

17-1336
17

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ
НАУЧНОЙ
ФОТОГРАФИИ

XVII

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
КОМИССИЯ ПО ХИМИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том XVII

СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ И СЕНСИБИЛИЗАТОРЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1976

П-1336
17

Успехи научной фотог-
рафии.
М. 1976.

449905

I-92

449905

Сборник составлен на основе докладов, представленных на Симпозиуме по спектральной сенсibilизации (г. Шостка, 1973 г.). Он содержит ряд обзоров и оригинальных статей, посвященных методам получения и свойствам сенсibilизирующих красителей для фотографических материалов, современному состоянию исследования механизма спектральной сенсibilизации и применению спектральных сенсibilизаторов для производства светочувствительных материалов.

Сборник представляет интерес для работников химико-фотографической промышленности, а также для широкого круга научных и инженерно-технических работников, применяющих фотографические методы регистрации информации.

Редакционная коллегия:

члены-корреспонденты АН СССР И. И. ЛЕВКОЕВ (ответственный редактор)
и К. В. ЧИБИСОВ,

кандидаты химических наук М. А. АЛЬПЕРОВИЧ, Э. Б. ЛИФШИЦ,
С. В. НАТАНСОН, Н. Н. СВЕШНИКОВ и Н. И. ШИРОКОВА



ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник серии «Успехи научной фотографии» т. XVII, «Спектральная сенсibilизация и сенсibilизаторы» посвящен столетию открытия Г. Фогелем явления спектральной сенсibilизации красителями галогеносеребряных фотографических эмульсий.

Сборник включает как статьи обзорного характера, так и оригинальные исследования в основных направлениях этой области фотографической науки.

В связи со столетием открытия Г. Фогеля Комиссией по химии фотографических процессов АН СССР совместно с Всесоюзным государственным научно-исследовательским и проектным институтом химико-фотографической промышленности (Госнихимфотопроект) и ордена Октябрьской Революции Шосткинским химическим комбинатом им. 50-летия СССР 24—26 октября 1973 г. в г. Шостка был проведен специальный симпозиум, на котором было заслушано и обсуждено более 30 докладов, большая часть из которых представлена в этом сборнике.

За 100 лет, прошедшие с открытия явления спектральной сенсibilизации, химиками всего мира синтезировано огромное число сенсibilизирующих красителей, изучена зависимость между их строением и окраской, фотографической эффективностью и рядом других физико-химических свойств исследовав механизм спектральной сенсibilизации.

Значительный вклад в эту область фотографической науки внесен советскими учеными. Полученные результаты имеют не только существенное научное, но и большое практическое значение. Благодаря проведенным исследованиям в области спектральной сенсibilизации создан богатейший ассортимент различно сенсibilизированных светочувствительных материалов как для художественной кинематографии и фотографии, так и для различных областей науки и техники.

Настоящий сборник открывается серией обзорных статей, в которых рассматриваются основные исторические этапы развития химии сенсibilизирующих красителей, их физико-химические свойства и особенности применения в галогеносеребряных фотографических эмульсиях, различные подходы к выяснению механизма спектральной сенсibilизации и успехи, достигнутые в области сенсibilизации отечественных кинофотоматериалов различного назначения.

Ряд оригинальных статей посвящен синтезу сенсibilизирующих красителей и их полупродуктов. В этих статьях наряду со способами синтеза искомым красителям рассматривается также влияние на их окраску различных структурных элементов строения.

Описаны также методы синтеза некоторых полиметиновых соединений, которые могут представлять интерес для получения сенсibilизаторов.

Ряд статей посвящен исследованию физико-химических свойств полиметиновых красителей, в значительной мере определяющих их фотографические характеристики, такие, как основность, колебательные спектры, энергии электронных переходов, потенциалы окисления и восстановления, взаимодействие с растворителями.

Влияние некоторых особенностей фотографических эмульсий и вводимых в них веществ на эффект спектральной сенсibilизации красителями также рассмотрено в статьях этого сборника.

В связи с огромным значением, которое приобретают в настоящее время бессеребряные фотографические средства регистрации информации, большой научный и технический интерес представляют исследования в области спектральной сенсibiliзации электрофотографических слоев, изготавливаемых на основе окиси цинка и поливинилкарбазола, которым также посвящен ряд статей в этом сборнике.

В сборнике представлены исследования специалистов разных школ, которые интенсивно работают в данной области фотографической науки — московская школа, руководимая членом-корреспондентом АН СССР И. И. Левковым, ленинградская школа, возглавлявшаяся ранее академиком А. Н. Терениным, а ныне доктором физико-математических наук И. А. Акимовым, киевская школа, созданная академиком АН УССР А. И. Киприановым, а также вильнюсская школа исследователей электрофотографических процессов, руководимая И. Фидаравичусом.

Сборник дает представление о современном состоянии спектральной сенсibiliзации и научных исследованиях, выполненных в этой области в Советском Союзе в последние годы.

1. РАЗВИТИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ И ХИМИИ СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИХ КРАСИТЕЛЕЙ

И. И. Левкова

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ХИМИИ СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИХ КРАСИТЕЛЕЙ

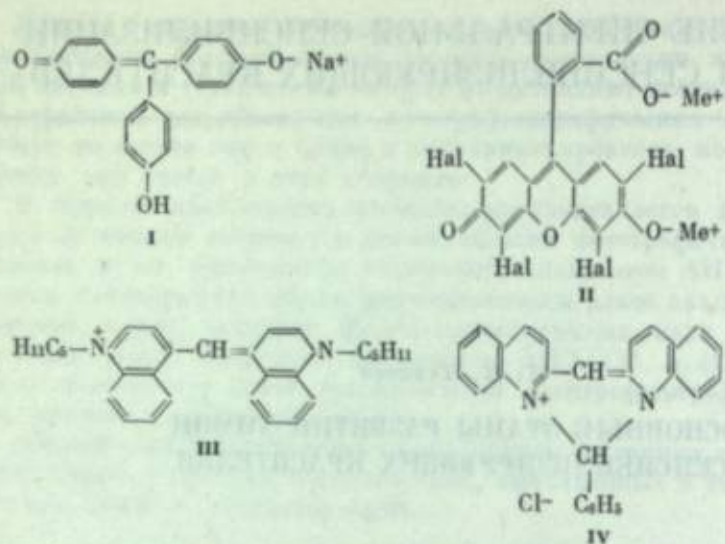
Спектральная сенсibiliзация галогенидов серебра была открыта в тот период, когда основанный на их светочувствительности фотографический процесс был уже достаточно разработан. При этом установилось мнение, что из-за светочувствительности галогенидов серебра только к фиолетовой и синей частям спектра этот процесс не сможет получить в дальнейшем значительного развития и применение фотографии будет ограниченным, так как она не позволяет фиксировать окрашенные объекты с той же относительной яркостью, с какой они воспринимаются нашим глазом, и малоперспективна для получения цветных изображений.

В 1873 г. профессор Герман Вильгельм Фогель в Техническом университете в Берлине при фотографировании солнечного спектра неожиданно обнаружил, что один из сортов выпускавшихся сухих коллодионных фотопластинок обладает чувствительностью не только к синим и фиолетовым, но и к зеленым лучам [1]. Фогель совершенно правильно связал это явление с присутствием в эмульсионных слоях этих пластинок желто-оранжевого красителя, введенного для предотвращения световых ореолов. Он получил и исследовал фотослов, содержащие различные красители, и установил, что пластинки с трифенилметановым красителем кораллином (I) чувствительны к желтым и зеленым лучам, а с одним из зеленых красителей — к красным.

Профессор Фогель (1834—1898 гг.) был выдающимся исследователем фотографических процессов. В 1864 г. он организовал в Техническом университете в Берлине кафедру фотографии, которой руководил до самой смерти. Он также основал несколько фотографических обществ, возглавил ряд журналов и других изданий.

Кроме важнейших исследований по спектральной сенсibiliзации Фогель много внес в развитие сенситометрии, методов получения, обработки и применения светочувствительных слоев. Его труд «Руководство по фотографии», впервые появившийся в 1867 г. и многократно переиздававшийся, около 50 лет являлся лучшим пособием по фотографии.

Открытие Фогелем явления спектральной сенсibiliзации вначале вызвало недоверие и многочисленные возражения (см., например, [2—4]). Однако ряд других авторов, в первую очередь Беккерель и Уотерхауз, подтвердили его наблюдения [5, 6] и нашли новые спектральные сенсibiliзаторы, в частности, хлорофилл [5] и эозин (II, Hal = Br) [7—9]. После этого начались интенсивные поиски спектральных сенсibiliзаторов, причем Фогелем [10] в 1875 г. для этой цели был предложен синтезированный в 1856 г. Вильямсом [11] цианин (III), а позднее его смесь с хинолиновым красным (IV) (под названием «азалин») [12]. Уже в 1875 г. во Франции началось производство сенсibiliзированных пластинок.



В это время исследовались лишь уже известные красители самых различных классов, применявшиеся для окрашивания волокон и других материалов. Большие работы в этой области провели Валента и Эдер, которые исследовали 140 красителей [13].

В качестве сенсibilизаторов были предложены и использовались трифенилметановые, азиновые, антрахиноновые, акридиновые и многие азокрасители (см., например, [14, 15]).

Среди них был и предложенный в 1884 г. Эдером эритрозин (II, Hal = J), многие годы использовавшийся для получения «ортохроматических» фотоматериалов.

Однако большинство из этих красителей, например сафранин, в настоящее время относится не к спектральным сенсibilизаторам, а к десенсibilизаторам.

Следует отметить, что еще в 1880 г. Эбней [16] получил фотослой, позволивший сфотографировать солнечный спектр до 1075 мкм, что, как теперь установлено, было достигнуто путем спектральной сенсibilизации галогенидов серебра частицами металлического серебра.

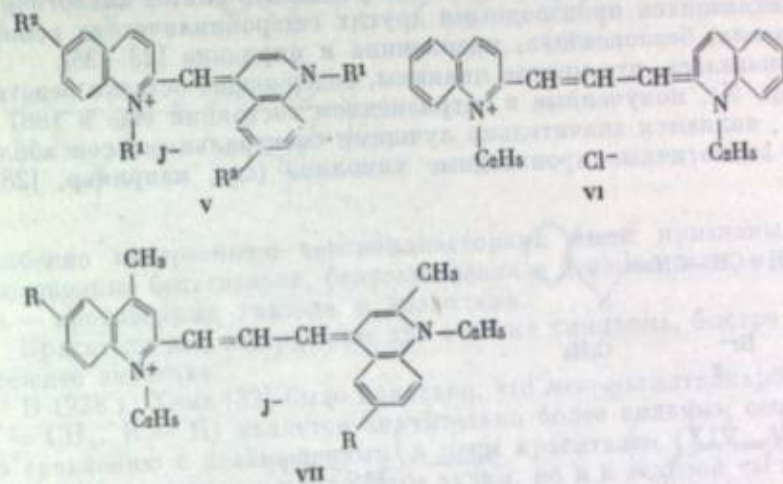
Фогель еще в 1874—1880 гг. выявил ряд важных и в настоящее время побочных эффектов, вызываемых красителями в фотографических слоях, — их десенсibilизирующее и вуалирующее действие. Он подчеркнул влияние на их свойства характера применяемой эмульсии, важность чистоты сенсibilизаторов и использования их в определенных, достаточно малых количествах. Фогель установил также, что максимум сенсibilизации фотослоев несколько смещен в длинноволновую область по отношению к максимуму поглощения красителей в растворе.

Следующий этап развития химии спектральных сенсibilизаторов (1902—1927 гг.) может быть охарактеризован началом синтеза красителей, предназначенных специально для сенсibilизации фотографических материалов.

В 1902 г. преемник Фогеля по кафедре фотографии в Берлинском университете Мите вместе с Траубе показал [17], что синтезированные впервые в 1883 г. изоцианины (V, $R^2 = R^3 = H$), в частности этиловый красный (V, $R^1 = C_2H_5$), сильно чувствительны к зеленому и желтым лучам и оказывают значительно меньшее вуалирующее и десенсibilизирующее действие по сравнению с применявшимися ранее сенсibilизаторами.

Эти работы были развиты далее на заводе красителей фирмы «Мейстер, Люциус и Брюнинг» в Хёхсте (Франкфурт-на-Майне, Германия), где под руководством Э. Кёнига были получены изоцианины с заместителями в гетероатомных группах [18] — сенсibilизаторы для зеленой, желтой и оранжевой час-

тей спектра: пинавердол, ортохром Т, пинахром и пинахром фиолетовый (V, $R^2 = R^3 = CH_3$, C_2H_5O , $(CH_3)_2N$; $R^1 = C_2H_5$).



(R = H, OC_2H_5).

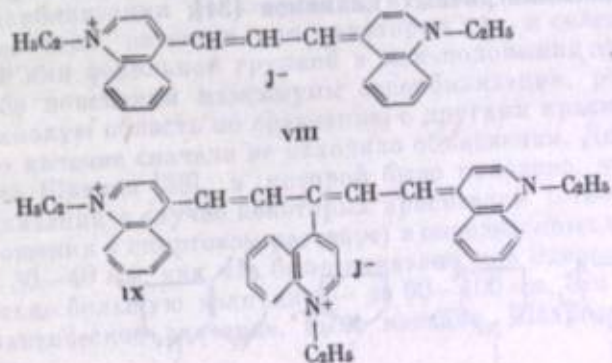
С этого времени начались интенсивные синтетические работы по изысканию новых сенсibilизаторов из группы цианиновых красителей — производных хинолина.

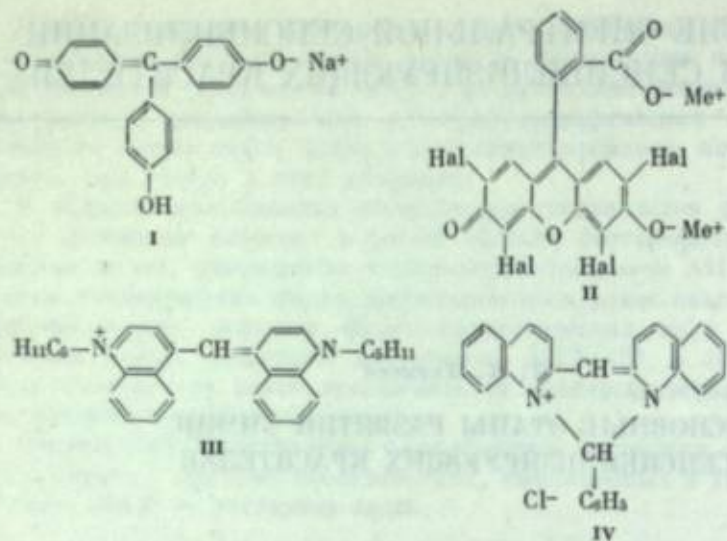
В 1905 г. сотрудник Кёнига Гомолка синтезировал ценный сенсibilизатор для красных лучей пинацианол (VI) и его аналоги [19], а несколько позднее в Хёхсте были получены первые сенсibilизаторы для инфракрасной области — дицианины (VII).

Все эти сенсibilизаторы были выпущены в продажу заводом в Хёхсте и другими немецкими фирмами; применяя их, начали получать относительно устойчивые «панхроматические» фотоматериалы, чувствительные к красной части спектра.

Следует отметить, что в этот период строение цианиновых красителей не было установлено и методы получения большинства из них были весьма несовершенны (выход обычно не более 10—20%).

Во время первой мировой войны, в связи с большим значением сенсibilизированных фотослоев для аэрофотоузнавания, работы по синтезу цианиновых красителей были поставлены в Англии (в Кембриджском университете) и США (фирма «Кодак»). Адамс и Халлер (США) [20] получили в 1919 г. криптоцианин (VIII), значительно сильнее сенсibilизирующий фотослой к ближней инфракрасной области по сравнению с дицианинами (VII), а в 1925 г. Кларк [21] выделил в чистом состоянии образующийся одновременно с криптоцианином «неоцианин» (IX), который позволил довольно сильно очувствлять фотоэмульсии до 900 мкм (при больших экспозициях далее 1000 мкм).





В это время исследовались лишь уже известные красители самых различных классов, применявшиеся для окрашивания волокон и других материалов. Большие работы в этой области провели Валента и Эдер, которые исследовали 140 красителей [13].

В качестве сенсibilизаторов были предложены и использовались трифенилметановые, азиновые, антрахиноновые, акридиновые и многие азокрасители (см., например, [14, 15]).

Среди них был и предложенный в 1884 г. Эдером эритрозин (II, Hal = J), многие годы использовавшийся для получения «ортохроматических» фотоматериалов.

Однако большинство из этих красителей, например сафранин, в настоящее время относится не к спектральным сенсibilизаторам, а к десенсибилизаторам.

Следует отметить, что еще в 1880 г. Эбней [16] получил фотослой, позволивший сфотографировать солнечный спектр до 1075 мкм, что, как теперь установлено, было достигнуто путем спектральной сенсibilизации галогенидов серебра частицами металлического серебра.

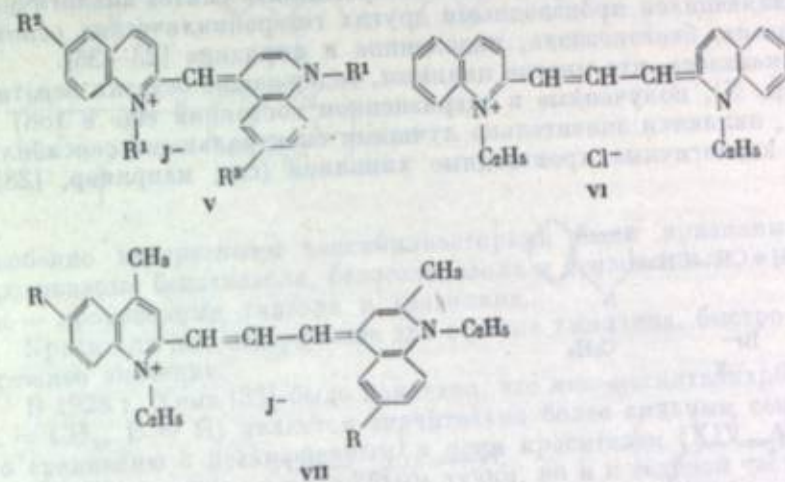
Фогель еще в 1874—1880 гг. выявил ряд важных и в настоящее время побочных эффектов, вызываемых красителями в фотографических слоях, — их десенсибилизирующее и вуалирующее действие. Он подчеркнул влияние на их свойства характера применяемой эмульсии, важность чистоты сенсibilизаторов и использования их в определенных, достаточно малых количествах. Фогель установил также, что максимум сенсibilизации фотослоев несколько смещен в длинноволновую область по отношению к максимуму поглощения красителей в растворе.

Следующий этап развития химии спектральных сенсibilизаторов (1902—1927 гг.) может быть охарактеризован началом синтеза красителей, предназначенных специально для сенсibilизации фотографических материалов.

В 1902 г. преемник Фогеля по кафедре фотографии в Берлинском университете Мите вместе с Траубе показал [17], что синтезированные впервые в 1883 г. изоцианины (V, R² = R³ = H), в частности этиловый красный (V, R¹ = C₂H₅), сильно очувствляют фотоэмульсии к зеленому и желтым лучам и оказывают значительно меньшее вуалирующее и десенсибилизирующее действие по сравнению с применявшимися ранее сенсibilизаторами.

Эти работы были развиты далее на заводе красителей фирмы «Мейстер, Люциус и Брюннинг» в Хёхсте (Франкфурт-на-Майне, Германия), где под руководством Э. Кёнига были получены изоцианины с заместителями в гетероостатках [18] — сенсibilизаторы для зеленой, желтой и оранжевой час-

тей спектра: пинавердол, ортохром Т, пинахром и пинахром фиолетовый (V, R² = R³ = CH₃, C₂H₅O, (CH₃)₂N; R¹ = C₂H₅).



(R = H, OC₂H₅).

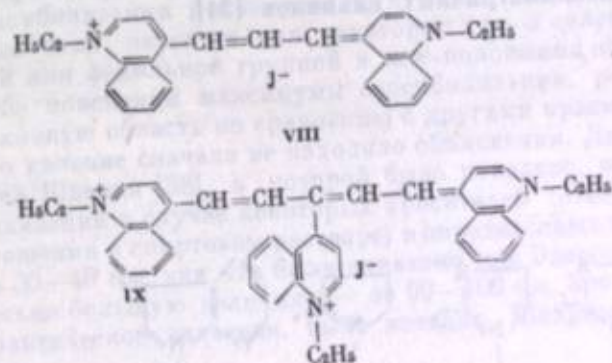
С этого времени начались интенсивные синтетические работы по изысканию новых сенсibilизаторов из группы цианиновых красителей — производных хинолина.

В 1905 г. сотрудник Кёнига Гомолка синтезировал ценный сенсibilизатор для красных лучей пинацианол (VI) и его аналоги [19], а несколько позднее в Хёхсте были получены первые сенсibilизаторы для инфракрасной области — дицианины (VII).

Все эти сенсibilизаторы были выпущены в продажу заводом в Хёхсте и другими немецкими фирмами; применяя их, начали получать относительно устойчивые «панхроматические» фотоматериалы, чувствительные к красной части спектра.

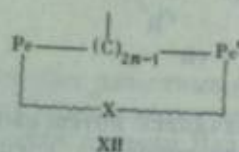
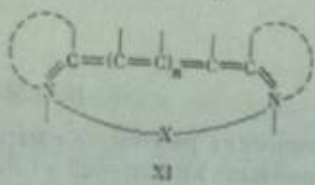
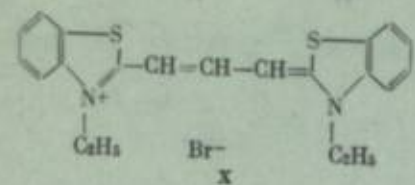
Следует отметить, что в этот период строение цианиновых красителей не было установлено и методы получения большинства из них были весьма несовершенны (выход обычно не более 10—20%).

Во время первой мировой войны, в связи с большим значением сенсibilизированных фотослоев для аэрофоторазведки, работы по синтезу цианиновых красителей были поставлены в Англии (в Кембриджском университете) и США (фирма «Кодак»). Адамс и Халлер (США) [20] получили в 1919 г. криптоцианин (VIII), значительно сильнее сенсibilизирующий фотослой к ближней инфракрасной области по сравнению с дицианинами (VII), а в 1925 г. Кларк [21] выделил в чистом состоянии образующийся одновременно с криптоцианином «неоцианин» (IX), который позволил довольно сильно очувствлять фотоэмульсии до 900 мкм (при больших экспозициях далее 1000 мкм).



Благодаря исследованиям Миллса, Поппа и Хема (Англия) [22] было установлено строение известных в то время хиноцианинов. В связи с этим удалось улучшить их методы получения и осуществить синтез аналогичных красителей, являющихся производными других гетероциклических оснований — бензтиазола, бензоксазола, индолевина и пиридина [23—26].

При этом оказалось, что многие цианины, содержащие остатки бензтиазола (например, X), полученные в загрязненном состоянии еще в 1887 г. Гофманом [27], являются значительно лучшими спектральными сенсibilizаторами, чем аналогичные производные хинолина (см., например, [28]).

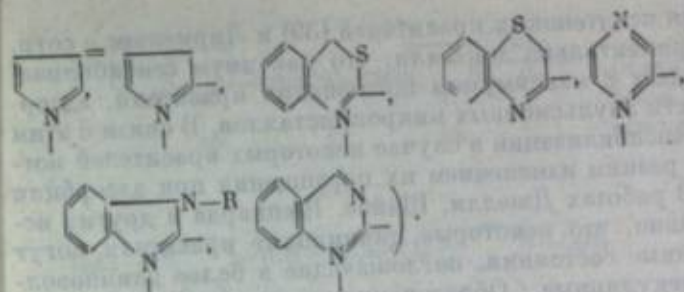
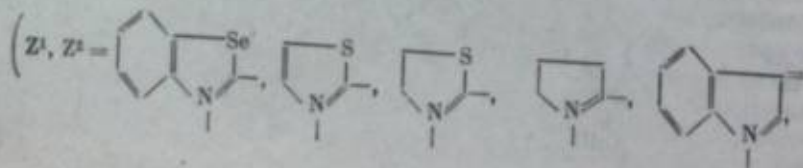
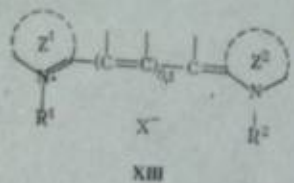


В 1922—1925 гг. В. Кёниг в Высшей технической школе в Дрездене на основе представлений Измаильского (1915 г.) о мезо-строении окрашенных органических соединений (см. [29]) вывел общие формулы винилогических рядов полиметиновых красителей (например, XI или в общем виде — XII). Он выяснил некоторые зависимости между их строением и окраской и наметил пути синтеза сенсibilizаторов для еще более далекой инфракрасной части спектра [30].

Период 1928—1941 гг. несколько условно можно рассматривать как третий этап развития химии сенсibilizаторов красителей. Он характеризуется чрезвычайно интенсивным изысканием новых эффективных сенсibilizаторов не только в ряду цианинов, но и других групп полиметиновых красителей, исследованием их окраски на основе развития теории цветности органических соединений и первыми значительными работами по изучению физико-химических свойств сенсibilizаторов и механизма процесса спектральной сенсibilизации.

Были получены красители ряда новых типов, улучшены методы синтеза уже известных групп сенсibilizаторов.

В области цианиновых красителей были синтезированы простейшие моно- и триметилпроизводные многих новых гетероциклических оснований (XIII): бензселеназола, тиазола, тиазолина, дигидропирроленина, индола, пиррола, бензтиазинов, пирразина, хиразолина, бензимидазола и др. Удалось разработать методы синтеза несимметричных цианинов [31].



Особенно интересными сенсibilizаторами были признаны красители — производные бензтиазола, бензселеназола и бензоксазола, в меньшей степени — производные тиазола и тиазолина.

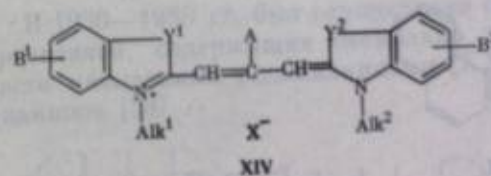
Красители же, содержащие два остатка хинолина, быстро потеряли свое прежнее значение.

В 1928 г. Хема [32] было показано, что мезо-метилтиакарбоцианин (XIV, A = CH₃, B = H) является значительно более сильным сенсibilizатором по сравнению с незамещенным в цепи красителем (XIV, A = H), причем не только к желтым и оранжевым лучам, но и к зеленой части спектра. Это важное наблюдение вызвало интенсивные работы по синтезу и исследованию карбоцианинов, содержащих указанные гетероостатки с заместителями (в основном углеводородными остатками) в мезо-положении полиметиновой цепи.

Одновременно развернулись исследования аналогичных красителей, содержащих самые различные заместители в гетероостатках (XIV).

К этому периоду относится начало работ в области сенсibilizаторов красителей в СССР. Вначале были получены [33, 34] и исследованы [35] ранее известные эритрозины и хиноцианины.

С 1933 г. под руководством А. И. Киприанова начались работы по синтезу новых цианиновых красителей, в основном производных бензтиазола, в Харьковском институте прикладной химии, большой вклад в которые внесли Сытник и Сыч [36, 37]. С 1934 г. синтез и исследование сенсibilizаторов красителей производных различных гетероциклических оснований начали проводиться в Научно-исследовательском кинофотоинституте.



(Y¹, Y² = O, S, Se; A = Alk, Ar; B¹, B² = H, Alk, AlkO, AlkS, (Alk)_nN и др.)

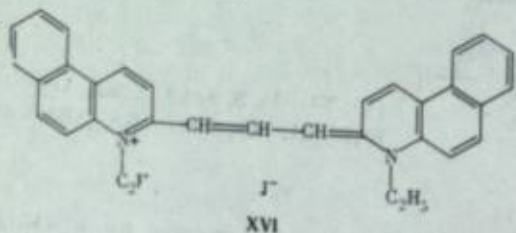
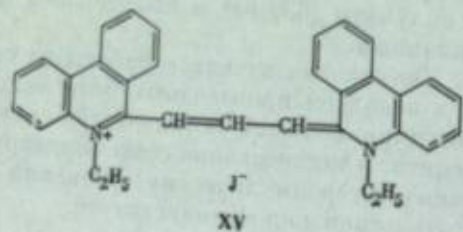
В 1932—1935 гг. появились многочисленные патенты фирм «Кодак», «Агфа» и «Ильфорд» на применение красителей общей формулы XIV для сенсibilизации фотоэмульсий к различным частям видимого спектра. В ряде этих патентов для некоторых тиа- и селенакарбоцианинов с алкильной или фенильной группой в мезо-положении цепи приводились без каких-либо пояснений максимумы сенсibilизации, резко смещенные в длинноволновую область по сравнению с другими красителями близкого строения. Это явление сначала не находило объяснения. Лишь в 1938 г. появилась работа Шварца [38], в которой было показано, что сдвиг максимума сенсibilизации в случае некоторых красителей (относительно их максимума поглощения в спиртовом растворе) в определенных эмульсиях может составлять не 30—40 нм, как это было показано еще Эдером в 1884—1885 гг., а значительно большую величину — до 90—100 нм. Это явление, имеющее большое практическое значение, было названо Шварцем сенсibilизацией второго рода.

В 1937 г. Натансон для ксантеновых красителей [39] и Лирмекерс с сотр. для цианинов [40] экспериментально доказали, что максимум сенсibilизации фотоэмульсии совпадает с максимумом поглощения красителя, адсорбированного на поверхности эмульсионных микрокристаллов. В связи с этими аномальными максимумами сенсibilизации в случае некоторых красителей могли быть связаны лишь с резким изменением их поглощения при адсорбции на поверхности AgHal. В работах Желли, Шайбе, Шенпарда и других исследователей было показано, что некоторые цианиновые красители могут переходить в агрегированные состояния, поглощающие в более длинноволновой области, чем молекулярные. Образованием этих агрегированных состояний на поверхности эмульсионных микрокристаллов, которые рассмотрены в статье Натансон и Лифшиц (см. настоящий сборник, стр. 23), и объясняется так называемая сенсibilизация второго рода.

С другой стороны, как показала Натансон в 1944 г. [41], ряд цианиновых красителей может адсорбироваться на поверхности AgHal-фотоэмульсий в виде агрегированных состояний, называемых теперь H-состояниями. Эти состояния поглощают в более коротковолновой части спектра, чем молекулярное, присутствующее в спиртовых растворах. С легкостью образования таких состояний многими 9-метилтиакарбоцианинами и связана сенсibilизация ими фотоэмульсий к зеленой части спектра.

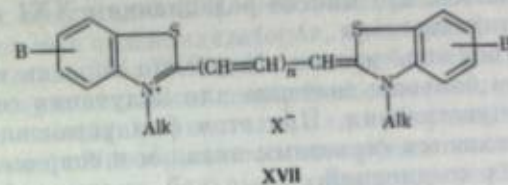
В 1936—1938 гг. был установлен важный фактор в строении красителей, сильно влияющий на их сенсibilизирующее действие.

При исследовании цианинов — производных 3,4-бензохинолина (например, XV) — оказалось, что они практически не чувствительны к галогеносеребряным эмульсиям, в то время как изомерные им производные 5,6-бензохинолина (например, XVI) являются сенсibilизаторами [42].

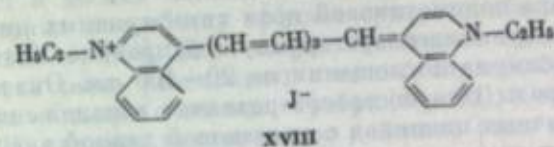


Шенпард с сотр. [43] обратил внимание на то, что первые из этих красителей не могут иметь плоскостного строения. В дальнейшем оказалось, что плоскостность хромофорной системы в красителях является необходимым условием процесса спектральной сенсibilизации. Очевидно, в красителях неплоскостного строения поглощенная при их возбуждении энергия очень легко теряется в результате термической деградации.

Значительные успехи в этот период были достигнуты в синтезе цианиновых красителей с более длинной полиметиновой цепью, что подтвердило их общую формулу (XI), предложенную Кёнигом. Первоначально были получены дикарбо- [23], а затем трикарбоцианины [44]. Наиболее эффективными из этих красителей оказались также производные бензотиазола (XVII, n=2, 3) [45], а синтезированный несколько позднее 1,1'-диэтил-4,4'-хино- трикарбоцианин [ксеноцианин XVIII] позволил проводить фотографирование спектра до 1100 мμ [46].

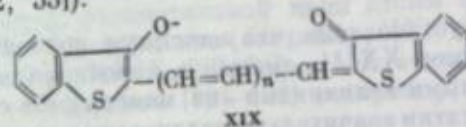


(n = 2 — 5; B = H, алкил-, алкокси-, бензо- и др. группы; X — кислотный остаток).



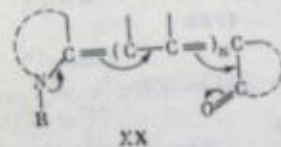
В дальнейшем были синтезированы тетра- и пентакарбоцианины с 9 и 11 метиновыми группами между гетероциклическими остатками. Вначале, на основе работ Кёнига [47], удалось получить подобные красители, содержащие ацилокси группу во внешней цепи [48, 49], а затем и более эффективные, хотя все же неустойчивые красители с незамещенной цепью (например, XVII, n = 4, 5) [50].

Были получены также оксацианиновые красители, содержащие на концах полиметиновой цепи атомы кислорода [51, 52] (например, строения XIX [52, 53]).



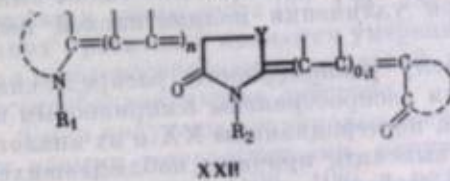
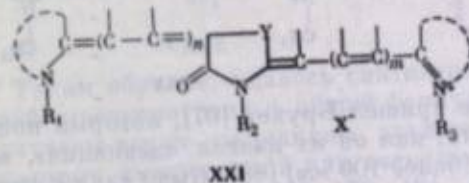
(n = 0, 1, 2).

Наконец, тремя группами исследователей, независимо друг от друга [54—56], была синтезирована новая группа красителей, являющихся винилогами амидов карбоновых кислот, так называемые мероцианины (XX).



(R — алкил; n = 0, 1 — 3).

В 1936—1938 гг. был осуществлен синтез более сложных полиметиновых красителей, содержащих несколько хромофоров — мероцианиноцианинов, часто называемых родацианинами (XXI) [57—59], ди- (XXII) и полимероцианинов [58].



(R₁, R₂, R₃, R₄ — алкил или арил; Y = O, S, Se, NR₄; n = 0, 1 — 3; m = 0, 1, 2).

В связи с разработкой многослойных кинофотоматериалов с цветным проявлением возникло новое требование к спектральным сенсibilизаторам — сохранение их сенсibilизирующего действия в присутствии недиффунди-

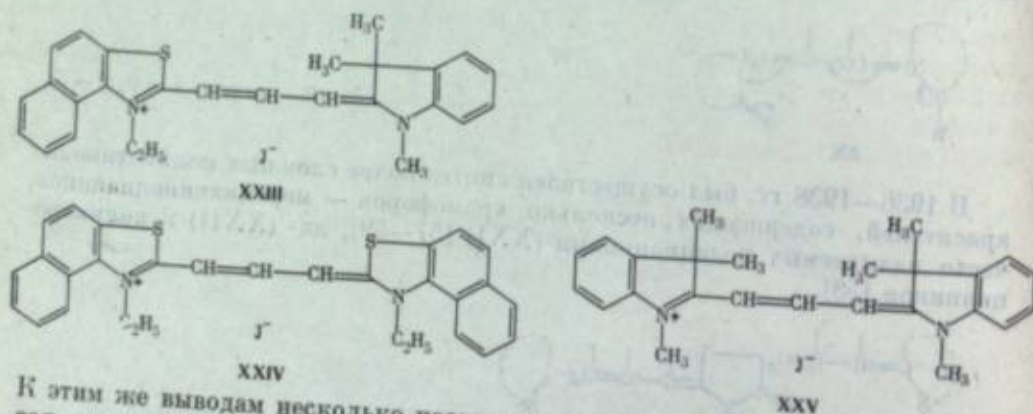
рующих цветных компонент. Оказалось, что многие родацианины XXI обладают достаточной «компонентоустойчивостью».

В этот период были достигнуты большие успехи в изучении окраски полиметиновых красителей, что имело большое значение для получения сенсibilизаторов с заданной зоной очувствления. При этом был установлен ряд важных положений, которые являются серьезным вкладом в современную теорию цветности органических соединений.

Было показано, что удлинение полиметиновой цепи симметричных цианинов [60] и оксанинов [53] на одну виниленовую группу, как правило, вызывает bathochromный сдвиг их максимума поглощения на 90—100 м.м. Оказалось, что в зависимости от природы гетероостатков различие в положении максимума поглощения симметричных цианинов с одинаковой длиной внешней цепи достигает 270 м.м. Было также выяснено, что существенное влияние на окраску симметричных цианинов (сдвиг максимума поглощения до 75 м.м) может оказывать вступление в их гетероостатки электронодонорных и электроноакцепторных группировок, сопряженных с полиметиновым хромофором (см., например, [61—63]).

Первоначально считалось, что максимумы поглощения несимметричных цианинов совпадают со среднеарифметическими из величин максимумов соответствующих симметричных красителей. Это предположение было проверено на многих примерах, хотя иногда наблюдались существенные непонятные отклонения [64].

Еще в 1937 г. Киприановым было установлено, что максимум поглощения несимметричных цианинов, например XXIII, смещен в коротковолновую область по сравнению с вычисленными величинами (из максимумов соединений XXIV и XXV), если гетероостатки значительно различаются между собой по основности [61, 65, 66], что связано с нарушением в их хромофоре равномерности распределения электронной плотности. Указанные сдвиги максимумов поглощения были названы Киприановым «гипсохромными смещениями».



К этим же выводам несколько позднее пришел Брукер [67], который показал, что «гипсохромные смещения», или, как он их назвал, «девиации», могут достигать очень больших величин (более 100 м.м) [68]. Было также выяснено, что девиации увеличиваются при удлинении полиметиновой цепи красителей.

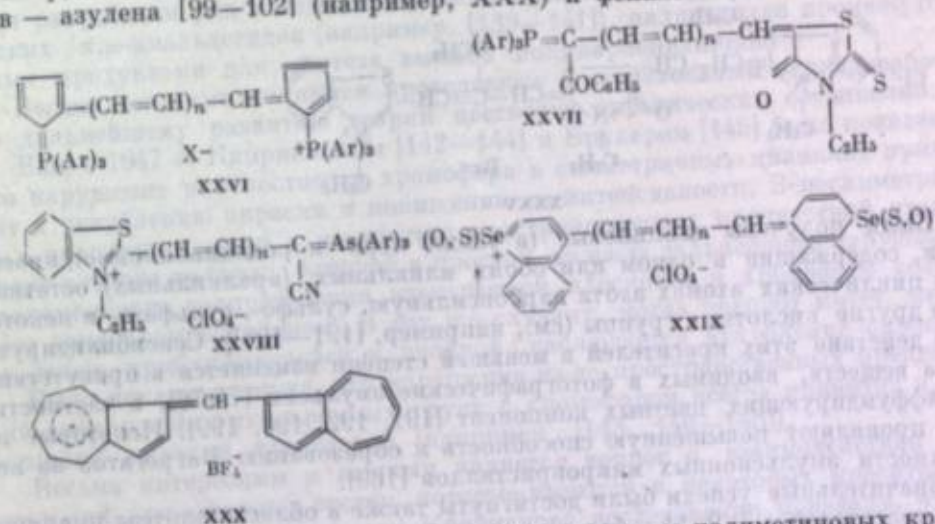
Представления о влиянии на окраску равномерности распределения электронной плотности в хромофоре были распространены Киприановым на внутрииноидные красители, в частности, на мероцианины XX и их аналоги [65, 69—71]. Это позволило не только выяснить причины наблюдавшихся закономерностей и оценить электронное строение красителей, но и объяснить такое важное явление, как сольватохромия, — изменение окраски внутрииноидных соединений в различных растворителях (ср. [72]).

В 1942 г. были сделаны первые, правда, не вполне удачные попытки квантовохимических расчетов положений максимумов поглощения цианино-

вых красителей [73]. Основные физико-химические работы в области спектральных сенсibilизаторов, проведенные в 1928—1945 гг., рассматриваются в статьях [74, 75-76]. Из этих работ в данном обзоре необходимо упомянуть: экспериментальное доказательство совпадения максимумов сенсibilизации и поглощения красителей в адсорбированном состоянии [39, 77], установление частичной необратимости адсорбции сенсibilизаторов на поверхности AgHal [78] и весьма большого «выхода сенсibilизации» по красителю [79—82], а также разработку эффекта суперсенсibilизации [83—85], открытого еще в 1920 г. [86]. Для многих типичных цианинов была обнаружена способность легко реагировать с молекулярным бромом [87], а для некоторых из них — также с ионами серебра [88—92], с чем, как было показано Натансон [92], связано вуализующее действие этих красителей.

Последний, послевоенный период развития химии спектральных сенсibilизаторов характеризуется синтезом некоторых новых типов полиметиновых красителей, интенсивными работами по выяснению зависимости между их строением и свойствами с учетом факторов, определяющих процесс сенсibilизации, и изысканию на этой основе соединений с оптимальными характеристиками. Параллельно проводилось глубокое изучение окраски и ряда физических и физико-химических свойств красителей, влияния на них различных эмульсионных факторов (см. работу [75-76]).

Были получены основные и внутрииноидные красители, содержащие на концах полиметиновой цепи атомы фосфора (например, XXVI и XXVII, [93—95]), мышьяка (например, XXVIII, [96]), кислорода, серы и селена (например, XXIX, [97, 98]) или остатки некоторых ароматических углеводородов — азулена [99—102] (например, XXX) и феналена [103].

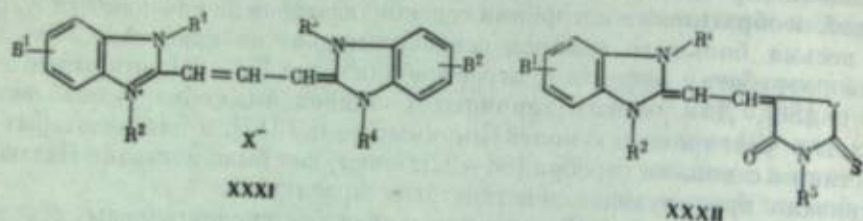


Таким образом, удалось синтезировать все типы полиметиновых красителей, предусмотренные общей формулой Кёнига (XII) [30]. Были получены и изучены также азацианины, азамероцианины и азастирильные красители, в которых вместо одной или нескольких метиновых групп в хромофоре содержатся атомы азота [67, 138, 184—190]. Однако лишь некоторые из этих новых красителей являются умеренными спектральными сенсibilизаторами для галогеносеребряных эмульсий, а большинство оказывает на последние десенсibilизирующее действие.

Были получены цианиновые, меро- и родацианиновые красители с многими новыми гетероостатками, например, бензотиазепина и диазепина [104, 105], индолицина [106—108] и ряда его изоэлектронных аналогов [109—111], тиено-, тифтено- и фуротиазолов [112—115] и -пиридинов [114, 116, 117] и др. Подробные сведения о фотографических свойствах красителей, содержащих эти циклы, пока отсутствуют.

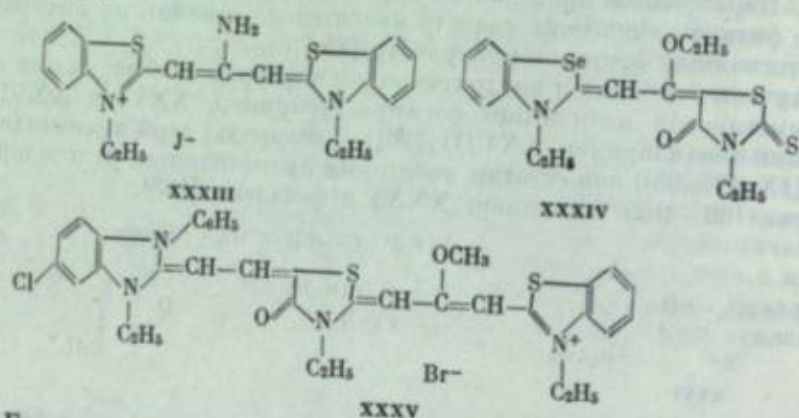
С другой стороны, в 1956—1970 гг. были подробно изучены карбо- и мероцианины — производные бензимидазола (XXXI и XXXII) (см., например,

[118—126]), которые, как оказалось (см., например, [119—122]), сильно сенсбилизируют фотографические эмульсии к зеленой и желтой частям спектра. Простейший имидакарбониин (XXXI, $B = H$) был описан еще в 1933 г. [127], но в тот период эта группа красителей не привлекла серьезного внимания [126].



(B^1, B^2 — электроноакцепторные группы).

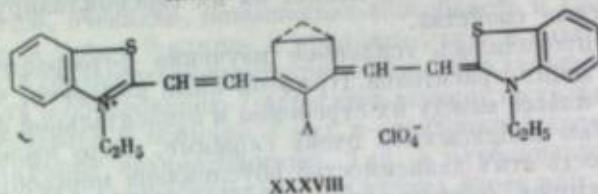
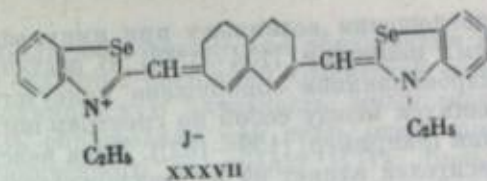
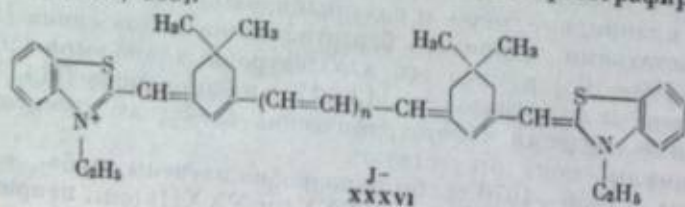
В тот же период был разработан ряд методов получения карбо- и полкарбонианов, полиметиномо- и родацианинов, содержащих полярные группировки в полиметиновой цепи, например, строения XXXIII—XXXV [128—132].



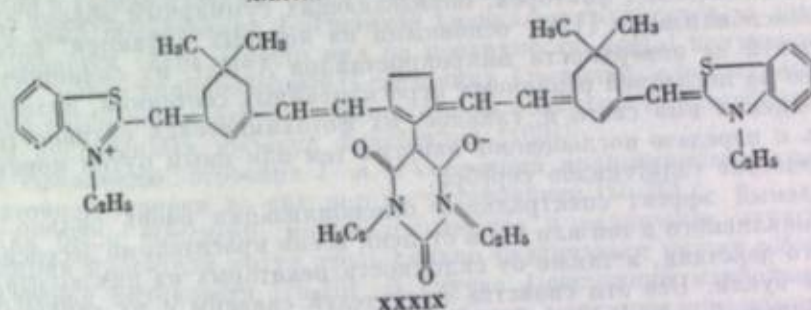
Были получены цианиновые (а также меро- и родацианиновые) красители, содержащие в одном или обоих алкильных (аралкильных) остатках при циклических атомах азота карбоксильную, сульфо-, сульфато- и некоторые другие кислотные группы (см., например, [191—198]). Сенсбилизирующее действие этих красителей в меньшей степени изменяется в присутствии ряда веществ, вводимых в фотографические эмульсии [75-76], в частности, недиффундирующих цветных компонент [191, 192, 198, 199]. Некоторые из них проявляют повышенную способность к образованию J-агрегатов на поверхности эмульсионных микрокристаллов [169].

Значительные успехи были достигнуты также в области синтеза цианиновых красителей с 7, 9, 11 и большим числом метиновых групп во внешней цепи. Были синтезированы разнообразные поликарбонианы с различными углеводородными циклами, включенными в полиметиновую цепь (например, XXXVI—XXXVIII) [133—138], или содержащие в последней остаток кетометиленового соединения (XXXIX) [135].

Некоторые из этих красителей по сравнению с незамещенными в цепи позволяют получать более высокочувствительные и устойчивые фотослои, с помощью которых оказалось возможным фотографирование спектра до 1300 м.м [135, 138].



($A = H, Cl, N<, OAlk$)



Был разработан ряд методов получения производных полиеновых алифатических α, ω -дальдегидов (например, [139—141]), являющихся промежуточными продуктами для синтеза высших поликарбонианов.

Весьма важными являются проведенные в послевоенный период работы по дальнейшему развитию теории цветности органических соединений.

Еще в 1947 г. Киприановым [142—144] и Брукером [145] было показано, что нарушение плоскости хромофора в симметричных цианинах приводит к углублению окраски и понижению ее интенсивности. В несимметричных красителях, если в результате пространственных препятствий происходит поворот по связи, близкой к простой, то из-за дальнейшего нарушения равномерности распределения электронной плоскости в хромофоре возникает гипсохромный эффект. В тех же случаях, когда поворот имеет место по связи, приближающейся к двойной, наблюдается углубление окраски.

Было показано также, что нарушение из-за пространственных препятствий сопряжения ауксохромных групп с хромофором всегда приводит к повышению окраски красителей (например, [143, 146—148]).

Весьма интересным и важным является вопрос о взаимодействии нескольких хромофорных систем, которые имеются в некоторых красителях. Проведенные под руководством Киприанова исследования показали, что в определенных случаях происходит взаимодействие этих систем. В результате последнего полосы поглощения, соответствующие каждому хромофору, как бы раздвигаются соответственно в длинно- и коротковолновую части спектра, причем наблюдаемые эффекты определяются углом между направлениями хромофоров (см., например, [149—151]).

Изманильским с сотр. было выяснено, что окраска может существенно изменяться в результате взаимодействия и формально несопряженных хромофоров, а также межмолекулярного л-электронного взаимодействия в растворах некоторых веществ (см., например, [152, 153]).

Значительные успехи были достигнуты в квантовохимических расчетах положений максимумов поглощения полиметиновых красителей на основе модели электронного газа (см., например, [200—206]) и методом молекулярных орбиталей (например, [207—213]).

В последнее время было также выяснено, что полиметиновые красители могут существовать в виде нескольких, очевидно стереоизомерных форм.

Фотоизомеры с новыми полосами поглощения возникают при импульсном возбуждении многих полиметинов (см., например, [154—158]). В растворах ряда 9-замещенных тиа- и селенакарбоцианинов обнаружено присутствие двух или даже трех форм, различающихся между собой по спектрам поглощения и способности к люминесценции (например, [159—162]). Пока неясно, в какой степени стереоизомерия красителей влияет на их сенсibilизирующие и другие фотографические свойства.

В послевоенный период проводилось усиленное изучение фотографических свойств сенсibilизирующих красителей. При этом было выяснено, что даже для красителей одного класса между их строением и относительной фотографической эффективностью наблюдаются очень сложные, часто неожиданные зависимости. Сложность этих зависимостей обусловлена многообразием физико-химических факторов, определяющих суммарный эффект спектральной сенсibilизации [119], основными из которых являются: адсорбция красителей на поверхности микрокристаллов AgHal, их склонность к образованию на последней различных агрегированных состояний, интенсивность поглощения ими света и, главное, их фотохимическая активность — способность к передаче поглощенной энергии тем или иным путем кристаллической решетке галогенидов серебра.

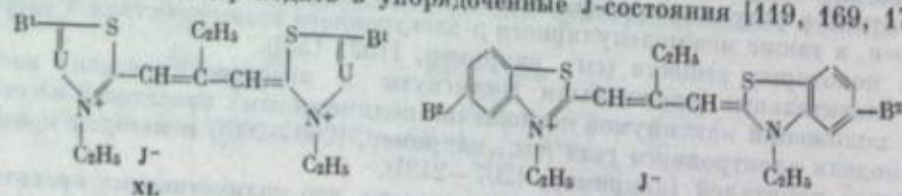
Наблюдаемый эффект спектральной сенсibilизации очень сильно зависит от проявляемого в той или иной степени всеми красителями десенсibilизирующего действия, а также от склонности некоторых из них вызывать образование вуали. Все эти свойства красителей связаны с их строением, но могут в большой степени изменяться в зависимости от состава и состояния поверхности микрокристаллов фотографической эмульсии, присутствия в последней различных веществ, например, стабилизаторов, смачивателей, цветных компонент и др. В связи с этим изучению различных свойств спектральных сенсibilизаторов было посвящено большое число работ, результаты влияния этих физико-химических факторов было проведено исследование многих групп полиметиновых красителей.

Процесс адсорбции последних на AgHal очень сложен, его характер определяется составом и состоянием твердой фазы и строением красителей, а также в большой степени зависит от их способности к агрегированию на поверхности эмульсионных микрокристаллов (см., например, [163—168]).

Было выяснено, что эта способность связана с наличием в красителях сопряженной полиметиновой цепи, но на нее оказывает очень большое влияние природа гетероостатков, заместители, присутствующие в последних и во внешней цепи, а также их положение.

д-Электроны гетероостатков и свободные электронные пары заместителей участвуют, очевидно, в межмолекулярном взаимодействии, приводящем к образованию на поверхности AgHal тех или других упорядоченных агрегатов молекул красителей. Так, тиазолинокарбоцианины практически не образуют в этих условиях полимолекулярных состояний; эта способность проявляется у производных тиазола и резко увеличивается у красителей с остатками бензотиазола и особенно нафто- и бензотиазолов [119, 169].

Вступление фенильных групп в 5,5'-положения тиазола- и тиодиазола (1,3,4)карбоцианинов (XII) или атомов хлора и метоксигрупп в те же положения молекул 9-этилтиакарбоцианинов (XIII) резко увеличивает склонность красителей переходить в упорядоченные J-состояния [119, 169, 170].



(U = CH, N; B¹ = H, C₆H₅; B² = H, Cl, CH₃O).

Большое значение для образования поглощающих в более длинноволновой области J-состояний красителей, которые часто проявляют повышенную фотохимическую активность, имеет «компактность» их молекул — возможность образования ими лишь одной пространственной конфигурации (или ограниченного их числа) [171]. Большой компактностью молекул объясняется, очевидно, повышенная способность к J-агрегации имидакарбоцианинов, а также 9-алкил- и арилокса-, тиа- и селенакарбоцианинов по сравнению с соответствующими красителями без заместителей в цепи. Однако склонность к образованию J-агрегатов зависит не только от компактности молекул красителей и наличия в них д-электронной системы, способной к межмолекулярному взаимодействию. Так, в карбоцианинах при утяжелении заместителей в гетероостатках, при атомах азота или в мезо-положении полиметиновой цепи образование J-агрегатов сначала затрудняется, а затем совсем прекращается [119]. Вместо них на поверхности AgHal получают, по-видимому, менее упорядоченные H-состояния. Очевидно, для J-агрегации необходимо обеспечение легкого сближения на поверхности адсорбента единообразно построенных молекул красителей [169].

К сожалению, строение J- и H-состояний полиметиновых красителей в достаточной степени до сих пор не установлено [75-76].

Как было выяснено, мономолекулярное и различные агрегированные состояния красителя могут очень сильно различаться между собой по фотохимической активности [75-76]. В случае J-состояний наибольшая активность наблюдается, как правило, у агрегатов, максимум поглощения которых сильно смещен в длинноволновую часть спектра относительно молекулярной полосы (более 50 нм). Наоборот, чем сильнее смещен максимум поглощения H-состояний в коротковолновую область, тем обычно ниже их фотохимическая активность [169, 172, 173]. H-состояния некоторых карбоцианинов практически не проявляют сенсibilизирующего действия (см., например, [119, 174]). Причины этих различий в активности пока не выяснены.

В ряде случаев оказывается также затруднительным достать точное предвидение соотношений различных полимолекулярных состояний в адсорбционном слое красителей и положений их максимумов поглощения при переходе к новым, относительно близким по составу и методам получения фотоэмульсиям.

Вопрос о причинах весьма различной фотохимической активности мономолекулярных состояний красителей в процессе спектральной сенсibilизации галогенидов серебра не может считаться достаточно выясненным. Сенсibilизирующее действие красителей, очевидно, сильно зависит от их электронодонорных и электроноакцепторных характеристик, и, следовательно, от их способности к реакциям окисления и восстановления.

От способности к захвату из полосы проводимости AgHal электрона или положительной дырки зависит в первую очередь десенсibilизирующее действие, проявляемое, как уже указывалось, практически всеми спектральными сенсibilизаторами. В связи с этим в послевоенные годы был проведен ряд работ по определению восстановительных и окислительных потенциалов ряда работ по определению восстановительных и окислительных потенциалов полиметиновых и ряда других красителей в растворах [175—180]. Первоначально было выяснено, что цианины значительно труднее восстанавливаются, чем красители других классов, например, азиновые или антрахиноновые, которые обычно сильно десенсibilизируют фотографические эмульсии [175]. В дальнейшем оказалось, что способность к восстановлению и окислению увеличивается при удлинении полиметиновой цепи цианинов, так же как и их десенсibilизирующее и вуалирующее действие. Однако четкой зависимости между сенсibilизирующим действием достаточно эффективных красителей и величинами их окислительно-восстановительных потенциалов не отмечалось. В качестве характеристики красителей предложена разность этих потенциалов [177—179]. Указывается, что если эта разность меньше (см., например, [178]) или восстановительный потенциал больше определенной величины, то в обычных условиях красители не проявляют сенсibil-

билизирующего действия. Однако эти величины недостаточно характеризуют относительную эффективность практически применимых сенсibilизаторов. Следует отметить, что величины окислительно-восстановительных потенциалов красителей в растворах и в адсорбированном состоянии на AgHal могут существенно различаться. Поэтому измеряемые в растворах потенциалы не соответствуют условиям процесса сенсibilизации.

Выяснено, что некоторое влияние на сенсibilизирующее действие оказывает степень основности красителей, с которой связана их электронодонорная способность в основном состоянии [119]. Действительно, очень слабоосновные индокарбодиазаны малоэффективны, а более основные, например с остатками бензотиазола и тиодиазола-1,3,4, проявляют значительное сенсibilизирующее действие. Вступление в гетероостатки карбодиазинов электронодонорных заместителей повышает сенсibilизирующие свойства слабоосновных красителей и отрицательно влияет в случае высокоосновных (с появлением вуали). Наоборот, наличие электроноакцепторных заместителей (не склонных к восстановлению) существенно увеличивает эффективность сильноосновных имидокарбодиазинов и почти полностью подавляет сенсibilизирующее действие индопроизводных. Однако общей, достаточно четкой зависимости между степенью основности красителей даже одного класса и их сенсibilизирующим действием не наблюдается.

Последнее, как уже отмечалось, определяется целым рядом физико-химических факторов, из которых склонность к отдаче электрона в основном состоянии вряд ли может быть решающим. Существенно более ценные данные могут, очевидно, дать фотоэлектрические свойства сенсibilизирующих красителей, характеризующие их молекулы в возбужденном состоянии. Исследования этих свойств, начатые для типичных сенсibilизаторов еще в 1920 г. [181], успешно проводились в послевоенный период под руководством академика Теренина [182] и продолжают в настоящее время [74]. К сожалению, полученные характеристики красителей не удается пока коррелировать с их свойствами в реальных галогеносеребряных эмульсиях, что, вероятно, связано со значительным отличием последних от изученных систем. Начато изучение положений электронных уровней в молекулах сенсibilизирующих красителей, потенциалов их ионизации [74]. Эти работы в основном проводились также на модельных системах.

Таким образом, в настоящее время получено громадное количество спектральных сенсibilизаторов для самых различных частей спектра, свойства которых несравненно совершеннее первых сенсibilизаторов Фогеля. Разработанные методы синтеза позволяют получать эти красители достаточно легко в чистом виде.

Установлены многочисленные зависимости между строением красителей и их свойствами, причем некоторые из них достаточно объяснимы и носят общий характер.

Выяснен ряд важных физико-химических факторов, определяющих процесс спектральной сенсibilизации галогеносеребряных эмульсий. Однако свойства известных сенсibilизаторов и условия их применения не могут считаться оптимальными. Все известные сенсibilизаторы оказывают все же значительное десенсibilизирующее действие, которое снижает выделяемый ими эффект сенсibilизации, а с некоторыми из них получают недостаточно сохраняющиеся светочувствительные слои. Использование потенциальных свойств красителей в обычных условиях происходит, очевидно, недостаточно и может быть улучшено (ср. [183]).

Возможность дальнейшего совершенствования свойств сенсibilизаторов и оптимизации условий их применения объясняет весьма большой объем научных исследований, которые и в настоящее время проводятся в области спектральной сенсibilизации галогеносеребряных светочувствительных слоев.

1. H. W. Vogel. Ber., 6, 1302 (1873).
2. L. M. Carey. Brit. J. Phot., 21, 109, 121 (1874); 22, 245 (1875); 23, 28 (1876).
3. J. Spiller. Ibid., 21, 255 (1874).
4. D. van Monckhofen. Ibid., p. 292.
5. E. Becquerel. C. r., 79, 185 (1874).
6. J. Waterhouse. Brit. J. Phot., 22, 450, 594 (1875); 23, 233, 304 (1876).
7. J. Waterhouse. Phot. Mitteil., 13, 16 (1876).
8. H. W. Vogel. Ibid., 21, 47 (1884).
9. Taiffer (Attout & Clayton). Франц. пат. 152645 (1883).
10. H. W. Vogel. Ber., 8, 1635 (1875).
11. C. G. Williams. Jahresber., 1856, 532; J. prakt. Chem., [1], 69, 355 (1856); Англ. пат. 1090 (1859).
12. H. W. Vogel. Phot. Mitteil., 21, 106 (1884).
13. J. M. Eder, E. Valenta. Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Vienna, Verl. Graph. Lehr- und Versuchsanstalt, 1904.
14. J. M. Eder. Ausführliche Handbuch der Photographie, B. 3, Abt. 3. Sensibilisierung und Desensibilisierung. Halle, Verl. W. Knapp, 1932.
15. E. König. Die Arbeiten mit Farbpfindlichen Platten, 2. Ausg. Halle, Verl. W. Knapp, 1921; J. M. Eder. Rezepten, Tabellen und Arbeitsvorschriften. Halle, Verl. W. Knapp, 1927.
16. W. de Abney. Phot. J. (N. F.), 5, 95 (1881); Phil. Trans. Roy. Soc., 171, 653 (1880).
17. A. Miethe, A. Traube. Герм. пат. 142, 926 (1902).
18. Meister Lucius u. Brünning A. G. Герм. пат. 167159, 167770 (1904) (Frdl., 8, 531, 533); A. Bayer A. G. Герм. пат. 170048, 170049 (1905) (Frdl., 8, 537, 539).
19. Meister Lucius u. Brünning A. G. Герм. пат. 172118, 175034, 178688 (1905) (Frdl., 8, 534, 535, 536), 189942, 200207 (1908) (Frdl., 9, 280, 281).
20. E. Q. Adams, H. L. Haller. J. Am. Chem. Soc., 42, 2661 (1920).
21. H. T. Clarke (E. Kodak Co). Пат. США 1804674 (1931); M. L. Dundon, A. L. Schoen, R. M. Briggs. J. Opt. Soc. Am., 12, 397 (1926).
22. W. H. Mills, W. J. Pope. Phot. J., 60, 183, 253 (1920); W. H. Mills, R. S. Wishart. J. Chem. Soc., 117, 579 (1920); W. H. Mills, F. M. Hamer. Ibid., p. 1550.
23. W. König. Герм. пат. 410487 (1922); Ber., 55, 3293 (1922).
24. F. M. Hamer. J. Chem. Soc., 1927, 2796; 1928, 206.
25. W. König. Ber., 57, 685 (1924); W. König, W. Meier. J. prakt. Chem., [2], 109, 324 (1925).
26. E. Rosenhauer, F. Barlet. Ber., 62, 2724 (1929).
27. A. W. Hofmann. Ibid., 20, 2262 (1887).
28. O. Bloch, F. M. Hamer. Phot. J., 1928, 21.
29. В. А. Намаевский. ЖРХО, 47, 63, 1630 (1915); 48, 11, 19 (1916); 50, 167 (1918).
30. W. König. J. prakt. Chem., [2], 112, 1 (1926).
31. F. M. Hamer. Cyanine Dyes and Related Compounds. New York, Intersci. Publ. Inc., 1964.
32. F. M. Hamer. J. Chem. Soc., 1928, 3160.
33. А. Г. Пукирев. Ж. хим.-фарм. пром., 1933, 58.
34. М. Н. Щукина. Сб. «Кинофотопром», вып. 2. М., Гизлегпром, 1933, стр. 111; М. Н. Щукина, Н. А. Преображенский, Л. М. Полякова, А. Ф. Волпе, М. И. Кабачник. Труды НИКФИ, 2, 166 (1934).
35. К. В. Чибисов. Фотограф, 1, № 11—12, 14 (1926); К. В. Чибисов, А. А. Михайлова. Там же, 4, 328 (1929); К. В. Чибисов, В. С. Чельцов. Труды НИКФИ, 1, 17, 128 (1932); 2, 121 (1934); Сб. «Кинофотопром», вып. 2. М., Гизлегпром, 1933, стр. 127; К. В. Чибисов. Там же, вып. 3, 1933, стр. 90; К. В. Чибисов, Н. В. Макаров. Фотокинохим. пром., 2, № 2, 3 (1934).
36. А. И. Киприанов, З. П. Сытник, Е. Д. Сым. Там же, 3, № 1—2, 48 (1935).
37. М. М. Соболев, М. В. Бондарева, Е. Ф. Еамеева. Там же, 3, № 1—2, 43 (1935); ЖПХ, 9, 335 (1936).
38. G. Schwarz. Sci. ind. Phot., 10, 233 (1939).
39. S. V. Natanson. Nature, 140, 197 (1937); ЖФХ, 11, 157 (1938).
40. J. Leermakers. J. Chem. Phys., 5, 889 (1937); J. Leermakers, B. Carroll, C. Staud. Ibid., p. 878.
41. С. В. Намансон. Труды НИКФИ, 7, 34 (1944); Acta Physicochim. URSS, 21, 451 (1946).
42. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes. J. Am. Chem. Soc., 58, 659 (1936).
43. S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. D. Walker. J. Chem. Phys., 9, 96 (1941).
44. N. I. Fisher, F. M. Hamer. J. Chem. Soc., 1933, 189.
45. W. Dieterle, H. Duerr, W. Zeh. Veröff. wiss. Zentrallab. phot. Abt. Agfa, 3, 125 (1933).
46. L. G. S. Brooker, F. M. Hamer, C. E. Mees. J. Opt. Soc. Am., 23, 216 (1933).
47. W. König. Ber., 67, 1274 (1934).
48. W. Dieterle, W. Zeh. Z. wiss. Phot., 34, 245 (1935); I. G. Farbenindustrie A. G. Англ. пат. 441624 (1933).
49. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes. J. Frankl. Inst., 219, 255 (1935).
50. W. Dieterle, O. Riestler. Z. wiss. Phot., 36, 88, 141 (1937).
51. B. Gaspar. Пат. США 2274782 (1938).
52. I. G. Farbenindustrie. A. G. Герм. пат. 582575 (1931).
53. Н. Н. Свешников, И. И. Левкоес. ЖОХ, 10, 274 (1940).
54. J. D. Kendall. Англ. пат. 426718, 428222, 428359, 432628 (1933).

55. L. G. S. Brooker (E. Kodak Co). Пат. США 2078233 (1934), 2153169 (1936).
56. T. Ogata. Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 13, 556 (1934).
57. I. G. Farbenindustrie. A. G. Герм. пат. 890249 (1937), 921668 (1938).
58. Ilford Ltd. Англ. пат. 487051 (1936), 489335 (1937).
59. L. G. S. Brooker (E. Kodak Co.). Пат. США 2454629 (1949).
60. N. I. Fisher, F. M. Hamer. Proc. Roy. Soc., 154A, 703 (1936).
61. А. И. Киприанов. Докт. дисс. ХГУ, 1940.
62. И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников, И. Н. Горбачева, А. Ф. Волпе. Труды НИКФИ, 7, 25 (1944).
63. А. И. Киприанов, И. К. Ушенко, Е. Д. Сич. ЖОХ, 15, 200 (1945); А. И. Киприанов, И. К. Ушенко. Там же, стр. 207.
64. V. Beilenson, N. I. Fisher, F. M. Hamer. Proc. Roy. Soc., 163A, 138 (1937).
65. А. И. Киприанов. Тезисы докладов II совещания по научной фотографии. М., Изд-во АН СССР, 1937, стр. 42.
66. А. И. Киприанов, Г. Т. Плягин. Уч. зап. ХГУ, 10, 104 (1937); Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, № 3-4, 60 (1939).
67. L. G. S. Brooker. Rev. Modern Phys., 14, 275 (1942).
68. L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, E. van Larc, G. van Zandt, F. L. White, W. W. Williams. J. Am. Chem. Soc., 67, 1875 (1945).
69. А. И. Киприанов, В. Е. Петрунькин. ДАН УССР, ОФХМН; № 4, 27 (1939).
70. А. И. Киприанов, В. Е. Петрунькин. ЖОХ, 10, 600, 613 (1940).
71. А. И. Киприанов, И. К. Маньковская. ВХО им. Д. И. Менделеева, № 5, 22 (1941).
72. L. G. S. Brooker. Frontiers in Chemistry, v. 3. New York, Intersci. Publ. Inc., 1945, p. 63.
73. K. F. Herzfeld, A. L. Sklar. Rev. Modern Phys., 14, 294 (1942); K. F. Herzfeld. J. Chem. Phys., 10, 508 (1942); A. L. Sklar. Ibid., p. 521.
74. И. А. Акимов. Настоящий сборник, стр. 43.
- 75-76. С. В. Натансон, Э. Б. Лифшиц. Настоящий сборник, стр. 23.
77. J. A. Leermakers, V. H. Carroll, C. J. Staud. J. Chem. Phys., 5, 878 (1937).
78. E. Heisenberg. Veröff. wiss. Zentrallab. phot. Abt. Agfa, 3, 115 (1933).
79. W. Leszynski. Z. wiss. Phot., 24, 261 (1927).
80. H. Tollert. Z. phys. Chem., A140, 355 (1929).
81. X. C. Badisarym. Acta Physicochim. URSS, 9, 205 (1938).
82. Я. И. Вокиник, Э. А. Ильина. Там же, 3, 383 (1935); ЖФХ, 7, 287 (1936); 11, 197 (1938).
83. С. Е. К. Мезз (E. Kodak Co). Пат. США 2075046, 2075047 (1937), 2159037 (1939).
84. B. H. Carroll (E. Kodak Co). Пат. США 2132866 (1938), 2177635 (1939).
85. M. Schouwenaars. Bull. Class. Sci. Acad. Roy. Belge, 29, 126 (1943).
86. O. F. Bloch, F. F. Renwick. Phot. J., 60, 145 (1920).
87. S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. D. Wolker. J. Chem. Phys., 7, 426 (1939).
88. E. Calzavara. Sci. ind. Phot., 3, 41 (1932).
89. G. Semerano. Gazz. chim. ital., 66, 154 (1936).
90. R. Mecke, G. Semerano. Z. wiss. Phot., 36, 25 (1937).
91. Ю. Н. Гороховский, А. А. Крылов, В. И. Федотова. ЖФХ, 14, 180 (1940).
92. С. В. Натансон. Тезисы докладов III Совещания по научной фотографии. Л., Изд-во АН СССР, 1941, стр. 23; Труды НИКФИ, 7, 41 (1944); Acta Physicochim. URSS, 21, 430 (1946).
93. A. van Dormael. Chimia, 15, 67 (1961); A. van Dormael, J. M. Nys, H. Depoorter. J. Phot. Sci., 9, 70 (1961).
94. В. А. Кухтин, А. В. Каамаев, Т. Н. Вискобова. ДАН СССР, 140, 601 (1961); А. В. Каамаев, Э. Б. Сумская, К. М. Кириллова, Е. П. Щелкина. ЖОХ, 41, 2434 (1971).
95. H. Depoorter, J. M. Nys, A. van Dormael. Bull. Soc. Chim. Belge, 73, 939 (1964).
96. H. Depoorter, M. Lieber, G. van Mirlo. Ibid., 77, 521 (1968).
97. R. Wizinger, P. Ulrich. Helv. chim. acta, 39, 217 (1956).
98. А. И. Толмачев, М. А. Кудинова. ХГС, 1971, 924, 1177.
99. C. Jutz. Chem. Ber., 91, 850 (1958); Angew. Chem., 70, 270 (1958).
100. K. Hafner. Ibid., p. 413.
101. F. N. Stepanov. Ibid., 71, 125 (1959).
102. E. J. Porpe, W. Treibs. Naturwiss., 45, 517 (1958); Veröff. wiss. Photolabor. Agfa, 9, 88 (1961).
103. J. K. Elwood. J. Org. Chem., 38, 2425, 2430 (1973).
104. Л. К. Мушкало. Укр. хим. ж., 19, 193 (1953); Уч. зап. Киевского гос. ун-та, Хим. сб., 7, 143 (1956); 8, 133 (1957); L. K. Muschkalo. Wiss. Z. Karl Marx Univ. (Leipzig), math. naturwiss. N., 14, 541 (1965).
105. Л. К. Мушкало. Автореф. докт. дисс. Киевский гос. ун-т, 1956.
106. E. Kodak Co. Пат. США 2405106, 2409612 (1946), 2511222 (1950), 2571775 (1951).
107. Ф. Н. Степанов, Н. А. Алданова, Л. И. Лукашина. Тезисы докладов V Украинской республиканской конференции по органической химии. Киев, Изд-во АН УССР, 1957, стр. 44.
108. Ф. Н. Степанов, Л. И. Лукашина. ЖОХ, 29, 2792 (1959); 30, 2850 (1960); 33, 2364 (1963).
109. Ф. С. Бабичев, В. Н. Бубновская. Тезисы докладов VIII Украинской республиканской конференции по органической химии (Львов). Киев, Изд-во АН УССР, 1963, стр. 72; Укр. хим. ж., 30, 848 (1964).
110. Ф. С. Бабичев, В. К. Киберев. ЖОХ, 33, 3646 (1963); Укр. хим. ж., 30, 488 (1964).
111. Ф. С. Бабичев. Автореф. докт. дисс. Киевский гос. ун-т, 1965.
112. В. Г. Жиряков, И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников, К. И. Покровская. Авт. свид. СССР 113291 (1957). Бюлл. изобр., № 5 (1958); В. Г. Жиряков, П. И. Абраменко, Г. Ф. Курелина. Авт. свид. СССР 168991 (1962), 177279 (1964). Бюлл. изобр., № 5, 24 (1965).
113. В. Г. Жиряков. ЖОХ, 34, 2034 (1964); В. Г. Жиряков, П. И. Абраменко. ХГС, 1969, 491; Труды Госнихимфотопроекта, 7, 47 (1972); 13, 16 (1973).
114. В. Г. Жиряков. Автореф. докт. дисс. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1966.
115. Э. И. Мирошниченко, М. А. Альперович. ЖОХ, 34, 241, 247 (1964); ЖОРХ, 1, 289 (1965).
116. В. Г. Жиряков, П. И. Абраменко. ЖОХ, 35, 150 (1965); ХГС, 1967, 621, 830; 1969, 491; Труды Госнихимфотопроекта, 1, 18, 26 (1968).
117. В. Г. Жиряков, П. И. Абраменко, Г. Ф. Курелина. Авт. свид. СССР 159726 (1962), 159909 (1963), 179189 (1964). Бюлл. изобр. № 1, № 2 (1964), № 4 (1966).
118. Soc. An. Gevaert. Белг. пат. 510948 (1952), 595979 (1961); A. van Dormael. Rev. quest. sci., 19, 191 (1958).
119. И. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, Н. Н. Свешников, Э. П. Ситник. Труды НИКФИ, 10 (20), 55 (1957); Ergbn. intern. Konfer. wiss. Photogr. (Köln, 1956). Darmstadt, Verl. O. Helwich, 1958, S. 109.
120. Э. Б. Лифшиц, И. И. Левкоев, Л. М. Яцупольский, Н. С. Барынь. ЖНиПФК, 11, 175 (1966).
121. И. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц, Л. М. Яцупольский, А. В. Борин. Авт. свид. СССР 118091 (1958). Бюлл. изобр., № 4 (1959).
122. М. А. Альперович, В. М. Зубаровский, М. К. Гречко, Р. В. Тимофеева, Р. Н. Москалева, М. П. Бачурин. Авт. свид. СССР 148719 (1961). Бюлл. изобр., № 13 (1962).
123. Kodak-Pathé. Франц. пат. 1107475 (1956); E. Kodak Co. Пат. США 2739149 (1956), 2778823 (1957), 2912329 (1959).
124. G. Vach. Пат. ГДР 19683 (1960); VEB Filmfabr. Agfa Wolfen. Пат. ФРГ 1121925 (1962).
125. O. Neunhoeffer, A. Keller. Angew. Chem., 69, 731 (1957); Chem. Ber., 91, 122 (1958); A. Keller. Dissert. Berlin (1959).
126. J. Ciernik. Chem. listy, 55, 44 (1961).
127. T. Ogata. Proc. Imp. Acad. Tokyo, 9, 602 (1933).
128. Gevaert Photo-Prod. N. V. Англ. пат. 632638, 623990 (1949).
129. Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, Б. С. Портная, Э. Б. Лифшиц. ДАН СССР, 84, 733 (1952).
130. J. D. Kendal, D. J. Fry (Ilford Ltd.). Англ. пат. 684622 (1952).
131. Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, А. Ф. Волпе, Б. С. Портная. ДАН СССР, 88, 281 (1953).
132. Э. П. Ситник, Л. Д. Жилина, Э. Б. Лифшиц. ДАН СССР, 114, 343 (1957).
133. D. W. Heseltine. Пат. США 2756227, 2734900 (1952).
134. L. G. S. Brooker, P. Vittum. J. Phot. Sci., 5, 79 (1957).
135. L. G. S. Brooker. Resent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields. New York, Acad. Press, 1962, p. 573.
136. А. И. Толмачев, Ю. Л. Сломинский. Авт. свид. СССР 200425 (1966), 374357 (1971). Бюлл. изобр., № 16 (1967), № 15 (1973); А. И. Толмачев, Ю. Л. Сломинский, А. И. Киприанов. ДАН СССР, 177, 869 (1967).
137. Ю. Л. Сломинский, А. И. Толмачев. Авт. свид. СССР 341823 (1970). Бюлл. изобр., № 19 (1972).
138. К. Миз, Т. Джеймс. Теория фотографического процесса. Л., «Химия», 1973.
139. S. S. Malhotra, M. C. Whiting. J. Chem. Soc., 1960, 3812.
140. С. М. Макин, В. М. Лихошерстов. ЖОРХ, 1, 832 (1965); С. М. Макин, О. А. Шапругина, М. И. Бережная, В. М. Лихошерстов. Там же, 2, 1349 (1966).
141. С. М. Макин, Н. В. Монич, С. А. Хейфец, В. М. Лихошерстов. Там же, 6, 107 (1970); Авт. свид. СССР 175966 (1964). Бюлл. изобр., № 2 (1965); S. M. Makin, N. V. Monich, O. A. Shaprugina, M. I. Berezhnaja, S. A. Kheifets. Tetrahedron, 25, 4939 (1969).
142. А. И. Киприанов. Юбилейный сборник АН УССР. Киев, Изд-во АН УССР, 1947, стр. 27; А. И. Киприанов, И. К. Ушенко. ЖОХ, 17, 2201 (1947).
143. А. И. Киприанов, И. К. Ушенко. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 492.
144. А. И. Киприанов. Acta Univ. Debreceniensis de Ludovico Kossuth, ser. Phys. et chim., 1966, 95.
145. L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, S. G. Dent, G. van Zandt. Chem. Rev., 41, 325 (1947).
146. И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников, Н. С. Барынь. ДАН СССР, 85, 805 (1952); ЖОХ, 30, 291 (1960).
147. А. И. Киприанов, И. Н. Жмурова. ДАН СССР, 85, 789 (1952).
148. А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко. Успехи химии, 35, 823 (1966).
149. А. И. Киприанов, И. Л. Мушкало. ЖОРХ, 1, 744, 750 (1965).
150. А. I. Kiprianov. Ber. 36 intern. Kongresses indust. Chem. Brüssel, 1967; Ind. Chim. Belge, 32, Special N 3, 100 (1967).
151. Ф. А. Михайленко, А. Н. Богуславская, А. И. Киприанов. ХГС, 1971, 618.
152. В. А. Игмаильский. Труды VIII Совещания по аналитической химии

- (1947 г.). М., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 88.
153. В. А. Иампильский, Ю. А. Федоров. Сб. «Аэометин». Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1967, стр. 96; В. А. Иампильский, Э. И. Федорова. Там же, стр. 180.
154. F. Baumgärtner, E. Günther, G. Scheibe. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 60, 570 (1956).
155. F. Dürr, J. Korsch, H. Kausen. Ibid., 69, 11 (1965).
156. P. J. McCartin. J. Chem. Phys., 42, 2980 (1965).
157. А. К. Чибисов. ТЭХ, 2, 825 (1966).
158. А. К. Чибисов, В. А. Кумин, Г. П. Рейтман, Н. И. Лежков, А. В. Каркин. Изв. АН СССР, серия физ., 34, 1288 (1970).
159. G. Scheibe, O. Wortz. Angew. Chem., 78, 304 (1966).
160. L. G. S. Brooker, D. W. Heseltine, L. L. Lincoln. Chimia, 20, 327 (1966).
161. W. West, S. Pearce, F. Grum. J. Phys. Chem., 71, 1316 (1967).
162. W. Cooper, S. P. Lovell, W. West. Phot. Sci. Engng, 14, 184 (1970); W. West, S. P. Lovell, W. Cooper. Ibid., p. 52; W. Cooper, N. B. Libert. Ibid., 16, 25 (1972).
163. S. E. Sheppard, H. Crouch. J. Phys. Chem., 32, 751 (1932).
164. А. И. Рабинович, С. В. Натансон. ЖФХ, 11, 434 (1938).
165. W. West, B. H. Carroll, D. H. Whitcomb. J. Phys. Chem., 56, 1054 (1952).
166. С. В. Натансон. Сб. «Кинотехника», вып. 2. М., изд. НИКФИ, 1963, стр. 23; Congr. et Colloq. l'Université Liège, v. 23. Scientific Photography (1959). New York — Oxford, Pergamon Press, 1962, p. 457.
167. С. В. Натансон, Н. И. Сенникова. Сб. «Кинотехника», вып. 2. М., изд. НИКФИ, 1963, стр. 56; Труды Госнихимфотопроекта, 1, 34, 44 (1968).
168. Э. Б. Лифшиц, Т. Д. Рыбникова. Сб. «Кинотехника», вып. 2. М., изд. НИКФИ, 1963, стр. 75.
169. Н. И. Лежков, Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон. Там же, стр. 5; Congr. et Colloq. l'Université Liège, v. 23. Scientific Photography (1959). New York — Oxford, Pergamon Press, 1962, p. 440.
170. Н. И. Лежков, С. В. Натансон. Труды НИКФИ, 7, 17 (1944); Acta Physicochim. URSS, 21, 437 (1946).
171. L. G. S. Brooker, F. L. White, D. W. Heseltine, G. H. Keyes, S. G. Dent, E. J. van Lage. J. Phot. Sci., 1, 173 (1953).
172. С. В. Натансон, Э. Ф. Климко. ЖНиПФиК, 5, 452 (1960).
173. С. В. Натансон, Э. Ф. Климко. Сб. «Кинотехника», вып. 2. М., изд. НИКФИ, 1963, стр. 40.
174. Н. И. Лежков, Э. Б. Лифшиц. ЖНиПФиК, 3, 419 (1958).
175. S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. D. Walker. J. Phys. Chem., 50, 210 (1946).
176. M. Tamura, H. Nada. Congr. et Colloq. l'Université Liège, v. 23. Scientific Photography (1959). New York — Oxford, Pergamon Press, 1962, p. 579; Phot. Sci. Engng, 11, 82 (1967).
177. J. Stanienda. Naturwiss., 47, 353, 512 (1960); Z. phys. Chem., 223, 405 (1962); Z. wiss. Phot., 59, 76 (1965).
178. T. Tani, S. Kikuchi. Phot. Sci. Engng, 11, 129 (1967); Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo, Ind. Chem. Sec., 18, 51 (1968); Nature, 218, 673 (1968).
179. O. Gürtler, B. Konieczny, J. von Gramann, G. Bach. J. prakt. Chem., 315, 323 (1973).
180. W. Valassche. J. Phot. Sci., 21, 180 (1973).
181. Н. К. Щодро. Изв. Физ. ин-та, 1, 57 (1920).
182. А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. Л., «Наука», 1967.
183. S. V. Natanson. J. Phot. Sci., 10, 9 (1962), ЖНиПФиК, 8, 362 (1963).
184. F. M. Hamer. J. Chem. Soc., 125, 1348 (1924); N. I. Fisher, F. M. Hamer. Ibid., 1937, 907.
- 185-186. К. Фукс, Е. Грауауг. Ber., 61, 57 (1928).
187. А. И. Киприанов, Г. М. Оксенгендлер. Уч. зап. Киевского гос. ун-та, Хим. сб., 5, 27 (1949).
188. А. И. Киприанов, С. Г. Фридман. Укр. хим. ж., 14, 29 (1948); А. И. Киприанов, Ф. А. Михайленко. ЖОХ, 33, 1415 (1963).
189. А. И. Киприанов, Т. М. Вербова. Там же, стр. 479; А. И. Киприанов, Ф. А. Михайленко. Укр. хим. ж., 30, 1309 (1964); Г. Г. Дядюша, Т. М. Вербова. А. И. Киприанов. Там же, 32, 357 (1966).
190. S. Hünig, K. H. Fritsch. Lieb. Ann., 609, 172 (1957); S. Hünig, H. Ball, H. Quast. Angew. Chem., 74, 28 (1962).
191. Э. Б. Лифшиц. Автореф. канд. дисс. М., НИКФИ, 1951; Н. И. Лежков, С. В. Натансон, Э. П. Сытник. Успехи науч. фотогр., 2, 11 (1953); С. В. Натансон, Э. Б. Лифшиц, Н. И. Лежков. ЖНиПФиК, 1, 174 (1956).
192. K. Meyer. Z. wiss. Phot., 52, 170 (1958); K. Meyer, H. J. Polenz. Ibid., 54, 81 (1960).
193. E. Kodak Co. Пат. США 2503776 (1950).
194. Agfa A. G. Пат. ФРГ 929080 (1955).
195. VEB Filmfabr. Wolfen. Пат. ГДР 15119 (1958); Пат. ФРГ 1028718 (1958).
196. Gevaert Photo-Prod. N. V. Бельг. пат. 568840 (1957).
197. Gevaert Photo-Prod. N. V. Англ. пат. 904332 (1957); Бельг. пат. 569130 (1958); Пат. ФРГ 1081311 (1958).
198. E.-J. Porre. Z. wiss. Phot., 63, 149 (1969).
199. J. Brunken. Veröff. wiss. Photo-Labor. Agfa, 9, 58 (1961).
200. H. Kuhn. Helv. chim. acta, 31, 1441 (1948); 32, 2247 (1949); 34, 1308, 2371 (1951); Chimia, 2, 11 (1948); 4, 203 (1950); 9, 237 (1955).
201. H. Kuhn. J. Chem. Phys., 16, 840 (1948); 17, 1198 (1949); Z. Elektrochem., 53, 165 (1948).
202. N. S. Baylis. J. Chem. Phys., 16, 287 (1948); Quart. Rev., 6, 319 (1952).
203. W. E. Moffitt. Proc. Phys. Soc., A63, 700 (1950).
204. G. Araki, S. Huzinaga. J. Chem. Phys., 22, 1141 (1954).
205. S. Oldzewsky. Acta Phys. Polon., 16, 211 (1957); J. Chem. Phys., 26, 1020, 1205 (1957).
206. S. Nikitine. Gazz. chim. ital., 82, 476 (1952); S. Nikitine. S. G. El Komoss. C. r., 236, 62, 279 (1953).
207. M. J. S. Dewar. J. Chem. Soc., 1950, 2329; Rev. Modern Phys., 35, 586 (1963).
208. D. Leupold. Z. phys. Chem. (Leipzig), 223, 404 (1963).
209. T. Tani, S. Kikuchi. Phot. Sci. Engng, 11, 129 (1967); T. Tani, S. Kikuchi, K. Honda. Ibid., 12, 80 (1968).
210. Г. Г. Дядюша. Укр. хим. ж., 30, 929, 1186 (1964); 31, 1171, 1293 (1965).
211. D. Leupold, S. Dähne. Theoret. chem. Acta (Berlin), 3, 1 (1965); D. Leupold. Ibid., 9, 336 (1968).
212. J. K. Elwood. J. Org. Chem., 38, 2430 (1973).
213. D. M. Sturmer, W. S. Gaugh. Phot. Sci. Engng, 17, 146 (1973).

С. В. Натансон, Э. Б. Лифшиц

ОБ ОСНОВНЫХ ЯВЛЕНИЯХ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИХ СПЕКТРАЛЬНУЮ СЕНСИБИЛИЗАЦИЮ ГАЛОГЕНОСЕРЕБРЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

В одном обзоре не представляется возможным рассмотреть все работы, связанные с изучением спектральной сенсibilизации галогенидов серебра, поэтому здесь будут обсуждены и упомянуты главным образом те, в которых приводятся экспериментальные данные, имеющие достаточно общий характер.

Известно, что основными предпосылками для спектральной сенсibilизации являются адсорбция сенсibilизатора на поверхности галогенида серебра, эффективное поглощение им света и передача энергии возбуждения (или электрона) решетке AgHal.

При перечислении этих основных факторов, обусловливающих спектральную сенсibilизацию, кажется, что в первую очередь этот процесс обусловлен строением и свойствами сенсibilизирующих красителей. Однако такие свойства, как, например, характер адсорбции и полимеризации их на поверхности галогенида серебра, а также поглощение света и передача адсорбенту энергии, зависят также, причем часто в преобладающей степени, и от условий применения сенсibilизаторов. Сюда относятся и природа адсорбента, и форма микрокристаллов, и качество центров чувствительности, способных прочно удерживать или не удерживать фотолитический электрон, а также наличие в такой сложной системе как фотографическая эмульсия акценторов положительных дырок, т. е. фотолитического брома. Отсутствие в эмульсии соответствующих веществ приводит к десенсибилизации красителем, которая может выявляться при акцептировании им электронов и положительных дырок. При такой сложности системы не удивительно, что до сих пор механизм спектральной сенсibilизации¹ и сопровождающих ее процессов окончательно не установлен.

Еще Фогелем, открывшим в 1873 г. [1] спектральную сенсibilизацию фотографических слоев, было замечено [2] несовпадение максимумов в спектре сенсibilизации и спектре поглощения красителей в растворе. Предложенные Фогелем и в дальнейшем другими авторами (например, [3—6]) объяснения этого эффекта сводились в основном к двум точкам зрения. Од-

¹ См. обзор И. А. Акимова (настоящий сборник).

ни авторы связывали это смещение со спецификой самого процесса сенсibilизации [4], причем некоторые из них (например, [5, 6]) не давали даже какого-либо конкретного объяснения, несмотря на то, что Фогель [2] и Эдер [3] раньше высказали предположение о том, что максимум сенсibilизации совпадает с максимумом поглощения сенсibilизированной эмульсии, отличающимся от максимума поглощения красителя в растворе.

Только в 1937 г. Натансон [7] и независимо от нее Лирмейкерс, Карролл и Штауд [8] впервые экспериментально показали соответствие спектров поглощения адсорбированных красителей на галогениде серебра и спектров сенсibilизации.

Величина сдвига максимума поглощения при адсорбции красителей на галогенидах серебра по сравнению с наблюдаемым в растворах в значительной степени зависит от строения красителей, т. е. от природы азот- и карбонилсодержащих гетероциклических остатков, длины полиметиновой цепи, характера и положения заместителей.

Для цианинов [9, 10] и родацианинов (см., например, [11]) характерно относительное постоянство смещения M -полосы при переходе от растворов к галогениду серебра (10—50 нм, чаще 20—40 нм). В случае же мероцианинов этот сдвиг может изменяться от 0 до 200 нм в зависимости от полярности молекул красителей, что, вероятно, связано со значительным влиянием при их адсорбции поляризующего действия галогенида серебра [12] (см. также работу [13]).

Адсорбции сенсibilизаторов галогеносеребряных эмульсий как одному из обязательных факторов, обуславливающих спектральную светочувствительность фотографических слоев, посвящено значительное число работ. Впервые изотермы адсорбции красителей на бромиде серебра, диспергированном в желатиновых растворах, были получены Шеппардом и Кроучем в 1928 г. [14]. В этой и последующих работах Шеппарда и его сотр. [15] был установлен ряд основных положений, в частности то, что сенсibilизирующие красители, особенно цианины, частично адсорбируются необратимо. Тем не менее они считали, что адсорбция типичных цианинов следует изотерме Лангмюра, так как для ряда красителей наблюдалась линейная зависимость c/m от c (где m — количество адсорбированного красителя, а c — его равновесная концентрация в растворе).

По-видимому, в связи с тем, что изотермы многих цианинов в области равновесной адсорбции по форме часто соответствуют изотермам Лангмюра, ряд авторов (например, [16]) разделяет эту точку зрения. Однако подчинение изотерм адсорбции уравнению Лангмюра все же носит условный характер [17], так как в данных адсорбционных системах не соблюдаются основные требования, позволяющие применение этого уравнения: 1) равновесный характер адсорбции (в рассматриваемых же случаях практически всегда первоначально имеет место необратимая адсорбция); 2) отсутствие взаимодействия между адсорбированными молекулами (у подавляющего большинства цианинов наблюдается межмолекулярное взаимодействие, т. е. образование полимолекулярных состояний) и 3) однородность поверхности (условие, которое вообще редко соблюдается).

Кроме того, рядом авторов (например, в работах [16—21]) было показано, что многие цианины адсорбируются, следуя более сложным, часто многоступенчатым формам изотерм. Изотермы со «ступенькой» ниже горизонтального участка насыщения поверхности адсорбента Девин [19] объяснял первоначально концентрацией красителя, взаимодействующей между собой, постепенно переориентирующейся на ребро в несколько наклонном к поверхности положении, как показал Гоппе на основании данных рентгеноструктурного анализа [20]. Разнообразные по форме изотермы, не подчиняющиеся даже частично уравнению Лангмюра, рассматривались как соответствующие многослойной адсорбции ([15, 22] и др.), с чередующимся расположением молекул. Образующиеся же в адсорбционном слое J -полимеры представлялись

состоящими из параллельно расположенных на ребре катионов красителя с расстоянием $\sim 4,5 \text{ \AA}$ [20], причем основная ось полимера параллельна поверхности адсорбента. Однако такое расположение молекул и J -полимеров можно было бы предполагать в спиртовых системах.

В водных или водно-желатиновых суспензиях, в которых в ряде случаев адсорбированное количество красителя в десятки раз превосходит количество, соответствующее мономолекулярному заполнению поверхности адсорбента, подобного рода полимеры с нашей точки зрения [17] связаны с поверхностью, вероятно, только молекулами, находящимися на конце полимеров (или частью молекул); при этом основные оси полимеров должны быть расположены под каким-либо углом к поверхности. Количество же адсорбированного красителя тем больше, чем больше дисперсионная среда (например, вода) или какие-либо вещества (например, избыточные ионы брома в системе или ионы J^- , CNS^- в виде анионов красителя) благоприятствуют прочности связей между молекулами, составляющими те или иные полимолекулярные состояния [17, 23].

Таким образом, количество адсорбированного красителя, форма изотермы и характер адсорбционного слоя находятся в большой зависимости не только от строения цианинов и их склонности к полимеризации, но и от условий, оказывающих влияние на этот процесс.

Характер изотерм адсорбции мероцианинов на галогенидах серебра в противоположность карбоцианинам мало зависит от их склонности к полимеризации и определяется в основном строением кетометиленового остатка [22, 24]. Изотермы адсорбции производных N -алкил(арил)азолидинтион-2-онов по форме следуют изотермам Лангмюра, адсорбция же мероцианинов с другими кетометиленовыми остатками может быть описана уравнением Фрейндлиха. При этом прочность адсорбции первой группы мероцианинов значительно больше, чем второй [24].

Несмотря на значительное число работ, посвященных изучению адсорбции сенсibilизирующих красителей на галогенидах серебра, полной ясности в механизме их адсорбции пока нет.

Наиболее естественным было предположение, выдвинутое в 1927 г. Фаинсом [25], об электростатическом характере адсорбционного взаимодействия между противоположно заряженными ионами красителя и кристаллической решетки галогенида серебра. Эта точка зрения им, а также окончательно Натансон [26] была подтверждена экспериментально на примере красителей флуоресцентного ряда. Однако такой механизм адсорбции, по-видимому, не вполне верен для цианиновых красителей ионного строения.

Еще Шеппардом [15] и рядом других авторов [8, 21, 27, 28] было показано, что при адсорбции некоторых карбоцианинов катионного типа на $AgBr$ в довольно широком интервале значений pAg уменьшение адсорбированных количеств красителя наблюдалось при относительно высоких избыточных концентрациях ионов серебра ($pAg \sim 4$). Даже учитывая отмеченное Дэви и Холлидеем [29] несовпадение изоионной и изоэлектрической точек бромида серебра ($pAg 6$ и $pAg 5$ соответственно), следует признать, что цианины катионного строения все же могут адсорбироваться на положительно заряженной поверхности. Последнее Шеппард [15] объяснял возможностью образования комплексов красителей с ионами серебра. Такие относительно малорастворимые соединения цианиновых красителей с ионами серебра были получены рядом исследователей [30—32], причем было установлено, что такие комплексы обуславливают вуализующее, а не сенсibilизирующее действие цианинов [31], как это предполагали Мекке и Семерано [20].

Влиянию избыточных количеств растворимого бромида на адсорбцию красителей в литературе было уделено меньшее внимание в связи с ранее доминирующим мнением о том, что адсорбция красителей катионного строения в первую очередь осуществляется электростатическим взаимодействием. Так, в некоторых работах (например, [28]) приводились на первый взгляд весьма убедительные экспериментальные данные об увеличении количества

адсорбированного красителя с повышением концентрации ионов брома в системе или о том, что последние не оказывают существенного влияния на адсорбцию (например, [33]). Однако в работах Натансон и Сенниковой [34] однозначно показано, что наличие избыточных ионов брома в системе (ниже pBr 4) в значительной степени препятствует адсорбции цианинов даже катионного строения, при этом тем в большей степени, чем меньше их основность и склонность к образованию полимолекулярных состояний.

Было показано, что ионы брома адсорбируются на ионах серебра кристаллической решетки $AgBr$, а у цианиновых красителей сродство к ионам Ag^+ тем больше, чем выше их основность [32]. В связи с этим можно высказать предположение, что эти красители адсорбируются на поверхности галогенида серебра не только за счет электростатического взаимодействия с ионами брома (оптимальное адсорбированное количество красителей соответствует примерно $pBr \sim 5$), но, по-видимому, в значительной степени и за счет π -электронного взаимодействия с ионами Ag^+ решетки (ср. [35—39]). Возможно, при этом образуются π -комплексы с $AgBr$, обусловленные взаимодействием обоих типов, однако отличающиеся от упомянутых выше комплексов, образующихся непосредственно со свободными ионами серебра [30—32]. Высокая интенсивность поглощения полиметиновых красителей, связанная с делокализацией π -электронов по сопряженной цепи в их молекулах, также обуславливает их значительную поляризуемость.

Быстрая адсорбция этих красителей на галогенидах серебра может быть приписана ван-дер-ваальсовому взаимодействию, при этом силы взаимодействия между ионными красителями и ионами поверхности адсорбента или же ион-дипольные силы в случае молекул типа мероцианинов также содействуют этому. Кроме того, силы, обуславливающие межмолекулярное взаимодействие красителя в адсорбционном слое, играют заметную роль в удержании адсорбированного красителя на поверхности. Последнему, как было показано [34, 40], весьма способствуют избыточные ионы галогена (брома) и наличие других ионов (CNS^- , CN^- и др.), образующих малорастворимые соединения с ионами Ag^+ [40].

Таким образом, благодаря двойственному влиянию ионов брома, с одной стороны, обуславливающих помехи при адсорбции красителей, а с другой — способствующих их полимеризации, общее количество адсорбированного красителя всегда будет зависеть от свойств сенсibilизатора (основность, склонность к полимеризации) и от сочетания степени положительного и отрицательного влияния ионов брома, различного в зависимости от характера дисперсионной среды системы [34] (спирт, вода, желатина).

При недостаточном учете этих факторов могут возникать противоречивые заключения (ср., например, [28, 33, 34]), хотя и основанные на экспериментальных данных о влиянии ионов брома (т. е. отрицательного заряда поверхности) на адсорбцию сенсibilизирующих красителей, что затрудняет окончательное определение механизма адсорбции последних на галогенидах серебра.

Для определения характера адсорбционной связи молекул полиметиновых красителей с галогенидами серебра рядом авторов был использован метод ИК-спектроскопии [41, 42].

За последние годы опубликовано довольно большое число работ, посвященных изучению влияния формы микрокристаллов галогенидов серебра на характер адсорбционного слоя (например, [28, 43—47a]). Однако однозначного вывода пока нет, несмотря на экспериментальные данные различных авторов о влиянии кубической {100}, октаэдрической {111} или других более сложных форм. Так, например, Боржинин и соавт. [43, 47] показали, что J-полимеры преимущественно образуются при адсорбции на микрокристаллах октаэдрической формы {111}, тогда как в работах Гюнтера и Мойзера [44] в этом отношении отдается предпочтение кристаллам кубической формы {100}. Буайе [28] приводит данные о влиянии избыточных ионов брома на образование J-агрегатов в случае той или другой формы кристаллов.

Из изложенного выше следует, что структура адсорбционного слоя может быть весьма разнообразной, особенно в случае красителей, склонных к образованию различных полимолекулярных состояний, в значительной степени обусловленных не только строением сенсibilизаторов и многими факторами (состав и форма микрокристаллов, желатина, pH и pAg) системы, но и природой добавляемых в эмульсию веществ.

Характер спектра поглощения адсорбционного слоя, несомненно, определяет форму кривой распределения спектральной чувствительности фотографического слоя, но не всегда и не в полной мере, что обусловлено склонностью красителей к образованию различающихся по фотохимической активности полимолекулярных состояний.

Способность цианиновых красителей к образованию полимолекулярных состояний в водных растворах была обнаружена Шеппардом [48] еще в 1909 г. Возникновение этих состояний на поверхности эмульсионных зерен, по-видимому, впервые было отмечено почти двадцать лет спустя в косвенной форме Хема [49], которая подчеркивала, что повышение эффективности при переходе от 3,3'-диэтилтиакарбодиамина к соответствующему 9-метилпроизводному сопровождается изменением характера спектра сенсibilизации — «заполнением провала между областями собственной и дополнительной чувствительности» (приблизительно при 520 мкм). Начиная с 1936 г., систематически публикуется большое количество работ, посвященных исследованию способности цианинов к образованию различных полимолекулярных состояний в растворах и на поверхности эмульсионных микрокристаллов, изучению природы этих состояний (например, [13, 50—69]).

Нет возможности подробно изложить содержание многочисленных работ Шайбе с сотр. [50—54], Шварца [55], Шеппарда с сотр. [40, 23, 57, 58], Карролла и Уэста [21, 22, 60], Левкоева, Натансон и Лифшиц [13, 61—68] и других авторов [56, 59], установивших ряд важнейших закономерностей (см. библиографию в монографии Миза [69] и обзоре [70]). Вкратце основные результаты могут быть сформулированы следующим образом.

В спектрах поглощения цианиновых красителей в водных растворах, а также на поверхности адсорбентов помимо молекулярной (M-) полосы могут наблюдаться несколько коротковолновых (H-) и длинноволновых (J-) полос, обусловленных межмолекулярным взаимодействием.

Шайбе и сотр. [52—54] назвали это явление обратимой полимеризацией, так как изменения спектров поглощения красителей обратимы в зависимости от концентрации раствора и температуры. Шварц [55] назвал присутствие в спектрах сенсibilизации длинноволновой полосы, значительно смещенной относительно молекулярной, сенсibilизацией второго рода. Эта полоса позднее была названа J-полосой в честь Джелли [59], впервые обнаружившего волоконистую (нитевидную) структуру соответствующего состояния, причем им было показано, что поляризованный свет поглощается в области J-полосы в наибольшей степени, если электрический вектор параллелен оси волокна. Шеппард и сотр. [23, 58] установили, что образование J-полимеров красителей в водном растворе облегчается в присутствии следов желатины благодаря адсорбционному взаимодействию этих веществ.

Позднее было показано, что аналогичное влияние оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВ), содержащие высшие алкильные группы [11, 71, 72]. В 1964 г. Натансон и сотр. [73] однозначно показали, что J-состояния, в противоположность H-состояниям, образуются не в водных растворах, а имеют адсорбционный характер и возникают только при адсорбции, в частности, на стенках оптических кювет при измерении спектров поглощения.

Работами ряда авторов на очень большом числе примеров было установлено, что спектры сенсibilизации и поглощения в эмульсии совпадают по характеру у всех неполимеризующихся цианинов, а также в случае тех полимеризующихся красителей, у которых M-состояние и образующиеся на $AgHal$ полимолекулярные состояния близки по фотохимической активности.

Если же эти состояния резко различаются по величинам относительных квантовых выходов сенсibilизации φ_r^{410} при аналогичной интенсивности полос поглощения, то соответствие кривых поглощения и распределения чувствительности, естественно, не имеет места (например, [13, 64, 68, 74, 75]).

Натансон [63] было показано, что в спектрах сенсibilизации и поглощения карбоцианинов в эмульсии наблюдается не только несколько H_1 , но и J -полос. Для цианинов (главным образом тиакарбоцианинов) эти полосы в зависимости от величины смещения их максимумов относительно M -полосы условно были обозначены: H_1 - и J_1 -сдвиги до 25 нм, H_2 - и J_2 -сдвиги до 50 нм и H_3 - и J_3 -сдвиги более 50 нм [68, 74, 75].

Впервые определение величин относительного квантового выхода сенсibilизации было проведено Спенсом и Керроллом [76], а также Уэстом и Керроллом [77], которые показали, что наиболее фотохимически активным является молекулярное состояние. Позднее Натансон и Клима [74, 75] установили, что, как правило, фотохимическая активность J -агрегатов увеличивается по мере смещения соответствующей полосы в длинноволновую область, а активность H -полимеров, наоборот, уменьшается, и H_3 -состояние практически не проявляет сколько-нибудь заметную активность (см. также [13, 64, 68]). Следует отметить, что фотохимическая активность J -полимеров, превышающая активность молекулярного состояния, наблюдалась в случае наиболее сильно полимеризующихся красителей, J -агрегаты которых возникали при адсорбции даже самых малых количеств красителя. Если же J -состояния образуются на поверхности галогенида серебра, заполненной красителем, то они по фотохимической активности часто уступают молекулярному [68, 74, 75].

Сопоставление значений φ_r^{410} для групп красителей, различающихся лишь одним элементом структуры, позволило объяснить некоторые давно известные наблюдения, дать им новое толкование и установить ряд закономерностей, имеющих достаточно общий характер [68], что может быть подтверждено приведенными ниже примерами.

В 1920 г. Миллс и Поп [78] показали, что в ряду хиноцианинов N, N' -диметилаты значительно менее эффективны, чем этилаты. В 1941 г. Шепард с сотр. [10], отмечая, что это свойство присуще метилатам цианинов, полученным и из других оснований, в частности, из бензтиазола и бензоксазола, назвал это наблюдение уже правилом, не имеющим, однако, объяснения. И только в 1956 г. было показано [13, 64], что меньшая эффективность N, N' -диметилатов хино-, окса-, тиа- и селенакарбоцианинов обусловлена их повышенной склонностью к образованию фотохимически неактивных H_3 -полимеров. В тех же случаях, когда метилаты и этилаты красителей — тиазолино-, тиадиазоло-, имида- и индокарбоцианинов — практически не различаются по склонности к полимеризации, они близки по сенсibilизирующему действию.

Выше уже упоминалось, что еще в 1928 г. Хема [49] было обнаружено увеличение сенсibilизирующего действия при вступлении SH_2 -группы в *мезо*-положение тиакарбоцианина. Позднее, в 40-х годах, повышенную эффективность многих 5,5'-дизамещенных 9-этилтиакарбоцианинов (см., например, [55, 56, 61]) связывали с их способностью к сенсibilизации второго рода. В 1956—1959 гг. при сопоставлении спектров сенсibilизации и поглощения красителей в эмульсии со значениями светочувствительности сенсibilизированных фотослоев и главное при использовании экспериментально определенных величин относительного квантового выхода сенсibilизации нескольких групп красителей было показано, что электронодонорный характер SH_2 - или C_2H_5 -групп в *мезо*-положении карбоцианинов не оказывает, очевидно, существенного влияния на фотохимическую активность молекулярного состояния, а в случае непolyмеризующихся красителей — и на сенсibilизирующее действие. Повышение эффективности, наблюдаемое при введении в *мезо*-положение карбоцианинов SH_2 - и C_2H_5 -групп, всегда связано с образованием в адсорбционном слое фотохими-

чески весьма активных полимолекулярных состояний: например, H_1 - и J_1 -состояний у 9-метилтиакарбоцианина и J_2 - или J_3 -состояний у 5,5'-дизамещенных 9-этилтиакарбоцианинов [13, 68].

Наличие в спектрах поглощения красителей в эмульсии J -полос действительно, часто, но не всегда, совпадает с высоким сенсibilизирующим действием. Число примеров, иллюстрирующих влияние образования фотохимически активных J - или H -состояний на увеличение спектральной чувствительности слоев, очень велико.

Исследованию зависимости между строением красителей и их склонностью к образованию полимолекулярных состояний в растворах и на поверхности эмульсионных микрокристаллов посвящено много работ (см., например, библиографию в работах [69, 70, 79, 80]). Необходимо, однако, подчеркнуть, что часть сведений противоречива, что в значительной степени, как уже упоминалось, связано со сложностью исследуемой системы. Было показано [13], что в ряду цианиновых красителей без заместителей в гетероостатках и внешней цепи наибольшей склонностью к агрегации на поверхности зерен бромодосеребряной эмульсии обладают моно- и триметицианины. У производных частично гидрированных циклов (тиазолин, пирролин) эта способность почти не обнаруживается, слабо проявляется у аналогичных красителей с сопряженными гетероостатками (тиазол, тиадиазол-1,3,4) и резко увеличивается в случае соединений с конденсированными гетероциклическими системами (бензтиазол, хиолин и т. п.). Эти данные свидетельствуют о большом влиянии на образование полимолекулярных состояний взаимодействия π -электронов гетероциклических систем, что также согласуется с аналогичным влиянием фенольных групп в остатках тиазола или тиадиазола [13]. Склонность к J -агрегации проявляют индо- [80] и имидакарбоцианины [79], а также индо- и тиадиазоло(1,3,4)дикарбоцианины [13, 67].

Введение заместителей (CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , C_6H_5) в полиметиловую цепь во многих случаях (тиа-, окса-, селенакарбоцианины) приводит к увеличению склонности красителей переходить в различные полимолекулярные состояния, что в определенной степени может быть объяснено по Брукеру [79] увеличением «компактности» их молекул. Однако усиление способности к агрегации при введении в гетероостатки незамещенных в цепи индо-, имида-, хино(2)- и даже оксакарбоцианинов атомов галогенов, COOR, CN и других группировок, по-видимому, обусловлено их специфическим влиянием, увеличивающим π -электронное взаимодействие между молекулами.

Вопрос о природе или структуре различных полимолекулярных состояний цианиновых красителей в растворах и на поверхности эмульсионных зерен, начиная с 1937 г., многократно обсуждался в литературе, однако ясности до сих пор нет [69].

Если исходить из экспериментальных данных, то, по-видимому, достоверным является лишь представление об адсорбционном характере [23, 73] и упорядочной (нитевидной) структуре J -полимеров [59]. Ранее принималось, что молекулы в этой нитевидной структуре расположены наподобие колоды карт [53] или стопки книг на полке с расстояниями между параллельными плоскостями молекул $\sim 3,6$ А, причем ось полимера либо параллельна поверхности галогенида серебра (например, [20, 22, 69]), либо наклонена к последней под некоторым углом [17].

Наиболее длинноволновую из H -полос (H_1 -) обычно считают обусловленной димерами красителя, а более коротковолновые (H_2 , H_3 -) приписывают образованию различных полимолекулярных агрегатов (например, [23, 50—54, 81], см. также [69]).

Ферстер [82], исходя из общих принципов квантовой механики, рассчитал, что возбужденное состояние димера, образованного из двух спаренных молекулярных хромофоров, должно расщепляться на два состояния. Если в димерах обе молекулы расположены симметрично, то им соответствуют спектры со слабой длинноволновой полосой. Несимметричность мономеров может

оказывать влияние на поглощение симметрично построенных димеров, и тогда интенсивность обеих полос сравнима (возможно, автор имеет в виду H_1 - и J_1 -полосы?).

Некоторые американские авторы (Розенов, Норланд, Бёрд и др. [83]) рассматривают структуру Н- и J-агрегатов как группу плоских молекул, сложенных в «стопку» и различающихся углом наклона, т. е. углом между линией центров агрегированных молекул и плоскостями последних. Небольшим углам (19 и 30°) соответствует bathochromный сдвиг максимума относительно М-полосы (J-полимеры), а большим углом (60°) — гипсохромный сдвиг (Н-полимеры).

Таким образом, по мнению этих авторов, появление в спектрах поглощения красителей при полимеризации коротковолновых и длинноволновых полос обусловлено явлениями, сходными с расщеплением полос при сопряжении хромофоров в бис-цианинах (см., например, [84]).

В работах последних лет обсуждается возможность самого различного расположения молекул в полимерах красителей, причем одни исследователи признают возможность взаимодействия гетероциклической серы с ионами серебра решетки [85, 86], другие, наоборот, считают, что нет необходимости учитывать специфическое взаимодействие между отдельными гетероатомами молекул красителя и Ag^+ -ионами на поверхности кристалла [87]. Следует также отметить, что в некоторых работах [88, 89] при расчетах (по методу молекулярных орбиталей в приближениях Хюккеля и Паризера—Парра—Поппа) степень полимеризации принималась малой и в какой-то степени произвольно. Куном с сотр. [90] выполнен расчет λ_{max} М-, Н- и J-полос для ряда моно- и триметилцианинов, причем рассчитанные и экспериментальные данные для димеров красителей соответствовали расположению молекул по типу «сэндвич», а для J-полимеров — по типу «кирпичной кладки», а не ступенчатому или зигзагообразному. Аналогичное предположение высказывает и Фикен [87], исследовавший зависимость между сдвигом J-полос и размерами молекул ряда карбоцианинов.

Грей, Бревер и Бёрд [85] считают, что полученные ими многочисленные данные, в том числе наблюдавшийся дихроизм в области J-полосы, можно объяснить, если принять поверхность кристалла состоящей из малых плоскостей {111}, на которых расположение агрегатов определяется «террасными ступенями», параллельными отрезкам {100}. Предложенная структура удовлетворяет условию состояния связи межмолекулярного взаимодействия и предпочтительного расстояния графитовой упаковки (3,53 Å).

Противоречивость приведенных данных, очевидно, свидетельствует и о сложности проблемы, и о степени ее решения. Нам наиболее вероятным представляется предположение о принципиально различной структуре Н- и J-полимеров и о характере межмолекулярной связи, в пользу которого свидетельствуют следующие факты, характеризующие основные свойства Н- и J-полимеров.

1) Условия образования полимеров. Н-состояния образуются в растворах и на поверхности адсорбентов, тогда как J-полимеры возникают только при адсорбции на носителе, которым могут служить галогениды серебра, слюда, стенки стеклянных оптических кювет, малые количества желатинны и ПАВ с высшими алкильными группами. При этом интенсивность соответствующих J-полос, как отмечалось [11, 71, 72], четко зависит от концентрации последних.

2) Форма и интенсивность Н- и J-полос. Н-полимерам соответствуют широкие полосы, во многих случаях с нечетко выявленным максимумом, по интенсивности часто уступающие М-полосе. В противоположность этому для J-полимеров характерны значительно более интенсивные, очень узкие полосы.

3) Различные свойства Н- и J-полимеров.

а) Способность J-полимеров к флуоресценции. J-полимеры интенсивно поглощают поляризованный свет, если электрический вектор параллелен оси волокна; у них наблюдается дихроизм как в видимых, так и в ИК-лучах [85].

б) Различная фотохимическая активность Н- и J-полимеров. По величине относительного квантового выхода сенсibilизации H_1 - и J_1 -состояния часто мало отличаются от молекулярного, а H_2 - и особенно H_3 -полимеры значительно ему уступают (для H_2 $\phi_r^{410} < 0,001$). Значения же ϕ_r^{410} для J_2 - и J_3 -полимеров очень часто заметно больше, чем у молекулярного состояния. Например, в случае 3,3',9-триэтил-5,5'-диметоксиакарбоцианина ϕ_r^{410} М- и J_3 -состояний составляют 0,35 и 0,80 соответственно [68, 74, 75].

4) Строение красителей и их способность к полимеризации. Как известно, между строением полиметиновых красителей и их склонностью к образованию тех или иных полимолекулярных состояний на поверхности эмульсионных зерен наблюдаются очень сложные эмпирические закономерности. Тем не менее ряд данных свидетельствует о специфической зависимости способности к образованию Н- или J-полимеров от типа красителей и отдельных элементов их структуры.

Наиболее характерным является то, что в спектрах поглощения в эмульсии и в водных растворах практически всех типов полиметиновых красителей наблюдаются Н-полосы, тогда как J-полосы выявлены в спектрах многих, но далеко не всех сенсibilизаторов. Следует отметить, что введение одних заместителей в молекулу оказывает в различных группах красителей однонаправленное влияние, например, J-агрегация резко усиливается при вступлении атомов хлора в гетероостатки различных карбоцианинов или при введении метильной и этильной группы в *мезо*-положение тиа-, окса- и селенакарбоцианинов (см., например, [13, 68, 69]). Влияние же других заместителей, в частности группировок при циклических атомах азота, проявляется весьма специфично. Так, при увеличении числа углеродных атомов в алкильных группах ($C_2H_5 \rightarrow n-C_4H_9$) в ряду 5,5'-дизамещенных 9-этилтиакарбоцианинов интенсивность J-полосы резко уменьшается [68] и практически не изменяется в случае имидакарбоцианинов [91]. В ряду же диметилмероцианинов — производных роданина [66] и тиогидантоина [92] при этом, наоборот, способность к J-агрегации либо усиливается, либо появляется. Специфичность влияния утяжеления заместителей отмечалась даже в одном ряду красителей. Так, при переходе от 6,6'-диметокси-9-этилтиакарбоцианинов к соответствующим 6,6'-диэтокси- и особенно к 6,6'-дипропилокси производным склонность к образованию J-состояний очень резко падает, тогда как склонность к Н-полимеризации значительно возрастает [68].

В спектрах поглощения в эмульсии красителей неплоскостного строения, в частности производных 3-метил- и 3,4-бензохинолина-2, в случае которых межмолекулярное взаимодействие, естественно, затруднено (стерическими препятствиями), наблюдались Н-полосы и никогда не обнаруживались J-полосы [65].

Легкость образования Н-полимеров свидетельствует о том, что основным условием агрегации этого типа является возможность сближения молекул красителя на расстоянии, необходимом для проявления межмолекулярного взаимодействия, причем расположение молекул в полимере, по-видимому, может быть в какой-то степени произвольным, что и приводит к возникновению не только H_1 -полимера (димера типа «сэндвич»), но и H_2 - и H_3 -состояний. Косвенным подтверждением этого является тот факт, что при подготовке препаратов $AgBr$ с адсорбированным красителем к измерению ИК-спектров (при прессовании таблеток) наблюдается разрушение J- и образование Н-полимеров [41, 42].

Практически полная дегградация (деактивация) энергии, поглощенной H_2 -полимерами, очевидно, свидетельствует в этом случае о наиболее беспорядочном, хаотическом характере «слипания» или «напастовывания» молекул («Anlagerung» [52]), тогда как в J-полимерах общепризнано, что молекулы расположены в строго определенном порядке. Однако пока невозможно однозначно решить, какой из предложенных разными авторами вариантов (см. выше) наиболее правдоподобно отражает действительную структуру.

Нам представляется вероятным, что множественность J-полос (J_1 , J_2 , J_3 и т. д.) именно и обусловлена возможностью различного «правильного» расположения молекул в полимерах, определяемого характером связи. Так, J_1 -полосе, часто наименее интенсивной из J-полос, может соответствовать полимер со структурой типа «кирпичной кладки», в J_2 -состоянии молекулы расположены наподобие «колоды карт» или «лестницы террасного типа» (Treppe [89]), а J_3 -полимеру, характеризующемуся наиболее узкими и интенсивными полосами, отвечает структура типа «вытянутой лестницы» (Leiter [89]) с большой степенью перекрытия плоскостей молекул, составляющих этот полимер.

Не исключено также, что наличие в адсорбционном слое нескольких J-состояний одновременно в ряде случаев обусловлено возможностью существования красителя в *cis*- и *trans*-конфигурациях [93], которые и образуют различные J-полимеры [94].

Таким образом, вопрос о строении полимолекулярных состояний красителей пока остается нерешенным.

Как уже указывалось, с формальной точки зрения процесс спектральной сенсibilизации может представляться не очень сложным, так как обусловлен сочетанием трех свойств красителя — адсорбции на AgHal, поглощением света и передачей поглощенной энергии решетке AgHal [10].

Однако наблюдаемый суммарный эффект спектральной сенсibilизации, в том числе величина дополнительной спектральной светочувствительности сенсibilизированного слоя, кроме всего указанного выше, также зависит от десенсibilизирующего, вуалирующего и фильтрового действия сенсibilизатора. Все эти свойства красителей, помимо влияния факторов самой исследуемой системы, связаны очень сложными зависимостями с их строением, в первую очередь, с природой гетероостатков и длиной полиметинового хромофора, с наличием в них электроположительных и -отрицательных центров, их величиной и положением [13, 95].

Влияние пространственной конфигурации и степени планарности красителей на сенсibilизирующее действие цианинов впервые было отмечено в 1936 г., когда Брукер и Кис [96] обнаружили, что красители с остатками 3,4-бензохинолина, в противоположность изомерным производным 5,6-бензохинолина, не проявляют фотографической эффективности. В 1941 г. Шенпарт и сотр. [10] на основании изучения адсорбции и спектров поглощения этих красителей в эмульсии (см. также [69]) объяснили это явление, т. е. невозможность передачи энергии, поглощенной моно- и триметилцианинами с остатками 3,4-бензо- или 3-метилхинолина-2, решетке AgHal вследствие нарушения планарности молекул этих красителей. Следующим этапом, по-видимому, является работа Брукера с сотр. [79] о влиянии степени компактности и нарушения планарности красителей на их окраску, способность к полимеризации и сенсibilизации (см. также [69, 97]).

Для характеристики азотсодержащих гетероциклических ядер до 1937 г. в химии полиметиновых красителей применяли весьма неопределенный термин — «природа гетероостатка». Киприановым с сотр. [98] на основании отклонений максимумов поглощения несимметричных карбоцианинов от рассчитанных среднеарифметических значений максимумов поглощения соответствующих симметричных красителей, т. е. величин гипсохромных сдвигов (позднее, в 1942—1945 гг., названных Брукером [99] девиациями), было введено понятие основности гетероостатков, характеризующее их способность к отдаче электрона.

Термин «основность», имеющий вполне конкретный физический смысл и характеризующий одно из важнейших свойств гетероостатков, очень быстро получил всеобщее признание и широко используется при изучении окраски и различных свойств красителей (см., в частности, [69, 70, 97]).

Следует отметить, что применение метода корреляционного анализа для изучения зависимости между строением сенсibilизирующих красителей и их свойствами, в первую очередь основностью, не только позволило придать

установленным закономерностям количественную форму, но в ряде случаев и объяснить наблюдаемые отклонения [100].

Систематизация и анализ многочисленных данных, полученных в одних и тех же условиях для очень большого числа серий красителей, показали, что нельзя выявить непосредственную связь между величинами основности цианинов и их фотографической эффективностью. Однако было установлено [13], что изменение сенсibilизирующего действия цианинов при введении заместителей в *n,n'*-положения к циклическим атомам азота гетероостатков зависит от основности последних. Вступление электронодонорных заместителей в мало- и среднеосновные красители вызывает повышение эффективности и понижение ее в случае сильноосновных. Введение же электроноакцепторных заместителей, наоборот, обуславливает увеличение сенсibilизирующего действия последних и резкое снижение эффективности первых, т. е. мало- и среднеосновных.

Следует подчеркнуть, что даже в ряду имидакарбоцианинов, в случае которых влияние этого фактора выражено наиболее четко, между величиной основности красителей или уменьшением ее при введении электроотрицательных заместителей и вызываемым ими усилением сенсibilизирующего действия количественной зависимости не наблюдается [101, 102]. Влияние основности гетероостатков на фотографические свойства красителей проявляется также в ряду несимметричных цианинов [13] и родоцианинов [11].

Основность красителей и характер заместителей определяют такие важные свойства, как вуалирующее и десенсibilизирующее действие. Как упоминалось выше, было установлено [31, 32], что способность полиметиновых красителей разных типов к взаимодействию с ионами серебра, обуславливающая вуалирующее действие, возрастает с увеличением основности, например, при удлинении полиметиновой цепи или при переходе от тиа- к хино-(2)производным.

Десенсibilизирующее действие проявляется даже в случае самых эффективных сенсibilизаторов, причем оно обусловлено не только их строением но часто, даже в преобладающей степени, зависит от эмульсионных факторов [47a].

В различных рядах полиметиновых красителей удлинение цепи [76, 103], а также увеличение электроноакцепторной способности заместителей в цепи триакарбоцианинов [104, 105] приводит к возрастанию десенсibilизирующего действия. При этом, однако, линейной зависимости не наблюдается. Десенсibilизирующее действие также обусловлено характером гетероостатков, но корреляции с химическими и физическими свойствами красителей не установлено [76]. Было показано [106—108], что замена метиновой группы полиметиновой цепи, имеющей наибольшую электронную плотность, на атом азота превращает сенсibilизатор в десенсibilизатор (см. также [69]).

Десенсibilизирующее действие красителей имеет большое практическое значение, так как оно определяет оптимальную концентрацию красителей и часто выбор того или иного сенсibilизатора к данной зоне спектра. Увеличение поглощения света с ростом концентрации красителя при отсутствии десенсibilизирующего действия должно было бы сопровождаться непрерывным увеличением эффекта сенсibilизации, который, однако, в фотографических системах возрастает только до определенной концентрации, а затем снижается. При этом падает и величина относительного квантового выхода сенсibilизации [74, 75].

Пока не представляется возможным четко разделить красители на сенсibilизаторы и десенсibilизаторы, так как все известные, даже самые эффективные сенсibilизаторы в различных условиях в той или иной мере проявляют десенсibilизирующее действие. С другой стороны, типичные десенсibilизаторы, например феносафранин, могут в подходящих условиях проявлять некоторое сенсibilизирующее действие. Количественной корреляции между сенсibilизирующим, десенсibilизирующим действием

красителей и величиной относительного квантового выхода сенсibilизация не наблюдается. Это, по-видимому, можно объяснить сложностью исследуемой системы, т. е. влиянием на эти процессы различных эмульсионных факторов, которые, как уже упоминалось, играют весьма значительную, а иногда и решающую роль. Например, большое влияние на десенсibilизацию красителей, особенно при удлинении полиметиновой цепи, оказывают pAg эмульсии. При этом чем выше концентрация ионов брома, тем сильнее выявлено десенсibilизирующее действие, что было установлено многими авторами (например, [109, 110]).

Нет однозначных данных о влиянии типа эмульсии, размера, формы микрористаллов или тех или иных вводимых соединений на десенсibilизирующее действие красителя. Судя по отдельным результатам, это влияние весьма значительно (например, [111]).

Цианиновые красители могут десенсibilизировать как химически сенсibilизированные, так и несенсibilизированные эмульсии обычного типа. При этом, как, например, указывал Вуд [111], десенсibilизация зависит и от характера химической сенсibilизации, она в большей степени выявляется при восстановительной, чем при сернистой.

Шайбе и Дёрр [107], исходя из величин потенциалов ионизации органических молекул, сделали заключение о том, что уровень основного состояния ряда красителей расположен достаточно близко к уровню зоны проводимости $AgBr$ для осуществления электронного обмена, что может явиться причиной десенсibilизации. Тамура и Хада [103, 112] вычислили низшие вакантные электронные уровни ряда тиокарбоцианинов и стирильных красителей, а также десенсibilизирующих красителей, в которых группа $-SH-$ в цепи замещена на атом азота, т. е. азиацианинов. Уровни десенсibilизаторов всегда были ниже уровней соответствующих сенсibilизаторов, что указывало на большее сродство к электрону у первых. Попытки объяснения десенсibilизации и спектральной сенсibilизации на основании соотношения первого вакантного уровня красителя и дна зоны проводимости галогенида серебра приводят к разделению красителей на сенсibilизаторы и десенсibilизаторы, что не вполне согласуется с экспериментальными данными.

В последние годы рассматриваются в основном два механизма десенсibilизации красителями, связанные с электронными процессами, протекающими при поглощении света фотографическим слоем. Эти механизмы десенсibilизации предусматривают в первичных актах акцептирование красителем фотоэлектронов либо положительных дырок (фотодырок) [105, 113—117].

Типичные десенсibilизаторы типа феносафранина, пинакриптола желтого и другие понижают чувствительность слоя в результате захвата фотоэлектрона, который не может быть использован для образования скрытого изображения (рекомбинация с дыркой, захват молекулой кислорода или другого окислителя, захват ионом Ag^+ с образованием неэффективного атомарного Ag -центра и др.) [105, 113, 114].

Согласно работам [115—117], оптические сенсibilизаторы в видимой области спектра, не обладающие электроакцепторной способностью, десенсibilизируют путем захвата положительных дырок, что уменьшает вероятность образования скрытого изображения, обусловленную рекомбинацией с фотоэлектроном, окислением субцентра скрытого изображения и др. Сенсibilизаторы (в первую очередь ди-, три- и поликарбоцианины), обладающие как электроно-, так и дырочноакцепторной способностью, десенсibilизируют одновременно по обоим указанным механизмам, причем вклад каждого из них зависит от концентрации красителя и положения электроно- и дырочноакцепторных уровней.

Однако наличие в системе акцепторов положительных дырок, более эффективных по сравнению с сенсibilизирующим красителем, в этом случае, безусловно, может снизить десенсibilизирующее действие последнего.

Не меньшую роль при этом играет и «качество» центров чувствительности, т. е. наличие центров с более высокими или низкими уровнями энергии, обуславливающих способность удерживать фотоэлектрон, который может быть захвачен сенсibilизатором, что также приведет к десенсibilизации фотографического слоя. Поэтому, чтобы управлять соотношением сенсibilизирующего и десенсibilизирующего действия красителей, недостаточно знать их строение и физико-химические свойства, а следует также изучать всю систему и в соответствии с этим выбирать условия применения сенсibilизаторов.

Вводя в эмульсию те или иные вещества, понижающие десенсibilизирующее действие красителей, можно наблюдать при этом заметное увеличение светочувствительности слоев, что иногда приписывают активирующему действию тех или иных соединений на сенсibilизацию красителей.

Механизм действия различных веществ, обуславливающих повышение эффекта сенсibilизации красителями, также является весьма сложным вопросом и требует специальных дополнительных исследований. Увеличение сенсibilизирующего действия красителей под влиянием различных ПАВ или других органических соединений, например типа отбеливателей, в отличие от суперсенсibilизации мы называем активацией.

Суперсенсibilизацией же принято называть увеличение сенсibilизирующего действия красителя под влиянием либо родственных соединений, либо другого красителя, сенсibilизирующего в той же или отличающейся от основного красителя зонах спектра. Однако их подбор пока носит эмпирический характер. В большинстве случаев введение второго красителя понижает сенсibilизацию первого или в лучшем случае приводит к аддитивному их действию.

Значительный эффект суперсенсibilизации наблюдается главным образом в ряду монометинцианинов, особенно производных хинолина, под влиянием стирильных оснований и других соединений, например, описанных Брюнером, Графом и Шайбе [118]. Большое число примеров таких комбинаций описано в работах, приведенных в обзоре Мудровича [119]. Патентные рекомендации далеко не всегда удается воспроизвести, по-видимому, в связи с различием характера применяемых эмульсий.

Было отмечено [77], что сенсibilизаторы в состоянии J-агрегации суперсенсibilизируются более эффективно, но иногда наблюдается повышение чувствительности и в области H-полосы. Однако Гречко и Натансон [120] показали, что повышение чувствительности слоев, сенсibilизированных монометинцианином в присутствии стирильного основания [2-(*n*-диметиламино)монометинцианином бензтиазола], также имеет место и в области поглощения молекулярной полосы, что можно объяснить более благоприятной для передачи энергии галогениду серебра ориентацией молекулы красителя под влиянием суперсенсibilизатора.

Уэст и Кэрролл [77] наблюдали подавление J-полосы под влиянием суперсенсibilизатора или ее гипсохромный сдвиг при заметном ее расширении, что с точки зрения авторов могло указывать на образование при этом поглощающих свет единиц, каждая из которых включает меньшее число молекул красителя, т. е. молекулы суперсенсibilизатора, внедряясь в большой агрегат, расщепляют его на агрегаты меньшего размера.

На основании результатов исследования химической и электронной структуры агрегатов красителей и их спектров поглощения Розенов с соавт. [121] и Цукерман [122] пришли к выводу, что наиболее вероятным является следующий механизм суперсенсibilизации. В объединенном слое адсорбированного красителя большие агрегаты обычно содержат молекулы активатора или примеси, которые дезактивируют фотовозбуждение и уменьшают эффективность сенсibilизации. Суперсенсibilизатор, включаясь в большие агрегаты, разбивает их на меньшие; при этом молекулы активатора изолируются, и их дезактивирующее действие ограничивается лишь небольшим участком агрегатов красителя.

Гильман и Уэст [123, 124] на основании исследования влияния молекулы суперсенсibilизатора на фосфоресценцию J-агрегатов сенсibilизатора в AgBr-эмульсии заключили, что суперсенсibilизатор действует как ловушка положительной дырки красителя, образовавшейся в результате передачи электрона от красителя бромиду серебра, и тем самым предотвращает нежелательный процесс рекомбинации этой дырки и электрона.

Тани [115] на основании «модифицированного механизма сенсibilизации» считает, что суперсенсibilизация красителей, у которых энергия ионизации в возбужденном триплетном состоянии составляет более 3,5 эв, происходит по механизму Гильмана [123], а у других — по механизму Розенова с сотр. [121].

Таким образом, пока не существует единого механизма суперсенсibilизации, надежно объясняющего наблюдаемые явления повышения сенсibilизирующего действия красителей под влиянием тех или иных соединений.

Как уже неоднократно упоминалось, все процессы, обуславливающие суммарный эффект спектральной сенсibilизации, в значительной степени зависят от так называемых эмульсионных факторов [69, 70]. Хорошо известно, что применение одного и того же сенсibilизатора в иодобромосеребряных или хлоросеребряных эмульсиях приводит к совершенно различному эффекту, обусловленному природой твердой фазы эмульсии. В случае многих эффективных панхроматических сенсibilизаторов при использовании их в хлоросеребряных эмульсиях часто наблюдается резкое смещение зоны сенсibilизации в коротковолновую область спектра по сравнению с наблюдаемым в AgBr(J)-эмульсиях, так как на AgCl, как правило, плохо образуются полимеры красителей (см., например, [125]).

Для характера распределения спектральной чувствительности и ее величины также имеет значение количество вводимого в эмульсию иодида, оптимальное количество которого следовало бы устанавливать с учетом ее спектральной сенсibilизации. Наличие определенных количеств иодида в микрокристаллах бромида серебра во многих случаях способствует J-полимеризации красителей при их адсорбции, что расширяет зону сенсibilизации и увеличивает светочувствительность слоя (например, [125]). Заметную роль при этом играет и характер желатинизации, чему посвящен ряд работ Борина (см. библиографию в обзоре [70]).

Форма кристаллов эмульсий также оказывает значительное влияние на образование адсорбционного слоя красителей, и часто определяет величину получаемой светочувствительности слоев, как показали Маркоцкий [45] и Мойзер с соавт. [44, 46] (см. также [47a]). В ряде случаев совершенно по-разному сенсibilизируются иодобромосеребряные эмульсии, полученные аммиачным или нейтральным способом [126]. Как правило, на плоских и более правильной формы кристаллах нейтральных эмульсий в значительной степени затруднено образование J-полимеров, что иногда усугубляется при добавлении различных веществ, в частности 5-метил-7-окси-1,3,4-триазинидолицина и некоторых ПАВ.

Значительное влияние оказывает способ получения эмульсий с чередующейся перезарядкой поверхности микрокристаллов эмульсии в процессе ее синтеза. При этом, несмотря на достаточно высокое значение pAg готовой эмульсии, образование J-полимеров выявлено в меньшей степени по сравнению с эмульсиями, полученными при постоянном избытке ионов брома [127]. Влияние избыточных ионов брома часто имеет превалирующее значение при получении слоев, сенсibilизированных самыми различными красителями, как с точки зрения характера распределения спектральной чувствительности, так и ее величины (см., например, [75, 110, 128, 129]).

Несравненно меньшее влияние на сенсibilизацию оказывает значение pH в применяемых при синтезе эмульсий пределах.

О влиянии на спектральную сенсibilизацию эмульсий различных соединений, таких, как химические сенсibilизаторы разных типов, стабилизаторы, роданиды и другие вещества, имеются хотя и многочисленные, но весьма

разрозненные данные. Однако во многих случаях они оказывают заметное действие на характер спектров поглощения и кривых распределения спектральной чувствительности и ее величину, при этом в различной степени в зависимости от типа эмульсии (см., например [75, 120, 126, 129], а также библиографию в работах [69, 70]). Отмечалось, что 5-метил-7-окси-1,3,4-триазинидолицин часто затрудняет образование J-состояний, особенно при повышенных значениях pBr эмульсий [129]. В то же время в ряде случаев это вещество заметно уменьшает десенсibilизирующее действие красителей, что приводит к увеличению светочувствительности слоя.

Особое место среди вводимых в эмульсию веществ занимают ПАВ: цветные недиффундирующие (ЦНК) и маскирующие компоненты, а также смачиватели, осадители твердой фазы и др.

В 40-е годы при разработке метода получения цветных изображений на многослойных фотоматериалах с одновременным цветным проявлением было выяснено, что ЦНК резко подавляют светочувствительность слоев, сенсibilизированных большинством известных в то время красителей. В связи с этим исследованию влияния ЦНК на сенсibilизирующее действие красителей уделялось значительное внимание — помимо многочисленных патентов был опубликован ряд статей советских и зарубежных авторов [11, 71, 130—138].

Лифшиц, Натансон и Левкоев [11, 71, 130, 131] показали, что подавление сенсibilизирующего действия красителей ЦНК определяется в основном десорбцией сенсibilизаторов с поверхности AgHal, обусловленной адсорбционным вытеснением их компонентой и, кроме того, депрессирующим влиянием последней на способность красителей к передаче поглощенной энергии решетке AgHal. Этот вывод согласуется с данными по адсорбции ЦНК на бромистом серебре [132] и с полученными позднее результатами Майера [133].

Гороховский и Грацианская [134], Огуши, Сато и Сакамото [136], Боржинин и Берендсен [137], перечисляя факторы, обуславливающие изменение сенсibilизирующего действия красителей в присутствии ЦНК, в том числе и десорбцию сенсibilизаторов, придают большое значение взаимодействию красителей с компонентами на поверхности эмульсионных зерен, но не приводят экспериментальных данных, подтверждающих наличие последнего. Необходимо отметить, что в этих работах выводы делаются на основании исследования очень малого числа красителей (1—3), причем методика определения количества десорбированного красителя путем измерения поглощения водно-желатинового фугата [137] вызывает серьезные возражения.

Систематизация и анализ литературных, в значительной степени патентных, данных позволяет установить между строением красителей и их компонентоустойчивостью, т. е. степенью сохранения сенсibilизирующего действия при введении ЦНК в эмульсию, ряд закономерностей, имеющих в большинстве случаев эмпирический характер.

Было показано [11], что сенсibilизирующее действие солеобразных красителей, не только цианинов, но и родацианинов без заместителей в гетероостатках значительно снижается в присутствии неокрашенных ЦНК, и увеличение компонентоустойчивости может быть достигнуто введением в остатки триазола, триазолина, бензотриазола и бензоксазола заместителей с относительно большим молекулярным весом, в частности, фенильных, тетраметиленовых или бензогрупп (например, [139]). Повышение же компонентоустойчивости имидакарбодиазанинов наблюдается при введении самых разнообразных заместителей, что связано в большинстве случаев с более единообразной структурой адсорбционного слоя. При этом в одних случаях усиливается, а в других совершенно подавляется склонность красителей к J-агрегации [140]. В ряду внутриионидных соединений — меро- и диме-родиазанинов, как правило, компонентоустойчивы производные N-алкил-(арил)азолидинтион-2-онов [24], которые в противоположность цианинам (арил)азолидинтион-2-онов [24], которые в противоположность цианинам и родацианинам адсорбируются на поверхности AgHal при введении их в систему, уже содержащую ЦНК [24, 135]. Лифшиц, Рыбниковой и Лаза-

ревой [24] было показано, что различная компонентоустойчивость мерцающих соединений связана с характером их адсорбции; в случае ослабленного взаимодействия с AgHal адсорбция следует кривой, аналогичной описываемой уравнением Фрейндлиха, а при более прочной адсорбции изотерма совпадает по форме с изотермой Лангмюра.

Как известно, введение наряду с обычными недиффундирующими компонентами соответствующих арилазопроизводных, так называемых маскирующих, или окрашенных, компонент, вызывает значительное уменьшение общей и дополнительной светочувствительности эмульсий, сенсibilизированных вполне компонентоустойчивыми красителями. Было выяснено [141], что это понижение светочувствительности происходит главным образом за счет фильтрового эффекта как находящейся в среде желатинной, так и адсорбированной компоненты; оно также является следствием ее десенсибилизирующего действия и вытеснения ею части красителя с поверхности эмульсионных зерен. Маскирующие компоненты, обуславливающие большую десорбцию красителя с поверхности эмульсионных зерен, чем соответствующие неокрашенные соединения, очень часто вызывают снижение дополнительной светочувствительности сенсibilизированных эмульсий в процессе выстаивания перед поливом. Это снижение имеет место при использовании дистилатов карбоцианинов и родацианинов и обусловлено в основном постепенным увеличением десорбции этих солеобразных красителей с поверхности эмульсионных зерен. Десорбция внутриионидных красителей: мерцающих димероцианинов — производных N-алкил(арил)азолидинтион-2-онов — в этих условиях практически не возрастает, и их сенсibilизирующее действие, как правило, не снижается при выстаивании эмульсий.

В последние годы появилось значительное число патентов, согласно которым светочувствительность слоев, сенсibilизированных тиа- и имидакарбоцианинами с сульфалкильными группами при циклических атомах азота, не понижается в присутствии неокрашенных ЦНК и подавляется маскирующими ЦНК главным образом только за счет неизбежного фильтрового эффекта (см. библиографию в работе [97]). Аналогичными свойствами обладают многие имидакарбоцианины, содержащие при атомах азота алкильные группы с числом углеродных атомов не менее 6 [91]. Недавно было также выяснено [142], что защищаемые компоненты и вещества, применяемые для создания защитной оболочки (защищающие растворители, ЗР), подавляют сенсibilизирующее действие многих красителей.

При исследовании компонентоустойчивости красителей было замечено, что в присутствии ЦНК и ряда других ПАВ сенсibilизирующее действие некоторых родацианинов и цианинов, наоборот, значительно повышается [143]. Это явление (активация), как правило, наиболее сильно выражено у красителей, содержащих фенильные, тетраметиленовые, бензо-, карбалкокси-, высшие алкильные группы или некоторые другие заместители. Следует подчеркнуть, что эффект активации очень специфичен: ПАВ, вызывающие повышение сенсibilизирующего действия одних красителей, не оказывают влияния в других случаях или даже обуславливают падение эффективности. Так, светочувствительность слоев, сенсibilизированных, например, 3,3',9-триэтил-4,5,4',5'-добензотиакарбоцианином, в большинстве случаев мало изменяется при введении в эмульсию замещенных амидов 1,2-оксинафтойной кислоты [131], но значительно повышается в присутствии производных ациламиноафталисульфокислот [75] и компонент — производных пиразолона-5. В то же время при введении этого красителя и указанных веществ в эмульсию с повышенным значением pVr (~3,5) активирующее действие почти не имеет места [129].

Специальными исследованиями было показано, что как депрессирующее, так и активирующее влияние подобных соединений, а также их взаимодействие с красителями в водных растворах в основном обусловлено наличием в молекуле высокомолекулярного алифатического остатка [11, 71, 72, 130, 131]. Следует подчеркнуть, что между депрессирующим и активирующим

влиянием различных веществ, в том числе и поверхностно-активных, на сенсibilизирующее действие красителей и взаимодействием их друг с другом в растворах никакой определенной зависимости не наблюдалось [11, 71, 72].

Было высказано предположение [74, 75, 131] о том, что повышение сенсibilизирующего действия красителей в присутствии ПАВ связано с облегчением передачи поглощенной энергии решетке AgHal, обусловленным удалением ионов брома с поверхности либо ориентацией молекул, более благоприятной для передачи поглощенной энергии.

Натансон и Климо [74, 75] показали, что относительный квантовый выход сенсibilизации значительно увеличивается как при применении активирующих веществ, в том числе и ЦНК, так и при уменьшении концентрации ионов брома, что свидетельствует в пользу этих предположений. Позднее Питч и Краус [138] также наблюдали при повышении общей и дополнительной светочувствительности слоев, сенсibilизированных родацианинами в присутствии амидов 1,2-оксинафтойной кислоты (голубые компоненты), увеличение относительного квантового выхода, что, по мнению авторов, либо обусловлено образованием соединения сенсibilизатора с компонентой, в результате чего облегчается передача энергии, либо обусловлено действием компоненты как химического сенсibilизатора.

Сведения о влиянии различных ПАВ как смачивателей и осадителей твердой фазы на светочувствительность сенсibilизированных фотослоев очень ограничены. В патентах (см. библиографию в работе [97]) отмечается, что цианиновые красители, содержащие сульфалкильные группы при атомах азота гетероциклических ядер, устойчивы к действию различных ПАВ, в том числе смачивателей и осадителей твердой фазы. Аналогичные данные приведены в статьях Брункена [144] и Поппе [145]. Кроме того, было также отмечено [146], что в ряде случаев сенсibilизирующее действие так называемых компонентоустойчивых красителей в меньшей степени подавляется смачивателями и осадителями твердой фазы.

Нами [147] было проведено систематическое исследование влияния ПАВ разного строения и назначения (смачивателей, осадителей твердой фазы, частичных заменителей желатин) на светочувствительность фотослоев, сенсibilизированных различными красителями. Было показано, что поведение каждой пары сенсibilизатор — ПАВ весьма специфично. Однако обобщение значительного количества экспериментальных данных позволило выявить некоторые закономерности изменения сенсibilизирующих свойств красителей в этих условиях.

В заключение необходимо подчеркнуть, что, несмотря на то что за 100 лет, прошедшие с момента открытия Фогелем спектральной сенсibilизации, механизмы большинства процессов, обуславливающих спектральную сенсibilизацию фотографических эмульсий, окончательно не установлены, с практической точки зрения проделана огромная работа, которая привела к очень большим и существенным результатам, о чем частично можно судить по обзору Богданова [148].

Сейчас трудно себе представить жизнь, науку, многие отрасли производства без применения фотографического метода, используемого в самых различных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Vogel. Ber., 6, 1302 (1873).
2. H. Vogel. Ibid., 7, 976 (1874).
3. J. M. Eder. Sitz.-Ber. Wien. Akad., 82, 606 (1880).
4. J. Franck. Z. Phys., 9, 259 (1922).
5. Я. И. Бокунчик. Фотохим. пром., 1, 35 (1934).
6. G. Ungar. Z. wiss. Phot., 33, 123 (1934).
7. S. V. Natanson. Nature, 140, 197 (1937); ЖФХ, 11, 157 (1938).
8. J. Leermakers. J. Chem. Phys., 5, 889 (1937); J. Leermakers, B. Carroll, C. Staud. Ibid., p. 878.

9. O. Bloch, F. M. Hamer. *Phot. J.*, 68, 21 (1928).
10. S. E. Sheppard, R. Lambert, R. Walker. *J. Chem. Phys.*, 9, 96 (1941).
11. Э. Б. Лифшиц. Автореф. канд. дисс. М., НИКФИ, 1951.
12. М. В. Дейчмейстер, Н. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон. *ДАН СССР*, 93, 1057 (1953).
13. I. I. Levkoev, E. B. Lifschitz, S. V. Natanson, N. N. Sveschnikov, Z. P. Sytnik. *Ergebn. intern. Konf. wiss. Photogr. (Köln, 1956)*. Darmstadt, Verl. O. Helwich, 1958, S. 109; *Труды НИКФИ*, 10 (20), 55 (1957).
14. S. E. Sheppard, H. Crouch. *J. Phys. Chem.*, 32, 751 (1928).
15. S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. L. Keenan. *J. Phys. Chem.*, 36, 174 (1932); S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. D. Walker. *J. Chem. Phys.*, 7, 265 (1939).
16. W. West, B. Carroll, D. Whitcomb. *J. Phot. Sci.*, 1, 145 (1953); *Ann. New York Acad. Sci.*, 58, 893 (1954).
17. S. V. Natanson. *Congr. et Colloq. l'Université Liège*, v. 23. *Scientific Photography (1959)*. New York — Oxford, Pergamon Press, 1962, p. 457; Сб. «Кинотехника», вып. 2. М., изд. НИКФИ, 1963, стр. 23.
18. А. И. Рабинович, С. В. Натансон. *ЖФХ*, 11, 434 (1938).
19. E. P. Davey. *Trans. Faraday Soc.*, 36, 323 (1940).
20. W. Hoppe. *Koll. Z.*, 109, 21, 27 (1944).
21. W. West, B. H. Carroll, D. Whitcomb. *J. Phys. Chem.*, 56, 1054 (1952).
22. В. Н. Карролл, В. Уэст. *Fundamental Mechanisms of Photographical Sensitivity. Proc. Bristol Symposium, 1950*. London, Butterworths Sci. Publ. Ltd., 1951, p. 162; об. «Физическая химия фотографических процессов». М., ИЛ, 1954, стр. 242.
23. S. E. Sheppard. *Rev. Modern Phys.*, 14, 303 (1942).
24. Э. Б. Лифшиц, Т. Д. Рыбникова, Т. М. Лаарева. *ЖНПФК*, 8, 381 (1963); Э. Б. Лифшиц, Т. Д. Рыбникова. Сб. «Кинотехника», вып. 2. М., изд. НИКФИ, 1963, стр. 75.
25. K. Fajans. *Eders Handbuch Phot.*, B. 2. Halle, Verl. W. Knapp, 1927, S. 634; K. Fajans, T. Erday-Gruz. *Z. phys. Chem.*, 158A, 97 (1931).
26. С. В. Натансон. *ЖФХ*, 14, 989 (1940).
27. Ю. Н. Гороховский, А. П. Крюков, В. И. Федотова. *ЖФХ*, 14, 180 (1940).
28. S. Boyer, J. Carraele. *J. Chim. phys.*, 60, 1123 (1963).
29. K. N. Davies, A. K. Holliday. *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1067 (1952).
30. R. Mecke, G. Semerano. *Z. wiss. Phot.*, 36, 174 (1932).
31. С. В. Натансон. *Труды НИКФИ*, 7, 41 (1944); *Acta Physicochim. URSS*, 21, 430 (1946).
32. К. И. Покровская, Н. И. Левкоев, С. В. Натансон. *ЖФХ*, 30, 161 (1956); К. И. Покровская. *ЖНПФК*, 4, 133 (1959); *Труды НИКФИ*, 40, 8 (1960).
33. A. Herz, J. Helling. *J. Coll. Sci.*, 17, 293 (1962).
34. С. В. Натансон, Н. И. Сенникова. Конференция по теории и технологии фотографического процесса. *Законодательство*, 1968, докл. № 15; *Труды Госнихимфотопроекта*, 1, 34 (1968); Н. И. Сенникова, Л. Н. Кузнецова, С. В. Натансон. *Реф. докл. ICPS-74 (Дрезден)*, 1, 59 (1974).
35. H. Pietsch, H. Christen. *Veröff. wiss. Photo-Labor. Agfa*, 9, 107 (1961).
36. J. E. Luvall, A. Leifer, M. Korall, M. Collins. *J. Phys. Chem.*, 67, 2635 (1963).
37. J. H. Paday. *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1325 (1964).
38. S. Boyer, B. Malingray, M. C. Preteville. *Sci. ind. Phot.*, 36, 217 (1965).
39. J. Nys, W. van den Heuvel. *Phot. Kong.*, 102, 37 (1966).
40. С. В. Натансон, Н. И. Сенникова. Сб. «Кинотехника», вып. 2. М., изд. НИКФИ, 1963, стр. 56.
41. S. Dähne. *Naturwiss.*, 48, 715 (1961).
42. Л. О. Леонтьева, Н. И. Сенникова, И. Ф. Карпова, С. В. Натансон. *Настоящий сборник*, стр. 90.
43. H. Borginon, V. Danckaert. *Phot. Kong.*, 98, 84 (1962).
44. E. Günther, E. Moisar. *J. Phot. Sci.*, 13, 280 (1965).
45. W. Markocki. *Ibid.*, p. 85.
46. J. Eggens, E. Günther, E. Moisar. *Phot. Kong.*, 102, 144 (1966).
47. H. Philippaerts, W. Vanassche, F. H. Claes, H. Borginon. *J. Phot. Sci.*, 20, 215 (1972).
- 47a. Ю. А. Бреслава, Л. Н. Кузнецова, В. А. Уксусова, С. В. Натансон. *Реф. докл. ICPS-74 (Дрезден)*, 1, 51 (1974).
48. S. E. Sheppard. *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 82, 256 (1909).
49. F. M. Hamer. *J. Chem. Soc.*, 1928, 3160.
50. G. Scheibe. *Angew. Chem.*, 49, 563 (1936); *ibid.*, 50, 51, 212 (1937).
51. H. Ecker. *Koll. Z.*, 92, 35 (1940).
52. G. Scheibe. *Ibid.*, 82, 1 (1938).
53. G. Scheibe. *Z. Elektrochem.*, 47, 73 (1941); 52, 283 (1948).
54. H. Zimmermann, G. Scheibe. *Ibid.*, 60, 566 (1956); G. S. Levinson, W. T. Simpson, W. Curtis. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4324 (1957); J. Lavorel. *J. Phys. Chem.*, 61, 1600 (1957).
55. G. Schwarz. *Sci. ind. Phot.*, (2), 10, 233 (1939).
56. H. O. Dickinson. *Phot. J.*, 88B, 97 (1948).
57. S. E. Sheppard. *Science*, 93, 42 (1941).
58. S. E. Sheppard, A. L. Geddes. *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1995, 2003 (1944); *J. Chem. Phys.*, 13, 63 (1945).
59. E. E. Jelley. *Nature*, 138, 1009 (1936); 139, 631 (1937).
60. W. West, S. Pearce. *J. Phys. Chem.*, 69, 1894 (1965).
61. Н. И. Левкоев, С. В. Натансон. *Труды НИКФИ*, 7, 17 (1944); *Acta Physicochim. URSS*, 21, 437 (1946).
62. С. В. Натансон. *Труды НИКФИ*, 7, 32 (1944); *Acta Physicochim. URSS*, 21, 45 (1946).
63. С. В. Натансон. *ДАН СССР*, 106, 497 (1956).
64. Н. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц. *ЖНПФК*, 3, 419 (1958).
65. Э. Б. Лифшиц. *Труды НИКФИ*, 40, 62 (1960).
66. Э. Б. Лифшиц. *ЖНПФК*, 6, 64 (1961).
67. Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон. *ЖНПФК*, 6, 92 (1961).
68. I. I. Levkoev, E. B. Lifschitz, S. V. Natanson. *Congr. et Colloq. l'Université, Liège*, t. 23. *Scientific Photography (1959)*. New York — Oxford, Pergamon Press, 1962, p. 440; *Chem. listy*, 60, 791 (1966); об. «Кинотехника», вып. 2. М., изд. НИКФИ, 1963, стр. 5.
69. С. Е. К. Меев, Т. Джейк. *The Theory of the Photographical Process*, 3 Ed. New York — London, Macmillan Co., 1966; Л., «Химия», 1973.
70. С. В. Натансон. *Успехи научн. фототгр.*, 15, 78 (1970).
71. Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, Н. И. Левкоев. *ЖФХ*, 28, 1572 (1954).
72. Э. Ф. Климов, С. В. Натансон. *Труды Госнихимфотопроекта*, 1, 104 (1968).
73. С. В. Натансон, Н. С. Спасокукоцкий, Е. С. Колова. *ДАН СССР*, 157, 1445 (1964).
74. С. В. Натансон, Э. Ф. Климов, С. В. Натансон. Сб. «Кинотехника», вып. 2. М., изд. НИКФИ, 1963, стр. 40.
75. S. V. Natanson. *J. Phot. Sci.*, 10, 9 (1962); *ЖНПФК*, 8, 362 (1963).
76. J. Spence, B. H. Carroll. *J. Phys. Chem.*, 52, 1090 (1948).
77. W. West, B. H. Carroll. *J. Chem. Phys.*, 19, 417 (1951).
78. W. Mills, W. Pope. *Phot. J.*, 60, 183 (1920).
79. L. G. S. Brooker, F. L. White, D. W. Hestline, G. H. Keyes, S. G. Dent, E. J. van Lare. *J. Phot. Sci.*, 1, 173 (1953).
80. H. Locher. *Fortschritten der Photographie*, B. 3. Leipzig, Academ. Verlagsges., 1944, S. 113.
81. G. Scheibe, L. Kandler. *Naturwiss.*, 26, 412 (1938).
82. T. Förster. *Ibid.*, 33, 166 (1946); *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*. Göttingen, Verl. Vandenhoeck und Ruprecht, 1951, S. 254.
83. E. S. Emerson, M. A. Conlin, A. E. Rosenoff, K. S. Norland, H. Rodriguez, D. Chin, G. R. Btrd. *J. Phys. Chem.*, 71, 2396 (1967); A. E. Rosenoff, V. K. Walworth, G. R. Btrd. *Phot. Sci. Engng*, 14, 328 (1970); K. Norland, A. Ames, T. Taylor. *Ibid.*, 14, 295 (1970).
84. А. И. Киприанов, Г. Г. Дядьша. *Укр. хим. ж.*, 35, 608 (1969).
85. W. E. Gray, W. R. Brewer, G. R. Bird. *Phot. Sci. Engng*, 14, 316 (1970).
86. Ch. Reich, W. D. Pandolfe, G. R. Bird. *Ibid.*, 17, 334 (1973).
87. G. E. Ficken. *Ibid.*, 21, 11 (1973).
88. F. Diets, K. J. Pöpler, N. Tyutyulkov. *Z. Chem.*, 12, 145 (1972).
89. F. Diets. *Tetrahedron*, 28, 1403 (1972); *J. Signal AM*, 1, 57 (1973).
90. V. Szikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn. *J. Chem. Phys., Letters*, 6, 11 (1970); H. Kuhn. *Pure Appl. Chem.*, 27, 421 (1971).
91. Д. Я. Шагалова, Э. Б. Лифшиц, Н. С. Барынь, Л. М. Ягупольский, Н. И. Левкоев. *ЖНПФК*, 16, 384 (1971); Э. Б. Лифшиц, Н. И. Левкоев и др. *Автор. свид. СССР 244120 (1968)*. *Бюлл. изобр.*, № 17 (1969).
92. J. Brunken, E. J. Poppe. *Veröff. wiss. Photo-Labor. Wolfen*, 10, 101 (1965); E. J. Poppe. *Ibid.*, p. 115.
93. W. West, S. Pearce, F. Grum. *J. Phys. Chem.*, 71, 1316 (1967).
94. W. Cooper. *Phot. Sci. Engng*, 17, 217 (1973).
95. А. И. Киприанов, Н. И. Левкоев, С. В. Натансон. *Сборник работ по физической химии*. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 110.
96. L. G. S. Brooker, G. H. Keyes. *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 659 (1936).
97. Н. И. Левкоев. *Настоящий сборник*, стр. 5.
98. А. И. Киприанов, Г. Т. Пилюгин. *Уч. зап. ХГУ*, 10, 104 (1937); *Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева*, № 3—4, 60 (1939); А. И. Киприанов, С. Г. Фридман, Л. С. Пупко. *Сборник научных работ ИОХ АН УССР (Киев)*, 13, 40 (1947).
99. L. G. S. Brooker. *Rev. Modern Phys.*, 14, 275 (1942); L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cresman, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, E. van Lare, G. van Zand, F. L. White, W. W. Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1875 (1945).
100. Э. Б. Лифшиц, Л. М. Ягупольский, Н. С. Спасокукоцкий, Д. Я. Народицкая, Н. И. Левкоев. *Труды ICPS-70 (Москва)*, секция А, В, 254 (1970).
101. Э. Б. Лифшиц, Н. И. Левкоев, Л. М. Ягупольский, Н. С. Барынь. *Тезисы докладов совещания по химии сенсibilизаторов и сенсibilизации*. Киев, изд. ИОХ АН СССР, 1962, стр. 33; *ЖНПФК*, 11, 175 (1966).
102. Э. Б. Лифшиц, Л. М. Ягупольский, Д. Я. Народицкая, В. Н. Троицкая, Н. С. Барынь, Н. И. Левкоев. *ЖНПФК*, 13, 280 (1968).
103. M. Tamura, H. Nada. *Congr. et Colloq. l'Université Liège*, t. 23. *Scientific Photography (1959)*. New York — Oxford, Pergamon Press, 1962, p. 579.
104. З. П. Докучаева, А. А. Садикова. *ЖНПФК*, 11, 350 (1966).
105. А. С. Хейнман, С. В. Натансон, Н. С. Спасокукоцкий, А. Ф. Волпе, Р. В. Караульщикова. *ЖНПФК*, 13, 44 (1968).

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ

На протяжении столетия с момента открытия эффекта спектральной сенсibilизации одним из основных вопросов, привлекающих внимание исследователей в этой области, является изучение механизма этого явления. Однако, несмотря на значительный прогресс, достигнутый в выяснении его основных этапов, и в настоящее время эта проблема все еще остается нерешенной; нет общепризнанного механизма сенсibilизации.

В данном обзоре на примерах работ последних лет рассмотрены пути поиска решения этого вопроса. В настоящее время изучением механизма сенсibilизации интенсивно занимаются многие исследователи. Существенным достоинством ряда современных работ является стремление определить физические параметры и свойства сенсibilизатора и полупроводника путем рассмотрения не идеальных моделей, а тех реальных систем, в которых в действительности осуществляется процесс сенсibilизации.

Большинство работ по изучению механизма сенсibilизации можно сгруппировать вокруг решения двух задач: 1) определение энергетического расположения электронных уровней красителя и полупроводника, 2) выяснение участия локальных электронных уровней в процессе сенсibilизации.

Обычно рассматриваются два альтернативных механизма сенсibilизации: передача от красителя к полупроводнику или фотоэлектрона, или энергии нейтрального фотовозбуждения.

Общепринято, что основной путь выяснения механизма сенсibilизации — установление взаимного расположения электронных энергетических уровней сенсibilизатора и галогенида серебра. В согласии с условием Герни и Мотта считается, что если первый возбужденный синглетный уровень (S^*) молекулы красителя расположен выше дна зоны проводимости (C -зона) полупроводника, то имеется возможность перехода фотоэлектрона от красителя и он является сенсibilизатором; если же S^* -уровень расположен ниже дна C -зоны, то краситель обладает способностью захватывать электроны полупроводника и, следовательно, является десенсibilизатором. Для передачи энергии таких ограничений нет.

Данные об электронных энергетических уровнях полупроводников имеются в литературе. Однако до недавнего времени не удавалось получить соответствующие данные для красителей в адсорбированном состоянии на поверхности полупроводников, и лишь в последние годы необходимые величины определены в ряде работ.

Тани и Кикучи [1] на основании полуэмпирической теории молекулярных орбиталей Хюккеля вычислили значения потенциалов ионизации молекул в газовой фазе ($I_{\text{газ}}$) для большого числа красителей. Значения $I_{\text{газ}}$ для цианиновых красителей лежат в интервале 6,6—7,8 эв, а для ксантеновых и трифенилметановых красителей — в интервале энергий 7,2—7,7 эв, т. е. близкими к ранее экспериментально измеренным Вилесовым [2]. Далее, исходя из того, что адсорбция молекул красителя осуществляется в основном за счет сил Ван-дер-Ваальса, авторы приняли, что потенциал ионизации адсорбированной на полупроводнике молекулы можно определять по формуле:

$$I_{\text{адс}} = I_{\text{газ}} - P = I_{\text{газ}} - \left(1 - \frac{1}{K}\right) \frac{e^2}{2r},$$

где K — диэлектрическая постоянная адсорбента, e — заряд электрона, r — эффективный радиус молекулы, принимаемый авторами равным 3 А.

Если согласиться с этими предположениями, то открывается возможность очень простого определения потенциалов ионизации молекул красителей

106. J. D. Kendall. IX Congr. Intern. Phot. Sci. et Appl. (Paris, 1935). Paris, Ed. Rev. d'Optique, 1936, p. 227.
107. G. Scheibe, F. Dürr. Congr. et Colloq. l'Université Liège, v. 23. Scientific Photography (1959), New York — Oxford, Pergamon Press, 1962, p. 512.
108. O. Riester. Mitt. Forschungslab. Agfa Leverkusen — München, 1, 44 (1955).
109. H. Lüppo-Cramer. Camera (Lucerne), 1, 226 (1922—1923); M. Blau, H. Wambacher. Sitzber. Acad. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Kl. Abt., IIa, 144, 403 (1935); Phot. Korr., 72, 108 (1936); Я. И. Бокун. Оптическая сенсibilизация. М., «Искусство», 1937, стр. 126, 133.
110. H. Sauvenier. Sci. ind. Phot., (2), 28, 265 (1957).
111. H. W. Wood. J. Phot. Sci., 3, 169 (1955).
112. H. Hada, M. Tamura. Bull. Soc. Sci. Phot. Japan, N 7, 1 (1957); H. Hada. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 21, 1 (1958).
113. А. С. Хейлман, В. П. Донатова, Л. Н. Бочарова. ЖНПФК, 8, 61 (1963).
114. M. Tamura, H. Hada. Phot. Sci. Engng, 11, 82 (1967).
115. T. Tani. Ibid., 14, 237 (1970).
116. А. С. Хейлман, В. П. Донатова. ЖНПФК, 15, 374 (1970).
117. T. Tani. Phot. Sci. Engng, 15, 384 (1971).
118. R. Brünner, A. Graf, G. Scheibe. Z. wiss. Phot., 53, 214 (1959).
119. M. Mudrovic. Sci. ind. Phot., 24, 47 (1953).
120. М. К. Гречко, С. В. Натансон. Труды НИКФИ, 43, 47 (1961).
121. А. Е. Rosenoff, K. S. Norland, A. E. Ames, V. K. Walworth, G. R. Bird. Phot. Sci. Engng, 12, 185 (1968).
122. V. Zuckerman, H. Mingace. J. Chem. Phys., 50, 3432 (1969); V. Zuckerman. Phot. Sci. Engng, 14, 336 (1970).
123. P. V. Gilman, Jr. Ibid., 11, 22 (1967); 12, 230 (1968); P. V. Gilman, Jr. Molec. Lumines., An. Intern. Conf. Ed. W. A. Benjamin. New York, 1969, p. 879.
124. W. West, P. V. Gilman, Jr. Phot. Sci. Engng, 13, 221 (1969).
125. С. В. Натансон, М. М. Костина. Труды НИКФИ, 40, 50 (1960).
126. М. К. Гречко, С. В. Натансон. Труды Госнихимфотопроекта, 7, 68 (1972).
127. В. Л. Зеликман, С. В. Натансон, Е. Б. Кондратьева. ЖНПФК, 18, 105 (1973); Труды Госнихимфотопроекта, 13, 48 (1973).
128. С. В. Натансон, М. М. Костина. ЖНПФК, 6, 388 (1961).
129. С. В. Натансон, Л. Н. Кузнецова. Настоящий сборник, стр. 61.
130. С. В. Натансон, Э. Б. Лифшиц, И. И. Левкоев. ЖНПФК, 1, 174 (1956).
131. Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, И. И. Левкоев. Успехи научн. фотогр., 8, 44 (1962).
132. Е. В. Столярова. Автореф. канд. дисс. М., НИКФИ, 1951; Е. В. Столярова, В. С. Чельцов. ЖФХ, 27, 640 (1953).
133. K. Meyer. Z. wiss. Phot., 52, 17 (1958).
134. Ю. Н. Гороховский, З. И. Грацианская. ЖНПФК, 2, 421 (1957).
135. Y. Hishike, K. Taki. Repts. Inst. Phys. Chem. Res., Japan, 35, 27 (1959); РЖХим, 1961, 121582.
136. M. Oguchi, S. Sato, K. Sakamoto. J. Soc. Sci. Phot. Japan, 24, 15 (1961).
137. H. Borginon, R. Berendsen. J. Phot. Sci., 13, 165 (1965).
138. H. Pietsch, P. Krauss. Wiss. Z. Techn. Hochsch. Chem. (Leuna — Merseburg), 13, 81 (1971).
139. I. G. Farbenindustrie A. G. Англ. пат. 496116 (1938) [Zbl., 1, 1919 (1939)]; Франц. пат. 856703 (1940) [Zbl., 1, 1639 (1941)]; Бельг. пат. 434997 (1941) [Zbl., 2, 152 (1941)].
140. Э. Б. Лифшиц, И. И. Левкоев, Д. Я. Народицкая, Л. М. Якубовский, Н. С. Барынь. Конференция по теории и технологии фотографического процесса, т. 1. Кошане, 1968, докл. № 18. Труды Госнихимфотопроекта, 1, 79 (1968).
141. Э. Б. Лифшиц, Т. М. Лазарева. ЖНПФК, 9, 266 (1964); Э. Б. Лифшиц, Т. М. Лазарева. Труды Госнихимфотопроекта, 1, 88 (1968).
142. Н. В. Кудряшова, Э. Б. Лифшиц, З. И. Москаленко, В. Н. Долбин. Настоящий сборник, стр. 82.
143. С. В. Натансон, Э. Б. Лифшиц, З. П. Сытник, И. И. Левкоев и др. Авт. свид. СССР 104783 (1954). Бюлл. изобр., № 26 (1970); С. В. Натансон, К. И. Покровская, Э. Б. Лифшиц, Н. Н. Семенов и др. Авт. свид. СССР 104282 (1954). Бюлл. изобр., № 3 (1965); Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, К. И. Покровская, З. П. Сытник, Т. Д. Рыбникова. Авт. свид. СССР 110135 (1956). Бюлл. изобр., № 3 (1958).
144. J. Brunken. Veröff. wiss. Photo-Labor. Agfa, 9, 58 (1961).
145. E. J. Poppe. Konferenz über die Theorie und Technologie des photographischen Prozesses, v. 1. Zakopane, 1968, Vortrag, N 16; Z. wiss. Photogr., 63, 149 (1969).
146. О. К. Смирнов, С. М. Леви, К. О. Авербах. ЖНПФК, 4, 423 (1959).
147. Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, Э. Ф. Клима, Э. Н. Сергеева, И. И. Левкоев. Сб. «Выделение твердой фазы фотографических эмульсий». Ярославль, Верхневолжское изд-во, 1974, стр. 101.
148. Л. М. Богданов. Настоящий сборник, стр. 54.

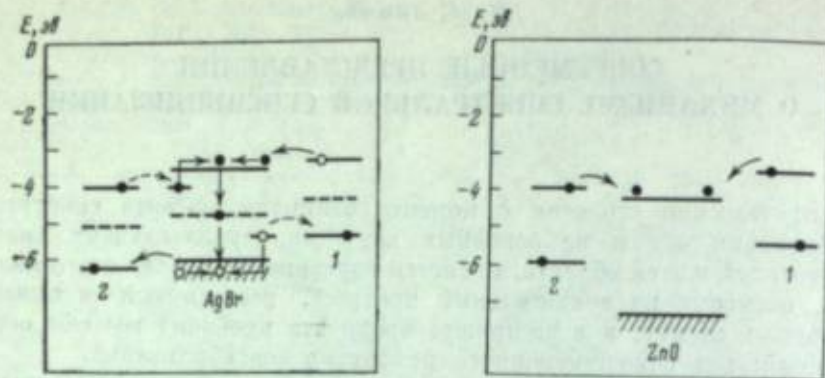


Рис. 1. Структура электронных уровней AgBr и красителей типа 1 и 2 [3]

Рис. 2. Структура электронных уровней ZnO и красителей типа 1 и 2 [3]

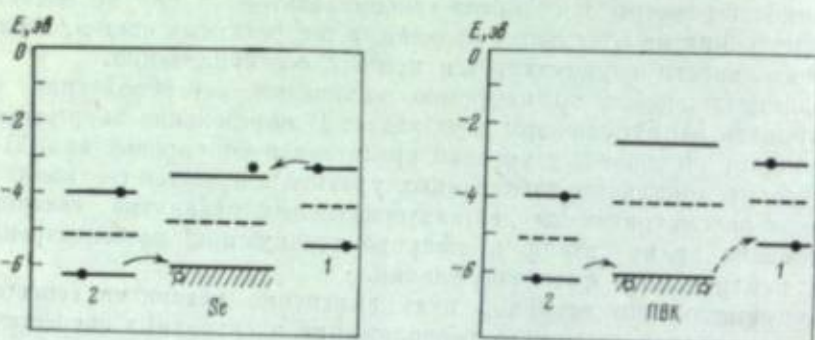


Рис. 3. Структура электронных уровней Se и красителей типа 1 и 2 [3]

Рис. 4. Структура электронных уровней поливинилкарбазола (ПВК) и красителей типа 1 и 2 [3]

в адсорбированном состоянии на любом субстрате. Используя это обстоятельство, Тани [3] недавно рассмотрел механизм sensibilization для ряда sensibiliziruemых полупроводников. В таблице приведены по литературным данным для этих полупроводников значения фотоэлектрической работы выхода (ϕ) и электронного сродства (χ), характеризующие положения верха V-зоны и дна C-зоны соответственно, а также вычисленные Тани значения энергии поляризации (P), на которую должен уменьшаться потенциал ионизации молекулы красителя при адсорбции на данном полупроводнике. На рис. 1—4 показано несколько схем взаимного расположения электронных уровней красителей и полупроводников.

В случае AgBr (рис. 1) красители типа 1 являются sensibilizatorami, а типа 2 — нет, так как не могут передавать электроны полупроводнику.

Полупроводники ZnO, TiO₂ и S имеют глубоко расположенные электронные уровни и поэтому для них большинство красителей (включая как sensibilizatory, так и десенсибилизаторы AgHal) оказываются sensibilizatorami. На рис. 2 приведена структура электронных уровней ZnO и красителей.

В селене (рис. 3) краситель типа 1 может давать sensibilizatsiyu n-типа, а краситель типа 2 может передавать полупроводнику дырки и, таким образом, в селене может наблюдаться как электронный, так и дырочный sensibilizirovannyй фототок.

В поливинилкарбазоле (рис. 4), являющемся полупроводником p-типа, переход от красителя 1 к красителю 2 увеличивает эффективность sensibilizatsii.

На основании указанных расчетов Тани [4] предложил «модифицированный» механизм спектральной sensibilization передачей электрона. В нем учитывается взаимное расположение не только электронных уровней красителя и полупроводника, но и уровней Ферми (уровни химического потенциала). Важно обратить внимание на то, где Тани располагает уровни Ферми в исследуемых системах. Он считает, что в темноте sensibiliziruemые полупроводники могут рассматриваться как изоляторы, т. е. у них уровень Ферми находится посередине запрещенной зоны (для AgBr — 4,75 эВ). Поэтому лишена смысла концепция о выравнивании уровней Ферми при контакте с другим изолятором-красителем полупроводником с «квазиуровнем Ферми», расположенным посередине между S- и S*-уровнями, и начинается выравнивание уровней Ферми красителя и полупроводника, приводящее к переходу электронов или дырок между ними.

По отношению к AgBr все красители были разделены Тани на пять групп. 1) Лучшими sensibilizatorami являются красители, у которых электронное сродство $\chi_{адс} < 3,5$ эВ и квазиуровень Ферми $(\chi_{адс} + I_{адс})/2 < 4,75$ эВ. Первое условие обеспечивает возможность передачи фотоэлектрона с S*-уровня красителя в C-зону AgBr, а при выполнении второго вероятность инжекции в AgBr электронов, образующих скрытое изображение, будет превосходить вероятность инжекции дырок, вызывающих просветляющий эффект.

2) Многие красители имеют $\chi_{адс} < 3,5$ эВ, но $(\chi_{адс} + I_{адс})/2 > 4,75$ эВ. Поэтому наряду с sensibiliziruyemyм эффектом из-за инжекции дырок.

3) ИК-сенсibilizatory имеют $\chi_{адс} > 3,5$ эВ и $(\chi_{адс} + I_{адс})/2 > 4,75$ эВ. Вызываемая ими некоторая десенсибилизация связана как с захватом электронов, так и с инжекцией дырок.

4) Обычные фотографические десенсибилизаторы имеют $\chi_{адс} > 3,5$ эВ, поэтому они активно захватывают электроны из AgBr.

5) Десенсибилизующее действие неплюских красителей связано с инжекцией дырок.

Подобные вычисления потенциалов ионизации молекул красителей, адсорбированных на субстратах, были выполнены также Селси и Нелсоном [5]. Величина эффективного расстояния от центра адсорбированной молекулы до субстрата этими авторами оценивается в 6—8 Å. Согласно данным вычислениям, искомая величина $I_{адс}$ для ряда красителей равна ~ 5 эВ, причем потенциал ионизации молекул при переходе от газовой фазы к адсорбированному или твердому состоянию изменяется незначительно.

Экспериментально потенциалы фотоионизации молекул красителей в адсорбированном состоянии на полупроводниках впервые были измерены несколько лет назад Нелсоном [6] и Терениным с сотр. [7].

Полученные Нелсоном величины $I_{адс}$ для исследованных красителей оказались лежащими в интервале 4,0—5,0 эВ, а определенное из них электронное сродство молекул — равным 3,3—3,4 эВ. Из этих данных вытекала возможность переноса электрона от красителя к полупроводнику по механизму Герни — Мотта.

Потенциалы ионизации адсорбированных красителей по измерениям Теренина с сотр. (рис. 5) оказались на 0,5—0,7 эВ большими, чем в опытах Нелсона, в которых получалось, что возбужденный уровень исследованных адсорбированных молекул расположен на 0,3—0,7 эВ ниже дна C-зоны полупроводников. Следовательно, процесс sensibilization в этих случаях мог осуществляться лишь передачей энергии, а не электрона от красителя.

Различия в полученных результатах были объяснены следующим образом. По мнению Теренина с сотр. [7], анализ условий опытов Нелсона указывает на то, что в данном случае им наблюдалась фотоэмиссия не с монослоев адсорбированных молекул красителя, а с их агрегатов, для которых Теренин с сотр. [7] получили такие же значения величин работы выхода.

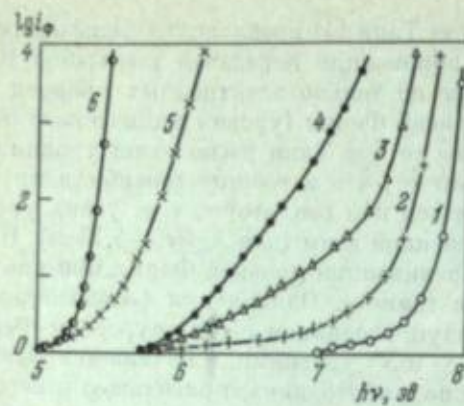


Рис. 5

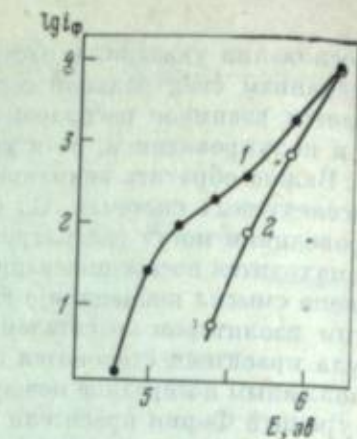


Рис. 6

Рис. 5. Спектр эмиссии фотоэлектронов со слоев [7] (I_ϕ — фототок)

1 — ZnO до окрашивания; 2—5 — после окрашивания; концентрация криптоцианина, моль/л: 2— $5 \cdot 10^{-4}$; 3— $1 \cdot 10^{-3}$; 4— $5 \cdot 10^{-3}$; 5— 10^{-2} ; 6 — твердый слой криптоцианина

Рис. 6. Спектр эмиссии фотоэлектронов для псевдоцианина, адсорбированного на кварце из растворов [9]

Концентрация псевдоцианина, мг/л: 1—50; 2—5

Рис. 7. Электронное сродство (χ) роданина Б, адсорбированного на CdS из растворов различных концентраций [11]

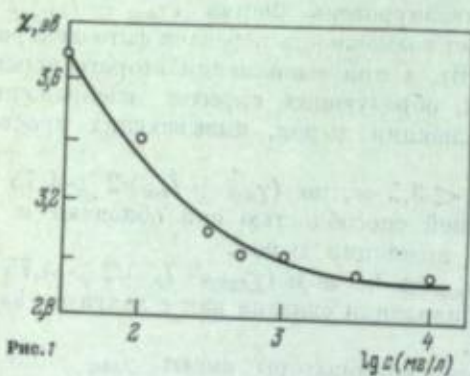


Рис. 7

Нелсон и Селсби [8] считали результаты Теренина с сотр. неверными, объясняя их ошибочностью принятой методики.

Однако в последнее время Нелсон с сотр. [9—11] получил другие результаты. Производя адсорбцию молекул из растворов очень низких концентраций, он наблюдал смещение длинноволновой границы фотоионизации адсорбированных молекул красителей почти на 1 эВ. На рис. 6 и 7 приведены два примера измерений из указанных работ. На основании этих результатов величины потенциалов ионизации получаются близкими к измеренным Терениным с сотр. Однако, по мнению Нелсона, эти данные следует отнести лишь к молекулам, адсорбированным на дефектах решетки, а не на нормальной поверхности кристалла. Поэтому при определении величины электронного сродства адсорбированных молекул красителей эта часть энергии фотоионизации должна быть исключена, а следовательно, и не должна рассматриваться при решении проблемы сенсibilизации.

Другим экспериментальным способом определения энергетического положения электронных уровней красителей является получение искомого величин на основании результатов полярографических измерений их анодных и катодных потенциалов [12]. Однако этот метод не дает решения вопроса о расположении электронных уровней адсорбированных молекул красителя относительно уровней полупроводника. Для ответа на этот вопрос Берлах и Гилман [13] использовали данные о полярографических потенциалах серии красителей в совокупности с их фотографическими свойствами. Результаты полярографических измерений приведены на рис. 8.

Одновременно для красителей данной серии было найдено, что красители 3—10 вызывают спектральную сенсibilизацию образования отрицательного изображения, а красители 1—6 являются спектральными сенсibilизаторами

эфекта просветления. Принимая, что первый эффект определяется передачей электрона с возбужденного уровня красителя в С-зону кристалла, а второй — передачей дырки с основного уровня красителя в V-зону, и используя тот факт, что способности красителя 7 к сенсibilизации обоих эфектов являются примерно одинаковыми, авторы расположили S- и S*-уровни этого красителя симметрично относительно V- и С-зон кристалла (рис. 9). Затем на основании полярографических данных в эту схему были

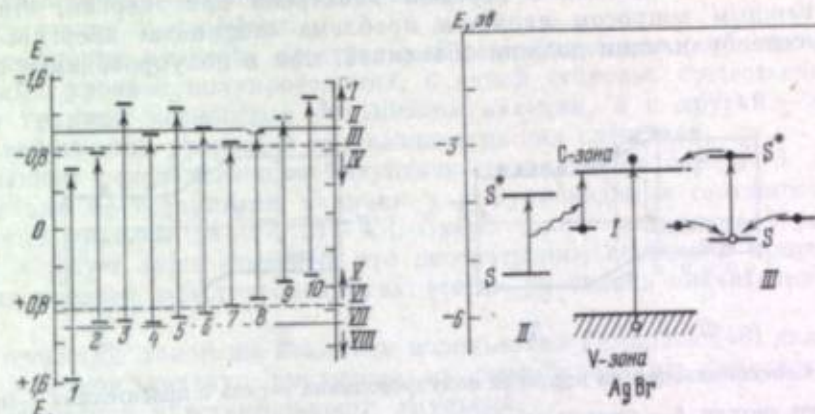


Рис. 8. Полярографические окислительные (E_+) и восстановительные (E_-) потенциалы красителей 1—10 и расположение электронных уровней красителей относительно уровней кристалла AgBr(J) [13]

I — свободные электроны; II — С-зона ($-3,37$ эВ); III — уровень сенсibilизации; IV — захваченные электроны; V — захваченные дырки; VI — просветление дырками ($-5,57$ эВ); VII — V-зона ($-5,76$ эВ); VIII — подвижные дырки

Рис. 9. Схемы процессов сенсibilизации AgBr красителем 7 с участием локальных уровней

I — примесный уровень; II — резонансная передача энергии; III — передача электрона (S — молекула восстановителя)

перенесены уровни всех других красителей. Полученная схема хорошо объясняет наблюдавшиеся эфекты сенсibilизации: красители 1 и 2 инжектируют дырки и не инжектируют электроны, красители 3—6 инжектируют электроны и дырки, 7—10 могут инжектировать только электроны.

Однако наблюдаемые свойства, по нашему мнению, также легко объясняются и альтернативным механизмом сенсibilизации — передачей от красителя энергии, а не носителей тока с учетом того, что эти красители участвуют в процессах захвата носителей заряда из полупроводника. Кроме того, следует отметить, что применяемый метод «сшивания» уровней полупроводника и красителей нельзя назвать строгим и точным.

Другой подход к решению указанной альтернативы о механизме сенсibilизации был предложен Акимовым и Куном с сотр. Была установлена и изучена сенсibilизация фотопроводимости ZnO [14] и фотографической чувствительности AgBr [15, 16] при разделении полупроводника и красителя пленкой диэлектрика. Было показано, что эфект спектральной сенсibilизации осуществляется даже в случае отделения красителя от кристалла на расстоянии до 100—150 Å, и установлено, что передача энергии от сенсibilизатора к полупроводнику осуществляется по индуктивно-резонансному механизму.

Указанные результаты в последнее время были подвергнуты проверке в ряде работ [17—20]. В них обсуждался главным образом вопрос о непрерывности пленки диэлектрика и, следовательно, об исключении прямого контакта в отдельных местах между красителем и полупроводником. В результате этих новых исследований на примере кристаллов галоидного серебра была подтверждена правильность сделанных ранее выводов о сенсibilизации

сенсибилизации передачей энергии и показана ничтожно малая вероятность инжекции носителей зарядов в исследованных системах через слой диэлектрика. Следует отметить, что в случае ZnO такая проверка была сделана уже в первой работе [14]. Для этого все образцы окиси цинка, покрытые пленкой диэлектрика, перед адсорбцией красителя на их поверхность обязательно подвергались контрольной промывке в соляной кислоте.

В изучении механизма сенсибилизации, наряду с выбором между альтернативными гипотезами о передаче электрона или энергии, вторым не менее важным вопросом является проблема «дефицита» энергии. Любая теория сенсибилизации должна объяснить, как в полупроводнике с шири-

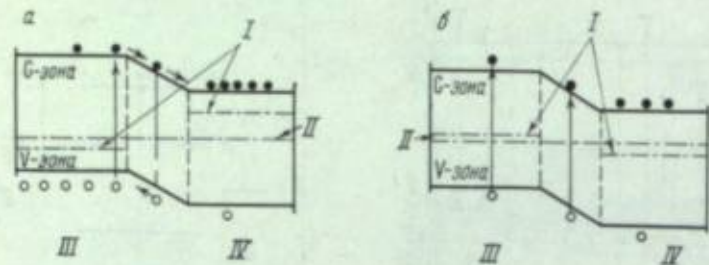


Рис. 10. Сенсибилизация на контакте полупроводника n -типа с красителями p -типа [48]
 а — передача энергии; б — передача электронов; I — уровни Ферми до контакта; II — уровни Ферми после контакта; III — сенсибилизатор p -типа; IV — полупроводник n -типа

ной запрещенной зоны в 2,5—3,0 эв возможен сенсибилизированный фотоэффект под действием поглощенных красителем квантов света лишь в 1,0—1,5 эв. Большинство теорий в настоящее время легко решают эту проблему, рассматривая участие в сенсибилизированном фотоэффекте локальных электронных уровней (рис. 10). По механизму сенсибилизации передачей энергии [21—25] энергия фотона, поглощенного молекулой красителя, расходуется на перевод электрона с локального уровня полупроводника в его зону проводимости (рис. 10, а), причем поглощенной световой энергии достаточно для осуществления такого перехода. По механизму сенсибилизации передачей электрона [26] электрон с локального уровня полупроводника используется для регенерации ионизированной молекулы красителя (рис. 10, б) после того, как она передала свой электрон в C -зону полупроводника. В ряде работ [27—30] процесс регенерации ионизированной молекулы красителя рассматривался как переход к ней электрона от молекулы восстановителя, т. е. без участия уровней в запрещенной зоне полупроводника.

В случае справедливости этих схем их важнейшим следствием должна быть существенная зависимость эффективности спектральной сенсибилизации красителями от предварительной химической сенсибилизации полупроводника, создающей необходимые локальные уровни.

Однако многолетние и многочисленные попытки установления влияния химических добавок в фотографических эмульсионных галогеносеребряных слоях на эффективность их спектральной сенсибилизации красителями пока не привели к определенным выводам. В исследованиях последних лет [19, 31—35], как и в более ранних [36], наряду с позитивными полученными и негативными результатами. Причина этого заключается, по-видимому, в том, что фотографическая эмульсия является слишком сложным и неопределенным объектом для проверки указанной гипотезы.

Для решения этой задачи очевидно преимущество исследований сенсибилизированного фотоэффекта в полупроводниках, когда опыты могут проводиться в более простых условиях. Действительно, в многочисленных работах [22—25, 27—30, 36—44] было надежно установлено существенное влияние химических сенсибилизаторов на спектральную сенсибилизацию фотоэффекта в различных неорганических и органических полупроводни-

ках¹. Показано, что в результате дополнительной адсорбции на окрашенный полупроводник молекул некоторых веществ, обладающих большим сродством к электрону (кислород, хинон [22], галогены [23—25, 37, 38], фталевый или малеиновый ангидриды [38], кислоты Льюиса [43] и другие, а также гидрохинон, фенилгидразин, бензиламин [27—30]), сенсибилизированный красителем фотоэффект может быть увеличен в десятки и сотни раз. Поглощение в полосе красителя при этом не изменяется. Десорбция молекул такого химического сенсибилизатора обратимо уменьшает сенсибилизированный красителем фотоэффект.

Рассмотрение процесса спектральной сенсибилизации с участием в нем локальных уровней полупроводника, с одной стороны, существенно расширяет границы возможных механизмов явления, а с другой — требует учета свойств этих уровней и вытекающих из них следствий.

Механизм сенсибилизации индуктивно-резонансной передачей энергии требует для ее восприятия наличия у полупроводника соответствующих локальных уровней [14—17, 21—25]. Схемы такого механизма хорошо известны. Следует лишь отметить, что рассмотрению свойств и природы локальных уровней в полупроводниках всегда уделялось значительное внимание.

По существу такой же механизм использовал Гамильтон [46] для объяснения действия молекул кислорода на сенсибилизацию феносафранином фотографической чувствительности эмульсий.

Локальные электронные уровни должны играть решающую роль в процессе сенсибилизации, протекающем по « p - n -механизму» [47, 48]. Здесь эффективность сенсибилизации определяется процессом разделения генерированной светом пары электрон—дырка в электрическом поле, создаваемом на контакте красителя с полупроводником. Детальный анализ условий формирования такого поля, приводящих к хорошей или плохой сенсибилизации, содержится в последних работах Леви и Линдсей [48]. В этом случае, в отличие от работ Тани [1, 3, 4], галогенид серебра и сенсибилизатор рассматриваются как полупроводники с примесной проводимостью, что отражается соответствующим расположением их уровней Ферми.

Хорошим сенсибилизатором, по мнению Леви, может быть краситель, уровень Ферми у которого до его контакта с полупроводником расположен ниже уровня Ферми последнего (рис. 10, а). При контакте полупроводника с красителем эти уровни выравниваются, что приводит к созданию избыточного положительного заряда в галогениде серебра и отрицательного — в сенсибилизаторе. При фотогенерации зарядов это поле способствует потоку электронов в галогенид серебра и дырок — в краситель. Другим следствием образования этого поля должно быть понижение собственной светочувствительности галогенида серебра, так как увеличение концентрации локализованных дырок в $AgHal$ должно соответственно усилить процесс рекомбинации фотоэлектронов с ними.

Если же краситель имеет более высоко расположенный уровень Ферми, то его контакт с полупроводником ведет к созданию в приповерхностной области электрического поля противоположной полярности (рис. 10, б). Результатом этого могут быть три следствия. Во-первых, при фотовозбуждении в полосе сенсибилизатора это поле затрудняет инжекцию электронов из красителя в галогенид серебра и, наоборот, способствует их рекомбинации с избыточными дырками. Следовательно, такой краситель будет плохим спектральным сенсибилизатором. Во-вторых, образовавшийся отрицательный заряд в полупроводнике уже в темных условиях может способствовать образованию вуали. Однако, в-третьих, из-за того, что элек-

¹ Отсутствие различия сенсибилизированных фотоэффектов в окиси цинка в условиях высокого вакуума и в кислороде, найденное Бауером и Хейландом [45], следует объяснить тем, что в этой работе использовалась окись цинка, предварительно допированная атомами меди или лития.

тройные ловушки в полупроводнике уже в темноте частично заняты, чувствительность в полосе собственного поглощения галогенида серебра может быть повышенной в результате адсорбции такого красителя.

Таким образом, анализ данной модели механизма сенсibilизации приводит к противоположному выводу в сравнении с рассмотренным выше «модифицированным» механизмом Тани [1, 3, 4] о взаимном расположении уровней Ферми красителя и полупроводника для случаев хорошей и плохой эффективности сенсibilизации.

Существенно отметить, что, как мы указывали еще ранее [49], сенсibilизацию по *p-n*-механизму можно рассматривать лишь для случая «многослойной» сенсibilизации, когда адсорбированный краситель создает свою твердую фазу, но этот механизм неприменим для сенсibilизации отдельными адсорбированными молекулами.

По модели Гроссвайнера и Бреннана [50] сенсibilизация фотоэффекта в окиси цинка происходит с участием локальных электронных уровней, создаваемых адсорбированными молекулами красителя (рис. 11). Молекулы красителя при адсорбции захватывают электроны проводимости полупроводника в темноте на поверхностные уровни, близкие по энергии к основному уровню красителя. Это приводит к образованию барьера Шоттки на границе ZnO—краситель. При световом возбуждении молекулы красителя ее способность к удерживанию электрона уменьшается и захваченные электроны возвращаются в полупроводник, что проявляется в виде сенсibilизированного фотоэффекта. Сенсibilизирующая способность красителя, согласно этой модели, определяется его способностью захватывать электроны проводимости, что должно проявляться в значительном уменьшении электропроводности полупроводника при адсорбции красителя. Она, по мнению авторов, должна быть лучшей у красителей с наибольшей фотоэлектрической работой выхода в адсорбированном состоянии.

Такой механизм предполагается для сенсibilизации отдельными молекулами красителя, а для «многослойной» сенсibilизации принимается *p-n*-механизм.

Тани [51] недавно проанализировал вероятность протекания сенсibilизации по следующему механизму.

Физически адсорбированная на AgBr молекула красителя при ее фото-возбуждении передает по индуктивно-резонансному механизму энергию хемисорбированной молекуле красителя, а последняя передает свой электрон (или энергию) полупроводнику.

Возможность такого процесса была оценена двумя способами.

1. Поскольку передача энергии по ферстеровскому механизму может происходить на расстоянии не более чем 100 Å, то значит хемисорбированные молекулы красителя должны присутствовать на поверхности зерен галогенида серебра с интервалом менее 100 Å, для чего требуется более 10^{12} хемисорбированных молекул на 1 см^2 .

2. Хемисорбированными молекулами на поверхности полупроводника создаются локальные донорные уровни, участвующие в процессе сенсibilизации. Чтобы быть устойчивыми, они, по оценке Тани, должны находиться на глубине не менее 0,6 эв. Следовательно, на такую же высоту должны изогнуться зоны полупроводника в результате хемисорбции молекулы красителя (рис. 12).

Расчеты для зерен бромистого серебра диаметром 0,6 мкм показали, что для такого изменения зон необходимо более $3 \cdot 10^{11}$ хемисорбированных молекул. Таким образом, по обеим оценкам, для того чтобы рассматриваемый эффект оказался существенным, необходимо не менее 10^{12} хемисорбированных молекул на 1 см^2 . Для проверки автор изучил свойства спектров поглощения 2,2'-хиноцианина, адсорбированного на зернах галогенида серебра, и на основании их считает, что имеет место физическая адсорбция и не было замечено хемисорбции молекул красителя с точностью до 10^{11} мо-

Энергетические параметры, характеризующие расположение электронных уровней ряда полупроводников, и вызываемое ими снижение потенциала ионизации адсорбированных красителей (в эв)

Полупроводник	φ	χ	P	Полупроводник	φ	χ	P
AgBr	6,0	3,5	1,71	Se	6,0	3,5	1,89
ZnO	7,3	4,3	1,45	CdS	6,0	3,5	1,74
TiO ₂	7,3	4,5	1,86	ПВК	6,1	2,5	1,50
S	7,0	3,4	1,50				

лекул на 1 см^2 . Поэтому Тани сделал вывод, что рассмотренный механизм сенсibilизации не имеет места.

Значительный интерес представляет схема процесса сенсibilизации фотоэффекта в окиси цинка (рис. 13), рассмотренная Иноуэ с сотр. [52]. В данной модели основным моментом является предположение о том, что в акте сенсibilизации могут принимать участие лишь электроны с поверхностных состояний, расположенных выше некоторого критического уровня (E_{cr}). Таким образом, по теории передачи энергии только электроны, занимающие уровни выше E_{cr} , могут быть инжектированы в *S*-зону энергией, полученной от сенсibilизатора. Однако по теории передачи электрона только молекулы красителя, ассоциированные с поверхностными состояниями выше E_{cr} , могут инжектировать электроны в окись цинка. При этом способность красителя изменять в результате адсорбции эти поверхностные состояния в значительной степени определяет его последующую эффективность как спектрального сенсibilизатора.

На основании анализа данной схемы авторы дают следующее выражение для сенсibilизированного фототока:

$$\Delta i = K J_{abs} \exp\left(-\frac{E_{cr} - E_{SF}^0}{kT}\right) \exp\left(\frac{E_{SF}^* - E_{SF}^0}{kT}\right),$$

где K — константа сенсibilизированной инжекции, J_{abs} — количество поглощенных красителем фотонов, E_{SF}^0 и E_{SF}^* — энергии квазиуровня Ферми для электронов на поверхностных состояниях до и после окрашивания окиси цинка соответственно.

Эти закономерности подтверждаются, по мнению авторов, экспериментально наблюдавшейся связью между эффективностью сенсibilизации фотопроводимости окиси цинка различными красителями и влиянием адсорбции данных красителей на свойства самого полупроводника.

Недавно Гилман с сотр. [33, 53] рассмотрел механизм сенсibilизации, в котором первичным актом является не инжекция электронов в зону проводимости AgHal, а прямое восстановление поверхностных ионов серебра. Стандартный потенциал реакции $\text{AgBr} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^0 + \text{Br}^-$ очень низкий ($E_s = +0,713 \text{ эв}$), и поэтому возбужденное состояние любого десенсibilизатора обладает достаточной энергией для реакции восстановления. Однако сохранение этого акта контролируется вторичными процессами, зависящими от таких факторов, как химическая сенсibilизация, окружающая влага и кислород, красители с низкими уровнями прилипания, продукты окисления красителя и др.

Из приведенного рассмотрения видна очевидная необходимость теоретических и экспериментальных данных о реальной структуре электронных локальных уровней полупроводника и о влиянии на них адсорбции и химических сенсibilизаторов и молекул красителей — спектральных сенсibilизаторов.

Однако, как верно отметили недавно Маллиновский и Платиканова [54], в литературе пока нет данных о свойствах донорных и акцепторных уровней,

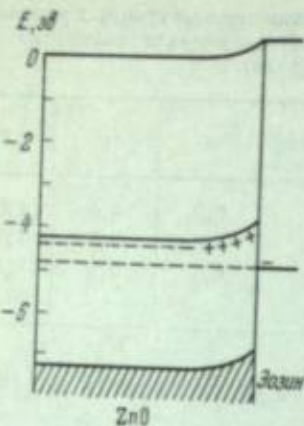


Рис. 11

Рис. 11. Энергетическая диаграмма образования двойного слоя на поверхности ZnO при адсорбции красителя [50]

Рис. 12. Схема образования слоя объемного заряда при хемisorбции красителя (К) на AgBr [51]

а — схема уровней полупроводника; б — схема уровней полупроводника с хемisorбированным красителем

Рис. 13. Структура электронных поверхностных уровней в сенсibilизированной ZnO [52]

а — до адсорбции; б — после адсорбции красителя; I — поверхностные состояния

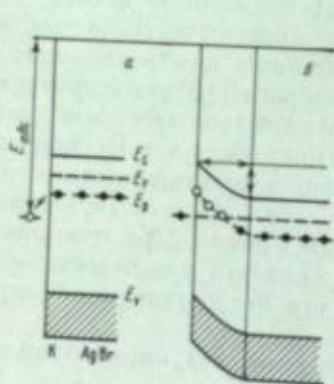


Рис. 12

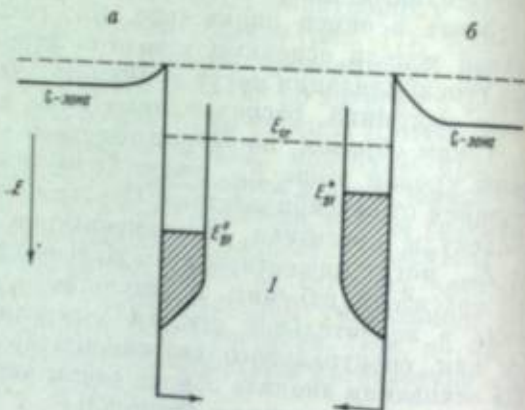


Рис. 13

создаваемых примесями в запрещенной зоне галогенидов серебра. Некоторые данные о локальных уровнях известны для монокристаллов окиси цинка [45, 55—57].

В наших исследованиях [22—25, 37] всегда отводилась решающая роль участию локальных уровней полупроводника в процессе спектральной сенсibilизации. В развитие этого в работах последних лет [58—62] была поставлена задача количественных измерений основных параметров локальных электронных уровней в сенсibilизированных полупроводниках. Исследования проводились на поликристаллической окиси цинка, применяемые методы исследования локальных уровней в таких образцах, заключающиеся в комплексном изучении свойств электропроводности и фотопроводности в постоянном и СВЧ-полях, температурных, кинетических и люкс-амперных характеристик фототока, термостимулированной проводимости, эффекта педля, гашения фотопроводности температурой и длинноволновой подсветкой и др.

Полученные результаты, подробное изложение которых содержится в работах [63], показали, что в запрещенной зоне исследованного полупроводника имеется сложная система локальных электронных уровней разных типов — прилипания, донорных и рекомбинационных. Определено их энергетическое распределение, для некоторых оценены концентрации и сечения захвата. Изучено геометрическое распределение локальных уровней, доказана существенная роль межкристаллических потенциальных барьеров в проводимости и фотопроводности порошка окиси цинка. Изучено изменение свойств локальных центров (концентрации, энергетического положения и топографии) под действием электрического поля, освещения, адсорбции молекул спектрального и химического сенсibilизаторов. Подтверждена

и уточнена определяющая роль локальных центров в сенсibilизированном фотоэффекте.

Помимо конкретных результатов общая ценность упомянутых выше исследований заключается в доказательстве существования локальных электронных уровней в сенсibilизируемом полупроводнике, их несомненного участия в сенсibilизированном фотоэффекте, а следовательно, в необходимости изучения свойств этих уровней для сознательного управления процессом спектральной сенсibilизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Tani, S. Kikuchi. Rep. Inst. Sci. Univ. Tokyo, Ind. Chem. Sec., 18, 51 (1968).
2. Ф. И. Вилесов. ДАН СССР, 132, 632 (1960).
3. T. Tani. Phot. Sci. Engng, 17, 11 (1973).
4. T. Tani. Ibid., 13, 231 (1969); 14, 63, 72, 237 (1970); 15, 384 (1971).
5. R. G. Selsby, R. C. Nelson. J. Mol. Spectr., 33, 1 (1970).
6. R. C. Nelson. J. Opt. Soc. Am., 55, 897 (1965); J. Mol. Spectr., 23, 213 (1967).
7. И. А. Акимов, В. М. Бенца, Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин. ДАН СССР, 172, 371 (1967).
8. R. C. Nelson, R. G. Selsby. Phot. Sci. Engng, 14, 342 (1970).
9. R. C. Nelson. J. Phot. Sci., 20, 211 (1972).
10. S. S. Choi, R. C. Nelson. Phot. Sci. Engng, 16, 341 (1972).
11. J. W. Trusty, R. C. Nelson. Ibid., p. 421.
12. S. Dähne. Dye Sensitization Symposium. (Bressanone, Italy, 1967). New York, Focal Press, 1970, p. 69.
13. R. W. Berriman, P. B. Gilman. Phot. Sci. Engng, 17, 235 (1973).
14. И. А. Акимов, А. В. Шабля. ЖНПФФК, 6, 459 (1967).
15. H. Bächer, H. Kuhn, B. Mann, D. Möbius, L. V. Szentpaly, P. Tillmann. Phot. Sci. Engng, 11, 233 (1967).
16. L. V. Szentpaly, D. Möbius, H. Kuhn. J. Chem. Phys., 52, 4618; 53, 101 (1970).
17. B. Mann, H. Kuhn, L. V. Szentpaly. Chem. Phys. Letters, 8, 82 (1971).
18. D. F. O'Brien. Phot. Sci. Engng, 17, 226 (1973).
19. R. Steiger, P. Junod, B. Kilchoer, E. Schumacher. Ibid., p. 107.
20. D. Möbius, G. Dreizler. Photochem. Photobiol., 17, 225 (1973).
21. N. F. Mott. Phot. J., 88, 119 (1948).
22. Е. К. Пущейко. ДАН СССР, 91, 1071 (1953).
23. А. Теренин, Е. Пуцейко, И. Акимов. J. Chim. phys., 54, 716 (1957).
24. А. Теренин, И. Акимов. Z. phys. Chem. (DDR), 217, 307 (1961).
25. И. А. Акимов. Сб. «Элементарные фотопроцессы в молекулах». М.—Л., «Наука», 1966, стр. 397.
26. G. Schelbe, F. Dörr. Z. Elektrochem., 63, 117 (1959).
27. К. Хауффе, J. Range. Z. Naturforsch., 23, 736 (1968); Phot. Korr., 104, 113 (1968).
28. H. Tributsch, H. Gerischer. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 72, 437 (1968); 73, 851 (1969).
29. H. Tributsch, M. C. Calvin. Photochem. Photobiol., 14, 95 (1971).
30. H. Tributsch. Ibid., 16, 261 (1972).
31. T. Tani. Phot. Sci. Engng, 15, 28 (1971).
32. Э. В. Кальмансон, К. В. Чубисов. ДАН СССР, 204, 133 (1972).
33. S. S. Collier, P. B. Gilman. Phot. Sci. Engng, 16, 413 (1972).
34. W. Vanasse. J. Phot. Sci., 21, 180 (1973).
35. В. Л. Зеликман, С. В. Натансон, Е. Б. Кондратьева. ЖНПФФК, 18, 105 (1973).
36. С. Е. К. Меез, Т. Н. Джеймс. The Theory of the Photographic Process, Ed. 3. New York — London, Macmillan Co., 1966, Ch. 12; Л., Госхимиздат, 1973.
37. И. А. Акимов. ФТТ, 4, 1549 (1962).
38. E. Inoue, T. Yamaguchi. Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1573 (1963); J. Phys. Chem., 69, 767 (1965).
39. Ю. Д. Пименов. ДАН СССР, 176, 135 (1967).
40. J. Kuppizami, A. S. Lakshmanan, C. V. Suryanarayana. Indian J. Pure and Appl. Phys., 8, 359 (1970).
41. Е. К. Пущейко. ДАН СССР, 173, 455 (1967); Биофизика, 14, 810 (1969).
42. V. Mylnikov. J. Polym. Sci., C, 30, 673 (1970).
43. Y. Hayashi, M. Kuroda, A. Inami. Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1660, 1670 (1966).
44. H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz. Photochem. Photobiol., 16, 353 (1972).
45. W. Bauer, G. Heiland. J. Phys. Chem. Soc., 32, 2605 (1971); Photochem. Photobiol., 16, 315 (1972).
46. J. F. Hamilton. Phot. Sci. Engng, 13, 331 (1969).
47. H. Meier. J. Phys. Chem., 69, 719 (1965); Photochem. Photobiol., 16, 219 (1972).
48. B. Levy, M. Lindsey. Phot. Sci. Engng, 16, 389 (1972); 17, 115, 135 (1973).
49. И. А. Акимов, А. Н. Теренин. ДАН СССР, 165, 1221 (1965).
50. L. I. Grossweiner, W. D. Brennan. J. Phot. Sci., 17, 189 (1969).
51. T. Tani. Phot. Sci. Engng, 16, 163 (1972).
52. H. Kokado, T. Nakayama, E. Inoue. J. Phys. Chem. Solids, 34, 1 (1973).

53. P. B. Gilman, Jr. Photochem. Photo-
biol., 16, 211 (1972).
54. В. Платиканова, И. Малиновский.
ЖНПФК, 17, 281 (1972); Phot. Sci.
Engng, 17, 86 (1973).
55. G. Heiland. J. Phys. Chem. Solids, 6,
155 (1958).
56. M. A. Seitz, D. Whitmore. J. Phys.
Chem. Soc., 29, 1033 (1968).
57. W. Jasibowski, D. Whitmore. J. Am.
Ceram. Soc., 54, 161 (1971).
58. К. Б. Демидов, И. А. Акимов. Физика
и технол. полупроводн., 176, 12
(1967); ЖНПФК, 17, 392, 463 (1972).
59. И. А. Акимов, К. Б. Демидов, А. М.
Мешков. ЖНПФК, 17, 132 (1972).
60. Т. И. Поухан, И. А. Акимов. Там же,
18, 49, 378, 430 (1973).
61. Т. И. Поухан. Там же, 18, 207 (1973).
62. Л. Н. Ионов, И. А. Акимов. Настя-
щий сборник, стр. 189; К. Б. Демидов,
И. А. Акимов. Там же, стр. 182.

Л. М. Богданов

РАЗВИТИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Одним из важнейших открытий в истории развития научной фотографии можно считать спектральную сенсibilизацию, так как ей принадлежит главная роль в создании современного ассортимента кинофотоматериалов.

Открытие Фогелем спектральной сенсibilизации обеспечило развитие техники кинематографии, в первую очередь цветной, а также возможности аэрофотосъемки, применение фотографического метода в научных исследованиях, особенно в спектроскопии.

В настоящее время оптически несенсибилизированными выпускаются только позитивные материалы для черно-белой фотографии, часть пленок для полиграфической промышленности и черно-белые рентгеновские пленки. Негативные и обратимые кинофотоматериалы, применяющиеся в народном хозяйстве, являются только спектрально сенсibilизированными.

Способностью спектрально сенсibilизировать галогенсеребряные фотографические эмульсии обладают лишь некоторые из известных органических красителей, причем многие из них отрицательно влияют на свойства фотографических слоев: вызывают снижение светочувствительности и появление вуали, уменьшают их сохраняемость.

На первом этапе выпуска отечественных негативных кинофотоматериалов был применен эритрозин.

В 1931 г. на Шосткинской фабрике кинопленки началось изготовление первой в стране отечественной сенсibilизированной негативной ортохроматической пленки с использованием в качестве сенсibilизатора эритрозина. Спектральная чувствительность этой пленки распространялась на область до 580 нм с небольшим «провалом» в сине-зеленой части спектра. Эритрозин вводился в реакционную смесь до эмульсификации или на стадии физического созревания, причем наблюдалось замедление скорости кристаллизации, что было показано в работах Чибисова [1, 2].

Было также установлено стабилизирующее действие эритрозина в отношении образования вуали. Эта ортохроматическая пленка не могла претендовать на правильность цветопередачи, хотя в то время она применялась как для натуральных, так и для павильонных съемок. При натуральных съемках с целью улучшения цветопередачи применялись желтые светофильтры, а съемка при искусственном освещении на этой пленке приводила к снижению светочувствительности. До 1934 г. ортохроматическая пленка на базе эритрозина была основным сортом пленки для кинематографии.

В 1931 г. в Советском Союзе в МВТУ и НИКФИ [1—4] были начаты работы по синтезу и исследованию свойств сенсibilизирующих красителей цианинового ряда, в результате которых были получены цианины, производные хинолина — пинавердол, ортохром, пинацианол, криптоцианин и др. При использовании некоторых из этих красителей был начат выпуск панхроматических кино- и фотопленок.

С 1932 г. аналогичные работы стали проводиться в Харьковском институте прикладной химии [5] и Украинском институте метрологии и стандартизации [6].

Значительный прогресс был достигнут в результате применения некоторых цианинов — производных бензтиазола и бензоксазола, синтезированных в Харьковском институте прикладной химии и НИКФИ. В 1934 г. советская промышленность получила новый изохроматический сенсibilизатор — мезометилзамещенный тиакарбоцианин, синтезированный под руководством А. И. Киприанова. Работы, проведенные по сенсibilизации промышленных эмульсий с использованием этого красителя, а также его смеси с другими сенсibilизаторами [7] показали его высокую эффективность. Этот краситель давал равномерную сенсibilизацию к зеленым, желтым и оранжевым лучам.

На базе 9-метилтиакарбоцианина фотохимической промышленностью стали выпускаться изохроматические кинопленки, аэропленки и пленки для любительских целей. Эти пленки обладали практически равномерной чувствительностью к зеленой, желтой и оранжевой частям спектра, причем область сенсibilизации распространялась до 640 нм.

У изохроматических пленок отсутствовал «провал» в зеленой части спектра, присущий панхроматическим пленкам, выпускавшимся на первом этапе на базе пинацианола. Поэтому их обрабатывали в полной темноте.

Изохроматическая пленка имела более высокую светочувствительность по сравнению с ортохроматической и значительно расширила возможности кинематографии.

Достаточная чувствительность этой пленки к оранжевым лучам делала ее пригодной для съемок при искусственном освещении и даже без применения светофильтров обеспечивала удовлетворительную цветопередачу. Пленка «Изохром» с успехом применялась и для натуральных съемок.

Наряду с выпуском ортохроматической и изохроматической пленок в 1936 г. промышленность освоила выпуск изопанхроматической пленки под названием «Изопанхром», сенсibilизированной смесью трех красителей: уже упоминавшегося 9-метилтиакарбоцианина и карбоцианинов с остатками β-нафтотиазола. Такая композиция красителей обеспечивала получение более высокой светочувствительности по сравнению с пленкой «Изохром».

Повышение чувствительности пленки «Изопанхром» в значительной мере было обусловлено использованием так называемого эффекта сенсibilизации второго рода, который основан на высокой фотохимической активности J-агрегатов некоторых красителей, образующихся на поверхности эмульсионных микрокристаллов.

В 1937 г. Шосткинской фабрикой кинопленки с участием НИКФИ были подготовлены к выпуску новые сорта пленок, названные СЧС (сверхчувствительная советская).

Пленки СЧС-1 и СЧС-2 были сенсibilизированы также смесью трех красителей: мезоалкилзамещенных тиак- и дибензотиакарбоцианина и тиацино-2-монометилцианина. В них впервые был использован эффект суперсенсibilизации, позволивший создать фотографические слои с более высокими показателями светочувствительности.

По распределению спектральной чувствительности пленки СЧС были близки к изохроматическим; они имели равномерное очувствление почти ко всему видимому спектру с границей при 690 нм.

По сенсibilизации пленка СЧС соответствовала лучшим заграничным образцам того времени и обеспечивала правильную цветопередачу снимаемых

53. P. B. Gilman, Jr. Photochem. Photo-
biol., 16, 211 (1972).
54. В. Платиканова, И. Малиновский.
ЖНПФФК, 17, 281 (1972); Phot. Sci.
Engng, 17, 86 (1973).
55. G. Heiland. J. Phys. Chem. Solids, 6,
155 (1958).
56. M. A. Scitz, D. Whitmore. J. Phys.
Chem. Soc., 29, 1033 (1968).
57. W. Jacobowski, D. Whitmore. J. Am.
Ceram. Soc., 54, 161 (1971).
58. К. Б. Демидов, И. А. Акимов. Физика
и техн. полупроводн.,
(1967); ЖНПФФК, 17, 382.
59. И. А. Акимов, К. Б. Демидов,
Мешков. ЖНПФФК, 17, 382.
60. Т. И. Повхан, И. А. Акимов.
18, 49, 378, 430 (1973).
61. Т. И. Повхан. Там же, 18,
2, 146 (1974).
62. Л. Н. Ионов, И. А. Акимов.
2, 146 (1974).
63. Т. И. Повхан, И. А. Акимов,
И. А. Акимов. Физический
сборник, стр. 189; К. Б.
И. А. Акимов. Там же, стр.

Л. М. Богданов

РАЗВИТИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Одним из важнейших открытий в истории развития научной фотографии можно считать спектральную сенсibilлизацию, так как ей принадлежит большая роль в создании современного ассортимента кинофотоматериалов.

Открытие Фогелем спектральной сенсibilлизации обеспечило развитие техники кинематографии, в первую очередь цветной, а также развитие аэрофотографии, применение фотографического метода в научных исследованиях, особенно в спектроскопии.

В настоящее время оптически несенсибилизированными являются только позитивные материалы для черно-белой фотографии, часть материалов для полиграфической промышленности и черно-белые рентгеновские материалы. Негативные и обратимые кинофотоматериалы, применяющиеся в бытовом хозяйстве, являются только спектрально сенсibilлизированными.

Способностью спектрально сенсibilлизировать галогенсеребряные фотографические эмульсии обладают лишь некоторые из известных органических красителей, причем многие из них отрицательно влияют на свойства фотографических слоев: вызывают снижение светочувствительности и понижают чувствительность к ультрафиолетовому излучению.

На первом этапе выпуска отечественных негативных кинофотоматериалов был применен эритрозин.

В 1931 г. на Шосткинской фабрике кинопленки началось изготовление первой в стране отечественной сенсibilлизированной негативной ортохроматической пленки с использованием в качестве сенсibilлизатора эритрозина. Спектральная чувствительность этой пленки распространялась на область до 580 нм с небольшим «провалом» в сине-зеленой части спектра.

Эритрозин вводился в реакционную смесь до эмульсификации на стадии физического созревания, причем наблюдалось замедление скорости кристаллизации, что было показано в работах Чибисова [1, 2]. Было также установлено стабилизирующее действие эритрозина в процессе образования вуали.

Эта ортохроматическая пленка не могла претендовать на правильную цветопередачу, хотя в то время она применялась как для натуральных, так и для панорамных съемок. При натуральных съемках с целью улучшения цветопередачи применялись желтые светофильтры, а съемка при искусственном освещении на этой пленке приводила к снижению светочувствительности.

До 1934 г. ортохроматическая пленка на базе эритрозина была основным сортом пленки для кинематографии.

В 1931 г. в Советском Союзе в МВТУ и НИКФИ [1—4] были начаты работы по синтезу и исследованию свойств сенсibilлизирующих красителей цианинового ряда, в результате которых были получены цианины, производимые хинолина — пинавердол, ортохром, пинацианол, криптоцианин и др. При использовании некоторых из этих красителей был начат выпуск панхроматических кино- и фотопленок.

С 1932 г. аналогичные работы стали проводиться в Харьковском институте прикладной химии [5] и Украинском институте метрологии и стандартизации [6].

Значительный прогресс был достигнут в результате применения некоторых цианинов — производных бензтиазола и бензоксазола, синтезированных в Харьковском институте прикладной химии и НИКФИ. В 1934 г. советская промышленность получила новый изохроматический сенсibilлизатор — мезометилзамещенный тиакробоцианин, синтезированный под руководством А. И. Киприанова. Работы, проведенные по сенсibilлизации промышленных эмульсий с использованием этого красителя, а также его смеси с другими сенсibilлизаторами [7] показали его высокую эффективность. Этот краситель давал равномерную сенсibilлизацию к зеленым, желтым и оранжевым лучам.

На базе 9-метилтиакробоцианина фотохимической промышленностью стали выпускаться изохроматические кинопленки, аэропленки и пленки для любительских целей. Эти пленки обладали практически равномерной чувствительностью к зеленой, желтой и оранжевой частям спектра, причем область сенсibilлизации распространялась до 640 нм.

У изохроматических пленок отсутствовал «провал» в зеленой части спектра, присущий панхроматическим пленкам, выпускавшимся на первом этапе на базе пинацианола. Поэтому их обрабатывали в полной темноте.

Изохроматическая пленка имела более высокую светочувствительность по сравнению с ортохроматической и значительно расширила возможности кинематографии.

Достаточная чувствительность этой пленки к оранжевым лучам делала ее пригодной для съемок при искусственном освещении и даже без применения светофильтров обеспечивала удовлетворительную цветопередачу. Пленка «Изохром» с успехом применялась и для натуральных съемок.

Наряду с выпуском ортохроматической и изохроматической пленок в 1936 г. промышленность освоила выпуск изопанхроматической пленки под названием «Изопанхром», сенсibilлизированной смесью трех красителей: уже упоминавшегося 9-метилтиакробоцианина и карбоцианинов с остатками β-нафтотиазола. Такая композиция красителей обеспечивала получение более высокой светочувствительности по сравнению с пленкой «Изохром».

Повышение чувствительности пленки «Изопанхром» в значительной мере было обусловлено использованием так называемого эффекта сенсibilлизации второго рода, который основан на высокой фотохимической активности J-агрегатов некоторых красителей, образующихся на поверхности эмульсионных микрокристаллов.

В 1937 г. Шосткинской фабрикой кинопленки с участием НИКФИ были подготовлены к выпуску новые сорта пленок, названные СЧС (сверхчувствительная советская).

Пленки СЧС-1 и СЧС-2 были сенсibilлизированы также смесью трех красителей: мезоалкилзамещенных тиакробоцианина и тиакрино-2-монометилцианина. В них впервые был использован эффект суперсенсibilлизации, позволивший создать фотографические слои с более высокими показателями светочувствительности.

По распределению спектральной чувствительности пленки СЧС были близки к изохроматическим; они имели равномерное очувствление почти ко всему видимому спектру с границей при 690 нм.

По сенсibilлизации пленка СЧС соответствовала лучшим заграничным образцам того времени и обеспечивала правильную цветопередачу снимаемых

объектов. Кинофильм «Великий гражданин», снятый в 1937 г. на пленке СЧС-2 производства Шосткинской фабрики кинопленки, получил высокую оценку по качеству изображения. С 1938 г. пленки СЧС-1 и СЧС-2 стали основным съемочным материалом на киностудиях страны.

В 1938 г. в г. Шостке с участием НИКФИ была закончена разработка и подготовлена к выпуску новая пленка СЧС-4, которая отличалась от пленок СЧС-1 и СЧС-2 более высокой чувствительностью к красной зоне спектра. Она была сенсibilизирована той же смесью красителей, но при нескольких измененном их соотношении.

Высокая чувствительность пленки СЧС-4 к красной зоне спектра сделала ее незаменимой для хроникальных съемок, особенно съездов, совещаний и театральных сцен, где дополнительная подсветка невозможна.

В кинематографии эта пленка по понятным причинам из-за чрезмерной чувствительности к красным лучам не получила широкого применения и использовалась лишь при съемке различных эффектов.

В 1938 г. Шосткинской фабрикой кинопленки и НИКФИ была разработана и подготовлена к выпуску инфрахроматическая пленка «Панинфра», сенсibilизированная бис-диалкиламиногексаметилиндокарбодиамином.

Пленка «Панинфра» выпускалась для целей кинематографии. Она обладала спектральной чувствительностью до 740—760 нм. Эту пленку можно было обрабатывать при зеленом освещении.

Эта пленка при киносъемках днем давала возможность оператору получать «ночные» эффекты благодаря тому, что зелень отражает инфракрасные лучи и получалась белой на фоне черного неба. Такой эффект достигался при съемке днем на инфрапленке водных поверхностей. Кроме того, была разработана инфрахроматическая пленка с максимумом чувствительности при 810 нм, сохраняемость которой, однако, ограничивалась 3—4 месяцами.

Спектрограммы основных видов кинофотопленок, выпускавшихся до 1941 г., приведены на рис. 1.

Аналогично развивалось в Советском Союзе производство сенсibilизированных фотопластинок. В ортохроматических фотопластинках ранее применявшийся эритрозин был заменен более эффективным оксакарбодиамином [8].

В 1937—1938 гг. начали выпускаться пленки для двух- и трехцветного методов изготовления цветных фильмов.

Двухцветные фильмы выпускались по методу «Бипак». Съемки проводили на две, сложенные эмульсионными слоями пленки, из которых передняя была ортохроматической, а задняя — панхроматической. Благодаря наличию на эмульсионном слое передней пленки красно-оранжевого желатинового фильтра, в процессе съемки получали два цветоделенных негативных изображения. В процессе химико-фотографической обработки фильтровый слой обесцвечивался.

Цветной позитив получали на позитивной пленке «Дипофильм», у которой сильно прокрашенные желтым красителем эмульсионные слои наносились на обе стороны подложки. После соответствующей обработки и врирования полученных на каждой стороне пленки «Дипофильм» позитивных цветоделенных изображений в проходящем свете получали цветное изонное изображение. Так был снят на пленке Шосткинского производства первый цветной отечественный кинофильм по методу «Бипак» — «Груня Корнакова».

Выпускавшиеся в 1939 г. Шосткинской фабрикой сорта кионегативных пленок дали возможность снимать цветные картины по методу «Трипак». Съемка по этому методу производилась на трех пленках при помощи специального аппарата. Для съемки были использованы ортохроматическая, изохроматическая и панхроматическая пленки, на которых получались соответственно цветоделенные негативные изображения за синим, зеленым и красным светофильтрами. Позитивное цветное изображение по методу «Трипак» получалось с помощью матричной пленки и позитивной пленки бланкфильм аналогично современному гидротипному процессу. В 1939 г.

киностудией «Ленфильм» было снято несколько цветных фильмов по этому методу.

В период Великой Отечественной войны выпуск негативных сортов пленок производился в основном Казанской и Переславской фабриками с использованием известных уже сенсibilизаторов.

После окончания войны были разработаны новые сорта панхроматических кионегативных пленок — МЗ и тип А — с применением смеси сенсibilизаторов — замещенного в гетероостатках трикарбодиамина, триахино(2)- или селенахино(2)цианина.

В последующие годы выпускались панхроматические пленки АМ-1, МЗ-2, типы А-2, Б, В и другие с использованием тех же сенсibilизаторов, но с применением более совершенных рецептов синтеза эмульсии.

Благодаря использованию эффектов сенсibilизации второго рода и суперсенсibilизации промышленность получила возможность выпускать

Рис. 1. Спектрограммы кинопленок, выпускавшихся до 1941 г.

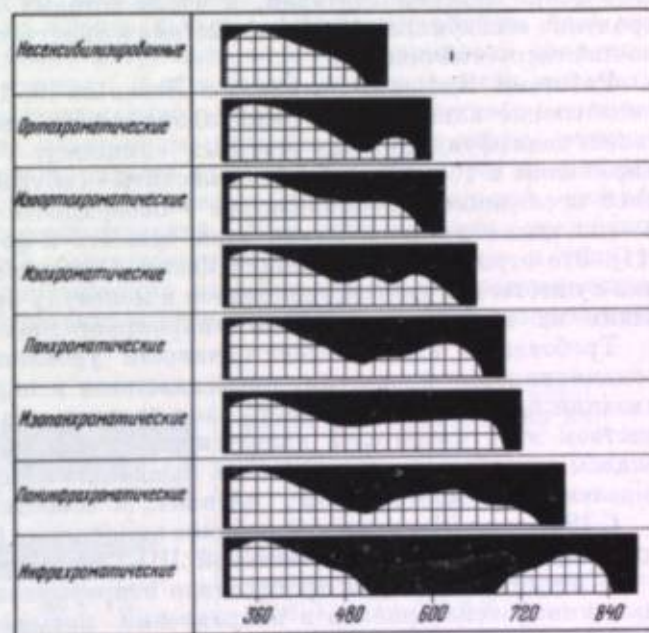
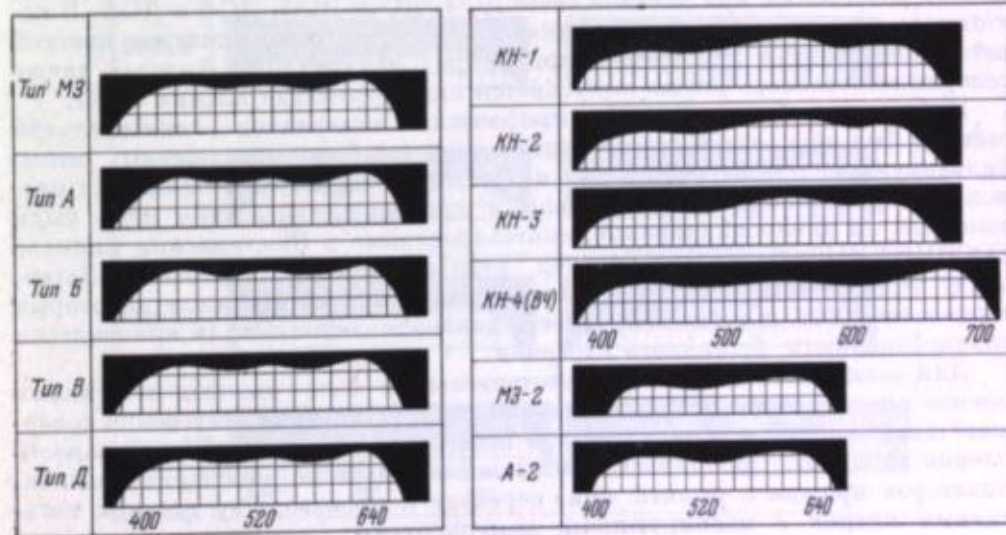


Рис. 2. Спектрограммы кинопленок, выпускавшихся с 1945 по 1963 г. (источник света 5000° К)

Рис. 3. Спектрограммы кинопленок, выпускавшихся с 1964 г. (источник света 5000° К)



кинонегативные и другие панхроматические материалы — КН-4, ВЧ, ДН, ДК, сенсibilизированные смесями красителей. Спектрограммы этих пленок приведены на рис. 2.

С 1964 г. промышленностью начали выпускаться новые пленки для профессиональной кинематографии: КН-1, КН-2 и КН-3; это пленки с улучшенной сенсibilизацией, обеспечивающей равномерную чувствительность во всему видимому спектру. Их спектрограммы приведены на рис. 3.

Эти пленки имеют цветочувствительность, близкую к кривой видимости человеческого глаза, благодаря чему они обеспечивают более правильную передачу относительной яркости цветовых тонов снимаемых объектов. В новом комплекте пленок используется смесь трех сенсibilизаторов: 9-алкилфтакарбодиамина и монометицианина.

С 1946 г. в СССР началось освоение цветных многослойных пленок с использованием недиффундирующих цветных компонент.

Цветные многослойные пленки предъявили ряд новых требований к оптическим сенсibilизаторам, к числу которых относится, в частности, сохранение сенсibilизирующего действия в присутствии цветных компонент — компонентостойчивость.

Работами Лифшиц, Натансон и Левкоева [9, 10] было показано, что отрицательное влияние на сенсibilизирующую способность многих красителей недиффундирующих цветных компонент — производных, например, пиразолона и 1,2-оксинафтойной кислоты — обусловлено в основном десорбцией последними сенсibilизатора с поверхности галогенида серебра. Воздействие последних на микрокристаллах галогенидов [9, 10, 12]. Можно также взаимодельствие этих веществ в фотографических эмульсиях [11]. Это отрицательное влияние цветных компонент может быть устранено или существенно снижено введением в молекулу красителей группы, повышающих их адсорбируемость на микрокристаллах галогенидов [9, 10, 12].

Требованию компонентостойчивости удовлетворяли также некоторые родацианиновые красители, применявшиеся в первый период для сенсibilизации красочувствительного слоя цветных многослойных пленок. Достоинством этих красителей является и способность давать достаточно узкие полосы сенсibilизации, что очень важно для обеспечения правильного цветоделения в многослойных пленках, в особенности позитивных.

С 1947 г. на Шосткинской фабрике кинопленки был начат выпуск цветных многослойных пленок; позитивной ЦП-1 и негативной ДС-1.

В последующие годы происходило непрерывное совершенствование цветных кинофотоматериалов в направлении повышения их светочувствительности и улучшения цветоделительных и частотно-контрастных характеристик. Промышленность последовательно выпускала цветные негативные пленки для съемки при дневном свете ДС-1, ДС-2, ДС-3, ДС-4 и ДС-5. В настоящее время выпускается пленка ДС-5М. Был освоен выпуск цветной негативной пленки для съемки при лампах накаливания, которая также совершенствовалась. Сейчас выпускается кинонегативная пленка ЛН-7.

Прогресс в области цветофотографических материалов в значительной степени был обусловлен применением в них все более совершенных сенсibilизирующих красителей. Так, с целью повышения чувствительности пленок ДС родацианиновые красители в красочувствительном слое были заменены на димероцианиновые, синтезированные в Шосткинском филиале ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТА под руководством З. П. Сытник. Затем, ввиду недостаточности удовлетворительной зоны сенсibilизации и некоторых технологических недостатков, вместо димероцианинов начали применяться тиакарбодиамины бетаинного строения.

Для сенсibilизации зеленочувствительного слоя цветных негативных пленок вначале применялись смеси красителей, которые постепенно совершенствовались, что в первую очередь позволило повысить чувствительность пленок типа ЛН. Дополнительные сложные задачи по изысканию сенсibilизаторов пришлось решить при переходе к производству цветных негативных пленок с маскирующими компонентами.

Наряду с цветными негативными пленками были освоены и производятся цветные пленки с обращением под индексом ЦО. Для обрабатываемых пленок применяются, как правило, сенсibilизаторы тех же типов, что и для цветных негативных пленок. В 1963 г. была разработана и начала серийно выпускаться цветная обрабатываемая пленка ЦО-2, красочувствительный слой которой был сенсibilизирован замещенным тиакарбодиамином бетаином.

С 1972 г. на базе тех же сенсibilизаторов выпускаются более совершенные пленки ЦО-22Д и ЦО-32Д.

Наряду с выпуском цветных обрабатываемых пленок для съемки при дневном свете промышленностью выпускается цветная обрабатываемая пленка ЦО-90Л для съемки при лампах накаливания. Одновременно с этим выпускаются обрабатываемые пленки для контратипирования цветных изображений.

Наряду с получением цветных изображений при использовании многослойных пленок в Советском Союзе разрабатывался и гидротипный процесс печати цветных фильмов.

Усовершенствование этого метода также стало возможным благодаря использованию эффективных спектральных сенсibilизаторов, на базе которых были созданы зональные матричные пленки, значительно сократившие процесс получения цветных изображений и позволившие получать цветоделенные матрицы непосредственно с многослойного цветного негатива. На этих пленках получают желатиновые рельефы, которые затем окрашиваются кислотными водорастворимыми красителями. Комплект зональных матричных пленок состоит из трех пленок: синечувствительной, зеленочувствительной и красочувствительной. При изготовлении последних двух пленок применяются соответственно замещенные окса- и тиакарбодиамины. Кроме панхроматических кинофотопленок промышленностью выпускаются инфрахроматические материалы, спектрограммы которых приведены на рис. 4.

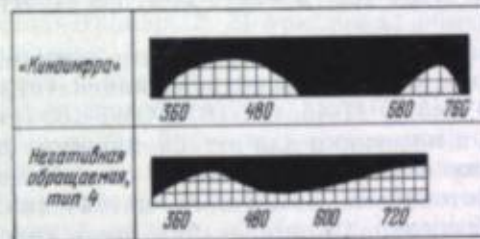


Рис. 4. Спектрограммы кинопленок (источник света 5000° К)

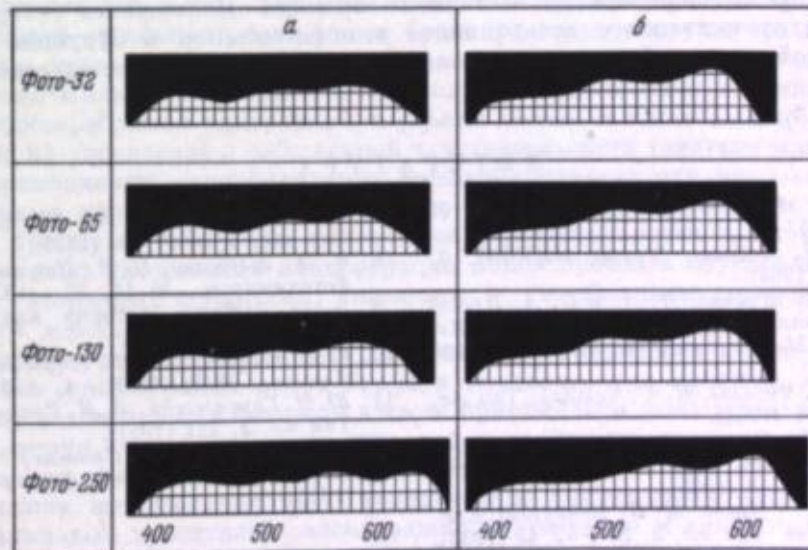


Рис. 5. Спектрограммы кинопленок для любительской фотографии для источника света 5000° К (а) и 2850° К (б)

Широкое распространение для создания специальных эффектов, в том числе ночных при съемке днем, получила инфрахроматическая кинопленка «Киноинфра», разработанная в 1955 г. на Казанском химическом заводе на базе трикарбодиаанинового красителя. Пленка sensibilizирована в ближней инфракрасной области с максимумом при 740 нм.

С целью создания возможности проведения черно-белых и цветных комбинированных съемок по методу блуждающей маски была создана негативная обрабатываемая инфрахроматическая пленка на базе трикарбодиаанинового красителя с максимумом sensibilizации при 810 нм.

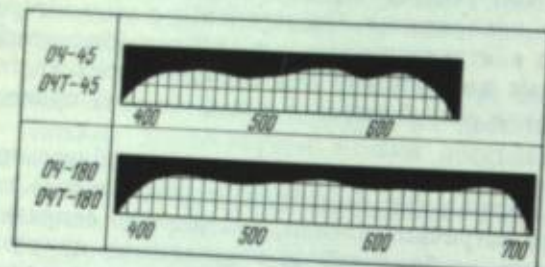


Рис. 6. Спектрограммы обрабатываемых кинопленок для любительской и профессиональной кинематографии (источник света 5000° К)

Для полиграфической промышленности выпускается большой ассортимент фототехнических пленок с использованием орто- и панхроматических sensibilizаторов: ФТ-11, ФТ-12, ФТ-21, ФТ-31, ФТ-32 и ряд других. Основным требованием к sensibilizаторам, применяемым в этих пленках, является хорошая вымываемость их из эмульсионных слоев при фотографической обработке.

Широкий ассортимент пленок, аналогичных пленкам для профессиональной кинематографии, выпускается промышленностью для любительской фотографии: «Фото-32», «Фото-65», «Фото-130» и «Фото-250», спектрограммы которых приведены на рис. 5.

Большой удельный вес занимают обрабатываемые черно-белые пленки, применяемые как в любительской, так и в профессиональной кинематографии, главным образом в телевидении: ОЧ-45, ОЧТ-45, ОЧ-180 и ОЧТ-180 (рис. 6). Особое место занимают пленки и пластинки для астрономических целей.

На основании изложенного выше ясна роль оптической sensibilizации в прогрессе отечественных кинофотопленок различного назначения.

Оптическая sensibilizация обеспечила формирование всего современного ассортимента фотокинопленок от возникновения химико-фотографической промышленности до настоящего времени. Дальнейшее совершенствование отечественного ассортимента кинофотопленок в будущем в значительной степени будет также зависеть от прогресса оптической sensibilizации.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чибисов. Кинофотопром., 3, 90 (1933).
2. К. В. Чибисов. Труды НИКФИ, 3, 121 (1934).
3. М. И. Щукина, Н. А. и В. А. Преображенские, Л. М. Полкова, А. Ф. Волле, М. И. Кабачник. Там же, 2, 166 (1934).
4. К. В. Чибисов, В. С. Чельцов. Там же, 2, 121 (1934).
5. А. И. Киприанов, З. П. Сытник, Е. Д. Смыч. Фотохимпром., 3, № 1-2, 48 (1935).
6. М. М. Соболев, М. В. Бондарева, Е. Ф. Евтеева. Там же, 3, № 1-2, 43 (1935).
7. А. О. Кондачян, Л. М. Богданов. Там же, 3, № 6, 43 (1935).
8. В. Л. Зеликман, О. В. Попова. Кинофотохимпром., № 11, 32 (1938).
9. Э. Б. Лишиц. Автореф. канд. дисс. М., НИКФИ, 1951.
10. С. В. Натансон, Э. Б. Лишиц, И. И. Левков. ЖНиПФик, 1, 174 (1956).
11. Ю. Н. Гороховский, З. И. Грацианская. Там же, 2, 421 (1957).
12. И. И. Левков, Э. П. Сытник, С. В. Натансон. Успехи науч. фотогр., 2, 11 (1953).

II. СТРОЕНИЕ, СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

С. В. Натансон, Л. Н. Кузнецова

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗБЫТОЧНЫХ ИОНОВ БРОМА НА СПЕКТРАЛЬНУЮ СЕНСИБИЛИЗАЦИЮ БРОМОИДОСЕРЕБРЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Вопросу о влиянии ионов брома в эмульсии на оптическую sensibilizацию посвящено довольно большое количество работ (например, [1-16]). Исследование этого вопроса часто переплеталось с изучением процесса «гипер sensibilizации», т. е. обработки готовых слоев растворами различных веществ: аммиака [5, 6], триэтанолamina [9], солей серебра [7-13] и др. Объяснения наблюдаемого при этом увеличения светочувствительности фотоматериалов сводились в основном к действию того или иного применяемого вещества и связывались с накоплением ионов серебра или серебряных комплексов на поверхности эмульсионных зерен (например, [8]).

Люппо-Крамер [2, 3] предложил обычную обработку слоев водой, обуславливавшую в большинстве случаев повышение хроматической чувствительности sensibilizированных слоев при такой обработке является удаление ионов брома из эмульсионной среды, а следовательно, в какой-то степени и с поверхности галогенида серебра.

Рядом авторов [14, 15, 17, 18] было отмечено, что влияние ионов брома проявляется сильнее в области хроматической, чем в области собственной чувствительности галогенида серебра (что было установлено на несensibilizированной эмульсии), при этом степень изменения чувствительности в зависимости от концентрации ионов брома различна в случае разных построений красителей [1-18].

Однако Колье и Гильман [16] показали, что уменьшение величины r_{Ag} бромоидосеребряной однородной эмульсии может оказывать существенное влияние на увеличение и собственной чувствительности галогенида серебра, если применяемый sensibilizатор десensibilizует эту эмульсию при избыточных концентрациях ионов брома. Как представляется, это все же нельзя приписать собственно увеличению чувствительности галогенида серебра за счет уменьшения концентрации ионов брома, а обусловлено, вероятно, вторичным процессом, связанным с уменьшением десensibilizующего действия красителей.

Следует отметить, что во всех довольно многочисленных исследованиях изменение концентрации ионов брома в эмульсии, как правило, достигалось каким-либо одним способом и часто применялись лишь отдельные красители, резко отличающиеся по строению и свойствам, что затрудняло сопоставление данных, полученных разными авторами.

В нашем исследовании было использовано значительное число (более 30) цианиновых красителей солеобразного (катионного и анионного) типа, а также внутриионидного строения, обладающих различной основностью.

Изменение величины pAg эмульсии производилось до спектральной стабилизации следующими способами:

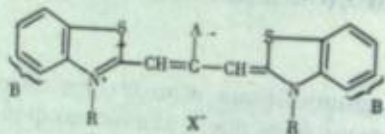
- 1) промывкой эмульсии водой,
- 2) введением в нее раствора азотнокислого серебра,
- 3) сочетанием промывки с последующим добавлением раствора $AgNO_3$ до достижения еще более низких значений pAg ,
- 4) промывкой готовых сенсibilизированных слоев.

Для исследования была использована бромидосеребряная эмульсия с $pH \sim 6,6-7$ и $pAg 9,8-9,5$ ($pBr \sim 2,2-2,5$), значения которых во всех случаях определялись потенциометрическим методом.

В настоящем сообщении приведена лишь часть полученных нами данных о влиянии избыточных ионов брома на спектральную сенсibilизацию эмульсии красителями разного строения с различной склонностью к образованию полимолекулярных состояний, представленными в табл. 1.

Таблица 1

Максимумы поглощения тиакробоцианинов



Номер красителя	R	B	A	X	$\lambda_{\text{макс}}$ в спирте, нм
I	C_6H_5	H	H	J	559
II	CH_3	H	H	Tos	557
III	CH_3	4,5-бензо	C_6H_5	Cl	578
IV	C_6H_5	4,5-бензо	C_6H_5	Br	580
V	C_6H_5	5- CH_3O	C_6H_5	J	562
VI	$(CH_3)_3SO_3^-$	5- CH_3O	C_6H_5	—	567

Краситель I при адсорбции на галогенидах серебра в слабой степени образует J-агрегаты, II даже при низких концентрациях активно полимеризуется в H_2 -состояние, III — VI весьма склонны к образованию различных J-полимеров.

В табл. 2 приведены фотографические характеристики слоев, сенсibilизированных красителями I—III, при разных значениях pAg достигнутых различными способами.

Как видно из этой таблицы, применяя разные способы изменения концентрации ионов брома в эмульсии до ее сенсibilизации (промывка водой, введение раствора $AgNO_3$ в исходную эмульсию или дополнительно в эмульсию, промытую водой), можно получить при одном и том же значении pAg различные по светочувствительности фотоматериалы, сенсibilизированные одним и тем же красителем (ср., например, опыты 5 и 7, 6 и 8, 11 и 13 или 15 и 16).

Следует отметить, что уменьшение значения pAg эмульсии двумя первыми способами при применении большинства красителей приводит к возрастанию светочувствительности слоев, проходящему, однако, через максимальное ее значение (рис. 1, кривые 3, 4 и 5). Эти значения часто не совпадают для одного и того же сенсibilизатора не только по ее оптимальной величине, как уже было показано, но и по значению pAg , как, например, для красителя V (ср. кривые 3 и 4 рис. 1).

Это несоответствие значений pAg , обеспечивающих максимальную величину светочувствительности для данного метода изменения концентрации ионов брома в эмульсии, имеет место особенно при сравнении фотослоев,

Таблица 2

Влияние изменения pAg эмульсии на светочувствительность ($S_{0,55}$) фотослоев, сенсibilизированных тиакробоцианинами I—III

Номер опыта	Способ изменения pAg эмульсии	pAg (pBr) эмульсии	$S_{0,55}$		
			общая	светофильтры	
				желтый	красный
Несенсibilизированная эмульсия					
1	—	9,7(2,3)	340	5	—
2	Добавление $AgNO_3$	8,0(4,0)	320	5	—
3	Промывка водой	7,8(4,2)	350	7	—
Краситель I					
4	—	9,7(2,3)	500	140	—
5	Добавление $AgNO_3$	7,8(4,2)	560	85	—
6	То же	7,1(4,9)	410	75	—
7	Промывка водой	7,8(4,2)	740	340	—
8	То же, затем добавление $AgNO_3$	7,1(4,9)	680	320	—
Краситель II					
9	—	9,9(2,1)	270	24	—
10	Добавление $AgNO_3$	8,1(3,9)	650	220	—
11	То же	7,3(4,7)	350	130	—
12	Промывка водой	8,0(4,0)	570	230	—
13	То же, затем добавление $AgNO_3$	7,1(4,9)	730	300	—
Краситель III					
14	—	9,8(2,2)	450	150	70
15	Добавление $AgNO_3$	8,1(3,9)	500	200	90
16	Промывка водой	8,0(4,0)	700	320	140

Примечание. $\gamma = 1,5-2,0$, $D_{0,55} = 0,10-0,20$; концентрация красителя $12,5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль $AgNO_3$.

сенсibilизированных различными красителями, в частности красителями II и V (ср. кривые 3 и 5 рис. 1, 1 и 2 рис. 2), и даже сенсibilизированных одним и тем же красителем, но в присутствии натриевой соли ациламино-нафталинсульфокислоты, активирующей сенсibilизирующее действие производных нафтотиазола строения III и IV (ср. кривые 2 и 3 рис. 2). При этом следует отметить, что с уменьшением концентрации ионов брома не только постепенно падает степень активации [15], но в присутствии этого вещества наблюдается даже понижение светочувствительности слоев по сравнению с индивидуальным применением красителя (ср. кривые 2 и 3 при $pAg 8$).

Применение водной гиперсенсibilизирующей ванны или добавление раствора азотнокислого серебра в эмульсию, предварительно промытую водой или раствором бромистого калия, приводит к более монотонному увеличению чувствительности сенсibilизированных слоев (ср. кривые 2 и 4 рис. 2 и кривые 5, 6 и 7 рис. 1).

Ранее Натансон и Клипсо [15, 17, 18], а также Костиной [14] было показано, что при промывке водой (гиперсенсibilизации) до разных значений pAg готовых слоев, сенсibilизированных практически любыми красителями, в том числе весьма склонными к образованию различных полимолекулярных состояний, характер распределения спектральной чувствительности остается неизменным при более или менее значительном ее увеличении,

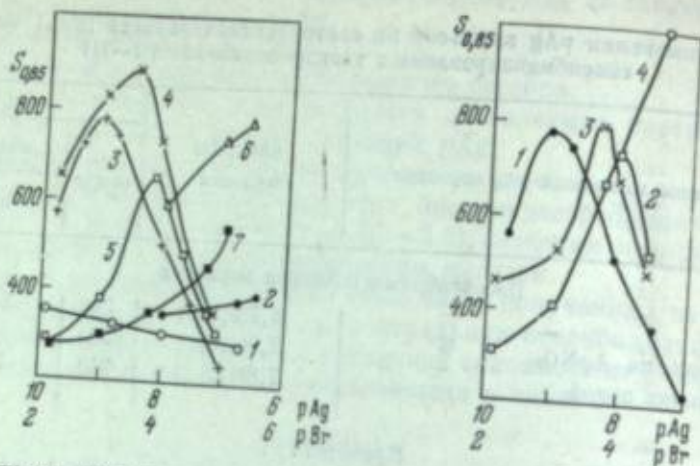


Рис. 1. Зависимость светочувствительности ($S_{0,85}$) несенсибилизированных слоев (1, 2) и слоев, сенсибилизированных красителями II (5—7) и V (3, 4), от величины pAg (pBr) эмульсии, достигаемой различными способами
1, 4, 5 — добавление раствора $AgNO_3$; 2, 6 — после промывки водой добавление $AgNO_3$; 3 — промывка эмульсии водой; 7 — после промывки в растворе KBr добавление $AgNO_3$

Рис. 2. Зависимость светочувствительности слоев, сенсибилизированных красителем III (2, 4), III в присутствии активатора (3) и V (1), от величины pAg (pBr), достигаемой промывкой водой эмульсии до сенсибилизации (1—3) и готовых сенсибилизированных слоев (4)

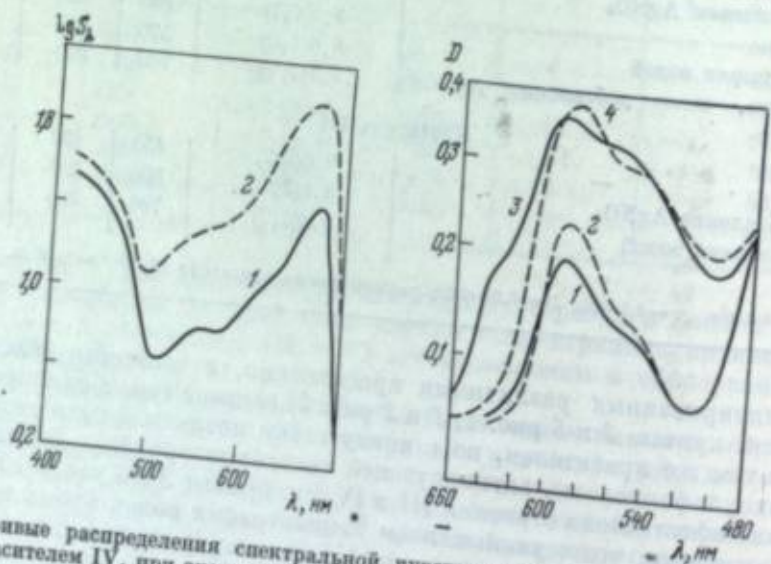


Рис. 3. Кривые распределения спектральной чувствительности слоев, сенсибилизированных красителем IV, при значениях pAg (pBr) $\sim 9,5$ (2,5) (1) и $8,0$ (4,0) (2)

Рис. 4. Кривые спектрального поглощения слоев, сенсибилизированных красителем I, при значениях pAg (pBr) $\sim 9,7$ (2,3) (1, 3) и $\sim 7,7$ (4,3) (2, 4), достигаемых промывкой эмульсии водой
Концентрация красителя, моль/моль $AgHal$: 1, 2 — $32 \cdot 10^{-4}$; 3, 4 — $128 \cdot 10^{-4}$

зависящем от строения сенсибилизатора. Это видно из рис. 3, на котором представлены кривые распределения спектральной чувствительности слоев, сенсибилизированных тиокарбоданином IV.
В табл. 3 приведены полученные авторами работ [15, 17, 18] значения относительного квантового выхода Φ_r^{460} для мономолекулярного (600 нм) и J-состояния (675 нм) этого красителя в эмульсии с $pAg \sim 9,5$ и $\sim 8,0$ ($pBr \sim 2,5$ и $\sim 4,0$). Как видно, относительный квантовый выход увеличивается

при уменьшении концентрации ионов брома, при этом в большей степени в области J-полосы по сравнению с областью сенсибилизации красителя в молекулярном состоянии, Φ_r^{460}/Φ_r соответственно 2,5 и 2,0. Авторами было высказано предположение о том, что избыточные ионы брома, адсорбируясь на ионах Ag поверхности $AgHal$, по-видимому, препятствуют передаче энергии от сенсибилизатора галогениду серебра.

В то же время Натансон и Сеникова [19] установили, что ионы брома в случае полимеризующихся цианинов способствуют образованию тех или иных полимолекулярных состояний, отличающихся фотохимической активностью [17, 18, 20, 21].

Таблица 3

Значения Φ_r^{460} M- и J-состояний тиокарбоданина IV в эмульсии с различными значениями pAg [15, 18]

pAg (pBr) эмульсии	M-полоса (600 нм)	J-полоса (675 нм)
9,5(2,5)	0,40	0,88
8,0(4,0) (гиперсенсибилизация)	0,81	2,21

Это влияние ионов брома на агрегацию красителей при их адсорбции на галогениде серебра оказывается весьма значительным при изменении pAg эмульсии до ее сенсибилизации, т. е. в промытой водой эмульсии или при добавлении в нее раствора $AgNO_3$. На рис. 4—6 представлены спектры поглощения тиокарбоданинов I, II и IV при малых их концентрациях и при концентрациях, приближающихся к оптимальным, в эмульсиях с различным содержанием избыточного бромида, изменение pAg которых достигалось промывкой эмульсии водой до ее сенсибилизации.

Как следует из рис. 4 и 5, уменьшение pAg эмульсии обуславливает либо подавление J-полимеризации, как в случае красителя I с небольшой склонностью к J-агрегации, наблюдаемой при больших концентрациях этого сенсибилизатора в эмульсии (ср. кривые 3 и 4 при $\lambda \sim 635$ нм, рис. 4), либо ее уменьшение в случае сильно полимеризующихся красителей, например IV (ср. кривые 1 и 2, 3 и 4 рис. 5 при $\lambda \sim 665$ нм), при одновременном увеличении поглощения в области сенсибилизации красителя в молекулярном состоянии (~ 610 нм).

Тем не менее светочувствительность соответствующих слоев возрастает при уменьшении pAg (табл. 4, опыты 2—7), что особенно заметно при значительных концентрациях цианинов в эмульсии, когда, очевидно, в большей степени сказываются помехи, создаваемые ионами брома, адсорбированными на ионах серебра решетки, при передаче поглощенной красителем энергии галогениду серебра. Для карбоданина I (а также и II) в зависимости от значения pAg эмульсии различны даже его концентрации, обуславливающие оптимальное фотографическое действие. В этом случае при уменьшении содержания растворимого бромида в эмульсии, несмотря на подавление J-полимеризации, наблюдается возрастание спектральной светочувствительности (за желтым светофильтром) примерно в 6 раз при увеличении общей светочувствительности $S_{0,85}$ всего лишь в 3 раза (табл. 4, опыт 3).

Поскольку уменьшение концентрации ионов брома в эмульсии до ее сенсибилизации оказывает отрицательное влияние на полимеризацию красителей при адсорбции, наибольшее увеличение светочувствительности при понижении pAg следовало ожидать в ряду карбоданинов, склонных к образованию фотохимически малоактивных H-полимеров, к которым в первую очередь относятся метилаты тиокарбоданинов [18, 20, 21].

Таблица 4

Влияние изменения pAg эмульсии на светочувствительность ($S_{0,55}$) фотослоев, сенсibilизированных тиакробоцианинами I, II и IV

Номер опыта	$c \cdot 10^{-4}$, моль/моль $AgNaI$	pAg (pBr) эмульсии $\sim 9,7(2,3)$			pAg (pBr) эмульсии $\sim 7,7(4,3)$		
		общая светочувствительность	светофильтры		общая светочувствительность	светофильтры	
желтый	красный		желтый	красный			
Несенсибилизированная эмульсия							
1	—	240	3	—	300	5	—
Краситель I							
2	32	300	75	—	470	150	—
3	128	260	55	—	720	340	—
Краситель II							
4	32	220	14	—	420	135	—
5	128	170	9	—	490	200	—
Краситель IV							
6	32	360	70	15	460	170	35
7	128	370	155	55	880	510	180

Примечание. $\gamma = 1,4-1,8$, $D_p = 0,10-0,20$.

Действительно, в слоях, сенсibilизированных метилатом простейшего тиакробоцианина II, при уменьшении концентрации ионов брома в эмульсии имеет место возрастание спектральной светочувствительности более чем в 20 раз (табл. 4, опыт 5). Такое увеличение светочувствительности обусловлено уже не только эффективностью передачи энергии от молекулы красителя галогениду серебра, что в основном имело место в предыдущих случаях, но и затруднением образования неактивного H_2 -состояния (510 — 520 нм), что видно из кривых поглощения рис. 6 (ср. кривые 1 и 2, 3 и 4).

Натансон и Сенникова [22] на порошках галогенидов серебра и Гречко [23, 24] на бромодосеребряных эмульсиях установили, что аналогично ионам брома положительное влияние на агрегацию красителей (в частности J-полимеризацию) оказывают роданид-ионы. Поэтому изменения в спектрах поглощения, наблюдаемые при уменьшении pAg эмульсии промывкой ее водой, возможно, обусловлены удалением из эмульсий не только избыточных ионов брома, но и других веществ, в первую очередь роданистых солей.

С целью определения полноты удаления из эмульсии в процессе ее промывки других ионов помимо ионов брома, способных к образованию более или менее растворимых солей с ионами серебра, было проведено потенциометрическое титрование раствором $AgNO_3$ готовой исходной эмульсии I (рис. 7, кривая 1) и эмульсии II, промытой до $pAg \sim 8,0$ (рис. 7, кривая 2). Как видно, для изменения значения pAg от 8,0 до 7,0 в первом случае требуется приблизительно в 5 раз большее количество раствора азотнокислого серебра, чем для изменения pAg в этих же пределах в эмульсии, предварительно промытой водой. Отмеченная разница в объемах раствора $AgNO_3$, необходимых для изменения на одну и ту же величину значений pAg в эмульсиях I и II, обусловлена, очевидно, наличием в эмульсии I помимо ионов брома других веществ или ионов, связывающих ионы серебра, как, например, роданиды или 5-метил-7-окси-1,3,4-триазиндолицины (VII).

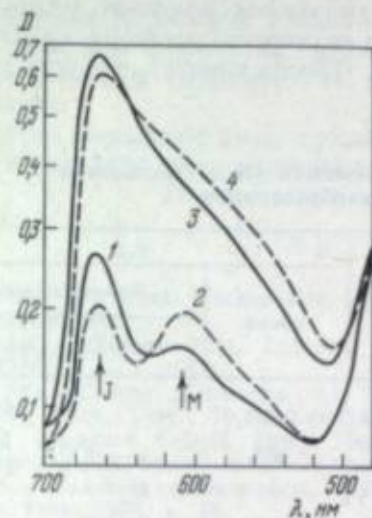


Рис. 5. Кривые спектрального поглощения слоев, сенсibilизированных красителем IV, при значениях pAg (pBr) $\sim 9,7$ (2,3) (1, 3) и $\sim 7,7$ (4,3) (2, 4), достигаемых промывкой эмульсии водой

Концентрация красителя, моль/моль $AgNaI$: 1, 2 — $32 \cdot 10^{-4}$; 3, 4 — $128 \cdot 10^{-4}$

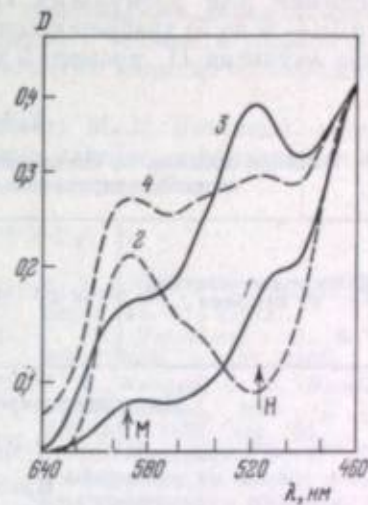


Рис. 6. Кривые спектрального поглощения слоев, сенсibilизированных красителем II, при значениях pAg (pBr) $\sim 9,7$ (2,3) (1, 3) и $\sim 7,7$ (4,3) (2, 4), достигаемых промывкой эмульсии водой

Концентрация красителя, моль/моль $AgNaI$: 1, 2 — $32 \cdot 10^{-4}$; 3, 4 — $128 \cdot 10^{-4}$

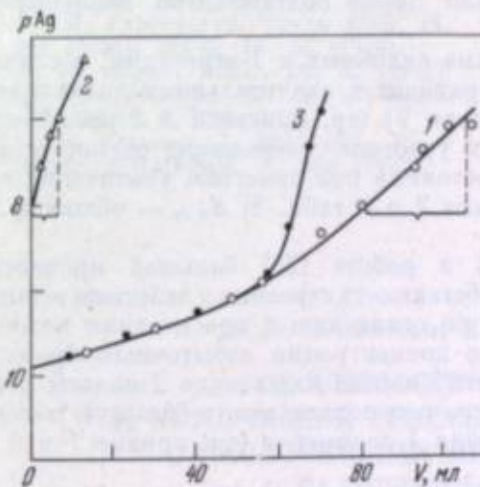


Рис. 7. Потенциометрическое титрование раствором $0,1 N AgNO_3$ исходной эмульсии (1) и эмульсий, промытых водой (2) и раствором бромистого калия (3)

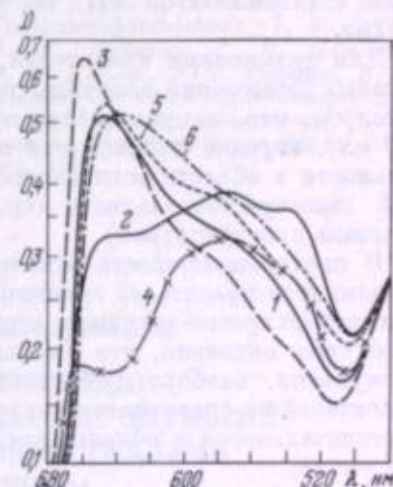


Рис. 8. Кривые спектрального поглощения слоев, сенсibilизированных красителями V (5, 6) и VI (1—4), при значениях pAg (pBr) 9,7 (2,3) (1, 5) и 8,9 (3,8) (2—4, 6), достигаемых промывкой водой

3 — после промывки эмульсии водой введен раствор $KCNs$; 4 — то же, раствор VII

Это подтверждается также титрованием контрольной эмульсии III (рис. 7, кривая 3), промытой раствором бромистого калия ($c = 1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л), что не исключает, однако, вымывания других более растворимых веществ. Для изменения pAg в эмульсии III в указанных пределах $pAg \sim 8-7$ (т. е. от $pBr \sim 4$ до 5) требуется такое же количество раствора $AgNO_3$, как и в случае эмульсии II, промытой водой. Отсюда следует, что при тех же

Таблица 5

Влияние добавок на светочувствительность ($S_{0,85}$) фотослоев, сенсibilизированных тиакарбонамидом VI

Номер опыта	Добавляемое вещество, г/л эмульсии	pAg (pBr) эмульсии	$S_{0,85}$		
			общая	светофильтры	
				желтый	красный
Несенсибилизированная эмульсия					
1	—	9,7(2,3)	400	—	—
Краситель VI					
2	—	9,7(2,3)	700	—	—
3	—	8,2(3,8)	900	350	80
4	KCNS (0,2)	8,2(3,8)	1000	400	70
5	VII (0,3)	8,2(3,8)	700	560	120
				300	50

Примечание. $\gamma = 2,0-2,4$, $D_{0,85} = 0,1-0,2$, концентрация красителя $128 \cdot 10^{-4}$ моль/моль $AgNO_3$.

значениях pAg , при которых проводилось исследование в промытой эмульсии, практически полностью отсутствовали, кроме избытка бромистых солей, другие вещества, связывающие ионы серебра, главным образом роданиды и стабилизатор VII, что и было позже подтверждено экспериментально.

Для анионных красителей, весьма склонных к J-агрегации, в случае которых понижение величины pAg приводит к значительному подавлению J-полосы, как, например, для красителя VI (ср. кривые 1 и 2 рис. 8 при 650 нм), нередко наблюдается в этих условиях уменьшение светочувствительности в области поглощения J-состояния при заметном увеличении общей светочувствительности (ср. опыты 2 и 3 табл. 5; $S_{0,85}$ — общая и за красным светофильтром).

В противоположность отмеченной в работе [25] большей прочности J-полимеров красителей анионного и бетаинного строения к действию некоторых поверхностно-активных веществ по сравнению с красителями катионного типа показано, что уменьшение концентрации избыточного бромидов в эмульсии, наоборот, обуславливает большее подавление J-полосы этих красителей по сравнению с последними, а следовательно, и большую потерю чувствительности в области поглощения J-полимеров (ср. кривые 1 и 2, 5 и 6 рис. 8).

При добавлении в такие эмульсии перед сенсibilизацией роданистых солей имеет место облегчение образования J-полимера (ср. кривые 2 и 3) аналогично наблюдаемому в эмульсии с высоким значением pAg , что приводит к увеличению светочувствительности слоя, особенно к красному излучению (ср. опыты 3 и 4 табл. 5).

Напротив, введение стабилизатора в эмульсию с уменьшенным содержанием избыточного бромидов усугубляет затруднения при образовании различных полимолекулярных состояний (J-состояний) (ср. кривые 2 и 4 рис. 8

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что светочувствительность фотоматериалов при изменении величины pAg определяется концентрацией ионов брома, способом достижения различных значений pAg , строением и свойствами применяемых сенсibilизаторов, а также наличием в эмульсии других веществ, в частности роданистых солей и стабилизаторов, например VII, оказывающих влияние на полимеризацию красителей.

Авторы выражают свою признательность М. М. Костиной, совместно с которой получена часть экспериментальных данных, используемых в работе.

ЛИТЕРАТУРА

- V. Schumann. Phot. Wochenblatt, 1885, 395; 1886, 49.
- H. Lüppo-Cramer. Phot. Industr., 6, 8 (1916); 7, 657 (1917).
- H. Lüppo-Cramer. Kinotechn., 11, 399 (1929); Phot. Korr., 70, 824 (1934).
- S. E. Sheppard. Colloid Symp. Monograph. 3rd Nat. Symp. on Colloid Chem. Univ. Minnesota (Minneapolis, 1925). New York, 1926, p. 76.
- A. Steigman. Phot. Korr. 1926, 11; Z. wiss. Phot., 27, 113 (1929).
- M. Jacobsohn. Ibid., p. 19.
- A. F. Bürki, V. R. Pfrunder. Helv. chim. acta, 13, 237 (1930).
- B. H. Carroll, D. Hubbard. J. Res. Nat. Bur. Standards, 4, 693 (1930); 9, 529 (1932); 10, 211 (1933); 11, 743 (1933).
- C. E. K. Mees. J. Opt. Soc. Am., 21, 753 (1931).
- Я. М. Бокимик. Кинофотопр., 2, 160 (1933); Z. wiss. Phot., 30, 322 (1932).
- Я. И. Бокимик, З. А. Ильина. Кинофотопр., 1, 126 (1932); Z. wiss. Phot., 31, 210 (1932).
- Ю. Н. Горозовский. Труды ГОИ, 14, 112 (1941); ЖТФ, 16, 55 (1946).
- А. В. Борин. ЖПХ, 20, 39 (1947).
- С. В. Натансон, М. М. Костина. ЖНПФК, 6, 388 (1961).
- S. V. Natanson. J. Phot. Sci., 10, 9 (1962); ЖНПФК, 8, 362 (1963).
- S. S. Collier, P. B. Gilman. Phot. Sci. Engng, 16, 413 (1972).
- С. В. Натансон, Э. Ф. Клаимо. ЖНПФК, 5, 452 (1960).
- Э. Ф. Клаимо, С. В. Натансон. Сб. «Книотехника», вып. 2. М., изд. НИКФИ, 1963, стр. 40.
- С. В. Натансон, Н. И. Сенникова. Конференция по теории и технологии фотографического процесса, т. 1. Закопане, 1968, докл. № 15; Труды Госнихимфотопроекта, 1, 34 (1968).
- И. Н. Левкоев. Э. Б. Лифшиц. ЖНПФК, 3, 419 (1958).
- I. I. Levkojev, E. B. Ljshitz, S. V. Natanson. Congr. et Colloq. L'Université Liège, v. 23. Scientific Photography (1959). New York — Oxford, Pergamon Press, 1962, p. 440; сб. «Книотехника», вып. 2. М., изд. НИКФИ, 1963, стр. 5.
- С. В. Натансон, Н. И. Сенникова. Там же, стр. 56.
- М. К. Гречко. Автореф. канд. дисс. М., НИКФИ, 1967.
- М. К. Гречко, С. В. Натансон. Труды Госнихимфотопроекта, 7, 68 (1972).
- Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, Э. Ф. Клаимо, Э. Н. Сергеева, И. И. Левкоев. Сб. «Выделение твердой фазы фотографических эмульсий». Ярославль, Верхневолжское изд-во, 1974, стр. 101.

В. Л. Зеликман, Е. Б. Кондратьева

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСIBILИЗАЦИИ ЭМУЛЬСИЙ С НАСЛОЕННЫМИ МИКРОКРИСТАЛЛАМИ ГАЛОГЕНИДА СЕРЕБРА

После установления возможности получения негативных фотографических эмульсий при избытке ионов серебра [1] ряд авторов применил эти условия для различных методов синтеза, предусмотренных ранее приведенной схемой [2]. В том числе были выполнены исследования по синтезу так называемых смешанных микрокристаллов «неоднородного» или «слоистого» строения в условиях кристаллизации при положительном дзета-потенциале

[3—5], а также по методикам анализа и характеристикам таких эмульсий [3—7].

В этих работах были разработаны некоторые методики, позволяющие констатировать (по числу микрокристаллов в единице объема эмульсии, по характеру кривых распределения) сам факт наслоения «оболочки» галогенида серебра на поверхность ранее сформированных микрокристаллов другого галогенидного состава («ядра») независимо от относительной растворимости «оболочки» и «ядра». Другие предложенные методики дают возможность оценивать степень «загрязнения» наслоенной оболочки галогенидом ядра (например, по длинноволновой границе спектральной чувствительности [8], по характеру изменения равновесного значения pAg [3] или данным рентгеноструктурного анализа [6]).

С помощью указанных методик было показано, что наиболее «чистое» наслоение оболочки, практически без образования твердых растворов галогенида серебра, достигается в условиях кристаллизации при положительном потенциале (избытка ионов серебра), т. е. при использовании варианта эмульсификации для последовательного раздельного осаждения бромида и хлорида серебра, описанного Глафкидэ [9].

Данная работа, проводившаяся независимо от работ [3—7], имеет непосредственную связь с ранее проведенными (1949—1955 гг.) исследованиями по синтезу негативных галогеносеребряных эмульсий в условиях избытка ионов серебра [1]. Она является предварительным исследованием наслоенных хлоридом серебра осебномелкозернистых бромидосеребряных эмульсий по сравнению с исходными эмульсиями (без наслоения), их оптической, золотой и химической сенсibilизации при условии образования оболочки в присутствии избытка ионов серебра и хлора.

Методика исследования

Для работы была выбрана методика синтеза осебномелкозернистой безаммиачной бромидосеребряной эмульсии со средним размером микрокристаллов $\sim 0,03 \text{ мкм}^2$. Осаждение твердой фазы осуществлялось натриевой солью дигексилового эфира сульфоянтарной кислоты по методике работ [10, 11].

Наслоение $AgCl$ на микрокристаллы $AgBr(J)$ проводилось в конце первого созревания.

Исследовалось влияние на сенситометрические показатели наслоения $AgCl$ в пределах от 0,1 до 51,2 мол. % по отношению к $AgBr(J)$ исходной эмульсии. Применялись два варианта наслоения: в присутствии избытка ионов хлора и ионов серебра [12—14]. В первом случае предполагалось, что на поверхности микрокристаллов образуется смешанная решетка хлористого и бромистого серебра (твердый раствор галогенидов серебра), поскольку осаждение $AgCl$ проводилось в присутствии заметных количеств ионов брома. Во втором случае предполагалось образование на поверхности микрокристаллов практически только слоя хлористого серебра ввиду крайне малых количеств ионов брома в растворе.

Для бромосеребряных эмульсий возможность образования в первом из указанных случаев смешанной решетки $AgBr(Cl)$, а во втором — практически чистой решетки $AgCl$ подтверждается исследованиями [3—7]. Применявшиеся рецептура и методика синтеза характеризовались следующими основными особенностями.

Галогенидный состав исходной эмульсии: бромида серебра 95,15 мол. % и иодида серебра 4,85 мол. %.

Были приняты следующие условия синтеза: продолжительность выдерживания эмульсий при положительном потенциале минимальная (непосредственное введение KCl вслед за раствором $AgNO_3$) и содержание желатин — 0,3%. Во втором созревании вводился 10%-ный раствор $KCNS$ (0,3 мл/л

эмульсии). В случае золотой сенсibilизации во всех опытах вводилось постоянное оптимальное количество хлорного золота — 3,0 мл 0,04%-ного раствора (в расчете на металлическое золото) на 1 л эмульсии (при наслоении в присутствии избытка как ионов хлора, так и ионов серебра). Это количество установлено применительно к использовавшейся желатине (ВАС, серии № 3809 КФЖЗ).

Готовая эмульсия во всех случаях доводилась до $\rho^* \sim 2,0$ и имела $pH \sim 5,5$ и pAg в пределах от 7,0 до 8,3 в зависимости от содержания $AgCl$. Оптическая сенсibilизация осуществлялась 3,3'-диметил-4,5, 4',5'-добензо-9-этилтиакарбонилхлоридом, 0,1%-ный спиртовой раствор которого вводился в эмульсию в количестве 160 мл/л эмульсии в присутствии активатора — анионного поверхностно-активного вещества, производного нафталина (0,7 г/л). Полив эмульсии на пластинки проводился после 30 мин. выстаивания при 40° С.

Фотографические свойства синтезированных эмульсий изучались как до, так и после золотой и оптической сенсibilизации. Сенситометрические испытания проводили по ГОСТ 2817-50 в проявителе УП-2 с добавлением бензотриазола (УП-2М, 0,05 г/л). Для большинства эмульсий строили кривые распределения по размерам путем статистического подсчета площадей проекций микрокристаллов по их электронным микрофотографиям [2].

По полученным кривым вычисляли средний размер микрокристаллов (\bar{a}), который использовали для суждения о степени осуществленного наслоения $AgCl$ по сравнению с расчетным, а также для вычисления величины удельной светочувствительности [2]:

$$S_{0,85} = \frac{S_{0,85 \text{ макс}}}{\bar{a}}$$

Опыты по наслоению $AgCl$ на микрокристаллы

Наслоение $AgCl$ на микрокристаллы галогенида серебра при кристаллизации в присутствии избытка ионов хлора (метод А) и ионов серебра (метод Б) проводили в отношениях 0,1—51,2 мол. % к $AgBr(J)$.

На рис. 1 и 2 приведены кривые распределения микрокристаллов по величине для некоторых серий этих эмульсий. При методе Б (см. рис. 2) деформация кривых распределения (понижение максимума, увеличение содержания крупных фракций) значительно менее резко выражена, нежели при методе А (см. рис. 1), что указывает на меньшую степень перекристаллизации, имеющую место в этом случае.

В табл. 1 по средним данным для эмульсий из двух-трех различных серий опытов приведены полученные результаты по наслоению $AgCl$ при избытке ионов Cl^- (метод А) и при избытке ионов Ag^+ (метод Б). В последней графе этой таблицы приведены данные по удельной светочувствительности $S_{0,85}$ наслоенных исходных эмульсий до золотой и оптической сенсibilизации. В предшествующих трех графах приведены данные по относительному возрастанию светочувствительности (K) при золотой ($S_{зол}/S_{исх}$) и оптической сенсibilизации ($S_{сенс}/S_{зол}$), а также в результате золотой и оптической сенсibilизации ($S_{сенс}/S_{исх}$) наслоенных $AgCl$ -эмульсий (см. табл. 1).

На основе полученных данных выведен ряд рассматриваемых ниже зависимостей.

На рис. 3 показано влияние условий (методы А и Б) и степени наслоения $AgCl$ на светочувствительность эмульсий: исходных (1), с золотой сенсibilизацией (2) и дополнительно оптически сенсibilизированных указанным красителем (3). Для последних эмульсий приведено влияние этих же факторов на коэффициент контрастности (рис. 4).

На рис. 5 показана зависимость относительного эффекта золотой (1) и оптической сенсibilизации (2), а также их суммарного эффекта (3) (коэффициентов сенсibilизации K) от степени наслоения $AgCl$ при использовании методов А и Б.

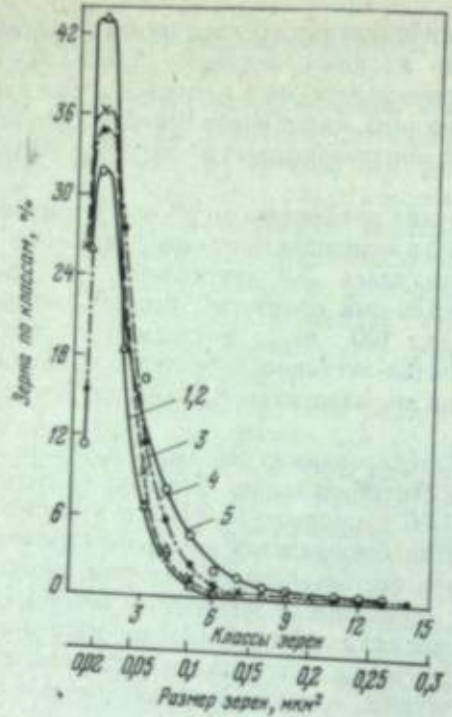


Рис. 1. Кривые распределения микрокристаллов галогенида серебра по размерам при нанесении AgCl на «ядра» AgBr(I) в присутствии избытка ионов хлора

Концентрация AgCl, мол. % (всех средн. размер зерен, мкм²):
 1 — 0 (0,028);
 2 — 0,4 (0,028);
 3 — 12,8 (0,030);
 4 — 25,6 (0,037);
 5 — 51,2 (0,046)

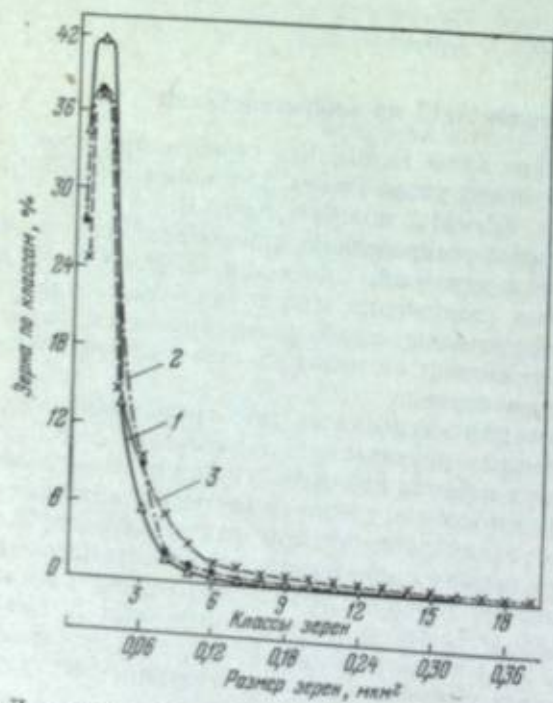


Рис. 2. Кривые распределения микрокристаллов галогенида серебра по размерам при нанесении AgCl на «ядра» AgBr(I) в присутствии избытка ионов серебра

Концентрация AgCl, мол. % (всех средн. размер зерен, мкм²):
 1 — 0 (0,028);
 2 — 12,8 (0,032);
 3 — 51,2 (0,041)

Для выяснения резольвометрических показателей и стабильности при граничении фотослоев с бромодосеребряной эмульсией при 51,2 мол. % нанесения AgCl (в присутствии избытка ионов хлора) была изготовлена выкозодублированная тонкослойная киноплёнка (толщина эмульсионного слоя ~ 3 мкм), характеристики которой сразу после полива и после полугодовой, годового и двухлетнего естественного старения приведены в табл. 2. Некоторую депрессию светочувствительности, наблюдавшуюся в течение первых 6 месяцев хранения, можно отнести за счет изменения кинетики проливания пленки в результате «последующего задубливания».

Таблица 1

Фотографические свойства эмульсий с различными наслонениями хлорида серебра (проявитель УП-2М, 8 мин. при 20° С)

n, мол. %*	Исходная эмульсия		Исходная эмульсия с хлоридом золота		Сенсибилизированная эмульсия				а, мкм ²	Коэффициент возрастания (K)			S _{всх} / a	
	S _{всх}	D ₅₀	S _{зол}	γ	D ₅₀	γ	S _{серео}	D ₅₀		S _{зол} / S _{всх}	S _{серео} / S _{всх}	S _{серео} / S _{зол}		
0,0	2,8	3,60	8,3	3,42	0,10	21	3,32	0,10	29	0,028	2,9	2,5	7,5	100
0,1	3,2	3,30	7,6	3,45	0,12	20	3,37	0,10	26	0,029	2,4	2,6	6,3	110
0,4	2,9	3,85	8,0	3,50	0,10	18	3,40	0,10	28	0,028	2,8	2,3	6,2	104
6,4	4,5	3,75	11,0	3,36	0,12	29	3,60	0,10	26	0,029	2,4	2,6	6,4	155
12,8	5,4	3,56	11,5	3,51	0,11	35	3,45	0,09	28	0,030	2,1	3,0	6,5	180
25,6	7,4	3,34	14,0	3,33	0,12	44	3,66	0,15	25	0,037	1,9	3,1	5,9	200
51,2	7,3	3,77	9,7	3,64	0,11	54	4,12	0,11	25	0,049	1,3	5,6	7,4	149
0,0	2,3	2,56	9,0	2,42	0,10	22	3,06	0,10	29	0,026	3,9	2,5	9,6	89
0,1	2,3	2,80	8,5	2,80	0,10	24	2,82	0,10	27	—	3,9	2,8	10,5	—
0,4	3,1	2,73	8,5	2,93	0,11	25	3,22	0,11	24	—	2,8	3,0	8,1	—
6,4	6,0	2,98	12,0	3,14	0,07	40	3,30	0,13	24	—	2,0	3,3	6,7	—
12,8	6,8	2,99	9,9	2,93	0,15	35	2,86	0,11	25	0,032	1,5	3,5	5,1	212
25,6	8,5	2,80	10,0	2,94	0,16**	43	3,12	0,20	33	—	1,2	4,3	5,1	—
51,2	6,1	2,77	6,8	2,96	0,13	30	2,89	0,14	23	0,041	1,1	4,4	4,9	125

* Наслонение AgCl по отношению к AgBr (I). ** Дихроическая вуаль.

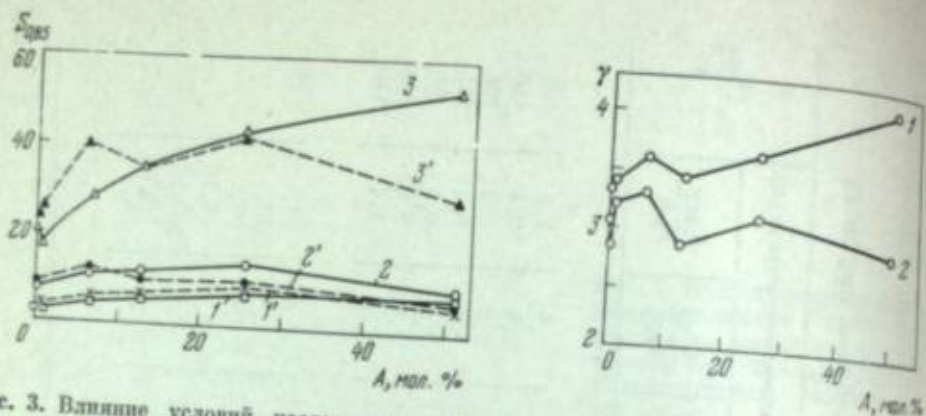


Рис. 3. Влияние условий наложения хлористого серебра на светочувствительность исходной эмульсии (1), эмульсии после золотой сенсibilизации (2) и эмульсии после золотой и оптической сенсibilизации (3); A — количество наложенного AgCl

1—2 — наложение при избытке ионов хлора, 1'—2' — при избытке ионов серебра

Рис. 4. Влияние условий наложения AgCl на величину коэффициента контрастности эмульсии после золотой и оптической сенсibilизации

1 — наложение при избытке ионов хлора, 2 — при избытке ионов серебра

Полученные результаты показали, что особомелкозернистые бромоводосеребряные пленки с наложенным хлоридом серебра ведут себя в процессе двухлетнего хранения удовлетворительно, не отличаясь по характеру старения от обычных AgBr(J)-эмульсий.

Как следует из рис. 3 и 5 и табл. 1, эффект золотой сенсibilизации при наложении менее 8 мол. % AgCl практически не зависит от условий кристаллизации, в то время как при более высоких степенях наложения несколько больший эффект достигается при кристаллизации в присутствии избытка ионов хлора.

Вследствие большего эффекта оптической сенсibilизации при наложении AgCl по методу Б (см. рис. 5) более высокий суммарный эффект золотой и оптической сенсibilизации в этом случае достигается при 8—13 мол. % AgCl. При большем же наложении AgCl преимущество постепенно переходит к методу А с избытком ионов хлора. Это, возможно, связано с гранулометрической характеристикой синтезированных эмульсий (см. рис. 1 и 2), которые при малых степенях наложения по методу А имеют средний размер микрокристаллов несколько меньший, а при высоких — несколько больший, нежели в случае метода Б (рис. 6).

Характерно, что с увеличением степени наложения, независимо от метода (А или Б), относительный эффект золотой сенсibilизации заметно понижается (от 2,9—3,9 до 1,1—1,3), тогда как эффект оптической сенсibilизации

Таблица 2

Характеристики фотоэмульсии с 51,2 мол. % AgCl, наложенного в присутствии избытка ионов хлора (проявитель УП-2М, 8 мин.)

Продолжительность хранения, месяцы	$S_{0,85}$	γ	D_s	$S_{0,85}$, %		R , лин./мм
				желтый светофильтр	красный светофильтр	
0	22					
6	15	1,94	0,08			
12	14	2,34	0,10	45	25	250
24	13	2,32	0,10	—	—	—
		1,70	0,14	53	23	—
				53	25	250

неуклонно возрастает (от 2,5 до 4,4—5,6) (см. рис. 5). Возможно, что возрастание эффекта оптической сенсibilизации связано также и с понижением r_{Ag} .

Вследствие указанного выше суммарный относительный эффект золотой и оптической сенсibilизации при увеличении степени наложения AgCl по методу Б (см. рис. 5) все же неуклонно понижается (с 10,5 до 4,9 раз), тогда как при применении метода А изменение эффекта незначительно.

Коэффициент возрастания суммарной светочувствительности (после золотой и оптической сенсibilизации) подтверждает некоторое преимущество

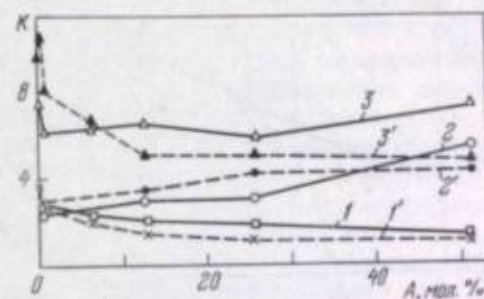


Рис. 5. Коэффициент возрастания светочувствительности K при различных условиях наложения AgCl

1 — при золотой сенсibilизации; 2 — при оптической сенсibilизации; 3 — суммарный, при золотой и оптической сенсibilизации; 1'—2' — в условиях избытка ионов хлора, 1'—2' — избытка ионов серебра

условий кристаллизации при малых степенях наложения AgCl (до 8 мол. %) по методу Б и при более высоких по методу А.

Наиболее резкое влияние на светочувствительность (увеличение $S_{0,85}$ приблизительно в 3 раза) наложение AgCl оказывает на исходные эмульсии (без золотой и оптической сенсibilизации) независимо от применявшегося метода, причем при 25 мол. % AgCl уже достигаются максимальные или постоянные значения $S_{0,85}$ (см. рис. 3 и табл. 1).

Коэффициент контрастности для всего диапазона изучавшихся степеней наложения AgCl во всех случаях получается выше при использовании метода А (см. рис. 4), что указывает на более равномерное распределение в этом случае микрокристаллов по светочувствительности.

Для подтверждения предполагаемого наложения на микрокристаллы AgBr(J)-эмульсий всего вводимого количества AgCl был проведен проверочный расчет по средним размерам микрокристаллов до и после наложения.

Средний объем (W_n) наложенных микрокристаллов, условно принятых сферическими, вычислялся по формуле:

$$W_n = W_0 + \frac{W_0 d_{AgBr(J)} M. v. AgCl^n}{M. v. AgBr(J) d_{AgCl} \cdot 100}$$

где W_0 — средний объем исходного микрокристалла AgBr(J), равный $0,001762 \text{ мкм}^3$, вычисленный исходя из $\bar{a} = 0,028 \text{ мкм}^2$ (экспериментальные данные); n — мол. % наложения AgCl по отношению к AgBr(J); $d_{AgBr} = 6,47$; $d_{AgCl} = 5,56$; $d_{AgJ} = 5,67$; $d_{AgBr(J)} = 6,43$ (при 95,15 мол. % AgBr и 4,85 мол. % AgJ); $M. v. AgBr = 187,8$; $M. v. AgCl = 143,34$; $M. v. AgJ = 234,86$; $M. v. AgBr(J)$ (при 95,15 мол. % AgBr и 4,85 мол. % AgJ) = 190,08.

Отсюда средний размер наложенных микрокристаллов

$$\bar{a} = \pi \sqrt{\left(\frac{3}{2} \cdot \frac{W_n}{\pi}\right)^2}$$

Полученные результаты представлены в табл. 3 и на рис. 6.

Эти данные, а также кривые распределения на рис. 1 и 2 подтверждают факт наложения AgCl на микрокристаллы AgBr(J)-эмульсий при применявшихся методиках, так как отклонения от расчетных данных при наложении до 12,8 мол. % включительно не превышают $\pm 0,001 \text{ мкм}^2$, т. е. $\pm 3,0\%$.

При максимальном наслоении (51,2 мол. %) в 2,5 раза большее отклонение от расчетного (см. табл. 3 и рис. 6) получено при применении метода А (+0,013 мкм²) по сравнению с методом Б (+0,005 мкм²). Это указывает на преимущественную возможность осуществления при избытке ионов хлора параллельного процесса дополнительного перекристаллизации с образованием фракции более крупных микрокристаллов AgHal. Однако при высоком проценте наслоения AgCl процесс перекристаллизации идет и в присутствии избытка ионов серебра [15, 16], хотя и в значительно меньшей степени. На это указывает некоторое отклонение, имеющееся и в этом

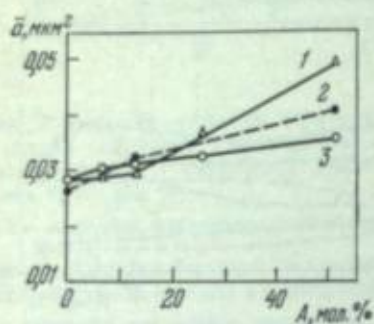


Рис. 6. Изменение среднего размера (\bar{a}) микрокристаллов галогенидов серебра при наслоении в присутствии избытка ионов хлора (1), ионов серебра (2) и по расчету (3)

случае, по сравнению с расчетной кривой наслоения (см. рис. 6), а также меньшее понижение максимума кривых распределения (см. рис. 1 и 2).

Изменение значений удельной светочувствительности для обоих методов наслоения имеет односторонний характер (см. правую графу табл. 1). Достижимые уровни светочувствительности практически одинаковы. В обоих случаях исходные AgBr(J)-эмульсии обладают минимальной и практически равной удельной светочувствительностью ($S_{0,85} = 89 - 100$), с увеличением процента наслоения хлористого серебра она возрастает, проходя при ~25 мол. % AgCl через максимум ($S_{0,85} = 200 - 212$), а затем понижается (до $S_{0,85} = 125 - 149$ при 51,2 мол. % AgCl).

Таким образом, с точки зрения достижения наиболее высокого значения удельной светочувствительности исходной эмульсии (без золотой и оптической сенсibilизации) оптимальным вариантом является наслоение 12,8 — 25% AgCl, независимо от метода (А или Б).

Это указывает на практически одинаковое фотографическое влияние, создаваемое определенным количеством наслоенного хлористого серебра,

Таблица 3

Расчет среднего размера микрокристаллов (\bar{a}) при различных условиях наслоения AgCl

n, мол. %	W _n , мкм ²	\bar{a} , мкм ²			$\Delta\bar{a}$, мкм ² *	
		расчетные	экспериментальные		метод А	метод Б
			метод А	метод Б		
0,0	0,001762	~0,028	0,028	—	—	—
0,1	0,001764	~0,028	(0,0295)	—	0,026	-0,002
0,4	0,001768	~0,028	0,028	—	(0,024)	—
6,4	0,001861	~0,030	0,029	—	—	—
12,8	0,001960	~0,031	0,03	—	0,032	-0,001
25,6	0,002158	~0,032	0,037	—	—	+0,001
51,2	0,002554	~0,036	0,049	0,041	—	+0,005
						+0,013

* $\Delta\bar{a} = \bar{a}_{\text{исп}} - \bar{a}_{\text{расч}}$

на исходные микрокристаллы эмульсии, независимо от «чистоты» наслоенной оболочки AgCl в отношении примеси AgBr.

По аналогии с наслоением AgCl на ядра AgBr-эмульсий [4] нельзя было ожидать образования оболочки из «чистого» AgCl при содержании его меньше 25 мол. % и в случае AgBr(J)-эмульсий, что требует большего наслоения (от 35 мол. % и выше). Образование такой оболочки должно было привести к резкому уменьшению интенсивности J-полосы при сенсibilизации данным красителем и соответственно снижению светочувствительности в длинноволновой части спектра [17]. Однако даже при большом наслоении AgCl (до 51,2 мол. %) сенсibilизация за красным светофильтром KC-14 практически не изменяется (25—29%). Это указывает на то, что в условиях ядра из AgBr(J) с 5 мол. % AgJ во всех случаях наслоения хлоридом серебра «чистой» оболочки AgCl не образуется, а на микрокристаллах возникает твердый раствор галогенидов серебра. Вероятно, состав этого раствора, в отличие от AgBr-эмульсий с наслоенным AgCl, состоит не из AgBr(Cl), что также привело бы к депрессии J-агрегации и падению светочувствительности в длинноволновой зоне, а из AgBr(Cl, J). В связи с этим отрицательное влияние AgCl на J-полимеризацию примененного красителя при неизменном отношении желатины к серебру ($\rho^* \sim 2$) [18] компенсируется положительным влиянием иодида серебра в соответствии с данными работ [17, 19—22].

Таким образом, получившийся практически неизменный процент сенсibilизации за красным светофильтром KC-14 при наслоении AgCl до 51,2 мол. % на ядра из AgBr с содержанием ~5 мол. % AgJ указывает на отсутствие чистой оболочки AgCl и на возникновение на микрокристаллах твердого раствора галогенидов серебра из AgBr(Cl, J). Вероятность такого состава раствора, в отличие от эмульсий с наслоенным AgCl, состоящего из AgBr(Cl), подтверждается еще тем, что не наблюдается депрессии J-агрегации и падения светочувствительности в длинноволновой зоне. Можно предположить, что отрицательное влияние AgCl на J-полимеризацию применявшегося красителя при неизменном ρ^* компенсировалось в изученных условиях положительным влиянием иодида серебра (в соответствии с имеющимися литературными данными) и в результате этого степень сенсibilизации за красным светофильтром оставалась практически неизменной.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Зеликман. Авт. свид. СССР 203471 (1950). Бюлл. изобр., № 20 (1967).
2. В. Л. Зеликман, С. М. Леви. Основы синтеза и полива фотографических эмульсий. М., «Искусство», 1960, стр. 140—149 и др.
3. Ю. М. Прокоцкий, Ю. В. Виленский. ЖНИПФик, 5, 363 (1960).
4. Ю. М. Прокоцкий, С. А. Белик, Ю. В. Виленский. Труды НИКФИ, 43, 5 (1961).
5. Ю. М. Прокоцкий. Автореф. канд. дисс. М., НИКФИ, 1963.
6. С. А. Белик, Ю. М. Прокоцкий, М. М. Руденко. ЖНИПФик, 6, 231 (1961).
7. Ю. М. Прокоцкий. Успехи науч. фотогр., 11, 29 (1966).
8. Ю. Н. Гороховский, А. Я. Смирнов, В. И. Федотова. ЖФХ, 14, 188 (1940).
9. P. Glaftkidds. Chimie photographique. Paris. Publ. Paul Montel, 1957, p. 265.
10. В. Л. Зеликман, С. М. Леви, О. К. Смирнов, О. В. Попова, Е. Б. Кондратьева, Т. К. Степанова, В. А. Дмитриева. Авт. свид. СССР 138814 (1960). Бюлл. изобр., № 11 (1961).
11. С. М. Леви, О. К. Смирнов. Хим. наука и пром., 4, 629 (1959).
12. В. Л. Зеликман. ЖНИПФик, 3, 452 (1958).
13. В. Л. Зеликман. Там же, 12, 379 (1967).
14. В. Л. Зеликман, С. М. Леви, Ю. Ш. Мошковский. Хим. наука и пром., 3, 567 (1958).
15. Н. Р. Новикова. Автореф. канд. дисс. Л., ЛИКИ (1961).
16. Н. Р. Новикова. Успехи науч. фотогр., 11, 135 (1966).
17. С. В. Намансон, М. М. Костина. Труды НИКФИ, 40, 50 (1960).
18. С. В. Намансон, Н. И. Семикова. Там же, стр. 34.
19. G. Schwarz. Sci. ind. Phot., 10, 233 (1939).
20. H. O. Dickinson. Phot. J., 90B, 142 (1950).
21. Ю. Н. Гороховский, Е. И. Ожерельева. Успехи науч. фотогр., 3, 110 (1955).
22. W. West, B. H. Carroll, D. H. Whitcomb. J. Phot. Sci., 1, 145 (1953).

ВЛИЯНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ НА ФОТО-Э.Д.С. ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Исследованию фотопроводимости и фотовольтаического эффекта на эмульсионных слоях посвящен ряд работ [1—8]. Такого рода исследования позволяют уточнить механизмы различных электронных и ионных процессов, происходящих в эмульсионных кристаллах под действием света. Настоящая работа посвящена изучению влияния различных красителей — сенсibilизаторов и десенсibilизаторов — на фотовольтаический эффект на порошках AgBr и экспериментальных эмульсионных слоях.

Измерения фотоэлектродвижущей силы (фото-э.д.с.) конденсаторным методом [9] позволяют наблюдать разностный эффект движения электронов и дырок (эффект Дембера), а также направление движения этих носителей зарядов. Применяемая нами измерительная система имеет малое время релаксации (менее 1 мксек), что позволяет пользоваться импульсным освещением длительностью около 3 мксек, т. е. наблюдать движение электронов до начала фотолиза, который протекает за большее время, так как он состоит также из ионного процесса.

При поглощении света кристаллом AgHal в нем образуется пара электронов — положительная дырка. В AgBr дырки обладают значительно меньшей подвижностью, чем электроны. При засветке, в результате поглощения света в кристалле у поверхности, на которую падает свет, создается большая концентрация фотоэлектронов и дырок, чем у противоположной поверхности. В отсутствие внешнего электрического поля происходит диффузионное выравнивание концентраций, т. е. электроны мигрируют в направлении действия света, что приводит к возникновению поля внутри кристалла, причем передняя поверхность кристалла приобретает положительный потенциал. Ионы, взаимодействуя с этим внутренним полем, создают свое, противоположно направленное поле. Однако диффузионная длина межузельных ионов Ag⁺ на 1,5 порядка меньше, чем у электронов [5], что позволяет рассматривать фотонапряжение при коротком импульсном освещении только на основе модели фото-э.д.с. Дембера [9], т. е. исходя из диффузии неравновесных носителей зарядов. Акимовым [7, 10, 11] было показано, что основными фотоносителями являются электроны как в области собственного поглощения AgBr, так и в области поглощения адсорбированных красителей.

Методика эксперимента

Исследуемые образцы помещались между изолирующими прокладками конденсатора, в котором передним электродом служила мелкая металлическая сетка, а задний электрод — сплошной и выполнен из серебра. Изолирующими прокладками были слюда (спереди) и триацетатная основа (сзади). Через полупрозрачную сетку на образец падал монохроматический свет, выходящий из монохроматора УМ-2. В тех случаях, когда требовалась большая интенсивность света, вместо монохроматора помещался выделяющий цветной светофильтр. Источником света служила импульсная лампа ИСП-100 с длительностью светового импульса ~ 3 мксек. Наводимая светом э.д.с. затем усиливалась и регистрировалась с экрана осциллографа с памятью. Для согласования сопротивлений образца и входа усилителя применялся импульсный катодный повторитель. Полоса пропускания всей измерительной схемы была не ниже 10⁷ гц. За величину фото-э.д.с. принималось наибольшее отклонение луча осциллографа в импульсе напряжения. Исследуемыми объектами служили экспериментальные бромосеребряные, бромодосеребряные эмульсионные слои, изготавливаемые из аммированного

азотнокислого серебра, а также хлоросеребряные слои и порошки AgBr как без красителя, так и с адсорбированными красителями. Все приведенные ниже данные, за исключением особо оговариваемых случаев, относятся к действию на исследуемый образец одного импульса света. Направление движения фотоносителей было определено с помощью внешнего электрического поля, приложенного непосредственно к монокристаллу, изготовленному по методу Бриджмена или порошку AgBr внутри конденсаторной ячейки [12]. Применялись следующие красители: 3,3',9-триэтил-5,5'-дифенилоскарбонанинитрат, 3,3'-диэтилтиакарбонанинбромид, эритрозин и пиридиновая соль 3,3'-ди-γ-сульфопропил-5,5'-диметокси-9-этилселенакарбонанинбетаина.

Результаты измерения

Определяли знак фото-э.д.с. порошков AgBr, окрашенных различными красителями, в области собственного поглощения AgBr и в области поглощения красителя. В области собственного поглощения AgBr знак фото-э.д.с. соответствовал движению фотоэлектронов от освещаемой поверхности в глубь образца. Для области поглощения красителя знак фото-э.д.с. был обратным независимо от основности красителя, т. е. фотоэлектроны всегда двигались из кристалла к освещаемой поверхности. В случае сенсibilизированных эмульсионных слоев знак фото-э.д.с. соответствовал движению фотоэлектронов из кристалла к освещаемой поверхности как в области собственного поглощения AgHal, что было показано нами ранее [12], так и в области сенсibilизации.

После адсорбции красителей — сенсibilизаторов и десенсibilизаторов — на эмульсионных кристаллах наблюдалось изменение величины фото-э.д.с. На рис. 1 произведено сравнение фото-э.д.с. на бромосеребряном эмульсионном слое без красителя (1, 3) и с цианиновым красителем (2, 4) для двух времен химического созревания эмульсии при разных освещенностях эмульсионного слоя. При больших освещенностях фото-э.д.с. мало меняется или даже несколько увеличивается, что соответствует нашим более ранним результатам [3, 4], а также данным Гросса для фотопроводимости эмульсионных слоев [2]. Однако при малых освещенностях, соответствующих прямолинейному участку характеристической кривой, фото-э.д.с. после введения красителей падает. Для хлоросеребряных слоев введение красителя вызывает падение фото-э.д.с. как при малых, так и при больших освещенностях.

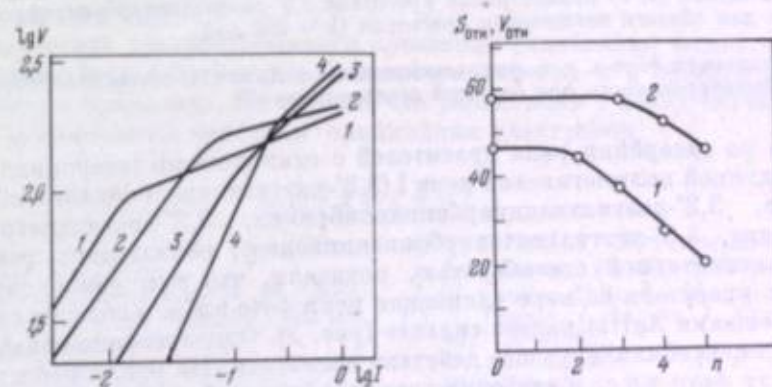


Рис. 1. Зависимость логарифма фото-э. д. с. от логарифма освещенности для бромосеребряного эмульсионного слоя

1, 3 — десенсibilизированная эмульсия; 2, 4 — сенсibilизированная эмульсия; время химического созревания эмульсии, мин: 1, 2 — 0; 3, 4 — 240

Рис. 2. Зависимость светочувствительности (1) и фото-э. д. с. (2) от числа виниленовых групп (n) в соединениях I для AgBr (I) эмульсионного слоя ($c_{кр} = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/моль AgBr)

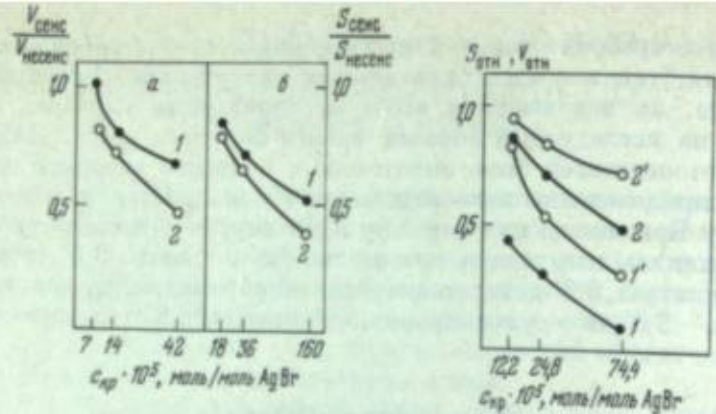


Рис. 3. Зависимость фото-э. д. с. (1) за синим светофильтром и собственной чувствительности (2) для AgBr (1) эмульсионного слоя от концентрации красителя (pBr 2,5)
 а — 3,3'-диэтилтиакарбониланилин-*p*-толуолсульфонат; б — 3,3'-диэтилтиадикарбониланилиниодид $c_{кр} \cdot 10^5$ моль/моль AgBr

Рис. 4. Зависимость светочувствительности (1) и фото-э. д. с. (2) для AgBr (1) эмульсионного слоя от концентрации пинакриптола зеленого
 1, 2 — pBr 2,5; 1', 2' — pBr 4,7;

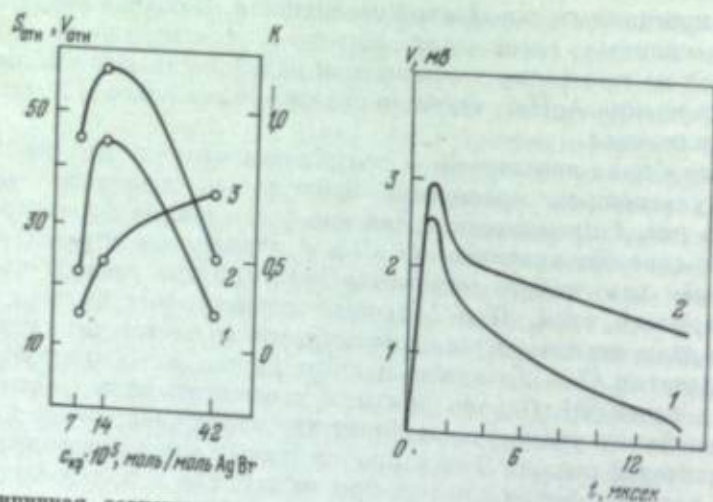


Рис. 5. Типичная зависимость светочувствительности (1), фото-э. д. с. (2) и коэффициента поглощения (3) от концентрации красителя 3,3'-диэтилтиакарбониланилин-*p*-толуолсульфоната для области поглощения красителя ($\lambda = 560$ нм)

Рис. 6. Релаксация фото-э. д. с. эмульсионного слоя AgBr (1), несенсибилизированного (1) и сенсибилизированного при большой освещенности (2)

Опыты по адсорбции ряда красителей с одинаковыми гетероциклами, но с разной длиной полиметиновой цепи I (3,3'-диэтилтиакарбониланилин-*p*-толуолсульфонат, 3,3'-диэтилтиадикарбониланилиниодид, 3,3'-диэтилтиакарбониланилинбромид, 3,3'-диэтилтиатрикарбониланилиниодид, 3,3'-диэтилпентакарбониланилиниодид), обладающих различной адсорбционной способностью, показали, что при одинаковой концентрации красителя по мере удлинения цепи фото-э. д. с. в области собственного поглощения AgBr падает сильнее (рис. 2). Одновременно сильнее проявляется десенсибилизирующее действие красителя. На рис. 3 представлены зависимости фото-э. д. с. и светочувствительности в области собственного поглощения бромидосеребряного эмульсионного слоя от концентрации вводимого красителя. Десенсибилизаторы типа пинакриптола зеленого и фено-сенсибилизатора сильнее падают и фото-э. д. с., и собственная светочувствительность эмульсионного слоя. Это иллюстрирует рисунок 4. Измерения в области поглощения адсорбированного красителя показали, что фото-э. д. с.

сначала возрастает с увеличением концентрации красителя, а затем падает (рис. 5), причем это изменение идет параллельно с изменением светочувствительности (концентрационный эффект). Поглощение красителя при этом монотонно растет. Изучение кинетики спада релаксации фото-э. д. с. после окончания импульсной засветки показало, что адсорбция красителей ниже оптимальной не меняет кинетики спада фото-э. д. с. при слабых освещенностях. При большой освещенности введение красителя увеличивает время спада фото-э. д. с. (рис. 6).

Обсуждение результатов

В области собственного поглощения порошка AgBr знак фото-э. д. с. определяется диффузией фотоэлектронов за счет большого градиента их концентрации в направлении падающего света. В результате поверхность кристалла, на которую падает свет, заряжается положительно. С увеличением длины волны величина фото-э. д. с. уменьшается, и в области слабого поглощения фото-э. д. с. меняет знак. В этой области спектра она определяется не эффектом Дембера, а уже полем поверхностных зарядов [10]. В случае эмульсионных слоев во всей области спектра движение фотоэлектронов происходит под действием поля поверхностных положительных зарядов, возникающих в результате адсорбции желатины, и знак фото-э. д. с. в области собственного поглощения обратный — передняя поверхность заряжается отрицательно [12].

При большой освещенности эмульсионного слоя, когда в кристаллах создается большая концентрация электронов и дырок ни химическое созревание, ни адсорбция красителей не вызывают заметного изменения фото-э. д. с. (см. рис. 1). Адсорбция красителя даже вызывает некоторый рост электронной фото-э. д. с. за счет захвата дырок. При малой освещенности превалирующее влияние на фото-э. д. с. оказывает захват электронов как центрами чувствительности, так и адсорбированным красителем. Для хлористого серебра ввиду ничтожно малой подвижности дырок адсорбция красителей-сенсибилизаторов вызывает падение фото-э. д. с. при всех освещенностях. Из рис. 3 и 4 видно, что с увеличением десенсибилизирующего действия красителя, вызванного изменением его строения, например, удлинением полиметиновой цепи, а также его концентрации уменьшается и фото-э. д. с. Аналогичные результаты получены и для десенсибилизаторов, причем во всех случаях наблюдается не только качественное, но и количественное соответствие. Этим подтверждается электроакцепторная теория десенсибилизирующего действия красителей [13].

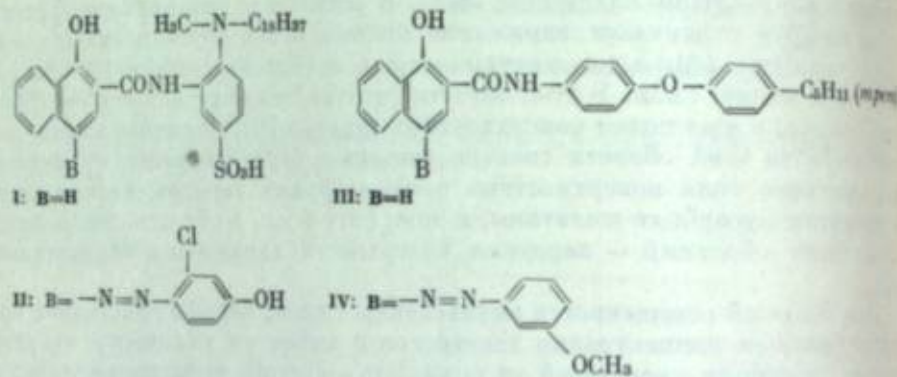
В присутствии адсорбированного красителя релаксация фото-э. д. с. в области собственного поглощения бромистого серебра и в области поглощения красителя одинакова. Это значит, что релаксация в обоих случаях определяется одинаковыми центрами прилипания электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. West, B. H. Carroll. J. Chem. Phys., 15, 529 (1947).
2. Л. Г. Гросс. ЖНПФК, 5, 19 (1960).
3. В. Г. Власов, П. В. Мейклар. Там же, 13, 128 (1968).
4. А. А. Садыкова, В. Г. Власов, П. В. Мейклар. Труды ICPS-70 (Москва), секция А, В, 87 (1970).
5. V. T. Tan, F. Trautweiler. J. Appl. Phys., 40, 66 (1969).
6. B. Levy. Phot. Sci. Engng, 15, 279 (1971).
7. И. А. Акимов. Сб. «Элементарные фотопроцессы в молекулах». М.—Л., «Наука», 1966, стр. 397.
8. V. G. Vlasov, P. V. Meiklar. Phot. Sci. Engng, 17, 343 (1973).
9. H. Dember. Phys. Z., 32, 554 (1931).
10. A. Terenin, I. Akimov. J. Phys. Chem., 69, 730 (1965).
11. И. А. Акимов, А. И. Теренин. ЖНПФК, 6, 106 (1961).
12. В. Г. Власов, П. В. Мейклар. Там же, 3, 218 (1974).
13. C. E. K. Mees, T. H. James. The Theory of the Photographical Process, 3 Ed. New York — London, Macmillan Co., 1966, p. 226; Л., «Химия», 1973.

**ВЛИЯНИЕ ЗАЩИЩАЕМЫХ КОМПОНЕНТ
И ИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, СОЗДАЮЩИХ ЗАЩИТНУЮ ОБОЛОЧКУ,
НА СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЕЙ
РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ. I. ТИАКАРБОЦИАНИНЫ**

Из известных в настоящее время способов получения цветных изображений наиболее распространенными (см. [1,2]) являются методы, основанные на применении цветных недиффундирующих или защищаемых компонент (в частности, I, II и III, IV соответственно).



Последние (III и IV) вводят не непосредственно в эмульсию, а в особые защищающие (гидрофобные) растворители (ЗР), не растворимые в воде и диспергированные в виде мелких частиц между эмульсионными зёрнами.

Влиянию цветных недиффундирующих компонент (ЦНК) на оптическую сенсibilлизацию галогеносеребряных эмульсий посвящен ряд работ (например, [3-5]). Было показано, что введение ЦНК в сенсibilлизированные эмульсии сопровождается вытеснением части красителя с поверхности эмульсионных микрокристаллов и депрессирующим или активирующим влиянием адсорбированной компоненты на способность сенсibilлизаторов передавать поглощенную ими энергию решетки галогенида серебра. В случае маскирующих компонент II снижение светочувствительности сенсibilлизированных пани- и особенно ортохроматических фотослоев, кроме того, обусловлено фильтровым эффектом, величина которого, как было показано в работе [5], тем значительнее, чем больше совпадают полосы абсорбции маскирующей компонент и сенсibilлизаторов в эмульсии.

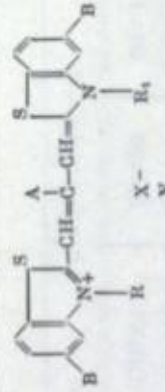
По патентным данным (например, [6-12]), защищаемые компоненты, заключенные в защитную оболочку, и, таким образом, не находящиеся в непосредственном контакте с адсорбированным красителем на поверхности галогидного серебра, не оказывают значительного подавляющего действия на светочувствительность слоев. См. также монографию [4]. В патенте, описывающем применение защищаемых компонент для получения цветных фотоматериалов, отмечается уменьшение интенсивности J-полосы 3,3'-диэтил-5,5'-дифенил-9-этилоксакарбоцианина [11]. В процессе исследования защищаемых компонент было обнаружено, что эти соединения (например, III и IV) вызывают уменьшение светочувствительности слоев, содержащих некоторые сенсibilлизаторы, в частности, упомянутый выше оксакарбоцианин и N,N'-диэтилаты других цианинов.

В связи с этим было начато систематическое исследование влияния защищаемых компонент и ЗР на сенсibilлизацию эмульсий красителями различного строения.

В первую очередь было исследовано влияние этих компонент на сенсibilлизирующие свойства ряда тиакарбоцианинов строения V-VII (табл. 1-3),

Таблица 1

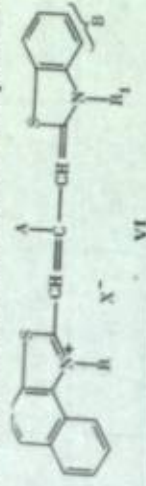
Влияние компонент I, III и ЗР на дополнительную светочувствительность фотослоев, сенсibilлизированных тиакарбоцианинами



Номер красителя	A	B	R	R ₁	AgHal-эмульсия + компонент I		AgHal-эмульсия + ЗР		AgHal-эмульсия + ЗР + компонент III	
					K _I (желт.)	K _I (красн.)	K ₃ (желт.)	K ₃ (красн.)	K _{III} (желт.)	K _{III} (красн.)
1	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	~20	-	70-75	-	50-55	-
2*	C ₆ H ₅	OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	~5	<0,1	~5	<0,1	1-2	<0,1
3**	C ₆ H ₅	OCH ₃	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻	C ₆ H ₅	50-60	50-60	75-80	80-90	50-60	75-85
4	C ₆ H ₅	OCH ₃	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻	60-70	60-70	80-90	80-90	80-90	80-90
5	C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	30-35	20-30	30-35	30-35	20-25	0,1
6	C ₆ H ₅	Cl	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻	80-85	85-90	80-85	80-85	85-90	80-85

* Рис. 1, ирисные I-3. ** Рис. 2, ирисные I-3.

Таблица 2
Влияние компонент I, III и ЗР на дополнительную светочувствительность фотослов, сенсibilизированных тиакрибонцианинами

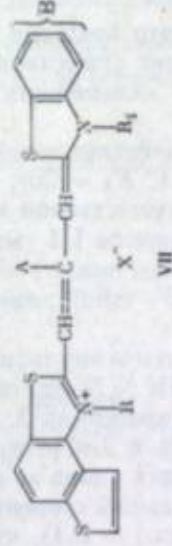


Номер красителя	А	В	R	R ₁	AgHal-омульсия + компонент I		AgHal-омульсия + ЗР		AgHal-омульсия + ЗР + компонент III	
					K _I (желт.)	K _I (красн.)	K ₃ (желт.)	K ₃ (красн.)	K _{III} (желт.)	K _{III} (красн.)
7*	H	4,5-бензо	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	40—50	50—60	90—95	95—100	90—95	95—100
8**	C ₆ H ₅	4,5-бензо	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	100—110	160—170	100—110	160—170	40—50	50—60
9**	C ₆ H ₅	5-OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	60—65	60—65	20—25	20—25	4—5	0,4
10**	C ₆ H ₅	5-OCH ₃	(CH ₃) ₂ SO ₃ ⁻	C ₆ H ₅	85—90	90—100	90—100	90—100	80—85	90—100
11	C ₆ H ₅	5-OCH ₃	(CH ₃) ₂ SO ₃ ⁻	(CH ₃) ₂ SO ₃ ⁻	85—90	90—100	90—100	90—100	85—90	90—100

* Рис. 3, кривые 1—2. ** Рис. 4, кривые 1—2. *** Рис. 5, кривые 1—2. **** Рис. 6, кривые 1—2.

Таблица 3

Влияние компонент I, III и ЗР на дополнительную светочувствительность фотослов, сенсibilизированных тиакрибонцианинами



Номер красителя	А	В	R	R ₁	AgHal-омульсия + компонент I		AgHal-омульсия + ЗР		AgHal-омульсия + ЗР + компонент III	
					K _I (желт.)	K _I (красн.)	K ₃ (желт.)	K ₃ (красн.)	K _{III} (желт.)	K _{III} (красн.)
12	H	4,5(гидро-2',3')-6-OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	85—90	90—95	100	100	100	100
13	C ₆ H ₅	5-OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	60—65	60—65	30—35	25—30	10—15	2—5
14	C ₆ H ₅	5-OCH ₃	(CH ₃) ₂ SO ₃ ⁻	C ₆ H ₅	90—100	90—100	90—100	90—100	90—100	90—100
15	C ₆ H ₅	5-OCH ₃	(CH ₃) ₂ SO ₃ ⁻	(CH ₃) ₂ SO ₃ ⁻	90—100	90—100	90—100	90—100	90—100	90—100

отличающихся по компонентоустойчивости в отношении ЦНК. Для работы была выбрана компонента строения III.

Как и ранее [3], компонентоустойчивость красителей $K_{I,III}$ характеризовалась степенью сохранения дополнительной светочувствительности sensibilizированных фотослоев в присутствии компонент I и III, а также при введении в эмульсионный слой ЗР:

$$K_{I,III,2} = \frac{S_{0,25} [\text{желт. (красн.) с компонентой I, III или ЗР}]}{S_{0,25} [\text{желт. (красн.) без компоненты}]} \cdot 100.$$

В табл. 1—3 приведены данные, характеризующие изменение sensibilizирующего действия исследуемых красителей при введении в эмульсию ЗР (K_2) и защищаемой компоненты (K_{III}), и для сравнения значения K_I , полученные ранее [13]. На рис. 1—6 показано изменение соответствующих спектров поглощения, которые приведены, где это необходимо, с учетом поглощения желатиновых фугатов.

Работу проводили на негативной аммиачной бромидосеребряной эмульсии (3 мол. % AgI, рВг 2,2, рН $7,6 \pm 0,2$) по методикам [3, 4] и она отличалась от последних тем, что ЗР [дибутилфталат + трифенилфосфат (2 : 1)] и защищаемые компоненты вводили в эмульсию в виде дисперсии в 4%-ном желатиновом растворе¹.

В предварительных опытах было выяснено, что введение ЗР в эмульсию в количествах свыше 30 мл/кг эмульсии вызывает существенное понижение чувствительности последней. В связи с этим в дальнейших исследованиях применялось именно это количество.

Из табл. 1 видно, что sensibilizирующее действие некомпонентоустойчивого 3,3'-диэтилтиакарбонанина (краситель 1, $K_I = 20$), адсорбирующегося, как известно, на галогидном серебре преимущественно в молекулярном состоянии при введении в эмульсию ЗР и компоненты III уменьшается соответственно в 1,5 и 2 раза (т. е. K_2 (желт.) = 75, K_{III} (желт.) = 55). Аналогичные данные получены и для 3,3'-диэтилатов 5,5'- и 6,6'-диметокситиакарбонанинов.

При введении же ЗР и защищаемой компоненты в эмульсию, содержащую также некомпонентоустойчивые в отношении ЦНК N,N'-диэтилаты 5,5'-диметокси- и 5,5'-дихлор-9-этилтиакарбонанинов (краситель 2, K_I (желт.) = 5; краситель 5, K_I (желт.) = 30, весьма склонные к J-агрегации, см., например, [13]), светочувствительность соответствующих слоев за желтым и красным фильтрами уменьшается в значительно большей степени (краситель 5, $K_2 = 30-35$, K_{III} (желт.) = 20—25, K_{III} (красн.) = 0,1), что обусловлено, как видно из кривых 1 и 2 рис. 1, практически полным удалением J-агрегатов этих красителей с поверхности галогидного серебра. Для выяснения вопроса о том, куда переходит краситель с поверхности галогидного серебра — в желатиновую фазу или экстрагируется в ЗР, были поставлены специальные опыты по центрифугированию эмульсии с последующим центрифугированием желатинового фугата. При этом оказалось, что желатиновый фугат практически бесцветен (рис. 1, кривая 5, $D_{\lambda_{388}} \cong 0$), а ЗР интенсивно окрашено (рис. 1, кривая 4, $D_{\lambda_{388}} = 0,1$).

Как известно, замена этильных групп при одном или обоих атомах азота гетероциклических остатков тиакрбонанинов на сульфалкильные приносительно ЦНК (см., например, [14, 15]). Аналогичное явление имеет место и в случае применения ЗР и защищаемых компонентов. Так, при замене в 3,3',9-триэтил-5,5'-диметокси- и -5,5'-дихлортиакрбонанинах одной или обеих этильных групп на сульфопропильные значения K_2 и K_{III} резко повы-

¹ Авторы выражают глубокую благодарность Л. В. Гречко и Л. Я. Полищук, которые проводили предварительное исследование компоненты III и представили ее готовые дисперсии.

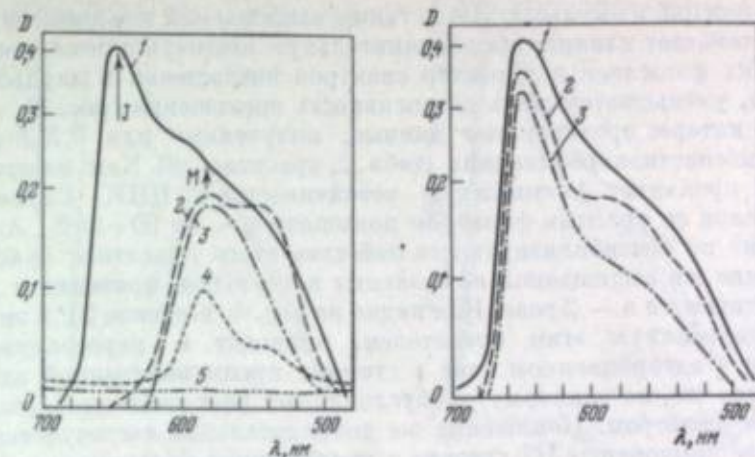


Рис. 1. Кривые поглощения красителя 2 в эмульсии (см. табл. 1); здесь и на рис. 2, 4—6 исходная концентрация красителя равна $192 \cdot 10^{-6}$ моль/моль AgHal
1 — без компоненты; 2 — в присутствии ЗР; 3 — в присутствии компоненты III; 4 — ЗР; 5 — желатиновый фугат после двукратного центрифугирования эмульсии в присутствии ЗР

Рис. 2. Кривые поглощения красителя 3 в эмульсии (см. табл. 1)
Здесь и на рис. 3—6: 1 — без компоненты; 2 — в присутствии ЗР; 3 — в присутствии компоненты III

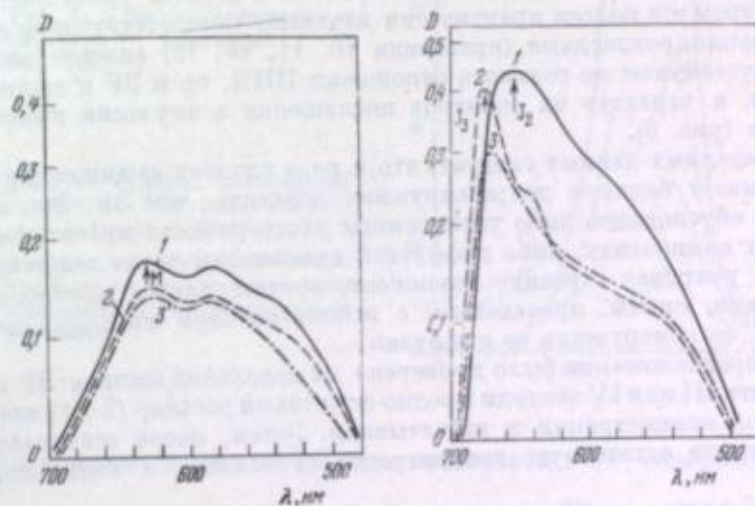


Рис. 3. Кривые поглощения красителя 7 в эмульсии (см. табл. 2); исходная концентрация красителя равна $96 \cdot 10^{-6}$ моль/моль AgHal

Рис. 4. Кривые поглощения в эмульсии красителя 8 (см. табл. 2)

шаются — до 80—90% (табл. 1, красители 3, 4, 6), что согласуется с незначительными изменениями в их спектрах поглощения в эмульсии (рис. 2, кривые 1—3). Было выяснено, что это связано с растворимостью первых ($V, R = R_1 = C_2H_5$) и нерастворимостью вторых [$V, R = (CH_2)_2SO_2$, $R_1 = C_2H_5$ и $R = R_1 = (CH_2)_2SO_2$] в ЗР.

В сериях более компонентоустойчивых относительно ЦНК тиакрбонанинов, содержащих в гетероостатках бензо- и тиеногруппы (табл. 2 и 3), наблюдается аналогичное, но менее четко выраженное изменение свойств. В случае незамещенных в цепи 4,5,4',5'-дibenзо- и -дитиенотиакрбонанинов (см. табл. 2, 3, красители 7,12), которые не проявляют склонности к J-аг-

регаии, введение в эмульсию ЗР, а также защищаемой компоненты практически не оказывает влияния на дополнительную светочувствительность соответствующих фотослоев и характер спектров поглощения в эмульсии этих красителей, уменьшается лишь интенсивность поглощения (рис. 3).

Особый интерес представляют данные, полученные для 3,3',9-триэтил-4,5,4',5'-добензотиакарбонина (табл. 2, краситель 8). Как известно, этот краситель проявляет повышенную устойчивость к ЦНК. Светочувствительность слоя за красным фильтром повышается ~ на 50—60%. Аналогичное влияние на сенсibiliзирующее действие этого красителя оказывает и ЗР. Введение же защищаемой компоненты в эмульсию приводит к понижению эффективности в ~ 2 раза. Как видно из рис. 4, введение ЗР в эмульсию, сенсibiliзированную этим красителем, приводит к перераспределению J-агрегатов в адсорбционном слое в сторону преимущественной адсорбции J₂-состояния, что, по-видимому, и обуславливает рост светочувствительности за красным фильтром. Понижение же дополнительной светочувствительности в случае компоненты III связано с уменьшением склонности к J-агрегации в этих условиях.

При введении ЗР в эмульсию, сенсibiliзированную диэтилатами 4,5-бензо- и 4,5-(тиено-3',2'')-5'-метокси-9-этилтиакарбонинами (см. табл. 2, 3, красители 9, 13), светочувствительность слоев уменьшается очень резко, ~ в 3—4 раза, и в присутствии компоненты III полностью подавляется (краситель 9, K_{III} (желт.) = 4—5), что также находится в соответствии с наблюдаемыми изменениями в спектре поглощения в эмульсии этого красителя (рис. 5, кривые 1—3). В первом случае интенсивность J-полосы уменьшается ~ в 5 раз, во втором эта полоса практически исчезает. Соответствующие моно- и дисульфопроилпроизводные (красители 10, 11, 14, 15) значительно более компонентоустойчивы не только в отношении ЦНК, но и ЗР и защищаемой компоненты, и характер их спектров поглощения в эмульсии практически не меняется (рис. 6).

Из приведенных данных следует, что в ряде случаев защищаемая компонента оказывает большее депрессирующее действие, чем ЗР. Это явление может быть обусловлено либо увеличением растворимости красителей в ЗР, содержащих компоненту, либо диффузией компоненты через защитную оболочку, что, учитывая строение компонент, представляется маловероятным. Действительно, опыты, проведенные с использованием маскирующей компоненты IV, не обнаружили ее диффузии.

Первое предположение было проверено на модельной системе: ЗР и ЗР + компонента III или IV вводили в водно-спиртовый раствор (2 : 1) красителя определенной концентрации и взбалтывали. Затем, после отстаивания системы, измеряли остаточную концентрацию красителя в водно-спиртовой смеси.

Из рис. 7 видно, что ЗР экстрагировали значительную часть красителя 9, в присутствии компоненты III в ЗР, в этот растворитель переходит еще не обуславливает практически полный переход красителя из водно-спиртовой смеси в ЗР (т. е. водно-спиртовый раствор очень слабо окрашен). Следует отметить, что такая модельная система — водно-спиртовый раствор сенсibiliзатора — не соответствует состоянию сенсibiliзатора в адсорбционном слое, однако она позволила наглядно обнаружить увеличение степени перехода красителя в ЗР, содержащие компоненту.

Таким образом, проведенная работа показала, что введение в эмульсию ЗР и защищаемых компонент может оказывать существенное влияние на фотографические свойства и спектры поглощения в эмульсии многих сенсibiliзаторов — в ряде случаев наблюдается почти полное подавление дополнительной светочувствительности соответствующих слоев.

Выяснено также, что защищаемые компоненты в ряде случаев обуславливают значительно большее понижение сенсibiliзирующего действия красителей (в 20 раз), чем только ЗР (в 4 раза). Это явление, по-видимому, обуслов-

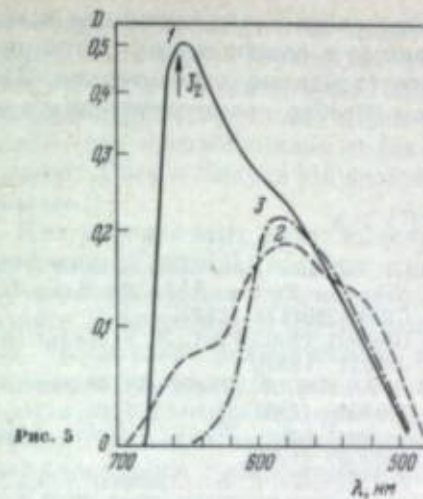


Рис. 5. Кривые поглощения в эмульсии красителя 9 (см. табл. 2)

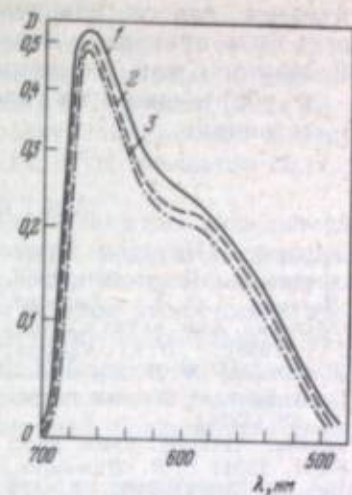


Рис. 6

Рис. 6. Кривые поглощения в эмульсии красителя 10 (см. табл. 2)

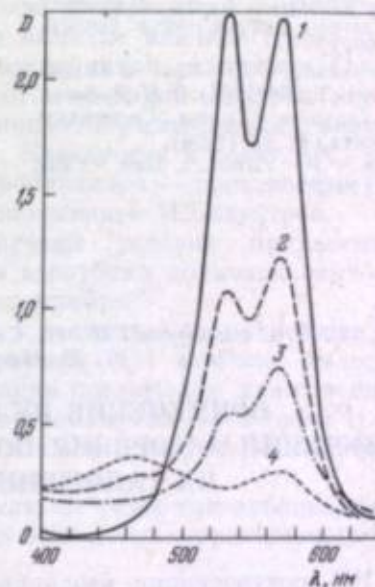


Рис. 7

Рис. 7. Кривые поглощения красителя 9 в водно-спиртовых растворах (2 : 1)

1 — исходный раствор; 2 — в присутствии ЗР; 3 — в присутствии компоненты III; 4 — в присутствии компоненты IV

лено увеличением степени экстракции красителей в ЗР, содержащих компоненту.

При прочих равных условиях влияние ЗР и защищаемых компонент на сенсibiliзирующее действие красителей определяется их строением и свойствами, в первую очередь их растворимостью в ЗР и склонностью к полимеризации.

Защищаемые компоненты и ЗР понижают светочувствительность слоев, содержащих красители — N,N'-диэтилата (алкилата) цианинов, хорошо растворимые в ЗР. При этом в большей степени подавляется сенсibiliзирующая способность красителей, адсорбирующихся на поверхности галогенного серебра преимущественно в J-состоянии, так как последнее легче десорбируется и переходит с поверхности галогенного серебра в ЗР.

Повышенная устойчивость к депрессирующему влиянию ЗР и защищаемых компонент наблюдается у красителей, содержащих либо группировки, резко понижающие растворимость в ЗР (сульфоалкильные группы при циклических атомах азота), либо так называемые тяжелые заместители (бензо-, тиеногруппы и другие), что во многих случаях совпадает с более высокой компонентоустойчивостью сенсibiliзаторов относительно ЦНК.

Таким образом для сенсбилизации фотослоев с защищаемыми компонентами могут быть применены нерастворимые в защищающих растворителях сенсбилизаторы или же компонентоустойчивые относительно ЦНК красители, адсорбирующиеся на галогидном серебре преимущественно в молекулярном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Чельцов, С. А. Бонгард. Цветное проявление. М., «Искусство», 1958.
2. В. С. Чельцов, С. А. Бонгард, А. Н. Иорданский. Хим. наука и пром., 3, 576 (1958); В. С. Чельцов, А. Н. Иорданский, М. В. Крашениникова, С. А. Бонгард. Успехи научн. фотогр., 2, 48 (1954).
3. Э. Б. Лифшиц. Автореф. канд. дисс. М., НИКФИ, 1951; С. В. Натансон, Э. Б. Лифшиц. ЖНПФК, 1, 174 (1956).
4. Э. Б. Лифшиц, С. В. Натансон, И. И. Левков. Успехи научн. фотогр., 8, 44 (1962).
5. Э. Б. Лифшиц, Т. М. Лазарева. ЖНПФК, 9, 266 (1964); Э. Б. Лифшиц, Т. М. Лазарева. Труды Госнихимфотопроекта, 1, 88 (1968).
6. E. Jelley. P. Vittum. Пат. США 2322028 (1943).
- 7-8. R. F. Coles. Пат. США 3005709 (1958).
9. Sch. S. Fierke, J. J. Chechak. Пат. США 2801171 (1957).
10. Gevaert Photo-Prod. N. V. Бельг. пат. 561521 (1958).
11. L. Franchi, R. Magagnoli. Франц. пат. 1444986 (1966).
12. Gevaert-Agfa N. V. Nefh. Appl. 6600099 (1966).
13. I. I. Levkoev, E. B. Lifschitz, S. V. Natanson, N. N. Sveschnikov, Z. P. Sytnik. Ergebn. intern. Konf. wiss. Photogr. (Köln, 1956). Dormstadt, Verl. O. Helwich, 1958, S. 109; Труды НИКФИ, 10 (20), 55 (1957).
14. Э. Б. Лифшиц, Е. В. Радолицкая, А. Г. Вакар, И. И. Левков. ЖНПФК, 20, 400 (1975).
15. J. Brunken, E. J. Poppe. Veröff. wiss. Photo-Labor. Wolfen, 10, 101 (1965).

Л. О. Леонтьева, Н. Н. Сенникова, Н. Ф. Карнова,
С. В. Натансон

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АДОРБЦИИ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ГАЛОГЕНИДАХ СЕРЕБРА

Метод ИК-спектроскопии неоднократно применялся для исследования природы адсорбции полиметиновых сенсбилизующих красителей на галогенидах серебра. Однако имеющиеся в литературе данные по этому вопросу [1—10] недостаточно соответствуют друг другу. По данным Дэне [1], отличие спектров поглощения адсорбированного на галогенидах серебра бис-(диметиламино)пентаметинперхлората от спектров свободного красителя свидетельствует об изменении основного состояния молекулы и, в первую очередь, полиметиновой цепи.

Различия в спектрах цианиновых красителей — производных бензтиазола и хинолина, адсорбированных на поверхности AgHal и в объемной фазе обнаруженные Буайе с соавт. [2], привели ее также к выводу о взаимодействии красителя с ионом серебра адсорбента по полиметиновой цепи. Это взаимодействие, в отличие от данных Дэне, не зависит от природы AgHal и сводится к образованию координационного комплекса, в котором краситель служит донором, а серебро — акцептором электрона. Цукарелло с соавт. [3] сделали вывод об электростатическом характере взаимодействия исследованных ими цианиновых красителей — производных тиазолина и пиридина — с AgHal. Большое различие спектров тиаполиметицианинов — производных роданина — в кристаллическом состоянии и адсорбированных на AgBr свидетельствует, по мнению Тани и Кикучи [4], о взаимодействии ато-

мов азота бензтиазольного ядра и кислорода кетометиленового остатка с ионами Br⁻ и Ag⁺ поверхности AgBr соответственно. В то же время сходство спектров индо-, селена-, окса-, тиа- и хиноцианиновых красителей в объемной фазе и на поверхности AgHal, по данным Тамура и Хада [5], обусловлено тем, что адсорбционная связь не носит ковалентного характера и, как считают Тани и Кикучи [6], адсорбция их осуществляется силами Ван-дер-Ваальса.

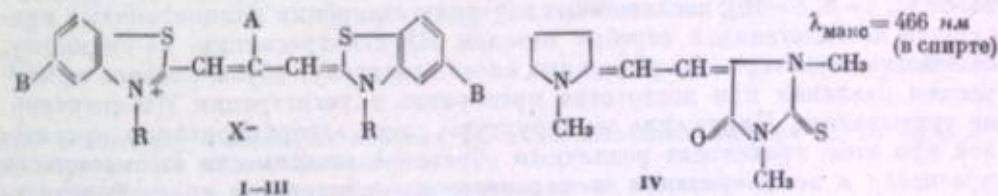
При анализе этих работ выяснилось наличие в них ряда методических недостатков. Дэне [7], впервые применивший метод ИК-спектроскопии для изучения адсорбции полиметиновых красителей на галогенидах серебра, и позднее Тани и Кикучи [8—10] отметили влияние на состояние адсорбированных красителей механических воздействий, оказываемых на препараты в процессе их подготовки к регистрации ИК-спектров. Однако в указанных работах этот фактор, как правило, не учитывался, в то время как он играет большую роль для полиметиновых красителей, большинство которых проявляет склонность к полимеризации.

Кроме того, выводы о характере адсорбции красителей на AgHal авторами некоторых работ сделаны при сравнении спектров адсорбированных красителей с их спектрами в объемной фазе, измеренными только в какой-либо одной среде. В то же время хорошо известно влияние среды на характер ИК-спектров многих органических соединений (см., например, [11—13]). Дэне с соавт. опубликована работа [11] об изменении спектров мероцианинов с открытой цепью в зависимости от природы растворителя, связанном с изменением их электронного строения. Каталиотти и соавт. [12] указали на взаимодействие молекул диметинмероцианинов — производных роданина — с растворителем, сопровождающееся изменением ИК-спектров.

В настоящей работе были изучены условия применения метода ИК-спектроскопии для исследования адсорбции полиметиновых сенсбилизующих красителей на галогенидах серебра.

При рассмотрении существующих в настоящее время методов измерения ИК-спектров адсорбированных соединений [14] наиболее целесообразным казалось применение метода регистрации поглощения прессованных образцов, который использовался авторами упомянутых выше работ [1—10]. Особое внимание было уделено вопросу влияния механических взаимодействий на характер адсорбционного слоя красителей.

Объектами этого исследования были выбраны тиакарбоцианины различного строения (I—III) и 1,3-диметил-5-(3'-метилпирролидинилиден-2'-этилиден)тиогидантоин (IV).



Номер красителя	B	R	A	X	$\lambda_{\text{макс}}$ в спирте, нм
I	H	CH ₃	H	NO ₂	557
II	H	C ₂ H ₅	H	J	559
III	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	553

ИК-спектры красителей в растворах четыреххлористого углерода, бензола и хлороформа ($c = 10^{-2}$ — 10^{-1} моль/л, $l = 0,1$ — $1,0$ мм), а также в кристаллическом (суспензии в нуйоле или таблетки с KBr) и адсорбированном состояниях регистрировали на спектрофотометре UR-10.

Таблетки прессовали на дилатометрическом прессе ДШ-36 под давлением 250–200 $\text{кг}/\text{см}^2$. Видимые спектры измеряли на спектрофотометрах СФ-10 или Керри-54 ($\epsilon = 10^4$ – 10^5 $\text{мл}/\text{л}\cdot\text{см}$, $l = 0,10$ – 10 см).

Галогениды серебра готовили постепенным добавлением раствора AgNO_3 ($\epsilon = 0,27$ $\text{моль}/\text{л}$) к раствору KHal ($\epsilon = 0,3$ $\text{моль}/\text{л}$). Осадки AgHal промывали водой для удаления ионов K^+ и NO_3^- и применяли в качестве [1] или непосредственно до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над хлоридом кальция (ср. [6]). Адсорбцию красителей проводили из спиртовых растворов при двучасовом встряхивании сусpending. Количество адсорбированного красителя и состояние адсорбционного слоя определяли спектрофотометрическим методом. Величина поверхности галогенидов серебра (S) была определена по количеству выделяющегося тиазолинокарбондисульфида, адсорбированного в области горизонтального участка изотермы¹. Для регистрации ИК-спектров галогениды серебра с адсорбированными на них красителями прессовывали в таблетки. Однако оказалось, что в отличие от порошкообразных препаратов (рис. 1, кривая 1) видимые спектры отражения этих таблеток (рис. 1, кривая 2) недостаточны для того, чтобы характеризовать структуру адсорбционного слоя. Это связано с тем, что таблетки AgHal обладают пропускаем в видимой области (рис. 1, кривая 3). Поэтому спектры поглощения прессованных препаратов (рис. 1, кривая 4) получали измерением не только спектров отражения (в интегрирующей сфере на черной подложке), но и спектров пропускания.

Изучение влияния давления, оказываемого на препараты галогенидов серебра с адсорбированными на них красителями, показало, что даже при молекулярной адсорбции красителей I–III, склонных к образованию полимолекулярных состояний, адсорбционные слои часто неустойчивы. Относительное сходство спектров поглощения порошков и таблеток наблюдается лишь для красителей II и III (ср. кривые 2, 3 и 2', 3' рис. 2). В случае нектрата 3,3'-диметилтиакарбондисульфида (I) с ярко выраженной способностью к H-полимеризации [16] давление вызывает появление в спектрах поглощения H-полос (ср. кривые 1 и 1' рис. 2), т. е. возникновение H-полимеров. В случае же диантнов I–III, адсорбированных в относительно больших количествах (рис. 3, кривые 1–3), в видимых спектрах после прессования наблюдается увеличение интенсивности H-полосы для красителя I и в то же время исчезновение I-полос у красителей II и III (рис. 3, кривые 1'–3'). Это указывает на изменение структуры адсорбционного слоя и соотношение в нем различных состояний после прессования, что соответствует данным [7].

Полученные результаты указывают на то, что в большинстве упомянутых работ [2, 4–6, 8–10], посвященных изучению адсорбции полиметиновых красителей на галогенидах серебра методом ИК-спектроскопии, по-видимому, изменению характера адсорбционных слоев красителя, обусловленное применением давления при подготовке препаратов к регистрации ИК-спектров не учитывалось. Нарушение же структуры слоев адсорбированных красителей при этом происходит различным образом в зависимости от склонности красителя к полимеризации и характера адсорбционного слоя. В результате полученные в этих работах колебательные спектры относятся не только к мономолекулярным, но и к агрегированным состояниям красителя.

Для измерения ИК-спектров адсорбированных на галогенидах серебра красителей нами был выбран слабополимеризующийся мероцианин IV [17]. В связи с тем, что электронное строение мероцианинов и их видимые спектры поглощения в растворах зависят от природы растворителя [18], предварительно изучалось действие последних на строение этого красителя и его ИК-спектры.

Видимые спектры поглощения мероцианина IV изменяются при переходе от одного растворителя к другому (рис. 4, 4). Спектры в хлороформе,

¹ Для расчета площади, занятой адсорбированным красителем, использовалась двумерная модель, ориентированных плоскостью к поверхности AgHal [15].

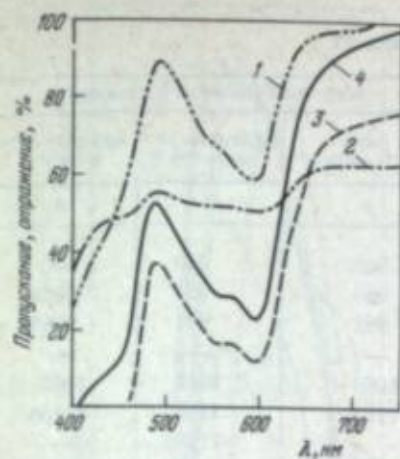


Рис. 1

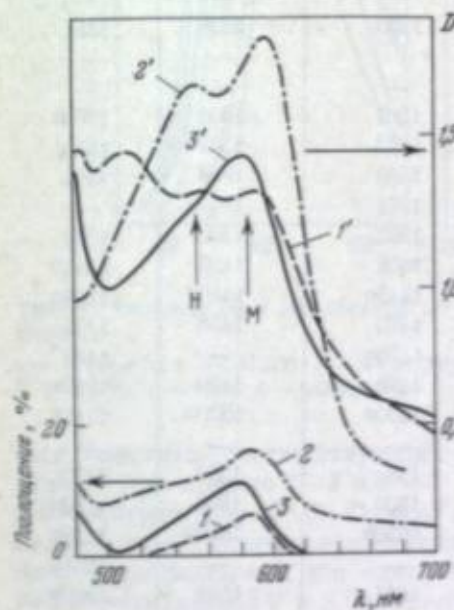


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения порошка (1) и спрессованных таблеток (2, 3) AgBr с адсорбированным на нем красителем I

1, 2 — отражение; 3 — пропускание; 4 — рассчитанная кривая поглощения

Рис. 2. Влияние давления на характер поглощения красителей I–III, адсорбированных на AgBr в мономолекулярном состоянии ($\epsilon_{\text{раств}} = 0$)

Краситель	I	II	III
Порошок AgBr	1	2	3
Таблетка AgBr	1'	2'	3'

Рис. 3. Влияние давления на характер поглощения красителей I–III, адсорбированных в моно- и полимолекулярных состояниях на AgBr в области равновесных концентраций

Краситель	I	II	III
$\epsilon_{\text{раств}} \cdot 10^4$, $\text{мл}/\text{л}\cdot\text{см}$	0,04	14,40	4,36
Порошок AgBr	1	2	3
Таблетка AgBr	1'	2'	3'

ИК-спектры мероцианина IV

В объемной фазе			В адсорбированном состоянии		
C ₆ H ₆ *	CHCl ₃ *	нувола	AgCl (0,9·10 ⁻⁴ моль/г **)	AgBr (0,88·10 ⁻⁴ моль/г **)	AgJ (0,82·10 ⁻⁴ моль/г **)
1	2	3	4	5	6
940	939	941	940	940	936
964	962	963	960	957	960 _n
998	996	994	992	991	995 _n
1030 _n } **	1025 _n	1030 _n	—	—	—
1053 } **	1055	1054	—	—	—
1103	1105	1105	1060	1058	1063
1130 _n	1130 _n	1130 _n	1110	1108	1110 _n
1148	1141	1150 _n	1160 _n	1120 _n	—
1178	1170	1179	1177	1145 _n	—
1200	1200 _n **	—	1210 _n	1180 _n	—
1220 _n	1215 _n }	1234	—	1215 _n	1200 _n
1240	1245 }	—	—	—	—
1260 _n	—	1264	1250	1248	1251
1279	1278	1280 _n	—	—	—
1303	1304	1307	—	—	—
1323	1323	1324	1307	1306	1300 _n
1361	1360	1357	1322	1322	1320
—	—	— **	1360	1358	1355
1396	1395	1392	1371	1370	—
1410	1412	1410 _n	1392	1390	1393
1439	1442	1435 _n	1408	1408	1405 _n
—	1455—60	1464 **	1445 _n	1440 _n	1445 _n
—	1473—77	—	1460	1458	1455
1490 **	—	—	1475 _n	—	1465
—	—	—	1496	1490	1495 _n
1533 _n	—	1520 _n	1520 _n	1520 _n	1515 _n
1584	1572	1540 _n	—	—	—
1600 _n	1600 _n	1573	1554	1558	1550
1650 _n	1655 _n	1605 _n	1600	1600	1600 _n
—	—	1655 _n	1650 _n	1665 _n	1645 _n
1702	1692	—	—	—	1655 _n
—	—	1692	1684	1688	1690 _n

* c = 0,025 моль/л, l = 0,15 мм.

** Количество адсорбированного красителя.

** Поглощение растворителя или нувола.

Примечание. Числа с буквой «n» — значения перегибов.

четырёххлористом углероде, бензоле идентичны в интервале концентраций 10⁻²—10⁻⁴ моль/л. Следовательно, при регистрации ИК-спектров таких растворов мероцианина IV находится в молекулярном состоянии. При увеличении полярности среды наряду с bathochromным сдвигом электронной полосы поглощения (λ_{max} = 460 и 470 нм для спектров в растворах C₆H₆ и CHCl₃ соответственно) в ИК-спектрах (рис. 4, б, см. таблицу) наблюдается снижение частот колебаний двойных связей ν_{C=C} и ν_{C=O} (от 1584 и 1702 см⁻¹ к 1572 и 1692 см⁻¹ соответственно). Последнее также отражает перераспределение электронов в хромофоре мероцианина IV при изменении полярности среды. ИК-спектры этого соединения в таблетках КВг недостаточно хорошо воспроизводимы. В электронных же спектрах смесей красителя с КВг наблюдается J-полоса, интенсивность которой уменьшается с увеличением времени растирания препарата (рис. 5, а). При этом максимум поглощения в види-

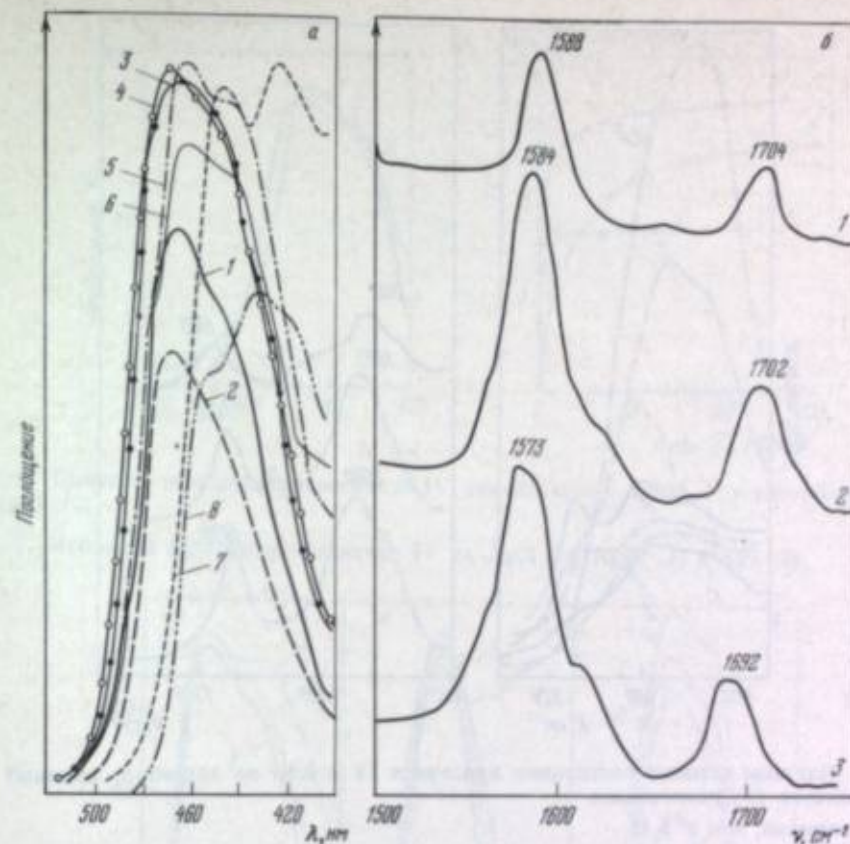


Рис. 4. Видимые (а) и ИК-спектры поглощения красителя IV в различных растворителях

а. 1 — CH₃OH; 2 — C₂H₅OH; 3 — n-C₄H₉OH; 4 — CHCl₃; 5 — C₆H₆; 6 — CCl₄; 7 — C₂H₅Cl; 8 — нувола
б. 1 — CCl₄; 2 — C₆H₆; 3 — CHCl₃

мых спектрах соответствующих таблеток смещается в коротковолновую область (ср. кривые 1—3 и 1'—3' рис. 5, а), что сопровождается изменением ИК-спектров (рис. 5, б). Однако при хранении растертых препаратов вновь наблюдается увеличение интенсивности J-полос. На основании этих данных можно предполагать, что одной из причин невоспроизводимости ИК-спектров мероцианина IV в КВг является изменение состояния красителя в препарате в зависимости от степени растирания с бромистым калием, а также от времени хранения смеси.

Кроме того, представлялось перспективным измерение ИК-спектров мероцианина IV в кристаллическом состоянии в таблетках AgCl [19] благодаря прозрачности последнего и меньшей, чем у КВг, способности поглощать влагу из атмосферы. Однако подобие видимых спектров этого красителя, смешанного с AgCl и адсорбированного на нем (ср. кривые 1 и 2, рис. 6), свидетельствует о том, что при растирании происходит адсорбция мероцианина IV на хлориде серебра. В то же время ИК-спектры этого красителя в вазелиновом масле оказались хорошо воспроизводимыми, не зависели от времени растирания и по положению полос приближались к спектру раствора в CHCl₃ (см. таблицу).

Полученные данные показывают, что ИК-спектр мероцианина IV в объемной фазе зависит от характера окружающей среды и отражает ее влияние не только на электронное строение красителя, но и на образование его полимолекулярных состояний (см. также работы [7, 11]).

Изучение адсорбции мероцианина IV из спиртовых растворов на влажных свежеприготовленных препаратах галогенидов серебра [1] с небольшим

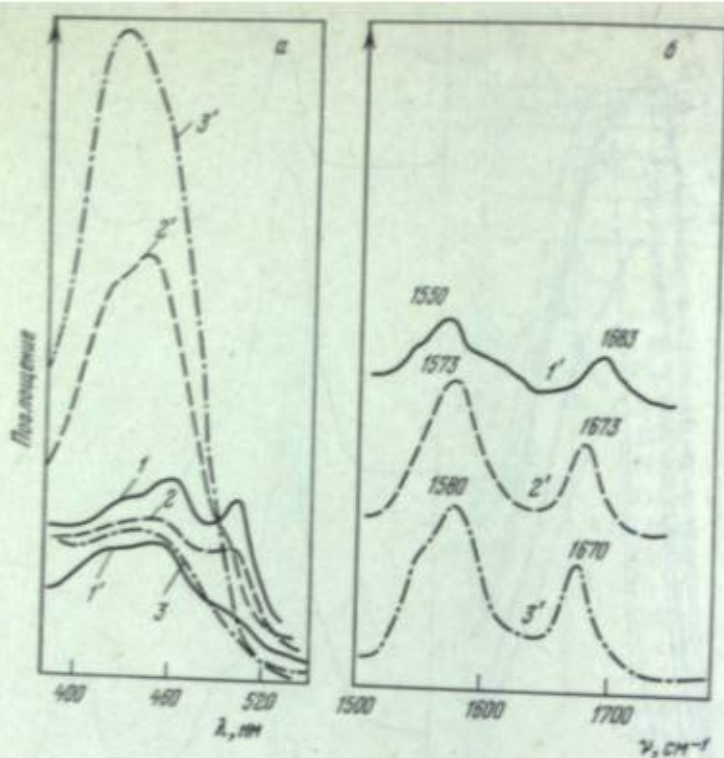


Рис. 5. Влияние степени растирания красителя IV с KBr на характер видимых (а) и ИК-спектров (б) поглощения

Время растирания, мин	1	5	10
Порошок KBr	1	2	3
Таблетка KBr	1'	2'	3'

отрицательным зарядом поверхности (рВr 5 для AgBr, $S = 0,9; 1,09; 1,27 \text{ м}^2/\text{г}$ для AgCl, AgBr, AgJ соответственно) показало, что изотермы адсорбции по форме соответствуют изотермам Лангмюра с четко выраженным горизонтальным участком (рис. 7). Из видимых спектров поглощения адсорбированного красителя, соответствующих отдельным точкам изотермы (рис. 8), видно, что при всех исследованных концентрациях мероцианина IV адсорбируется в виде отдельных молекул только на AgBr (рис. 8, б). Адсорбция на иодистом (рис. 8, в) и особенно хлористом серебре (рис. 8, а) сопровождается появлением Н-полимеров (см. также [17]), что обуславливает увеличение количества адсорбированного красителя на AgCl и AgJ по сравнению с AgBr.

Были измерены ИК-спектры красителя IV, адсорбированного на AgCl в различных количествах в молекулярном состоянии ($c_{\text{равн}} = 0$), а также при значительных равновесных концентрациях в М- и Н-состояниях (рис. 9 и 8, а). С увеличением количества адсорбированного красителя IV и соответственно с возрастанием интенсивности Н-полосы в электронных спектрах (рис. 8, а) в ИК-спектрах изменяется характер поглощения в области 1700—1500 и 1300—1200 см^{-1} (рис. 9, кривые 1—б): возрастает поглощение, характерное для спектров мероцианина IV в объемной фазе (рис. 9, кривая 7). По аналогии с цианином I можно предполагать, что это связано с наличием Н-агрегатов в адсорбционном слое, количество которых растет в результате применяемого давления.

Полученные данные подтверждают, что наличие полимолекулярных соединений на поверхности адсорбента препятствует выявлению характера адсорбционной связи отдельных молекул красителя с поверхностью AgHal.

Влияние производимого давления на препарат галогенида серебра на изменение структуры адсорбционного слоя IV трудно выявить, так как в видимых спектрах полосы поглощения красителя и галогенидов серебра близки между

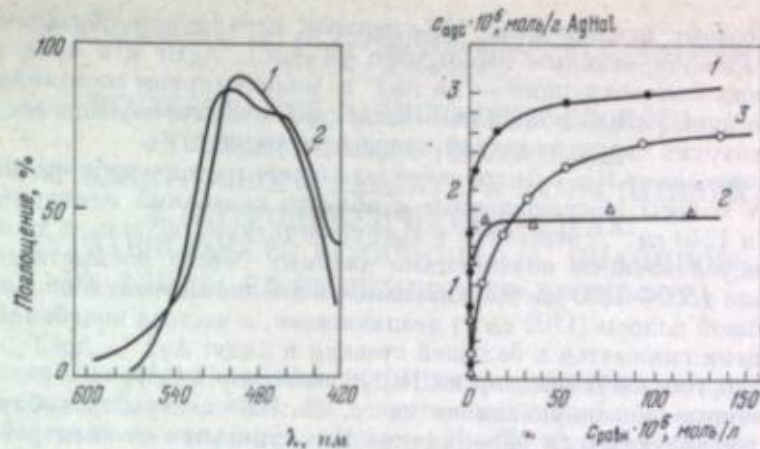


Рис. 6. Спектры поглощения красителя IV, смешанного с AgCl (1) и адсорбированного на AgCl (2)

Рис. 7. Изотермы адсорбции красителя IV на AgCl (1), AgBr (2) и AgJ (3)

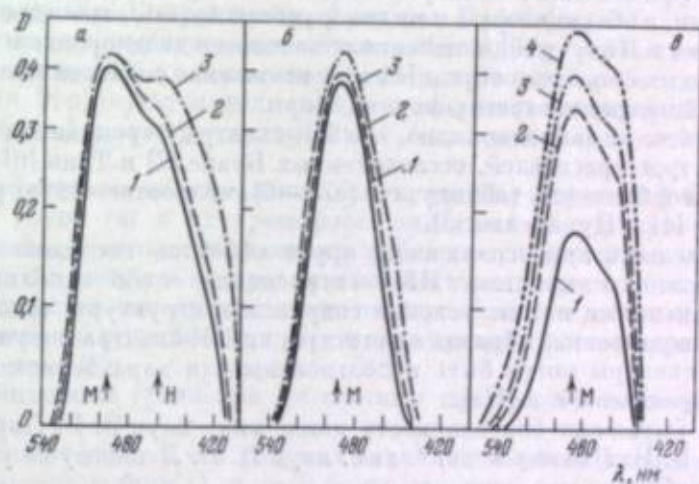


Рис. 8. Спектры поглощения красителя IV, адсорбированного на AgCl (а), AgBr (б) и AgJ (в)

Отношение $c_{\text{равн}} \cdot 10^4$ (моль/л) : $c_{\text{адс}} \cdot 10^4$ (моль/л): а. 1 — 0; 2 — 4; 3 — 98; б. 1 — 0; 2 — 2; 3 — 78; в. 1 — 0; 2 — 5; 3 — 20; 4 — 140

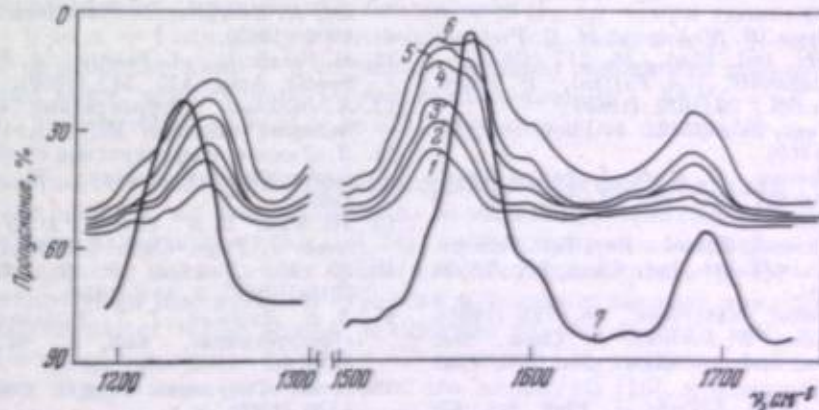


Рис. 9. ИК-спектры красителя IV, адсорбированного на AgCl в области провальной адсорбции и различных равновесных концентраций (1—б), и красителя IV в растворе NH_4Cl (7)

ср-10%, моль/л AgCl: 1 — 0,5; 2 — 0,9; 3 — 1,2; 4 — 1,5; 5 — 2,9; 6 — 3,2

собой. Поэтому исследование ИК-спектров ограничили образцами с красителем, адсорбированным необратимо на AgCl, AgBr и в области малых равновесных концентрациях — на AgJ в молекулярном состоянии. В этих случаях структура адсорбционного слоя слабополимеризующегося мероцианина IV сохранялась неизменной после прессования.

При переходе от ИК-спектра в бензоле к спектрам адсорбированного красителя IV полосы, расположенные в области колебаний одинарных связей при 1103 и 1240 см^{-1} , смещаются в высокочастотную область, в то время как полосы, обусловленные колебаниями двойных связей полиметиновой цепи в интервале 1500—1800 см^{-1} , сдвигаются в высокочастотную область. Сдвиг карбоильной полосы (1702 см^{-1}) незначителен, а частота колебаний полиметиновой цепи снижается в большей степени в ряду: $\text{AgJ} > \text{AgCl} > \text{AgBr} > > \text{крист. состояние} > \text{раствор в } \text{CHCl}_3 > \text{раствор в } \text{C}_6\text{H}_6$.

Полученные данные указывают на то, что ИК-спектры адсорбированного слабополимеризующегося мероцианина IV отличаются от спектров в объемной фазе аналогично спектрам бис-(диметиламино)пентаметилперхлората [1], а также триазиолимоно- и -триметилцианинов [3]. Это различие свидетельствует о влиянии адсорбента на электронное состояние молекулы мероцианина IV. Сходство же спектров цианиновых красителей, склонных к полимеризации, в объемной фазе и на поверхности AgHal, отмеченное Буайе [2], а также Тани и Кикучи [6], возможно объясняется неоднородным характером адсорбционных слоев, что обуславливает искажение спектров молекулярного состояния спектрами агрегированных форм.

Кроме того, из таблицы видно, что ИК-спектры мероцианина IV, в отличие от спектров красителей, исследованных Буайе [2] и Тани [6], зависят от природы адсорбента (см. таблицу, графы 4—6), что соответствует результатам работ Дана [1] и Цукарелло [3].

Следовательно, при ограничении круга объектов исследования адсорбции красителей с помощью ИК-спектроскопии слабо неполимеризующимися соединениями и при условии сохранения структуры адсорбционного слоя после подготовки образца к регистрации ИК-спектра полученные колебательные спектры могут быть использованы для характеристики взаимодействия красителя с AgHal.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук Э. Б. Лифшиц, докт. хим. наук В. И. Лыгину и докт. хим. наук И. И. Левкову за участие в обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Dähne. Z. Electrochem., 65, 763 (1961).
2. S. Boyer, B. Malingrey, M. C. Pretencille. Sci. Ind. Phot., 36, 217 (1965).
3. T. Zuccarello, A. Foffani, S. Fason. Ric. Sci., 39, 632 (1969).
4. T. Tani, S. Kikuchi. J. Phot. Sci., 17, 33 (1969).
5. T. Tamura, H. Hada. J. Sanyo Assoc. Advancent Sci. and Techn., 18, 70 (1964).
6. T. Tani, S. Kikuchi. Rep. Inst. Industr. Sci. Univ. Tokyo, Ind. Chem. Sec., 18, 51 (1968).
7. S. Dähne. Naturwiss., 48, 715 (1961).
8. T. Tani, S. Kikuchi. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 70, 1288 (1967).
9. T. Tani, S. Kikuchi. J. Phot. Sci., 17, 33 (1969).
10. T. Tani. Phot. Sci. Engng, 16, 163 (1972).
11. S. Dähne, D. Leupold, H. E. Nikolajewski, R. Radeglia. Z. Naturforsch., 206, 1006 (1965).
12. R. Cataliotti, A. Poletti, A. Foffani. Spectr. Acta, A25, 543 (1969).
13. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
14. Л. Липина. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., «Мир», 1969.
15. W. West, B. H. Carroll, D. H. Whitcomb. J. Phys. Chem., 56, 1054 (1952).
16. И. И. Левков, Э. Б. Лифшиц. ЖНПФК, 3, 419 (1958).
17. Э. Б. Лифшиц, Т. Д. Рыбникова. Сб. «Кинотехника», вып. 2. М., изд. НИКФИ, 1963, стр. 75.
18. А. И. Киприанов. Успехи химии, 29, 1336 (1960).
19. L. Petlewski, V. Marchesani. An. Chem., 37, 618 (1965).

Э. Б. Лифшиц, И. С. Спасокукоцкий, Е. С. Козлова,
И. И. Левков

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ОТ ЭЛЕКТРОННОГО ХАРАКТЕРА ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЯДРАХ. IV. ЗАВИСИМОСТЬ ВЕЛИЧИНЫ pK_a ЦИАНИНОВ ОТ ДЛИНЫ ПОЛИМЕТИНОВОГО ХРОМОФОРА

Основность цианинов, отличающихся числом виниленовых групп в полиметиновом хромофоре (I, табл. 1), в противоположность их другим свойствам, рассмотренным, например, в работах [1—6], в литературе обсуждается мало [7, 8].

Впервые Брукер [7] отметил, что при удлинении цепи цианиновых красителей основность их возрастает. Количественное повышение основности (A) триазианинов I ($Y = S$) при увеличении числа виниленовых групп в хромофоре было показано Киприановым, Фридман, Пупко [8].

В продолжение исследования зависимости между основностью полиметиновых красителей и их строением [9—11] в настоящей работе по описанному методу [8, 9] определены величины A и pK_a нескольких серий симметричных цианинов I с гетероциклическими остатками различной основности (см. табл. 1).

При графическом сопоставлении величины pK_a цианинов I с числом виниленовых групп (n) в их хромофоре оказалось (см. рисунок), что при $n = 1—4$ между этими величинами наблюдается линейная зависимость.

Из табл. 2 и рисунка следует, что аналогично установленному ранее [9] в сериях красителей с однотипными по строению гетероостатками (I_2, I_3, I_4, I_{11}) величины ρ в уравнениях $pK_a = f(n)$ возрастают по мере увеличения основности ядер Z.

Корреляционные уравнения рассчитаны по способу наименьших квадратов.

Из сравнения табл. 1, 3 и рисунка видно, что во всех исследованных сериях монометицианины ($I, n = 0$) более основны, чем следовало ожидать, исходя из линейной зависимости $pK_a = f(n)$ и $\Delta' pK_a = pK_a$ (эксц.) — pK_a (теор.) у этих красителей тем больше, чем выше их основность: 0,40 и 0,72 у бензселена- и бензтриазиолипроизводных (I_2, I_3) и 1,42 и 1,71 ед. pK_a у хино-2- и хино-4-производных (I_9 и I_{10} , табл. 3 и рис. 1).

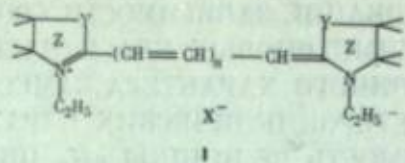
У красителей — производных бензоазолов (I_5, I_6) — при удлинении цепи от $n = 0$ до $n = 1$ основность увеличивается (см. табл. 1 и 3). В случае же хино-2- и особенно хино-4- и пиридо-2-цианинов основность монометицианинов выше, чем основность триметицианинов, т. е. $\Delta pK_a = pK_a(n=1) - pK_a(n=0)$ изменяется не только по величине, но и по знаку (от +0,74 до -1,93).

Известно, что молекулы монометицианинов весьма компактны [12—14], и для сохранения их копланарности, по-видимому, необходима небольшая деформация валентных углов [13, 14], причем вопрос о некотором нарушении планарности молекул этих красителей обсуждался ранее [6, 15].

Однако этими изменениями строения монометицианинов вряд ли может быть обусловлено такое резкое повышение их основности. Так, в случае хино-2-монометицианина ($\Delta' pK_a 1,42$) введение CH_3 -группы в положение 3, заведомо нарушающее плоскостность его молекулы [16], приводит к повышению основности ($pK_a 2,57$) только на 1,07 ед. pK_a , которое частично следует отнести и за счет электронодонорного характера метильной группы.

Для сохранения планарности деформация валентных углов у селена-монометицианина должна быть больше, чем у триазиолипроизводного, между тем

Таблица 1

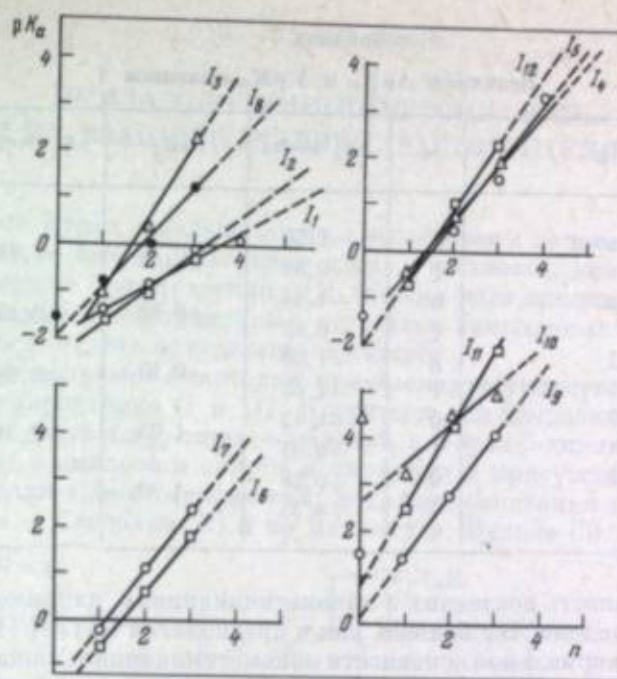
Величины A и pK_a цианинов I

Номер серии	Z	n	A	pK_a
1	2	3	4	5
I ₁ *	3,3-Диметилиндолин	1	7,0	-1,45
		2	4,2	-0,90
		3	1,43	-0,10
		4	1,13	+0,08
I ₂	3,3-Диметилиндолин	1	8,0	-1,60
		2	5,25	-1,11
		3	1,5	-0,14
I ₃	Бензоксазол	1	4,65	-0,99
		2	$8,5 \cdot 10^{-1}$	+0,27
		3	$1,45 \cdot 10^{-2}$	+2,22
I ₄ *	Бензтиазол	1	2,5	-0,52
		2	$3,75 \cdot 10^{-1}$	+0,73
		3	$3,75 \cdot 10^{-2}$	+1,81
I ₅	Бензтиазол	0	7,0 (>4,45)	-1,44
		1	2,9 (2,64)	-0,62
		2	$4,3 \cdot 10^{-1}$ ($1,96 \cdot 10^{-1}$)	+0,64
		3	$6,0 \cdot 10^{-2}$ ($2,2 \cdot 10^{-2}$)	+1,61
		4	$1,15 \cdot 10^{-2}$	+3,37
I ₆	6-Метилмеркаптобензтиазол	1	2,6	-0,55
		2	$4,6 \cdot 10^{-1}$	+0,60
		3	$4,0 \cdot 10^{-2}$	+1,79
I ₇	6-Метоксибензтиазол	1	1,75	-0,26
		2	$1,7 \cdot 10^{-1}$	+1,13
		3	$1,1 \cdot 10^{-2}$	+2,32
I ₈	Бензселеназол	0	7,9	-1,58
		1	3,9	-0,84
		2	1,25	-0,03
		3	$1,45 \cdot 10^{-1}$	+1,20
I ₉	Хинолин-2	0	$7,5 \cdot 10^{-2}$	+1,50
		1	$9,0 \cdot 10^{-2}$	+1,40
		2	$4,4 \cdot 10^{-2}$	+2,73
		3	$2,5 \cdot 10^{-4}$	+4,06
I ₁₀	Хинолин-4	0	$1,25 \cdot 10^{-4}$	+4,42
		1	$1,15 \cdot 10^{-3}$	+3,37
		2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	+4,40
		3	$6,2 \cdot 10^{-2}$	+4,92
I ₁₁	1-Этил-5-SO ₂ CF ₃ -бензимидазол	1	$8,5 \cdot 10^{-2}$	+2,44
		2	$1,7 \cdot 10^{-4}$	+4,24
		3*	$3,0 \cdot 10^{-2}$	+5,80
I ₁₂	Тиазолин	1	3,1	-0,67
		2	$2,5 \cdot 10^{-1}$	+0,96
		3	$1,1 \cdot 10^{-2}$	+2,32

* Примечание. В скобках приведены данные работы [8].

* Метильные группы при атомах азота гетероостатков.

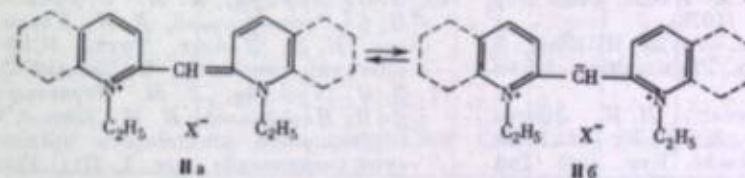
* Краситель синтезирован В. И. Троицкой и Л. М. Ягупольским, которым авторы выражают глубокую благодарность.



Зависимость pK_a цианинов I от числа виниловых групп в хромофоре (n) (обозначения см. в табл. 1)

$\Delta'pK_a$ у первого из этих красителей меньше, чем у второго (см. табл. 3, $\Delta'pK_a$ соответственно 0,40 и 0,72). В соответствии с этим экспериментальные и рассчитанные значения потенциала восстановления у селенацианина точно совпадают, а у тианпроизводного — несколько расходятся [6].

Из сравнения значений ΔpK_a красителей с одинаковым пространственным расположением гетероостатков Z относительно полиметиновой цепи видно, что при повышении основности Z в ряду хино-2- и пиридо-2-цианинов (IIa и IIб) ΔpK_a резко увеличивается: от -0,10 до -1,93 ед. pK_a (см. табл. 3).



Отмеченная выше инверсия знака величин ΔpK_a и большие значения $\Delta'pK_a$ монометинцианинов, очевидно, указывают на то, что в ряду этих красителей смещения электронов с циклических атомов азота и соответственно «ароматичность» гетероостатков аномально увеличены (IIб). Очевидно,

Таблица 2

Уравнения $pK_a = f(n)$ цианинов I

Номер серии	$f(n)$	r	s	Номер серии	$f(n)$	r	s
I ₁	$-1,94 + 0,54n$	0,969	0,20	I ₅	$-2,00 + 1,30n$	0,993	0,25
I ₂	$-2,41 + 0,73n$	0,982	0,19	I ₁₁	$+0,80 + 1,68n$	0,999	0,10
I ₃	$-1,93 + 1,02n$	0,993	0,17	I ₉	$+0,08 + 1,33n$	0,999	0,02
I ₄	$-1,66 + 1,17n$	0,988	0,02	I ₁₀	$+2,71 + 0,78n$	0,980	0,20

Величины ΔpK_a и $\Delta'pK_a$ цианинов I

Номер серия	Z	n	pK_a (эксп.)	ΔpK_a	pK_a (теор.)	$\Delta'pK_a$
I ₁	Бензселеназол	0	-1,58	+0,74	-1,98	0,40
		1	-0,84			
I ₂	Бензтназол	0	-1,44	+0,82	-2,16	0,72
		1	-0,62			
I ₉	Хинолин-2	0	+1,50	-0,10	+0,08	1,42
		1	+1,40			
I ₁₀	Хинолин-4	0	+4,42	-1,05	+2,71	1,71
		1	+3,37			
I ₁₃	Пиридин-2	0	+6,28	-1,93	-	-
		1	+4,35			

чем выше основность последних в монометинцианинах, например с остатками хинолина и пиридина, тем больше, как и предполагал Брукер [17], эти смещения. Причины аномальной основности монометинцианинов пока недостаточно ясны. Можно предполагать, что это явление в определенной степени связано со взаимодействием л-электронных систем близко расположенных гетероатомов через пространство (ср. [6]), которое зависит от степени их «ароматичности», полярности гетероатомов, компактности и степени нарушения планарности [18] молекулы.

Установленная линейная зависимость между основностью цианинов I и числом виниловых групп в хромофоре позволяет рассчитывать значения pK_a поликарбоцианинов ($n > 4$), что представляется важным, так как многие из этих красителей неустойчивы в растворах.

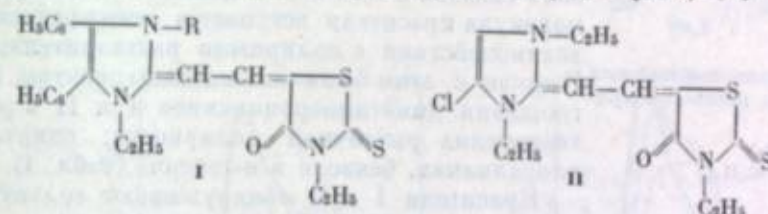
ЛИТЕРАТУРА

- N. I. Fisher, F. M. Hamer. Proc. Roy. Soc., 154A, 703 (1936).
- C. V. Natanson. Труды НИКФИ, 7, 34 (1944); Acta Physicochim. URSS, 21, 430 (1946).
- K. H. Pokrowskaj, H. H. Levkoev, C. V. Natanson. ЖФХ, 30, 161 (1956).
- T. Tani, S. Kikuchi. Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo, Ind. Chem. Sec., 18, 51 (1968).
- C. E. K. Mees, T. James. The Theory of the Photographic Process, Ed. 3. New York—London, Macmillan Co., 1966.
- T. Tani. J. Phot. Sci., 19, 161 (1971).
- L. G. S. Brooker. Rev. modern. Phys., 14, 283 (1942).
- A. H. Киприанов, С. Г. Фридман, Л. С. Пулко. Сборник научных работ ИОХ АН УССР (Киев), 13, 40 (1947).
- Э. Б. Лифшиц, Н. С. Спасокукоцкий, Л. М. Ягупольский, Е. С. Коалова, Д. Я. Народицкая, И. И. Левкоев. ЖОХ, 38, 2025 (1968); Э. Б. Лифшиц, Л. М. Ягупольский, Д. Я. Народицкая, Е. С. Коалова. Сб. «Реакционная способность органических соединений», вып. 6. Изд. Тартуского гос. ун-та, 1969, стр. 317.
- Э. Б. Лифшиц, Л. М. Ягупольский, Н. С. Спасокукоцкий, Д. Я. Народицкая, И. И. Левкоев. Труды ICPS-70 (Москва), секция А, В, 254 (1970).
- Э. Б. Лифшиц, Л. М. Ягупольский, Д. Я. Народицкая, И. И. Левкоев. Сб. «Реакционная способность органических соединений», вып. 7. Изд. Тартуского гос. ун-та, 1970, стр. 953.
- G. Scheibe. Z. Electrochem., 47, 73 (1941).
- L. G. S. Brooker, F. L. White, D. W. Heseltine, G. H. Keyes, S. G. Dent, E. I. van Lare. J. Phot. Sci., 1, 173 (1953).
- A. H. Киприанов, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко. Успехи химии, 35, 823 (1966).
- R. A. Jeffreys. Ergebn. intern. Konf. wiss. Photogr. (Köln, 1956). Darmstadt, Verl. O. Helwich, 1958, S. 123.
- S. E. Sheppard, R. Lambert, R. Walker. J. Chem. Phys., 9, 96 (1941).
- L. G. S. Brooker, E. L. White, R. Sprague. J. Am. Chem. Soc., 73, 1087 (1951).
- B. Dammeier, W. Hoppe. Acta Cryst., B 27, 2364 (1971).

ИМИДАЗОЛОДИМЕТИНМЕРОЦИАНИНЫ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

В последнее время довольно широко исследованы полиметинные красители, содержащие бензимидазольные ядра, в частности, диметинмероцианины — производные 3-этилроданина [1]. Можно было предполагать, что соответствующие диметинмероцианины с остатками замещенных имидазолов могут также представлять определенный интерес.

Нами были получены некоторые имидазолдиметинмероцианины — производные 3-этилроданина (I и II). Красители синтезировали конденсацией этилтозилатов соответствующих оснований с 3-этил-5-анилинометиленроданином в смеси *n*-амилового спирта и пиридина в присутствии углекислого калия и очищали хроматографически; исходные основания получали по методу Шуберта — Стодолки [2] и по Валлаху и Шульце [3].



(R = C₂H₅, C₆H₄-OCH₃-*n*, C₆H₄-COOC₂H₅-*n*, CH₂C₆H₅, C₂H₅).

Как оказалось, спектры поглощения красителей I и II в этиловом спирте представляют собой широкие полосы с нечетко выраженными максимумами,

Таблица 1

Максимумы поглощения красителей I и II (в н.м) в растворах тех различной полярности

Краситель	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ OH	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	C ₆ H ₆	100% C ₆ H ₆ + 10% CH ₂ Cl ₂	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-4}$
		ϵ 32,6 λ 1,65 n_D 1,3285	24,3 1,7 1,3611	20,1 1,7 1,3853	17,1 1,7 1,3993	8,9 1,5 1,4246	4,7 1,1 1,4443	2,2 0 1,4603	2,3 0 1,5011	1,9 0 1,3749
I, R = C ₂ H ₅	474	479	(505)	(506)	510	515	519	516	508	1636
I, R = CH ₂ C ₆ H ₅	482	485	(510)	(510)	517	520	520	518	509	1639
I, R = C ₆ H ₅	(510)	510	514	516	522	525	524	521	512	1642
I, R = C ₆ H ₄ OCH ₃ - <i>n</i>	(508)	510	514	516	522	525	524	521	512	1642— 1643
I, R = C ₆ H ₄ CO ₂ C ₂ H ₅ - <i>n</i>	509	514	517	519	525	528	527	523	512	1645 (1716)
II	473	475	(500)	(500)	505	507	505	506	494	1642

Примечание. Здесь и в табл. 2 числа в скобках — значения перегибов кривой поглощения; подчеркнуты основные максимумы.

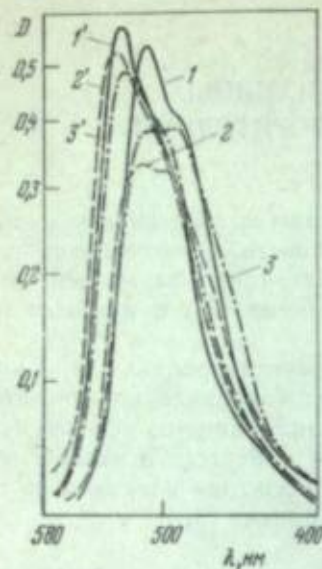


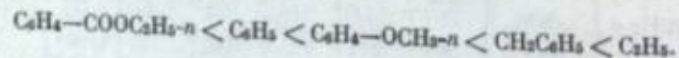
Рис. 1. Кривые поглощения $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л растворов красителей I
 1—2 — R = C₂H₅;
 1'—2' — C₆H₄COOC₂H₅-n;
 растворитель:
 1, 1' — бензол;
 2, 2' — хлороформ;
 3, 3' — метилхлорид

реххлористый углерод). В последних спектры поглощения этих красителей селективны и характеризуются высокими молярными коэффициентами экстинкции. При увеличении же диэлектрической постоянной и дипольного момента растворителей (хлоралканы) (см. табл. 1, рис. 1) интенсивность коротковолновой полосы поглощения красителей возрастает, причем она усиливается при увеличении основности имидазольного цикла.

Как и в случае имидадиметинмероцианинов — производных 3-этилроданина — наиболее глубокую окраску большинство красителей I и II имеют в хлороформе (только 1-этил- и 1-бензилпроизводные — в четыреххлористом углероде).

В низших алифатических спиртах красители I и II характеризуются широкими кривыми поглощения с перегибами или двумя максимумами (рис. 2), причем основной максимум часто расположен в коротковолновой части кривых; наблюдается, как правило, гипсохромный сдвиг максимумов поглощения и перегибов с увеличением диэлектрической постоянной и протонной активности спирта (см. табл. 1).

Деформация кривых поглощения 4,5-дифенилимидазолдиметинмероцианинов усиливается с увеличением электронодонорного характера заместителя в положении 1 имидазольного цикла:



Эти данные указывают на зависимость специфических взаимодействий имидазолдиметинмероцианинов со спиртами от полярности растворителя и основности имидазольного кольца.

О высокой поляризации карбонильной группы в красителях I свидетельствуют пониженные значения характеристических частот в их ИК-спектрах ($\nu_{C=O} = 1636-1642$ см⁻¹ против 1653 см⁻¹ для 1,3-диэтилимидапроизводного [4]).

в бензоле же их кривые поглощения селективны и имеют высокие молярные коэффициенты экстинкции (рис. 1, кривая I). Это явление для диметинмероцианинов — производных 3-этилроданина — ранее не наблюдалось.

Диметинмероцианины с остатками одоядерных циклов (например, тиазола) более полярны, чем производные соответствующих конденсированных циклов (например, бензотиазола). Поэтому распределение электронной плотности в молекулах диметинмероцианинов с остатками замещенных имидазолов в общем случае должно еще более приближаться к биполярному, чем в соответствующих красителях — производных высокоосновных бензимидазолов. В этом случае аномальная форма кривых поглощения красителей I и II могла бы быть связана с тем, что близкая к биполярной молекула красителя вступает в специфические взаимодействия с полярными растворителями. В связи с этим были исследованы спектры поглощения диметинмероцианинов I и II в растворителях различной полярности: спиртах, хлоралканах, бензоле и *n*-гексане (табл. 1).

Красители I и II обнаруживают сольватохромию без деформации кривых поглощения только в неполярных растворителях с низкими диэлектрическими постоянными и нулевым дипольным моментом (бензол, *n*-гексан, четыреххлористый углерод).

Рис. 2. Кривые поглощения $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л растворов красителей I

1—3 — R = C₂H₅;
 1'—3' — C₆H₄COOC₂H₅-n;
 растворитель:
 1, 1' — метанол;
 2, 2' — *n*-пропанол;
 3, 3' — *n*-бутанол

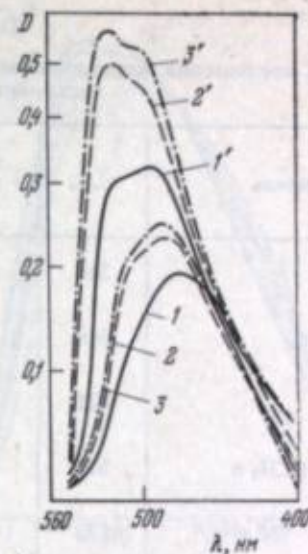
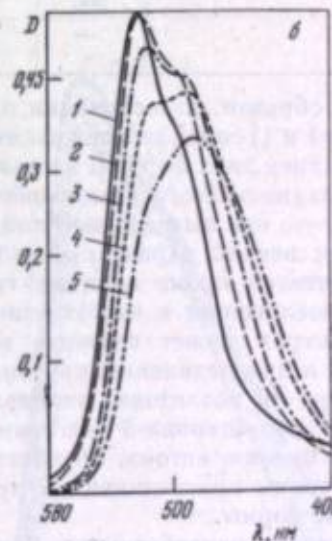
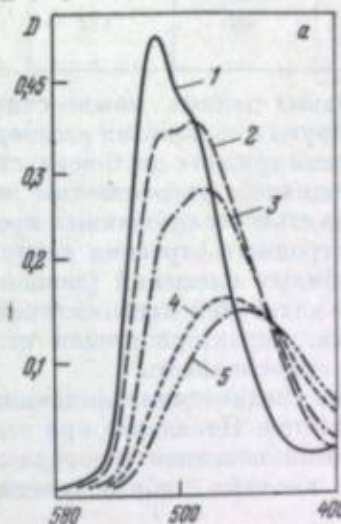


Рис. 3. Кривые поглощения красителей I

a — R = C₂H₅;
 б — R = C₆H₄COOC₂H₅-n;
 a, б: 1 — бензол;
 2 — бензол + *n*-пропанол (1:1);
 3 — *n*-пропанол;
 4 — *n*-пропанол + вода (1:1);
 5 — *n*-пропанол + вода (1:4)



При еще большем увеличении полярности растворителя — при переходе к смеси спирта (например, *n*-пропанола) и воды (табл. 2) — наблюдается дальнейшее усиление деформации кривых поглощения красителей I (рис. 3, а и б, кривые 4 и 5). Интересно отметить, что в этих условиях на кривых поглощения имидадиметинмероцианинов имеются только коротковолновые перегибы. Данные табл. 1, 2 и рис. 1—3 отчетливо свидетельствуют о взаимодействии красителей I и II с полярными растворителями, однако они допускают возможность существования диполь-дипольных взаимодействий, образования водородных связей и последующего протонирования красителей [5].

При более подробном исследовании спектров поглощения 1-этил-3,4,5-трифенилимидазолдиметинмероцианина (I, R = C₂H₅) в водно-спиртовых смесях (рис. 4) и 1,3-диэтил-4,5-дифенилимидазолдиметинмероцианина (I, R = C₂H₅) в смесях бензола и *n*-пропанола (рис. 5) обнаружены две формы красителей, находящиеся в равновесии, которое могло бы быть вызвано кислотно-основным взаимодействием [5]. Однако при действии уксусной кислоты на красители I как в бензольном, так и в *n*-пропанольном растворе происходит только частичное обесцвечивание красителей без изменения форм их кривых поглощения.

Таблица 2

Максимумы поглощения мероцианинов I и II (в н.м) в растворителях различной полярности и их смесях

Краситель	C_6H_6	$C_6H_6 + n-C_4H_9OH$ (1:1)	$n-C_4H_9OH$	$H_2O + n-C_4H_9OH$ (1:1)	$H_2O + n-C_4H_9OH$ (4:1)
I, R = C_6H_5	516	510	(505)	—	—
I, R = $CH_2C_6H_5$	518	490	485	470	462
I, R = C_6H_5	521	514	(510)	—	—
I, R = C_6H_5	521	494	489	485	476
I, R = $C_6H_4-OCH_3-l$	521	521	515	(510)	—
I, R = $C_6H_4-OCH_2-l$	521	(495)	494	490	484
I, R = $C_6H_4-COOC_2H_5-l$	523	519	514	(512)	—
	—	(496)	492	489	485
II	—	(496)	492	489	485
	506	503	517	514	—
	—	485	(500)	493	487
	—	—	480	—	—
	—	—	—	472	455

Таким образом, на основании приведенных данных можно считать, что красители I и II специфически взаимодействуют с полярными растворителями с образованием двух форм. В настоящее время трудно с достоверностью предложить механизм этого взаимодействия, однако с уверенностью можно утверждать, что оно вызвано высокой основностью исследованных красителей.

Количественной характеристикой электронного строения внутриионидных красителей кроме величин гипсохромных смещений (девиаций) максимумов поглощения и частот валентных колебаний карбонильной группы в ИК-спектрах может служить величина, характеризующая склонность красителя к присоединению протона, т. е. его основность.

Шепард [6] исследовал взаимодействие триацетилмероцианина — производного триацетилмероцианина — с серной кислотой. Появление при этом новых полос, по мнению автора, обусловлено возникновением водородных связей с последующим присоединением протонов кислоты с образованием в итоге бесцветной формы.

Применение разработанного Киприановым с сотр. [7] метода определения основности цианиновых красителей для мероцианинов затруднено, так как в водно-спиртовой среде при подкислении в ряде случаев наблюдается изменение характера их спектров поглощения¹.

В неполярных растворителях диметилмероцианины I и II находятся в несольватированной форме (см. рис. 1). Поэтому представлялось возможным определять их относительную основность в бензоле при взаимодействии с сильной органической кислотой, например, трихлор- или трифторуксусной. На рис. 6 приведены кривые поглощения бензольных растворов 1-этил-3,4,5-трифенилмидазолдиметилмероцианина — производного 3-этилродатрихлоруксусной кислоты. Как видно из рисунка, в этих условиях при частичном обесцвечивании красителя характер его спектров поглощения не изменяется. Кривые зависимости молярного коэффициента экстинкции от концентрации кислоты аналогичны кривым, получаемым для цианиновых красителей [7, 8]. Концентрация трихлоруксусной кислоты, при которой

¹ Данные получены Н. С. Спасокукоцким, которому автор выражает глубокую благодарность.

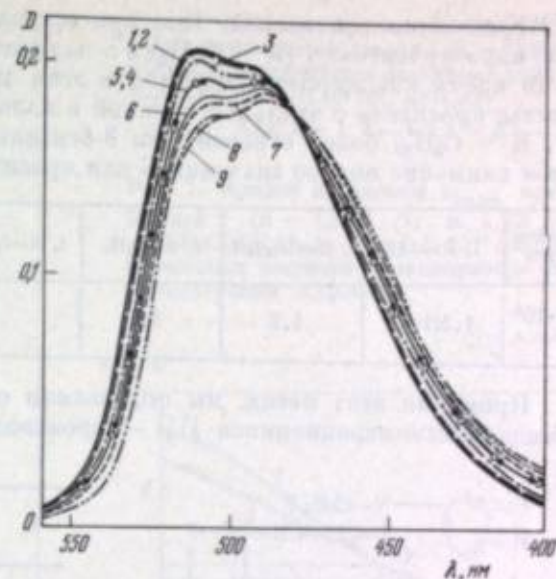


Рис. 4. Кривые поглощения $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л красителя I ($R=C_6H_5$) в *n*-пропанол, содержащем различные количества воды, %:

1 — 0; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 4; 5 — 6; 6 — 10; 7 — 15; 8 — 25; 9 — 50

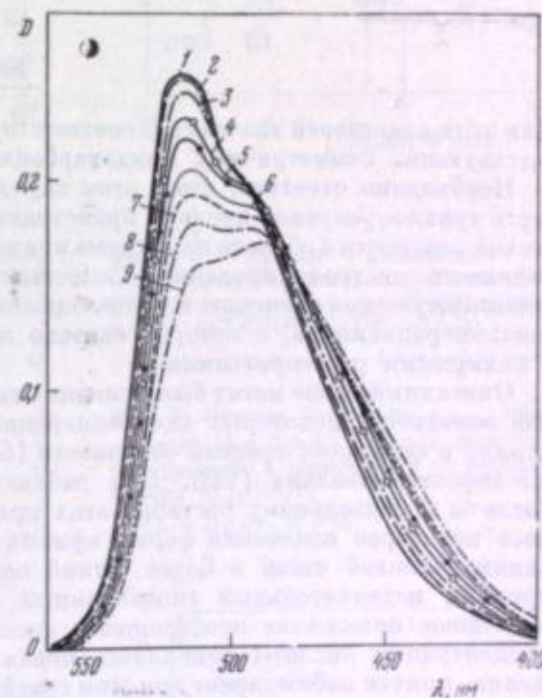


Рис. 5. Кривые поглощения $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л красителя I ($R=C_6H_5$) в бензоле, содержащем различные количества *n*-пропанола (1—9 — то же, что и на рис. 4)

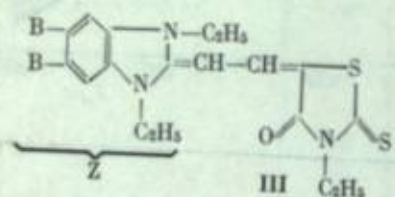
происходит уменьшение молярного коэффициента экстинкции в 2 раза (рис. 7), нами обозначена по аналогии с работой [7] через *B*. Следует отметить, что при малых концентрациях трихлоруксусной кислоты в бензоле (порядка $0,0125-0,125$ моль/моль красителя) в подавляющем большинстве случаев наблюдалось некоторое понижение оптической плотности в максимальной величине, после чего началось постепенное обесцвечивание растворов. Причины этого явления требуют дополнительного выяснения.

Ниже (см. также рис. 7) для исследованных красителей I и II приведены значения *B*, которые составляют $(1,5-3,5) \cdot 10^{-5}$ моль/л; в основном они коррелируются с электронным характером заместителей в положении 3 имидазольного кольца и частотами валентных колебаний карбонильной группы

в ИК-спектрах красителей. Так при вступлении метоксигруппы в фенольное ядро красителя I ($R = C_6H_5$) в *n*-положение его основность повышается, в то время как карбэтоксигруппа в этом же положении понижает основность; краситель с этильной группой в положении 3 имидазольного кольца (I, $R = C_2H_5$) более основен, чем 3-бензильное производное. Обращает на себя внимание низкое значение *B* для красителя II.

Краситель	I, $R=C_6H_5$	I, $R=CH_2C_6H_5$	I, $R=C_2H_5$	I, $R=C_6H_5-OCH_2C_6H_5$	I, $R=C_6H_5-COOC_2H_5$	II
$B \cdot 10^4$ моль/л	1,5(1,7)	1,9	1,7	1,5	2,0	3,5

Применяя этот метод, мы определили относительную основность двух имидадиметимероцианинов III — производных 3-этилроданина (рис. 8 и 9).



B	<i>B</i> , моль/л	<i>A</i> , моль/л*
H	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-4}$
Cl	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$

* Основность карбоцианинов с остатком Z.

Для этих красителей значения *B* соответствуют по порядку величинам *A* соответствующих симметричных имидакарбоцианинов [8].

Необходимо отметить, что в этом случае при прибавлении малых количеств трихлоруксусной кислоты происходит первоначально повышение оптической плотности в области максимума кривой поглощения, что вызывает необходимость экстраполяции. Сопоставление значений *B* подтверждает повышенную, по сравнению с производными бензимидазола, основность имидазоломероцианинов, с которой связано их специфическое взаимодействие с полярными растворителями.

Описанный выше метод был применен также для определения относительной основности некоторых диметимероцианинов — производных 3-этилроданина с остатками средней основности [бензотиазола (IV), тиазолина (V) и 4,5-дифенилтиазолина (VI)]. При добавлении раствора трихлоруксусной кислоты к бензольному раствору этих красителей первоначально наблюдается некоторое изменение формы кривых поглощения (более крутой спад длинноволновой части и более четкий перегиб на коротковолновой ветви кривой), незначительный гипсохромный сдвиг максимума поглощения и небольшое повышение коэффициента экстинкции. Затем при увеличении концентрации кислоты появлялась новая длинноволновая полоса поглощения, причем наблюдаемое при этом семейство кривых характерно для обратимого кислотно-основного взаимодействия (наличие изобестической точки). Максимум поглощения новой полосы сдвинут по отношению к максимуму поглощения красителей в бензоле на 10–28 м.м.

Аналогичные изменения спектров поглощения указанных красителей происходят в присутствии трихлоруксусной кислоты в четыреххлористом углероде, хлороформе и метиленхлориде. Последующее увеличение концентрации трихлоруксусной кислоты вызывает обесцвечивание красителей без изменения формы кривых поглощения (рис. 10). При построении кривых зависимостей $\epsilon_{\text{макс}}$ — с кислоты (рис. 11) использовались изменения $\epsilon_{\text{макс}}$ длинноволновой полосы поглощения. Полученные величины довольно близки к величинам *A* соответствующих симметричных карбоцианинов.

В случае диметимероцианинов — производных 3-этилроданина с гетероостатками средней основности — присоединение первого протона изменяет

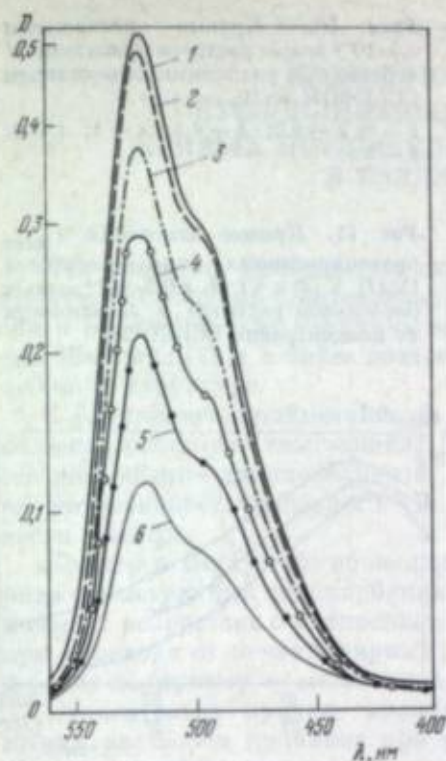


Рис. 6. Кривые поглощения $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л растворов красителя I ($R = C_6H_5$) в бензоле, содержащих различные количества CCl_3COOH ($c \cdot 10^4$, моль/л)

1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 1; 4 — 1,5; 5 — 2; 6 — 3

Рис. 7. Кривые изменения $\epsilon_{\text{макс}}$ красителей I ($R = C_6H_5$) (1) и I ($R = C_6H_5COOC_2H_5$) (2) в $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л бензольном растворе в зависимости от концентрации CCl_3COOH

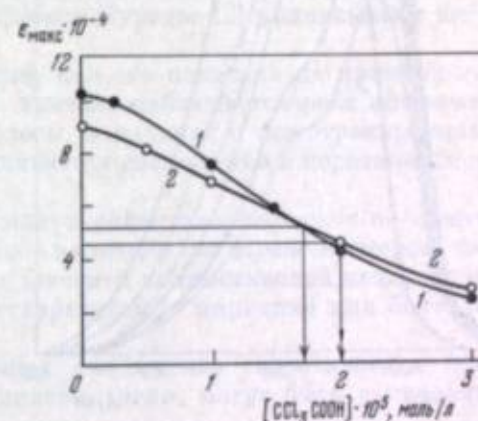
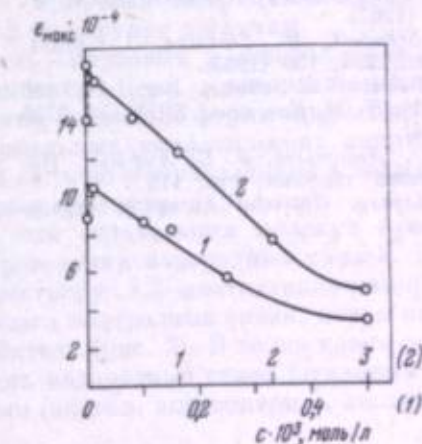


Рис. 8. Кривые поглощения $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л растворов красителя III ($B=H$) содержащих различные количества CCl_3COOH ($c \cdot 10^4$, моль/л)

1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 1; 4 — 1,5; 5 — 2,5; 6 — 5

Рис. 9. Кривые изменения $\epsilon_{\text{макс}}$ красителей III в $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л бензольном растворе в зависимости от концентрации CCl_3COOH

1 — $B = H$; 2 — $B = Cl$



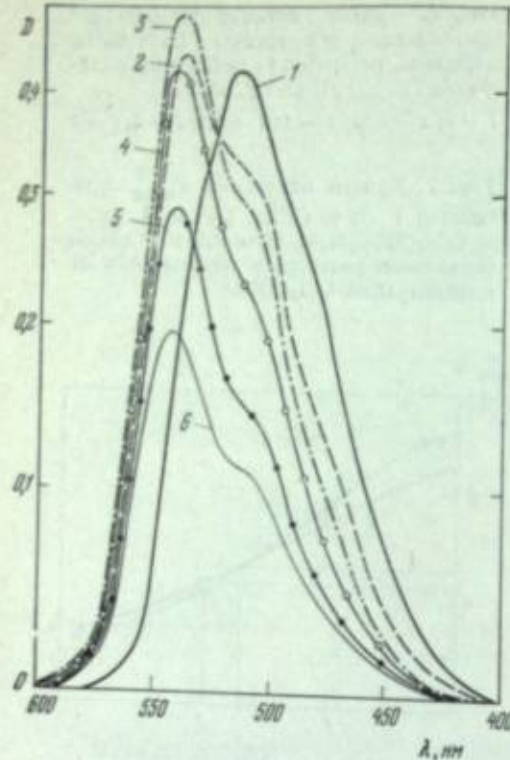
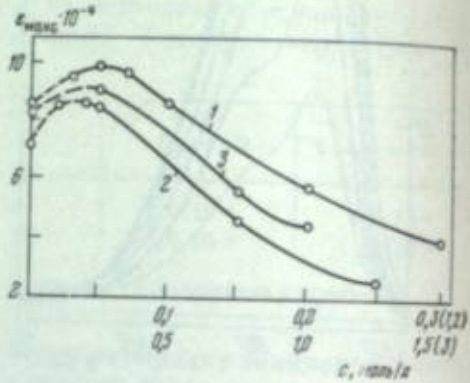


Рис. 10. Кривые поглощения $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора красителя IV в бензоле с различным содержанием CCl_3COOH ($c = 10$, моль/л)
1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,5; 4 — 1; 5 — 2; 6 — 3

Рис. 11. Кривые изменения ϵ_{max} протонированных форм красителей IV (1), V (2) и VI (3) в $0,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л бензольном растворе в зависимости от концентрации CCl_3COOH



хромофорную систему, не нарушая ее. Обесцвечивание этих красителей, так же как производных тионафтона-3 [6], происходит при присоединении второго протона с нарушением цепи сопряжения. Обесцвечивание высокоосновных имидазоло- и имидадиметилмероцианинов при действии кислоты, проходящее без изменения формы их кривых поглощения, очевидно, связано с увеличенным отрицательным зарядом на α -углеродном атоме полиметиновой цепи сильно поляризованных молекул этих красителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая, И. И. Левков, Э. Б. Лифшиц, П. А. Юфа, Н. С. Барынь. ЖОХ, 37, 191 (1967).
2. H. Schubert, H. Stodolka. J. prakt. Chem., 294, 130 (1963).
3. O. Wallach, E. Schulze. Ber., 14, 420 (1881); П. М. Кочергин. ЖОХ, 34, 2735 (1964).
4. Л. О. Леонтьева, Э. Б. Лифшиц. Настоящий сборник, стр. 115.
5. W. Liptay. Optische Anregung organischer Systeme. 2 Intern. Farbensympos., Weinheim, Verl. Chemie GmbH, 1966, S. 331.
6. S. E. Sheppard. Rev. modern Phys., 14, 303 (1942).
7. А. И. Киприанов, С. Г. Фридрих, Л. С. Пупко. Сборник научных работ ИОХ АН УССР (Киев), 13, 40 (1947).
8. Э. Б. Лифшиц, Н. С. Спасокукоцкий, Л. М. Ягупольский, Е. С. Калова, Д. Я. Народицкая, И. И. Левков. ЖОХ, 38, 2025 (1968).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИХ ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМЫ КРИВЫХ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИКАРБОЦИАНИНОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Как известно, большинство цианиновых красителей имеет характерную кривую поглощения с интенсивной, достаточно узкой длинноволновой полосой и перегибом или максимумом на коротковолновой ветви кривой, которые Шенпард [1] и в более поздней работе Пурады [2] приписывают вибрационной структуре.

С удлинением полиметиновой цепи, как это показано на примере метанольных растворов триазианинов [3], вначале наблюдается рост интенсивности поглощения длинноволновой полосы, а начиная с тритетракарбоцианина, интенсивность ее падает и увеличивается поглощение в коротковолновой части спектра.

Брукер и Виттум [4] объясняли малую селективность полос поглощения ряда симметричных поликарбоцианинов наличием *цис-транс*-изомеров, число которых возрастает с удлинением их внешней полиметиновой цепи, а также при переходе от менее полярных растворителей — пиридина или бензола — к более полярному — метанолу.

Относительно причин, вызывающих уменьшение селективности поглощения растворов цианинов при удлинении цепи, могут быть высказаны и другие предположения.

Так, этот эффект может быть связан с увеличением колебательной структуры спектра. Появление коротковолновой полосы также может быть вызвано ассоциацией молекул красителя либо образованием специфических сольватов, в которых хромофор красителя сильно поляризован.

С целью выяснения причин, вызывающих указанное выше явление, нами были изучены спектры поглощения ряда поликарбоцианинов в различных растворителях, а также при разной температуре.

На рис. 1 приведены кривые поглощения 3,3'-диэтилтрипентакарбоцианиниодида в ряде нормальных алифатических спиртов. Как видно из рисунка, при переходе от метанола (1) к гексанолу (4) селективность поглощения красителя увеличивается. Причем зависимость отношения интенсивности коротковолновой и длинноволновой полос поглощения от диэлектрической постоянной растворителя имеет линейный характер (рис. 2). Для три- и дибензоиндипентакарбоцианинов, различающихся природой гетероциклических остатков, угол наклона и положение прямой на рисунке различны.

Нами была показана подчиняемость спиртовых растворов ряда пентакарбоцианинов при 20° С закону Ламберта—Бера в интервале концентраций от 10^{-4} до 10^{-6} моль/л. В связи с этим изменение формы кривых поглощения пентакарбоцианинов в ряде нормальных алифатических спиртов при комнатной температуре не может быть связано с образованием ассоциатов, а, вероятно, обусловлено сольватационным эффектом.

Естественно было предположить, что сольватация молекул красителя растворителем происходит за счет образования водородных связей. Однако добавление к метилхлоридному раствору 3,3'-диэтилтрипентакарбоцианиниодида фенола, активно образующего водородные связи, почти не влияет на форму кривой поглощения красителя (рис. 3). В то же время добавление растворителей, слабее образующих водородные связи (этиловый спирт) или не являющихся протонноактивными (ацетон, ацетонитрил), сильно изменяет его спектр поглощения.

На основании этих данных можно предполагать, что фактором, определяющим увеличение поглощения в коротковолновой части спектра, является не столько образование водородной, сколько донорно-акцепторной связи

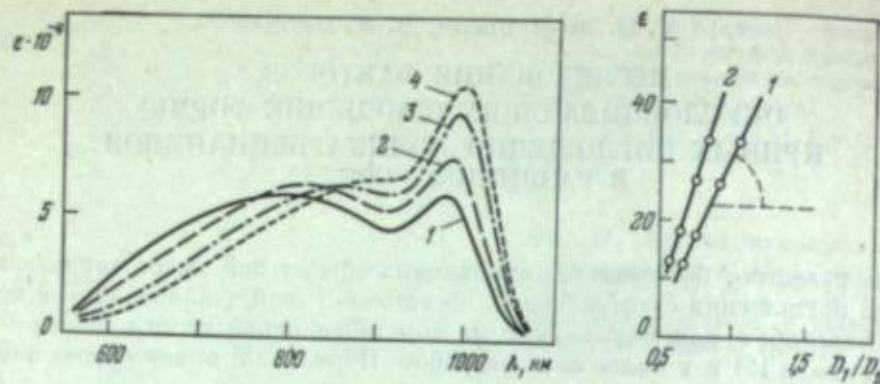


Рис. 1. Спектры поглощения 3,3'-диэтилтиапентакарбоцианиниодида в метиловом (1), этиловом (2), *n*-бутиловом (3) и *n*-гексильном (4) спиртах

Рис. 2. График зависимости отношения плотностей поглощения коротковолновой (D_1) и длинноволновой (D_2) полос 3,3'-диэтилтиапентакарбоцианиниодида (1) и 4,5,4'5'-дibenзоиндопентакарбоцианиниодида (2) от диэлектрической проницаемости ряда нормальных алифатических спиртов (ϵ)

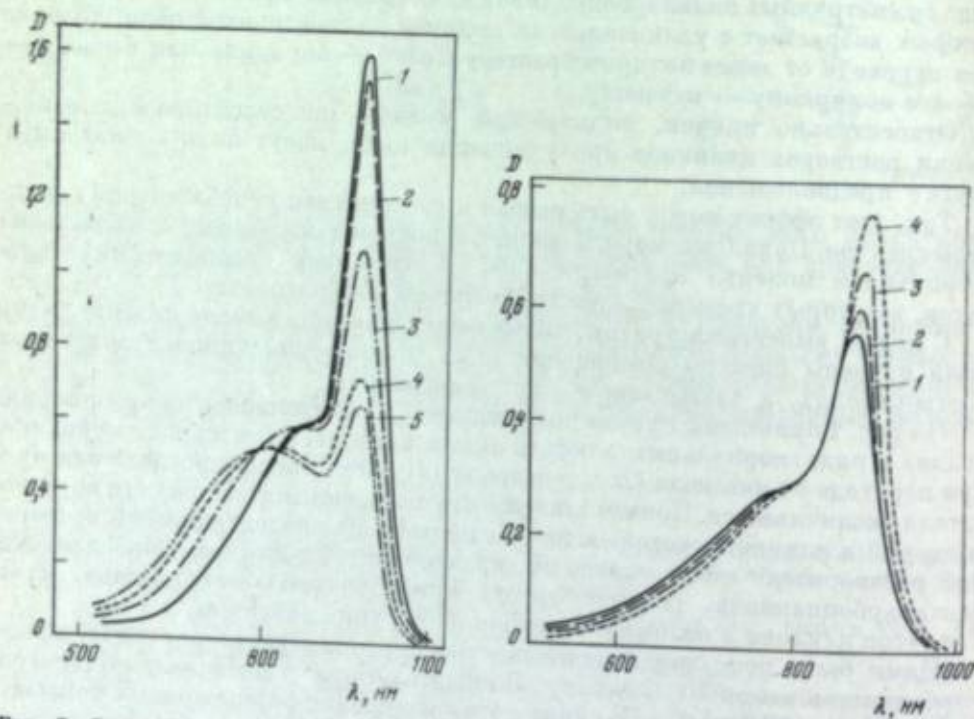


Рис. 3. Спектры поглощения 3,3'-диэтилтиапентакарбоцианиниодида ($c = 0,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в хлористом метиле (1) и его смесях с различными растворителями (1 : 1) 2 — фенол; 3 — этиловый спирт; 4 — ацетон; 5 — ацетонитрил

Рис. 4. Спектры поглощения 3,3'-диэтилтетракарбоцианиниодида ($c = 0,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в метиловом спирте (1) и его смесях с *n*-гексильным спиртом в следующих отношениях 2 — 7 : 3; 3 — 1 : 1; 4 — 1 : 9

между положительно заряженными центрами молекулы красителя и атомами кислорода или азота растворителя, содержащими свободную электронную пару.

В смесях метилового и *n*-гексильного спиртов при различном их соотношении семейство кривых поглощения тетра- (рис. 4) и тиопентакарбоциани-

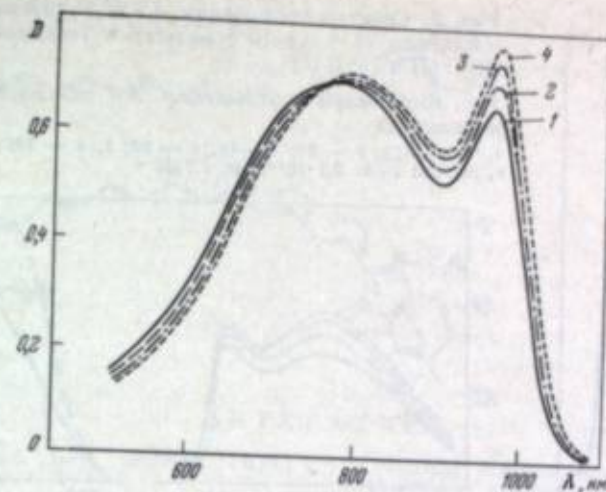


Рис. 5. Спектры поглощения 3,3'-диэтилтиапентакарбоцианиниодида ($c = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в метиловом спирте (1) и его смесях с гексаном в следующих отношениях 2 — 9 : 1; 3 — 4 : 1; 4 — 7 : 3

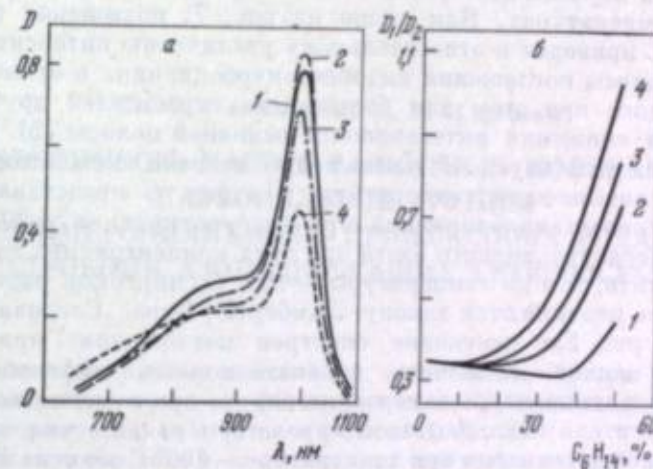


Рис. 6. Спектры поглощения 3,3'-диэтилтиапентакарбоцианиниодида ($c = 0,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в смесях хлористого метилена с гексаном (а) и график зависимости отношений плотностей поглощения коротковолновой (D_1) и длинноволновой (D_2) полос 3,3'-диэтилтиапентакарбоцианиниодида от концентрации гексана в его смеси с хлористым метиленом (б)

а. Отношение хлористого метилена к гексану: 1 — 10 : 0; 2 — 7 : 3; 3 — 3 : 2; 4 — 1 : 1
б. Концентрация 3,3'-диэтилтиапентакарбоцианиниодида, моль/л: 1 — $0,7 \cdot 10^{-5}$; 2 — $4,5 \cdot 10^{-6}$; 3 — $0,8 \times 10^{-6}$; 4 — $0,3 \cdot 10^{-6}$

нина имеет изобестическую точку. Изобестическая точка имеется и в смесях метилового спирта—гексана (рис. 5), метилового спирта—хлористый метилен, что не может быть объяснено изменением колебательной структуры спектра, а свидетельствует о наличии двух равновесных форм этих красителей в растворе. Изменение формы кривых поглощения тиопентакарбоцианина в смесях хлористый метилен—гексан (рис. 6, а) имеет более сложный характер и обусловлено не только сольватационным эффектом, но и ассоциацией молекул красителя. Действительно, как видно из рис. 6, б, при увеличении содержания гексана в смеси отношение интенсивностей в максимумах поглощения (D_1/D_2) вначале уменьшается, а затем начинает увеличиваться, причем длина обусловленного сольватационным эффектом прямолинейного

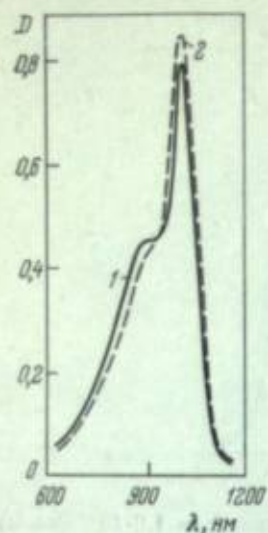
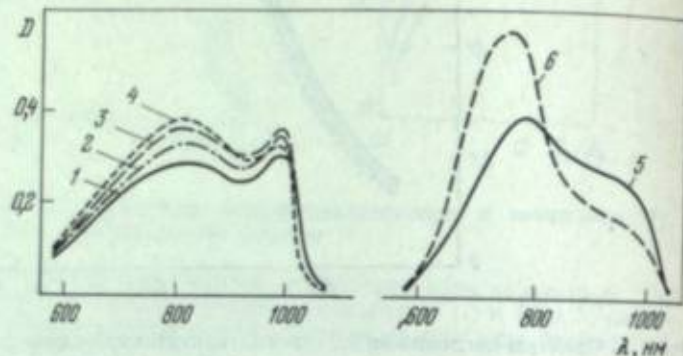


Рис. 7. Спектры поглощения 4,5,4',5'-добензоиндопентакарбоцианина ($c = 0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в гексильовом спирте при 20° С (1) и 75° С (2)

Рис. 8. Спектры поглощения 3,3'-диэтилтриапентакарбоцианинидида

$t, ^\circ\text{C}$: 1 — 25; 2 — 20; 3 — 40; 4 — 80; 5, 6 — 196;
 c , моль/л: 1—5: $0,7 \cdot 10^{-4}$; 6: $0,7 \cdot 10^{-4}$



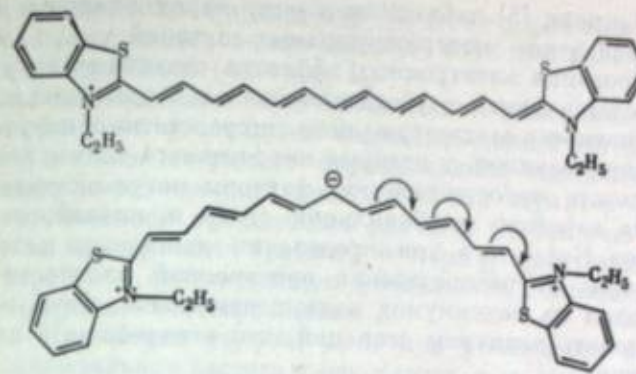
участка кривой зависимости D_1/D_2 от соотношения растворителей в смеси тем больше, чем ниже концентрация красителя в растворе.

Далее были изучены спектры поглощения ряда пентакарбоцианинов при различных температурах. Как видно из рис. 7, повышение температуры от 20° до 75° С приводит к относительному увеличению интенсивности длинноволновой полосы поглощения индопентакарбоцианина в отличие от обычно наблюдаемого при этом для большинства красителей других классов расширения и снижения интенсивности основной полосы [5]. Полученный результат свидетельствует об уменьшении степени сольватации молекул красителя с повышением температуры. На рис. 8 представлены кривые поглощения триапентакарбоцианина при температурах от +20° до -80° С (а) и при температуре жидкого азота при двух концентрациях красителя (б). Следует отметить, что до температуры -100° С спиртовые растворы пентакарбоцианинов подчиняются закону Ламберта—Бера. Следовательно, приведенное на рис. 8, а изменение спектров поглощения при снижении температуры можно объяснить сольватационным эффектом. По мере приближения к температуре замерзания спирта при медленном охлаждении молекулы красителя начинают ассоциировать, в связи с чем, как видно из рис. 8, б, характер спектров при температуре -196° С зависит от концентрации красителя в растворе, при этом полоса в области 600—800 нм в основном должна принадлежать агрегатам молекул красителя.

На основании полученных в настоящей работе экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что поликарбоцианины могут существовать в растворах в виде имеющих различные спектральные свойства равновесных форм, обусловленных специфической сольватацией молекул красителя растворителем, а в некоторых случаях и их агрегацией. С удлинением полиметиновой цепи и повышением основности гетероциклических остатков цианинов, а также сольватирующей способности растворителей равновесие должно смещаться в сторону сольватированной формы, поглощающей в более коротковолновой части спектра.

Таким образом, для объяснения наблюдаемого изменения формы кривых поглощения поликарбоцианинов в различных средах не требуется привлечение концепции Брукера об образовании большого числа *цис-транс*-изомеров этих красителей.

Вместе с тем нам представляется, что пространственная конфигурация сольватированного катиона поликарбоцианина может отклоняться от нормально вытянутой формы, что связано с изменением гибридизации углеродных атомов полиметиновой цепи за счет поляризации хромофора растворителем.



ЛИТЕРАТУРА

1. S. E. Sheppard. Rev. modern. Phys., 14, 303 (1942). Colouring Matters and Related Fields. New York, Academic Press, 1962, p. 573.
2. J. Pouradier. J. Chim. phys. et phys. Chim. biol., 61, 1107 (1964).
3. L. G. S. Brooker. Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic
4. L. G. S. Brooker, P. Vittum. J. Phot. Sci., 5, 79 (1957).
5. А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. Л., «Наука», 1967, стр. 96.

Л. О. Леонтьева, Э. Б. Лифшиц

ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ ДИМЕТИМЕРОЦИАНИНОВ — ПРОИЗВОДНЫХ РОДАНИНА — ОТ СТРОЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРООСТАТКОВ

Окраска несимметричных красителей, в частности мероцианинов, зависит от распределения электронной плотности в их полиметиновом хромофоре, которое характеризуется величинами девиаций [1, 2].

Метод ИК-спектроскопии, позволяющий получить в отличие от электронных спектров характеристику отдельных частей молекулы, для исследования строения полиметиновых красителей был впервые использован Найсом и Пенсеном [3, 4]. Они изучили зависимость частоты валентных колебаний карбонильной группы ($\nu_{\text{C=O}}$) от строения ряда кетометиленовых соединений, некоторых их производных и соответствующих мероцианиновых красителей. Полученные результаты подтвердили наличие сопряжения амидного типа между атомом азота и кислорода карбонильной группы гетероостатков, а также выявили влияние гетероатомов в положениях 1 и 3 имида-, окса- и тиазолидинтион-2-онов-4 на полярность С=О-группы.

Однако оказалось, что порядок изменения частот валентных колебаний карбонильной группы в тиа-, хино- и пиридопириметинмероцианинах — производных роданина [3] — не отражает увеличения основности гетероостатков этих красителей, установленного методом Киприана [1] и Брукера [2] по величинам девиаций соответствующих диметинмероцианинов. Кроме того, на основании сопоставления частот карбонильного поглощения в ИК-спектрах с максимумами поглощения в видимой области Найсом [3] был сделан вывод о том, что значения $\nu_{\text{C=O}}$ не полностью отражают изменение электронной плотности в хромофоре красителей. По его мнению, это вызвано тем, что помимо С=О-группы кетометиленовые остатки сами по себе обладают средством к л-электронам полиметиновой цепи.

Позднее Лунелли и Пецилли [5] наблюдали в ряду мероцианинов с открытой цепью хорошее совпадение экспериментальных значений $\nu_{C=O}$ с рассчитанными путем суммирования электронных эффектов отдельных групп.

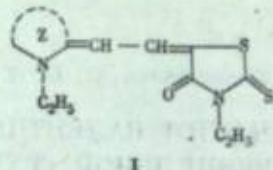
Выводы Найса [3] представляются неубедительными, так как независимость значений $\nu_{C=O}$ от основности азотсодержащего гетероостатка обнаружена им в ряду нульметицецианинов, у которых нет внешнего полиметицевого хромофора. В результате этого стерические факторы могут оказывать существенное влияние на характер карбонильной связи и нивелировать роль электронных эффектов. Кроме того, при определении зависимости полярности карбонильной группы от распределения электронной плотности в хромофоре Найс [3] исходил из максимумов поглощения полос, тогда как необходимо было использовать величины девиаций, что невозможно в случае нульметицецианинов.

В настоящей работе была исследована зависимость между карбонильной частотой ряда диметицецианинов и параметрами, определяющими и характеризующими их электронное строение и окраску.

В первую очередь была изучена связь $\nu_{C=O}$ с основностью азотсодержащих гетероостатков Z (pK_a) и распределением электронной плотности в полиметицецианиновой цепи диметицецианинов — производных роданина I (табл. 1).

Таблица 1

Величины девиаций, дипольных моментов и карбонильных частот диметицецианинов



Номер красителя *	Z	pK_a карбоцианинов с остатками Z	g в $CHCl_3$, н.м. [6]	$\mu \cdot 10^{18}$, дебан [9]	$\nu_{C=O}$ в $CHCl_3$, см ⁻¹
1	3,3-Диметилдицианин	-1,45 [7]	47,5	6,27	1688
2	Бензоксазол	-1,00 **	24,0	8,37	1686
3	Тиазолин	-0,66 [7]	19,5	8,6	1683
4	Бензтиазол	-0,65 [7]	34,0	7,68	1682
5	Дигидропирролин	-0,26 **	12,0	8,51	1676
6	Хинолин-2	+1,40 [7]	7,0	7,85	1678
7	Тиазол	+2,38 [8]	17,5	9,18	1660
8	Пиридин-2	+4,84 **	12,5	9,15	1652
9	1-Этилбензимидазол	+5,45 [7]	4,0	9,9	1653

* Номера красителей соответствуют номерам точек на рис. 1-3.

** Частное сообщение Н. С. Спасокукоцкого, которому авторы выражают благодарность.

Параметрами, характеризующими распределение электронов, служили значения девиаций (g), рассчитанные Дейчмейстер [6] в растворах хлороформа. Использование $CHCl_3$ вместо спирта обусловлено тем, что строение всех исследуемых красителей в этом растворителе ближе к ковалентному.

Частоты карбонильного поглощения измерены в $10^{-2} M$ растворах красителей в хлороформе на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-10 в кюветах NaCl толщиной 0,6—1,0 мм.

Изменение характера видимых спектров поглощения многих мероцианинов при добавлении соляной кислоты не позволило определить величины

основности этих красителей. Поэтому в качестве характеристики основности азотсодержащих гетероостатков служили величины pK_a соответствующих карбоцианинов (см. табл. 1).

Сопоставление величин девиаций диметицецианинов — производных роданина с различными азотсодержащими гетероостатками Z — и величин pK_a соответствующих карбоцианинов показало, что зависимость между ними имеет сложный криволинейный характер (табл. 1, рис. 1, а). Однако на основании проведенных расчетов можно считать, что она приближается к квадратичной, а график $g = f(pK_a)$ представляет собой как бы одну ветвь параболы, показывающую уменьшение девиаций с ростом основности азотсодержащего гетероостатка Z .

Как видно из рис. 1, б, при увеличении основности гетероостатка Z карбонильная частота уменьшается, т. е. изменяется симбатно с девиациями, что указывает на увеличение поляризации $C=O$ -группы благодаря сопряжению ее через полиметицецианиновую цепь с атомом азота гетероостатка Z . Однако в отличие от зависимости $g = f(pK_a)$ связь между этими величинами носит линейный характер и выражается уравнением:

$$y = 1679 - 5,3x,$$

где $y = \nu_{C=O}$, $x = pK_a$; $r = 0,963$. Исключение из расчета производных хинолина и тиазола (рис. 1, б, табл. 1, точки 6, 7) повышает коэффициент корреляции r до 0,976.

При непосредственном сопоставлении значений карбонильных частот и девиаций исследуемых красителей I наблюдается тенденция к квадратичной зависимости между ними (рис. 2). Это обусловлено тем, что при переходе от красителей, строение которых приближается к ковалентному (индо- и тиантропидные), к соединениям со значительно более равномерным распределением электронной плотности (хинодиметицецианин) девиации уменьшаются. В результате выравнивания электронной плотности в хромофоре при этом увеличивается поляризация карбонильной группы, что и приводит к уменьшению значения $\nu_{C=O}$.

Таким образом, в ряду диметицецианинов — производных роданина I — изменение основности азотсодержащего гетероостатка Z и обусловленное им перераспределение электронной плотности в хромофоре красителя, выражаемое величинами девиаций, вызывают соответствующее изменение карбонильной частоты. Большая разбросанность точек на рис. 1 и 2 связана, по-видимому, с существенным различием в характере гетероостатков (гидрированные и ароматические, 5- и 6-членные, одно- и двухъядерные циклы).

Если рассматривать эти корреляции в ряду двухъядерных гетероостатков (рис. 1, 2, точки 1, 2, 4, 6, 9), отклонения уменьшаются. Однако эти отклонения не противоречат сделанному выводу. Так, более высокое значение $\nu_{C=O}$ хинодиметицецианина (рис. 1, б, точка 6), чем следовало ожидать исходя из основности его гетероостатка (pK_a карбоцианина равно +1,4), соответствует несколько сниженному дипольному моменту этого красителя [9] (рис. 3, точка 6). В то же время большая полярность карбонильной группы у дигидропирролинодиметицецианина (рис. 1, б, точка 5) (pK_a соответствующего карбоцианина -0,26) отвечает малой величине его девиации (рис. 1, а и 2, точка 5), указывающей на приближение распределения электронной плотности в хромофоре к равномерному. Положение максимумов поглощения в видимых спектрах этого красителя в растворителях различной полярности также подтверждает это (λ_{max} в бензоле, хлороформе и алифатических спиртах равно соответственно 471, 479 и 478 н.м.).

В связи с тем, что исследованные мероцианины I являются слишком различными системами, мы изучали зависимость частот валентных колебаний карбонильной группы от строения однотипных соединений — тиантропиддиметицецианинов (табл. 2, соединения II и III), основность гетероостатков (Z) которых изменялась введением в β -положение к атому азота заместителей различного электронного характера (В). В этом случае влияние

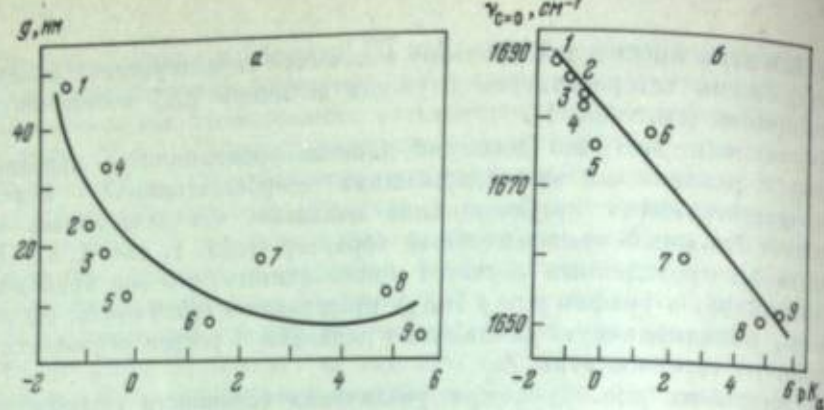


Рис. 1. Зависимость девиаций (g) (а) и карбонильных частот ($\nu_{C=O}$) (б) мероцианинов I от основности (pK_a) соответствующих карбоанионов с гетероостатками (см. табл. 1)

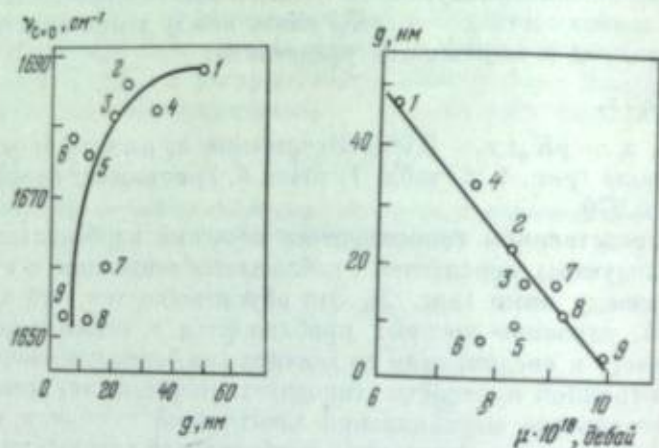


Рис. 2. Зависимость между карбонильными частотами и девиациями мероцианинов I

Рис. 3. Зависимость между дипольными моментами и девиациями красителей I

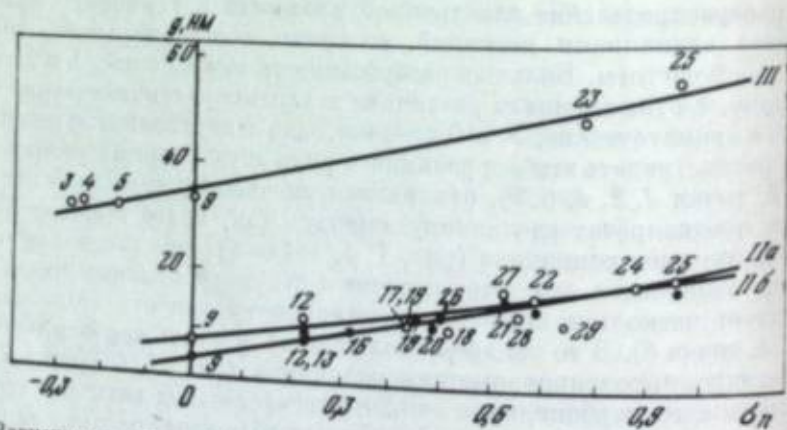
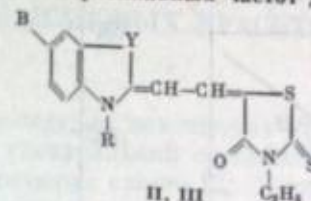


Рис. 4. Зависимость девиаций мероцианинов II и III от σ_n -констант Гаммета заместителей B (см. табл. 2, также и для рис. 5, 6)

заместителей на изменение основности количественно учитывалось по величинам их σ_n -констант Гаммета. Ранее было показано [11], что в ряду этих красителей имеет место линейная зависимость девиаций от σ_n -констант Гаммета заместителей (рис. 4), выражаемая уравнениями 1—3 табл. 3. На рис. 5 показано, что по мере увеличения σ_n -констант, т. е. понижения основности гетероостатка, наблю-

Таблица 2
Величины девиаций и карбонильных частот диметимероцианинов



Номер заместителя B*	B	σ_n [10]	g, nm [11]	$\nu_{C=O}, \text{cm}^{-1}$	Номер заместителя B*	B	σ_n [10]	g, nm [11]	$\nu_{C=O}, \text{cm}^{-1}$
IIa, Y = NC ₂ H ₅ ; R = C ₂ H ₅									
9	H	0,00	4,0	1653	20	CF ₃	0,49	11,5	1659
12	Cl	0,23	7,5	—	26	N(CF ₃) ₂	0,50	12,0	1660
13	Br	0,23	9,0	1655	21	CN	0,63	16,0	1675
16	OCF ₃	0,32	10,5	1660	22	SOCl ₂	0,69	15,0	1676
19	SCF ₃	0,46	13,0	1660	25	SO ₂ CF ₃	0,96	18,5	1680
IIб, Y = NC ₂ H ₅ ; R = C ₂ H ₅									
9	H	0,00	6,5	1654	27	SO ₂ N(CH ₃) ₂	0,63	16,5	1675
12	Cl	0,23	11,5	1665	28	SO ₂ NHC ₂ H ₅	0,65	13,5	1676
17	COOCH ₃	0,44	11,0	1671	22	SOCl ₂	0,69	16,0	1678
19	SCF ₃	0,46	11,5	1673	29	N=NCF ₃	0,74	12,0	1678
18	COOC ₂ H ₅	0,52	10,5	1673	24	SO ₂ F	0,88	19,5	—
					25	SO ₂ CF ₃	0,96	20,0	—
III, Y = S; R = C ₂ H ₅									
3	OCH ₃	-0,27	31,0	1678	9	H	0,00	33,0	1682
4	OC ₂ H ₅	-0,25	32,0	1675	23	NO ₂	0,78	48,5	1714
5	CH ₃	-0,17	32,0	1678	25	SO ₂ CF ₃	0,96	58,5	1717
7	SCH ₃	-0,05	40,0	1682					

* Номера заместителей, указанные ранее в работе [7], соответствуют точкам на рис. 4—6.

Таблица 3
Корреляционные уравнения для диметимероцианинов II и III

Краситель	$g = f(\sigma_n)$	r	$\nu_{C=O} = f(\sigma_n)$	r	$g = f(\nu_{C=O})$	r
IIa	1) $4,9 + 15,2\sigma_n$	0,98	4) $1651 + 32,8\sigma_n$	0,97	7) $1629 + 2,8\nu_{C=O}$	0,98
IIб	2) $6,5 + 14,1\sigma_n$	0,99	5) $1656 + 31,4\sigma_n$	0,98	8) $1621 + 4,1\nu_{C=O}$	0,98
III	3) $36,4 + 19,8\sigma_n$	0,97	6) $1684,8 + 33,5\sigma_n$	0,98		

дается возрастание частоты валентных колебаний карбонильной группы, соответствующее уменьшению ее полярности. Уравнения зависимости $\nu_{C=O}$ от σ_n -констант Гаммета [3—6] (см. табл. 3) свидетельствуют о ее линейном характере ($r > 0,97$).

Сопоставление карбонильных частот в ряду имидадиметимероцианинов с величинами их девиаций, представленное на рис. 6, также обнаружило линейную зависимость между этими параметрами, которая может быть линейно выражена уравнениями 7—8 табл. 3 ($r > 0,97$).

Таким образом, в ряду диметимероцианинов II и III с однотипными по строению азотсодержащими гетероостатками при изменении основности последних в довольно значительном интервале pK_a [для соответствующих

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Полярографическое поведение цианиновых красителей [1] интересно для исследования процессов спектральной сенсibilизации и десенсibilизации различных светочувствительных систем [2]. Наряду со спектральными важнейшими физико-химическими характеристиками цианиновых красителей являются их электронодонорные и электроноакцепторные свойства, для исследования которых, как было показано еще Шеппардом с сотр. [3], целесообразно использовать полярографию.

При исследовании восстановления таких красителей на ртутном капельном электроде и их окислении на платиновом вращающемся электроде в водно-метанольных и апротонных (ацетонитрил) растворителях Станенда показал [4—6], что $E_{1/2}$ катодных и анодных волн зависят от длины полиметиновой цепи, природы гетероциклов на концах цепи и концентрации красителя, pH, состава фона и растворителя. Для растворов цианиновых красите-

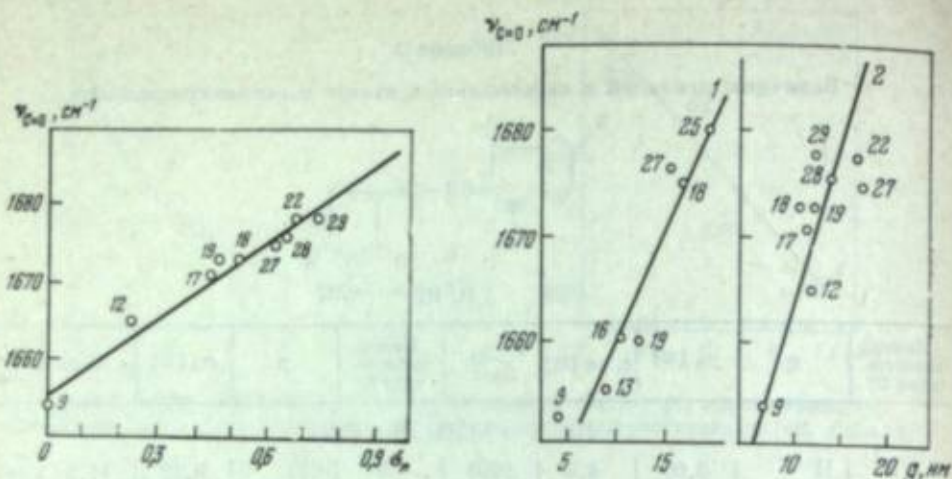


Рис. 5. Зависимость карбонильных частот мероцианинов II от σ_p -констант Гаммета заместителей B

Рис. 6. Зависимость карбонильных частот от девиаций мероцианинов IIa (1) и IIб (2)

карбоцианинов от $-0,26$ до $-1,84$ (II) и от $2,44$ до $5,45$ (III)] зависимость карбонильных частот от характера гетероостатков и распределения электронной плотности в хромофоре выражена более четко, чем в случае красителей I. Это подтверждает, что изучение подобных корреляций правомерно только в ряду однотипных соединений.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что значения карбонильных частот диметилмероцианинов I—III являются параметром, отражающим распределение электронной плотности в полиметиновом хромофоре. Сопоставление величин, обуславливающих распределение электронной плотности в хромофоре (значения pK_a карбоцианинов с гетероостатками Z, σ_p -константы заместителей), с параметрами, характеризующими это распределение (девиации, дипольные моменты, карбонильные частоты), способствует не только установлению общих закономерностей между строением и свойствами мероцианинов, но и выявлению специфического влияния отдельных элементов структуры на их свойства.

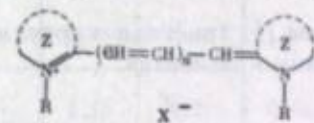
Авторы выражают благодарность И. Ф. Карповой за участие в экспериментальной работе и докт. хим. наук И. И. Левкоеву за участие в обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Киприанов, Г. Т. Пилюгин. Уч. зап. ХГУ, 10, 104 (1937).
2. L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Creamer, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, E. van Lare, G. van Zandt, F. L. White, W. W. Williams. J. Am. Chem. Soc., 67, 1875 (1945).
3. J. Nuy. C. r. XXXI Congr. Intern. Chim. Industr. Liège, 1958.
4. J. Nuy, R. Janzen. Meded. vlaamsche Chem. Vereen, 20, 65 (1958).
5. V. Lunelli, G. Recilli. Gazz. chim. ital., 96, 625 (1966).
6. М. В. Дейчмейстер. Автореф. канд. дисс. М., НИКФИ, 1951; М. В. Дейчмейстер, Э. П. Сытник, Э. Б. Лифшиц. ЖОХ, 22, 166 (1952).
7. Э. Б. Лифшиц, Н. С. Спасокукоцкий, Л. М. Ягупольский, Е. С. Коллова, Д. Я. Народицкая, И. И. Левкоев. ЖОХ, 38, 2025 (1968).
8. Б. С. Портная, И. И. Левкоев, Н. С. Спасокукоцкий. ДАН СССР, 75, 231 (1950).
9. Е. А. Шотт-Львова, Я. К. Сыркин, И. И. Левкоев, Э. П. Сытник. ДАН СССР, 116, 809 (1958).
10. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1966.
11. Э. Б. Лифшиц, Л. М. Ягупольский, Н. С. Спасокукоцкий, Д. Я. Народицкая, И. И. Левкоев. Труды ICP8-70 (Москва), секция А, В, 254 (1970).

Таблица 1

Максимумы поглощения цианиновых красителей общей формулы



Номер красителя	Z	n	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Номер красителя	Z	n	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
I		0	423	VII		1	572
II		1	558	VIII		1	605
III		2	650	IX		1	445
IV		3	760	X		1	513
V		5	985	XI		1	592
VI		1	484	XII		1	546

Примечание. I—V, VII—XI: X = J; VI, XII: X = Br; I—XI: R = C₆H₅; XII: R = CH₃.

Таблица 2

Концентрационная зависимость высот волн и $E_{1/2}$ цианинов I, IV и VII в 60%-ном метаноле на фоне 0,1M KCl

Номер красителя	с · 10 ⁴ , моль/л	i _Σ , мкА	Волна А		Волна В		Волна С		Волна D	
			i, мкА	-E _{1/2} , в	i, мкА	-E _{1/2} , в	i, мкА	-E _{1/2} , в	i, мкА	-E _{1/2} , в
I	0,5	0,28	—	—	0,28	1,53	—	—	—	—
	1	0,55	0,15	0,46	0,40	1,49	—	—	—	—
	2	0,88	0,10	0,49	0,78	1,47	—	—	—	—
	5	1,41	0,11	0,54	1,30	1,49	—	—	—	—
IV	0,5	0,49	—	—	—	—	0,30	1,13	0,19	1,51
	1	0,57	0,08	0,46	0,09	0,79	0,14	1,24	0,26	1,51
	2	0,85	0,09	0,50	0,19	0,75	0,13	1,26	0,44	1,52
	5	1,85	0,10	0,53	0,59	0,73	0,15	1,31	1,01	1,53
VII	0,5	0,45	0,14	0,43	0,16	1,20	0,15	1,30	—	—
	1	0,59	0,14	0,40	0,21	1,17	0,24	1,29	—	—
	2	0,92	0,16	0,41	0,18	1,12	0,21	1,20	0,37	1,38
	5	1,47	0,15	0,47	0,69	1,08	0,20	1,22	0,43	1,44

лей в ацетонитриле найдена [4] линейная корреляция $E_{1/2}$ катодных и анодных волн с волновым числом красителей:

$$E_{1/2} = a + b\tilde{\nu} \quad (1)$$

где a и b — константы, $\tilde{\nu}$ — волновое число в см^{-1} .

В работах ряда исследователей [7—19] рассмотрена связь полярографического катодного потенциала ${}^*E_{1/2}$ основной волны восстановления цианиновых красителей с электронной структурой молекулы и сенсбилизирующими и десенсбилизирующими свойствами красителей. Тани [10, 11, 13, 14] предложил использовать ${}^*E_{1/2}$ для оценки спектральных сенсбилизаторов с помощью уравнения:

$${}^*E_{1/2} + 0,5E_{\text{max}} + -0,5(E_{1e} + E_{h_2}) + C \quad (2)$$

левая часть которого названа им «гипер-редокс потенциалом». В уравнении (2) E_{max} — энергия возбуждения, E_{1e} — низший вакантный, а E_{h_2} — высший занятый электронные уровни; C — константа, равная разности энергий сольватации восстановленной и окисленной форм молекулы. Выражение $-0,5(E_{1e} + E_{h_2})$ характеризует электронную структуру молекулы цианинового красителя и названо Тани «квазиуровнем Ферми». При вычислении по уравнению (2) найдено [11] ${}^*E_{1/2} + 0,5E_{\text{max}} - 0,025$ в для сенсбилизирующих и $+0,6$ в для несенсбилизирующих красителей (отн. нас. кал. эл.).

В последние годы Гюртлером и другими [17—19] выполнены полярографические исследования ряда имида-, тиа-, окса- и селенакарбонцианинов в растворах ацетонитрила, метанола и водно-метанольных смесях. Цианиновые красители охарактеризованы катодным ${}^*E_{1/2}$, анодным ${}^*E_{1/2}$ потенциалами полуволн и $\Delta E_{1/2}$ — их разностью. Установлена корреляция между $\Delta E_{1/2}$, максимумом длинноволновой абсорбционной полосы и квантовохимическими характеристиками цианиновых красителей.

Ранее нами было показано [20—23], что катодные и анодные полярограммы таких красителей состоят из нескольких волн и редокс-процессы осложнены адсорбцией исходных и конечных продуктов восстановления на поверхности электрода. В данной работе приведены результаты исследования симметричных тиацанинов I—V, отличающихся длиной полиметиновой цепи, и карбонцианинов с различными гетероостатками (VI—XII) (табл. 1). Проводи-

Таблица 3

Полярографические характеристики тиацанинов * винилогического ряда в 60%-ном метаноле на фоне 0,1M KCl

Номер красителя	i _Σ , мкА	Волна А		Волна В		Волна С		Волна D	
		i, мкА	-E _{1/2} , в	i, мкА	-E _{1/2} , в	i, мкА	-E _{1/2} , в	i, мкА	-E _{1/2} , в
I	0,55	0,15	0,46	0,40	1,49	—	—	—	—
II	0,48	0,08	0,48	0,40	1,15	—	—	—	—
III	0,72	0,09	0,39	0,12	0,94	0,13	1,24	0,38	1,56
IV	0,57	0,08	0,46	0,09	0,79	0,14	1,24	0,26	1,51
V	0,55	0,14	0,44	0,10	0,58	0,18	1,30	0,13	1,50

* с = 10⁻⁴ моль/л.

Таблица 4

Полярографические характеристики карбонцианинов * с разными циклами в 60%-ном метаноле на фоне 0,1M KCl

Номер красителя	i _Σ , мкА	Волна А		Волна В		Волна С		Волна D	
		i, мкА	-E _{1/2} , в	i, мкА	-E _{1/2} , в	i, мкА	-E _{1/2} , в	i, мкА	-E _{1/2} , в
VI	2,94	—	—	1,15	1,20	0,84	1,43	0,95	1,68
VII	1,47	0,15	0,47	0,69	1,08	0,20	1,22	0,43	1,44
VIII	1,51	0,19	0,53	0,89	1,13	0,43	1,26	—	—
IX	6,03	—	—	2,75	1,32	3,28	1,48	—	—
X	4,93	—	—	1,94	1,18	1,27	1,40	1,72	1,55
XI	3,25	—	—	0,13	1,14	0,64	1,63	1,37	1,74
				1,11	1,39				
XII	0,95	—	—	0,73	1,08	0,22	1,42	—	—

* с = 5 · 10⁻⁴ моль/л.

лось сопоставление катодных и анодных потенциалов полуволн с величинами λ_{max} полосы поглощения цианиновых красителей. В отличие от работ [4—6, 11, 17] полярографические характеристики таких красителей исследованы в широких пределах концентраций ($2 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) как в апротонных [диметилформамид (DMF)], так и водно-метанольных (60—80% метанола) средах. Цианиновые красители IX—XI нами исследованы впервые.

Использовались как методы классической полярографии с ртутным капельным электродом для исследования катодного восстановления и с платиновым вращающимся дисковым электродом для изучения анодного окисления, так и методы вольт-амперной осциллографической полярографии с третиугольным напряжением. Катодное восстановление и анодное окисление в водно-метанольных растворах изучено в 0,1M KCl. Для катодного восстановления в DMF в качестве фона использовался 0,05M (C₂H₅)₄NJ. В качестве электрода сравнения в метанольных растворах использовался насыщенный каломельный электрод, в растворе DMF — донная ртуть. Растворенный азокислород полностью удаляли из раствора продуванием тока очищенного азота. Основные полярографические параметры: $E_{1/2}$ и высоты характерных волн на полярограммах представлены в табл. 2—4.

Восстановление цианиновых красителей в водном метаноле и диметилформамиде

Полярограммы цианиновых красителей в водном метаноле в зависимости от состава растворителя, концентрации и природы красителя состоят из одной — пяти волн: А, В, С, D и E (рис. 1). Вольт-амперные осциллополярнограммы тиацианинов I—III (рис. 1, а, б, в) характеризуются катодными пиками, потенциалы которых соответствуют $E_{1/2}$ на классических полярограммах (табл. 5). Осцилловолярнограмма тиацианина IV (рис. 1, г, табл. 5) за счет влияния адсорбции имеет большее число пиков по сравнению с числом волн на полярограмме.

Волна А, наблюдаемая для всех исследованных тиацианинов I—V и карбоцианинов VII, VIII, имеет близкий $E_{1/2} = -0,3 \div -0,5$ в и вне зависимости от концентрации (см. табл. 2) и строения цианиновых красителей (табл. 3 и 4) одинаковую высоту $i_A = 0,1-0,15$ мка. Волна А обусловлена адсорбцией цианиновых красителей на электроде в области потенциалов анодного окисления ртути.

Таблица 5

Полярографические (П) ($E_{1/2}$) и осциллополярнографические (ОП) ($-E_{р.к.э.}$) характеристики волн (пиков) тиацианинов* в 60%-ном метаноле на фоне 0,1М КСl (в вольтах, отн. нас. кат. эд.)

Номер красителя	Метод	Волны				
		А	В	С	D	Е
I	П	0,49	1,47	—	—	—
	ОП	0,59	1,58	—	—	—
II	П	0,48	1,12	—	—	—
	ОП	0,56	1,20	1,35	1,54	—
III	П	0,43	0,93	1,44	1,59	—
	ОП	0,52	0,99	1,26	1,59	—
IV	ОП	0,49	0,66; 0,85	0,92; 0,99	1,41	1,64
	П	0,50	0,75	1,18	1,48	1,67

* $c = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Таблица 6

Катодные ($-^n E_{1/2}$, волны В) и анодные ($^n E_{1/2}$) характеристики цианинов по данным различных авторов (в вольтах, отн. нас. кат. эд.)

Номер красителя	$-^n E_{1/2}$, волны В				$^n E_{1/2}$			
	Наши данные (0,1 моль/л КСl в 60%-ном метаноле), $c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л	Станенда [4] (0,2 моль/л LiOCH ₃ в метаноле), $c = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л	Тани [11] (буферный раствор в водном этаноле), $c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л	Гюртлер [17] (0,1 моль/л NaClO ₄ в ацетонитриле)	Наши данные (0,1 моль/л КСl в 60%-ном метаноле), $c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л		Станенда [4, 6] (0,1 моль/л NaClO ₄ в ацетонитриле), $c = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л	Гюртлер [17] (0,1 моль/л NaClO ₄ в ацетонитриле)
					волна А _с	волна В _с		
I	1,49	1,48	1,52	—	0,48	—	1,22	—
II	1,10	1,09	1,13	—	0,51	0,72	0,69	—
III	0,90	0,90	0,94	1,18	0,48	—	0,43	0,75
IV	0,73	0,76	0,80	—	0,23	0,52	0,22	—
V	0,58*	—	0,60	—	0,05*	0,46*	—	—
VI	1,20	—	1,18	—	0,90	—	0,88	—
VII	1,08	—	1,05	1,34	0,47	0,74	0,73	0,86
VIII	1,13	—	1,08	—	0,44	0,65	0,60	—

* $c = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

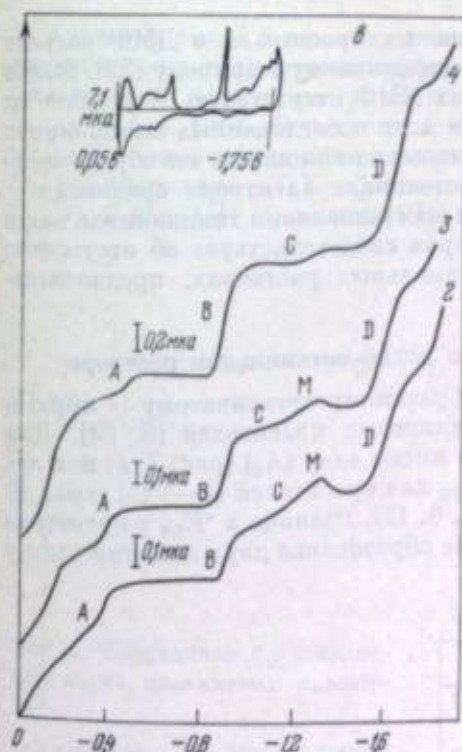
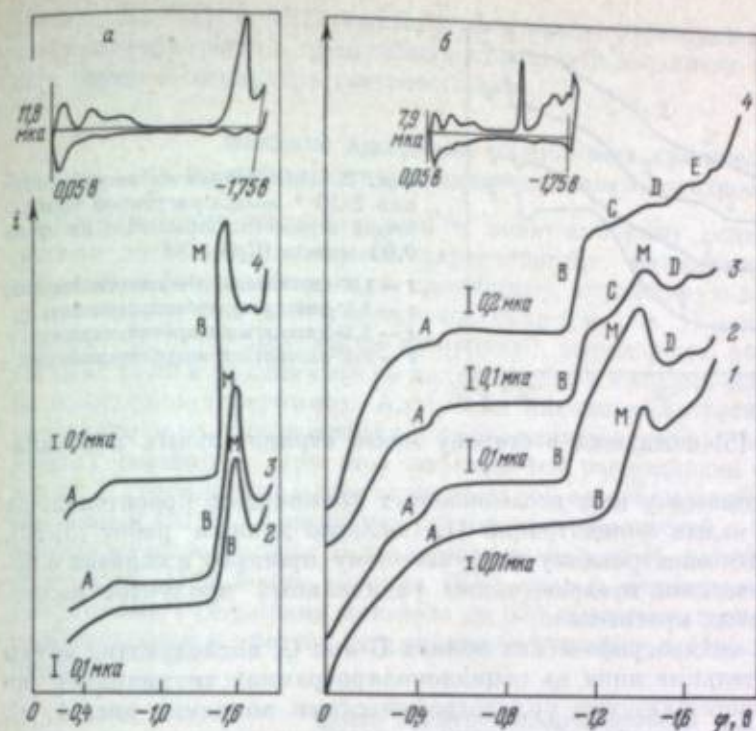
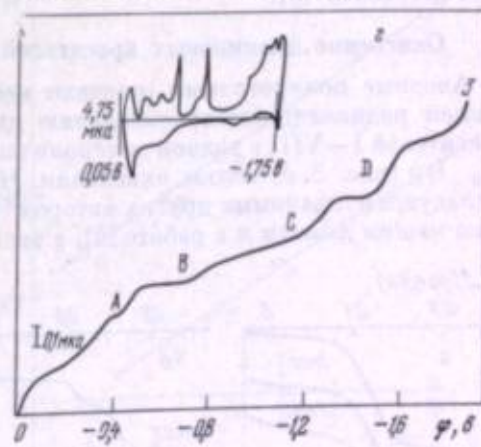


Рис. 1. Полярограммы восстановления 3,3'-диэтилтиацетамидотиацианинодида (а), 3,3'-диэтилтиакарбоцианинодида (б), 3,3'-диэтилтиадикарбоцианинодида (в) и 3,3'-диэтилтиатрикарбоцианинодида (г). Полярограммы сняты на ртутном капельном электроде на фоне 0,1 моль/л КСl; содержание метанола 60% по объему; $c_{кр} \cdot 10^4$, моль/л: 1 — 0,5; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 5; сверху каждого рисунка вольтамперные осциллополярнограммы $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л растворов тиацианинов на том же фоне; скорость изменения потенциала 1,48 в/сек



Волна В — основная волна восстановления, характерна для всех цианиновых красителей. $E_{1/2}$ волны в красителях I—VIII согласуются с данными других авторов (табл. 6) [4, 6, 11, 17]. Волна В связана с двухэлектронным диффузионным процессом восстановления цианиновых красителей [5, 23]. $E_{1/2}$ этой волны определяет электрооакценторность красителя и зависит от его строения, в частности, от структуры гетероостатка; с увеличением числа

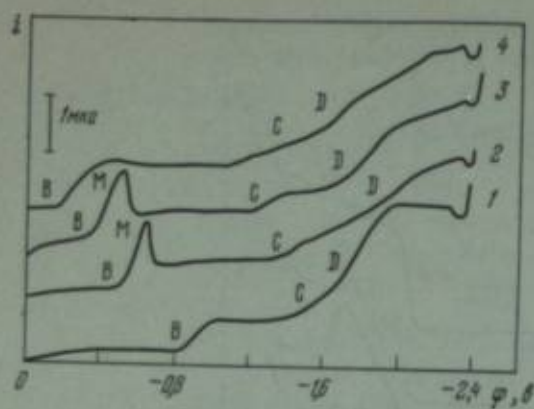


Рис. 2. Полярограммы восстановления $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л растворов триазинов в диметилформамиде на фоне $0,03$ моль/л $(C_2H_5)_4NI$

1 — 3,3'-диэтилмонометилтриазиниодид;
2 — 3,3'-диэтилдикарбоксиазиновиодид;
3 — 3,3'-диэтилтрикарбоксиазиновиодид;
4 — 3,3'-диэтилтетракарбоксиазиновиодид

метиновых групп [5] смещается в сторону менее отрицательных потенциалов.

Волна С наблюдается у всех исследованных триазиновых красителей, за исключением I и малых концентраций II. Согласно данным работ [5, 23], волна С отвечает одноэлектронному диффузионному процессу и связана с последующими химическими превращениями радикальных продуктов восстановления триазиновых красителей.

Максимумы на полярографических волнах В или С, последующие волны D и E и дополнительные пики на осциллополярограммах триазинов (по сравнению с соответствующими полярографическими волнами, рис. 1, а), согласно данным [18], связаны с образованием адсорбирующихся на электроде молекулярных агрегатов красителей.

Полярограммы восстановления триазиновых красителей в ДМФ состоят из трех волн: В, С и D (рис. 2), имеющих диффузионную природу [23]. Волна А, обусловленная адсорбцией, в растворах ДМФ отсутствует. В отличие от метанольных растворов ${}^aE_{1/2}$ волны В для всех исследованных триазинов смещены на $0,6$ в сторону менее отрицательных потенциалов, что обусловлено влиянием растворителя и изменением потенциала электрода сравнения.

Наличие одиотипных волн В, С, D при восстановлении триазинов как в апротонном, так и в метанольном растворах свидетельствует об отсутствии протонирования красителей в водно-метанольных растворах, предполагаемого в работе [5].

Окисление триазиновых красителей в водно-метанольном растворе

Анодные полярограммы отвечают необратимому ступенчатому (с образованием радикала) электроокислению триазиновых красителей [6, 23]. Для красителей I—VIII в водном метаноле они имеют одну (A_0) (рис. 3, а) или две (A_0, B_0) (рис. 3, б) волны окисления. ${}^aE_{1/2}$ для красителей II—VIII (табл. 6) согласуются с данными других авторов [4, 6, 17]. Разница в ${}^aE_{1/2}$ у красителя I, по нашим данным и в работе [4], а также образование двух анодных волн у

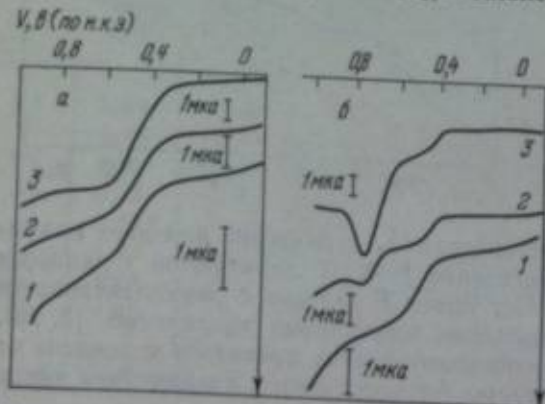


Рис. 3. Полярограммы окисления 3,3'-диэтилтиокарбонилтриазиниодида (а) и 1,1'-диэтилтиокарбонилтриазиниодида (б) в 60%-ном метаноле на фоне $0,1$ моль/л КС1
 $c_{\text{пр}} \cdot 10^4$, моль/л: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 5

II, IV, V, VII и VIII вызваны влиянием растворителя. ${}^aE_{1/2}$ определяет электронодонорность цианиновых красителей и зависит от числа виниловых групп и характера гетероостатков.

Влияние адсорбции цианиновых красителей на процессы электровосстановления и электроокисления

Классические полярограммы и вольт-амперные осциллополярограммы, помимо донорно-акцепторных характеристик, выявляют адсорбцию самих красителей (предшествующую адсорбцию), выражаемую волной А, и адсорбцию их продуктов электровосстановления (см. рис. 1) или электроокисления (см. рис. 3, б) (последующую адсорбцию), выражаемую появлением дополнительных волн и максимумов на полярограммах и острых адсорбционных пиков на осциллополярограммах. Адсорбция цианиновых красителей возрастает с увеличением их концентрации и уменьшением содержания метанола в исследуемых растворах. При этом наблюдается расщепление основной катодной волны В и появление менее отрицательной адсорбционной предволны. В разбавленных (10^{-3} M) растворах триазиновых красителей в 80%-ном метаноле высоты катодной волны В и анодных волн A_0 и B_0 линейно зависят от концентрации. При более высоких (10^{-4} моль/л) концентрациях красителей и уменьшении содержания метанола до 60% высоты катодных и анодных волн приближаются к пределу, что связано с влиянием адсорбции на электродный процесс.

Связь электроакцепторности и электронодонорности цианиновых красителей с их строением

Согласно рис. 4 и в соответствии с данными работ [4, 6, 11, 17], электроакцепторность и электронодонорность линейно возрастают с удлинением полиметиновой цепи симметричных триазинов (см. табл. 3, б). $E_{1/2}$ катодной волны В (см. табл. 4) зависит от структуры гетероостатка. В случае карбоксицианов электроакцепторность возрастает в ряду: 4,5-дифенилтиазоло- (XI) < тиазолино- (IX) < окса- (VI) < 5-метилтиадиазоло- (X) < хино- (VIII) < тиа- (II) < селена- (VII) < 3,3-диметилдипроизводное (XII).

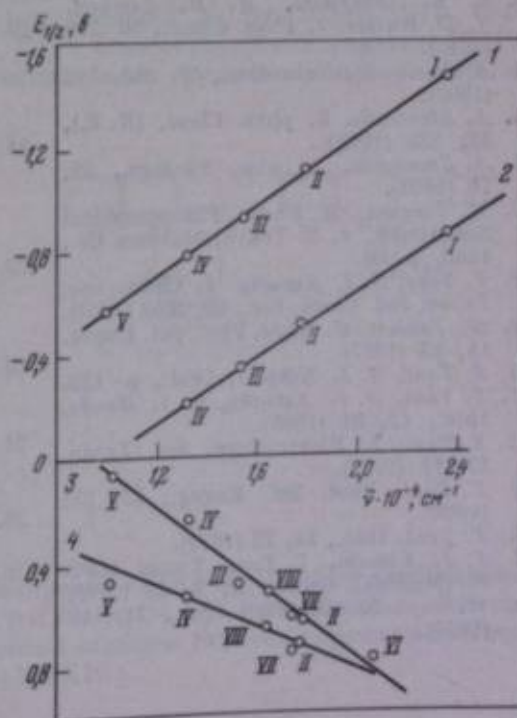


Рис. 4. Корреляция $E_{1/2}$ и волнового числа цианиновых красителей

1 — катодного ${}^aE_{1/2}$ волны В триазинов в 60%-ном метаноле;
2 — то же для раствора в диметилформамиде;
3 — анодного ${}^aE_{1/2}$ волны A_0 цианиновых красителей в 60%-ном метаноле;
4 — то же для волны B_0 (нумерацию точек см. табл. 1)

Электронодонорность карбоцианинов, определяемая величиной ${}^aE_{1/2}$, возрастает в ряду: окса-(VI) < тиа-(II) < селена-(VII) < хинопроизводное (VIII), что согласуется с ростом основности карбоцианинов по данным работ [2, 24–26].

Корреляция электроакцепторности и электронодонорности цианиновых красителей с волновым числом

Катодный потенциал ${}^aE_{1/2}$ волны В тиацианинов линейно связан с волновым числом для полярографических характеристик, полученных как в водном метаноле, так и в растворах ДМФ. Тангенсы угла наклона обеих прямых, соответствующих корреляционным соотношениям, близки и соответственно равны 0,64 и 0,61 (см. рис. 4, кривые 1, 2). В эту корреляцию укладываются только некоторые карбоцианины: 3,3-диметилиндо- (XII) < 5-метилтиадиазоло- (X) < окса- (VI) < тиазолинопроизводное (IX) (см. табл. 4). Для исследованных цианиновых красителей, имеющих максимум поглощения в области 600–445 нм, нами отмечены значения ${}^aE_{1/2}$ волны от 1,1 до 1,4 в.

Анодный ${}^aE_{1/2}$ для двух наблюдаемых волн цианиновых красителей в водно-метанольных растворах уменьшается в ряду: тиакарбо-(II) > дикарбо-(III) > трикарбо-(IV) > пентакарбоцианин (V) и в ряду: окса-(VI) > тиа-(II) > селена-(VII) > хинокарбоцианин (VIII), что коррелируется как с батохромным сдвигом полосы поглощения красителей, так и с их основностью. Тангенсы угла наклона прямых, иллюстрирующих зависимости ${}^aE_{1/2}$ от $\tilde{\nu}$ для волн A_0 и B_0 , соответственно равны 0,76 и 0,40 (рис. 4, кривые 3, 4).

ЛИТЕРАТУРА

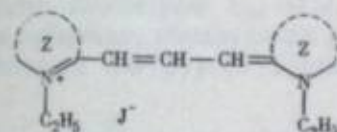
1. F. M. Hamer. The Cyanine Dyes and Related Compounds. New York — London, Intersci. Publ. Inc., 1964.
2. К. Муз, Т. Джеймс. Теория фотографического процесса. Л., «Химия», 1973.
3. S. E. Sheppard, R. H. Lambert, R. D. Walker. J. Phys. Chem., 50, 210 (1946).
4. A. Stanienda. Naturwiss., 47, 353, 512 (1960).
5. A. Stanienda. Z. phys. Chem. (N. F.), 32, 238 (1962).
6. A. Stanienda. Z. wiss. Photogr., 59, 76 (1965).
7. M. Tamura, H. Hada. Photographical Sensitivity, v. 3. Tokyo, Marusen Co., 1963, p. 69.
8. T. Tani, S. I. Kikuchi. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 69, 2053 (1966).
9. M. Tamura, H. Hada. Phot. Sci. Engng., 11, 82 (1967).
10. T. Tani, S. I. Kikuchi. Ibid., p. 129.
11. T. Tani, S. I. Kikuchi, K. I. Honda. Ibid., 12, 81 (1968).
12. T. Tani. J. Elektrochem. Soc. Japan, 37, 17 (1969).
13. T. Tani. Phot. Sci. Engng., 13, 231 (1969).
14. T. Tani. Ibid., 14, 72 (1970).
15. S. I. Kikuchi, T. Tani. Труды ICPS-70 (Москва), секция А, В, 43 (1970).
16. W. Vanazhe. J. Phot. Sci., 21, 180 (1973).
17. O. Gürtler, B. Konieczny, J. von Grossmann, G. Bach. J. prakt. Chem., 315, 323 (1973).
18. O. Gürtler, D. Fürtig, J. von Grossmann. Z. Chem., 13, 18 (1973).
19. O. Gürtler, D. Fürtig, J. von Grossmann. J. Signal AM, 2, 33 (1974).
20. В. М. Горозовский, Н. А. Калиновская, А. В. Казымов. Тезисы докладов 4 Всесоюзного совещания по полярографии. Алма-Ата, Изд-во Казахского гос. ун-та, 1969, стр. 260.
21. В. М. Горозовский, Н. А. Калиновская, А. В. Казымов. Новости электрохимии органических соединений. Алма-Ата, Изд-во Казахского гос. ун-та, 1970, стр. 29.
22. В. М. Горозовский, Н. А. Калиновская, А. В. Казымов. Новые исследования в полярографии. Кишинев, «Штиинца», 1972, стр. 247.
23. V. M. Gorokhovskiy, N. A. Kalinovskaja, A. V. Kazimov. 6 Confer. Sci. Appl. Photogr. Budapest, 1972.
24. А. И. Киприанов, С. Г. Фридман, А. С. Пупко. Сборник научных работ ИОХ АН УССР (Киев), 13, 40 (1947).
25. U. Mazzucato, N. Mongiat. Ric. Sci., Rend. Ser. A, 3, 317 (1963).
26. Э. Б. Лифшиц, Н. С. Спасокукоцкий, Л. М. Ягупольский, Е. С. Коалова, Д. Я. Народицкая, И. И. Лежков. ЖОХ, 38, 2025 (1968).

III. СИНТЕЗ СПЕКТРАЛЬНЫХ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ И ИХ ПОЛУПРОДУКТОВ. СТРОЕНИЕ И ОКРАСКА

П. И. Абраменко, В. Г. Жиряков

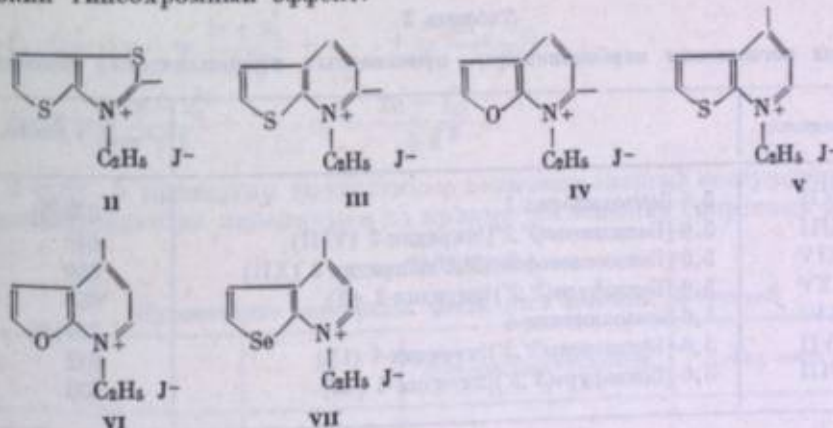
ОБ ОКРАСКЕ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ — ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ЦИКЛАМИ ФУРАНА, ТИОФЕНА ИЛИ СЕЛЕНОФЕНА

Полиметиновые красители различных типов — производные тиенотиазолов [1], тиено- и бензотиенопиридинов [2, 3] — были описаны нами ранее. Было показано, что симметричные карбоцианины (I) с остатками 4,5-[тиено(2',3')]тиазола (II) и 5,6-[тиено(3',2')] пиридина-2 (III) окрашены глубже соответствующих производных бензтиазола и хинолина-2 (табл. 1)



где Z — остатки 4,5-[тиено(2',3')]тиазола (II), 5,6-[тиено(3',2')]- (III, V), 5,6-[фура(3',2')]- (IV, VI) и 5,6-[селенофено(3',2')]пиридинов (VII), бензотиено- (VIII, IX), бензофура- (X, XI) и бензоселенофенопиридинов (XII).

Замена же в хино(4)цианинах виниленовых групп на атомы серы вызывает резкий гипсохромный эффект.

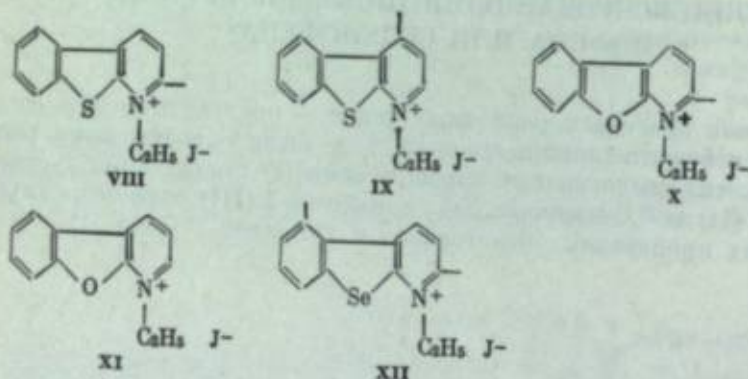


Карбоцианин с остатками фуropyридина-2 (XVII) окрашен глубже тиенопиридо-2,2'-карбоцианина (XVI) (см. табл. 1). Из красителей с остатками тиено-, фура- и селенофенопиридинов-4 наиболее глубоко окрашено производное 5,6-[тиено(3',2')]пиридина-4 [4] (XIX).

Таблица 1

Максимумы поглощения карбоцианинов — производных бициклических оснований

Номер красителя	Z	$\lambda_{\text{макс}}$ в спирте, нм
XIII	Бензтиазол	559
XIV	4,5-[Тиено(2',3')]тиазол (II)	594
XV	Хинолин-2	607 [5]
XVI	5,6-[Тиено(3',2')]пиридин-2 (III)	618
XVII	5,6-[Фуоро(3',2')]пиридин-2 (IV)	620
XVIII	Хинолин-4	711 [5]
XIX	5,6-[Тиено(3',2')]пиридин-4 (V)	640
XX	5,6-[Селенофено(3',2')]пиридин-4 (VII)	624
XXI	5,6-[Фуоро(3',2')]пиридин-4 (VI)	616



Такие же эффекты наблюдаются и в случае красителей с остатками трициклических оснований: бензотиено- (VIII, IX), бензофуоро- (X, XI) и бензоселенофенопиридинов-2 (XII) и -4 (табл. 2) [6, 7].

Причиной указанных эффектов в окраске красителей являются различная степень делокализации π -электронной плотности в конденсированных фуоро-, тиено-, селенофено- и бензогруппах и различия в степени их сопряжения с основным полиметиновым хромофором.

Таблица 2

Максимумы поглощения карбоцианинов — производных трициклических оснований

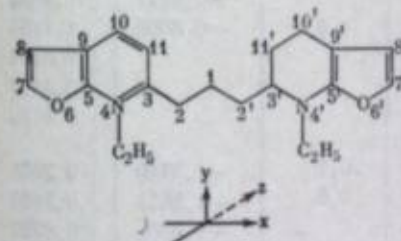
Номер красителя	Z	$\lambda_{\text{макс}}$ в спирте, нм
XXII	5,6-Бензохинолин-2	635 [5]
XXIII	5,6-[Бензотиено(3',2')]пиридин-2 (VIII)	648
XXIV	5,6-[Бензоселенофено(3',2')]пиридин-2 (XII)	650
XXV	5,6-[Бензофуоро(3',2')]пиридин-2 (X)	653
XXVI	5,6-Бензохинолин-4	736 [8]
XXVII	5,6-[Бензотиено(3',2')]пиридин-4 (IX)	642
XXVIII	5,6-[Бензофуоро(3',2')]пиридин-4 (XI)	630

Распределение величин результирующих зарядов в молекулах фурана, тиофена и селенофена [9—14] показывает, что в них значительная доля электронной плотности свободной пары кислорода, серы или селена смещена на остальные атомы цикла.

Нами был проведен квантово-химический расчет параметров молекул тиено-, фуоро-, селенофено- и пирролотиазолов и -пиридинов, их ионов и четвертичных солей по методу МО в приближении Хюккеля. Было выяснено, что в таких системах на гетероатомах тиофенового, селенофенового, пиррольного и фуранового циклов локализован положительный заряд. Наличие этого положительного заряда приводит к тому, что в полиметиновых красителях с остатками таких оснований сопряжение π -электронов тиофенового, фуранового и селенофенового цикла с хромофором происходит через атомы азота в большей степени, чем в случае бензогруппы.

С этой целью представлялось интересным провести квантово-химический расчет положений максимумов поглощения ряда симметричных карбоцианинов с остатками указанных выше оснований.

В данном сообщении изложены результаты расчета по методу МО в приближении Хюккеля энергий переходов, которые можно отнести к максимумам длинноволновых полос поглощения таких красителей (табл. 3—5). При расчете энергий переходов в молекулах исследуемых красителей использована группа симметрии C_{2v} [15]. Ниже приведены координатные оси и атомные орбитали, образующие π -молекулярную орбиталь карбоцианина — производного 5,6-[фуоро(3',2')]пиридина-2 (XVII).



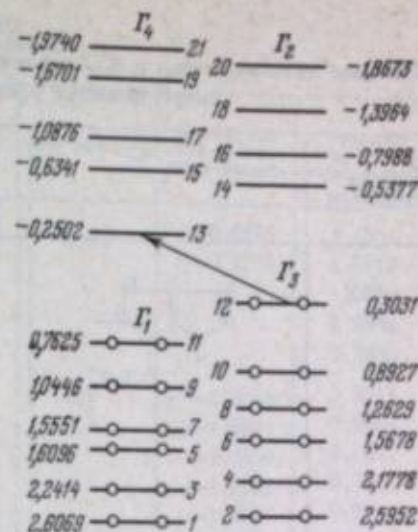
$$\Gamma_4: \Phi = c_1 \chi_1 + c_2 \frac{\chi_2 + \chi_2'}{\sqrt{2}} + \dots + c_{11} \frac{\chi_{11} + \chi_{11}'}{\sqrt{2}}$$

$$\Gamma_2: \Phi = c_2 \frac{\chi_2 - \chi_2'}{\sqrt{2}} + \dots + c_{11} \frac{\chi_{11} - \chi_{11}'}{\sqrt{2}}$$

В табл. 5 приведены вычисленные величины энергий возбуждения ($E_{\text{теор}}$) и соответствующие максимумам на кривых поглощения спиртовых растворов

Таблица 3

Кулоновские интегралы различных атомных орбиталей			
X	h_x	Электроотрицательность	Длина связи C—X [Å]
NR— ↔ —NR	1,5	3,15	1,33
O	2,0	3,60	1,43
S	0,7	2,45	1,82
Se	0,65	2,40	1,98



Электронные энергии π -молекулярных орбиталей красителя XVII

Таблица 4

Обменные интегралы β_{CC} и β_{CX}^* различных атомных орбиталей, вакантные и занятые энергетические уровни молекул карбоцианинов

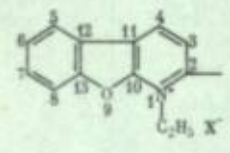
Номер красителя	Z	Связь C-C или C-X	k_{CC} или k_{CX}	Вакантные энергетические уровни	Занятые энергетические уровни		
XIV		S1-C2 S1-C7 C6-S4 C6-S4	0,4	-1,7765	0,2405		
				-1,6565	0,5745		
				-1,6405	0,6565		
				-1,1915	0,6655		
		C2-N2 C6-N2	1,0	-0,8695	0,8235		
				-0,7765	0,9185		
				-0,3365	1,0685		
					1,4895		
						1,6575	1,7705
						2,6075	2,6350
		XVI		N7-C6 N7-C6	0,8	-1,9652	0,2548
						-1,8762	0,6564
				-1,6842	0,6817		
				-1,3920	0,7335		
S1-C6 S1-C2	0,6			-1,1282	0,9667		
				-0,9375	1,2692		
C2-C6 C6-C6 C4-C6 C2-C4	0,9			-0,8248	1,4234		
				-0,6711	1,5622		
				-0,3008	1,7494		
					1,8476		
						2,4407	2,4736
XVII				N7-C6 N7-C6	0,7 0,8	-1,9740	0,3031
		-1,8673	0,7625				
				-1,6701	0,8927		
				-1,3984	1,0446		
		C2-C6 C6-C6 C4-C6 C2-C4	0,9	-1,0876	1,1551		
				-0,7988	1,2629		
				-0,6341	1,5678		
				-0,5377	1,6090		
				-0,2502	2,1758		
					2,2414	2,5952	
					2,6069		
		XIX		N7-C6 N7-C6	0,8 0,7	-2,0711	0,2532
-1,0090	0,6347						
C2-C6 C4-C6	0,9			-1,3680	0,6855		
				-1,1658	0,7595		
C6-C6 C2-C6 C4-C6 C2-C6	0,8			-1,1047	0,7811		
				-0,7334	1,0554		
				-0,6623	1,3584		

* $\beta_{CC} = k_{CC}\beta$; β_{CX} — обменный интеграл между атомной 2p-орбиталью атома углерода и атомной орбиталью гетероатома X; $\beta_{CX} = k_{CX}\beta$.

Таблица 4 (продолжение)

Номер красителя	Z	Связь C-C или C-X	k_{CC} или k_{CX}	Вакантные энергетические уровни	Занятые энергетические уровни		
XX		C4-C6 C2-C6	0,95	-0,6275	1,4554		
				-0,2763	1,7110		
						1,9070	2,2984
						2,3205	
		N7-C6 N7-C6	0,8 0,7	-1,9585	0,2811		
				-1,8671	0,6804		
				-1,6839	0,6957		
				-1,3902	0,7213		
		C2-C6 C4-C6 C6-C6 C6-C6	0,9	-1,0977	0,9201		
				-0,8331	1,1921		
				-0,6753	1,3595		
				-0,5823	1,5442		
		-0,2706	1,6996				
			1,7875	2,3666			
			2,4110				
XXIII		N1-C6 N1-C10	0,8 0,7	-2,0568	0,2430		
				-2,0490	0,5917		
				-1,8944	0,6508		
				-1,7233	0,7220		
		C10-C11 C11-C12	0,8	-1,5267	0,8668		
				-1,2798	1,0416		
				-1,0634	1,0738		
				-0,9562	1,1572		
		C4-C11 C6-C12 C12-C12	0,9	-0,9518	1,3427		
				-0,8372	1,4625		
				-0,6317	1,4672		
				-0,5421	1,6369		
		-0,2900	2,0370				
			2,0523	2,3563			
			2,4006				
XXIV		N1-C2 N1-C10	0,8 0,7	-2,0406	0,2487		
				-2,0302	0,6034		
				-1,8881	0,6439		
				-1,7162	0,7130		
		C10-C11 C11-C12	0,8	-1,5228	0,8773		
				-1,2829	1,0081		
				-1,0708	1,0180		
				-0,9025	1,1303		
		C2-C6 C4-C11 C12-C12	0,9	-0,8925	1,3290		
				-0,8346	1,4619		
				-0,6201	1,4664		
				-0,5280	1,6324		
		-0,2854	2,0101				
			2,0245	2,3509			
			2,3967				

Таблица 4 (окончание)

Номер красителя	Z	Связь C=C или C-X	k _{CC} или k _{CX}	Вакантные энергетические уровни	Занятые энергетические уровни	
XXV		N ₁ -C ₂	0,8	-2,0086	0,2788	
		N ₁ -C ₁₀	0,7	-1,9925	0,7125	
		O ₉ -C ₁₀	0,5	-1,8798	0,8265	
		O ₉ -C ₁₂	0,6	-1,7124	0,8379	
					-1,5198	0,8984
					-1,2752	1,0628
					-1,0613	1,2609
		C ₁₀ -C ₁₁	0,8	-0,8990	1,4624	
		C ₁₁ -C ₁₂		-0,8546	1,4658	
		C ₁₂ -C ₁₃		-0,7813	1,6065	
		C ₈ -C ₁₂		-0,5751	1,8726	
					-0,4809	1,8727
					-0,2581	2,0009
		C ₂ -C ₃	0,9		2,2543	
		C ₄ -C ₁₁			2,5375	
		2,5481				

красителей ($E_{\text{теор}}$). Величины кулоновских и обменных (см. табл. 3 и 4) интегралов приняты с учетом электроотрицательности гетероатомов и длины связи C-X (X — гетероатом) [16].

В случае красителя XVII электронный переход с 12-й молекулярной орбитали на 13-ю орбиталь равен энергии возбуждения, которая может быть отнесена к максимальной длине волны в спектре электронного поглощения. Этот переход соответствует Γ_2 и имеет момент перехода в направлении, параллельном длинной оси молекулы. Переход с 12-й на 13-ю молекулярную орбиталь соответствует переходу с высшего занятого на низший вакантный энергетический уровень. Энергия возбуждения (в единицах β), соответствующая максимальной длине волны электронного поглощения цианиновых красителей, может быть определена как разность между энергиями высшего занятого ($E_{\text{в.з}}$) и низшего вакантного ($E_{\text{н.в}}$) энергетических уровней: $E_{\text{возб}} = E_{\text{н.в}} - E_{\text{в.з}}$.

В результате измерений поляризации ультрафиолетового и видимого поглощения хино-2,2'-цианина, адсорбированного на удлинённых пленках поливинилацетата, показано, что момент перехода электронного поглощения максимальной длины волны параллелен длинной оси молекулы [17]. Так как структура исследуемых цианиновых красителей подобна структуре хино-2,2'-цианина, то эти результаты должны быть применимы и к молекулам таких красителей.

Данные табл. 5 показывают, что между наблюдаемыми энергиями перехода и энергиями, рассчитанными по методу МО в приближении Хюккеля, в основном имеется достаточно хорошая корреляция, если принять во внимание приближенный характер метода расчета. Такие результаты можно объяснить в определенной степени двумя факторами: достаточным сходством строения исследуемых красителей и использованием соответствующих параметров для гетероатомов и связей (см. табл. 3 и 4).

Сравнение приведенных в табл. 4 и 5 данных показывает, что в случае карбоцианина XIV для возбуждения перехода электрона с высшего занятого энергетического уровня на низший вакантный уровень необходима заметно меньшая энергия, чем для осуществления такого же перехода электрона в карбоцианине XIII, что является причиной более глубокой окраски красите-

Таблица 5

Электронные спектры цианиновых красителей

Номер красителя	Z	$E_{\text{теор}}$, ед. β	$E_{\text{теор}}^*$, эВ	$\lambda_{\text{теор макс}}$, нм	$E_{\text{дисп}}^*$, эВ	$\lambda_{\text{дисп макс}}$, нм
XIII	Бензотиазол	0,650 [18]	2,32	535	2,21	559
XIV	4,5-[Тиено(2',3')]тиазол	0,570	2,051	604	2,08	594
XV	Хинолин-2	0,571 [18]	2,04	608	2,04	607
XVI	5,6-[Тиено(3',2')]пиридин-2	0,556	1,990	623	2,006	618
XVII	5,6-[Фуоро(3',2')]пиридин-2	0,553	1,980	626	2,00	620
XIX	5,6-[Тиено(3',2')]пиридин-4	0,530	1,897	652	1,937	640
XX	5,6-[Селенофено(3',2')]пиридин-4	0,551	1,972	628	1,987	624
XXIII	5,6-[Бензотиено(3',2')]пиридин-2	0,533	1,940	639	1,912	648
XXIV	5,6-[Бензоселенофено(3',2')]пиридин-2	0,542	1,936	641	1,907	650
XXV	5,6-[Бензофуоро(3',2')]пиридин-2	0,536	1,918	646	1,900	653

* Принято $|\beta| = 3,58$ эВ.

ля производного тиенотиазола. Для перехода электрона с высшего занятого уровня карбоцианина — производного 5,6-[фуоро(3',2')]пиридина-2 (XVII) — на низший вакантный уровень, как и в случае тиенопиридокарбоцианина (XVI), необходима меньшая энергия, чем для такого же перехода электрона в хино-2,2'-карбоцианине (IV), что соответствует более глубокой окраске красителей с остатками тиено- и фуоропиридинов-2 по сравнению с хино-2,2'-карбоцианином. Данные табл. 4 и 5 показывают также, что краситель XVII должен быть окрашен несколько глубже, чем XVI, что соответствует экспериментальным данным.

Для красителей — производных тиено-, селенофено- и фуоропиридинов-4 — получены большие расчетные величины энергий возбуждения, чем для хино-4,4'-карбоцианина. В соответствии с этим их максимумы поглощения значительно смещены в коротковолновую область спектра по сравнению с максимумом поглощения красителя с остатками хинолина-4. Для величин энергий возбуждения карбоцианинов — производных трициклических оснований (бензотиено-, бензоселенофено- и бензофуоропиридинов) — характерна та же картина, что и для красителей с остатками соответствующих бициклических соединений.

Для более глубокого обсуждения окраски рассмотренных красителей представляют интерес данные по расчетам их электронного строения, которые можно получить с помощью более совершенных методов квантовой химии, чем метод МО в приближении Хюккеля. Результаты таких исследований будут обсуждены в последующих сообщениях.

ЛИТЕРАТУРА

- В. Г. Жиряков, Н. Н. Сесеников, И. И. Левков, К. И. Покровская. Авт. свид. СССР 113291 (1957). Бюлл. изобр., № 5 (1958); В. Г. Жиряков. ЖОХ, 34, 2034 (1964).
- В. Г. Жиряков, П. И. Абраменко. Там же, 35, 150 (1965); ХГС, 1967, 621, 830.
- П. И. Абраменко, В. Г. Жиряков. ЖОХ, 1, 1132 (1965).
- П. И. Абраменко, В. Г. Жиряков. ХГС, 1972, 1544.
- N. I. Finet, F. M. Hamer. Proc. Roy. Soc., 154A, 703 (1936).
- П. И. Абраменко, В. Г. Жиряков. ХГС, 1972, 1611.
- П. И. Абраменко, В. Г. Жиряков. Там же, стр. 1541.
- F. M. Hamer. The Cyanine Dyes and

- Related Compounds. New York — London, Intersci. Publ. Inc., 1964.
9. B. Bak, L. Hansen, J. Rastrup-Andersen. Disc. Faraday Soc., 19, 30 (1955).
 10. B. Bak, D. Christensen, L. Hansen, J. Rastrup-Andersen. J. Chem. Phys., 24, 720 (1956).
 11. B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen. J. Mol. Spectr., 7, 58 (1961).
 12. G. Leroy. J. Chim. phys., 1963, 1270.
 13. T. Anno. J. Chem. Phys., 32, 867 (1960).
 14. C. Decoret, B. Tinland. Austr. J. Chem., 24, 2679 (1971).
 15. Э. Стрейтсуизер. Теория молекулярных орбит. М., «Мир», 1965.
 16. R. Daudal, R. Lefebvre, C. Moser. Quantum Chemistry. New York, Intersci. Publ. Inc., 1959.
 17. К. С. Дзликос, И. В. Семенченко. ЖНПФК, 5, 161 (1960).
 18. T. Tani. Rep. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo, Ind. Chem. Sec., 18, 51 (1968).

А. И. Ильченко, М. М. Кульчицкий, Л. И. Трушанина,
Л. М. Ягуольский

ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ С АТОМАМИ ФТОРА И ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ПОЛИМЕТИНОВОЙ ЦЕПИ

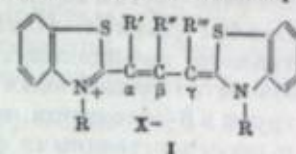
Известно, что введение заместителей в полиметиновую цепь цианиновых красителей часто очень сильно влияет на их спектр поглощения. При этом существенно не только их электронное влияние, но и пространственные эффекты — нарушение копланарности и пространственная изомерия красителей.

Нами изучено влияние на спектры поглощения атомов фтора в различных положениях полиметиновой цепи тиакарбодиазонинов. Так как атом фтора не обладает большим объемом, то можно было предположить, что его влияние на цвет будет в основном определяться электронными эффектами. Было важно установить, какой из электронных эффектов — индукционный или эффект сопряжения — оказывает преимущественное влияние на спектр поглощения. Особый интерес представлял краситель с полностью фторированной полиметиновой цепью.

Нами получены все возможные тиакарбодиазонины I, содержащие один, два или три атома фтора в полиметиновой цепи [1, 2]. В табл. 1 приведены максимумы и молярные коэффициенты поглощения этих красителей в этиловом спирте и для сравнения соответствующие данные для красителей с метоксигруппой в полиметиновой цепи.

Введение атомов фтора в α - и α,γ -положения смещает полосу поглощения в сторону длинных волн, введение их в β -положение вызывает гипсохромный сдвиг максимума поглощения. Следовательно, атом фтора как заместитель в полиметиновой цепи тиакарбодиазонинов ведет себя подобно электронодонорным заместителям, например, метоксигруппе и в соответствии с правилом Дьюара—Нотта [11, 12]. Электроноакценторный индукционный эффект атома фтора ($\sigma_n = 0,51$) по абсолютному значению больше, чем его электронодонорный эффект сопряжения ($\sigma_c = -0,34$), однако влияние последнего на окраску красителя преобладает. Фтор по эффекту сопряжения является менее электронодонорным заместителем, чем метоксигруппа ($\sigma_n = 0,25$; $\sigma_c = -0,43$). Действительно, атом фтора в β -положении оказывает меньший гипсохромный эффект (36 нм), чем метоксигруппа (главный максимум поглощения). Но в α - и α,γ -положениях атомы фтора оказывают более сильное bathochromное влияние, чем метоксигруппы. Это, по-видимому, объясняется тем, что атом фтора меньше по объему и не вызывает существенных пространственных затруднений, нарушающих копланарность красителей, как это наблюдается в случае метоксигруппы [8].

Таблица 1
Максимумы поглощения тиакарбодиазонинов



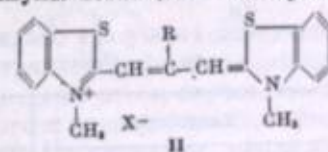
R	R'	R''	R'''	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
CH ₃	H	H	H	558 [3]	—	14,0
C ₂ H ₅	H	H	H	559 [3]	—	14,3
CH ₃	F	H	H	567 [1]	+9	10,2
C ₂ H ₅	F	H	H	575 [4]	+16	12,7
CH ₃	H	F	H	522 [5]	-36	14,5
CH ₃	F	H	F	592 [6]	+34	8,6
C ₂ H ₅	F	H	F	605 [7]	—	—
CH ₃	F	F	H	545 [1]	-13	18,7
C ₂ H ₅	F	F	H	547 [4]	-12	—
CH ₃	F	F	F	578 [1]	+20	13,7
CH ₃	OCH ₃	H	H	563 [8]	+5	11,0
CH ₃	H	OCH ₃	H	497, 535	-61, -23	—
C ₂ H ₅	H	OCH ₃	H	495, 535 [9, 10]	-64, -24	—
CH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	586 [8]	+28	8,1

Тиакарбодиазонины с полностью фторированной полиметиновой цепью поглощают в более длинноволновой области, чем незамещенный краситель, и имеет почти такую же интенсивность поглощения. Следовательно, замена всех атомов водорода в полиметиновой цепи атомами фтора существенно не нарушает копланарности, и эффект сопряжения вдоль полифторметметиновой цепи передается достаточно легко. Это показывает принципиальную возможность существования полифторметметиновых красителей.

Нами получены также тиакарбодиазониновые красители II, содержащие в β -положении полиметиновой цепи фторалкильные заместители [5]. Спектральные характеристики некоторых из них приведены в табл. 2.

Постепенное замещение атомов водорода фтором в метильной группе вызывает все больший сдвиг максимумов поглощения в сторону длинных волн.

Таблица 2
Максимумы поглощения тиакарбодиазонинов



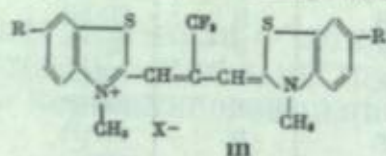
R	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	R	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
H	558 [3]	—	14,0	C ₂ F ₅	590 [5]	+32	1,6
CH ₃	540 [13]	-18	11,0	C ₆ F ₇	593 [5]	+35	1,7
CH ₂ F	548 [4]	-10	—	COOC ₂ H ₅ *	572 [14]	+14	—
CHF ₂	568 [5]	+10	4,7	NO ₂ *	575 [14]	+17	—
CF ₃	581 [5]	+23	3,4	CN*	620 [14]	+62	—

* 3,3'-Диэтилпроизводное.

Если метильная и фторметильная группы вызывают гипсохромный сдвиг максимума поглощения красителей, то группы CHF_2 и CF_3 и, особенно, C_2F_5 , C_3F_7 , углубляют окраску аналогично другим электроноакцепторным заместителям [14] в соответствии с правилом Дьюара—Нотта. Уменьшение молярных коэффициентов поглощения связано, по-видимому, с нарушением копланарности вследствие большого объема фторалкильных заместителей. Батохромное влияние фторалкильных групп в β -положении, вероятно, обусловлено как электронным влиянием, так и пространственными факторами. Интересно отметить, что смещение полосы поглощения в длинноволновую область, вызванное трифторметильной группой в β -положении, увеличивается при введении электронодонорных заместителей в положения 6,6' бензтиазольных остатков (табл. 3, соединения III).

Таблица 3

Максимумы поглощения тиакробоцианинов



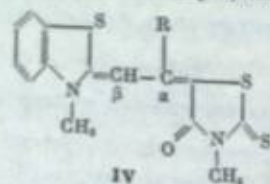
R	$\lambda_{\text{макс}}$, н.м.	$\Delta\lambda$ ($\text{CF}_3 \rightarrow \text{H}$), н.м.	R	$\lambda_{\text{макс}}$, н.м.	$\Delta\lambda$ ($\text{CF}_3 \rightarrow \text{H}$), н.м.
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	666	+53	H	581	+23
OCH_3	606	+34	NO_2	595	+10

В табл. 4 приведены спектральные характеристики в различных растворителях мероцианиновых красителей бензтиазольного ряда IV, содержащих в α -положении фторалкильную группу.

Замена атомов водорода в метильной группе, находящейся в α -положении, атомами фтора постепенно смещает полосы поглощения в длинноволновую область. Мероцианины — производные бензтиазола — с фторалкильными группами проявляют положительную сольватохромию аналогично незамещенному красителю.

Таблица 4

Максимумы поглощения мероцианинов (в н.м.)



R	Бензол		Хлороформ		Спирт		
	$\lambda_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda$ (R→H)	$\lambda_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda$ (R→H)	$\lambda_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda$ (R→H)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
H	512 [15]	—	520* [15]	—	521 [16]	—	9,13
CH_3	—	—	—	—	532 [17]	+11	—
CH_2	525	+13	536	+14	538	+17	4,45
CHF_2	539	+27	548	+26	549	+28	4,20
CF_3	550	+38	554	+32	555	+34	4,40

* У атомов азота — этильные радикалы.

Цианиновые красители, содержащие одновременно атом фтора и трифторметильную группу в α - и β -положениях, обнаруживают интересную закономерность: смещение полосы поглощения дизамещенного красителя $\Delta\lambda$ (R, R') в сторону длинных волн значительно больше суммы смещений $\Delta\lambda$ (R) и $\Delta\lambda$ (R'), вызванных этими заместителями в соответствующих монозамещенных красителях. Эта закономерность оказалась общей, а величину

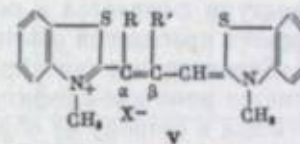
$$\Delta\lambda_{\text{ва}} = \Delta\lambda (\text{R, R}') - \Delta\lambda (\text{R}) - \Delta\lambda (\text{R}')$$

мы назвали спектральным эффектом взаимодействия заместителей.

Этот эффект наблюдался нами на ряде красителей, содержащих в полиметиновой цепи два заместителя противоположной электронной природы — электронодонорный (например, F и OCH_3) и электроноакцепторный (CF_3 и CN) [18, 19]. В табл. 5 приведены максимумы и молярные коэффициенты поглощения α, β -дизамещенных и соответствующих монозамещенных красителей V в этиловом спирте и нитрометане, а также величины $\Delta\lambda_{\text{ва}}$.

Таблица 5

Максимумы поглощения тиакробоцианинов (в н.м.)



R	R'	Спирт				Нитрометан			
		$\lambda_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda_{\text{ва}}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda_{\text{ва}}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
H	H	558 [3]	—	—	14,0	556	—	—	15,5
F	H	567	+9	—	10,2	567	+11	—	14,8
H	CF_3	581	+23	—	3,4	587	+31	—	—
F	CF_3	627	+69	+37	—	622	+66	+24	1,5
OCH_3	H	563 [8]	+5	—	11,0	—	—	—	—
OCH_3	CF_3	628	+70	+42	—	624	+68	—	0,6
H	CN	613 [19]	+55	—	—	610	+54	—	7,4
F	CN	—	—	—	—	630	+74	+9	10,2
CN	H	520 [20]	-38	—	—	523	-33	—	8,8
H	F	522	-36	—	14,5	523	-33	—	10,5
CN	F	—	—	—	—	495	-61	+5	5,6
H	CH_3	540 [13]	-18	—	—	—	—	—	—
F	CH_3	572	+14	+23	—	572	+16	—	7,8

Из данных табл. 5 видно, что у всех дизамещенных красителей наблюдается существенный спектральный эффект взаимодействия заместителей $\Delta\lambda_{\text{ва}}$. Этот эффект наблюдается даже в том случае, когда меняется взаимное положение электронодонорного и электроноакцепторного заместителя (красители с заместителями F и CN). По-видимому, сопряженные между собой заместители противоположной электронной природы образуют отдельный хромофор, который взаимодействует с основным хромофором красителя и приводит к смещению полосы поглощения в длинноволновую область. Эффект взаимодействия заместителей для красителей с трифторметильной группой больше, чем для красителей с цианогруппой. Кроме того, для красителя с атомом фтора в α -положении и метильной группой в β -положении также наблюдается $\Delta\lambda_{\text{ва}} = 23$ н.м., хотя электронное взаимодействие между заместителями в этом случае должно отсутствовать. На основании этого можно предположить, что спектральный эффект взаимодействия заместителей обусловлен не только их

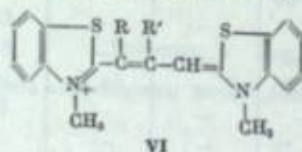
электронным взаимодействием, но и пространственными факторами и что при его изучении нужно учитывать пространственную изомерию красителей.

Известно, что при низкой температуре около -190°C полоса поглощения β -алкилазамещенных тиакрбодиазонинов расщепляется на две полосы, из которых более длинноволновая, по-видимому, соответствует красителю в all-*транс*-конфигурации, а более коротковолновая — в моно-*цис*-конфигурации [13]. Мы провели ¹ измерения спектров поглощения некоторых красителей с атомом фтора и фторалкильными группами в полиметиновой цепи при температуре -190°C в смеси спиртов (90% этанола, 5% метанола и 5% изопропанола) [21]. При этом было показано, что краситель с группой CF_3 в β -положении имеет одну полосу поглощения, которая, по-видимому, соответствует его all-*транс*-конфигурации, так как его моно-*цис*-конфигурация, вероятно, пространственно более затруднена. Тиакрбодиазонины с атомом фтора в α -положении при -190°C имеет два максимума поглощения — более интенсивный при 563 нм и менее интенсивный при 583 нм, по-видимому, соответствующие моно-*цис*- и all-*транс*-конфигурациям. Тиакрбодиазонины с атомом фтора в α -положении и метильной группой в β -положении полиметиновой цепи, вероятно, имеет all-*транс*-конфигурацию. Однако краситель с атомом фтора в α - и группой CF_3 в β -положении имеет очень широкую полосу поглощения, которая при снижении температуры смещается в коротковолновую область, в то время как полосы поглощения красителей обычно при этом смещаются в длинноволновую сторону [13]. Вероятно, это связано с тем, что для этого красителя более устойчивой является моно-*цис*-конфигурация, и при снижении температуры равновесие сдвигается в сторону ее образования. Максимум поглощения при 619 нм, наблюдаемый при -190°C , по-видимому, соответствует моно-*цис*-конфигурации красителя VI ($\text{R} = \text{F}$; $\text{R}' = \text{CF}_3$) [21].

Для определения спектрального эффекта взаимодействия $\Delta\lambda_{\text{ва}}$ необходимо сравнивать спектры поглощения красителей в одинаковой пространственной конфигурации. В табл. 6 приведены максимумы поглощения тиакрбодиазонинов VI в их предполагаемых all-*транс*-конфигурациях при -190°C . Из табл. 6 видно, что для красителя VI ($\text{R} = \text{F}$; $\text{R}' = \text{CH}_3$) спектральный эффект практически отсутствует, т. е. заместители одинаковой электронной природы (два электронодонорных заместителя) этого эффекта не дают.

Таблица 6

Максимумы поглощения тиакрбодиазонинов при -190°C (в нм)



R	R'	$\lambda_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda_{\text{ва}}$	R	R'	$\lambda_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda_{\text{ва}}$
H	H	563	—	—	F	H	583	+20	—
H	CF_3	596	+33	—	F	CH_3	578	+15	+3
H	CH_3	555	-8	—	F	CF_3	619	+56	+3

Для красителя VI ($\text{R} = \text{F}$; $\text{R}' = \text{CF}_3$) возможна только приближительная оценка величины $\Delta\lambda_{\text{ва}}$ в моно-*цис*-конфигурации: 23 нм [21]. Спектральный эффект взаимодействия заместителей проявляется только в красителях с заместителями противоположной электронной природы и, вероятно, связан с их электронным взаимодействием. Этот эффект наблюдается также в тиакр-

¹ Совместно с М. А. Альперовичем и В. И. Авдеевой (ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ).

боцианине VII ($\Delta\lambda_{\text{ва}} = 20$ нм) и мероцианиновом красителе VIII ($\text{R} = \text{F}$; $\text{R}' = \text{CF}_3$), как видно из табл. 7.

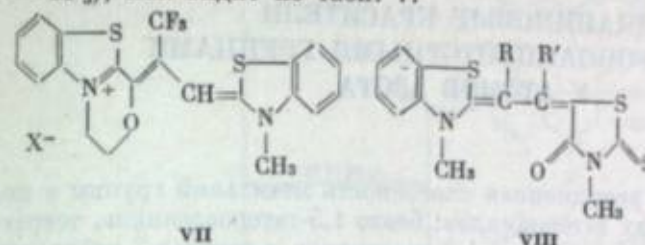


Таблица 7

Максимумы поглощения мероцианинов VIII (в нм)

R	R'	$\lambda_{\text{макс}}$	$\Delta\lambda$	$\Delta\lambda_{\text{ва}}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
H	H	521	—	—	9,1
F	H	542	+21	—	6,5
H	CF_3	555	+34	—	4,4
F	CF_3	597	+76	+21	2,0

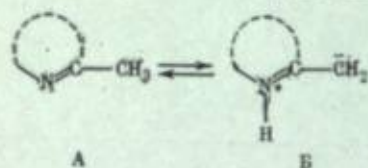
Таким образом, у цианиновых красителей с двумя заместителями противоположной электронной природы в полиметиновой цепи наблюдается спектральный эффект взаимодействия заместителей, выражающийся в том, что вызванное этими заместителями смещение полосы поглощения превышает сумму смещений, обусловленных отдельными заместителями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Ягупольский, М. М. Кульчицкий, А. Я. Ильченко. ДАН СССР, 209, 140 (1973).
2. Л. М. Ягупольский, М. М. Кульчицкий, А. Я. Ильченко. ЖОрХ, 8, 2447 (1972).
3. F. Hamer. The Cyanine Dyes and Related Compounds. New York — London, Intersci. Publ. Inc., 1964.
4. Л. М. Ягупольский, В. Е. Груз. ЖОХ, 37, 2470 (1967).
5. А. Я. Ильченко, Л. И. Трушанина, Л. М. Ягупольский. ЖОрХ, 8, 1729 (1972).
6. Л. М. Ягупольский, В. Е. Груз, Л. И. Катериненко. ЖОХ, 38, 1732 (1968).
7. Л. М. Ягупольский, В. Е. Груз. Там же, 31, 3955 (1961).
8. А. И. Киприанов, М. Г. Сулейманова. Укр. хим. ж., 31, 1251 (1965).
9. В. И. Пермогоров, Л. А. Сердюкова, Э. Б. Лифшиц, И. И. Левкоев. Опт. и спектр., 31, 890 (1971).
10. Н. Н. Свешников, И. И. Левкоев, Б. С. Портная, Э. Б. Лифшиц. ДАН СССР, 84, 735 (1952).
11. M. J. S. Dewar. J. Chem. Soc., 1950, 2329.
12. E. B. Knott. Ibid., 1951, 1024.
13. W. West, S. Pearce, F. Grumt. J. Phys. Chem., 71, 1316 (1967).
14. А. И. Киприанов, Ю. С. Розум. Сборник научных работ ИОХ АН УССР (Киев), 13, 29 (1947).
15. М. В. Дейчмейстер, И. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц. ЖОХ, 23, 1529 (1953).
16. А. И. Киприанов, Ф. А. Михайленко. Там же, 31, 781 (1961).
17. М. В. Дейчмейстер, Э. П. Сытник, И. И. Левкоев, Э. Б. Лифшиц. Там же, 24, 898 (1954).
18. Л. М. Ягупольский, М. М. Кульчицкий, А. Я. Ильченко. ЖОрХ, 8, 2182 (1972).
19. Л. М. Ягупольский, М. М. Кульчицкий, А. Я. Ильченко. Там же, 10, 1321 (1974).
20. O. Riester. Mittell. Forschungslab. Agfa, Leverkusen — München, 1, 44 (1955); Zbl., 1963, 11097.
21. Л. М. Ягупольский, М. М. Кульчицкий, А. Я. Ильченко, М. А. Альперович, В. И. Авдеева. ЖОрХ, 11, 880 (1975).

ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ У АТОМОВ АЗОТА

Ранее была изучена реакционная способность метильной группы в положении 2 неароматических гетероциклов: бензо-1,5-гетероазепинов, тетрагидро-1,4-тиазепинов, бензо-1,4- и бензо-1,3-тиазепинов, а также в 2-метилпирролинах [1]. Показано, что эти метильные группы активны как в свободных основаниях, так и в простых и четвертичных солях и легко вступают в конденсации с карбонильными соединениями, первоначальным актом которых является электрофильная атака углерода метильной группы в положении 2. При этом было замечено, что гетероциклы с меньшей основностью легче вступают в эти конденсации. Механизм их не установлен, однако можно полагать, что в реакцию вступают свободные основания, реагирующие в биполярной форме Б.



В последнее время нами изучена реакционная способность метильной группы в простых солях 2,3,3-триметил- и 2,3,3-триметил-5-нитроиндолинов. Показано, что эти основания и их простые соли также легко образуют с карбонильными соединениями различные продукты конденсации. На схеме (см. стр. 143) приведены основные соединения, полученные нами из простых солей 2,3,3-триметилиндолинов.

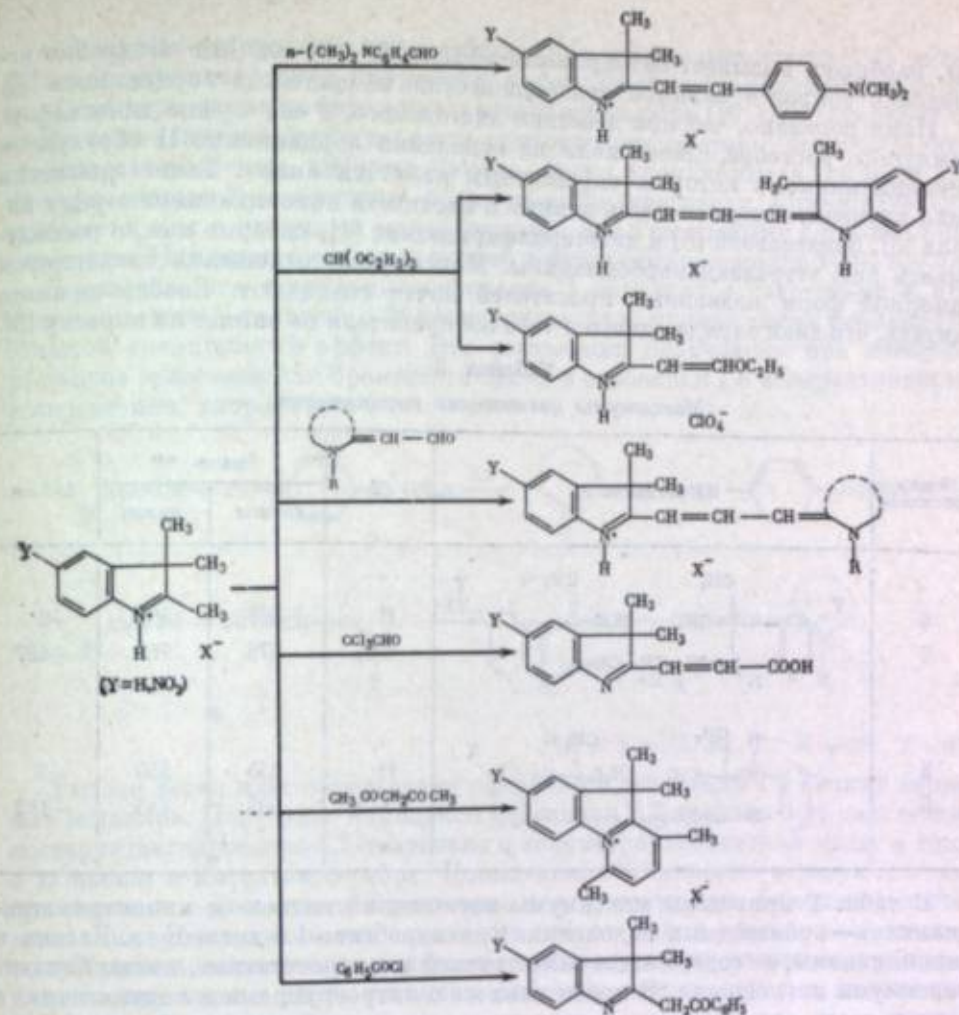
Таким образом увеличилось число неароматических гетероциклов, в простых солях которых метильная группа в положении 2 активна.

Свободные основания и простые соли всех указанных гетероциклов легко образуют с соответствующими промежуточными продуктами, содержащими электрофильные группировки, норстрильные красители, симметричные и несимметричные нортриметилцианины, -меро- и -родацианины.

В табл. 1 приведены максимумы поглощения нориндокарбоцианинов в спирте и хлороформе. У норцианинов 1, 2 и 4 (см. табл. 1) в спиртовом растворе $\lambda_{\text{макс}}$ смещена на 16—20 мкм в коротковолновую область по сравнению с раствором хлороформа, так же как у других норцианинов [1—3]. Причина,

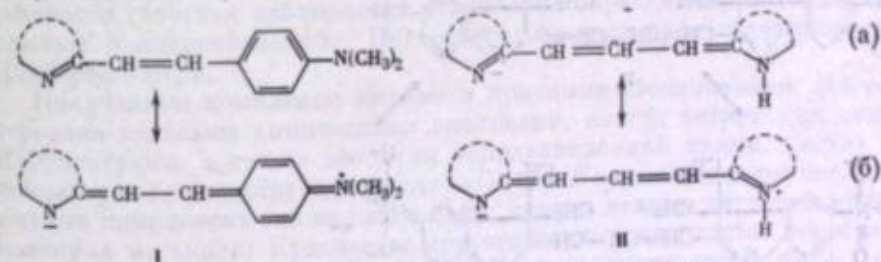
Таблица 1
Максимумы поглощения нориндокарбоцианинов (в мкм)

Номер красителя	Y	R	R'	$\lambda_{\text{макс}}$ в спирте	$\lambda_{\text{макс}}$ в хлороформе	$\Delta\lambda$
1	H	H	H	552	568	16
2	NO ₂	H	H	562	578	16
3	H	H	CH ₃	554	562	8
4	NO ₂	H	CH ₃	552	572	20
5	H	CH ₃	CH ₃	546 [2]	555 [2]	9



по-видимому, та же — образование сольватов с молекулами спирта за счет водородной связи. Введение одной метильной группы вместо водорода к атому азота гетероцикла вызывает гипсохромный сдвиг максимума поглощения красителей в растворе хлороформа на 6 мкм, а двух метильных групп — на 13 мкм (ср. красители 2, 4 и 5). Нитрогруппа в положении 5 углубляет окраску на 10 мкм (ср. красители 1 и 2, 3 и 4).

Эти норцианины, как и ранее полученные производные гетероциклов, обесцвечиваются щелочами с образованием оснований I и II.



Полученные норцианины и их основания служат удобными объектами при исследовании еще относительно малоизученного вопроса о влиянии заместителей у кольцевых атомов азота на цветность полиметинных красителей.

Ранее нами было показано [1], что при замене в нортриметилцианинах водородных атомов метильными группами наблюдается гипсохромный сдвиг максимума поглощения на 35—65 мкм. Аналогичная замена на ацильные груп-

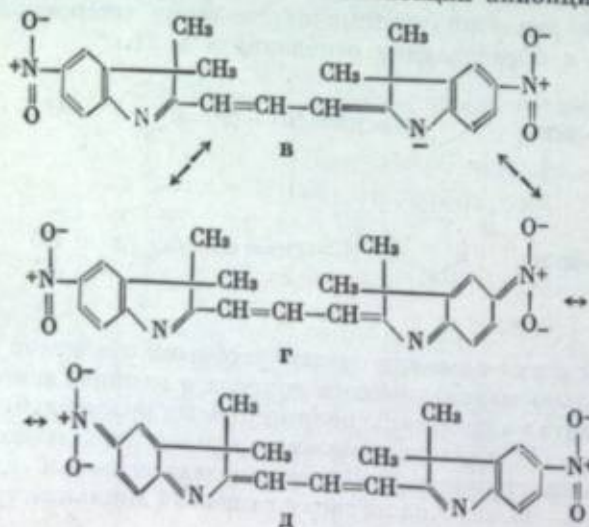
пы, наоборот, вызывает батохромный эффект (68—84 нм) [4]. Подробно исследован вопрос о влиянии водородной связи на цветность норцианинов [3].

Нами показано, что при действии ацетонового, а еще лучше диметилформамидного раствора едкого кали на основания норцианинов II образуются анионцианины, в которых окрашенным является анион. Такие красители мало изучены. Имеются лишь данные о цветности анионцианинов в ряду индола [5], бензтиазола [6] и дигетерилфармазанов [7], которые можно рассматривать как тетраазадикарбонцианины. Максимумы поглощения катионной и анионной форм названных красителей почти совпадают. Вообще принято считать, что знак заряда одного и того же красителя не влияет на окраску [8].

Таблица 2
Максимумы поглощения норцианинов

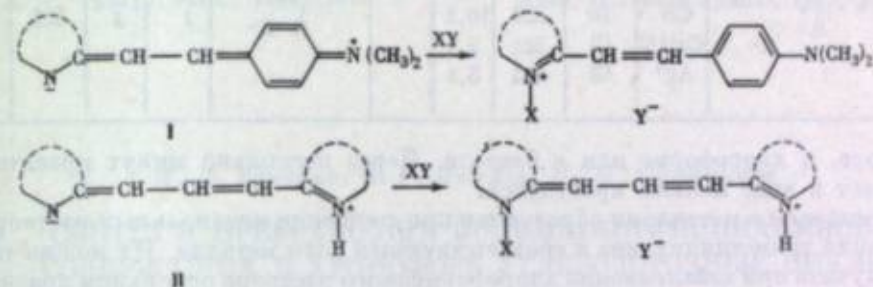
Номер красителя	Краситель	Y	$\lambda_{\text{макс}}$, нм		$\Delta\lambda$, нм
			катион	анион	
6		H	568	562	-6
7		NO ₂	578	755	+187
8		H	555	550	-5
9		NO ₂	592	745	+153

В табл. 2 приведены максимумы поглощений катион- и анионтриметилцианинов—производных индолина и дигидробензо-1,5-диазепина. Катион- и анионцианины, не содержащие заместителей в гетероостатках, имеют близкие максимумы поглощения. В красителях же с нитрогруппами в *п*-положениях к атомам азота при переходе от катиона к аниону наблюдается большой батохромный сдвиг максимумов поглощения (на 153—187 нм). Это объясняется тем, что в анионной форме нитрогруппы проявляют свойства сильнейших аукохромов, на кислородных атомах которых сосредотачивается отрицательный заряд, что видно из приведенных ниже резонансных форм анионцианина 7. В формах Г и Д происходит удлинение хромофора, что, естественно, ведет к углублению окраски и к стабилизации анионцианинов в растворе.



Основания стирильных производных (I) и триметилцианинов (II) имеют повышенную электронную плотность у атомов азота гетероциклических остатков благодаря наличию биполярных резонансных форм (Iб, IIб). Они проявляют сильные основные свойства: легко присоединяют протоны, некоторые электрофильные реагенты, кислоты Льюиса, легко алкилируются, образуя при этом различные N-замещенные полиметиновые красители. Солеобразование идет легко как с сильными минеральными, так и со слабыми органическими кислотами. При этом происходит резкое углубление окраски (на 120—150 нм).

Оказалось, что стирильные основания I образуют с галогенами и бромистым цианом N-галоген- и N-цианпроизводные, причем также наблюдается большой галохромный эффект. Эти соединения получают при смешении растворов галогенов или бромистого циана и оснований I в четыреххлористом углероде или хлороформе.



(X = Y = Cl, Br, J; X = CN, Y = Br).

Так же легко идет образование комплексов оснований I с солями некоторых металлов. Получены комплексы оснований 2,2-диметил-4-(*n*-диметиламино)стирилдигидробензо-1,5-тиазепина с солями двухвалентной меди, а также с хлоридом и нитратом серебра. Комплексные соединения образуются сразу при смешении метанольных растворов соответствующих безводных солей и оснований. Получаются они также при взбалтывании раствора основания в хлороформе с безводными хлоридами соответствующих металлов, причем последние переходят в раствор с появлением интенсивной окраски, характерной для данного комплекса.

В табл. 3 приведены максимумы поглощения некоторых N-замещенных стирильных красителей. Как видно из таблицы, при комплексообразовании оснований стиролов независимо от природы электроноакцепторного реагента происходит примерно такой же батохромный эффект, как и при протонировании (солеобразовании), а в некоторых случаях даже больший: 120—150 нм (ср. красители 10, 11, 14, 18, 19). Исключение составляет комплекс с хлоридом серебра, батохромный эффект всего 44 нм (ср. красители 10 и 17).

В ряду N-галогенстирильных красителей углубление окраски. Наиболее глубоко окрашены N-подпроизводные. Поглощение их растворов подчиняется закону Ламберта—Бера.

Полученные комплексы являются прочными соединениями. Их состав и строение доказаны химическими анализами, иногда встречаемыми синтезами, ИК-спектрами, а также методами координационной химии. Состав медных комплексов соответствует формуле $\text{CuCl}_2 \cdot \text{L}_2$. Координационное число серебра в таких комплексах также равно двум, причем вторым лигандом может быть молекула метанола. Краситель, приготовленный из нитрата серебра и стирильного основания I, в метанольном растворе имеет состав $\text{AgCl} \cdot \text{L} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (максимум поглощения при 444 нм, $\epsilon = 5,1 \cdot 10^4$), а полученный в хлороформе — $\text{AgCl} \cdot \text{L}_2$ (максимум поглощения при 408 нм, $\epsilon = 11,8 \cdot 10^4$).

Нами изучены также условия комплексообразования основания триметилцианина II с галогенами, бромистым цианом, солями меди и серебра. N-Галоген- и N-циан-триметилцианины получают при смешении в темноте эквимольных количеств компонентов, растворенных в четыреххлористом

Таблица 3

Максимум поглощения N-галоген- и N-металлтриалкильных красителей



Номер красителя	Z	R	X	λ макс. в хлороформе, нм		Номер красителя	Z	R	X	λ макс. в хлороформе, нм						
				ε · 10 ⁻⁴	ε · 10 ⁻⁴					ε · 10 ⁻⁴	ε · 10 ⁻⁴					
10		H-	-	Cl	400	18		-	-	400	-					
11					520							19				
12					518								2,1			
13					524									1,86		
14					532										8,4	
15					526											10,1
16					524											
17	444	5,1														

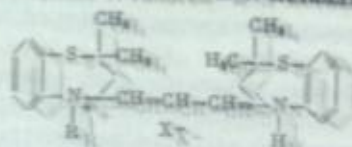
углерода, в хлороформе или в бензоле. Через несколько минут краситель выпадает в виде мелких кристаллов.

Комплексы с металлами образуются при смешении метанольных растворов основания триметилцианина и соответствующей соли металла. Их можно также получить при выбалтывании хлороформенного раствора основания красителя с безводными солями металлов.

В ряду N-галоген- и N-металлтриалкильных красителей наблюдается некоторая аномалия в окраске растворов (табл. 4). В этом случае с увеличением электроотрицательности галогенов окраска должна углубляться. В действительности эта закономерность справедлива только для N-хлор- и N-бромцианинов. Максимумы

Таблица 4

Максимум поглощения N-галоген- и N-металлтриалкильных красителей



Номер красителя	R	X	λ макс. в хлороформе, нм		Номер красителя	R	X	λ макс. в хлороформе, нм	
			ε · 10 ⁻⁴	ε · 10 ⁻⁴				ε · 10 ⁻⁴	ε · 10 ⁻⁴
23	H	Cl	Cl	419	27	J	J	554	4,4
24				550					
25				550					
26	Br	Br	Br	545	29	Cu ²⁺ /2	Cl	539	4,6
27				545					

поглощения N-хлор- и N-бромцианинов (красители 25 и 27) почти совпадают (гликохромный стигматин). Это, по-видимому, объясняется пространственной близостью атомов галогена и азота, на что указывает его положительный молекулярный коэффициент. Максимум поглощения N-цианинрозовых смесей в этаноле лежит в области от 800 до 850 нм по сравнению с карбиномом. Комплекс триалкилцианина с солью металла окраска выпадает, выделенный на 17-20 нм. По-видимому, это закономерно, если рассматривать их как дисперсионные красители. Исследованиями нами N-галоген- и N-металлтриалкильных красителей достаточно прочными веществами. Они имеют высокие температуры плавления

ния, растворы их в нейтральных апротонных растворителях не обесцвечиваются и подчиняются закону Ламберта—Бера. В воде и в спирте они гидролизуются. Серебряные комплексы мало светостойки, на свету они разлагаются с выделением серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. К. Мушкало. Вісник Київськ. держ. унів., серія хімії, № 8, 35 (1967).
2. Э. Б. Лифшиц. ДАН СССР, 179, 596 (1968).
3. Л. К. Мушкало, Э. И. Шокол. ЖОХ, 31, 3069 (1961).
4. Л. К. Мушкало, И. П. Бачковский, В. А. Чуйчук. ХГС, 1971, 107.
5. W. König. Angew. Chem., 38, 1 (1925).
6. В. М. Зубаровский. ХГС, 1972, 1579.
7. Н. П. Беднягина. Автореф. докт. дисс. Свердловск, Уральский политех. ин-т, 1968.
8. А. И. Киприанов. Введение в электронную теорию органических соединений. Киев, «Наукова думка», 1965, стр. 154.

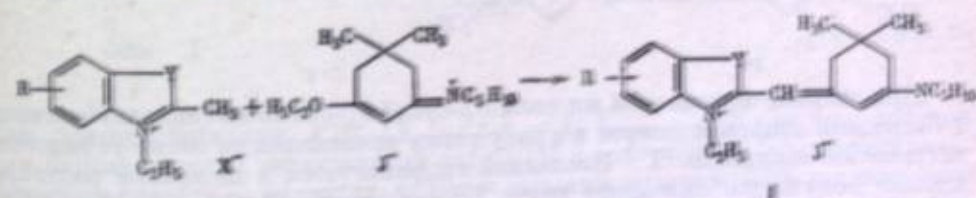
Н. Б. Ущенко, О. Г. Лемаш, Н. Н. Свешников

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТИНГЕМИЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ХРОМОФОРЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ЦИКЛЫ

Известно, что введение углеводородных циклов в хромофор некоторых полиметиновых красителей благоприятно влияет на их фотографические свойства [1]. Между тем существующие методы синтеза указанных красителей имеют ряд существенных недостатков.

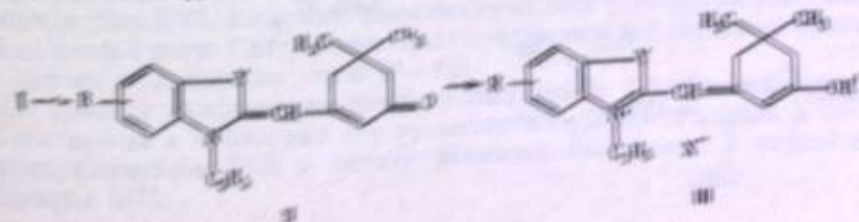
Поликарбоцианины и полиметинмероцианины с углеводородными циклами в хромофоре могут быть получены из полиметингемицианинов или других соединений, содержащих электрофильную группу в ω-положении полиметиновой цепи.

Нами в течение последних лет проводился синтез подобных веществ и исследование их реакций. Первоначально был предложен способ получения тетраметингемицианиновых красителей, содержащих в полиметиновом хромофоре шестичленные углеводородные циклы, (I), [2] по схеме:



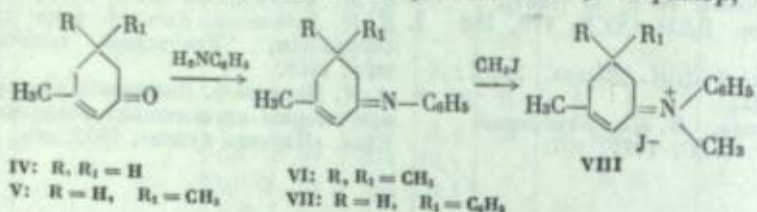
(R = H, CH₃O, C₂H₅, 4,5- и 6,7-C₄H₄, 6,7-(CH₃)₂; Y = S, Se).

Тетраметингемицианины I при нагревании с разбавленной спиртовой щелочью легко превращаются в соединения II [3], при алкилировании которых с количественным выходом были получены соли δ-алкоксицианинов (III) [3].



Последние легко реагируют с четвертичными солями гетероциклических оснований, содержащих активные метильные группы, а также с кетометилевыми соединениями (в алифатических спиртах, в присутствии триэтиламина) с образованием симметричных или несимметричных дикарбоцианинов и соответственно тетраметингемицианинов [4].

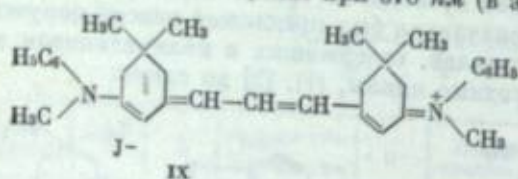
В дальнейшем нами было обнаружено, что при нагревании 3-метилциклоалкенов-1 с анилином или другими первичными ароматическими аминами легко образуются соответствующие анилы, при действии на которые алкилирующих агентов получают четвертичные соли, например, VIII [5].



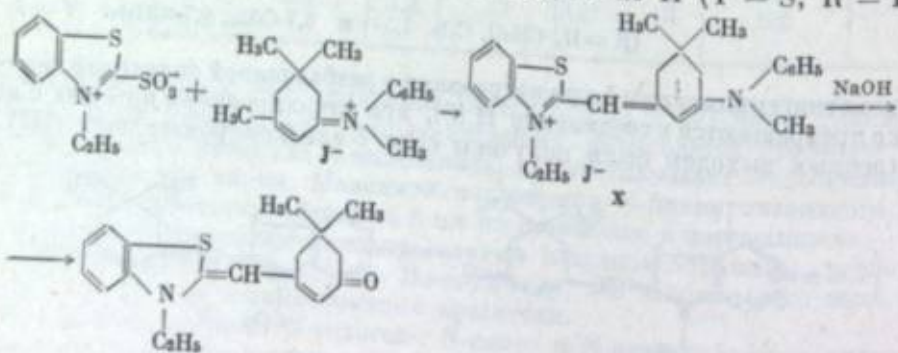
Были выделены анилы 3-метил-, 3,5-диметил- и 3,5,5-триметилциклогексен-2-она-1 (изофорона), а также 3-метил-5-фенилциклогексен-2-она-1. Они представляют собой светло-желтые маслообразные жидкости, обладающие основными свойствами. Почти не изменяются при длительном хранении. Их растворы в концентрированной соляной кислоте при разбавлении водой гидролизуются лишь частично. При взаимодействии циклогексен-2-она-1 и 3-метилциклопентен-2-она-1 с анилином также образуются соответствующие анилы, но выделить их в чистом состоянии пока не удалось.

Алкилирование анилов водистым метилом и другими алкилирующими агентами протекает часто с разогреванием, и четвертичные соли получают с хорошими выходами.

Оказалось, что в четвертичных солях анилов (VIII) метильная группа в положении 3 очень активна, ввиду чего эти соединения способны к конденсации с веществами, содержащими электрофильные группы. Так, при нагревании подметилата анила изофорона (VIII, R, R₁ = CH₃) с ортомуравьиноэтиловым эфиром с хорошим выходом был получен понаметиновый краситель IX у максимумом поглощения при 670 мμ (в этиловом спирте) [6].

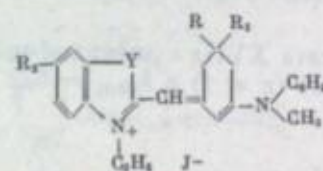


При взаимодействии этой же соли с 2-сульфо-3-этилбензтиазолийбетанином в безводном этиловом спирте в присутствии триэтиламина легко образуется тетраметингемицианин X. Последний гидролизуется в щелочном растворе, причем получается описанное ранее [3] соединение II (Y = S; R = H).



При использовании подметилатов других анилов и N-алкил-2-сульфо бензтиазолий- и хинолинийбетанинов аналогично были синтезированы гемицианины, приведенные в табл. 1.

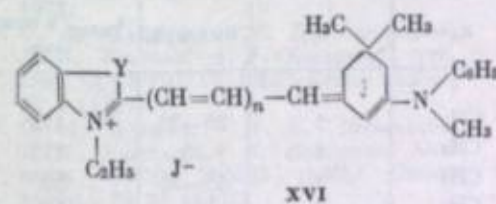
Таблица 1
Выходы и максимумы поглощения тетраметингемицианинов



Номер красителя	Y	R ₂	R	R ₁	Выход, %*	λ _{макс} в спирте, мμ
X	S	H	CH ₃	CH ₃	52	494
XI	S	H	H	CH ₃	40	491
XII	S	H	H	C ₆ H ₅	39	493
XIII	CH=CH	H	CH ₃	CH ₃	38	545
XIV	CH=CH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	39	545
XV	CH=CH	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	47	543

* После двукратной кристаллизации из этилового спирта.

Четвертичные соли анилов, например VIII, вступают в конденсацию с 2-формилметил-3-этилбензтиазолином и 1,3,3-триметил-2-формилметиленидолином, а также с четвертичными солями β-ацетанилиновинильных и -δ-бутадиенильных производных указанных гетероциклов с образованием гекса- и октаметингемицианинов, содержащих в полиметиновом хромофоре шестичленные углеводородные циклы, например XVI [7].

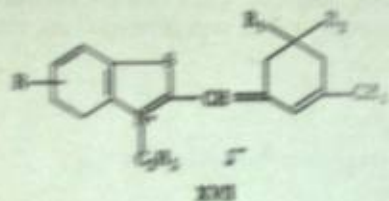


(n = 1 или 2).

Гексаметингемицианин XVI (Y = S; n = 1; λ_{макс} = 612 мμ) был получен при взаимодействии четвертичной соли VIII с подметилатом 2-β-ацетанилиновинилбензтиазола со значительно более высоким выходом (90% технического продукта, 67% — после кристаллизации из спирта), чем с 2-формилметиленидолином. Аналогично получаемый октаметингемицианин XVI (Y = S; n = 2) имеет λ_{макс} = 722 мμ (в спирте). Синтез анилов непредельных циклических кетонов и красителей типа IX и XVI описан также в патенте Фумиа и Гезельтейна [8].

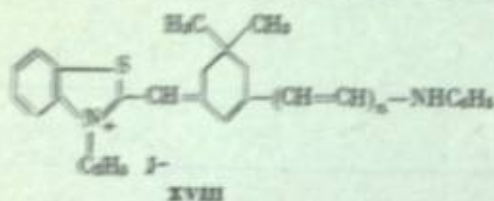
Представляли также интерес полиметингемицианины с иным, чем в соединениях типа XVI, расположением циклического углеводородного остатка в полиметиновой цепи. Синтез некоторых представителей подобных красителей был описан в последние годы [9—12].

Мы провели конденсацию четвертичных солей β,δ-триметилпентадиенилбензтиазола и некоторых его производных общего строения XVII с динилбензтиазолами [13] и солями дианилов малонового и глутаконового альдегидов [14].



- а) R = H; R₁, R₂ = CH₃.
 б) R, R₂ = H; R₁ = CH₃.
 в) R = 6-CH₃; R₁, R₂ = CH₃.
 г) R = 6-OCH₃; R₁, R₂ = CH₃.
 д) R = 6,7-(CH₃)₂; R₁, R₂ = CH₃.

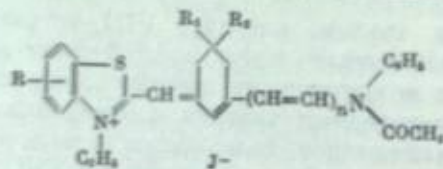
При конденсации подтилата XVIIa с дифенилформамидином был получен оксаметиингемицианин XVIII (n = 1) с λ_{макс} = 622 нм.



Тот же оксаметиингемицианин был синтезирован при нагревании эквимольной смеси подтилата XVIIa, дитоксиметилацетата и анилина [13]. При действии уксусного ангидрида на соединение XVIII или при нагревании подтилата XVIIa с дифенилформамидином в уксусном ангидриде было получено соответствующее ацетильное производное XIX (табл. 2).

Таблица 2

Выходы и максимумы поглощения ω-ацетилариламинополиметиингемицианинов



Номер красителя	R	R ₁	R ₂	n	Выход, %	λ _{макс} в спирте, нм
XIX	H	CH ₃	CH ₃	1	20—30	472
XX	H	H	CH ₃	1	35	472
XXI	H	CH ₃	CH ₃	2	45—55	500
XXII	H	H	CH ₃	2	23	500
XXIII	6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	32	498
XXIV	6-OCH ₃	CH ₃	CH ₃	2	35	498
XXV	6,7-(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	2	32	530
XXVI	H	H	CH ₃	3	16	530
XXVII	H	H	CH ₃	3		

Конденсацией подтилата XVIIa с хлоргидратом дианила малонowego альдегида в уксусном ангидриде был синтезирован оксаметиингемицианин XXI. Аналогично были получены также некоторые оксаметиингемицианины с различными заместителями в бензотриазольном остатке (XXIII—XXV).

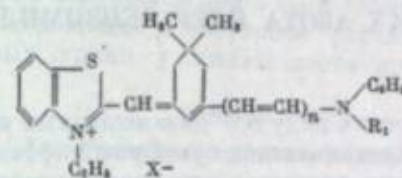
Взаимодействием подтилата XVIIa или соответствующего тозилата с хлоргидратом дианила глутаконового альдегида был синтезирован декаметиингемицианин XXVI (см. табл. 2).

Исследовано взаимодействие полученных полиметиингемицианинов (см. табл. 2) с некоторыми нуклеофильными агентами. Установлено, что при действии первичных или вторичных алифатических или ароматических аминов

легко получают соответствующие ω-аминопроизводные. В табл. 3 приведены максимумы поглощения растворов некоторых из полученных таким образом гекса- и оксаметиингемицианинов в этиловом спирте.

Таблица 3

Максимумы поглощения некоторых тетра-, гекса- и оксаметиингемицианинов



Номер красителя	n	R ₁	λ _{макс} в спирте, нм
X	0	CH ₃	494
XXVIII	1	H	622
XXIX	1	CH ₃	602
XXX	2	H	713

Синтезированные ω-ацетилариламиногекса-, -окта- и декаметиингемицианины при конденсации с четвертичными солями гетероциклических оснований, содержащих активную метильную группу, или с кетометиленовыми соединениями довольно легко образуют соответствующие поликарбо- или полиметиингемицианины [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Миз, Т. Джеймс. Теория фотографического процесса. Л., «Химия», 1973.
2. С. А. Хейфец, Н. Н. Свешников, И. К. Ушенко, А. В. Бутузова. Авт. свид. СССР 191716 (1966). Бюлл. изобр., № 4 (1967).
3. С. А. Хейфец, Н. Н. Свешников, И. К. Ушенко, А. В. Бутузова. Авт. свид. СССР 206583 (1966). Бюлл. изобр., № 24 (1967).
4. С. А. Хейфец, Н. Н. Свешников, И. К. Ушенко, А. В. Бутузова. Авт. свид. СССР 213575 (1967). Бюлл. изобр., № 10 (1968).
5. И. К. Ушенко, О. Г. Лемаш, Н. Н. Свешников, Ф. З. Родова. Сборник научных работ Киевского торгового-экономического ин-та (КТЭИ). 2, 161 (1969); И. К. Ушенко, О. Г. Лемаш. Тезисы докладов X Украинской республиканской конференции по органической химии. Киев, «Наукова думка», 1969, стр. 46.
6. И. К. Ушенко, О. Г. Лемаш, А. Н. Бурмаков, К. В. Подчешинский. Рефераты докладов на студенческой научно-теоретической конференции. Киев, изд. КТЭИ, 1968, стр. 151.
7. И. К. Ушенко, О. Г. Лемаш, Н. Н. Свешников. Сборник научных работ КТЭИ, 6, 171 (1971).
8. А. Н. Fumia, Jr., D. W. Heseltine (E. Kodak Co). Пат. США 3652288 (1970).
9. D. W. Heseltine (E. Kodak Co). Пат. США 2734900 (1953).
10. Y. Hishiki. Японск. пат. 40180/70 (1967); С. А., 74, 413270j (1971).
11. Y. Hishiki, K. Koai, O. Nanaka. Nippon Shashin Gakkaishi, 33, (1), 31, 40 (1970); С. А., 73, 99990q (1970).
12. Y. Hishiki, O. Nanaka, K. Ogo. Ibid., 33 (4), 222 (1971); С. А., 76, 12878w (1972).
13. И. К. Ушенко, О. Г. Лемаш. Тезисы докладов XI Украинской республиканской конференции по органической химии (Днепропетровск). Киев, «Наукова думка», 1971, стр. 99.
14. И. К. Ушенко, О. Г. Лемаш, Т. М. Вербовская, Н. Н. Свешников. Сб. «Экономика и организация торговли и общественного питания». Киев, изд. КТЭИ, 1972, стр. 181.

ОКРАСКА И ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИМИДАКАРБОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ФТОРАЛКИЛЬНЫМИ И ФТОРАЛКЕНИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ПРИ АТОМАХ АЗОТА ЯДЕР БЕНЗИМИДАЗОЛА

Ранее было показано, что в ряду 5,5'-дизамещенных имидакарбоцианинов из многих факторов, обуславливающих суммарный эффект оптической сенсibilизации, определяющими являются основность красителей и их способность к образованию J-полимеров на поверхности эмульсионных зерен, причем в одних случаях преобладающее влияние оказывает первый, а в других — второй из этих факторов [1].

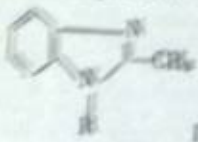
У синтезированных нами ранее тетраэтилимидакарбоцианинов, содержащих в бензольном ядре бензимидазольного остатка электроноакцепторные серусодержащие заместители [2], способность к сенсibilизации второго рода практически отсутствует, и повышение эффективности происходит за счет увеличения фотохимической активности молекулярного состояния, что обусловлено понижением основности красителя [1]. Введение в бензольное кольцо бензимидазольного остатка тетраэтилата имидакарбоцианина неперделельных трифтор- и перфторпропенильных групп приводит к повышению его сенсibilизирующего действия, что может быть приписано главным образом усиленно склонности к J-агрегации [1].

Продолжая эти исследования, мы изучили окраску, основность и фотографические свойства имидакарбоцианиновых красителей, содержащих у атомов азота ядер бензимидазола электроноакцепторные полифторалкильные и полифторалкенильные заместители. Синтез красителей с дифторметиленовой группой, непосредственно связанной с атомом азота, представлял особый интерес, так как последняя могла оказать чрезвычайно сильное действие на свойства имидакарбоцианинов.

Для выяснения влияния на свойства красителей постепенного удаления группы CF_2 от атома азота были синтезированы 5,5'-дизамещенные имидацианиновые красители, содержащие при атоме азота бензимидазольного ядра радикалы $(CH_2)_nCF_2$, где $n = 1-3$ [3].

Представляло интерес выяснить влияние на окраску и фотографические свойства имидацианиновых красителей введения неперделельных фторированных заместителей к атомам азота ядер бензимидазола. Имидацианиновые красители, содержащие у атома азота неперделельные группировки с двойной связью у α -углеродного атома, ранее не были известны.

Основания, содержащие у атома азота ядра бензимидазола полифторалкенильные радикалы, были получены реакцией N-кальцевого производного 2-метилбензимидазола с фторированными олефинами [4]. Основания I превращались в четвертичные соли нагреванием с этиловым эфиром α -толуолсульфонислоты при $100^\circ C$.

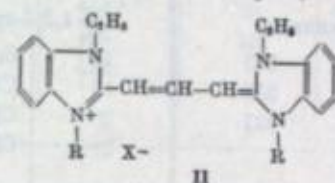


Синтезировать симметричные карбоцианины, содержащие при атомах азота неперделельные фторированные группировки, не удалось, вероятно, из-за сближения, аналогичные красители с насыщенными фторированными замести-

телями. Максимумы поглощения в этиловом спирте карбоцианинов, содержащих при атомах азота полифторалкильные группировки, и значения их основности (pK_a) приведены в табл. 1 и 2. В табл. 3 приведены максимумы поглощения в спирте красителей, содержащих при атомах азота полифторалкенильные заместители.

При переходе от 1,1',3,3'-тетраэтилимидакарбоцианина (табл. 1, краситель 1) к 1,1'-бис-(α, α -дифторалкил)замещенным (красители 2-4) наблюдается резкое понижение основности (на 2,5-3 единицы pK_a) и bathochromный сдвиг максимумов поглощения в спиртовом растворе составляет 11-14 нм [3]. Замена этильных групп у атомов азота красителей (табл. 2, краси-

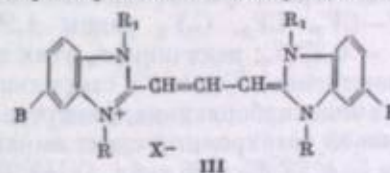
Таблица 1
Характеристики имидакарбоцианинов



Номер красителя	R	λ_{max} в спирте, нм [3]	pK_a [3]	S_{em} (желтый светофильтр), %	Тип спектра поглощения в эмульсии
1	C_2H_5	498	5,45	100	$M \gg J^*$
2	CF_2CHF_2	511	2,91	70	$M \gg J$
3	CF_2CHCF_2	512	2,70	100	$M \gg J$
4	CF_2CHFCF_2	509	2,38	130	M

* В примененной для исследования эмульсии, в противоположность данным работы [1], склонности к J-агрегации была выражена очень слабо.

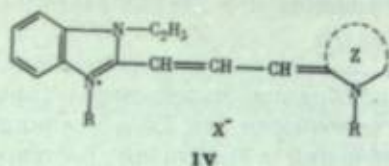
Таблица 2
Характеристики имидакарбоцианинов



Номер красителя	R	R_1	λ_{max} в спирте, нм [3]	pK_a [3]	S_{em} (желтый светофильтр), %	Тип спектра поглощения в эмульсии
$B = CF_2$						
5	C_2H_5	C_2H_5	503	4,28	100	$J > M$
6	$(CH_2)_3CF_2$	C_2H_5	503	3,73	90	$J \gg M$
7	$(CH_2)_2CF_2$	C_2H_5	503	3,25	85	$J > M$
8	CH_2CF_2	C_2H_5	505	2,36	90	$J > M$
9	C_2H_5	CH_2CF_2	504	2,32	60	M
$B = SO_2CF_2$						
10	C_2H_5	C_2H_5	521	2,44	100	M
11	$(CH_2)_3CF_2$	C_2H_5	520	2,04	110	M
12	$(CH_2)_2CF_2$	C_2H_5	518	1,45	75	M
13	CH_2CF_2	C_2H_5	518	0,97	25	M
14	C_2H_5	CH_2CF_2	518	0,91	20	M

Таблица 3

Максимумы поглощения красителей



Номер красителя	R	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{в спирте, нм [4]}$	Номер красителя	R	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{в спирте, нм [4]}$
Z = 3-этилбензотиазолинилден			Z = 1,3,3-триметилиндолинилден		
15	C ₂ H ₅	520	18	C ₂ H ₅	463
16	CF=CClF	533	19	CF=CClF	521
17	CF ₂ CHClF	527	20	CF ₂ CHClF	510
			21	CF=CF-CF ₃	526

тели 5 и 10) на радикалы (CH₂)_nCF₃ (табл. 2, красители 6—8, 11—13) мало влияет на окраску их спиртовых растворов [3].

Понижение основности 5,5'-бис-(трифторметил)- и 5,5'-бис-(трифторметилсульфонил)имидакарбодиазанинов (красители 5 и 10) при замене этильных групп в положениях 3 и 3' на радикалы (CH₂)_nCF₃ линейно зависит от σ^* -констант Тафта последних [3].

Непредельные фторированные группировки, находящиеся у атома азота ядра бензимидазола, вызывают большее углубление окраски несимметричных красителей, чем полифторалкильные заместители. Особенно это заметно у имидаиндоцианинов — сдвиг на 11 нм (ср. красители 19 и 20 табл. 3).

Как известно, введение электрооакцепторных заместителей в гетероциклический остаток стиральных красителей приводит к смещению максимума поглощения в сторону длинных волн. Непредельные фторированные группировки менее электрооакцепторны, чем насыщенные заместители. Так, значения σ^* групп CF=CF-CF₃, CF₃, C₂F₅ равны 1,99; 2,43; 2,55 (вычислены по формуле $\sigma^* = 6,23 \sigma_n$; величины σ_n этих заместителей 0,32 [5], 0,39 [6] и 0,41 [6] соответственно). Однако в стиральных красителях, так же как и в несимметричных имидакарбодиазанинах, непредельные заместители вызывают значительно больший батохромный сдвиг максимума поглощения (на 42—44 нм, ср. красители 23 и 24, 25 и 26 табл. 4) [4]. В случае непредельных группировок при атоме азота гетероцикла, по-видимому, кроме снижения основности, имеет место также электронное взаимодействие заместителя с хромофором красителя.

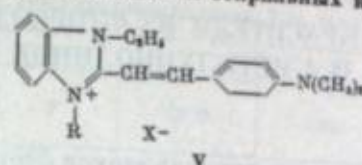
Исследование фотографических свойств синтезированных нами красителей проводилось на негативной аммиачной бромидосеребряной эмульсии (3 мол. % AgI, pBr=2,2—2,5)¹. В табл. 1 и 2 приведены величины дополнительной светочувствительности ($S_{0,0,2}$) фотографических слоев, содержащих sensibilizаторы, по отношению к величинам, полученным с применением соответствующих тетраэтилпроизводных, и тип их спектров поглощения в эмульсии в соответствии с принятой ранее терминологией [1].

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, замена атомов водорода в алкильных радикалах у атомов азота имидакарбодиазанинов фтором (красители 2—4) не оказывает существенного влияния на их sensibilizующее действие. Переход от тетраэтилата 5,5'-бис-(трифторметил)имидакарбодиазанина

¹ Исследования проводились в ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТЕ и его филиале в г. Шостка Э. Б. Лифшиц и Н. В. Кудрявской, которым авторы выражают глубокую благодарность.

Таблица 4

Максимумы поглощения стиральных красителей



Номер красителя	R	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{в спирте, нм [4]}$	Номер красителя	R	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{в спирте, нм [4]}$
22	C ₂ H ₅	419,5*	25	CF=CF-CF ₃	496
23	CF=CClF	494	26	CF ₂ CHClF	452
24	CF ₂ CHClF	452			

* в CH₃OH.

(табл. 2, краситель 5) к 3,3'-(CH₂)_nCF₃-производным (красители 6—9) приводит к некоторому уменьшению эффективности, более заметному у CH₂CF₃-производного. Понижение основности тетраэтилата 5,5'-бис-(трифторметилсульфонил)имидакарбодиазанина (табл. 2, краситель 10), при переходе к 3,3'-(CH₂)_nCF₃-замещенным сначала не влияет на sensibilizующую способность красителя, а затем, при дальнейшем уменьшении основности, наблюдается снижение эффективности, особенно заметно выраженное у 3,3'-CH₂CF₃-производных; при этом большее понижение фотографической активности вызывает трифторэтильная группа у атома азота, находящегося в n-положении к заместителю в бензольном кольце остатка бензимидазола (см. табл. 2, красители 8, 9, 13 и 14).

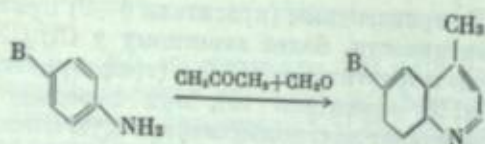
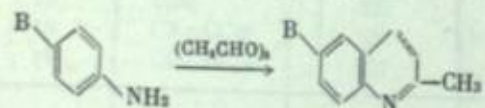
Исследование фотографических свойств имидадиа- и имидаиндокарбодиазанинов, содержащих у атома азота ядра бензимидазола фторированные группировки, показало, что они практически не обладают sensibilizующим действием и склонностью к J-агрегации.

ЛИТЕРАТУРА

- Э. Б. Лифшиц, И. И. Лесков, Л. М. Ягупольский, Н. С. Барвин. ЖНИИФик, 11, 175 (1966).
- Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая. ЖОХ, 29, 2409 (1959); Л. М. Ягупольский, Г. И. Ключник, В. И. Троицкая. Там же, 34, 307 (1964); Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая, Б. Е. Груз, Н. В. Кондратенко. Там же, 35, 1644 (1965).
- В. И. Троицкая, В. И. Рудик, Э. Б. Лифшиц, Л. М. Ягупольский. ЖОХ, 9, 1051 (1973).
- В. И. Троицкая, В. И. Рудик, Е. В. Коновалов, Л. М. Ягупольский. Там же, 10, 1524 (1974).
- В. Ф. Быстров, Л. М. Ягупольский, А. У. Степанец, Ю. А. Филалков. ДАН СССР, 153, 1321 (1963).
- W. A. Sheppard. J. Am. Chem. Soc., 87, 2410 (1965).

ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ ИЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 2- И 4-МЕТИЛХИНОЛИНОВ

В настоящей работе изучалось влияние атомов фтора и ряда фторсодержащих группировок (CF_3 , CF_2O , CF_2S , CF_2SO_2) на окраску и основность хино(2)- и хино(4)карбоцианинов. С этой целью были синтезированы производные хино(2)- и хино(4)карбоцианинов, содержащие в положении 6 атом фтора и указанные фторсодержащие заместители. Они получены конденсацией соответствующих замещенных анилинов с паральдегидом или с ацетоном и формальдегидом по измененным методикам [1-3].

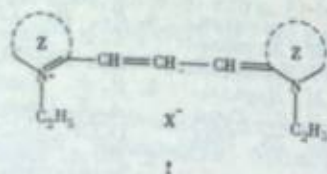


(B = F, CF_2O , CF_2S , CF_3 , CF_2SO_2)

Полученные основания представляют собой кристаллические, хорошо растворимые в ацетоне, эфире и спирте вещества. Они являются, как и следовало ожидать, более слабыми основаниями, чем хино(2) и хино(4)карбоцианины. pK_a оснований в 50%-ном спирте определяли методом потенциометрического титрования. По основности их можно расположить в следующий ряд: $H > F > CF_2O > CF_2S > CF_3 > CF_2SO_2$ [3].

Нагреванием с этиловым эфиром *n*-толуолсульфокислоты основания превращались в этилтозилаты, из которых получены карбоцианины, диметилмероцианины и стирильные красители. Атомы фтора и фторсодержащие заместители (табл. 1) вызывают bathochromic shift максимумов поглощения красителей I, который для CF_2SO_2 -группы у хино(4)карбоцианина составляет 34 нм.

Таблица 1
Максимумы поглощения хино(2)- и хино(4)карбоцианинов

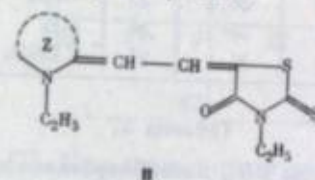


Номер красителя	I		λ_{max} в спирте, нм	Номер красителя	II		λ_{max} в спирте, нм
	B	X			B	X	
Z = 6-В-хинолин-2							
—	H	J	607	—	H	J	711
1	F	Tos	612	6	F	J	718
2	CF_2O	Tos	610	7	CF_2O	Tos	720
3	CF_2S	Tos	617	8	CF_2S	Tos	730
4	CF_3	J	608	9	CF_3	J	717
5	CF_2SO_2	J	623	10	CF_2SO_2	Tos	745
Z = 6-В-хинолин-4							

Таблица 2
Bathochromic shifts (λ_{max}) поглощения тиа-, имида-, хино(2)- и хино(4)карбоцианинов I (в нм)

Z	B				
	F	CF_2O	CF_2S	CF_3	CF_2SO_2
6-В-бензотиазол	0	2	10	3	17
6-В-1-этилбензимидазол	5	4	10	3	21
6-В-хинолин-2	7	3	12	5	18
6-В-хинолин-4	7	9	19	6	34

Таблица 3
Максимумы поглощения хино(2)- и хино(4)диметилмероцианинов в различных растворителях



Номер красителя	B	λ_{max} , нм			
		CCl_4	C_6H_6	C_6H_5OH	CH_3OH
Z = 6-В-хинолин-2					
11	H[4]	—	540; 560	538; 568	542; 562
12	F	513; 544	538; 558	542; 572	545; 574
13	CF_2S	503; 530	505; 534	537; 570	536; 570
13	CF_3	506; 532	508; 532	536; 568	536; 566
Z = 6-В-хинолин-4					
14	H	—	—	571; 614 [5]	616 [6]
15	F	565; 602	575; 614	581; 625	583; 625
16	CF_2S	555; 590	568; 606	579; 621	585; 625
17	CF_3	563; 592	568; 600	576; 618	580; 621
17	CF_2SO_2	558; 598	570; 608	580; 618	582; 620

Примечание. Полужирным шрифтом даны положения основных максимумов.

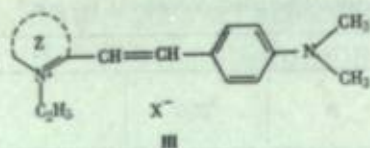
Из табл. 2 видно, что группы CF_3 , CF_2O , CF_2S и CF_2SO_2 в положениях 6,6' хино(4)карбоцианинов вызывают большее смещение λ_{max} в длинноволновую область спектра по сравнению с наблюдаемым в ряду тиа-, имида- и хино(2)-карбоцианинов.

Данные табл. 3 показывают, что синтезированные мероцианины II ($B \neq H$) проявляют положительную сольватохромию, что свидетельствует о преобладании неполярной структуры красителя.

Максимумы поглощения и девиации ($\Delta\lambda$) стирильных красителей III приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что введение фторсодержащих заместителей в эти соединения вызывает значительное углубление окраски у трифторметилсульфонильных производных — сдвиг 59 и 80 нм. Интересно отметить, что и в данном случае вступление атома фтора групп CF_3 , CF_2O , CF_2S и CF_2SO_2

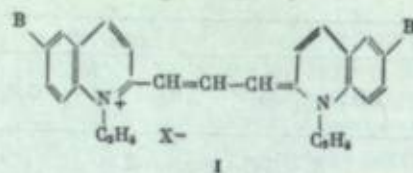
Таблица 4

Максимумы поглощения и величины девиаций стиральных красителей



Номер красителя	В	X	$\lambda_{\text{макс}}$ в спирте, н.м.	$\Delta\lambda_{\text{макс}}$ в спирте, н.м.	Номер красителя	В	X	$\lambda_{\text{макс}}$ в спирте, н.м.	$\Delta\lambda_{\text{макс}}$ в спирте, н.м.
—	H	J	527	81,5	—	H	J	546	115,5
18	F	Tos	536	76	23	F	J	564	101
19	CF ₃ O	J	548	65	24	CF ₃ O	J	576	90
20	CF ₃ S	J	560	56,5	25	CF ₃ S	J	584	87
21	CF ₃	J	558	55	26	CF ₃	J	580	84,5
22	CF ₃ SO ₂	J	586	31	27	CF ₃ SO ₂	J	626	52,5

Таблица 5

Величины pK_a хино(2)карбоцианинов

Номер заместителя В [7]	В	σ_n	pK_a экспериментальные	pK_a , рассчитанные по уравнениям	
				(В)	(В ₂)
1	(CH ₃) ₂ N	-0,60	+3,76	—	+3,40
3	CH ₂ O	-0,27	+2,27	—	—
4	C ₂ H ₅ O	-0,27	+2,32	—	—
5	CH ₃	-0,17	+1,82	—	—
9	H	0,00	+1,40	—	—
11	F	+0,06	+1,12	+1,07	—
12	Cl	+0,23	+0,45	—	—
19	CF ₃ S	+0,46	-0,24	-0,49	—
20	CF ₃	+0,49	-0,28	-0,61	—
25	CF ₃ SO ₂	+0,96	-1,25	-2,44	-2,00

в положение 6 остатка хинолина-4 вызывает больший сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$, чем у соответствующих производных хинолина-2. Данные таблицы также показывают, что, как и следовало ожидать, девиация максимумов поглощения стиральных красителей уменьшается по мере увеличения электроноакцепторных свойств фторсодержащих заместителей.

Ранее была установлена линейная зависимость между значениями pK_a индо-, тиа-, хино(2)- и имидикарбоцианинов и σ_n -константами заместителей в л, л'-положениях к циклическим атомам азота и выведены уравнения¹, свя-

¹ Обозначения уравнений взяты из работы [7].

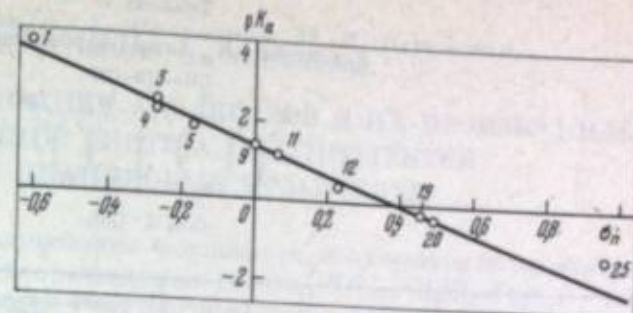


Рис. 1. Зависимость между значениями pK_a хино(2)-карбоцианинов и σ_n -константами заместителей (см. табл. 5)

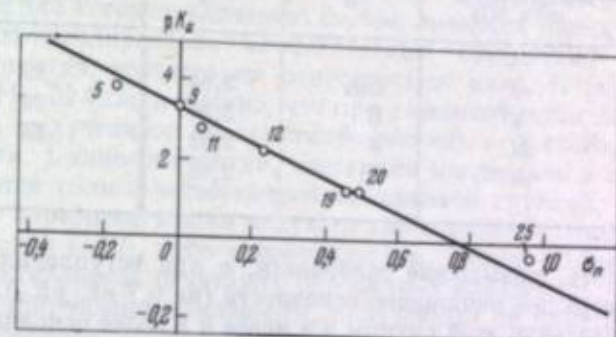


Рис. 2. Зависимость между значениями pK_a хино(4)-карбоцианинов и σ_n -константами заместителей (см. табл. 7)

зывающие эти величины [7]. При этом в ряду хино(2)карбоцианинов, в противоположность тиа- и имидикарбоцианинам, уравнение (В) было рассчитано на основании определения pK_a лишь 6 красителей, содержащих диметиламино-, метокси-, этокси-, метильные группы и атомы хлора.

$$pK_a = 1,30 - 3,90\sigma_n \quad (B)$$

$$pK_a = 1,33 - 3,45\sigma_n \quad (B_2)$$

Определение значения A и pK_a синтезированных хино(2)- и хино(4)карбоцианинов с фторсодержащими заместителями (табл. 5) показывает, что, вопреки ожиданию, в случае хино(2)карбоцианинов введение групп CF₃, CF₃S и CF₃SO₂ обуславливает меньшее понижение основности, чем рассчитанное по уравнению (В), причем $\Delta pK_a = pK_a(\text{эксп.}) - pK_a(\text{теор.})$ возрастает по мере увеличения электроотрицательности заместителя от 0,25 до 1,2 ед. pK_n . В связи с этим при расчете уравнения (В) для всей серии красителей ($n = 10$) (табл. 6) коэффициент корреляции уменьшился до 0,81, т. е. линейная зависимость не имеет места. Если же в соответствии с рис. 1 исключить красители с сильным электронодонорным (CH₃)₂N (точка 1) и электроноакцепторным (CF₃SO₂) (точка 25) характером, то наблюдается превосходная корреляция: $r = 0,997$ (см. табл. 6, $n = 8$).

При расчете значений pK_a 6,6'-бис-(диметиламино)- и 6,6'-бис-(трифторметилсульфонил)хино(2)карбоцианинов по уравнению (В₂), оказалось, что введение (CH₃)₂N-группы вызывает несколько большее, чем следовало ожи-

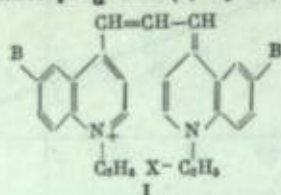
Таблица 6

Уравнения $pK_a = f(\sigma_n)$ для хино(2)карбоцианинов I

n^*	a	ρ	r	s
6	1,30	-3,90	0,993	0,14
10	1,37	-2,66	0,81	0,9
8**	1,33	-3,45	0,997	0,08

* Число красителей, значения pK_a которых использовали для расчета корреляционных уравнений.
** Красители с заместителями 1 и 25 не использовались.

Таблица 7

Величины pK_a хино(4)карбоцианинов

Номер заместителя В[7]	В	pK_a	Номер заместителя В[7]	В	pK_a
5	CH ₃	3,84	19	CF ₃ S	1,3
9	H	3,36	20	CF ₃	1,25
11	F	2,82	25	CF ₃ SO ₂	-0,36
12	Cl	2,28			

дать, повышение основности, а при вступлении CF₃SO₂-группы, наоборот, меньшее понижение основности (на 0,7 ед. pK_a). Следует отметить, что при введении этой группы и в менее и в более основные красители (тиа- и имидакарбоцианины (уравнения (А) и (Г) [7]) «аномальных» изменений pK_a не отмечалось, а в случае хино(4)карбоцианинов (табл. 7), как видно из рис. 2 (точка 25), аналогично хино(2)-производным, значение pK_a CF₃SO₂-замещенного красителя не попадает на прямую $pK_a = f(\sigma_n)$.

В связи с этим, по-видимому, можно думать, что наблюдаемые отклонения ΔpK_a и $\Delta' pK_a$ в ряду хино(2)карбоцианинов и относительно повышенная чувствительность [7] к введению заместителей ($\rho = 3,45$ по сравнению с 3,23 в ряду имидакарбоцианинов) связаны с особенностями структуры хинолинового ядра и в первую очередь с его легкой поляризуемостью.

Это предположение косвенно подтверждается тем, что при переходе от оснований хинолина-2 к хино(2)карбоцианинам основность понижается в значительно большей степени (при В=Н от 4,94 до 1,4 ед. pK_a), чем в случае тиазола, пиридина и 1-алкилбензимидазола (для последнего — от 5,62 до 5,45 ед. pK_a). Аномальное понижение основности хино(2)карбоцианина можно, вероятно, связать лишь с повышенной поляризуемостью хинолинового ядра, обусловленной двойным секстетом л-электронов. Вследствие этого, по-видимому, усиливается взаимодействие гетероциклических ядер с полиметиновым хромофором, который, в противоположность другим исследованным красителям, в данном случае проявляет сильно электроноакцепторный характер. Вероятно, значительно меньшая, чем следовало ожидать из величин pK_a , основность хино(2)карбоцианина [pK_a (эксп.) 1,40 против pK_a (теор.) ~4,8—5,1] и обуславливает отмеченные выше противоположные отклонения значений pK_a 6,6'-бис-(CH₃)₂N- и особенно 6,6'-бис-(CF₃SO₂)-производных от линейной зависимости $pK_a = f(\sigma_n)$.

ЛИТЕРАТУРА

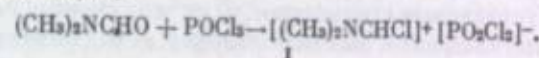
1. G. Bach, K. H. Rast. J. prakt. Chem., 17, 63 (1962).
2. Л. М. Ягупольский. Автореф. докт. дисс. Киев, ИОХ АН УССР 1965.
3. Э. Я. Крайнер, П. Ф. Гудзь, Л. М. Ягупольский. ХГС, 1973, 235.
4. М. В. Дейчмейстер, И. И. Левков, Э. В. Лифшиц. ЖОХ, 23, 1529 (1953).
5. М. В. Дейчмейстер, Э. П. Сытник, Э. В. Лифшиц. Там же, 22, 166 (1952).
6. L. G. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. van Dyke, E. van Lage, G. van Zandt, F. L. White, H. J. Creelman, S. G. Dent. J. Am. Chem. Soc., 73, 5332 (1951).
7. Э. В. Лифшиц, Н. С. Спасокукоцкий, Л. М. Ягупольский, Е. С. Колова, Д. Я. Народицкая, И. И. Левков. ЖОХ, 38, 2025 (1968).

С. М. Макин, О. А. Шахрыгина, М. И. Березная,
И. И. Войно, Т. П. Колобова

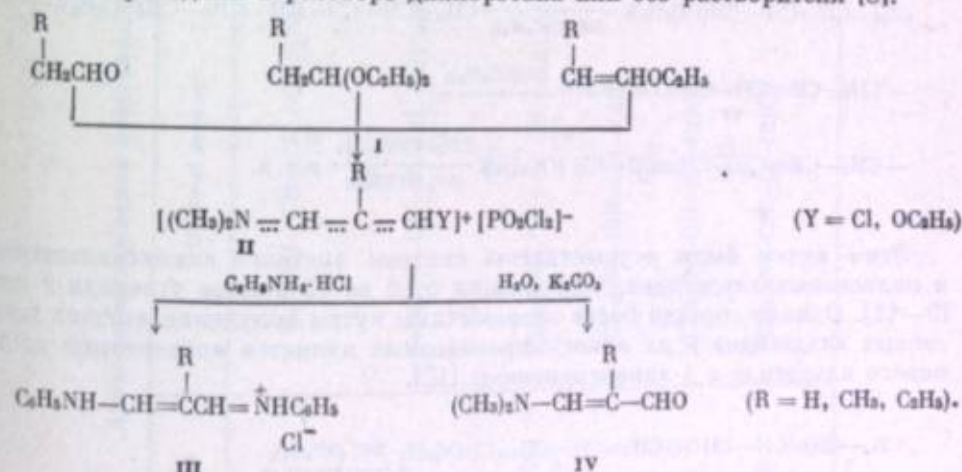
АМИНОФОРМИЛИРОВАНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛУПРОДУКТОВ ДЛЯ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Реакция аминформилирования комплексом, полученным из производных формамида и некоторых хлорангидридов кислот (POCl₃, COCl₂ и др.), — реакция Вильсмейера — Хаака — достаточно хорошо изучена для ароматических соединений, а также для гетероциклических систем, имеющих ароматический характер. Аминформилирование алифатических соединений по Вильсмейеру—Хааку, напротив, исследовано относительно мало. В работах Ц: Арнольда и сотр. [1—3] было показано, что при взаимодействии формирующего комплекса, полученного из диметилформамида и фосгена, с коксиальдегидами образуются соли с четвертичной иммониевой группой, из которых в зависимости от обработки можно получать либо винилоли амидиновых солей (полиметиновые соли), либо аминоальдегиды. Позже [4] было показано, что аминформилирование некоторых полиеновых альдегидов может быть проведено формирующим комплексом, полученным из диметилформамида и хлорокиси фосфора.

Мы систематически изучали реакцию аминформилирования большого числа предельных, непредельных и полиеновых альдегидов и их производных формирующим комплексом, полученным из диметилформамида и хлорокиси фосфора. Согласно данным спектров ЯМР, формирующему комплексу придается структура I [5, 6].



С целью разработки оптимальных методов получения триметиновых солей нами было проведено сравнительное изучение аминформилирования некоторых предельных альдегидов, их ацеталей (ср. [7]) и этилалкениловых эфиров. Реакцию проводили в растворе дихлорэтана или без растворителя [8].



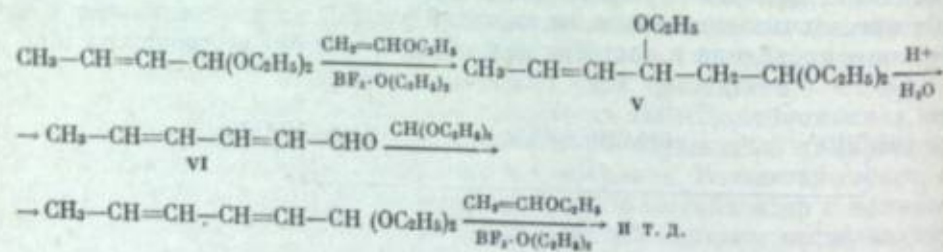
В результате взаимодействия альдегидов, ацеталей и этилалкениловых эфиров с формирующим комплексом I образуются винилоли формирующих комплексов II, причем из альдегидов получают соединения II (Y = Cl), а из ацеталей и этилалкениловых эфиров соединения II (Y = OC₂H₅). При взаимодействии комплексов II с анилином в присутствии соляной кислоты образуются триметиновые соли (III). При обработке II водой и раствором поташа они превращаются в производные β-диметиламинозамещенных ненасыщенных альдегидов (IV).

Результаты аминформилирования приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, производные уксусного альдегида значительно труднее вступают в реакцию, чем его гомологи. Аминформилирование уксусного альдегида практически не протекает, и выделить желаемый продукт реакции не удалось. Пропионовый и масляный альдегиды труднее реагируют, чем соответствующие им ацетали и этилалкиленовые эфиры. Тот факт, что альдегиды труднее вступают в реакцию с формирующим комплексом, чем ацетали и винилалкиленовые эфиры, по-видимому, можно объяснить тем, что образование промежуточных комплексов из альдегидов (II, Y = Cl), происходящее за счет их енолизации, протекает труднее, чем образование комплексов (II, Y = OC₂H₅) при аминформилировании ацеталей и винилалкиленовых эфиров.

Представляло интерес найти эффективные методы получения высших полиметиновых солей, которые могли бы быть использованы для синтеза оптических сенсibilizаторов. Поэтому в дальнейшем нами были предприняты исследования именно в этом направлении. В 1967 г. было показано [4], что полиеновые альдегиды (2,4-гексадиеналь, 2,4,6-октатриеналь, 2,4,6,8-дека-тетраеналь) способны вступать в реакцию аминформилирования с формирующим комплексом, полученным из диметилформаида и хлорокси фосфора, давая высшие полиметиновые соли. Однако работа с полиеновыми альдегидами имеет существенные неудобства вследствие их малой доступности и склонности к полимеризации.

Как было показано нами выше, для получения полиметиновых солей нет необходимости работать с самими альдегидами. Лучшие результаты получаются при аминформилировании их производных — ацеталей альдегидов, алкоксиальдегидов, полиалкоксиальдегидов, являющихся синтетическими предшественниками полиеновых альдегидов, но представляющих собою более доступные и устойчивые соединения. Для получения полиеновых альдегидов и алкоксиацеталей нами был использован метод синтеза, заключающийся в последовательном повторении конденсации непердельных ацеталей с винилалкиленовыми эфирами по схеме:



Этим путем были осуществлены синтезы ацеталей алкоксиальдегидов и полиеновых альдегидов, содержащих от 6 до 12 атомов углерода в цепи [9—11]. Однако гораздо более экономичным путем получения высших полиеновых альдегидов и их алкоксипроизводных является конденсация кротонного альдегида с 1-алкоксидиенами [12].

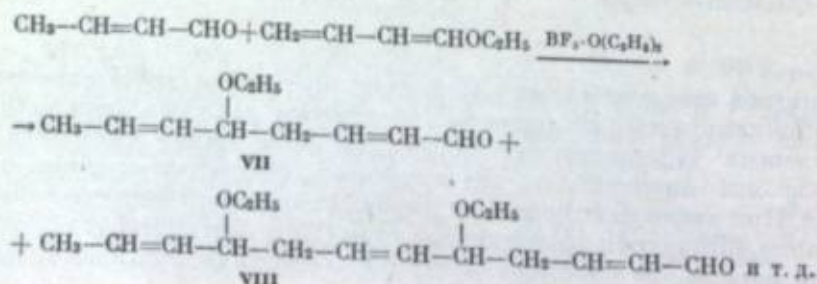
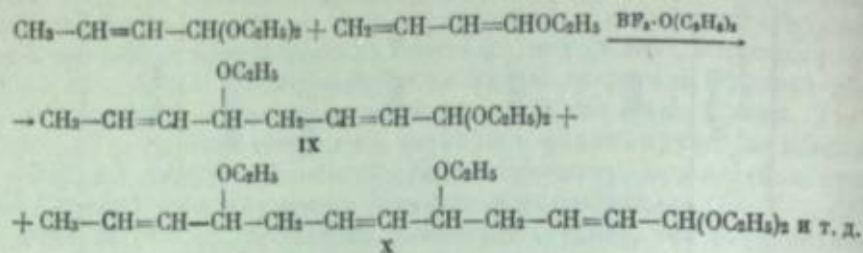


Таблица 1
Аминформилирование предельных альдегидов, их ацеталей и этилалкиленовых эфиров [8]

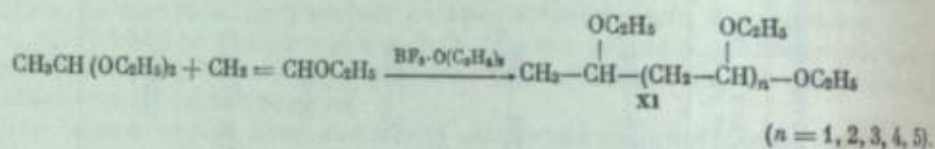
Исходное соединение	Продукт реакции	Выход, %	Т. пл. или т. кип., °C (атм рт. ст.)	n _D ²⁰	λ _{макс} в спирте, нм (макс)
CH ₃ CH(OC ₂ H ₅) ₂ CH ₂ =CHOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅ NH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHO Cl ⁻	14,2 14,0	208—209	—	355
CH ₃ CH ₂ CHO CH ₃ CH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂ CH ₃ CH=CHOC ₂ H ₅	CH ₃ C ₆ H ₅ NH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHO Cl ⁻	54,8 69,0 83,3	238—239	—	376
C ₆ H ₅ CH ₂ CHO C ₆ H ₅ CH ₂ CH(OC ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₅ CH=CHOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ NH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHO Cl ⁻	17,5 75,3 62,0	221—222	—	380
CH ₂ =CHOC ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N-CH=CH-CH=CH-CHO CH ₃	57,4	99(3)	1,5874	285(38440)
CH ₃ CH=CHOC ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N-CH=CH-CH=CH-CHO C ₆ H ₅	67,8	110—111(3)	1,5740	291(32550)
C ₆ H ₅ CH=CHOC ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N-CH=CH-CH=CH-CHO C ₆ H ₅	76,9	122(7)	1,5630	292(31100)

В реакцию могут также вступать ацетали кротонового альдегида [10, 13].



И в том, и в другом случае реакция носит характер теломеризации, однако основными продуктами являются алкоксиальдегиды C_9 (VII) и C_{12} (VIII) и ацетали алкоксиальдегидов (IX, X).

Для получения полиалкоксиацеталей был предложен еще более простой путь синтеза, заключающийся в конденсации ацетала уксусного альдегида с винилалкиловыми эфирами в присутствии эфира трехфтористого бора в качестве катализатора.



Реакция также носит характер теломеризации, однако, меняя соотношение реагентов, можно направить синтез в сторону преимущественного образования желаемого теломера [11].

Разделение продуктов реакции осуществляют путем эффективной дистилляции. Этим методом нами был осуществлен синтез полиалкоксиалканов, содержащих от 4 до 10 атомов углерода в цепи.

Изучение реакции аминформилирования полиеновых альдегидов (VI), алкоксиальдегидов (VII), ацеталей алкоксиальдегидов (V, IX) и полиалкоксиалканов (XI) показало, что под влиянием сильно электрофильного формилирующего комплекса $[(\text{CH}_3)_2\text{NCHCl}] + [\text{PO}_2\text{Cl}_2]$ происходят отщепление всех алкоксильных групп и последующее аминформилирование концевой метиленовой группы в образующемся полиене. Реакция протекает через образование промежуточного комплекса (XII), который по своему строению является винилом формилирующего агента. При обработке водой и насыщенным раствором поташа соединения XII ($\text{Y} = \text{OC}_2\text{H}_5, \text{Cl}$) легко превращаются в соответствующие полиеновые аминальдегиды [14].

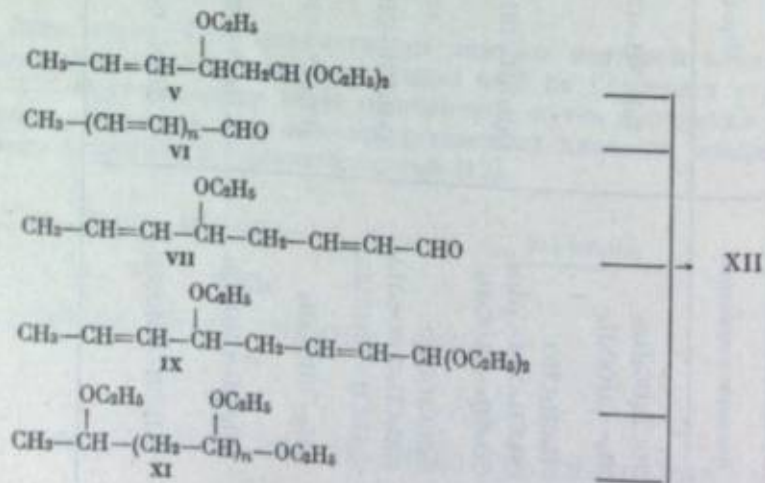
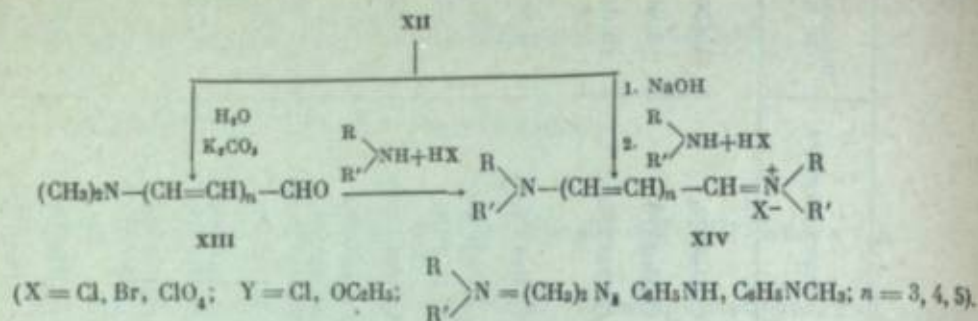
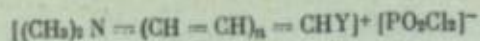


Таблица 2
Характеристики полиметиновых солей

Исходные соединения	XIV		Выход, %	Т. пл., °C	λ макс в спирте, мμ	Найдено N, %	Брутто-формула	Вычислено N, %
	R	R'						
V	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl ⁻	112—113 (разл.)	556	8,45	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂	8,26
XI, n = 2	H	C ₆ H ₅	Cl ⁻	162—163	592	8,20	C ₁₉ H ₂₃ ClN ₂	9,01
	CH ₃	CH ₃	ClO ₄ ⁻	177—179	512	8,78	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₄	10,05
						8,84		
VI, n = 3	H	C ₆ H ₅	ClO ₄ ⁻	135—137 (разл.)	695	9,73	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₄	6,53
	CH ₃	C ₆ H ₅	Br ⁻	103—104	660	6,31	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₄	—
	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl ⁻	128—129	660	—	C ₁₁ H ₁₅ BrN ₂	6,96
VII	CH ₃	C ₆ H ₅	ClO ₄ ⁻	103—104 (разл.)	660	7,54	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂	6,84
	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl ⁻	128—129	660	6,36	C ₁₁ H ₁₅ BrN ₂	7,68
	CH ₃	C ₆ H ₅	ClO ₄ ⁻	144—142 (разл.)	660	7,49	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₄	—
IX	H	C ₆ H ₅	Br ⁻	103—104 (разл.)	660	—	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₄	8,31
	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl ⁻	128—129	660	—	C ₁₁ H ₁₅ BrN ₂	—
	CH ₃	C ₆ H ₅	ClO ₄ ⁻	135—137 (разл.)	695	8,53	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₄	9,24
XI, n = 3	H	C ₆ H ₅	Cl ⁻	143—145	615	8,45	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₄	—
	CH ₃	C ₆ H ₅	ClO ₄ ⁻	103—104 (разл.)	660	9,03	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₄	—
	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl ⁻	128—129	660	9,15	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₄	—
XI, n = 4	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl ⁻	97—98 (разл.)	752	7,03	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂	7,16
	CH ₃	C ₆ H ₅	ClO ₄ ⁻	110—112 (разл.)	753	6,92	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₄	—



При обработке соединений XII (Y = Cl, OC₂H₅) раствором щелочи, а затем первичными или вторичными аминами в присутствии минеральной кислоты происходит образование полиметиновых солей XIV. Этим методом нами был осуществлен синтез полиметиновых солей, содержащих от 7 до 11 атомов углерода в цепи [14—16]. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таким образом, реакцию аминоформилирования алкоксиальдегидов, ацеталей алкоксиальдегидов и полналкоксиалканов формилирующим комплексом, полученным из диметилформамида и хлорокси фосфора, можно рассматривать как общий и перспективный метод синтеза высших полиметиновых солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Arnold, F. Šorm. Coll. Czech. Chem. Commun., 23, 452 (1958).
2. Z. Arnold. Ibid., 25, 1308 (1960).
3. Z. Arnold, A. Holý. Ibid., 30, 47 (1965).
4. H. E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch. Chem. Ber., 100, 2517 (1967).
5. Z. Arnold, A. Holý. Coll. Czech. Chem. Commun., 27, 2886 (1962).
6. G. Martin, M. Martin. Bull. Soc. chim. France, 1963, 1637.
7. E. A. Jauer. Diss. Dresden, Techn. Univ., 1966.
8. С. М. Макин, О. А. Шаарыгина, М. И. Бережная, Т. П. Колобова. ЖОрХ, 8, 1394 (1972).
9. И. Н. Назаров, И. И. Назарова, И. В. Торгов. ДАН СССР, 122, 82 (1958).
10. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная. ЖОХ, 28, 2440 (1958).
11. С. М. Макин, В. С. Судакова. Там же, 32, 3161 (1962).
12. Ж. А. Красная, В. Ф. Кучеров. Там же, 30, 3918 (1960).
13. С. М. Макин, И. Н. Рожков, В. С. Судакова. Там же, 32, 3166 (1962).
14. С. М. Макин, О. А. Шаарыгина, М. И. Бережная, Г. В. Кириллова. ЖОрХ, 8, 674 (1972).
15. С. М. Макин, О. А. Шаарыгина. Авт. свид. СССР 292964 (1970). Бюлл. изобр., № 5 (1971).
16. С. М. Макин, О. А. Шаарыгина. Авт. свид. СССР 305174 (1971). Бюлл. изобр., № 18 (1971).

С. М. Макин, И. В. Монич, О. А. Шаарыгина,
М. И. Бережная, Т. П. Войко, А. Ф. Воине

СИНТЕЗ ВИНИЛЛОВ АМИДИННОВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЦЕТАЛЕЙ АЛКОКСИДИАЛЬДЕГИДОВ С НЕЧЕТНЫМ ЧИСЛОМ АТОМОВ УГЛЕРОДА В ЦЕПИ

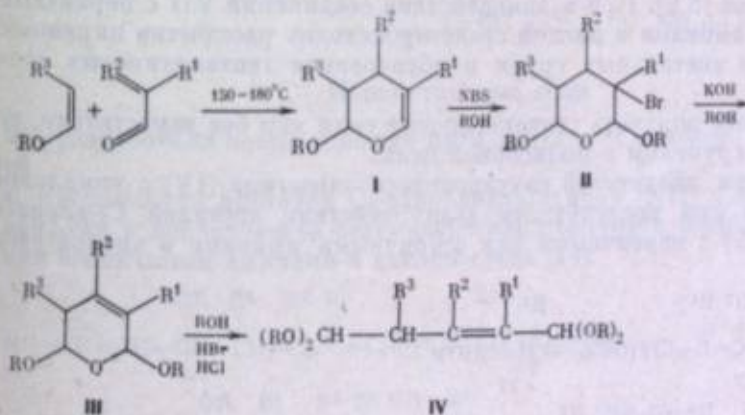
Полиеновые диальдегиды с нечетным числом атомов углерода в цепи открывают большие практические возможности для синтеза полиметиновых красителей, используемых в качестве оптических сенсibilizаторов. Однако все нечетные полиеновые диальдегиды, за исключением некоторых замещенных малоновых альдегидов, отличаются крайней неустойчивостью и обладают склонностью к спонтанной полимеризации даже при низких температурах. Этим объясняется тот факт, что химия полиеновых диальдегидов развивалась в основном в направлении синтеза их сравнительно устойчивых производных: оксимов, ацеталей, солей енольных форм. Однако и эти производные были известны лишь для первых двух представителей этого типа соединений — малонового и глутаконового альдегидов.

Нам удалось разработать принципиально новые методы синтеза ацеталей полиеновых диальдегидов, а также ацеталей алкоксидиальдегидов с нечетным числом атомов углерода в цепи на основе реакции конденсации ацеталей β-этоксинакролеина и глутаконового альдегида с простыми виниловыми эфирами и 1-алкоксидиенами. Полученные соединения были использованы для синтеза винилогов амидинных солей, в дальнейшем называемых полиметиновыми солями.

Ацетали глутаконового альдегида и пентаметиновые соли

Из литературы известен способ получения ацеталей глутаконового альдегида действием спирта на натриевую соль глутаконового альдегида, получаемую расщеплением солей пиридиния. Однако выходы конечного продукта низки [1].

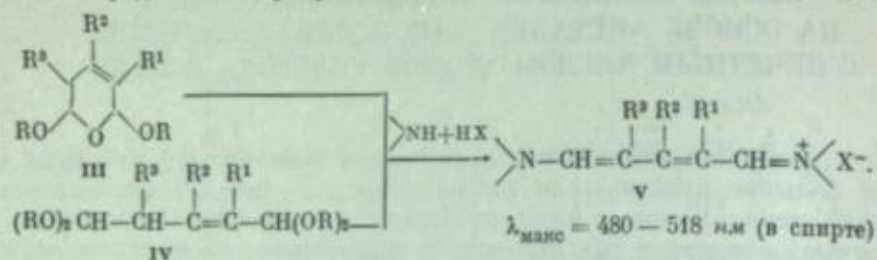
Нами разработан новый общий способ получения ацеталей глутаконового альдегида на основе реакции диеновой конденсации винилалкиловых эфиров с α,β-ненасыщенными альдегидами [2—4].



(R = CH₃, C₂H₅; R¹, R², R³ = алкил, арил).

2,6-Диалкокси-Δ³-дигидропираны(III), полученные путем химических превращений соединений I и II по приведенной выше схеме, представляют собой циклические ацетали глутаконового альдегида. При взаимодействии соединений III со спиртом в присутствии галогеноводородных кислот происходит раскрытие пиранового цикла с образованием диацеталей глутаконового аль-

дегида (IV). Как 2,6-диалкокси- Δ^3 -дигидропираны (III), так и диацетали глутаконового альдегида (IV) при действии первичных или вторичных аминов в кислой среде легко превращаются в пентаметиновые соли (V) [5,6].

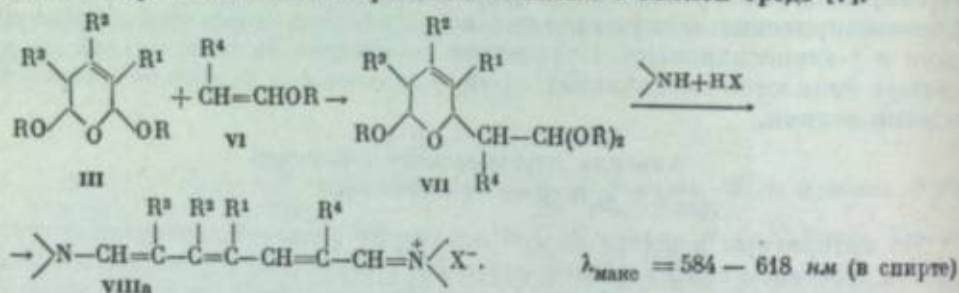


Разработанный метод синтеза пентаметиновых солей является более перспективным по сравнению с классическим методом расщепления солей пиридина.

Гептаметиновые соли

Синтез гептаметиновых солей был осуществлен тремя методами.

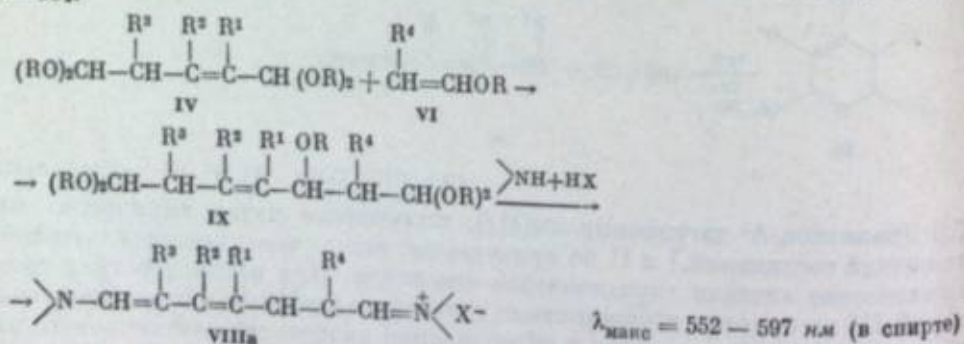
а) Конденсация 2,6-диалкокси- Δ^3 -дигидропиранов (III) с винилалкиловыми эфирами (VI) и последующее взаимодействие полученных продуктов реакции с первичными или вторичными аминами в кислой среде [7].



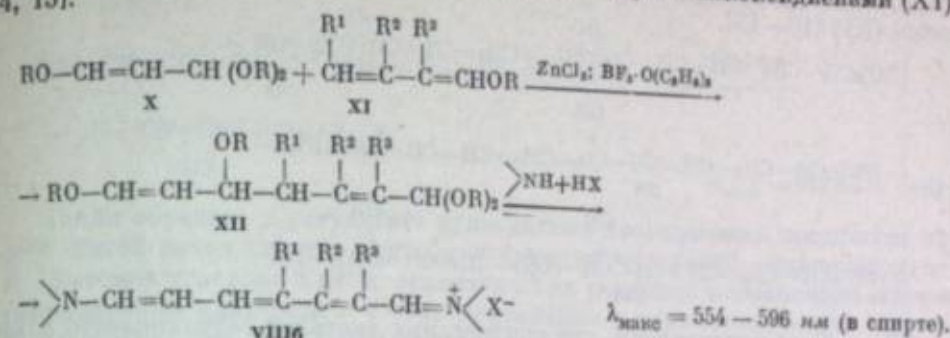
Нами установлено, что конденсация 2,6-диалкокси- Δ^3 -дигидропиранов (III) с винилалкиловыми эфирами (VI) протекает исключительно со стороны α, β -ненасыщенной ацетальной группировки. Этот факт находит свое теоретическое объяснение с точки зрения устойчивости промежуточно образующихся карбониевых ионов [8,9]. При взаимодействии соединений VII с первичными или вторичными аминами в кислой среде происходит раскрытие пиранового цикла, омыление ацетальных групп и образование гептаметиновых солей (VIIIa).

Метод позволяет получать гептаметиновые соли как без заместителя, так и с алкильными группами в полиеновой цепи.

б) Конденсация диацеталей глутаконового альдегида (IV) с винилалкиловыми эфирами при последующем взаимодействии ацеталей C_7 -алкокси-дальдегидов (IX) с первичными или вторичными аминами в кислой среде [10-13].



в) Конденсация ацеталей β -этоксинакролеина (X) с 1-алкоксидиенами (XI) [14, 15].

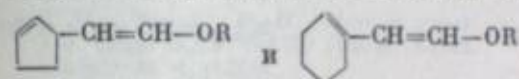


Конденсация ацеталей β -этоксинакролеина (X) с 1-алкоксидиенами (XI) протекает с высоким выходом при эквимолекулярном соотношении реагентов.

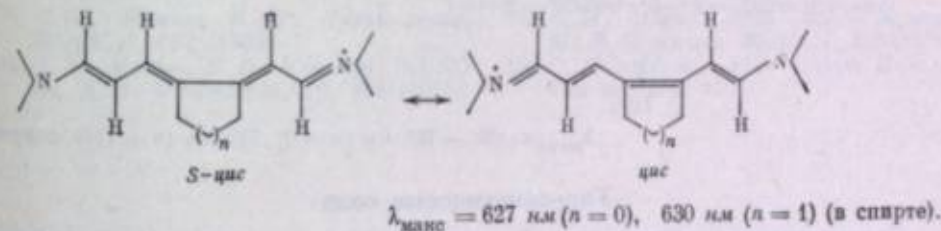
При взаимодействии соединения XII с первичными или вторичными аминами в кислой среде происходит гидролиз концевых ацетальных групп и элиминирование алкоксигруппы с образованием сопряженной системы двойных связей.

Этот метод позволяет получать гептаметиновые соли (VIIIb) с самыми различными заместителями, в том числе и с циклическими фрагментами, включенными в цепь сопряжения.

Так, используя циклические диены строения



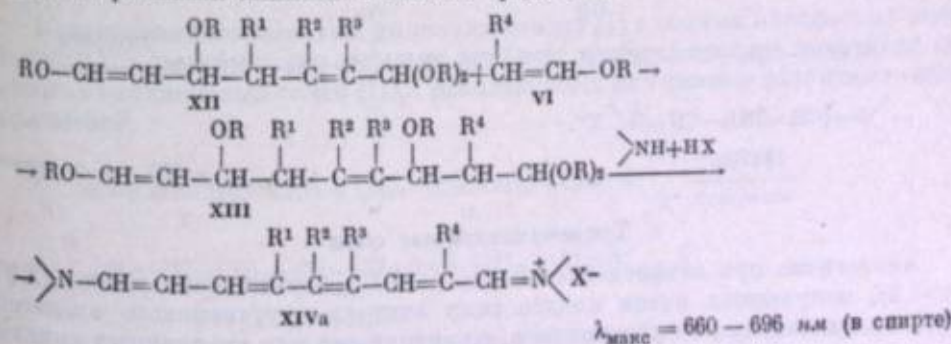
были получены гептаметиновые соли с пяти- и шестичленными циклами в сопряженной цепи и закрепленной *цис*- или *S-цис*-конформацией в одном из звеньев полиеновой цепи.



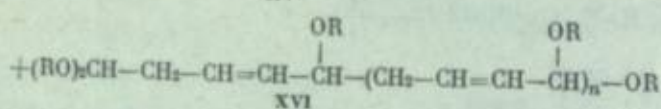
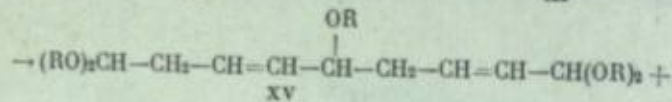
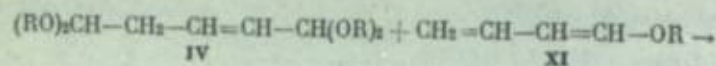
Нонаметиновые соли

Мы разработали новые удобные пути подхода к синтезу нонаметиновых солей.

а) Конденсация ацеталей C_7 -алкоксальдегидов (XII) с винилалкиловыми эфирами и последующее взаимодействие продуктов реакции с первичными или вторичными аминами в кислой среде [14].

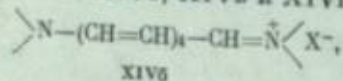


б) Конденсация ацеталей глутаконового альдегида (IV) с 1-алкоксидиенами (XI) [10-13].



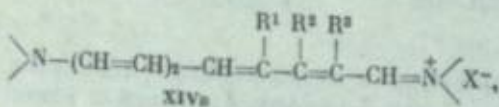
Нами было установлено, что конденсация ацеталей глутаконового альдегида (IV) с алкоксидиенами (XI) проходит структурно-направленно, только за счет α, β -ненасыщенной ацетальной группы глутаконового альдегида. Реакция носит характер теломеризации. Наряду с ацеталем C_9 -алкоксидиальдегида (XV) были выделены ацетали алкоксидиальдегидов C_{13} (XVI, $n=2$) и C_{17} (XVI, $n=3$).

При взаимодействии 1,1,5,9,9-пентаалкокси-2,6-нонадиена (XV) и его различных замещенных в углеводородной цепи с первичными или вторичными аминами в кислой среде были получены соответствующие нонаметинные соли строения XIVб, XIVв и XIVг [12].



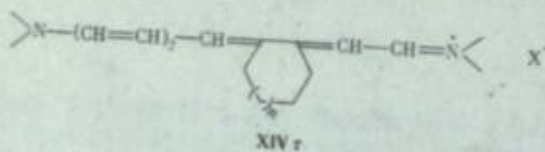
XIVб

$\lambda_{\text{max}} = 696 \text{ нм}$ (в спирте)



XIVв

$\lambda_{\text{max}} = 690 - 713 \text{ нм}$ (в спирте)

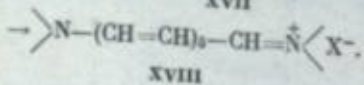
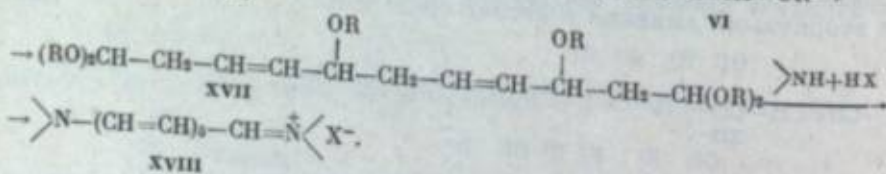
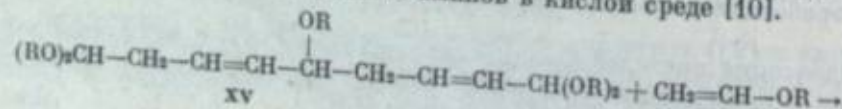


XIVг

$\lambda_{\text{max}} = 693 - 728 \text{ нм}$ ($n=0$), 730 нм ($n=1$) (в спирте).

Ундекаметинные соли

Синтез ундекаметинных солей легко осуществляется конденсацией ацеталей C_9 -алкоксидиальдегида (XV) с винилалкиловыми эфирами (VI) при последующем действии на образующиеся ацетали C_{11} -алкоксидиальдегида (XVII) первичных или вторичных аминов в кислой среде [10].



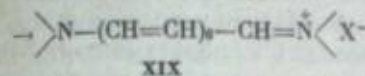
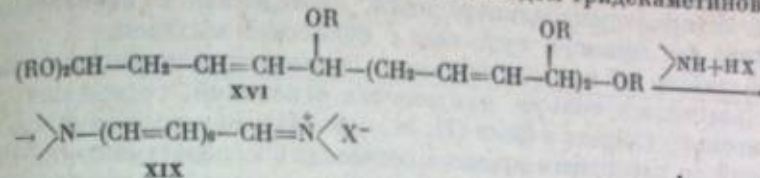
XVIII

$\lambda_{\text{max}} = 800 \text{ нм}$ (в спирте)

Тридекаметинные соли

Аналогично при взаимодействии ацеталей C_{13} -алкоксидиальдегида (XVI, $n=2$), полученных путем конденсации ацетала глутаконового альдегида (IV) и двух молекул 1-алкоксидиена, с первичными или вторичными аминами

в кислой среде образуются с высоким выходом тридекаметинные соли (XIX).



XIX

$\lambda_{\text{max}} = 912 \text{ нм}$ (в спирте)

Таким образом, в результате проведенных исследований предложен простой общий метод синтеза винилогов амидиниевых солей, содержащих от 5 до 13 атомов углерода в цепи, основанный на реакциях конденсации ацеталей глутаконового альдегида и β -этоксинакролена с винилалкиловыми эфирами и алкоксидиенами при последующем взаимодействии получаемых ацеталей алкоксидиальдегидов с первичными или вторичными аминами в кислой среде.

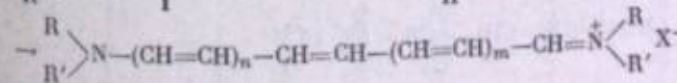
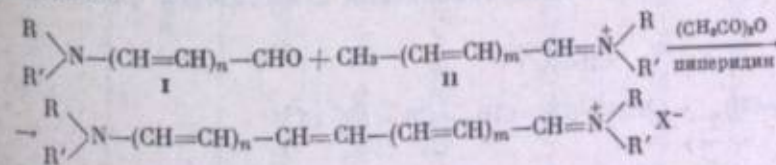
ЛИТЕРАТУРА

1. P. Baumgarten. Ber., 59, 1168 (1926).
2. С. М. Макин, В. М. Лихошерстов, М. И. Шелемина. ЖОХ, 34, 1809 (1964).
3. С. М. Макин, В. М. Лихошерстов, М. И. Бережная. ЖОрХ, 3, 1419 (1967).
4. С. М. Макин, В. М. Лихошерстов. Авт. свид. СССР 168280 (1965). Бюлл. изобр., № 4 (1965).
5. С. М. Макин, В. М. Лихошерстов. ЖОрХ, 1, 640 (1965).
6. С. М. Макин, В. М. Лихошерстов. Авт. свид. СССР 161721 (1963). Бюлл. изобр., № 8 (1964).
7. С. М. Макин, В. М. Лихошерстов. ЖОрХ, 1, 832 (1965).
8. С. М. Макин, В. Б. Мочалин. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 10, 114 (1965).
9. С. М. Макин, И. Н. Рожков. ЖОХ, 31, 3214 (1961).
10. С. М. Макин, О. А. Шавергина, М. И. Бережная, В. М. Лихошерстов. ЖОрХ, 2, 1349 (1966).
11. С. М. Макин, Н. В. Монич, О. А. Шавергина, М. И. Бережная, С. А. Хейфец. Там же, 6, 107 (1970).
12. С. М. Макин, Н. В. Монич, О. А. Шавергина, М. И. Бережная, С. А. Хейфец. Tetrahedron, 25, 4939 (1969).
13. С. М. Макин, С. А. Хейфец, Н. В. Монич, В. М. Лихошерстов. Авт. свид. СССР 175966 (1964). Бюлл. изобр., № 21 (1965).
14. С. М. Макин, Абла Азмед Исмаил, М. И. Бережная. ЖОрХ, 6, 455 (1970).
15. С. М. Макин, Абла Азмед Исмаил. Там же, стр. 1562.

С. М. Макин, Т. П. Колобова, М. И. Бережная

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИИ ПОЛИЕНОВЫХ АМИНОАЛЬДЕГИДОВ С СОЛЯМИ ИЛИДЕНОВЫХ ОСНОВАНИЙ. САМОКОНДЕНСАЦИЯ ПОЛИЕНОВЫХ АМИНОАЛЬДЕГИДОВ

Конденсация полиеновых аминоальдегидов (I) с солями илиденных оснований (II) могла бы стать одним из наиболее удобных методов получения винилогов амидиниевых солей (III), используемых при синтезе различных типов красителей.



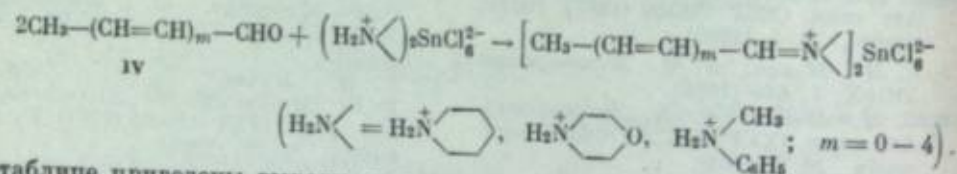
III

(n и $m = 0, 1-3$ и т. д.; X^- — анион кислоты; $R, R' = H$, арил, циклоалкил).

Однако из работы [4] известно, что конденсация гексахлорстаннатов этилиденпиперидиния и кротонилденпиперидиния, проведенная с полиеновыми аминокальдегидами, как правило, протекает с невысоким выходом.

В настоящей работе мы провели изучение конденсации некоторых полиеновых аминокальдегидов с солями илденных оснований, содержащих от двух до десяти атомов углерода в цепи (II, $m = 0-4$). Соли полиеновых илденных оснований до последнего времени оставались малодоступными. Различные авторы, работавшие с этими соединениями, отмечали их большую гигроскопичность и неустойчивость по отношению к гидролизу. Поэтому, как правило, во всех работах соли илденных оснований были получены при использовании комплексных анионов: гексахлорстаннатов, галогеновисмута, гексахлорплатинатов, комплексов с водями серебра и т. п. [2-4]. Имеется краткое сообщение о возможности получения некоторых полиеновых илденных оснований в виде перхлоратов с выходом 36-54% [5]. Мы изучили синтез полиеновых илденных оснований на примере их гексахлорстаннатов. Необходимые для намеченных синтезов полиеновые альдегиды были получены путем конденсации ацеталей непредельных альдегидов с винилалкиловыми эфирами с последующим кислотным гидролизом образующихся 1,4,3-триалкоксилканов [6,7].

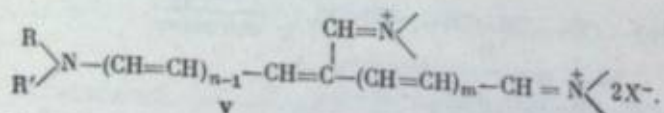
Таким образом были синтезированы сорбиновый альдегид (IV, $m = 2$); 2,4,6-октатриеналь (IV, $m = 3$) и 2,4,6,8-декатетраеналь (IV, $m = 4$). Синтез гексахлорстаннатов полиеновых илденных оснований (II) осуществляли нагреванием альдегидов с гексахлорстаннатами вторичных аминов в растворе спирта. В качестве аминов были взяты пиперидин, морфолин и метиланлин.



В таблице приведены выходы и константы полученных соединений.

Мы провели изучение конденсации 3-пиперидинопропеналя (I, $R = R' = (\text{CH}_2)_5$, $n = 1$) и 5-метиланилино-2,4-пентадиеняля (I, $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, $n = 2$) с рядом полученных выше полиеновых илденных оснований, содержащих от двух до десяти атомов углерода в цепи (II, $R = R' = (\text{CH}_2)_5$ или $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, $m = 0-4$) в растворе уксусного ангидрида, в присутствии пиперидина в качестве катализатора.

При этом оказалось, что в процессе реакции во всех случаях образуются кристаллические окрашенные вещества, которые по данным электронных спектров поглощения и элементного анализа не являются индивидуальными, а представляют собою сложную смесь продуктов. Эту смесь не удается разделить на индивидуальные соединения, а целевые вещества (III) в ней содержатся в количестве 2-20% (на основании коэффициента экстинкции электронных спектров). Большие выходы соединений III получаются при использовании этилиденных производных II. По мере увеличения длины полиеновой цепи в соединениях II выход винилогов амидвиниевых солей III быстро падает. Вместе с тем анализ экспериментальных данных показал, что наряду с конденсацией, протекающей с образованием III, имеет место процесс иного типа — самоконденсация полиеновых аминокальдегидов с образованием винилогов амидвиниевых солей с метилнимониевым заместителем в полиеновой цепи (V).



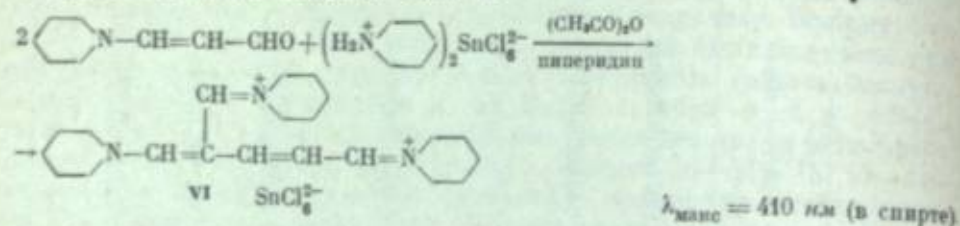
В этом процессе илденные основания выступают, вероятно, донорами вторичной аминокгруппы.

Гексахлорстаннаты илденных оснований

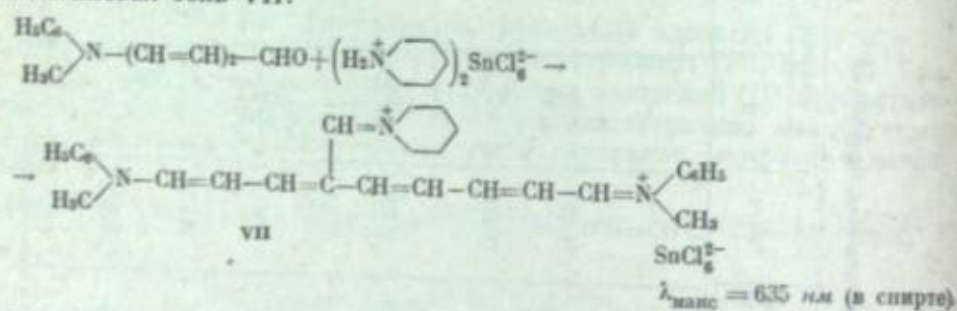
Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	$\lambda_{\text{макс}}$ в спирте, мμ	$\epsilon_{\text{макс}}$	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
					N	Cl		N	Cl
$(\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}\langle \rangle)_2\text{SnCl}_6^{2-}$	68,5	221-222	—	—	—	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$	—	—
$(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}\langle \rangle)_2\text{SnCl}_6^{2-}$	66,0	196-197	255	11 200	5,01 4,95	—	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$	4,72	—
$(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}\langle \rangle)_2\text{SnCl}_6^{2-}$	45,5	192-195	257	16 900	—	—	$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$	—	—
$(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}\langle \rangle)_2\text{SnCl}_6^{2-}$	37,0	183-193	268	8 750	3,85 3,97	—	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$	4,20	—
$[\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CH}=\text{N}\langle \rangle]_2\text{SnCl}_6^{2-}$	66,7	176-178	312	—	4,05 3,98	—	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$	4,24	—
$[\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{CH}=\text{N}\langle \rangle]_2\text{SnCl}_6^{2-}$	45,0	123-132	367	36 750	—	30,04 30,35	$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$	—	29,95
$[\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CH}=\text{N}\langle \rangle]_2\text{SnCl}_6^{2-}$	43,0	162-165	412	38 600	—	29,50 29,43	$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Sn}$	—	29,20

Мы показали, что самоконденсация полиеновых альдегидов протекает очень легко, практически с количественным выходом, при взаимодействии последних с солями вторичных аминов в растворе уксусного ангидрида при комнатной температуре или даже при охлаждении реакционной смеси водой.

Так, при взаимодействии β -пиперидиноакролена (I, $R-R' = (CH_2)_5$, $n = 1$) с гексахлорстаннатом пиперидина в качестве катализатора с выходом 97% образуется пентаметиновая соль VI.



Аналогично из 5-N-метилавилюно-2,4-пентадиенала (I, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, $n = 2$) и гексахлорстанната пиперидина с выходом 87% получена нонаметиновая соль VII.



Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что при конденсации полиеновых альдегидов с солями илидиновых оснований удовлетворительные результаты получаются только при использовании этилидиновых производных. При изучении этой реакции нами обнаружено, что наряду с образованием винилогов амидиниевых солей имеет место процесс самоконденсации полиеновых альдегидов с образованием полиметиновых солей с метилниммониевым заместителем в цепи сопряжения.

ЛИТЕРАТУРА

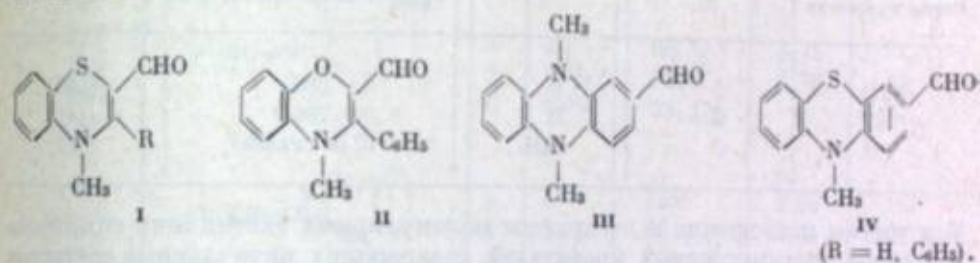
1. H. E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch. *Chimia*, **20**, 176 (1966).
2. M. Lamchen, W. Pugh, A. M. Stephen. *J. Chem. Soc.*, 1954, 4418.
3. W. Pugh. *Ibid.*, p. 2423.
4. R. Kuhn, H. Schretzmann. *Chem. Ber.*, **90**, 557 (1957).
5. N. E. Nikolajewski, S. Dähne, B. Hirsch. *Z. Chem.*, **8**, 63 (1968).
6. С. М. Максим, В. С. Судикова. *ЖОХ*, **32**, 3161 (1962).
7. И. И. Назаров, И. И. Назарова, И. В. Торгов. *ДАН СССР*, **122**, 82 (1958).

М. Г. Христиансен, А. Я. Пальченко

ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ — ПРОИЗВОДНЫЕ ДИГИДРОФЕНАЗИНА, ФЕНОТИАЗИНА, БЕНЗ-1,4-ТИАЗИНА, БЕНЗ-1,4-ОКСАЗИНА

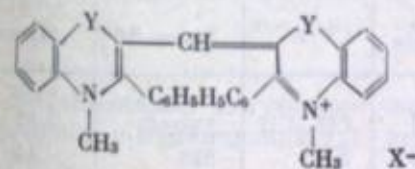
В ряде работ экспериментального и теоретического характера, например [1,2], показано, что введение циклов в хромофор может оказывать весьма существенное влияние на цвет красителей, их сенсибилизирующие свойства, а также может повышать их устойчивость.

Нами получены красители, часть атомов хромофора которых включена в гетероциклическую систему бенз-1,4-тиазина [3], бенз-1,4-оксазина, 5,10-диметил-5,10-дигидрофеназина [4], N-метилфенотиазина [5]. Для синтеза красителей такого рода были использованы соответствующие альдегиды I [3], II, III [4], IV [6], полученные формилированием гетероциклических оснований.



Альдегиды легко реагируют с различными четвертичными солями, содержащими активную метильную или метиленовую группу, кетометиленовыми соединениями, ароматическими аминами с образованием соответствующих красителей.

Некоторые цианины симметричного и несимметричного строения — производные бенз-1,4-оксазина — получили ранее Киприанов и Хилья [7] путем конденсации четвертичных солей с ортомуравьиноэтиловым эфиром. Использование альдегидов I и II значительно расширяет синтетические возможности. Для симметричных красителей из I и II характерна глубокая окраска.

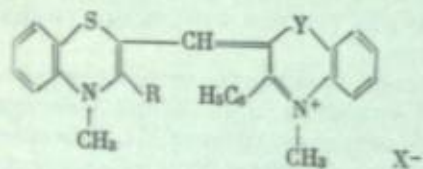


Номер красителя	Y	λ_{max} (в спирте), нм	$\Delta\lambda$, нм
V	См. *	459 [8]	—
VI	S	670 (в нитрометане)	211
VII	O	734 [7]	275

* Ациклическое соединение.

Эффект замыкания двух бензтиазиновых или безоксазиновых ядер значительно усиливается тем, что замыкающие цикл атомы $Y = S, O$, связанные непосредственно с четными атомами углерода хромофора аналогично заместителям — донорам электронов в этих положениях полиметиновой цепи, — углубляют окраску в соответствии с правилом Дьюара—Нотта (см. выше со-

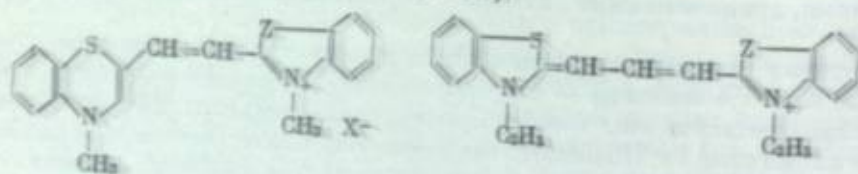
единения V—VII) [9—11]. Соответствующие карбоцианины, т. е. красители с такой же длиной хромофора, производные бензтиазола и бензоксазола, где Y = S, O связаны с нечетными углеродными атомами, поглощают в более коротковолновой области: при 558 и 482,5 мμ соответственно [12]. Со вступлением в цикл более сильного донора электронов (при замене атома серы на атом кислорода) окраска углубляется, о чем свидетельствуют максимумы поглощения несимметричных красителей VIII—X, производных бенз-1,4-тиазина и бенз-1,4-оксазина.



Номер красителя	Y	R	$\lambda_{\text{макс}}$ в нитрометане, мμ	lg ε
VIII	S	H	685	4,46
IX	O	H	736	4,41
X	O	C ₆ H ₅	710 (в спирте)	4,27

Максимумы поглощения и логарифмы молекулярных экстинкций спиртовых растворов несимметричных красителей, содержащих пятичленные азотистые гетероциклы, приведены в табл. 1.

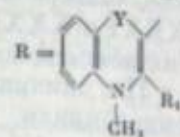
Красители с бензтиазиновым циклом (R₁ = H) изомерны соответствующим тиакробоцианинам (XXVI—XXIX).



Номер красителя	Z	$\lambda_{\text{макс}}$, мμ	Номер красителя	Z	$\lambda_{\text{макс}}$, мμ	$\Delta\lambda$, мμ
XI	CH=CH	615	XXVI	CH=CH	578[13]	37
XIV	S	602	XXVII	S	558	44
XVII	O	565	XXVIII	O	520[13]	45
XX	C(C ₆ H ₅) ₂	613	XXIX	C(C ₆ H ₅) ₂	542[13]	71

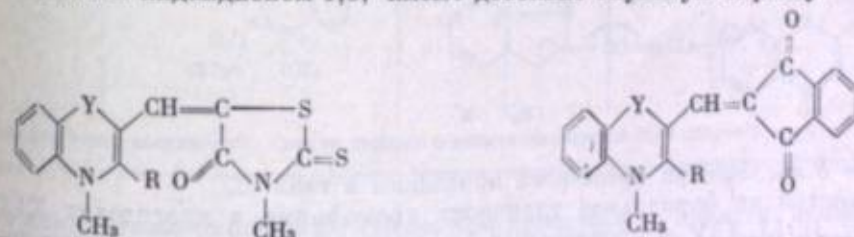
Формально длина их хромофоров одинакова, но максимумы поглощения красителей XI, XIV, XVII и XX смещены в сторону длинных волн ($\Delta\lambda = 37-71$ мμ) по сравнению с их бензтиазиновыми аналогами. Замена Y = S более сильным донором электронов, Y = O (табл. 1, красители XIII, XVI, XIX, XXI, XXV) вызывает bathochromic сдвиг максимумов поглощения, равный 29—65 мμ. Вступлением фенольной группы в положение 3 бензтиазинового ядра сопровождается гипсохромным сдвигом максимума ($\Delta\lambda = 12-39$ мμ). Вычисленные значения левации подтверждают, именно в литературе сведения об относительно невысокой основности бенз-1,4-тиазинов [14] позволяют отличить бенз-1,4-тиазин и бенз-1,4-оксазин, в ряд углубляющих по основности: гетеростативов: тиазоли > бензтиазол > бензоксазол > бенз-1,4-оксазин > бенз-1,4-тиазин > индандион.

Таблица 1
Максимумы поглощения цианиновых красителей, производных бенз-1,4-тиазина и бенз-1,4-оксазина



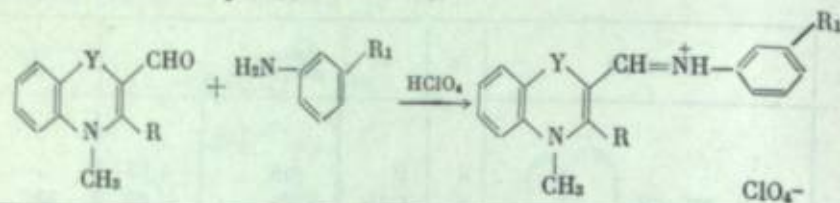
Номер красителя	Формула	Y	R ₁	$\lambda_{\text{макс}}$ в спирте, мμ	lg ε	$\Delta\lambda_{\text{макс}}$, мμ
XI	R-CH=CH-	S	H	615	4,67	—
XII		S	C ₆ H ₅	585	4,68	52
XIII		O	C ₆ H ₅	650 [7]	—	19
XIV	R-CH=CH-	S	H	602	4,73	—
XV		S	C ₆ H ₅	582	4,76	32
XVI		O	C ₆ H ₅	634 [7]	—	12
XVII	-R-CH=CH-	S	H	565	4,66	—
XVIII		S	C ₆ H ₅	551	4,61	25,5
XIX		O	C ₆ H ₅	600 [7]	—	8,0
XX	R-CH=CH-	S	H	613	4,78	—
XXI		S	C ₆ H ₅	601 [7]	—	7,5
XXII		O	C ₆ H ₅	630 [7]	—	10,0
XXIII	R-CH=CF-	S	H	630	4,51	—
XXIV		S	C ₆ H ₅	610	4,24	27,5
XXV		O	C ₆ H ₅	654	4,81	—

Мероцианины, полученные конденсацией альдегидов I и II с N-метилроданином и индандионом-1,3, имеют довольно глубокую окраску.



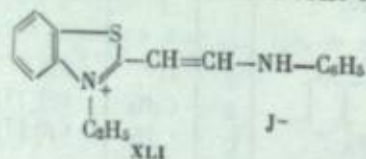
Номер красителя	Y	R	$\lambda_{\text{макс}}$ в нитрометане, мμ	lg ε	Номер красителя	Y	R	$\lambda_{\text{макс}}$ в нитрометане, мμ	lg ε
XXX	S	H	535	4,48	XXXIII	S	H	598	4,39
XXXI	S	C ₆ H ₅	515	4,36	XXXIV	S	C ₆ H ₅	578	4,34
XXXII	O	C ₆ H ₅	560	4,49	XXXV	O	C ₆ H ₅	581	4,58

Диметимероцианин ряда бензтиазола — изомер красителя XXX — имеет максимум поглощения при 524 мк [15]. Красители бензоксазинового ряда XXXII и XXXV окрашены глубже, чем красители XXXI и XXXIV бензтиазинового ряда. Мероцианины XXXI и XXXIV с арильной группой обладают более высокой окраской, чем их незамещенные аналоги XXX и XXXIII. Взаимодействие альдегидов I и II с анилином и *m*-нитроанилином в присутствии кислоты приводит к гемиданинам.



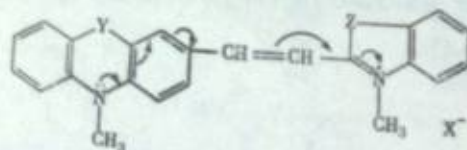
Номер красителя	Y	R	R ₁	$\lambda_{\text{макс}}$ в нитрометане, мк	lg ϵ
XXXVI	S	C ₆ H ₅	H	485	4,24
XXXVII	O	C ₆ H ₅	H	495	4,43
XXXVIII	S	H	NO ₂	505	4,38
XXXIX	S	C ₆ H ₅	NO ₂	493	4,32
XL	O	C ₆ H ₅	NO ₂	506	4,61

Аналогичный гемиданин ряда бензтиазола XLI поглощает при 414 мк [16].



Известно, что замыкание части цепи хромофора цианинового красителя в ароматический цикл значительно ослабляет сопряжение, снижая делокализацию электронов в хромофоре, что приводит к гипсохромному сдвигу максимума поглощения красителя [17—19].

Нами получен ряд красителей — производных дигидрофеназина и фенотиазина, — четыре звена хромофора которых являются одновременно звеньями ароматического цикла, а гетероатом Y можно рассматривать как заместитель при четном атоме углерода в хромофоре.

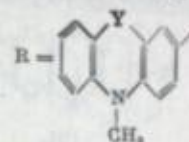


Данные о поглощении красителей приведены в табл. 2.

Несмотря на формальное удлинение хромоформа в красителях XLIV, XLVIII, L, LI, LIV — производных фенотиазина — на две метиновые группы по сравнению с соответствующими производными ряда бенз-1,4-тиазины (XIV, XI, XVII, XX, VIII) их максимумы поглощения смещены в коротковолновую часть спектра на 60—110 мк. Большой гипсохромный сдвиг объясняется наличием ароматического цикла в хромофоре красителей ряда фенотиазина.

Обращает на себя внимание также тот факт, что стирилы из *l*-диметиламинобензальдегида (см. табл. 2) окрашены несколько глубже, чем красители с ядром фенотиазина. Более близкие по строению к последним красители из *l*-(*N*-метил-*N*-фенил)аминобензальдегида (XLIII, XLVII, LIII), получен-

Таблица 2
Максимумы поглощения плавниновых красителей, производных фенотиазина и 5,10-диметил-5,10-дигидрофеназина



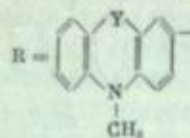
Номер красителя	Формула	Y	$\lambda_{\text{макс}}$ в нитрометане, мк	lg ϵ	$\lambda_{\text{макс}}$ соответствующих стиролов в нитрометане, мк
XLII		NCH ₃	658	4,44	—
XLIII		См. *	518	4,84	528 [20]
XLIV		S	514	4,45	—
XLV		SO ₂	452	4,56 **	—
XLVI		NCH ₃	638	4,38	—
XLVII		См. *	516	4,72	527 [20]
XLVIII		S	502	4,46	—
XLIX		NCH ₃	622	4,38	502 [20]
L			501	4,58	—
LI		S	544	4,50	—
LII		См. *	540	4,88	550 [20]
LIII					
LIV		См. *	603	4,48	605 [21]
		S	596	4,48	—
LV		См. *	610	4,64	624 ** [7]

* Аналогичное соединение. Спектр измерен в диметилформамиде **, в спирте **.

ные нами, также окрашены глубже, чем красители — аналоги, производные фенотиазина. Это дает основание предполагать, что атом серы в последних проявляет электроноакцепторные свойства за счет наличия свободных *d*-орбиталей у атома S и переноса π -электронов системы на эти орбитали. Замена атома серы на более отрицательную группу (SO₂) привела к дальнейшему повышению окраски (соединение XI) в полном соответствии с правилом Дьюара—Нотта. И наоборот, замена атома серы на сильный донор электронов NCH₃ вызывает весьма существенный bathochromic сдвиг максимумов — 120—140 мк.

Таблица 3

Максимумы поглощения мероцианинов, производных фенотиазина и 5,10-диметил-5,10-дигидрофеназина



Номер красителя	Формула	Y	$\lambda_{\text{макс}}$ в нитрометане, нм	lg ϵ
LVI		NCH ₃	553	4,68
LVII		См. *	462	4,71
LVIII		S	453	4,56 **
LIX		NCH ₃	618	4,36
LX		См. *	484	4,86
LXI	R-CH=CH-COCH ₃	NCH ₃	470	4,08 **
LXII	R-CH=CH-COC ₆ H ₅	NCH ₃	506	4,20 **
LXIII		S	426	4,39 **
LXIV		NCH ₃	543	4,23 **
LXV		См. *	421	4,67 **
LXVI		S	445	4,32

* Ациклическое соединение. Спектр измерен в диметилформамиде **, в спирте **.

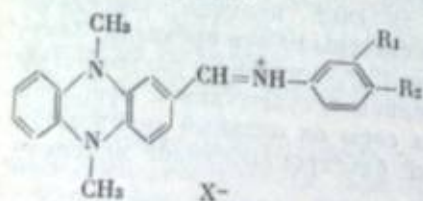
Альдегиды III, IV и *n*-(*N*-метил-*N*-фенил)аминобензальдегид конденсируются с кетометиленовыми соединениями, содержащими активные метильные группы (ацетон, ацетофенон) и метиленовые группы (*N*-метилроданин, индантрон-1,3, циануксусный эфир), что приводит к красителям с мероцианиновым хромофором (табл. 3).

Наиболее глубокую окраску имеют мероцианины из 5,10-диметил-5,10-дигидрофеназин-2-альдегида. Гипсохромный сдвиг максимума поглощения при переходе от Y = NCH₃ к Y = S составляет 80—100 нм.

Кетометиленовые соединения, имеющие две активные метильные группы (ацетон) или две метиленовые группы (циклогексанон и циклопентанон), конденсируются по двум группам, образуя бис-продукты (табл. 4).

Мероцианины LXIX—LXXI содержат в хромофоре цикл неароматической природы. Сравнение максимумов поглощения красителя с открытой цепью LXVIII и красителя LXIX, содержащего шестичленный цикл в хромофоре, показывает, что в этом случае замыкание цикла не вызывает особых изменений в поглощении света. При замыкании пятичленного цикла (красители LXX и LXXI) наблюдается батохромный сдвиг максимума, составляющий 20 нм в случае Y = S и 32 нм при Y = NCH₃ (ср. [22]).

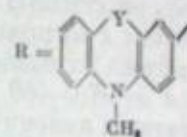
Даже простейшие гемцианины, полученные из альдегида III, окрашены довольно глубоко:



Номер красителя	R ₁	R ₂	$\lambda_{\text{макс}}$ в нитрометане, нм	lg ϵ
LXXII	H	H	626	4,28
LXXIII	H	OCH ₃	618	4,34
LXXIV	NO ₂	H	674	—

Таблица 4

Максимумы поглощения бисмероцианинов, производных фенотиазина и 5,10-диметил-5,10-дигидрофеназина



Номер красителя	Формула	Y	$\lambda_{\text{макс}}$ в нитрометане, нм	lg ϵ
LXVII	R-CH-CH-CO-CH=CH-R	NCH ₃	518	4,46
LXVIII		S	440	4,50
LXIX		S	436 *	4,58
LXX		NCH ₃	550 *	4,60
LXXI		S	460	4,69

* Спектр измерен в диметилформамиде.

Таким образом, цианиновые красители — производные 5,10-диметил-5,10-дигидрофеназина — поглощают в более длинноволновой области, чем аналогичные стирильные производные и красители — производные фенотиазина.

ЛИТЕРАТУРА

- G. E. Ficken, J. D. Kendall. *Chimia*, 15, 110 (1961).
- Г. Г. Дядюша. *Укр. хим. ж.*, 30, 1186 (1964).
- М. Г. Христиансен, А. Я. Ильченко. *ВИНИТИ*, Деп. № 3187-71.
- М. Г. Христиансен, А. Я. Ильченко, Ю. С. Розум. *ДАН УССР*, 1970, 829.
- М. Г. Христиансен, А. Я. Ильченко. *Укр. хим. ж.*, 37, 1137 (1971).
- C. Bodea, V. Farcasan, J. Oprean. *Rev. roum. chim.*, 10, 1103 (1965); *C. A.*, 64, 12667 (1966).
- А. И. Киприанов, В. П. Хилл. *ЖОрХ*, 3, 1097 (1967).
- А. И. Киприанов, Ю. Л. Сламинский. *Там же*, стр. 168.
- T. Förster. *Z. phys. Chem.*, B48, 12 (1940).
- E. B. Knott. *J. Chem. Soc.*, 1951, 1024.
- M. J. S. Dewar. *Ibid.*, 1950, 2329.
- F. M. Hamer. *The Cyanine Dyes and Related Compounds*. New York — London, Intersci. Publ. Inc., 1964.
- L. G. S. Brooker, R. H. Sprague, H. W. J. Cressman. *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1889 (1945).
- А. И. Киприанов, З. Н. Пазенко. *ЖОХ*, 21, 163 (1951).
- М. В. Дейчмейстер, З. П. Сытник, И. И. Левков, Э. Б. Лифшиц. *Там же*, 24, 900 (1954).
- L. G. S. Brooker, F. L. White, G. H. Keyes, C. P. Smyth, P. E. Oesper. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3192 (1941).
- L. G. S. Brooker, R. H. Sprague. *Ibid.*, p. 3203.
- А. И. Киприанов, Н. К. Ушенко, А. Л. Гершуис. *ЖОХ*, 14, 865 (1944).
- А. И. Киприанов, А. А. Шумешко. *ЖОрХ*, 1, 756 (1965).
- L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, E. van Lare, G. van Zandt, F. L. White, W. W. Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1875 (1945).
- А. И. Киприанов, З. Н. Пазенко. *ЖОХ*, 21, 170 (1951).
- А. И. Киприанов, Н. К. Ушенко. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1950, 492.

IV. СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ НЕСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ

К. Б. Демидов, И. А. Акимов

СВЯЗЬ МЕЖДУ СПЕКТРАЛЬНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИЕЙ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ОКИСИ ЦИНКА

В настоящее время общепринято, что наличие донорных уровней в запрещенной зоне полупроводника необходимо для осуществления в нем спектральной сенсibilизации с помощью красителей [1, 2]. Такие уровни создаются предварительной химической сенсibilизацией полупроводника. Наиболее эффективно это достигается адсорбцией на полупроводниках молекул с большим сродством к электрону, например, в случае ZnO — адсорбцией молекул кислорода, хинона [1], хлоранила [3] и, кроме того, фенилгидразина [4] и др. Однако к настоящему времени имеются лишь качественные, а в ряде случаев и противоречивые наблюдения по влиянию электроакцепторных веществ на спектральную сенсibilизацию.

Молекулы красителя — спектрального сенсibilизатора, подобно молекулам других посторонних веществ, при адсорбции на полупроводнике также, очевидно, изменяют локальные энергетические состояния полупроводника, усложняя их идеализированную роль в эффекте спектральной сенсibilизации. Однако это побочное влияние красителей не изучено.

В связи с этим нами было проведено детальное изучение влияния молекул спектрального сенсibilизатора — эритрозина (от 10^{-8} до 10^{-5} моль/г ZnO) — и химического сенсibilизатора — малеинового ангидрида (от 10^{-8} до 10^{-4} моль/г ZnO) — на темновую проводимость, собственную ($\lambda = 380$ нм) и сенсibilизированную ($\lambda = 520$ нм) фотопроводимость, а также на люкс-амперные и кинетические характеристики фототока в слоях поликристаллической ZnO марки М-1.

Первым необходимым этапом работы являлась отработка методики измерения проводимости порошкообразных образцов, дающей воспроизводимые результаты. Была разработана измерительная ячейка, в которой разброс получаемых значений темнового и фототоков для образцов ZnO из одной партии не превосходил 10%.

Вначале была изучена температурная зависимость темновой проводимости неокрашенных образцов ZnO, окрашенных сенсibilизатором — эритрозином, а затем сенсibilизатором вместе с десенсibilизатором пинакриптолом желтым [5]. Было установлено, что адсорбированные на полупроводник сенсibilизатор или сенсibilизатор вместе с десенсibilизатором не вызывают изменения величины термической энергии активации темновой проводимости. Для исследованных образцов ZnO значение энергии термической активации проводимости было равно 1,3 эВ, т. е. проводимость имела примесный характер, поскольку значение ширины запрещенной зоны ZnO (3,1 эВ) значительно превосходит эту величину.

Затем в неокрашенных и окрашенных образцах ZnO были обнаружены и изучены термостимулированные токи [5] после предварительной засветки при 100° К как в области собственного поглощения полупроводника

($\lambda = 365$ нм), так и в области сенсibilизации светом с $\lambda = 546$ нм. Это позволило определить параметры уровней прилипания (глубину залегания, сечение захвата и концентрацию). Найденные уровни прилипания образуют квази-непрерывный ряд значений энергии в запрещенной зоне в интервале от 0,05 до 1,0 эВ. При этом в случае засветки светом с $\lambda = 365$ нм заполняются уровни прилипания в интервале 0,05—0,70 эВ, а при засветке светом с $\lambda = 546$ нм заполняются более глубокие уровни в интервале 0,1—1 эВ.

Молекулы десенсibilизатора изменяли энергетическое распределение уровней прилипания, увеличивая концентрацию глубоких и уменьшая концентрацию мелких энергетических состояний. Поскольку десенсibilизатор уменьшал собственную fotocувствительность окиси цинка, то можно было предполагать, что подавление fotocувствительности связано с увеличением концентрации глубоких уровней захвата электронов. Отсутствие глубоких состояний в спектре термостимулированных токов в случае засветки полупроводника светом с $\lambda = 365$ нм указывало на их участие в процессе рекомбинации генерированных свободного электрона в зоне проводимости и свободной дырки в валентной зоне. Эти же состояния выступают в роли уровней прилипания и не могут быть центрами рекомбинации при возбуждении полупроводника светом с $\lambda = 546$ нм, так как энергии такого кванта не хватает для осуществления оптического межзонного перехода. Однако энергия этого же кванта оказывается достаточной для того, чтобы генерировать локализованную на примесном центре дырку, т. е. спектрально сенсibilизированный фотоэффект носит примесный характер. Результаты этих исследований позволили выявить наличие донорных центров и уровней прилипания в исследуемых образцах.

Цель дальнейшей работы состояла в изучении влияния различных концентраций молекул спектрального и химического сенсibilизаторов на эти состояния по изменению темновых и фотоэлектрических свойств полупроводника [6, 7].

На рис. 1 приведены зависимости величин сенсibilизированного ($\lambda = 520$ нм) и собственного ($\lambda = 380$ нм) фототоков и темнового тока (i_t) от концентрации эритрозина (в микромолях на 1 г окиси цинка).

Сенсibilизированная fotocувствительность с увеличением количества красителя вначале возрастала, достигала максимума и затем начинала падать. Такая зависимость наблюдалась ранее и другими авторами [8].

Фототок в области собственного поглощения окиси цинка уменьшался с ростом концентрации красителя. Установлено, что адсорбция любых концентраций молекул эритрозина всегда приводила к уменьшению собственной fotocувствительности по сравнению с fotocувствительностью неокрашенной окиси цинка, т. е. спектральный сенсibilизатор осуществлял одновременно и нежелательный эффект химической десенсibilизации полупроводника.

Темновой ток также все время уменьшался с ростом концентрации красителя. Полученная кривая (см. рис. 1) имеет две четко разделенные области вначале медленного, а затем, при концентрациях эритрозина, больших $3,0$ мкмоль/г ZnO, быстрого падения электропроводности ZnO с ростом концентрации адсорбированного красителя. Существенно отметить совпадение второй области с областью уменьшения сенсibilизированной фотопроводимости при таких концентрациях эритрозина. Важно указать, что основные характеристики (люкс-амперные и кинетические) в этих областях были существенно различными.

На рис. 2 даны люкс-амперные зависимости сенсibilизированного и собственного фототоков в ZnO, окрашенной эритрозином различной концентрации, а на рис. 3 представлена зависимость времени фотоответа собственного и сенсibilизированного фототоков от интенсивности поглощенного света в ZnO, окрашенной эритрозином различной концентрации. Не останавливаясь на детальном рассмотрении этих зависимостей, отметим лишь, что анализ полученных характеристик позволяет составить достаточно четкую картину о роли локальных уровней в собственной и сенсibilизированной фото-

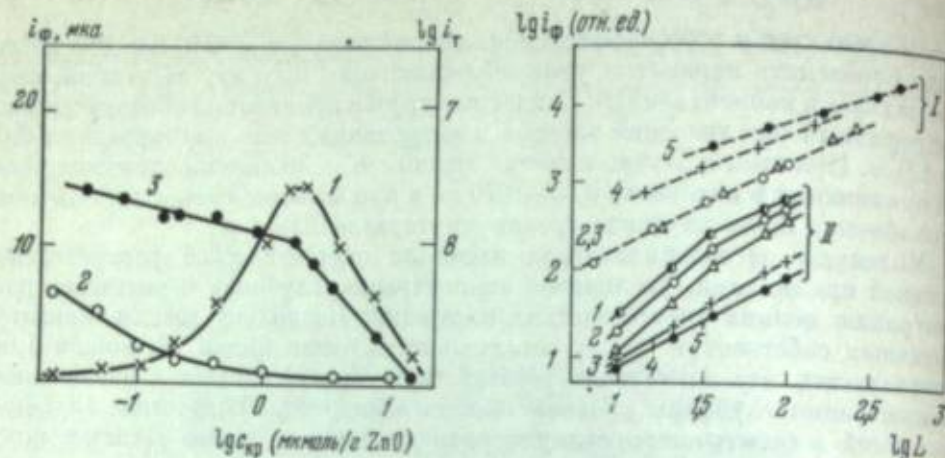


Рис. 1. Зависимость sensitized ($\lambda = 520$ н.м.) (I) и собственного ($\lambda = 380$ н.м.) (3) фототоков и темнового тока (3) от концентрации эритроцина

Рис. 2. Люкс-амперные зависимости sensitized ($\lambda = 520$ н.м., I) и собственного ($\lambda = 380$ н.м., II) фототоков в ZnO, окрашенной растворами эритроцина, мкмоль/г ZnO
1 — 0; 2 — 0,02; 3 — 0,05; 4 — 0,2; 5 — 2,0

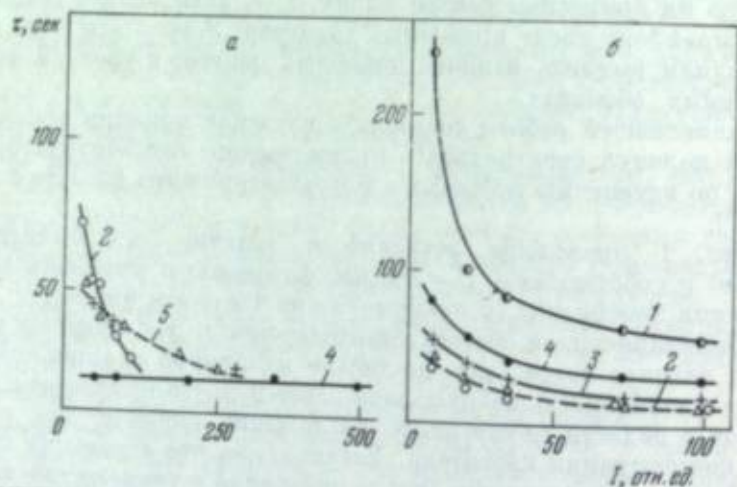


Рис. 3. Зависимость времени фотоответа (τ) sensitized ($\lambda = 620$ н.м., а) и собственного ($\lambda = 380$ н.м., б) фототоков от интенсивности поглощенного света (I) в ZnO, окрашенной растворами эритроцина, мкмоль/г ZnO
1 — 0; 2 — 0,02; 3 — 0,2; 4 — 2,0; 5 — 0,05 + 0,2

проводимости ZnO и о влиянии на них адсорбированных молекул красителя.

Например, люкс-амперные характеристики sensitized фототока при малых концентрациях эритроцина (10^{-2} — 10^{-1} мкмоль/г ZnO) были линейными, что свидетельствовало о постоянном времени жизни в этих условиях. Значит рост sensitized фототока с увеличением концентрации эритроцина в этих пределах вызван простым увеличением поглощения в области $\lambda = 520$ н.м. Существующая при этом зависимость времени фотоответа от интенсивности света (см. рис. 3) указывает на участие в sensitized фотозффекте уровней прилипания, а разная крутизна этих кривых позволяет заключить, что под действием молекул эритроцина происходит изменение энергетического распределения уровней прилипания.

После адсорбции больших концентраций эритроцина наблюдалась подлинейная люкс-амперная характеристика sensitized фототока

и постоянное время фотоответа, не зависящее от интенсивности света. Подлинейность люкс-амперной характеристики могла быть связана как с уменьшением времени жизни свободных носителей фототока, так и с уменьшением концентрации центров sensitized фоточувствительности, являющихся поставщиками электронов в спектрально sensitized фоточувствительности. Ответ о причинах изменения фоточувствительности в полон спектрально и химически sensitized образцах. Независимость времени фотоответа от интенсивности света указывала на появление моноэнергетического уровня прилипания электронов большой концентрации.

На рис. 4 показано влияние адсорбции различных концентраций малеинового ангидрида на собственную и sensitized концентраций фотопроводимости окиси цинка, окрашенной различными концентрациями эритроцина.

Собственная фотопроводимость окрашенных образцов ZnO увеличивалась при добавлении химического sensitизатора в количестве, изменяющемся в широком диапазоне от 1 до 300 мкмоль/г ZnO. (Все кривые для $\lambda = 380$ н.м. лежат выше кривой I.)

Sensitized фототок возрастал при концентрациях малеинового ангидрида до 10 мкмоль/г ZnO (кривые 2—4 лежат выше кривой I для $\lambda = 520$ н.м.). Как видно из рис. 4, увеличение sensitized фотозффекта в присутствии малеинового ангидрида могло достигать десяти.

Большие концентрации малеинового ангидрида приводили к уменьшению sensitized фототока (см. рис. 4, кривые 5—7 для $\lambda = 520$ н.м. ниже кривой I). Следовательно, вначале малеиновый ангидрид действовал как химический sensitизатор, а при концентрациях больше 10 мкмоль/г ZnO — как десенсибилизатор. Эти результаты по влиянию малеинового ангидрида на собственную и sensitized фоточувствительность ZnO представляют не только теоретический, но, очевидно, и практический интерес. Установленным немонокотонным характером зависимости эффективности спектральной sensitизации от концентрации химического sensitизатора можно объяснить результаты ряда неудачных опытов по влиянию химических добавок на sensitизацию красителями фотографической чувствительности.

Затем было изучено изменение темнового тока, люкс-амперных и кинетических характеристик собственного и sensitized фототоков под действием различных концентраций малеинового ангидрида. Для примера на рис. 5 приведены люкс-амперные характеристики для образцов окиси цинка с одной концентрацией эритроцина и разными концентрациями малеинового ангидрида. Наблюдалось четкое изменение этих характеристик. Не останавливаясь на этих результатах, отметим, что в процессе изучения фотозлектрических свойств спектрально и химически sensitized окиси цинка было установлено наличие сверхлинейных участков в люкс-амперных характеристиках собственного фототока, медленных составляющих в релаксации собственного и sensitized фототоков, возможность их увеличения адсорбцией электроноакцепторных молекул на поверхность полупроводника. Эти факты являлись косвенными признаками, свидетельствующими в пользу существования «медленного канала» рекомбинации носителей фототока. Поэтому представлялось целесообразным исследовать локальные состояния в ZnO методами оптического [9] и температурного гашения фототоков. Оба метода были использованы для изучения природы центров sensitизации и определения их энергетического положения.

Было обнаружено изменение стационарной величины фототока, возбуждаемого как в собственной области, так и в области sensitизации (возбуждающий свет) при дополнительном освещении. Зависимость такого изменения от длины волны дополнительного освещения приведена на рис. 6. (На рисунке участок кривой I относится к возбуждению в области собственной ($\lambda = 380$ н.м.), а участок 2 sensitized фоточувствительности.) В изменении стационарной величины фототока, возбуждаемого в обеих спектральных

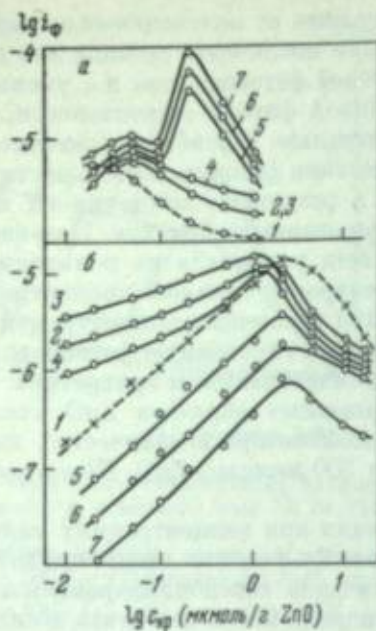


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость сенсibilизированной ($\lambda = 520$ нм, а) и собственной ($\lambda = 380$ нм, б) фоточувствительности ZnO от концентрации адсорбированного эритроцина при разных концентрациях малеинового ангидрида, $\mu\text{кмоль/г ZnO}$

1 — 0; 2 — 1; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 30; 6 — 75; 7 — 300

Рис. 5. Люкс-амперные зависимости сенсibilизированного ($\lambda = 520$ нм, I) и собственного ($\lambda = 380$ нм, II) фототоков в окрашенной ($c_{\text{нр}} = 0,05$ $\mu\text{кмоль/г}$) ZnO в отсутствие малеинового ангидрида (I) и при его концентрации 1 (2) и 30 (3) $\mu\text{кмоль/г}$ ZnO

Рис. 6. Спектральное распределение изменения стационарной величины фототока, возбуждаемого в собственной ($\lambda = 380$ нм, I) и сенсibilизированной ($\lambda = 520$ нм, 2) областях спектра; 3 — спектральное распределение «положительной» фотопроводимости

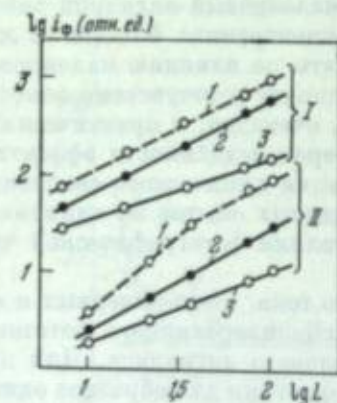


Рис. 5

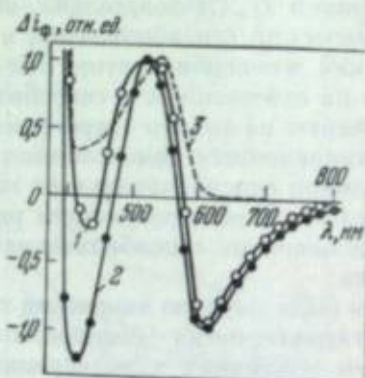


Рис. 6

ных областях, наблюдаются две составляющие — положительное изменение фототока, обязанное добавочной генерации носителей дополнительным освещением, и отрицательное изменение — оптическое гашение фототока дополнительным освещением. Спектр фотопроводимости этого же слоя, измеренной лишь с дополнительным освещением, изображен кривой 3 на рис. 6. В этом случае, согласно данным работ [10—12], оптическое гашение имеет наименьшую величину, и поэтому кривую 3 можно рассматривать как спектр только положительной составляющей. Сопоставление кривых 1—3 позволяет заключить, что оптическое гашение для сенсibilизированной окиси цинка расположено во всей видимой и близкой инфракрасной области спектра от 400 до 900 нм.

Затем была изучена зависимость релаксации собственного и сенсibilизированного фототоков от длины волны дополнительного освещения, а также от интенсивности возбуждающего света при постоянной интенсивности дополнительного освещения. Наблюдаемые явления аналогичны явлениям, описанным в работах по оптическому гашению фототоков в сульфиде кадмия [10—12]. Эти данные, а также результаты по исследованию темновых и фотоэлектрических свойств химически и спектрально сенсibilизированной окиси цинка позволили сделать вывод, что химическая сенсibilизация в ZnO создает центры рекомбинации γ -типа — «медленный» канал рекомбинации.

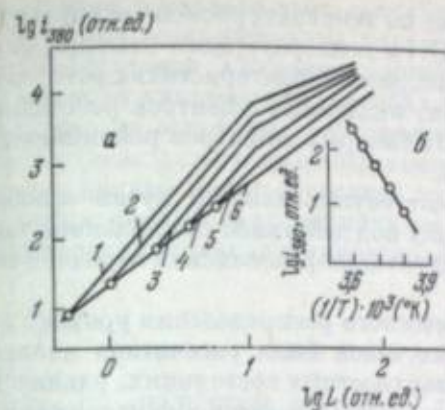


Рис. 7. Люкс-амперные зависимости фототока ($\lambda = 380$ нм), измеренные при разных температурах в области температурного гашения (а) и зависимость фототока в точке перехода от высокой чувствительности к меньшей как функция температуры, при которой происходит этот переход (б) ($E = 1,38$ эВ)

Т, К: 1 — 263; 2 — 267; 3 — 271; 4 — 274; 5 — 278; 6 — 285



Рис. 8. Энергетическая диаграмма уровней в сенсibilизированной окиси цинка

Их энергетическое положение было определено по длинноволновой границе спектра ИК-гашения, а также по температурной зависимости точек перехода от высокой чувствительности к меньшей при изменении интенсивности света. На рис. 7, а представлены люкс-амперные характеристики фототока ($\lambda = 380$ нм), измеренные при разных температурах в области температурного гашения, на рис. 7, б — зависимость фототока в точке перехода от высокой чувствительности к меньшей как функция температуры, при которой происходит этот переход. Найденная по наклону прямой термическая энергия активации электронного перехода из валентной зоны на γ -центры соответствует 1,4 эВ и совпадает с данными исследования ИК-гашения.

Создание этих центров имеет три следствия. Во-первых, повышается время жизни основных носителей фототока в собственной и сенсibilизированной областях спектра (химическая несектральная сенсibilизация). Во-вторых, увеличение концентрации γ -центров приводит к увеличению примесного поглощения и фотопроводимости при прямой фотоионизации этих центров (химическая спектральная сенсibilизация). В-третьих, γ -центры рекомбинации наряду с донорными поверхностными центрами поставляют электроны в зону проводимости в эффекте спектральной сенсibilизации. В результате связь между спектральной и химической сенсibilизацией заключается в том, что фоточувствительность в области поглощения полупроводника увеличивается только за счет химической несектральной сенсibilизации, а в области поглощения красителя она увеличивается как за счет химической несектральной, так и химической спектральной сенсibilизации. Полученные результаты позволяют представить схему энергетических состояний (рис. 8), участвующих в процессах генерации, рекомбинации и прилипания носителей фототока при возбуждении окиси цинка в полосе поглощения полупроводника и красителя.

На рисунке зоны изображены плоскими, хотя в реальном полупроводнике вблизи поверхности микрокристалла имеется изгиб зон. В наших измерениях при постоянном токе могли участвовать как «объемные», так и «поверхностные» состояния, в разной степени подверженные действию электрического поля объемного заряда. Поэтому энергетическая диаграмма представляет собой усредненную по оси координат вблизи поверхности полупроводника схему уровней.

На этой схеме в запрещенной зоне ZnO имеются локальные уровни трех типов. По данным метода термостимулированных токов в интервале энергий от 0,05 до 1,1 эВ имеются уровни прилипания I. На глубине 1,2—1,3 эВ распо-

ложены донорные центры II (данные по температурной зависимости электропроводности). Наличие эффектов ИК- и температурного гашения фототоков, сверхлинейных участков в люкс-амперных характеристиках фототока указывает на присутствие очувствляющих, медленных r -центров рекомбинации — уровень III на глубине 1,7 эв. Роль быстрых s -центров рекомбинации играют уровни I вблизи уровня Ферми.

Сенсибилизированный фотоэффект осуществляется путем освобождения электронов с уровней II и III в S -зону под действием поглощенной молекулами красителя световой энергии и индуктивно-резонансной передачи ее от красителя к полупроводнику.

На основании изучения энергетического распределения уровней прилипания методом термостимулированных токов была рассчитана концентрация электронов, локализованных на поверхностных состояниях, равная 10^{12} см⁻² для образцов, сенсибилизированных оптимальными концентрациями эритрозина.

Адсорбция красителя и маленного ангидрида изменяет параметры системы уровней I, II и III.

Адсорбция малых концентраций молекул эритрозина (от 10^{-2} до 1 мкмоль/г ZnO) приводит к появлению новых глубоких уровней захвата электронов в ZnO, а следовательно, к увеличению роли s -центров рекомбинации. Кроме того, уменьшается концентрация заполненных электронами донорных уровней. В этом случае, по-видимому, в основном уменьшается концентрация донорных центров. Указанием на это может служить тот факт, что при таких концентрациях красителя адсорбция маленного ангидрида вызывает увеличение спектрально сенсибилизированной фоточувствительности. Увеличение роли s -центров рекомбинации и уменьшение концентрации донорных центров в эксперименте проявляется в монотонном уменьшении собственного фототока, темнового тока, в исчезновении сверхлинейных участков в люкс-амперных характеристиках, в независимости времени фотоответа от интенсивности света.

Дальнейшее увеличение концентрации красителя приводит, по-видимому, к уменьшению заселенности электронами донорных состояний. Справедливость этого предположения может основываться на том, что подавленную такими концентрациями красителя спектрально сенсибилизированную фоточувствительность невозможно увеличить адсорбцией молекул химического сенсибилизатора, одна из функций которых заключается в создании донорных центров. Кроме того, наблюдается дальнейшее увеличение роли s -центров рекомбинации. В эксперименте уменьшение заселенности электронами донорных состояний и преобладание рекомбинации через s -центры проявляются в резком уменьшении темнового тока, сенсибилизированного фототока, в монотонном уменьшении собственного фототока с ростом концентрации красителя. Люкс-амперная характеристика сенсибилизированного фототока из линейной переходит в подлинейную. Молекулы химического сенсибилизатора оказывают воздействие на уровни прилипания I, донорные состояния II и r -центры рекомбинации III.

При адсорбции маленного ангидрида в концентрациях от 1 до 30 мкмоль/г ZnO увеличивается концентрация донорных и r -центров рекомбинации, что приводит к увеличению темнового тока, собственного и сенсибилизированного фототоков. Вывод о том, что при таких концентрациях химического сенсибилизатора увеличивается концентрация донорных центров, был подтвержден опытами по изучению методом термостимулированных токов глубоких локальных состояний в десенсибилизированных и очувствленных молекулами маленного ангидрида образцах ZnO. В десенсибилизированной окиси цинка в темновых равновесных условиях они частично заполнены.

При больших концентрациях маленного ангидрида уменьшается концентрация на центрах II и изменяются параметры уровней I, что проявляет-

ся в уменьшении темнового тока, сенсибилизированного фототока, в появлении подлинейных люкс-амперных характеристик собственного и сенсибилизированного фототоков, в изменении кинетики нарастания и спада фототоков. Влияние молекул химического сенсибилизатора на параметры уровней I бы- ла установлено на основании изучения изменения мгновенного времени регидрида под действием различных концентраций молекул маленного ангидрида. Эти данные могут объяснить тот факт, что фоточувствительность в области поглощения полупроводника не уменьшается при адсорбции больших концентраций молекул химического сенсибилизатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. К. Пуцейко. ДАН СССР, 91, 1071 (1953).
2. И. А. Акимов. Сб. «Элементарные фотопроцессы в молекулах». М.—Л., «Наука», 1966, стр. 397.
3. E. Inoue, H. Kikado, T. Yamaguchi. J. Phys. Chem., 69, 767 (1965).
4. H. Tributsch, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 73, 532, 850 (1969).
5. К. Б. Демидов, И. А. Акимов. Физика и технол. полупроводн., 2, 210 (1968).
6. К. Б. Демидов, И. А. Акимов. ЖНПФик, 17, 392 (1972).
7. К. Б. Демидов, И. А. Акимов. Там же, 17, 463 (1972).
8. Н. Н. Маркевич, Е. К. Пуцейко. ЖФХ, 36, 2393 (1962).
9. И. А. Акимов, К. Б. Демидов, А. М. Мешков. ЖНПФик, 17, 122 (1972).
10. А. А. Птащенко, В. В. Сердюк, И. А. Курьяненко. ФТТ, 8, 1623 (1966).
11. В. Е. Лашкарев, А. А. Птащенко. ДАН СССР, 172, 77 (1967).
12. В. Е. Лашкарев, А. А. Птащенко. Укр. физ. ж., 15, 1108 (1970).

Т. Н. Повзан, И. А. Акимов

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ В СЛОЯХ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ОКИСИ ЦИНКА

Известно, что на фотоэлектрические свойства полупроводников существенное влияние оказывают поверхностные локальные электронные состояния, находящиеся в запрещенной зоне полупроводника [1], а сенсибилизированный фотоэффект полностью связывается с ними [2—4]. Поэтому для более полного понимания процессов, происходящих при спектральной сенсибилизации внутреннего фотоэффекта в полупроводниках органическими красителями, возникает необходимость изучать поверхностные состояния полупроводника, их природу и параметры, а также изменения их энергетического спектра и параметров при адсорбции на поверхности полупроводника молекул спектрального сенсибилизатора. Такого рода исследования автоматически предполагают проведение количественных измерений.

В настоящее время достаточно хорошо отработаны методики получения количественных результатов на монокристаллических объектах. Однако малая степень развитости поверхности монокристаллов приводит к тому, что эффект сенсибилизации на них значительно ниже, чем на порошках. Это обстоятельство существенно осложняет, а зачастую делает невозможным изучение явления спектральной сенсибилизации на монокристаллах. Получение же количественных результатов на порошкообразных объектах затруднено тем, что используемые в настоящее время методики подключения исследуемого порошкообразного образца в измерительную схему не обеспечивают высокой воспроизводимости результатов измерений. Поэтому изучение локальных электронных состояний на поверхности порошкообразных полупровод-

ников необходимо было начать с разработки установок и методик, которые дали бы возможность получить воспроизводимые результаты. В результате проделанной работы были созданы измерительные ячейки [5], использование которых дает возможность получать воспроизводимые результаты с точностью не хуже 10% при изучении темновых и фотоэлектрических свойств порошков.

Объектом наших исследований была поликристаллическая окись цинка марки М-1, удельная поверхность которой составляет примерно $6 \text{ м}^2/\text{г}$ [6], поскольку она является одним из самых удобных полупроводников для изучения явления спектральной сенсibilизации из-за малого фона примесного поглощения в видимой области спектра, дающего возможность изучать сенсibilизацию и малоэффективными сенсibilизаторами. С другой стороны, необходимость такого рода исследований на окиси цинка этой марки обусловлена тем, что именно она соответствует большому числу требований, предъявляемых к полупроводнику для создания фоточувствительных электрофотографических бумаг [7].

Нами исследованы слои окиси цинка, сенсibilизированной эритрозином, феносафранином и высокомолекулярным сенсibilизатором — поливинилхлоридом, термолитизованным в адсорбированном состоянии на поверхности полупроводника. Слои ZnO толщиной 8—10 мкм наносили на фторопластовую подложку из суспензии в диметилформамиде или петролейном эфире [8]. На таких слоях проведены комплексные исследования поверхностных локальных состояний, включающие в себя изучение эффекта поля на примере темновой проводимости и фотопроводимости при возбуждении в областях собственной и сенсibilизированной светочувствительности ZnO и фотоэлектрических свойств.

К исследованию окиси цинка метод эффекта поля уже применялся. Был изучен эффект поля на монокристаллах ZnO [9—11], на пленках, полученных окислением напыленного металлического цинка на стеклянную подложку [12], и на порошкообразной ZnO со связующим [13]. Однако эти измерения проводили либо на образцах с повышенной поверхностной проводимостью [9—12], что достигалось различного рода обработками их поверхности, либо на образцах с разной фотопроводимостью при освещении ультрафиолетовым светом через каплю раствора электролита [13].

На исследуемых нами слоях наблюдался довольно значительный и устойчивый эффект поля [14, 15]. Поперечным полем удавалось изменять темновую проводимость слоев в 4—6 раз. При таких больших относительных изменениях проводимости кривая эффекта поля представляла собой экспоненту. Увеличение проводимости слоя при освещении приводило к уменьшению относительного изменения проводимости в результате действия поперечного поля, и кривая эффекта поля приближалась к прямой. Начальный наклон этой кривой, т. е. изменение проводимости слоя при малых напряжениях, дает возможность определить подвижность эффекта поля [16], которая по величине близка к дрейфовой подвижности свободных носителей заряда.

В неокрашенной ZnO в темноте подвижность эффекта поля составляла $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. С увеличением интенсивности возбуждающего света подвижность эффекта поля увеличивается по степенному закону с показателем степени порядка 0,7—0,8 при малых ($L < 5 \cdot 10^8 \text{ ккал}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$) интенсивностях и порядка 0,3—0,4 при больших интенсивностях света и при $L = 3 \cdot 10^{11} \text{ ккал}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ достигает значения $\mu^{\text{оп}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Наблюдаемая зависимость эффективной подвижности носителей тока от интенсивности возбуждающего света объясняется уменьшением высоты потенциальных межкуристаллических барьеров при освещении слоя, приводящем к увеличению эффективной подвижности носителей тока [17].

Дальнейшие исследования зависимости эффективной подвижности носителей тока от напряженности (E) внешнего электрического поля [18] показали, что во всей исследуемой области изменения напряженности внешнего поля (от 10^2 до $3 \cdot 10^1 \text{ в/см}$) обнаружена сильная зависимость $\mu^{\text{оп}}$ от E . Эта

зависимость (рис. 1) представляет собой экспоненту вида

$$\mu^{\text{оп}} = A \exp \alpha \sqrt{E}, \quad (1)$$

где A представляет собой подвижность эффекта поля при отсутствии внешнего поля и равна $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$.

Сравнение подвижности эффекта поля на порошкообразном образце и монокристалле [10] дает для потенциального межкуристаллического барьера высоту $e\varphi_0 = 0,46 \text{ эв}$, которая уменьшается при приложении внешнего поля в соответствии с выражением

$$e\varphi = e\varphi_0 - \frac{e}{2} \sqrt{\frac{eE}{e}}, \quad (2)$$

совпадающим с теоретическим для зависимости изменения высоты барьера от внешнего поля с учетом сил «зеркального отображения».

Эти данные дали возможность объяснить причину изменения формы кривой эффекта поля в темноте и при освещении. Поскольку высота потенциальных барьеров зависит от внешнего поля, то поперечное поле изменяет не только концентрацию носителей в приповерхностной области, но и их подвижность по длине экранирования. Если же изменяется только концентрация в приповерхностной области, то зависимость эффекта поля должна быть линейной. В случае изменения и концентрации, и подвижности носителей тока эффект поля должен учитывать подвижность носителей.

В нашем случае, очевидно, в темноте преобладающим является изменение подвижности носителей. При освещении слоя высота потенциальных барьеров уменьшается, что приводит к значительному увеличению подвижности носителей, и дополнительное увеличение подвижности за счет действия поля мало сказывается на изменении проводимости слоя. Поэтому кривая эффекта поля приближается к прямой.

Такая специфическая зависимость подвижности носителей тока от напряженности внешнего электрического поля (см. рис. 1) свидетельствует о том, что при данных условиях измерений преобладает шоттовская эмиссия носителей тока через потенциальные межкуристаллические барьеры. Детальное изучение вольт-амперных характеристик слоев, а также температурных зависимостей их проводимости подтверждает этот вывод. На рис. 2 приведена типичная вольт-амперная характеристика слоя на фторопластовой подложке. Следует отметить, что в этих измерениях регистрировалось максимальное значение тока, протекающего через исследуемый слой после приложения напряжения к текущим электродам. Нетрудно видеть, что характер вольт-амперных характеристик довольно сложный. При малых напряжениях (рис. 2, а) выполняется закон Ома. С увеличением напряжения омический участок характеристики переходит в область, характерную для шоттовской эмиссии носителей тока через потенциальные барьеры (прямолинейный участок на рис. 2, б). Дальнейшее увеличение напряжения приводит к появлению участка со степенной зависимостью тока, протекающего через слой, от приложенного напряжения (рис. 2, в).

На шоттовский характер эмиссии носителей заряда указывают также и температурные зависимости проводимости слоев. Типичная температурная зависимость проводимости, построенная в шоттовских координатах, приведена на рис. 3.

Используя теорию обогащенного слоя [19], Хейланд в работе [9] нашел связь между подвижностью эффекта поля, поверхностной проводимостью и поверхностной плотностью ловушек в единичном интервале энергии

$$\mu^{\text{оп}} = \frac{\sigma}{2ekTS_E(E)}, \quad (3)$$

С помощью этого выражения нами получено для поверхностной плотности ловушек вблизи положения уровня Ферми значение порядка $10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эв}^{-1}$. Изучение эффекта поля на примере темновой проводимости дает возможность получить информацию только о небольшой части локальных центров,

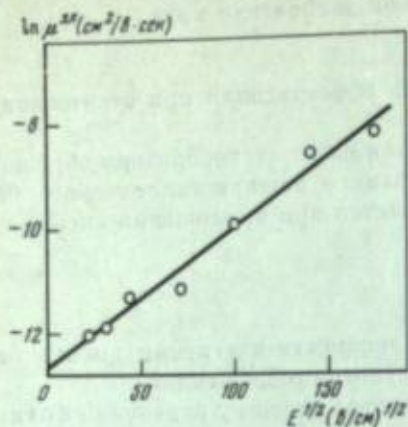


Рис. 1. Зависимость эффективной подвижности носителей тока от напряженности внешнего электрического поля

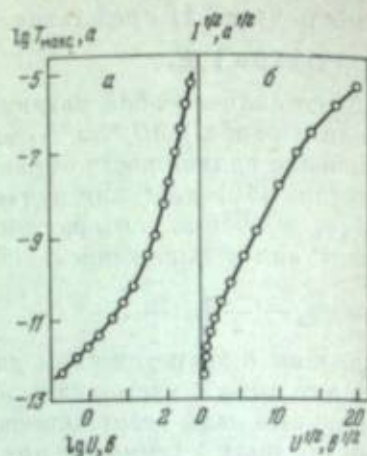


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика слоя ZnO в логарифмических координатах (а) и в шоттловских координатах (б)

лежащих вблизи уровня Ферми. Это обусловлено тем, что уровень возбуждения исследуемого образца в этих опытах невысок.

При освещении слоя фотоактивным светом его проводимость увеличивается на много порядков, заполнение локальных состояний в запрещенной зоне электронами определяется положением квазиуровня Ферми для электронов. С увеличением интенсивности возбуждающего света квазиуровень Ферми все больше смещается в сторону зоны проводимости полупроводника, включая при этом в работу все новые, более мелкие локальные центры. Таким образом, при изучении эффекта поля на примере фотопроводимости с разной интенсивностью возбуждающего света существует принципиальная возможность прозондировать некоторый интервал энергии ΔE в запрещенной зоне полупроводника, находящейся между положением темнового уровня Ферми и квазиуровня Ферми при максимальном возбуждении исследуемого слоя.

Наши измерения показали, что поверхностная плотность ловушек в единичном интервале энергии увеличивается по мере приближения к зоне проводимости и достигает в области положения квазиуровня Ферми, соответствующего поглощению слоем $3 \cdot 10^{11}$ кв/см²·сек, величины $1,2 \cdot 10^{14}$ см⁻² × эв⁻¹.

Для построения кривой распределения ловушек по энергии в запрещенной зоне была определена глубина залегания ловушек, «работающих» при данном уровне возбуждения по начальному ходу кривых затухания фотопроводимости [17]. Полученная нами кривая энергетического распределения ловушек в запрещенной зоне ZnO (рис. 4) представляет собой экспоненту вида

$$S_E = A \exp(-E_t/kT), \quad (4)$$

где A — константа и $T' \sim T$ — характеристическая температура, описывающая скорость роста плотности ловушек.

Таким образом, исходная ZnO марки М-1 представляет собой поликристаллический полупроводник, в котором отдельные микрокристаллы разделены потенциальными барьерами высотой $\sim 0,5$ эв. Наличие межкристаллических барьеров обуславливает очень малую величину эффективной подвижности свободных носителей заряда в темноте, которая значительно увеличивается при освещении слоя. На поверхности ZnO существует непрерывное экспоненциальное распределение локальных центров. Исследования механизма переноса заряда показали, что в таких слоях преобладает шоттловская (надбарьерная) эмиссия носителей заряда.

Детальное изучение влияния красителя на параметры поверхностной проводимости ZnO [8, 14, 15, 20] показало, что адсорбция молекул спектральных сенсibilизаторов приводит к увеличению плотности поверхностных ловушек (рис. 5). Причем измерения в области края собственного поглощения (кривая 1) дают большие значения величины поверхностной плотности ловушек, чем в области поглощения красителем (кривая 2). Известно, что собственный фотоэффект отличается от сенсibilизированного механизмом генерации свободных носителей, а это является причиной того, что свободные носители заряда создаются в пространственно различных областях микрокристаллов. В области фундаментального поглощения ($\lambda < 370$ нм) свободные носители заряда генерируются в приповерхностном слое толщиной порядка 10^{-5} см [21]; на краю фундаментального поглощения толщина этого слоя увеличивается, что обусловлено уменьшением коэффициента поглощения. В области сенсibilизации свет поглощают адсорбированные на поверхности микрокристалла молекулы красителя и генерация свободных носителей происходит в приповерхностном слое толщиной порядка $5 \cdot 10^{-7}$ см (расстояние, на которое передается энергия от возбужденной молекулы красителя в полупроводник) [22].

Специальные опыты по изучению спектральной зависимости времени затухания фототока и влияния на него внешнего электрического поля [23] показали, что вследствие наличия значительного приповерхностного изгиба зон в исследуемой ZnO плотность электронных локальных состояний вблизи уровня Ферми на поверхности ниже, чем в объеме. Таким образом была показана правильность результатов, получаемых на основании измерений эффекта поля.

Уменьшение поверхностной плотности локальных состояний при больших концентрациях красителя, по-видимому, можно объяснить тем, что в этих условиях пленка красителя на поверхности микрокристаллов искажает результаты измерений.

Адсорбция небольших количеств сенсibilизатора $c_{кр} < 1,0$ мг/г ZnO приводит к некоторому незначительному уменьшению удельной поверхностной темновой проводимости слоев (рис. 6, кривая 1). Существенное и довольно резкое уменьшение темновой проводимости слоев наблюдается при дальнейшем увеличении количества красителя, находящегося на поверхности микрокристаллов. Адсорбция на поверхности ZnO малых количеств красителя мало влияет на собственную светочувствительность слоев (рис. 6, кривая 2). Однако при $c_{кр} > 1,0$ мг/г ZnO наблюдается ее резкое уменьшение.

С увеличением количества адсорбированного красителя сенсibilизированная чувствительность слоев (рис. 6, кривая 3) вначале растет, достигает максимума, а затем начинает уменьшаться. Аналогичный ход кривых светочувствительности сенсibilизированной ZnO наблюдали и раньше в работах [6, 24].

Результаты, полученные при изучении зависимости эффективной подвижности носителей тока от количества адсорбированного красителя, приведены на рис. 7, а. Даже беглый взгляд на рис. 6 и 7, а дает возможность увидеть их большое сходство. Действительно, ход кривых 1, 2 и 3 на рис. 7, а, представляющих собой зависимости подвижности эффекта поля на примере темновой проводимости и фотопроводимости при возбуждении светом с $\lambda = 380$ и $\lambda = 540$ нм от количества адсорбированного красителя, очень близок к ходу кривых светочувствительности рис. 6.

Приведенные данные однозначно указывают на то, что адсорбция красителя на поверхности ZnO существенным образом влияет на условия дрейфа носителей тока, уменьшая их подвижность (параметр, играющий далеко не последнюю роль в определении светочувствительности слоя).

Рассмотрим более детально кривые на рис. 6 и 7, а и попытаемся объяснить их ход.

Адсорбция на поверхности микрокристаллов ZnO молекул спектрального сенсibilизатора увеличивает концентрацию поверхностных центров захвата

Рис. 3. Температурная зависимость проводимости слои ZnO

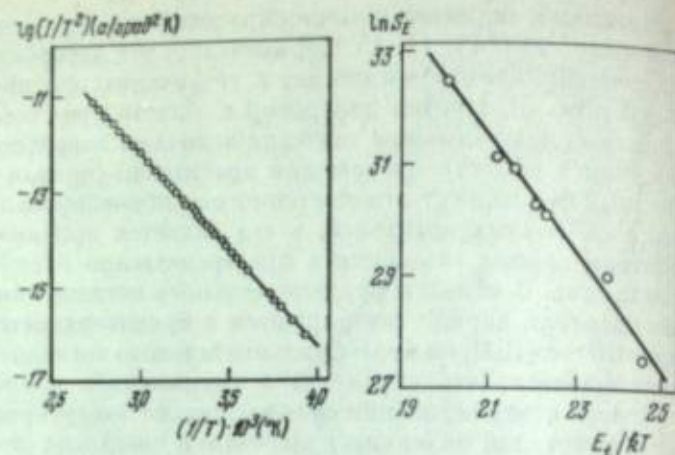


Рис. 4. Энергетическое распределение плотности локальных центров захвата на поверхности ZnO

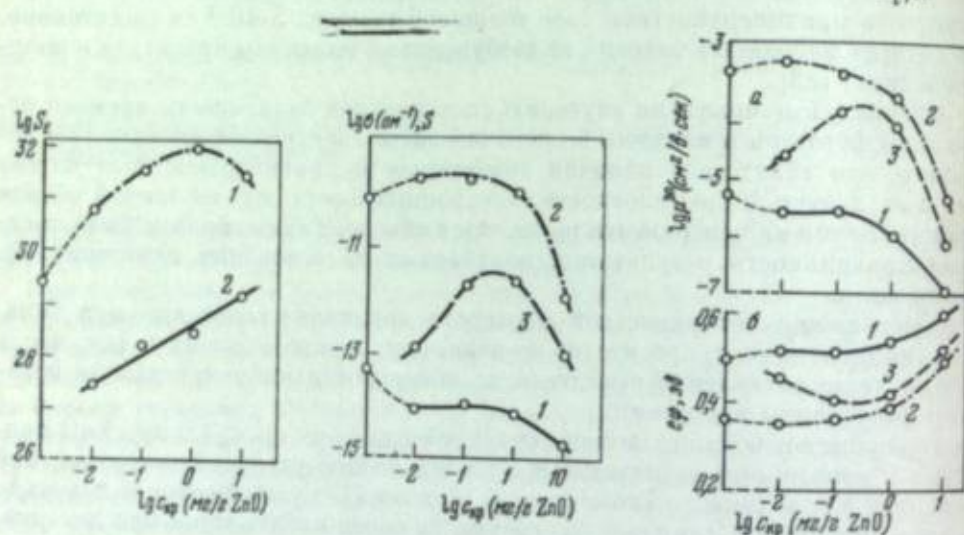


Рис. 5. Зависимость плотности поверхностных ловушек от концентрации красителя, адсорбированного на поверхности микрокристаллов ZnO

Рис. 6. Концентрационные зависимости удельной поверхностной темновой проводимости (1), собственной (2) и сенсibilизированной (3) светочувствительности (слоем поглощается $1 \cdot 10^9$ ккал/см²·сек)

Рис. 7. Изменение эффективной подвижности носителей тока (а) и высоты потенциальных межкуристаллических барьеров при адсорбции на поверхности ZnO молекул эритрозина (б) 1 — в темноте; 2, 3 — при поглощении слоем $1 \cdot 10^9$ ккал/см²·сек соответственно с $\lambda = 380$ и 540 нм

[14, 15]. Увеличение заряда, локализованного на поверхности микрокристаллов, приводит к увеличению приповерхностного изгиба зон полупроводника, а значит и высоты межкуристаллических барьеров. Поскольку высота последних определяет эффективную подвижность свободных носителей заряда, то увеличение их высоты приводит к уменьшению подвижности носителей, что и наблюдается в случае исследования подвижности эффекта поля на примере темновой проводимости (рис. 7, а, кривая 1). Построенная по методике, описанной в работе [18], зависимость высоты потенциальных барьеров от количества красителя, адсорбированного на поверхности микрокристаллов (рис. 7, б, кривая 1), является наглядной иллюстрацией сказанного.

Изучение вольт-амперных характеристик исследуемых слоев подтверждает вывод об увеличении высоты потенциальных межкуристаллических барьеров при адсорбции молекул спектрального сенсibilизатора на поверхности микрокристаллов. Известно, что наличие на вольт-амперной

характеристике участка, обусловленного шоттовской эмиссией носителей тока через барьеры, дает возможность относительно просто определить эффективную высоту потенциальных барьеров. Для этого необходимо определить величину плотности тока в слое при нулевом напряжении J_{S_0} и по формуле

$$\varphi = -kT \ln \frac{J_{S_0}}{AT^2}, \quad (5)$$

которая легко получается из уравнения Ричардсона — Дешмана для термоэлектронной эмиссии, найти высоту барьеров. В выражении (5) величина A представляет собой постоянную Ричардсона. Величина плотности «тока отсечки» получается экстраполяцией прямолинейного участка вольт-амперной характеристики, построенной в шоттовских координатах. На рис. 8 приведено семейство вольт-амперных характеристик слоев неокрашенной ZnO (кривая 1) и ZnO, окрашенной эритрозином в количестве 10^{-2} мг/г (кривая 2), $1,0$ мг/г (кривая 3) и $10,0$ мг/г ZnO (кривая 4). Нетрудно видеть, что величина «тока отсечки» уменьшается при увеличении количества адсорбированного красителя, что, как следует из выражения (5), обусловлено увеличением высоты потенциальных межкуристаллических барьеров.

К сожалению, определить абсолютные значения высоты потенциальных межкуристаллических барьеров на основании этих измерений нам не удалось, так как невозможно определить плотность тока, протекающего в слое, из-за неопределенности эффективной толщины слоя при измерениях в ячейке поверхностного типа, о чем будет сказано ниже.

Значительное уменьшение подвижности носителей тока при больших количествах адсорбированного на поверхности микрокристаллов красителя, очевидно, связано с тем, что в этом случае степень покрытия поверхности микрокристаллов настолько велика, что отдельные микрокристаллы оказываются разделенными прослойками красителя, что эквивалентно дополнительному увеличению высоты потенциальных межкуристаллических барьеров. При этом происходит изменение механизма переноса носителей тока в исследуемых слоях. Это хорошо видно из кривой 4 на рис. 8. Если на кривых, соответствующих малым количествам адсорбированного красителя, четко выделяется участок шоттовской эмиссии, то на кривой 4 выделить такой участок весьма трудно.

При освещении слоя в области края фундаментального поглощения ZnO ($\lambda = 380$ нм) (см. рис. 7, а, кривая 2) наблюдается медленное уменьшение эффективной подвижности носителей тока при малых концентрациях красителя, адсорбированного на поверхности микрокристаллов, сменяющееся довольно резким спадом в области больших концентраций. Природа протекающих процессов в этом случае, по-видимому, такая же, как и в предыдущем.

Наблюдающееся увеличение подвижности носителей тока при малых количествах адсорбированного красителя в случае изучения эффекта поля на примере сенсibilизированной фотопроводимости (см. рис. 7, а, кривая 3)

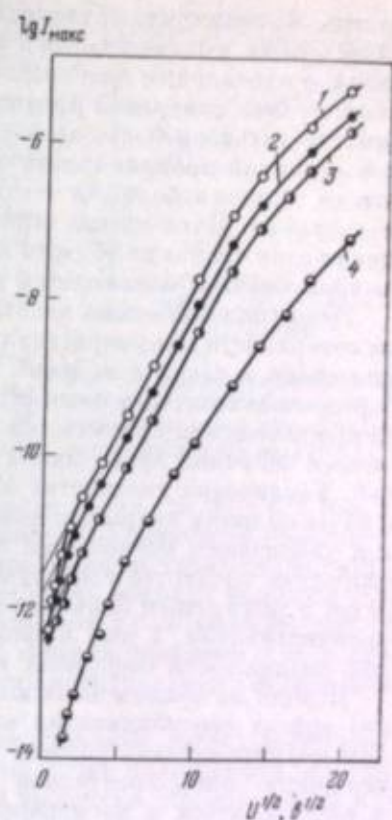


Рис. 8. Изменение вольт-амперных характеристик слоя ZnO при адсорбции красителя

$c_{кр}$, мг/г ZnO: 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 1; 4 — 10

можно, по-видимому, объяснить следующим образом. Все измерения проводились нами в поверхностной ячейке, в которой исследуемый слой прижимался к платиновым электродам, нанесенным на кварцевую пластинку. Такая методика измерений приводит к тому, что фактически измеряется проводимость только небольшой части приконтактной области слоя, ограниченной глубиной проникновения поля в слой. При малых концентрациях красителя только небольшая часть поверхности микрокристаллов покрыта его молекулами. Поглощение такой системы слабое. Это значит, что при освещении слоя светом из области поглощения красителя только часть падающих на слой квантов поглощается в пределах приконтактной области.

Генерация свободных носителей тока происходит лишь в тех местах вблизи поверхности микрокристаллов, где находятся адсорбированные молекулы красителя, а так как их мало, то часть потенциальных межкристаллических барьеров находится в невозмущенной области микрокристаллов, и их высота при освещении практически не изменяется. Это приводит к тому, что измеряемая величина эффективной подвижности носителей тока близка к темновой. Увеличение количества адсорбированных молекул красителя приводит к более полному покрытию ими поверхности микрокристаллов ZnO, а значит, и к увеличению поглощения слоя. В этом случае увеличивается плотность генерации носителей тока по поверхности одного микрокристалла, что приводит к понижению большего числа барьеров на контактах с соседними микрокристаллами, а это, в свою очередь, приводит к увеличению эффективной подвижности свободных носителей тока.

Исходя из приведенных выше рассуждений, можно сделать вывод о том, что эффект сенсibilизации внутреннего фотоэффекта в поликристаллическом полупроводнике должен увеличиваться при увеличении покрытия поверхности микрокристаллов молекулами спектрального сенсibilизатора и приближаться к насыщению при полном покрытии поверхности микрокристаллов красителем. Если учесть возможность миграции энергии возбуждения по слою красителя, то насыщение эффекта сенсibilизации должно наступать при покрытиях поверхности, гораздо больших, чем монослой.

Однако измерения сенсibilизированной фотопроводимости на постоянном токе, а также конденсаторной фото-э.д.с. показывают, что это не так [6, 8, 24]. На кривой сенсibilизированной фотопроводимости и фото-э.д.с. всегда наблюдается четко выраженный максимум. Причем, как показано в работе [6], при этом лишь 30—40% поверхности покрыто молекулами спектрального сенсibilизатора. Дальнейшее увеличение степени покрытия поверхности ZnO красителем приводит к довольно резкому уменьшению эффекта сенсibilизации. Сравнение кривых I на рис. 6 и 7, а дает возможность увидеть, что при больших концентрациях красителей и в этом случае наблюдается уменьшение эффективной подвижности носителей. Экспериментально измеренное уменьшение эффективной подвижности носителей тока в темноте и при освещении в областях собственной и сенсibilизированной чувствительности ZnO при больших концентрациях адсорбированного сенсibilизатора подтверждает вывод о том, что микрокристаллы оказываются разделенными прослойками красителя, выполняющими роль дополнительного потенциального барьера.

Таким образом, на основании приведенных выше экспериментальных результатов можно сделать вывод о том, что наблюдающееся уменьшение эффекта сенсibilизации, а также десенсibilизирующее действие больших концентраций красителя на собственную светочувствительность поликристаллической ZnO в значительной степени связаны с уменьшением эффективной подвижности свободных носителей тока. А так как последняя непосредственно входит в экспериментально измеряемые величины, будь это фототок в случае изучения фотопроводимости на постоянном токе или конденсаторная фото-э.д.с., то вполне естественно, что используемые методики изучения явления спектральной сенсibilизации дают какое-то оптимальное значение для концентрации красителя, при котором измеряемый эффект сенсibilизации максимален. Из сказанного ясно, что для успешного изучения этого

явления «в чистом виде» необходимо использовать такие методики исследований, которые исключали бы дрейф свободных носителей тока через потенциальные барьеры.

Весьма привлекательным в этом плане представляется изучение явления спектральной сенсibilизации на сверхвысоких частотах (СВЧ). На частоте порядка 10^{10} гц межкристаллические барьеры исключаются из рассмотрения, и исследователи получают возможность изучать процессы, протекающие внутри микрокристаллов.

Изучение концентрационных зависимостей в явлении спектральной сенсibilизации на СВЧ [25] показало, что они резко отличны от зависимостей, получающихся при постоянном токе. Если при этом адсорбция красителя приводит к уменьшению темновой проводимости слоев, то на СВЧ она не зависит от количества адсорбированного красителя. Увеличение количества адсорбированного красителя приводит к непрерывному увеличению сенсibilизированного фототока, и только в области очень высоких концентраций красителя сенсibilизированный фототок приближается к насыщению (рис. 9).

Эти результаты очень хорошо совпадают с нашими выводами о ходе кривых концентрационных зависимостей в явлении спектральной сенсibilизации, о чем говорилось выше.

Приведенные результаты ни в коей мере не отрицают других возможных механизмов изменения светочувствительности слоев поликристаллической ZnO вследствие изменений рекомбинационных процессов, происходящих при адсорбции на поверхности полупроводника молекул спектрального сенсibilизатора. Они указывают лишь на тот факт, что адсорбция красителя на поверхности микрокристаллов в значительной мере изменяет условия дрейфа свободных носителей тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Роуз. Основы теории фотопроводимости. М., «Мир», 1966.
2. Е. К. Пуццейко. ДАН СССР, 91, 1071 (1953).
3. И. А. Акимов. ФТТ, 4, 1549 (1962).
4. Ю. Д. Пименов. ДАН СССР, 176, 135 (1967).
5. Т. И. Повхан, К. Б. Демидов, И. А. Акимов. ПТЭ, 3, 217 (1974).
6. Н. Н. Маркевич, Е. К. Пуццейко. ЖФХ, 36, 2393 (1962).
7. В. И. Гайдлис, Н. Н. Маркевич, Э. А. Монтирмас. Физические процессы в электрофотографических слоях ZnO. Вильнюс, изд. НИИ электрографии, 1968.
8. Т. И. Повхан, И. А. Акимов. ЖНПФик, 18, 378 (1973).
9. G. Heiland. J. Phys. Chem. Solids, 6, 155 (1958).
10. H. J. Kreuzmeyer. Phys. Rev., 114, 655 (1959).
11. H. J. Kreuzmeyer. J. Phys. Chem. Solids, 23, 767 (1962).
12. L. J. Grossweiner, W. D. Brennan. J. Phot. Sci., 17, 189 (1969).
13. W. Ruppel. Z. Phys., 152, 235 (1958).
14. Т. И. Повхан, И. А. Акимов. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Изд-во Киевского ун-та, 1972, стр. 29.
15. Т. И. Повхан, И. А. Акимов. ЖНПФик, 18, 49 (1973).
16. А. В. Ржанов. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М., «Наука», 1971.
17. Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. М., ИЛ, 1962.
18. Т. И. Повхан. ЖНПФик, 18, 207 (1973).
19. G. Heiland. Z. Phys., 148, 28 (1957).
20. Т. И. Повхан, И. А. Акимов, А. М. Мешков. ЖНПФик, 19, 50 (1974).
21. G. Heiland. J. Phys. Chem. Solids, 22, 227 (1961).
22. L. V. Szentpaly, D. Müblius, H. Kuhn. J. Chem. Phys., 52, 4618 (1970).
23. Т. И. Повхан, И. А. Акимов. ЖНПФик, 18, 430 (1973).
24. К. Б. Демидов, И. А. Акимов. Там же, 17, 392 (1972).
25. Л. Н. Ионов, И. А. Акимов. Настоящий сборник, стр. 198.

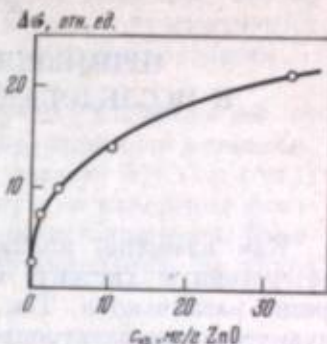


Рис. 9. Концентрационная зависимость сенсibilизированной фотопроводимости слоя ZnO на СВЧ [25]

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СВЧ-ПРОВОДИМОСТИ К ИССЛЕДОВАНИЮ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ СЛОЕВ ОКИСИ ЦИНКА

Как известно, поликристаллическая окись цинка представляет собой гетерогенную систему, поверхностная и объемная проводимости которой резко различаются. Так, если порошкообразная окись цинка имеет удельную темновую электропроводность $\sigma = 10^{-9} \div 10^{-12} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, то объемная проводимость монокристаллов $\sigma = 10^{-2} \div 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [1, 2]. Это связано с тем, что в поликристаллической окиси цинка имеются высокие межкуристаллические потенциальные барьеры. При исследованиях электропроводности такой окиси цинка на постоянном токе измеряется лишь высокоомный компонент проводимости, т. е. поверхностная проводимость межкуристаллических прослоек. При измерениях электропроводности поликристаллической окиси цинка в электрическом поле сверхвысокой частоты (СВЧ-поле) регистрируется низкоомный компонент проводимости этой гетерогенной системы, т. е. измеряется проводимость только в объеме микрокристаллов полупроводника [3—5].

Достоинством СВЧ-метода является то, что электропроводность образцов измеряется бесконтактно. Так как у окиси цинка сопротивление межкуристаллических прослоек значительно выше сопротивления в объеме микрокристаллов, то поэтому все микрокристаллы при изменениях на СВЧ можно считать изолированными. Регистрируемый установкой сигнал пропорционален сумме сигналов от каждого микрокристалла. Поэтому при измерении СВЧ-методом электропроводности и фотопроводимости поликристаллической окиси цинка исследуется как бы один-единственный монокристалл с очень большой поверхностью. Исследование электрических свойств микрокристалла на постоянном токе — дело чрезвычайно трудное из-за его малых размеров.

Так же как и на постоянном токе, окись цинка обладает фотопроводимостью на СВЧ. Окрашивание порошка ZnO красителями приводит к появлению сенсibilизированной СВЧ-фотопроводимости. При сенсibilизированном фотоэффекте генерация носителей тока энергией, поглощенной красителем и переданной затем полупроводнику, осуществляется в последнем вблизи поверхности на глубине не более 30 Å [6]. Существование сенсibilизированной СВЧ-фотопроводимости указывает на то, что при окрашивании окиси цинка изменяется также и объемная проводимость внутри микрокристаллов полупроводника. Причем изменяющиеся при адсорбции красителя межкуристаллические барьеры не оказывают влияния на объемную внутрикристаллическую проводимость ZnO. Поэтому измерения методом СВЧ могут характеризовать истинную эффективность сенсibilизации фотопроводимости в объеме микрокристалла окиси цинка, не искаженную влиянием межкуристаллических барьеров и их изменением в результате сенсibilизации полупроводника. Однако поверхностная проводимость все же влияет на объемную $\sigma_{\text{в}}$, так как микрокристаллы имеют относительно большую поверхность.

Сенсibilизированная фотопроводимость окиси цинка на постоянном токе, аналогично сенсibilизированной фотографической чувствительности галогеносеребряных эмульсий, с увеличением количества адсорбированного красителя вначале растет, достигает максимума, а затем начинает уменьшаться [1, 7, 8]. Одновременно наблюдается непрерывное уменьшение собственной фотопроводимости и темновой проводимости полупроводника, особенно резкое при сверхоптимальных концентрациях сенсibilизатора [7, 8]. При этом установлено, что подобным образом с изменением концентрации

изменяется эффективная подвижность носителей тока, и показано, что ее уменьшение происходит в результате увеличения высоты потенциальных барьеров при адсорбции на поверхности окиси цинка молекул красителя — сенсibilизатора [8].

В данной работе проведены параллельные измерения зависимостей от концентрации красителя (c) сенсibilизированной фотопроводимости в постоянном электрическом поле ($\Delta\sigma_{\text{п}}$) и в переменном при частоте 9,3 Гц ($\Delta\sigma_{\text{св}}$) для одних и тех же образцов окиси цинка. Поскольку при измерении фотоэффекта СВЧ-методом исключается сопротивление межкуристаллических барьеров и измеряется фотопроводимость объема полупроводника, то такое

$\Delta\sigma_{\text{св}}, \Delta\sigma_{\text{п}}, \text{отн.ед.}$

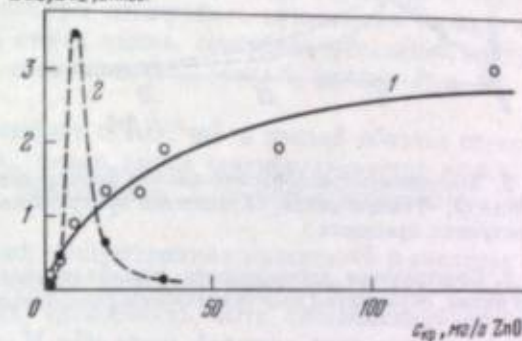


Рис. 1. Зависимость сенсibilизированной фотопроводимости на СВЧ (1) и на постоянном токе (2) окиси цинка, окрашенной кристаллическим фиолетовым, от концентрации красителя

сопоставление $\Delta\sigma_{\text{п}}$ и $\Delta\sigma_{\text{св}}$ позволяет определить концентрационную зависимость эффективности процесса сенсibilизации, не искаженную влиянием красителя на условия прохождения сквозного тока через образец.

Измерения проводились на поликристаллической окиси цинка марки М-1, применяемой для изготовления электрофотографических бумаг. Адсорбцию красителей на порошке полупроводника в количестве от 10^{-4} до 0,14 г/г ZnO производили из этанольных растворов. СВЧ-фотопроводимость изучали с помощью установки, описанной в работе [9], а фотопроводимость на постоянном токе измеряли цифровым вольтметром Ц412. Спектры поглощения образцов измерялись на спектрофотометре фирмы «Бэкман».

На рис. 1 и 2 для красителей — кристаллический фиолетовый, эритрозин и криптоцианин — показано изменение с изменением концентрации красителя сенсibilизированной фотопроводимости при постоянном токе (рис. 1, кривая 2, рис. 2, кривые 2 и 4) и на СВЧ (рис. 1, кривая 1, рис. 2, кривые 1 и 3) при длинах волн возбуждающего света, соответствующих максимумам сенсibilизации данных красителей. Эти концентрационные зависимости получены при одинаковой для всех образцов падающей световой энергии. Рисунки иллюстрируют существенное различие в концентрационных зависимостях $\Delta\sigma_{\text{п}}$ и $\Delta\sigma_{\text{св}}$.

В то время как фотопроводимость на постоянном токе с увеличением концентрации красителя после прохождения через максимум резко уменьшается, сенсibilизированный фотоэффект, измеряемый СВЧ-методом, с ростом концентрации красителя продолжает непрерывно увеличиваться вплоть до самых больших концентраций. Важно отметить, что подобный характер до самых больших концентраций сохраняется и при таком возбуждении образцов, когда при увеличении концентрации красителя интенсивность освещения уменьшается так, чтобы во всех образцах количество поглощенных фотонов было одинаковым. Это означает, что такая концентрационная зависимость сенсibilизированной СВЧ-фотопроводимости не является простым следствием увеличения поглощения световой энергии при увеличении концентрации красителя. Кроме названных красителей, аналогичные зависимости сенсibilизированной $\Delta\sigma_{\text{св}}$ были получены на окиси цинка и для других красителей (триафлавин, бриллиантовый зеленый, родамин В, пинацианол, эозин, фталоцианин магния).

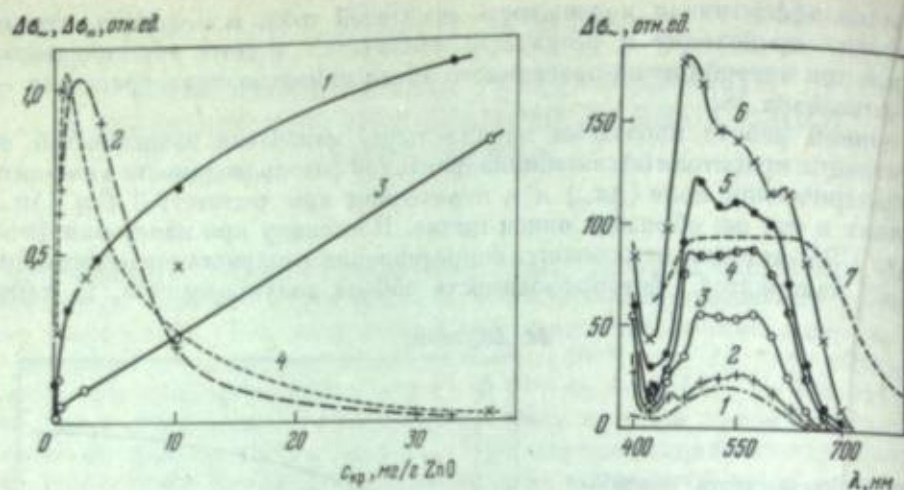


Рис. 2. Зависимость sensitизированной фотопроводимости на СВЧ (1, 3) и на постоянном токе (2, 4) окиси цинка, окрашенной эритрозином (1, 2) и криптоцианином (3, 4) от концентрации красителя

Рис. 3. Спектральное распределение sensitизированной фотопроводимости на СВЧ окиси цинка, окрашенной кристаллическим фиолетовым (1—6) и спектр поглощения окиси цинка (7)

$c_{кр}$, мг/г ZnO: 1 — 2,1; 2 — 4,2; 3 — 8,4; 4 — 17,4; 5 — 70; 6, 7 — 140

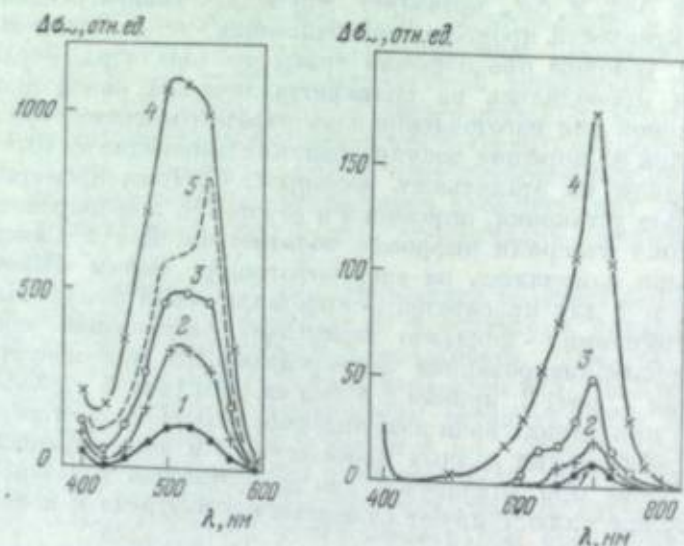


Рис. 4. Спектральное распределение sensitизированной фотопроводимости на СВЧ (1—4) и на постоянном токе (5) окиси цинка, окрашенной эритрозином

$c_{кр}$, мг/г ZnO: 1 — 0,11; 2 — 0,96; 3 — 3,5; 4, 5 — 33

Рис. 5. Спектральное распределение sensitизированной фотопроводимости на СВЧ окиси цинка, окрашенной криптоцианином

$c_{кр}$, мг/г ZnO: 1 — 0,6; 2 — 2,4; 3 — 10; 4 — 36

На рис. 3—5 представлено спектральное распределение sensitизированной $\Delta\sigma$ окиси цинка при различных концентрациях кристаллического фиолетового, эритрозины и криптоцианина. Эти спектры заметно отличаются от спектральных кривых $\Delta\sigma$ окиси цинка, sensitизированной этими же красителями [10]. Спектральные кривые $\Delta\sigma$ значительно шире и охватывают почти всю видимую область спектра. В то время как при изменении в широких пределах концентрации криптоцианина (см. рис. 5) форма спек-

тра существенно не изменяется, в случае кристаллического фиолетового и эритрозины наблюдаются сложные изменения спектра $\Delta\sigma$, отражающие процесс образования различных форм агрегации красителя и приводящие в результате этого к очувствлению полупроводника ко всей видимой области спектра. Установлено заметное отличие спектров $\Delta\sigma$ от соответствующих оптических спектров поглощения. Например, для образца окиси цинка с концентрацией кристаллического фиолетового 140 мг/г ZnO свет полностью поглощается в диапазоне 480—650 нм (см. рис. 3, кривая 7), однако $\Delta\sigma$ в этой области спектра резко зависит от длины волны, увеличиваясь в коротковолновой части. Для образца окиси цинка с концентрацией кристаллического фиолетового 2,1 мг/г ZnO максимум $\Delta\sigma$ лежит при $\lambda = 530$ нм (см. рис. 3, кривая 1), а максимум оптического поглощения (кривая 7) — при $\lambda = 600$ нм. Для случая окиси цинка, sensitизированной эритрозином, заметна разница между спектрами $\Delta\sigma$ (рис. 4, кривая 4) и $\Delta\sigma$ (см. рис. 4 кривая 5).

Эти результаты свидетельствуют о том, что в данной области спектра в коротковолновой ее части $\Delta\sigma$ окиси цинка sensitизирована лучше, чем в длинноволновой, и что с увеличением λ «sensitизируемость» окиси цинка падает.

Таким образом, при высоких концентрациях красителей в спектрах $\Delta\sigma$ sensitизированной окиси цинка начинает проявляться такая характеристика полупроводника, как способность быть sensitизированной в данной спектральной области. И при очень больших концентрациях красителей, когда слой красителя, покрывающий микрокристалл окиси цинка, поглощает всю падающую на него радиацию в широкой спектральной области, спектры $\Delta\sigma$ уже мало зависят от спектра оптического поглощения красителя, а определяются в основном характеристикой sensitизированности окиси цинка. Это согласуется с выводами работы [11] при изучении спектров квантовой эффективности фототока в ZnO, sensitизированной полимером.

Приведенные результаты, во-первых, подтверждают заключение работы [8] о том, что основной причиной падения sensitизированной фотопроводимости на постоянном токе при сверхоптимальных концентрациях красителя, действительно, является увеличение высоты межкристаллических барьеров. Во-вторых, изучение sensitизированного фотоэффекта на СВЧ показывает, что эффективность передачи энергии от sensitизатора к полупроводнику в случае больших концентраций красителя весьма высока. Краситель при этом находится на поверхности окиси цинка в сложных состояниях агрегации, покрывая микрокристаллы окиси цинка сплошной пленкой толщиной в десятки молекулярных слоев.

Одной из причин наблюдаемого непрерывного роста $\Delta\sigma$ с увеличением концентрации красителя является, очевидно, замедление темпа рекомбинации неравновесных носителей тока вследствие увеличения красителем приповерхностного изгиба зон полупроводника. В первую очередь это проявляется в sensitизированном фотоэффекте, когда генерация носителей фототока осуществляется вблизи поверхности полупроводника. Следовательно, при условии исключения влияния адсорбированных молекул красителя на эффективную подвижность носителей тока с помощью sensitизации полупроводника большими концентрациями красителя может быть достигнута высокая чувствительность фотослоев. Возможно также, что эффективность передачи энергии от группы молекул выше, чем от отдельных адсорбированных молекул красителя.

При исследовании СВЧ-фотопроводимости ZnO измерения проводятся во внутренней (центральной) части микрокристалла. Sensitизация — поверхностный эффект, поэтому при измерениях на СВЧ в области sensitизации фотопроводимость меньше, чем на постоянном токе, по сравнению с собственной фотопроводимостью окиси цинка. Например, для ZnO, sensitизированной фталоцианином магния с концентрацией 1 мг/г ZnO при

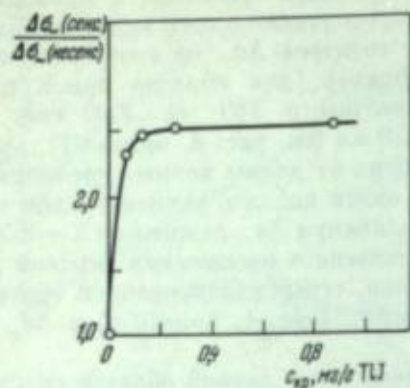


Рис. 6. Зависимость эффективности сенсibilизации фотопроводимости на СВЧ ТП, окрашенного эритрозинном, от концентрации красителя

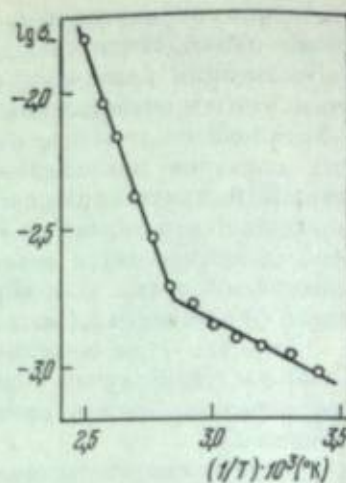


Рис. 7. Зависимость темновой фотопроводимости на СВЧ окиси цинка от температуры

$\lambda = 380$ нм $\Delta\sigma_{-} = 4000$ отн. ед., а в области сенсibilизации при $\lambda = 660$ нм $\Delta\sigma_{-} = 20$. На постоянном токе сенсibilизированная фотопроводимость данного образца сравнима с собственной фотопроводимостью. Окись цинка, сенсibilизированная этим же красителем с концентрацией 10 мг/г ZnO, при $\lambda = 660$ нм имеет $\Delta\sigma_{-}$, равное 850 отн. ед. (собственная СВЧ-фотопроводимость при $\lambda = 380$ нм от концентрации красителя не зависит). Это означает, что глубина проникновения энергии из красителя в полупроводник при больших концентрациях красителя увеличивается существенно. О передаче энергии (а не электрона) от слоя красителя полупроводнику свидетельствует и тот факт, что сенсibilизация $\Delta\sigma_{-}$ окиси цинка большими концентрациями красителя эффективно осуществлялась даже через пленки изолятора толщиной до 150 Å.

Кроме окиси цинка в данной работе исследовалась сенсibilизация СВЧ-фотопроводимости ТП эритрозинном (рис. 6). В случае ТП $\Delta\sigma_{-}$ в области сенсibilизации, так же как и в случае окиси цинка, монотонно растет с ростом концентрации красителя. Однако для ТП насыщение сенсibilизированной $\Delta\sigma_{-}$ достигается при концентрации эритрозина значительно меньшей, чем для ZnO. Темновая СВЧ-проводимость ТП от концентрации адсорбированного эритрозина не зависит.

Очень важным является вопрос о том, на какую глубину микрокристалла окиси цинка распространяется изгиб зон, захватывает ли он всю их толщину. Размеры микрокристаллов 10^{-4} см. Дебаевский радиус в высокоомных полупроводниках может быть $10^{-3} - 10^{-4}$ см. Если изгиб распространен на всю глубину, то значит все межузельные атомы цинка ионизованы. Вопрос этот имеет кардинальное значение для процессов генерации, перемещения и рекомбинации носителей заряда. Для решения его были проведены сравнительные измерения в постоянном электрическом поле и в СВЧ-поле удельной проводимости (в абсолютных единицах) порошка окиси цинка и определена ее температурная зависимость в интервале температур от 293° до 403° К. Результаты приведены на рис. 7. В интервале температур 293—352° К ее энергия активации $\Delta E = 0,2$ эв; $\sigma_{-} = 10^{-3}$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, в интервале 352—403° К $\Delta E = 1,0$ эв, $\sigma_{-} = 10^{-2}$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Для порошка окиси цинка на СВЧ получены такие же данные, как и для монокристаллов в постоянном поле. Найдено, что окрашивание окиси цинка красителями не оказывает влияния на величину σ_{-} . Следовательно, изгиб зон не распространяется на всю глубину микрокристаллов окиси цинка. Этот факт очень существен при рас-

смотрении вопросов заполнения локальных уровней электронами. Эти электроны могут поставляться с избыточных атомов цинка через зону проводимости, куда они возбуждаются термически. Результаты измерений σ_{-} чистым кислородом не происходит по всей глубине цинка хемисорбирован. Эти центры могут служить донорами электронов для локальных уровней, участвующих в сенсibilизации.

ЛИТЕРАТУРА

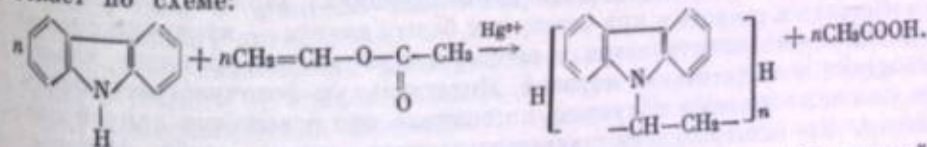
1. В. И. Гайдялис, Н. Н. Маркелов, Э. А. Монтримас. Физические процессы в электрофотографических слоях ZnO. Вильнюс, изд. НИИ электрографии, 1968.
2. G. Heiland, E. Mollwo, F. Stöckmann. Solid State Physics. New York, Acad. Press Inc., 1959.
3. В. Г. Ерофеев, Л. Н. Курбатов. ФТТ, 1, 133 (1959).
4. Э. В. Баранов, И. А. Акимов. ДАН СССР, 154, 184 (1964).
5. Л. Н. Ионов, И. А. Акимов, А. Н. Теренин. Там же, 169, 550 (1966).
6. L. V. Szentpaly, D. Möbius, H. Kuhl. J. Chem. Phys., 52 (9), 4618 (1970).
7. К. Б. Демидов, И. А. Акимов. ЖНПФК, 17, 392 (1972).
8. Л. Н. Ионов, И. А. Акимов. Там же, 19, 146 (1974).
9. Л. Н. Ионов. ПТЭ, 4, 157 (1971).
10. И. А. Акимов. Сб. «Элементарные фотопроцессы в молекулах». М.—Л., «Наука», 1966, стр. 397.
11. И. А. Акимов, А. М. Мешков. Опт. и спектр., 29, 941 (1970).

Г. Рыбалко, Я. Адамоните, А. Людзявичюс, И. Сидаравичюс, В. Гайдялис

СЕНСIBILИЗАЦИЯ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА, ПОЛУЧЕННОГО РЕАКЦИЕЙ ПЕРЕВИНИЛИРОВАНИЯ

Органические полупроводники, в особенности полимерные, привлекают внимание исследователей, разрабатывающих электрофотографические слои [1—4]. Это обусловлено рядом свойств полимерных веществ, привлекательных как с технологической точки зрения, так и с точки зрения применения электрофотографических полимерных слоев в электрофотографической аппаратуре [3, 4]. Наиболее исследованным и уже получившим практическое применение полимерным полупроводником является поли-N-винилкарбазол (ПВК), впервые предложенный для этой цели Хёглем [2].

ПВК обычно получается полимеризацией мономера N-винилкарбазола. Однако этот метод имеет ряд недостатков и, в первую очередь, сложность технологии получения мономера и его токсичность. Нами был исследован с целью применения в электрографии ПВК, полученный реакцией перевинилирования между карбазолом и винилацетатом в среде алифатических кетонов в присутствии катализатора — двухвалентной ртути [5]. Эта реакция протекает по схеме:



По этой реакции, подробно исследованной Лопатинским и Сироткиной с сотр. [5], непосредственно получается олигомер N-винилкарбазола, минуя стадию выделения мономера. Этот метод достаточно прост и дешев, не требует технологического оборудования и сложных процессов, а полученный ПВК вполне пригоден для изготовления электрофотографических слоев.

ПВК, полученный из мономера, практически не обнаруживает фотоэффекта в ближней ультрафиолетовой и видимой области спектра [2], который появляется лишь при наличии в нем примесей, образующих комплексы с переносом заряда [2, 6].

Нами исследовался ПВК промышленного производства. Электрофотографические слои из ПВК, полученного методом перевинилирования, имеют интегральную фоточувствительность $\sim 10^{-4}$ лк $^{-1}$ ·сек $^{-1}$, что объясняется наличием в ПВК побочных продуктов реакции перевинилирования, в том числе с электроакцепторными свойствами. Следует отметить, что указанная фоточувствительность достаточна лишь для некоторых случаев применения.

Ранее нами было установлено [7], что примеси химических или оптических сенсibilизаторов, введенные в ПВК, полученный методом перевинилирования, позволяют повысить интегральную фоточувствительность в несколько раз. Повышение фоточувствительности происходит за счет появления дополнительных полос фоточувствительности в видимой области спектра. В настоящей работе подробно исследовались электрофотографическая фоточувствительность и ее спектральное распределение, потенциал после зарядки в коронном разряде, скорость спада потенциалов в темноте и спектры поглощения ПВК в зависимости от химической природы и концентрации электроакцепторных добавок и красителей с целью определения оптимальных условий сенсibilизации ПВК.

Экспериментальная часть

В качестве электроакцепторных примесей были выбраны соединения различных классов — хиноны и их производные, ангидриды карбоновых кислот, нитро- и галогенопроизводные. Эти вещества перед употреблением, как правило, очищали перекристаллизацией или сублимацией. В качестве оптических сенсibilизаторов применяли красители: родамин 6Ж, кристаллический фиолетовый и аурамин О.

В ПВК электроакцепторные примеси вводили смешиванием соответствующих растворов. Растворителем для ПВК и акцепторов служил в основном толуол, но некоторые вещества, например тринитрофлуоренон, растворяли в диоксане. Концентрация примесей, как правило, изменялась от 0,1 до 20 мол. % по отношению к мономерному звену ПВК. Увеличение концентрации акцептора выше 20 мол. % приводит обычно к ухудшению механических свойств слоя. Оптические сенсibilизаторы вводили в толуольный раствор ПВК (0,2 г/мл) в виде растворов красителей в этаноле (0,75 мл на 1 мл раствора ПВК). Концентрация растворов красителей изменялась от 10^{-2} до 10^{-6} мол/л.

Смесь растворов наносили на полированные дюралюминиевые подложки, и растворитель удаляли высушиванием при комнатной температуре. Полученные таким образом слои имели толщину 3—6 мкм. Образцы для измерения спектров поглощения готовили на кварцевых пластинках.

Электрофотографические свойства — потенциал зарядки, скорость спада потенциала в темноте и при освещении белым светом — измеряли с помощью динамического электрометра с вибрирующим зондом. Зарядку слоев производили положительной короной. Интегральную фоточувствительность определяли по времени полуспада потенциала при освещении лампой накаливания. Все измерения фоточувствительности, кроме особо оговоренных, производили при потенциалах, близких к предельным потенциалам зарядки. Спектральное распределение фоточувствительности исследовали при помощи монохроматора от спектрофотометра СФ-4, ширина щели которого изменялась от 0,5 до 2 мм. В качестве источника света использовалась лампа накаливания. Лампа питалась от сети постоянного тока, величина которого поддерживалась с точностью до 0,05%. Градуировку интенсивности излу-

чения производили при помощи радиационного термоэлемента и автокомпенсационного микровольтнаноамперметра Р-325. Точность градуировки радиационного термоэлемента составляла 10%.

Фоточувствительность оценивалась по времени полуспада начального потенциала по формуле:

$$S_{\lambda} = \frac{1}{\alpha \tau},$$

где S_{λ} — спектральная чувствительность в м 2 /дж; α — интенсивность излучения в ат/м 2 ; τ — время полуспада в секундах.

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

Результаты и их обсуждение

Введение электроакцепторных примесей приводит к увеличению интегральной фоточувствительности ПВК к излучению лампы накаливания (рис. 1 и 2). Наиболее эффективными электроакцепторными примесями являются соединения хинонового ряда: броманил, хлоранил, нитропроизводные антрахинона и флуоренона. Неплохие результаты были получены с пикриновой кислотой.

Фоточувствительность, а также некоторые другие параметры электрофотографических слоев, в том числе скорость спада потенциала в темноте, зависят от концентрации акцептора, как это показано на рис. 1 и 2.

Фоточувствительность ПВК растет с увеличением концентрации акцепторов, но при относительно большой концентрации примеси, как правило, начинает падать. Как можно заметить из рис. 1 и 2, положение максимумов чувствительности для разных акцепторов неодинаково. Понижение фоточувствительности при больших концентрациях добавок в некоторых случаях может быть вызвано сильным понижением потенциала слоев (например, с трихлоруксусной кислотой), однако в других случаях это, по-видимому, связано с изменением условий переноса или генерации носителей. Например, потенциал электрофотографических слоев с 1,5-динитроантрахиноном или броманилом при сверхоптимальных концентрациях понижается незначительно, но фоточувствительность падает в несколько раз. Выяснение конкретного механизма этого явления требует более детальных исследований.

Вместе с увеличением концентрации акцептора растет светопоглощение и усиливается окраска слоев, что в практике не всегда желательно. Таким образом, оптимальная концентрация большинства исследуемых акцепторов составляет 1—5 мол. %, а для тетрабром- и тетрахлорфталевых ангидридов она составляет 20 мол. %.

Исключением являются слои ПВК с тринитрофлуоренонем. С увеличением концентрации даже до 50 мол. % не наблюдается спада фоточувствительности, при этом спад потенциала в темноте не превышает 15 мол. % за 1 мин. Это хорошо согласуется с данными Шаффера [8].

Как видно из рис. 1 и 2, наибольшую скорость спада потенциала в темноте имеют слои с примесью хлоранила, пикриновой и трихлоруксусной кислот и фталевых ангидридов.

Аналогичные зависимости фоточувствительности и скорости спада потенциала в темноте от концентрации были получены для красителей (родамин 6Ж, кристаллический фиолетовый, аурамин О). Из приведенных на рис. 3 кривых видно, что фоточувствительность с увеличением концентрации красителя в ПВК растет, затем начинает уменьшаться, что сопровождается выпадением кристаллов красителя. Таким образом, оптимальная концентрация для родамина 6Ж и аурамина О составляет соответственно 0,58 и 0,36 мол. %; для кристаллического фиолетового $\sim 0,15$ мол. % по отношению к звену ПВК. Скорость спада потенциала в темноте с повышением концентрации красителя увеличивается незначительно.

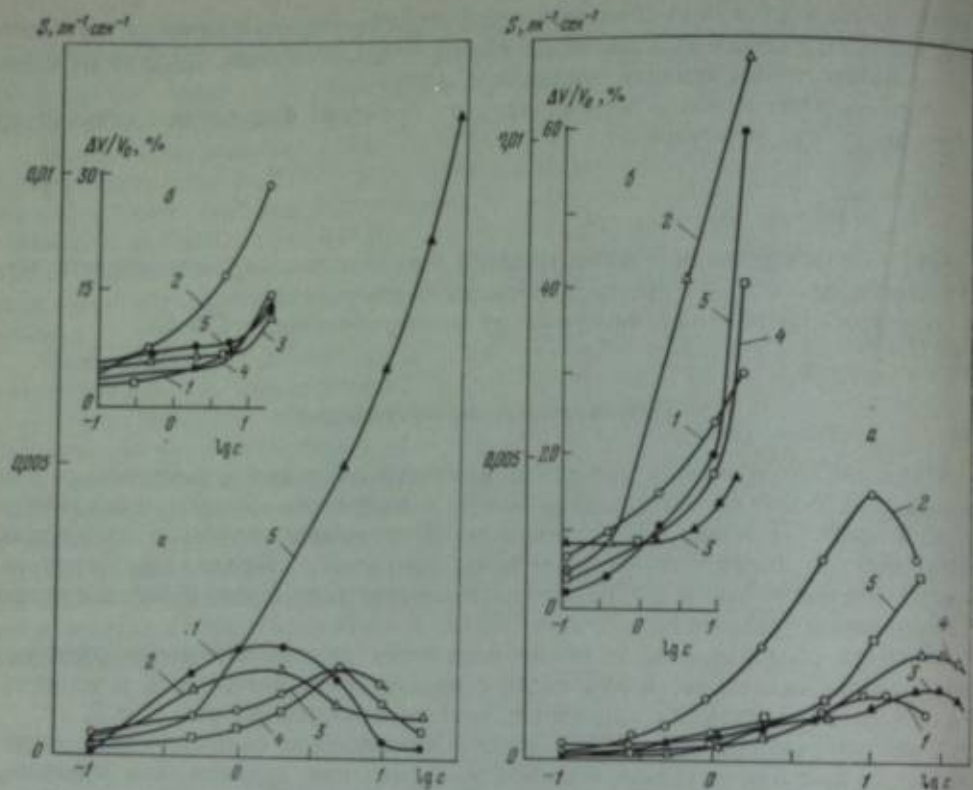


Рис. 1. Зависимость фоточувствительности (а) и скорости спада потенциала (б) в темноте от концентрации броманила (1), хлоранила (2), 2,7-динитрофлуоренона (3), 1,5-динитроантрахинона (4) и 2,4,7-тринитрофлуоренона (5)

Рис. 2. Зависимость фоточувствительности (а) и скорости спада потенциала (б) в темноте от концентрации пикриновой кислоты (1), трихлоруксусной кислоты (2), тетрахлорфталевого ангидрида (3), тетрабромфталевого ангидрида (4) и тетраидрофталевого ангидрида (5)

На рис. 4—8 представлено спектральное распределение фоточувствительности ПВК с электроакцепторными примесями 1,5-динитроантрахинона, 2,7-динитрофлуоренона, 2,4,7-тринитрофлуоренона, трихлоруксусной кислоты, пикриновой кислоты, хлоранила, броманила, тетрахлорфталевого ангидрида, тетрабромфталевого ангидрида и тетраидрофталевого ангидрида. По сравнению с ПВК без примесей (рис. 8, кривая 1) при введении их появляются новые широкие полосы фоточувствительности, положение которых различно для разных акцепторов, однако характер кривых похож. Для большинства акцепторов наблюдается монотонный спад кривых фоточувствительности в сторону длинных волн (см. рис. 4 и 5). Исключением является спектральное распределение фоточувствительности ПВК с примесью хлоранила и броманила (см. рис. 6). Наблюдается появление четко выраженного максимума в области 550 нм.

На рис. 7 представлены кривые спектрального распределения фоточувствительности ПВК с примесью тетрахлор-, тетрабром- и тетраидрофталевого ангидридов. Наблюдается увеличение абсолютной величины чувствительности и некоторое расширение дополнительного максимума при сохранении практически чувствительности в собственной области фоточувствительности ПВК. Наибольшая фоточувствительность получается с примесью тетраидрофталевого ангидрида. Как можно заметить из рис. 8, форма кривых спектральной фоточувствительности практически не зависит от концентрации акцептора.

При введении электроакцепторных примесей не только появляются новые полосы фоточувствительности, но также увеличивается фоточувстви-

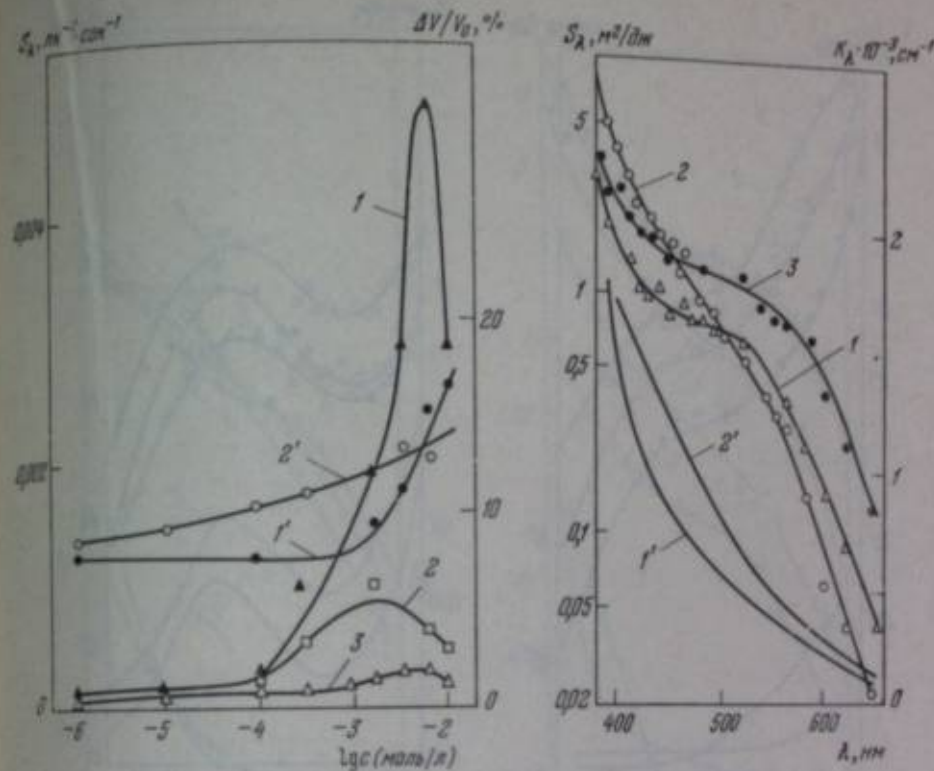


Рис. 3. Зависимость фоточувствительности и скорости спада потенциала в темноте от концентрации растворов родамина 6Ж (1 и 1'), кристаллического фиолетового (2 и 2') и аурамина О (3)

Рис. 4. Спектральное распределение фоточувствительности ПВК с примесью 1 мол. % 1,5-динитроантрахинона (1), 1 мол. % динитрофлуоренона (2) и 10 мол. % динитроантрахинона (3) и спектры поглощения ПВК с примесью 5 мол. % 1,5-динитроантрахинона (1') и 5 мол. % 2,7-динитрофлуоренона (2')

тельность в области собственного поглощения ПВК (см. рис. 8). Это можно объяснить экситонным механизмом фотогенерации носителей. При введении добавок сенсibilizаторов увеличивается концентрация центров, на которых экситоны распадаются с образованием свободных носителей.

Наряду с кривыми спектрального распределения фоточувствительности на всех рисунках приведены спектры поглощения ПВК с соответствующими акцепторами. Как можно заметить, характер кривых поглощения не всегда полностью соответствует спектральному распределению фоточувствительности. Так, например, на рис. 5 кривые фоточувствительности для пикриновой и трихлоруксусной кислот почти параллельны, а кривые поглощения для этих же веществ пересекаются.

На рис. 9 приведены кривые спектрального распределения фоточувствительности ПВК с примесью 1 мол. % и 5 мол. % 2,4,7-тринитрофлуоренона, измеренные при начальном потенциале зарядки и при потенциале 400 в. Как видно из рисунка, величина фоточувствительности зависит от начального потенциала: чем выше потенциал, тем выше фоточувствительность. Однако и в этом случае форма кривых спектральной фоточувствительности остается практически неизменной.

На рис. 10 представлены кривые спектрального распределения фоточувствительности и кривые поглощения ПВК с добавкой красителей — родамина 6Ж, кристаллического фиолетового и аурамина О. Наблюдается небольшой сдвиг максимума спектров поглощения по сравнению с максимумом спектрального распределения фоточувствительности.

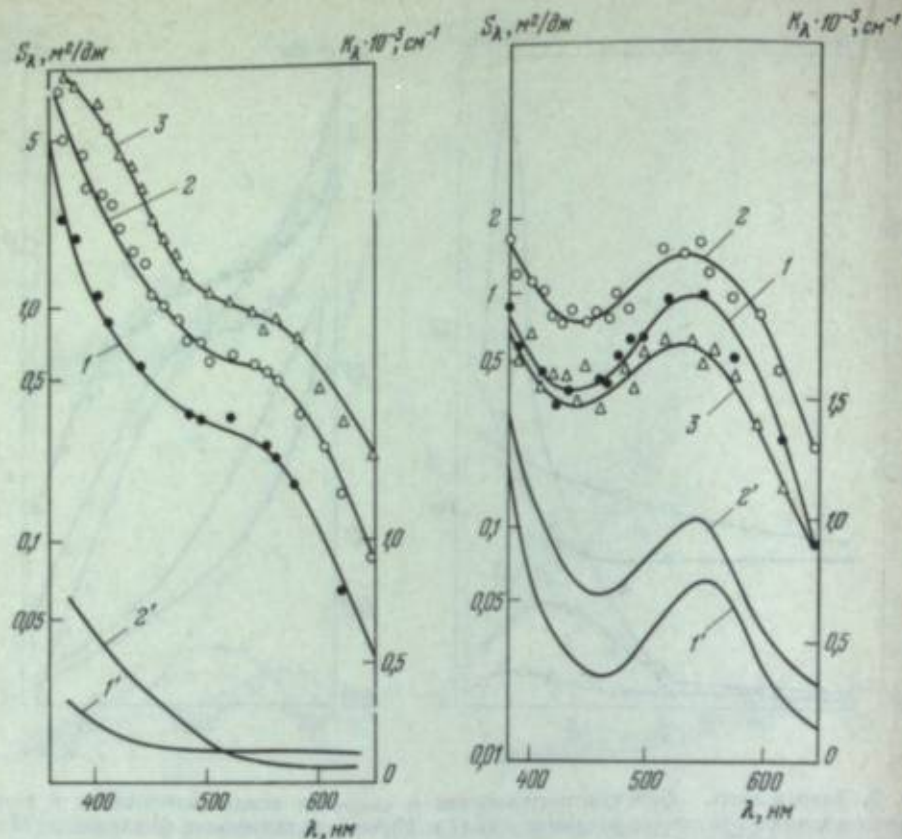


Рис. 5. Спектральное распределение фоточувствительности ПВХ с примесью 1 мол. % трихлоруксусной кислоты (1), 1 мол. % пикриновой кислоты (2) и 10 мол. % пикриновой кислоты (3) и спектры поглощения ПВХ с примесью 5 мол. % трихлоруксусной (1') и 5 мол. % пикриновой (2') кислот

Рис. 6. Спектральное распределение фоточувствительности ПВХ с примесью 1 мол. % хлоранила (1), 1 мол. % броманила (2), 10 мол. % хлоранила (3) и спектры поглощения ПВХ с примесью 5 мол. % хлоранила (1') и 5 мол. % броманила (2')

Полученные результаты позволяют сделать выводы об эффективности исследованных электроакцепторных веществ и красителей. Если за критерии эффективности принять фоточувствительность и скорость разрядки в темноте, то наиболее эффективным электроакцепторным веществом оказывается 2,4,7-тринитрофлуоренон. С повышением концентрации скорость спада потенциала в темноте увеличивается слабо, поэтому оптимальная концентрация этой добавки определяется другими специфическими требованиями к электрофотографическим слоям, например, их прозрачностью.

Далее, по влиянию на фоточувствительность к белому свету стоят броманил и хлоранил, оптимальная концентрация которых составляет ~ 2 мол. %. От них мало отстают по чувствительности 2,7-динитрофлуоренон и 1,5-динитроатрахион, оптимальная концентрация которых составляет 5 мол. %.

Для ряда случаев практического применения более важна фоточувствительность органических электрофотографических слоев в коротковолновой области спектра. Высокая фоточувствительность в этой области может сочетаться с высокой общей прозрачностью. При экспонировании электрофотографических слоев светом электронно-лучевой трубки наиболее важен

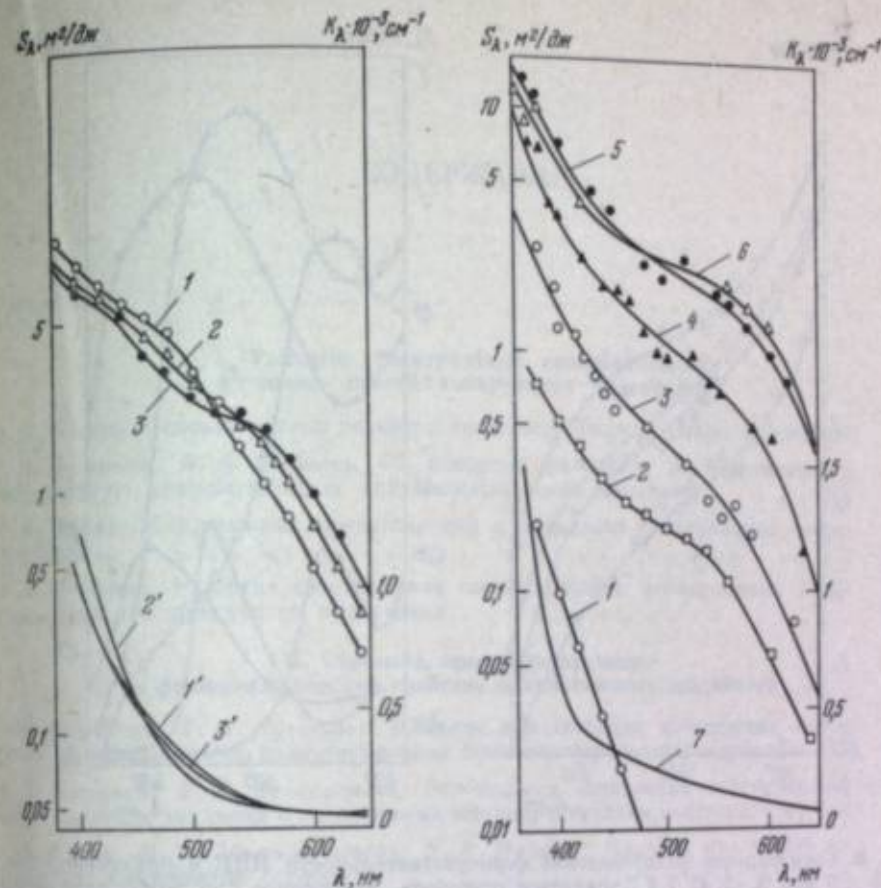


Рис. 7. Спектральное распределение фоточувствительности ПВХ с примесью 10 мол. % тетрачлорфталевого ангидрида (1), тетрабромфталевого ангидрида (2) и тетраодфталевого ангидрида (3) и спектры поглощения ПВХ с примесью 5 мол. % тетрачлор- (1'), тетрабром- (2') и тетраодфталевого ангидрида (3')

Рис. 8. Спектральное распределение фоточувствительности ПВХ без примеси, полученного полимеризацией N-винилкарбазола (1) и реакцией перенилирования (2), и ПВХ с примесью 0,5 мол. % (3), 1 мол. % (4), 5 мол. % (5) и 20 мол. % (6) 2,4,7-тринитрофлуоренона, а также спектр поглощения ПВХ с примесью 2 мол. % 2,4,7-динитрофлуоренона (7)

диапазон длин волн 400—450 нм. В этой области после 2,4,7-тринитрофлуоренона по эффективности сенсibilизации следует 2,7-динитрофлуоренон. При небольших концентрациях (1—2 мол. %) фоточувствительность ПВХ, сенсibilизированного 2,4,7-тринитро- и 2,7-динитрофлуоренонами, в данной области спектра одинакова, а при больших длинах волн — значительно меньше при сенсibilизации 2,7-динитрофлуореноном. Преимуществом 2,4,7-тринитрофлуоренона является то, что он лучше растворяется, что облегчает изготовление электрофотографических слоев с большой концентрацией сенсibilизатора.

В области 400—450 нм эффективно сенсibilизируют также пикриновая кислота, тетрачлор-, тетрабром- и тетраодфталевые ангидриды. Недостатком этих сенсibilизаторов является довольно быстрая разрядка электрофотографических слоев в темноте. Достаточно высока также и эффективность сенсibilизации красителями.

Фоточувствительность электрофотографических слоев, сенсibilизированных различными акцепторами, практически не зависит от способа получения ПВХ, использованного для их получения.

Полученные результаты интересно сравнить с результатами других исследований. В работе [9] приведены результаты исследования слоев ПВХ фирмы «де Сото». Согласно этим результатам, фоточувствительность электро-

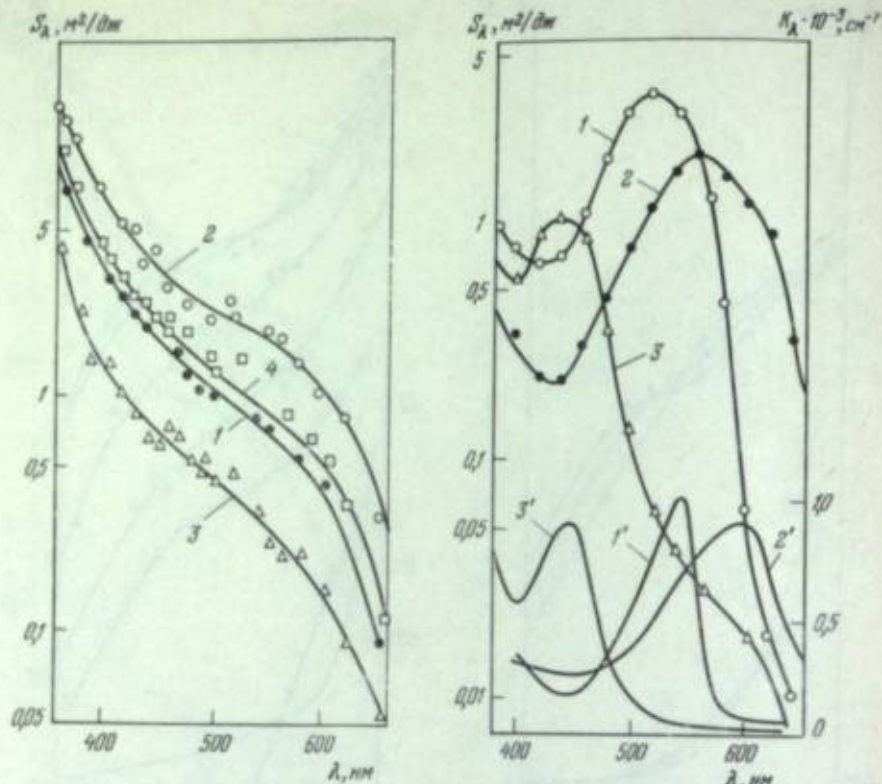


Рис. 9. Спектральное распределение фоточувствительности ПВК с примесью 1 мол. % (1, 3) и 5 мол. % (2, 4) 2,4,7-тринитрофлуоренона, измеренное при потенциале зарядки, близком к предельному (1, 2), и при потенциале 400 в (3, 4)

Рис. 10. Спектральное распределение фоточувствительности ПВК с примесью 0,36 мол. % родамина 6Ж (1), кристаллического фиолетового (2) и аурамина О (3) и спектры поглощения ПВК с примесью родамина 6Ж (1'), кристаллического фиолетового (2') и аурамина О (3')

фотографических слоев к свету лампы накаливания при концентрации 2,4,7-тринитрофлуоренона 3,8 мол. % составляет $0,09 \text{ лк}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Нами получена почти такая же фоточувствительность при концентрации 20 мол. % 2,4,7-тринитрофлуоренона. Спектральная фоточувствительность слоев с 2,4,7-тринитрофлуореноном, тетрабром- и тетрабромфталевыми ангидридами при $\lambda = 400 \text{ нм}$, полученная в данной работе, хорошо совпадает с результатами работы [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Sokolowski, W. Szymanowski. Bull. Acad. Polon. Sci., ser. math., astr. phys., 8, 191 (1960).
2. H. Hoegl. J. Phys. Chem., 69, 755 (1965).
3. M. Smith, J. W. Weigl. Xerography and Related Processes. New York — London, Focal Press, 1965.
4. И. Б. Сидаравичюс. Вопросы радиоэлектроники, серия 12, 25, 105 (1964).
5. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов. Изв. Томского политех. ин-та, 112, 42 (1963).
6. Г. Рыбалко, И. Сидаравичюс. Труды II Совещания по органическим полупроводникам. Рига, Изд-во АН Латв ССР, 1966, стр. 200.
7. Я. Адамоните, Г. Рыбалко, И. Сидаравичюс, П. Кадаукас. Полимерные материалы и их исследование. Материалы XIII республиканской научно-технической конференции. Вильнюс, изд. НИИ электрографии, 1973, стр. 272.
8. R. M. Schaffert. IBM J. Res. Develop., 15, 75 (1971).
9. K. Kriz. Phot. Sci. Engng, 16, 58 (1972).

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
I. Развитие спектральной сенсibilизации и химии сенсibilизирующих красителей	
И. И. Левков. Основные этапы развития химии сенсibilизирующих красителей	5
С. В. Натансон, Э. Б. Лифшиц. Об основных явлениях, обуславливающих спектральную сенсibilизацию галогеносеребряных эмульсий	23
И. А. Акимов. Современные представления о механизме спектральной сенсibilизации	43
Л. М. Богданов. Развитие спектральной сенсibilизации отечественных кинофотоматериалов различного назначения	54
II. Строение, сенсibilизирующие и физико-химические свойства полиметиновых красителей	
С. В. Натансон, Л. Н. Кузнецова. Влияние концентрации избыточных ионов брома на спектральную сенсibilизацию бромодосеребряных эмульсий	61
В. Л. Зеликман, Е. Б. Кондратьева. Особенности оптической и химической сенсibilизации эмульсий с наслоенными микрокристаллами галогенида серебра	69
В. Г. Власов, М. Д. Мирмильштейн, И. В. Мейклар. Влияние красителей на фото-э.д.с. галогенидов серебра	78
И. В. Кудрявская, Э. Б. Лифшиц, З. И. Москаленко, В. И. Долбин. Влияние защищаемых компонент и их растворителей, создающих защитную оболочку, на сенсibilизирующие свойства красителей различного строения. I. Тиакарбонанины	82
Л. О. Леонтьева, Н. И. Сенникова, И. Ф. Карпова, С. В. Натансон. Применение ИК-спектроскопии для изучения адсорбции полиметиновых красителей на галогенидах серебра	90
Э. Б. Лифшиц, Н. С. Спасокукоцкий, Е. С. Козлова, И. И. Левков. Исследование зависимости свойств полиметиновых красителей от электронного характера заместителей в гетероциклических ядрах. IV. Зависимость величины rK_A цианинов от длины полиметинового хромофора	99
Т. Г. Гневишева. Имидазолдиметиноцианины и их взаимодействие с растворителями	103
М. А. Альперович, В. И. Авдеева. Исследование факторов, обуславливающих изменение формы кривых поглощения поликарбонанинов в различных средах	111
Л. О. Леонтьева, Э. Б. Лифшиц. Зависимость частот валентных колебаний карбонильной группы диметиноцианинов—производных родамина—от строения азотсодержащих гетероостатков	115
В. М. Горюховский, Н. А. Калиновская, А. В. Казымов. Полярографическое исследование цианиновых красителей	121
III. Синтез спектральных сенсibilизаторов и их полупродуктов. Строение и окраска	
П. И. Абраменко, В. Г. Журиков. Об окраске полиметиновых красителей—производных гетероциклических оснований с конденсированными циклами фурана, тиофена и селенофена	129
А. Я. Ильяченко, М. М. Кузьмицкий, Л. И. Трушанина, Л. М. Язупольский. Цианиновые красители с атомами фтора и фторсодержащими заместителями в полиметиновой цепи	136

Л. К. Мушкало, Н. Н. Мушкало, М. Хабуби. Цианиновые красители с электроакцепторными группами у атомов азота	142
И. К. Ушенко, О. Г. Лемаш, Н. Н. Сеешников. Синтез и превращения полиметингемицианинов, содержащих в хромофоре углеводородные циклы	147
В. И. Троицкая, В. И. Рудык. Окраска и фотографические свойства имидакарбодиазидных красителей с фторалкильными и фторалкенильными заместителями при атомах азота ядер бивалидазола	152
З. Я. Крайнер, П. Ф. Гудь, Э. Б. Лифшиц, Л. М. Ягупольский. Цианиновые красители из фторсодержащих 2- и 4-метилхинолинов	156
С. М. Макин, О. А. Шавригина, М. И. Бережная, И. И. Бойко, Т. П. Колобова. Аминоформилирование альдегидов в их производных как метод синтеза полупродуктов для цианиновых красителей	161
С. М. Макин, Н. В. Монич, О. А. Шавригина, М. И. Бережная, Т. Н. Бойко, А. Ф. Вомпе. Синтез винилефов амидинных солей на основе ацеталей алкоксидальдегидов с нечетным числом атомов углерода в цепи	167
С. М. Макин, Т. П. Колобова, М. И. Бережная. Исследование конденсации полненовых амидальдегидов с солями илиденовых оснований. Самоконденсация полненовых амидальдегидов	171
М. Г. Христиансен, А. Я. Ильченко. Цианиновые красители — производные дигидрофеназина, фенотиазина, бенз-1,4-тиазина, бенз-1,4-оксазина	175

IV. Спектральная сенсibilизация несеребряных фотографических систем

К. Б. Демидов, И. А. Акимов. Связь между спектральной и химической сенсibilизацией в поликристаллической окиси цинка	182
Т. И. Похан, И. А. Акимов. Исследование локальных поверхностных состояний в слоях сенсibilизированной окиси цинка	189
Л. Н. Ионов, И. А. Акимов. Применение метода СВЧ-проводимости к исследованию сенсibilизированных слоев окиси цинка	198
Г. Рымалко, Я. Адамоните, А. Люквичюс, И. Сидаравичюс, В. Гайдлис. Сенсibilизация поли-N-винилкарбазола, полученного реакцией превинилирования	203

УДК 77.021.133 + 547.712.532

Основные этапы развития химии сенсibilизирующих красителей. Леяков И. И. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Статья посвящена обзору основных этапов развития синтеза и исследования сенсibilизирующих красителей, применяемых при изготовлении разнообразных фотографических материалов. Приведена библиография научных работ и патентов в данной области.
Библи. 213 назв.

УДК 547.712 + 77.021.133

Об основных явлениях, обуславливающих спектральную сенсibilизацию галогеносеребряных эмульсий. Натансон С. В., Лифшиц Э. Б. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

В историческом аспекте рассмотрены важнейшие работы, посвященные исследованию основных факторов, обуславливающих спектральную сенсibilизацию галогеносеребряных эмульсий полиметиновыми красителями.
Библи. 148 назв.

УДК 541.147

Современные представления о механизме спектральной сенсibilизации. Акимов И. А. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

На примерах работ последних лет рассмотрены современные тенденции в развитии исследований механизма спектральной сенсibilизации.

Таблиц 1. Иллюстраций 13. Библи. 63 назв.

УДК 771.5 + 77.021.133

Развитие спектральной сенсibilизации отечественных кинофотоматериалов различного назначения. Богданов Л. М. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

В статье рассматриваются в историческом аспекте вопросы совершенствования спектральной сенсibilизации отечественных черно-белых и цветных фотографических материалов для профессиональной и любительской кинематографии, фотографии, телевидения и других целей.
Иллюстраций 6. Библи. 12 назв.

УДК 77.021.133

Влияние концентрации избыточных ионов брома на спектральную сенсibilизацию бромидосеребряных эмульсий. Натансон С. В., Кузнецова Л. Н. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Проведено исследование оптической сенсibilизации бромидосеребряных фотографических эмульсий с различными значениями ρ_{Ag} цианиновыми красителями катионного и анионного строения. Установлено, что величина и характер распределения спектральной чувствительности определяются концентрацией ионов брома в эмульсии, способом достижения различных значений ρ_{Ag} , строением и свойствами применяемых сенсibilизаторов, а также наличием в эмульсии других веществ, в частности родственных солей, оказывающих влияние на характер распределения спектральной чувствительности.
Таблиц 5. Иллюстраций 8. Библи. 25 назв.

УДК 77.021.133*132

Особенности оптической и химической сенсibilизации эмульсий с наложенными микрокристаллами галогенида серебра. Зелиман В. Л., Кондратьева Е. В. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Исследовано влияние количества хлорида серебра в бромидосеребряной эмульсии на эффект золотой и оптической сенсibilизации.

Таблиц 3. Иллюстраций 6. Библи. 22 назв.

УДК 77.021.133

Влияние красителей на фото-э.д.с. галогенидов серебра. Власов В. Г., Мирнштейн М. Д., Мейкляр П. В. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Исследовалось влияние адсорбции красителей сенсibilизаторов и десенсibilизаторов на фото-э.д.с. порошков $AgBr$ и фотографических $AgBr$, $AgBr(J)$, $AgCl$ -слоев при импульсном освещении. Красители — сенсibilизаторы и десенсibilизаторы — уменьшают фото-э.д.с. при малых освещенностях. На порошках $AgBr$ в области поглощения $AgBr$ фото-э.д.с. определяется диффузией фотоэлектронов, а в области сенсibilизации — дрейфом под действием поля поверхностных зарядов. На эмульсионных слоях фото-э.д.с. определяется дрейфом электронов под действием поля поверхностных зарядов, образовавшихся в результате адсорбции желатини.
Иллюстраций 6. Библи. 13 назв.

УДК 771.726.4

Влияние защищаемых компонент и их растворителей, создающих защитную оболочку, на сенсibilизирующие свойства красителей различного строения. I. Тивадзидиянем. Кудрявская Н. В., Лифшиц Э. В., Москаленко Э. И., Долбин В. Н. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Изучено влияние защищаемых компонент (ЗК) и их растворителей (ЗР) на сенсibilизирующие свойства тиакрбодиазидных различного строения. Вопреки патентным данным, показано, что эти вещества подавляют светочувствительность слоев, содержащих многие из исследованных красителей. При прочих равных условиях влияние ЗР и ЗК на сенсibilизирующее действие красителей определяется их строением и свойствами, в первую очередь, растворимостью в ЗР и силой взаимодействия и полимеризации.
Таблиц 3. Иллюстраций 7. Библи. 15 назв.

УДК 547.712

Применение ИК-спектроскопии для изучения адсорбции полиметиновых красителей на галогенидах серебра. Леонтьева Л. О., Сееникова Н. И., Карпова И. Ф., Натансон С. В. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Изучены условия применения техники прессования образцов для измерения ИК-спектров полиметиновых красителей. Показано, что при ограничении круга объектов исследования слабо- и неполимеризующимися красителями, при условии сохранения структуры адсорбционного слоя после прессования, полученные колебательные спектры характеризуют взаимодействие красителя с $AgHal$.

Таблиц 1. Иллюстраций 9. Библи. 19 назв.

УДК 547.712

Исследование зависимости свойств полиметинового красителя от азотного характера заместителей в гетероциклических ядрах. IV. Зависимость величины ρK_{α} цианинов от длины полиметинового хромофора. Лишниц Э. Б., Спасокукоцкий Н. С., Козлова Е. С., Левкоев И. И. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Определены величины ρK_{α} ряда симметричных цианинов I с гетероциклическими остатками различной основности, отличающихся числом виниловых групп (n) во внешней полиметиновой цепи. Показано, что при $n = 1 + 4$ зависимость ρK_{α} цианинов I от n линейна ($r > 0,97$). Во всех исследованных сериях монометицианинов ($n = 0$) более основны, чем следовало ожидать, исходя из линейной зависимости $\rho K_{\alpha} = f(n)$.

Таблиц 3. Иллюстраций 1. Библ. 18 назв.

УДК 547.712'832

Имидазоцианиноцианины и их взаимодействие с растворителями. Гневашева Т. Г. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Синтезирован ряд диметицианиноцианинов производных 3-этилроданина с остатками замещенных имидазолов и исследованы их спектры поглощения в различных растворителях. Показано, что в спиртах красители имеют аномальную, размытую форму кривой, в неполярных растворителях она достаточно селективна. Изменение формы кривых поглощения указанных красителей зависит как от их строения, так и от полярности растворителя.

Таблиц 2. Иллюстраций 11. Библ. 8 назв.

УДК 547.712

Исследование факторов, обуславливающих изменение формы кривых поглощения поликарбонцианинов в различных средах. Альдерович М. А., Авдеева В. И. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Проведено исследование зависимости формы кривых поглощения поликарбонцианинов от полярности растворителя, характера содержащихся в них функциональных групп и температур. Показано, что поликарбонцианины могут существовать в растворах в виде имеющих различные спектральные свойства равновесных форм, обусловленных специфической сольватацией молекул красителя растворителем. Высказано предположение об их пространственной конфигурации.

Иллюстраций 8. Библ. 5 назв.

УДК 547.712

Зависимость частот валентных колебаний карбонильной группы диметицианиноцианинов — производных роданина — от строения азотсодержащих гетероостатков. Леонтьева Л. О., Лишниц Э. В. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Измерены частоты валентных колебаний карбонильной группы в ряду диметицианиноцианинов — производных роданина с гетероостатками разной основности, а также тиа- и имидазиметицианиноцианинов, содержащих заместители в n -положении и атому азота бензотиазольного и бензимидазольного ядер. Установлено, что по мере увеличения основности гетероостатков значения $\nu_{C=O}$ уменьшаются и изменяются симпатно с девиациями.

Таблиц 3. Иллюстраций 6. Библ. 11 назв.

УДК 543.257.5'667

Полиграфическое исследование цианиновых красителей. Гороховский В. М., Калининская Н. А., Казымов А. В. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Исследовано полиграфическое восстановление на ртутном капельном электроде и окисление на платиновом вращающемся дисковом электроде ряда цианинов, отличающихся длиной полиметиновой цепи в водно-метанольных и диметилформамидных растворах.

Приведены данные по $E_{1/2}$ и предельным токам характерных волн восстановления и высказаны соображения о механизме восстановления. Получены линейные корреляции $E_{1/2}$ волн окисления с батохромным сдвигом максимума поглощения красителей.

Таблиц 6. Иллюстраций 4. Библ. 26 назв.

УДК 547.712 + 668.819.4

Об окраске полиметиновых красителей — производных гетероциклических оснований с конденсированными циклами фурана, тиофена и селенофена. Абраменко П. И., Жиряков В. Г. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Изучена окраска полиметиновых красителей — производных тиенотиазола, фурано-тиено- и селенофениридино-2 и -4 и их бензопроизводных. Проведен расчет по методу МОХ энергий переходов исследованных карбонцианинов из основного состояния в возбужденное.

Таблиц 5. Иллюстраций 1. Библ. 18 назв.

УДК 541.651

Цианиновые красители с атомами фтора и фторсодержащими заместителями в полиметиновой цепи. Ильченко А. Я., Кульчицкий М. М., Трушанина Л. И., Ягупольский Л. М. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Изучены спектры поглощения тиацианиновых красителей, содержащих в полиметиновой цепи атомы фтора и фторалкильные группы. Показано, что у красителей с двумя заместителями больше, чем сумма смещений, вызванных отдельными заместителями, что обусловлено их взаимодействием между собой.

Таблиц 7. Библ. 21 назв.

УДК 547.712'832

Цианиноамиды: красители с электроакцепторными группами у атомов азота. Мушало Л. К., Мушало Н. Н., Хабуби М. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Получены цианиновые красители — норцианины (стирильные, симметричные и несимметричные триметицианины, меро- и роданины), содержащие у атомов азота галогены, циан, меркаптогруппы и другие электроакцепторные группы, исследованы их спектры поглощения в различных растворителях.

Таблиц 4. Библ. 8 назв.

УДК 547.712'832

Синтез и превращения полиметицианинов, содержащих в хромофоре углеводородные циклы. Ушеню И. К., Лемаш О. Г., Свешников Н. Н. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

В статье дается обзор способов синтеза полиметицианинов с углеводородными циклами в хромофоре и излагаются результаты исследований авторов в области получения и изучения некоторых свойств подобных красителей.

Таблиц 3. Библ. 14 назв.

УДК 547.712 + 77.021.133

Окраска и фотографические свойства имиданарбоцианиновых красителей с фторалкильными и фторалкильными заместителями при атомах азота ядер бензимидазола. Троицкая В. И., Рудин В. И. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Рассмотрено влияние введения к атомам азота ядра бензимидазола электроакцепторных групп CF_2CH_2F , $CF_2CH_2CF_2$ и $CF_2CH_2CF_2CF_2$ и радикалов $(CH_2)_nCF_2$ (где $n = 1, 2, 3$) на окраску, основность и фотографические свойства имиданарбоцианинов. Определено также влияние непредельных групп $CF=CClF$ и $CF=CF-CF_2$, находящихся у атома азота бензимидазольного остатка, на окраску имиданарбоцианинов и имиданарбоцианинов. Показано, что приближение CF_2 -группы к атому азота ядра бензимидазола приводит к снижению сенсibilизирующей способности красителей.

Таблиц 4. Библ. 6 назв.

УДК 547.712 + 547.831

Цианиновые красители на фторсодержащих 2- и 4-метилпиридинах. Крайнер З. Я., Гудзь П. Ф., Лишниц Э. Б., Ягупольский Л. М. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Синтезированы производные хинолина и депидина, содержащие в n -положении CF_2 , CF_2O , CF_2S и CF_2SO_2 -группы и изучено влияние этих заместителей на основность и окраску красителей. Показано, что введение указанных группировок в 6,6'-положения хино(4)карбонцианинов вызывает значительно большее смещение максимума поглощения красителей в длинноволновую область спектра по сравнению с наблюдаемым у производных хинолина-2, бензотиазола и бензимидазола. Значения ρK_{α} полученных хино(2)карбонцианинов позволили уточнить рассчитанное ранее уравнение $\rho K_{\alpha} = f(\sigma_n)$.

Таблиц 7. Иллюстраций 2. Библ. 7 назв.

УДК 547.441 + 547.37

Аминоформилирование альдегидов и их производных как метод синтеза полупрекурсоров для цианиновых красителей. Макин С. М., Шаврыгина О. А., Беренная М. И., Бойко Н. И., Колобова Т. П. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Проведено сравнительное изучение реакции аминоформилирования по Вильсмайеру—Хауку ряда винилалкиловых эфиров, предельных и непредельных альдегидов, алкоксисальдегидов, их ацеталей и полналькоксисацеталей формилирующим комплексом, полученным из хлоронис фосфора и диметилформамида. Показано, что во всех случаях ацетали проявляют большую реакционную способность по сравнению с альдегидами. Разработан общий метод получения полиметиновых солей, содержащих от 3 до 11 атомов углерода в цепи.

Таблиц 2. Библ. 16 назв.

УДК 547.441 + 547.37

Синтез винилолов амидиновых солей на основе ацеталей алкоксисальдегидов с нечетным числом атомов углерода в цепи. Макин С. М., Монич Н. В., Шаврыгина О. А., Беренная М. И., Бойко Т. Н., Вомне А. Ф. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Разработан метод синтеза ацеталей глутанового альдегида и исследована их конденсация с простыми виниловыми и диеновыми эфирами. Показано, что образующиеся при этой реакции непредельные алкоксисацетали при обработке первичными или вторичными аминами в кислой среде с высоким выходом превращаются в полиметиновые соли. Описанный метод позволяет получать полиметиновые соли, содержащие от 5 до 13 атомов углерода в цепи.

Библ. 15 назв.

УДК 547.381

Исследование конденсации полиеновых аминокальдегидов с солями алиленовых оснований. Симонова М. И. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Изучена конденсация полиеновых аминокальдегидов с солями алиленовых оснований в среде уксусного ангидрида в присутствии вторичных аминов. Обнаружено, что наряду с образованием незамещенных полиметиновых солей имеет место процесс самоконденсации полиеновых аминокальдегидов, в результате чего с высоким выходом получаются полиметиновые соли с метилзамещенными заместителями в цепи сопряжения.

Таблиц 1. Библ. 7 назв.

УДК 541.665 + 547.864 + 547.867 + 547.869

Цианиновые красители — производные дигидрофеназина, фенотиазина, бенз-1,4-тиазина, бенз-1,4-оксазина. Христиансен М. Г., Ильченко А. Я. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Получены глубокоокрашенные цианиновые красители — производные бенз-1,4-тиазина, бенз-1,4-оксазина, 5,10-диметил-5,10-дигидрофеназина при конденсации соответствующих альдегидов с четвертичными солями азотистых гетероциклов, содержащих винильные металлы или металеновые группы, с иетонами, иетометаленовыми соединениями, роданином и др. Обсуждается влияние введения гетерозаместителей и ароматических или неароматических циклов в хромофор красителей на их спектры поглощения.

Таблиц 4. Библ. 22 назв.

УДК 541.147 + 535.215

Связь между спектральной и химической сенсibilизацией в поликристаллической окиси цинка. Демидов К. Б., Акимов И. А. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

Исследована роль локальных состояний в сенсibilизации красителем фотоэффекта в поликристаллической высокоомной ZnO на основании измерений температурной зависимости темновой проводимости, термостимулированной проводимости, оптического и температурного гашения фотопроводимости, лонс-амперных характеристик, времени фотоответа, кинетики нарастания и спада фотонов при различных концентрациях адсорбированных молекул спектрального и химического сенсibilизаторов.

Иллюстраций 8. Библ. 12 назв.

УДК 532.6 + 535.215 + 541.147

Исследование локальных поверхностных состояний в слоях сенсibilизированной окиси цинка. Повхан Т. И., Акимов И. А. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

На слоях высокоомной поликристаллической окиси цинка марки М-1, сенсibilизированной эритрозином, феносафранином и др., изучен эффект поля на темновой проводимости и на фотопроводимости при возбуждении светом с $\lambda = 380$ и 540 нм.

Иллюстраций 9. Библ. 25 назв.

УДК 541.147 + 771.534.21 + 772.93

Применение метода СВЧ-проводимости к исследованию сенсibilизированных слоев окиси цинка. Ионов Л. Н., Акимов И. А. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

В СВЧ-электрическом поле (9,3 Гц) исследовалась фотопроводимость и темновая проводимость поликристаллической окиси цинка марки М-1, применяемой в электрографии в зависимости от концентрации сенсibilизирующих красителей (эритрозина, криптоцианина и кристаллического фиолетового).

Иллюстраций 7. Библ. 11 назв.

УДК 771.534.13*678.746.522

Сенсibilизация поли-N-винилкарбазола, полученного реакцией перенилирования. Рыбалко Г., Адамоните Я., Люквичюс А., Сидаравичюс И., Гайдялис В. Сб. «Успехи научной фотографии», т. XVII. М., «Наука», 1976.

В работе подробно исследовались электрографическая фоточувствительность и ее спектральное распределение, потенциал после зарядки в коронном разряде, скорость спада потенциала в темноте и спектры поглощения поли-N-винилкарбазола в зависимости от химической природы и концентрации электроантенаторных добавок и красителей. Получены электрофотографические слои, имеющие фоточувствительность в коротковолновой и видимой части спектра до $5-8 \text{ м}^2/\text{см}^2$.

Иллюстраций 10. Библ. 9 назв.

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строна	Напечатано	Должно быть
4	4 сн.	Фидаравичусом	Сидаравичусом
25	7 сн.	[20]	[30]
41	16 сн.	СССР	УССР
42	6 сн.	Сб. «Выделение твердой фазы фотографических эмульсий», стр. 101.	Сб. «Современное развитие метода выделения твердой фазы фотографических эмульсий», стр. 160.
69	15 сн.	То же	То же
51	13 сн.	десенсибилизатора	сенсibilизатора
86	12 сн.	[13]	[14]
120	4 сн.	П	П6
157	1 сн.	фтора	фтора или
172	11 сн.	галогеновисмута	галогеновисмутатов
184	18 сн.	620 нм	520 нм

Успехи научной фотографии

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том XVII

Утверждено и печати Комиссией по химии фотографических процессов АН СССР

Редактор издательства М. Л. Франк. Художественный редактор Н. Н. Власия
Технический редактор Р. Г. Грузинова. Корректор И. А. Талалай

Сдано в набор 29/IV 1975 г. Подписано и печати 12/1 1976 г. Формат 70x108^{1/16}
Бумага типографская № 1. Усл. печ. л. 18,9. Уч.-изд. л. 19,5. Тираж 1100. Т-02707.
Тип. зак. 2203. Цена 1 р. 92 к.

Издательство «Наука». 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука». 121090, Москва, Г-96, Шубинский пер., 10

