 10^{-2}$, сек ⁻¹	λ_{max} , нм	№№ п.п.	R	$k_2 \cdot 10^{-2}$, сек ⁻¹	λ_{max} , нм
1	NH ₂	0,5	597	4	H	0,9	562	7	Br	1,9	562
2	OH	0,6	576	5	Ph	1,3	568	8	CN	3,8	571
3	OCH ₃	0,7	574	6	I	1,4	571	9	NO ₂	8,0	585

данные позволяют сделать вывод, что заместители в 6,6'-положениях тиакарбодиазанинов оказывают влияние не только на значения pK_a (³, ⁵), но и на константу скорости изомеризации, что, по-видимому, обусловлено изменением распределения электронной плотности в полиметиновой цепи при введении в гетероциклические остатки различных заместителей.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 XI 1975

Всесоюзный научно-исследовательский институт
химико-фотографической промышленности
Москва

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. П. Лифанов, В. А. Кузьмин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 787 (1973).
² W. Soerger, K. A. Rote, J. Phys. Chem., v. 78, № 1, 16 (1974). ³ Э. Б. Лифшиц, Н. С. Спасокукоцкий и др., Журн. орг. хим., т. 38, 2025 (1968). ⁴ В. А. Кузьмин, А. М. Виноградов и др., ДАН, т. 224, № 1, 139 (1975). ⁵ U. Mazzucato, G. Cauzzo, G. Favara, Ric. Sci. Rend., v. A3, 309 (1963).