

П-1336

ISSN 0502-823X

22

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ
НАУЧНОЙ
ФОТОГРАФИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРОБЛЕМЕ
«ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РЕГИСТРАЦИИ ИНФОРМАЦИИ»
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том XXII

ФИЗИКА И ХИМИЯ
ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ.
СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ

П-1336 П103461
22 Успехи научной фотогра
фии.
Т.22. М., 1984.

3-30

П 103461



«ИЗДАТЕЛЬСТВО НАУКА»

МОСКВА 1984

Сборник составлен из обзорных статей ведущих специалистов в области синтеза и исследования фотографических свойств спектральных сенсibilизаторов, физической химии и квантовохимических исследований полиметиновых красителей, их использования в квантовой электронике, а также специалистов в области спектральной сенсibilизации бессеребряных регистрирующих сред.

Сборник рассчитан на специалистов в области тонкого органического синтеза, научной фотографии, лазерной техники.

Редакционная коллегия:

Члены-корреспонденты АН СССР М. В. АЛФИМОВ

и К. В. ЧИБИСОВ (ответственный редактор),

доктор химических наук М. А. АЛЬПЕРОВИЧ

(заместитель ответственного редактора),

кандидаты химических наук Е. И. ЛЕВКОЕВА

(ответственный секретарь),

Э. Б. ЛИФШИЦ, Н. Н. СВЕШНИКОВ, Б. И. ШАПИРО,

кандидат физико-математических наук Т. Д. СЛАВНОВА,

Е. Н. ПРИБЫЛОВА

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник «Успехи научной фотографии. Физика и химия полиметиновых красителей. Спектральная сенсibilизация» посвящен памяти члена-корреспондента АН СССР И. И. Левкоева, крупного ученого в области синтеза и исследования органических соединений для фотографических средств регистрации информации.

Сборник включает статьи обзорного характера и сообщения об оригинальных исследованиях, авторами которых являются ученики и сотрудники И. И. Левкоева, а также представители разных научных школ, с которыми он плодотворно сотрудничал. Сборник в основном посвящен проблемам синтеза и исследования свойств полиметиновых красителей.

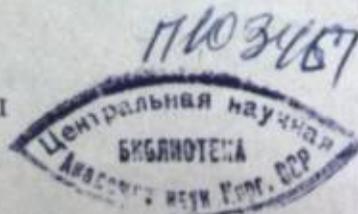
Полиметиновые красители находят все более широкое применение в различных областях науки и техники. Это связано с тем, что красители этого класса поглощают излучение в широком спектральном диапазоне — в УФ-, видимой и ИК-областях спектра — и обладают большим разнообразием химических и физических свойств. Наряду с традиционной областью их применения в качестве наиболее эффективных спектральных сенсibilизаторов галогенсеребряных фотографических материалов в последние годы они стали использоваться также для сенсibilизации бессеребряных светочувствительных слоев. Особенно следует отметить все более интенсивное их внедрение в квантовую электронику в качестве фототропных затворов, обеспечивающих получение гигантских и ультракоротких импульсов на рубиновых и неодимовых лазерах, и активных сред, генерирующих лазерное излучение в ближней ИК-области спектра.

Советскими учеными внесен значительный вклад в разработку методов синтеза полиметиновых красителей, в теорию цветности и в изучение химических превращений красителей и их физико-химических свойств. Для исследований процессов спектральной сенсibilизации галогенидов серебра характерен комплексный подход, заключающийся в установлении связи между строением красителей, их физико-химическими свойствами и сенсibilизирующим действием. Значительные результаты получены отечественными исследователями в области пассивной модуляции добротности оптических квантовых генераторов и разработки лазеров с плавной перестройкой частоты излучения на основе полиметиновых красителей.

Включенные в настоящий сборник обзорные статьи посвящены в основном систематизации исследований их авторов и поэтому не могут служить источником исчерпывающей информации по рассматриваемым вопросам. Приведенная в этих статьях оценка и интерпретация теоретических и экспериментальных исследований принадлежит их авторам и является в ряде случаев дискуссионной.

Сборник состоит из четырех разделов: первый — синтез и физико-химические свойства полиметиновых красителей, второй — спектральная сенсibilизация, третий — полиметиновые красители в лазерной технике и четвертый — фотополимеризующиеся материалы.

Первый раздел сборника включает серию статей, посвященных обзору методов синтеза полиметиновых красителей различного строения. Особое внимание при этом уделено синтезу красителей, поглощающих в ближней ИК-области спектра, так как именно они представляют наибольший интерес для создания перспективных инфракрасных фотоматериалов и для квантовой электроники. Отдельно рассмотрены результаты систематического изучения влияния атомов фтора и фторсодержащих заместителей в молекулах полиметиновых красителей на их окраску, основность и фотографические свойства. Далее идут статьи, посвященные квантовохимическому рассмотрению связи



цветности полиметиновых красителей с их строением, изучению обратимых и необратимых химических превращений полиметиновых красителей в основном и электронно-возбужденном состояниях.

Второй раздел открывается статьей, посвященной анализу основных направлений исследования спектральной сенсibilизации фотографических эмульсий в прикладном аспекте, причем основное внимание уделено выявлению зависимости фотографического действия полиметиновых красителей от их строения, физико-химических параметров и условий применения. В этом же разделе рассмотрено влияние спектральных сенсibilизаторов на физические свойства микрокристаллов AgHal и особое внимание уделено нахождение взаимосвязи между химической и спектральной сенсibilизацией. Кроме того, отмечены особенности процессов сенсibilизированной красителями фотогенерации носителей тока в органических полупроводниках.

В третий раздел сборника включены впервые публикуемые обзоры отечественных работ по применению полиметиновых красителей в квантовой электронике.

И, наконец, в четвертом разделе рассматриваются фотографические свойства фотоструктурирующихся и фотополимеризующихся материалов.

Сборник дает представление о результатах работ по синтезу полиметиновых красителей, изучению их химических и физико-химических свойств, исследованию процессов спектральной сенсibilизации, по разработке фототропных и активных лазерных сред на основе полиметиновых красителей, выполненных в СССР в последние годы. Издание настоящего сборника должно стимулировать дальнейшее развитие насущно важных и актуальных работ, связанных с синтезом, исследованием и применением полиметиновых красителей.

I. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

А. Ф. Вомпе

УДК 547.712

СИНТЕЗ ПОЛИКАРБОЦИАНИНОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В начале тридцатых годов в Советском Союзе были предприняты исследования по синтезу поликарбоцианинов, в частности триади- и тетракарбоцианинов, которые в настоящее время широко применяются для сенсibilизации галоген-серебряных эмульсий в ИК-области спектра.

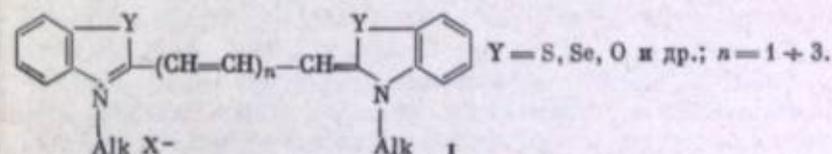
Впервые такие синтезы (хинодикарбоцианинов, хино(2,2'- и 4,4')-трикарбоцианинов, триа- и селенатрикарбоцианинов и других производных) провели в 1933—1934 гг. под руководством М. Н. Щукиной и Н. А. Преображенского химика МВТУ (А. Ф. Вомпе, М. А. Дмитриев, И. Н. Лобанов, К. Л. Мертц, Н. Ф. Турицына, А. К. Шиллегодский) [1]. Эти исследования продолжил И. Л. Кнузянц [2].

А. И. Киприанов и его сотрудники в Харьковском институте прикладной химии и в Харьковском государственном университете (З. П. Сытник, Е. Д. Сыч), а затем в ИОХ АН УССР (В. М. Зубаровский, Ю. Л. Сломинский, А. И. Толмачев, В. И. Троицкая, И. К. Ушенко, С. Г. Фридман, Л. М. Ягупольский и др.) осуществили синтез большого числа трикарбоцианинов и их виниленовых гомологов, а также поликарбоцианинов с другими гетероостатками [1, 3, 4].

В 1935—1936 гг. работа по синтезу и исследованию фотографических свойств различных поликарбоцианинов была начата И. И. Левковым (НИКФИ) совместно с М. А. Атабековой, А. Я. Башкировой, В. В. Дурмашкиной, С. В. Натансон, Б. С. Портной, Н. Н. Свешниковым, В. А. Смирновой и С. А. Хейфец [4].

Предлагаемый обзор охватывает работы, проведенные в НИКФИ, а затем в Госхимфотопроекте, по синтезу и изучению фотографических свойств, а также химических превращений поликарбоцианинов.

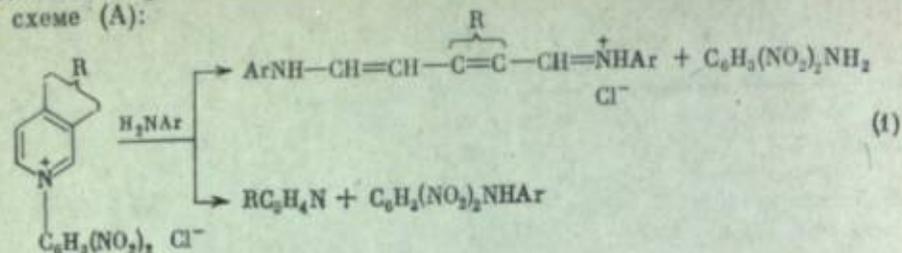
Исходным материалом для получения первых представителей ряда поликарбоцианинов (I) — дикарбоцианинов (I: $n = 2$) послужили соли дианилов и ацетали малоновых альдегидов [5—8], а для трикарбоцианинов (I: $n = 3$) — соли дианилов и дитетрагидрохинолидов глутаконовых альдегидов [9, 10].



Несмотря на большую давность исследований, посвященных размыканию пиридинового кольца, к началу упоминаемых работ почти совершенно не были известны соли дианилов замещенных глутаконовых альдегидов [9, 10]. В связи с этим нами было детально изучено расщепление замещенных пиридиновых оснований. Исследовались реакции разрыва кольцевых C—N-связей в хлординитрофенилатах и бромцианидах пиридиновых оснований под действием аминов. Наблюдалось, что введение в пиридиновое кольцо электронодонорных заместителей облегчает образование хлординитрофенилатов, в то время как электроноакцепторные заместители либо сильно затрудняют, либо вовсе прекращают этот процесс [11, 12].

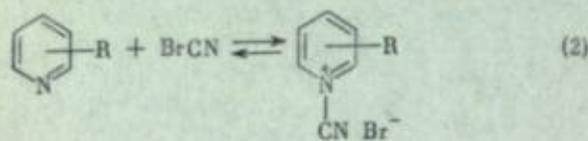
Далее было найдено, что реакции хлординитрофенилатов пиридиновых

оснований с ароматическими аминами могут протекать в двух направлениях по схеме (A):



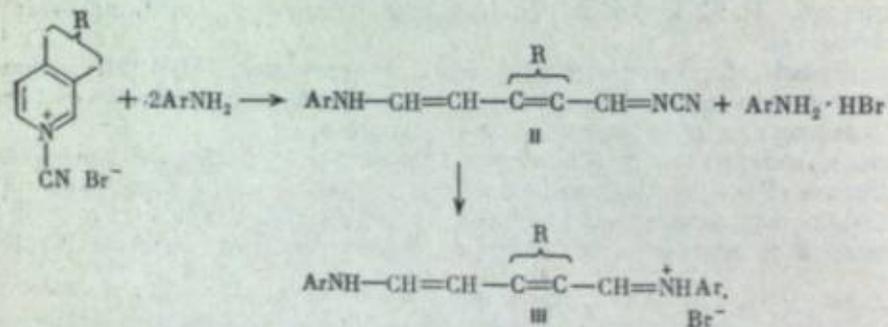
Течение этих реакций зависит как от характера заместителя и его положения в пиридиновом кольце, так и от температурных условий [11, 13].

В дальнейшем изучалось расщепление разнообразных α -, β - и γ -замещенных пиридинов, в частности алкоксипроизводных, под действием бромистого циана и аминов [14]. На эту реакцию, несомненно, оказывает влияние состояние равновесия (2), которое определяется электронной природой и положением заместителя в ядре:

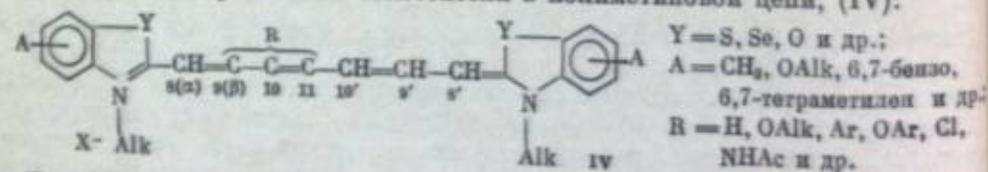


Показано, что скорость расщепления пиридиновых оснований под действием аминов связана также с основностью аминов. Чем выше относительная основность реагирующего амина, тем легче протекает реакция расщепления как самого пиридина, так и его производных [14].

Детально исследовался механизм разрыва кольцевых C—N-связей в пиридиновых основаниях. Показано, что промежуточными соединениями в этих превращениях являются цианиминовые производные (II), которые далее легко переходят в соли дитетрагидрохинолидов (дианилов) замещенных глутаконовых альдегидов (III) [15, 16]:



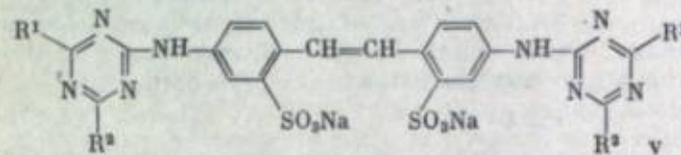
Изученные реакции сделали легко доступными соли дианилов (дитетрагидрохинолидов) замещенных глутаконовых альдегидов (III). Благодаря этому был открыт путь к синтезу трикарбоцианинов (в частности тиатрикарбоцианинов), содержащих различные заместители в полиметиновой цепи, (IV):



Некоторые из этих красителей, в частности 11-алкоксизамещенные [17], оказались весьма эффективными инфракрасными сенсibilizаторами и были использованы для разработки соответствующих материалов.

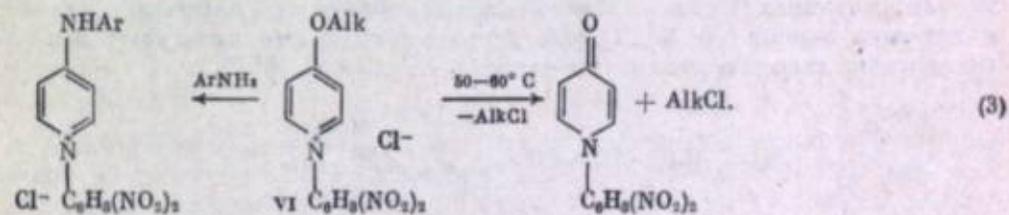
Интересно, что 9- и 11-ациламинозамещенные тиатрикарбоцианины [IV: $\text{Y} = \text{S}, \text{R} = \text{NHCOAlk}(\text{Ar})$] обладают заметно меньшим вуализирующим дей-

ствием по сравнению с другими производными. Вместе с тем сенсibilizирующее действие этих красителей значительно увеличивается с ростом величины ρVg эмульсии. Более детальное исследование фотографических свойств красителей IV показало, что их сенсibilizирующее действие зависит не только от природы заместителя (R), но и от его положения в цепи. В дальнейшем было показано, что сенсibilizирующее действие многих представителей этой группы красителей резко возрастает при введении их в галогенсеребряную эмульсию совместно с различными производными 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты (V).

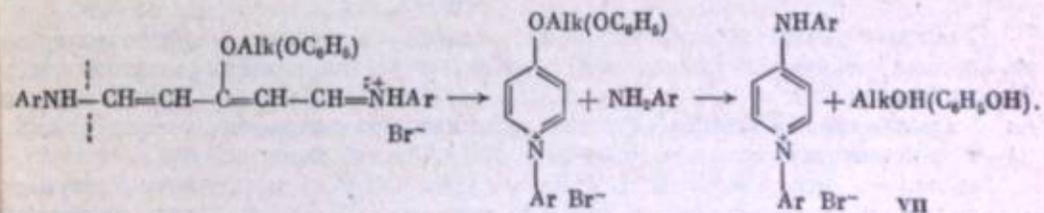


Так, 10- и 11-метилтиатрикарбоцианины, подобно их низшим виниленовым гомологам — 10-алкилтиадикарбоцианинам [18, 19], значительно увеличивают свое сенсibilizирующее действие при введении их в галогенсеребряную эмульсию совместно с активаторами V [20—22]. Сильный эффект активации достигается и при совместном применении производных V и 11-алкокси-трикарбоцианинов [22—24].

Мезо-Алкокси-тиатрикарбоцианины (IV: $\text{Y} = \text{S}, \text{R} = 11\text{-OAlk}$) по своим химическим свойствам представляли также исключительный интерес. Исходным материалом для синтеза таких красителей послужили соли дианилов мезо-алкоксиглутаконовых альдегидов [14]. Попытка их получения из хлордinitрофенилатов γ -алкоксизамещенных пиридинов (VI) окончилась неудачей. При этом были обнаружены весьма интересные превращения соединений VI. Оказалось, что по своим химическим свойствам они чрезвычайно близки к оксониевым солям. Так, при нагревании соединений VI до 50—60°С происходит отщепление галогеналкила с образованием N-дinitрофенил- γ -пиридона [16, 25], а при взаимодействии соединений VI с ароматическими аминами алкокси-группа обменивается на остаток ароматического амина (схема 3) [16, 25].

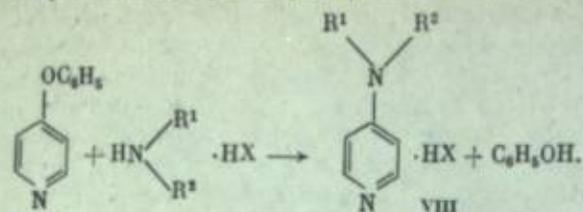


В дальнейшем было показано, что бромгидраты дианилов мезо-алкокси-(фенокси)замещенных глутаконовых альдегидов отличаются исключительной неустойчивостью. Уже при комнатной температуре они самопроизвольно циклизуются с образованием бромарилатов γ -алкокси(фенокси)пиридинов, которые под действием отщепившихся ароматических аминов переходят в бромарилаты γ -ариламинопиридинов (VII) [26]:

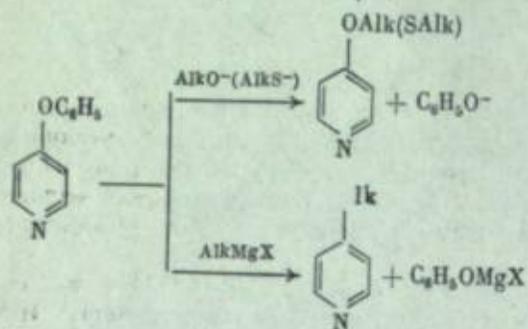


Изученные превращения навели нас на мысль о возможности обмена алкокси(фенокси)групп в простых солях γ -алкокси(фенокси)пиридинов на остатки аминов. При нагревании γ -феноксипиридина с хлористым аммонием, а также с солями алифатических и ароматических аминов с высокими выходами полу-

ченны γ -аминопиридин и ряд γ -алкил- и γ -ариламинопиридинов (VIII) [26, 27]

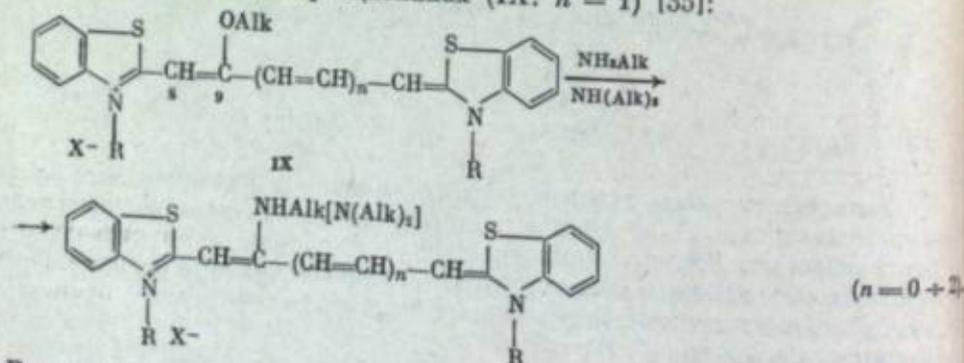


В дальнейшем было показано, что γ -феноксипиридин легко реагирует с алколятами щелочных металлов, а также с щелочными меркаптидами и магнией органическими соединениями. Таким способом был получен ряд γ -алкокси- γ -алкилмеркапто-, γ -алкил- и γ -циклоалкилпиридинов [28—32]:



Изученная реакция является общей при синтезе разнообразных γ -замещенных пиридиновых оснований. Все эти соединения (за исключением аминопроизводных) используются в качестве исходного материала для получения многочисленных триакарбоцианинов (IV).

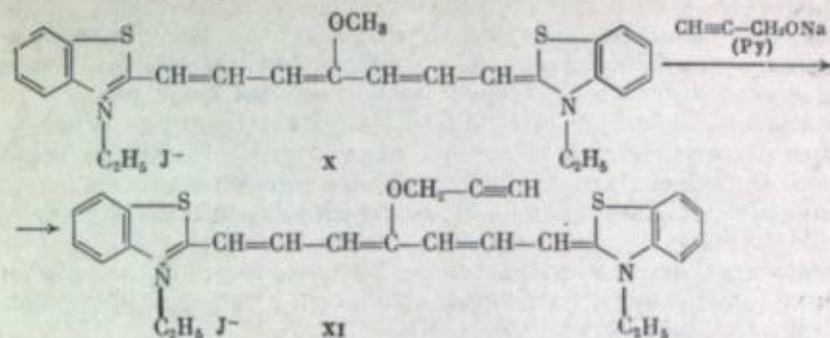
На основании изученных нами реакций обмена алкокси(фенокси)групп в пиридиновых солях [25] и в пиридинах естественно предположить, что аналогичные превращения будут протекать и в цианиновых красителях, содержащих алкокси(фенокси)группы в активных положениях полиметиновой цепи. Как выяснилось, алкокси(алкилмеркапто)группы в 9-алкокси(алкилмеркапто)триакарбоцианинах (IX: $n = 0$) обмениваются на остатки алифатических и ароматических аминов [33, 34]. Аналогичные превращения протекают и в 9-алкоксизамещенных тиадикарбоцианинах (IX: $n = 1$) [35]:



В исключительно мягких условиях реакция обмена алкокси(фенокси)групп на остатки различных аминов проходит в 9- и 11-алкокси(фенокси)триакарбоцианинах [IX: $n = 2$; IV: Y = S, R = 11-OAlk(OC₆H₅)] [36, 37]. Некоторыми из 11-алкиламинозамещенных триакарбоцианинов являются высокоэффективными сенсбилизаторами в ближней ИК-области спектра.

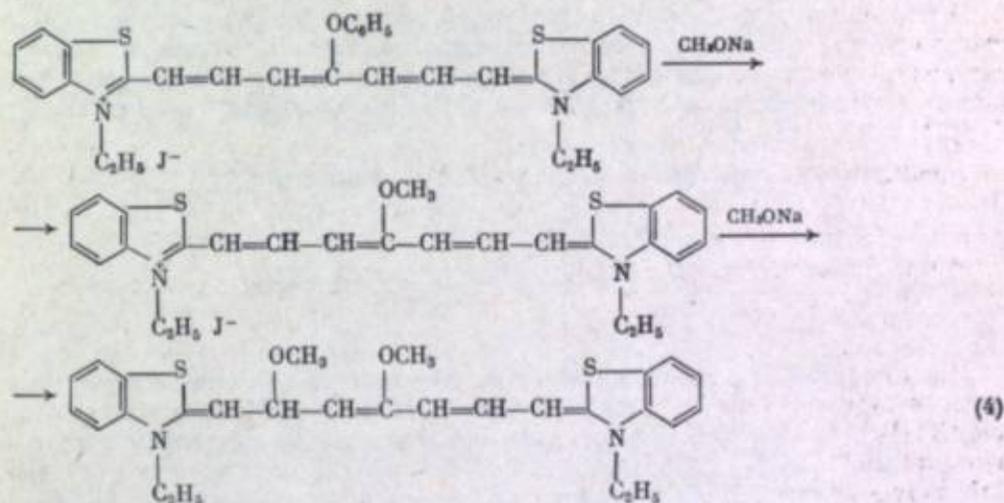
Оказалось, что красители [IV: R = OAlk, OC₆H₅] также легко вступают в реакцию с алколятами щелочных металлов. Так, при взаимодействии 11-фенокситриакарбоцианина с метилатом натрия (в пиридине) получен 11-метокситриакарбоцианин (X), который, в свою очередь, легко реагирует с различными алколятами щелочных металлов с образованием соответствующих 11-алкоксипроизводных [38]. Например, этим способом удалось синте-

зировать 11-пропаргиллокситриакарбоцианин (XI).



Установлено наличие конформационного равновесия или равновесия конформационных изомеров в растворах этих красителей (IV: R = 11-OAlk) [17].

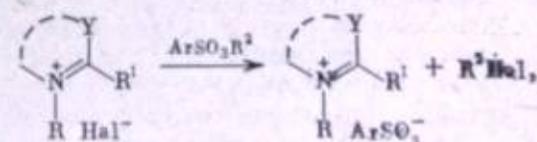
Более детальное исследование данной реакции показало, что наряду с обменом алкоксигруппы в цепи протекает побочный процесс образования эфиров псевдооснований, например, по схеме (4):



В дальнейшем было показано, что различные цианиновые красители при действии на них алколятов щелочных металлов превращаются в несольобразные эфиры псевдооснований. Эта реакция носит общий характер. При действии кислот на эфиры псевдооснований цианиновых красителей легко образуются красители, содержащие анион соответствующей кислоты [39]. Таким образом, разработан весьма простой и удобный метод обмена анионов в полиметиновых красителях. Этот метод позволяет варьировать в широком интервале растворимость различных красителей, что очень важно при сенсбилизации разных сортов эмульсий (например, особомелкозернистых).

Растворы эфиров псевдооснований в апротонных растворителях, как правило, имеют две полосы поглощения, одна из которых отвечает красителю, а вторая смещена в коротковолновую область. В этих растворителях имеет место равновесие между ковалентной и ионизированной формами эфиров псевдооснований.

Исследовалась реакция четвертичных аммониевых солей и полиметиновых красителей (в частности, цианиновых), содержащих галоген-анионы, с алкиловыми эфирами арен- и алкансульфокислот. Показано, что с отщеплением галогеналкилов при этом происходит образование соответствующих



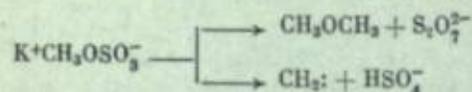
$\text{K}^+\text{Hal}^- + \text{TsR} \rightarrow \text{K}^+\text{Ts}^- + \text{RHal}$
(K⁺ - катион полиметинового красителя)

арен- или алкансульфонатов. Выходы последних в большинстве случаев близки к количественным [40—42].

Такой обмен анионов в четвертичных аммониевых солях и полиметиновых красителях нашел применение в кинофотопромышленности. Он дает также возможность изменять растворимость красителей в широком интервале.

Изучена реакция галогеналкилатов 2-метилбензотриазола и его 4,5- и 6,7-бензозамещенных с диметил- и диэтилсульфатами (при 80° С). Показано, что первой стадией этой реакции является обмен галоген-аниона на остаток метил(этил)-серной кислоты. Найден, что полученные N-алкилметил(этил)-сульфаты при 100—130° С подвергаются пиролизическому распаду.

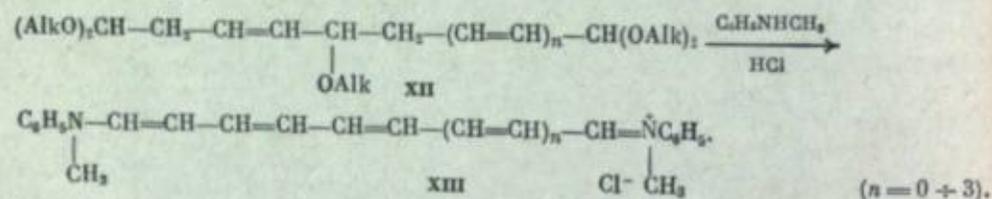
Исследования превращения протекают по двум направлениям: образование четвертичных солей с бисульфат-анионом и солей с пиросульфат-анионом с выделением диметилового эфира (ср. [43]):



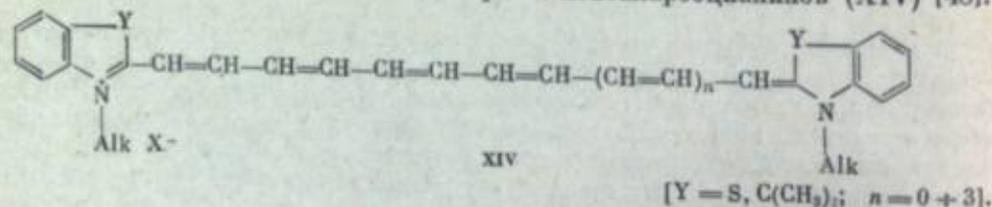
(K⁺ — катион четвертичной аммониевой соли).

Показано промежуточное образование карбена в этих реакциях [44].

В первой половине шестидесятых годов были начаты исследования по синтезу триацетат- и пентакарбоцианиновых красителей. В качестве исходного материала для получения этих красителей использованы алкоксиацетаты гептадиен- и нонатриендиалей (XII: n = 0, 1), синтезированные под руководством С. М. Макина [45, 46]:



Производные XII превращались при действии N-метиланилина (в кислой среде) в соответствующие соли ди(N-метил)анилов гептадиен- и нонатриендиалей (XIII) [47]. Как выяснилось далее, последние легко конденсируются с четвертичными солями гетероциклических оснований, содержащих активную метильную группу, с образованием тетра- и пентакарбоцианинов (XIV) [48]:



Таким же способом получены аналоги красителей XIV, содержащие одну или две метильные группы в полиметиновой цепи.

Следует отметить, что в СССР первый представитель группы триацетаткарбоцианинов был синтезирован еще в 1938 г. А. К. Шиллегодским.

Взаимодействием алкоксиацетатов ундекатетраен- и тридекапентаендиалей с N-метиланилином получены соли ди(N-метил)анилов ундекатетраен- и тридекапентаендиалей (XIII: n = 2, 3) [47, 49]. Осуществлен синтез гекса- и гептакарбоцианинов (XIV: n = 2, 3) [50]. 3,3'-Диэтилтриацетат- и -гексакарбоцианины с успехом использовались для сенсibilизации галогенсеребряных эмульсий.

До настоящего времени в химии цианиновых красителей в качестве конденсирующих агентов использовали неорганические основания, алкоголяты щелочных металлов, вторичные или третичные амины (пиридин, триэтиламин и др.) Однако эти вещества в ряде случаев обладают недостаточной избирательностью и при их применении наблюдаются различные побочные превращения. Удалось показать, что растворы третичных бутилатов калия и лития могут быть с успехом использованы в качестве конденсирующих агентов при синтезе цианиновых

красителей [51]. Например, применение трет-бутилата калия в реакции подэтила депидина с хлоргидратом дианила глутаконового альдегида позволило значительно упростить синтез 1,1'-диэтилхино-4,4'-трикарбоцианиниодида (ксеноцианин) по сравнению с предложенными ранее методами [52] и одновременно повысить выход этого красителя с 32 до 85%.

При синтезе 3,3'-диэтил-6,7,6',7'-дibenzo-11-метилтриацетаткарбоцианиниодида использование третичного бутилата лития вместо триэтиламина позволило повысить выход красителя с 30—36 до 70%. Кроме того, применение этих конденсирующих агентов открыло путь к синтезу ранее малодоступных цианиновых красителей.

ЛИТЕРАТУРА

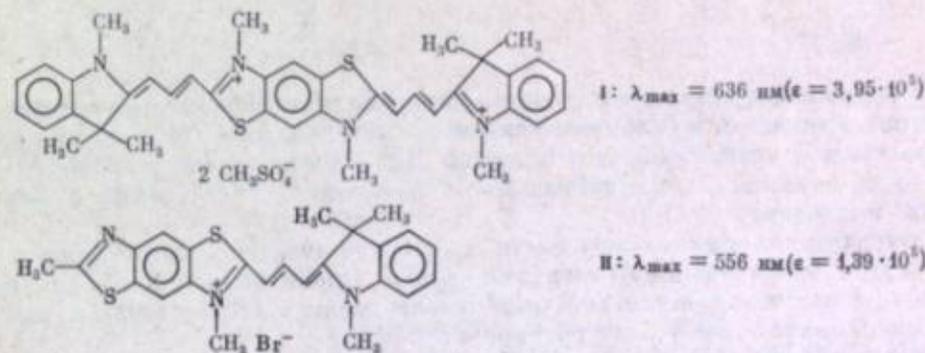
1. Чибисов К. В. — В кн.: Козлов П. В. Технология фотокиноплёнки. М.: Искусство, 1937, т. 2, с. 127.
2. Кирилюк И. Л., Шиллегодский А. К. — Журн. общ. химии, 1948, т. 18, с. 184—189.
3. Кирьянов А. И. Цвет и строение цианиновых красителей: Избр. тр. Киев: Наук. думка, 1979. 666 с.
4. Левков И. И. — Успехи науч. фотографии, 1970, т. 15, с. 99—151; 1978, т. 17, с. 5—23.
5. Harries C. — Chem. Ber., 1903, Bd. 36, S. 3658.
6. Протопопова Т. В., Сколдинов А. П. — Журн. общ. химии, 1957, т. 27, с. 57—60.
7. Яновская Л. А., Кучеров В. Ф. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1960, с. 2184—2192.
8. Ogata T. — Proc. Imp. Acad., Tokyo, 1932, vol. 8, p. 421.
9. Zinke Th. — Lieb. Ann., 1904, Bd. 330, S. 361; Bd. 333, S. 296.
10. König W. — J. prakt. Chem., 1904, Bd. 69, S. 105; 1904, Bd. 70, S. 19.
11. Воже А. Ф., Турицина Н. Ф. — Докл. АН СССР, 1949, т. 64, с. 341—344.
12. Воже А. Ф., Турицина Н. Ф. — Журн. общ. химии, 1957, т. 27, с. 3282—3290.
13. Воже А. Ф., Турицина Н. Ф. — Журн. общ. химии, 1958, т. 28, с. 2864—2873.
14. Воже А. Ф., Левков И. И., Турицина Н. Ф. и др. — Журн. общ. химии, 1964, т. 34, с. 1758—1771.
15. Воже А. Ф., Турицина Н. Ф. — Докл. АН СССР, 1957, т. 114, с. 1017—1020.
16. Воже А. Ф. О расщеплении пиридиновых оснований: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: Ин-т орган. химии АН СССР, 1952. Машинопись.
17. Воже А. Ф., Левков И. И., Дурмашкина В. В. и др. — Журн. орган. химии, 1980, т. 16, с. 1767—1771.
18. А. с. 154474 (СССР). Способ сенсibilизации галогенсеребряных фотографических эмульсий/Воже А. Ф., Курешина Г. Ф., Левков И. И. и др. Заявл. 03.02.62, № 763224/23—4; Оpubл. в Б. И., 1963, № 9; МКИ G 03c.
19. А. с. 272813 (СССР). Способ сенсibilизации галогенсеребряных фотографических эмульсий/Воже А. Ф., Натансон С. В., Иорданский А. Н. и др. Заявл. 15.01.68, № 1211254/23—4; Оpubл. в Б. И., 1970, № 19; МКИ G 03c, 1/28.
20. А. с. 163071 (СССР). Способ сенсibilизации галогенсеребряных фотографических эмульсий/Воже А. Ф., Курешина Г. Ф., Борин А. В. и др. Заявл. 03.11.62, № 763213/23—4; Оpubл. в Б. И., 1964, № 1; МКИ G 03c.
21. А. с. 272049 (СССР). Способ сенсibilизации галогенсеребряных фотографических эмульсий/Воже А. Ф., Иванова Л. В., Курешина Г. Ф. и др. Заявл. 24.04.68, № 1235035/23—4; Оpubл. в Б. И., 1970, № 18; МКИ G 03c, 1/28.
22. А. с. 164526 (СССР). Способ сенсibilизации галогенсеребряных эмульсий/Воже А. Ф., Курешина Г. Ф., Александров И. В. и др. Заявл. 28.04.63, № 833602/23—4; Оpubл. в Б. И., 1964, № 15; МКИ G 03c.
23. А. с. 168596* (СССР). Способ сенсibilизации галогенсеребряных эмульсий/Воже А. Ф., Курешина Г. Ф., Левков И. И. и др. Заявл. 28.04.63, № 833601/23—4; Оpubл. в Б. И., 1965, № 4; МКИ G 03c.
24. А. с. 247784 (СССР). Способ сенсibilизации галогенсеребряных фотографических эмульсий/Воже А. Ф., Натансон С. В., Иорданский А. Н. и др. Заявл. 13.11.67, № 1196656/23—4; Оpubл. в Б. И., 1969, № 22; МКИ G 03c.
25. Воже А. Ф., Турицина Н. Ф., Левков И. И. — Докл. АН СССР, 1949, т. 65, с. 839—842.
26. Воже А. Ф., Монич Н. В., Турицина Н. Ф., Иванова Л. В. — Докл. АН СССР, 1957, т. 114, с. 1235—1238.
27. Воже А. Ф., Монич Н. В., Турицина Н. Ф., Иванова Л. В. — Журн. орган. химии, 1971, т. 7, с. 2590.
28. Воже А. Ф., Монич Н. В. — Докл. АН СССР, 1966, т. 170, с. 89.
29. А. с. 126884 (СССР). Способ получения у-алкоксиридинол/Воже А. Ф., Монич Н. В. Заявл. 09.07.59, № 633271/23; Оpubл. в Б. И., 1960, № 6; МКИ C 07e.
30. А. с. 136377 (СССР). Способ получения у-алкилпиридинов/Воже А. Ф., Монич Н. В. Заявл. 30.07.60, № 675031/23; Оpubл. в Б. И., 1961, № 5; МКИ C 07e.
31. А. с. 154280 (СССР). Способ получения у-алкилмеркаптопиридинов/Воже А. Ф., Монич Н. В. Заявл. 15.06.62, № 782837/23; Оpubл. в Б. И., 1963, № 9; МКИ C 07e.
32. Воже А. Ф., Монич Н. В., Мезги Л. М. — Журн. орган. химии, 1974, т. 10, с. 1296.
33. Сеешников И. И., Левков И. И., Порт.

- ная Б. С., Дифшиц Э. Б.— Докл. АН СССР, 1952, т. 84, с. 733—736.
34. Свешников Н. Н., Левкоев И. И., Вомпе А. Ф., Портная Б. С.— Докл. АН СССР, 1953, т. 88, с. 281—284.
 35. А. с. 94257 (СССР). Способ получения трикарбоцианиновых красителей с аминогруппой в β -положении полиметиновой цепи/Свешников Н. Н., Левкоев И. И., Вомпе А. Ф. Заявл. 31.01.52, № 1496/444856; Оpubл. в Б. И., 1952, № 9; МКИ С 09b, 23/00.
 36. Вомпе А. Ф., Монич Н. В., Турицина Н. Ф., Иванова Л. В.— В кн.: Химия, технология и применение производных пиридина и хинолина. Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1960, с. 193.
 37. Спасокукоцкий Н. С., Вомпе А. Ф., Левкоев И. И., Свешников Н. И.— Журн. орган. химии, 1980, т. 16, с. 2427—2434.
 38. А. с. 293023 (СССР). Способ получения трикарбоцианиновых красителей/Вомпе А. Ф., Иванова Л. В., Заявл. 20.06.69, № 1339683/23—4; Оpubл. в Б. И., 1971, № 5. МКИ С 09b, 23/08; Журн. орган. химии, 1982, т. 18, с. 1089—1094.
 39. А. с. 687093 (СССР). Способ обмена анионов в полиметиновых красителях/Вомпе А. Ф., Иванова Л. В., Месхи Л. М. и др. Заявл. 01.03.77, № 2458133/23—05; Оpubл. в Б. И., 1979, № 35; МКИ С 09b, 23/00.
 40. А. с. 429057 (СССР). Способ получения четвертичных аммониевых солей алифатических или гетероциклических оснований/Вомпе А. Ф., Иванова Л. В., Месхи Л. М. и др. Заявл. 24.05.72, № 1788122/23—4; Оpubл. в Б. И., 1974, № 19; МКИ С 07d, 31/22.
 41. А. с. 449085 (СССР). Способ получения полиметиновых красителей, содержащих в качестве аниона остатки арен- или алкансульфокислоты/Вомпе А. Ф., Иванова Л. В., Месхи Л. М. и др. Заявл. 16.02.73, № 1883716/23—4; Оpubл. в Б. И., 1974, № 41; МКИ С 09b, 23/00.
 42. Вомпе А. Ф., Иванова Л. В., Месхи Л. М. и др.— Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 1355.
 43. Сьютер Ч. Химия органических соединений серы/Пер. с англ. под ред. Н. И. Мельникова. М.: Изд-во иностр. лит., 1950, т. 1, с. 25—26.
 44. Вомпе А. Ф., Месхи Л. М.— Журн. орган. химии, 1981, т. 17, с. 1735—1736.
 45. Макин С. М. Синтез полиеновых соединений на основе простых винилолов и диеновых эфиров: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1966.
 46. Яновская Л. А., Юфит С. С., Курцов В. Ф. Химия ацеталей. М.: Наука, 1975, 275 с.
 47. Макин С. М., Монич Н. В., Шавершидзе О. А.— и др. Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 167.
 48. А. с. 303339 (СССР). Способ получения симметричных незамещенных в пентакарбоцианиновых красителей/Монич Н. В., Формяна Л. В., Левкоев И. И., и др. Заявл. 26.01.70, № 1398055/23—4; Оpubл. в Б. И., 1971, № 16; МКИ С 09b, 23/08.
 49. А. с. 415256 (СССР). Способ получения тридекаметиновых солей/Макин С. М., Вомпе А. Ф., Монич Н. В., Березина М. И. Заявл. 03.03.72, № 1756105/23—4; Оpubл. в Б. И., 1974, № 6; МКИ С 07c, 87/30.
 50. А. с. 503408 (СССР). Способ получения симметричных незамещенных в пента- или гексакарбоцианиновых красителей/Монич Н. В., Вомпе А. Ф., Макин С. М., Левкоев И. И. Заявл. 16.02.73, № 1884342/23—4; Оpubл. в Б. И., 1977, № 23; МКИ С 09b, 23/08.
 51. А. с. 516265 (СССР). Способ получения полиметиновых красителей/Вомпе А. Ф., Иванова Л. В., Месхи Л. М. и др. Заявл. 19.07.74, № 2046528/05; Оpubл. в Б. И., 1976, № 43; МКИ С 09b, 23/00.
 52. Hamer F. M.— In: The cyanine dyes and related compounds. N. Y.: L. Intersci. publ., 1964, p. 253.

нодонорных заместителей в четные положения полиметиновой цепи красителя или электроноакцепторных — в ее нечетные положения, считая первым атом углерода, соседний с гетероатомом (правило Фёрстера—Дьюара—Нотта [1]), а также ауксохромных групп в гетероостатки [3].

Введение заместителей в соответствующие положения молекул полиметиновых красителей в ряде случаев используется для смещения поглощения последних в нужную часть спектра. Однако достигаемый при этом эффект, как правило, не превышает нескольких десятков нанометров. Наконец, в синтезе красителей, обладающих интенсивным поглощением в длинноволновой области, может быть использовано открытое в 1965 г. А. И. Киприановым и И. Л. Мушкало явление взаимодействия хромофоров, находящихся в одной молекуле. Согласно теории этого явления, разработанной А. И. Киприановым и Г. Г. Дядюшей, при наличии в молекуле красителя двух хромофоров последние взаимодействуют между собой, давая начало двум новым полосам, из которых одна смещена в сторону больших, а другая — в сторону меньших длин волн по сравнению с поглощением «материнских» красителей. Существенно, что интенсивность обеих полос зависит от геометрического расположения хромофоров друг по отношению к другу, причем, если угол между хромофорами равен 180° , вся интенсивность должна сосредотачиваться на длинноволновой полосе [1].

За счет этого эффекта бискрасители, построенные на основе centrosymmetричных конденсированных двухосновных гетероциклов, должны поглощать при более длинных волнах и с большей интенсивностью, чем соответствующие монокрасители. Например, полоса поглощения этанольного раствора бискарбоцианина I, синтезированного на основе двучетвертичной соли 2,6-диметилбензо[1,2-d : 4,5-d]бистиазола, расположена на 80 нм в более длинноволновой области и значительно более интенсивна, чем у раствора карбоцианина II, полученного на основе моночетвертичной соли того же гетероцикла [4].



Еще большего эффекта можно достичь, синтезируя полиметиновые красители, содержащие в одной молекуле три хромофора, расположенных в одну линию. Например, полоса поглощения нитрометанового раствора трискарбоцианина III [5], синтезированного на основе двучетвертичной соли centrosymmetричного метилзамещенного бензодипирроленина, расположена на 142 нм в более длинноволновой области и почти в 4 раза более интенсивна, чем у раствора карбоцианина IV [6], полученного на основе моночетвертичной соли того же основания.

Отметим, что трисцианин III, благодаря высокой интенсивности и селективности его полосы поглощения, а также близости ее максимума с длиной волны излучения оптического квантового генератора на рубине, оказался превосходным модулятором излучения этого лазера [7]. Однако синтез бис- и в особенности трисцианинов представляет собой сложную задачу. Кроме того, усложнение молекулы красителя сопровождается, как правило, снижением растворимости. Поэтому явление взаимодействия хромофоров в одной молекуле не может найти широкого распространения при синтезе полиметиновых красителей, поглощающих в ИК-диапазоне.

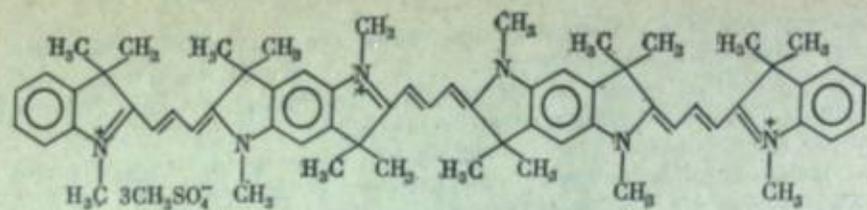
А. И. Толмачев, Ю. Л. Сломинский, М. А. Гудинова

СИНТЕЗ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ, ПОГЛОЩАЮЩИХ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА

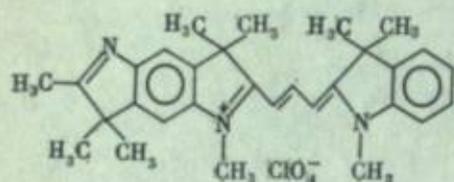
В последнее время в кинофотопромышленности и квантовой электронике возник ряд задач, для решения которых требуются полиметиновые красители, поглощающие в ближней ИК-области спектра и обладающие специфическим комплексом свойств, в том числе высокой интенсивностью и селективностью поглощения.

Углубление окраски полиметиновых красителей может быть вызвано рядом факторов. Известно, что такой эффект дает введение в молекулы симметричных полиметиновых красителей групп, нарушающих планарное расположение их хромофорной системы, однако интенсивность и избирательность поглощения при этом снижаются [1], а сами красители теряют устойчивость и сенсibiliзирующие свойства [2]. Углубление окраски можно достичь введением электро-

УДК 547.789.812.818:541.651:668.82



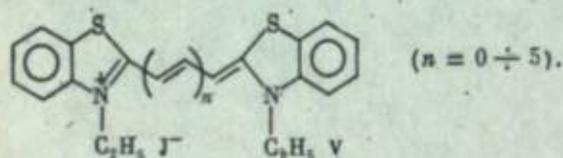
III: $\lambda_{\max} = 699 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4,4 \cdot 10^5$)



IV: $\lambda_{\max} = 557 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1,12 \cdot 10^5$)

При получении глубокоокрашенных красителей широко пользуются давно известной закономерностью, что удлинение внешней полиметиновой цепи на одну виниленовую группу ($-\text{CH}=\text{CH}-$) в ряду симметричных полиметиновых красителей приводит к смещению максимума поглощения в длинноволновую часть спектра на 90–100 нм [3]. Однако одного этого подхода далеко не достаточно.

Действительно, как показано на примере серии симметричных триацианинов строения V, при переходе от трикарбоцианина к тетра- и особенно к пентакарбоцианину коэффициент экстинкции резко снижается и кривые поглощения уширяются [8].



Следует также подчеркнуть, что с ростом длины полиметиновой цепи красители становятся термически и фотохимически менее устойчивыми. Поэтому при синтезе красителей, поглощающих в ближней ИК-области, удлинение полиметиновой цепи оказалось целесообразным использовать в сочетании с двумя другими подходами.

1. Осуществлять циклизацию части хромофора «мостиковыми» группировками, жестко фиксирующими отдельные звенья полиметиновой цепи, что, как оказалось, значительно повышает устойчивость молекулы красителя и, кроме того, может вызвать ощутимый батохромный эффект.

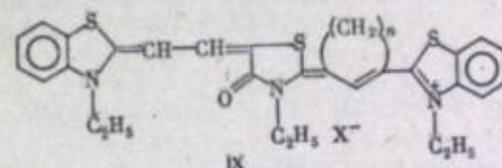
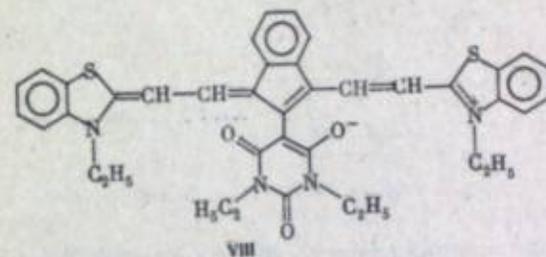
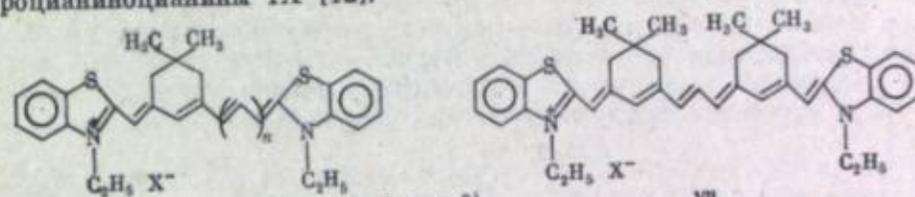
2. Строить полиметиновые красители из гетероциклов, эффективная длина (L) которых по возможности максимальна, а электронодонорность (Φ_0) приближается к среднему значению [9]. Эффективная длина определяет батохромное смещение полосы поглощения под влиянием гетероциклических остатков. При этом можно записать формулу для теоретического вычисления максимума поглощения: $\lambda_{\max} = V(n + 1)$ нм, где V — виниленовый сдвиг. Величина L показывает, из скольких звеньев $-\text{CH}=\text{CH}-$ должна состоять простая полиметиновая цепь, чтобы ее максимум поглощения лежал в той же области, что и у красителя с данными ядрами. Величина Φ_0 , которую удобно выражать в градусах ($0 \leq \Phi_0 \leq 90^\circ$), характеризует расположение граничных π -электронных уровней в красителе относительно энергии несвязывающего π -электронного уровня атома углерода полиметиновой цепи.

С ростом внешней полиметиновой цепи снижается не только стабильность красителей, но и их сенсibilизирующее действие [3]. Поэтому гетероциклы, обладающие большой эффективной длиной, следует по возможности шире использовать при целенаправленном синтезе не только полиметиновых красителей для нужд квантовой электроники, но и спектральных сенсibilизаторов инфраматериалов. При синтезе полиметиновых красителей для нужд квантовой электроники несомненно наиболее перспективны гетероциклы со средним зна-

чением $\Phi_0 \approx 45^\circ$. Учитывая, что эффект спектральной сенсibilизации зависит от расположения граничных электронных уровней красителя относительно дна зоны проводимости полупроводника, для спектральной сенсibilизации следует синтезировать красители повышенной основности [2] с гетероостатками, электронодонорность которых выше средней.

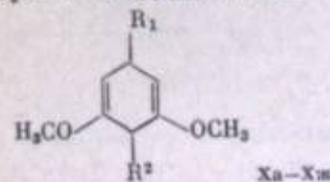
Остановимся далее на методах циклизации внешней цепи полиметиновых красителей мостиковыми группировками. Этот подход следует признать наиболее общим для повышения стабильности полиметиновых красителей, поглощающих в ИК-области, при их целенаправленном синтезе.

До наших работ методы синтеза поглощающих в ИК-области полиметиновых красителей с мостиковыми группировками в хромофоре систематически не разрабатывались. Из известных ранее соединений прежде всего следует отметить красители типа VI и VII, синтезированные на основе 5-замещенных 1,3-циклогександиона и 3-метилциклогексен-2-она [10]. Описаны также некоторые красители иных типов, например голополярные красители строения VIII [11] и мероцианиноцианины IX [12].

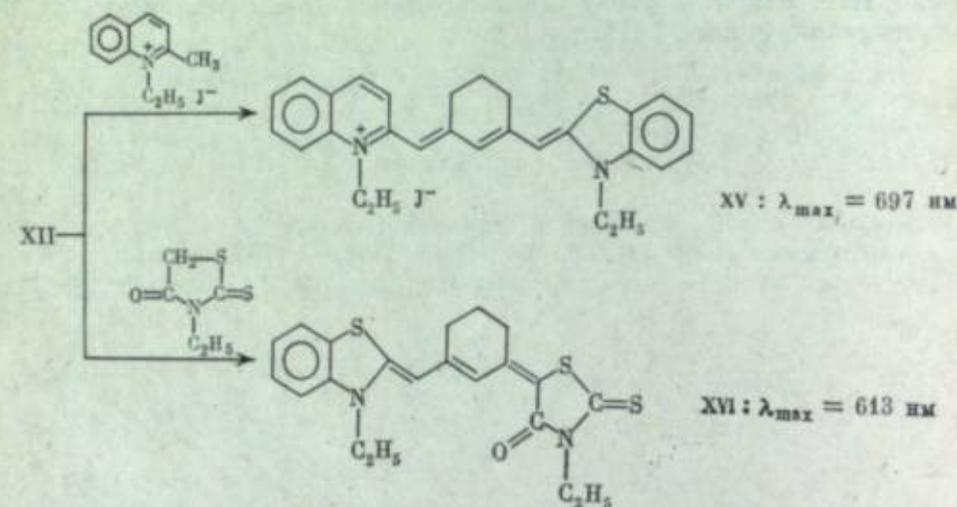
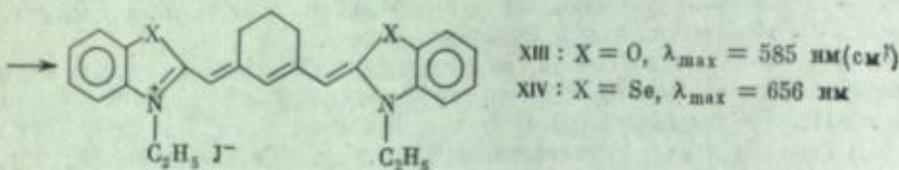
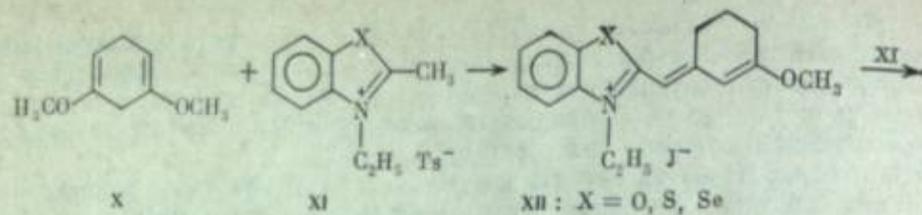


Нами осуществлена реакция между 2,6-диметокси-1,4-дигидробензолом (X) и четвертичными солями α -метилзамещенных азотистых гетероциклов (XI), представляющая собой общий метод синтеза дикарбоцианинов с триметиленовой мостиковой группой между β, β' -углеродными атомами внешней полиметиновой цепи. В этой реакции вначале образуются продукты моноконденсации типа XII [13], которые могут быть введены во взаимодействие либо со вторым молекул той же или другой четвертичной соли, либо с циклическими кетометиленовыми основаниями. При этом образуются соответственно симметричные, например XIII, XIV [14], и несимметричные дикарбоцианины XV или замещенные тетраметианоцианины XVI [15].

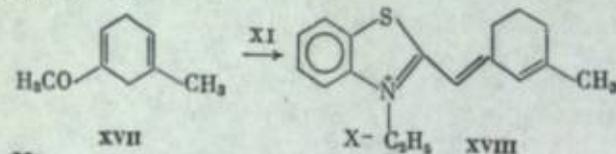
Аналогично 2,6-диметокси-1,4-дигидробензолу реагируют и его замещенные, например Xa–Xж, а также 1,4-дигидробензолы, содержащие только одну метоксигруппу, например XVII. В последнем случае в результате реакции образуются соединения типа XVIII, которые могут



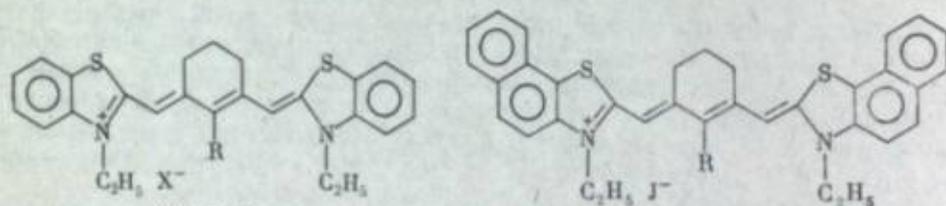
Xa: $R^1 = \text{CONH}_2$; Xd: $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$;
 Xb: $R^1 = \text{CH}_3$; Xe: $R^2 = n\text{-C}_6\text{H}_7$;
 Xв: $R^2 = \text{CONH}_2$; Xж: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$;
 Xг: $R^2 = \text{CH}_3$;



быть использованы для синтеза поликарбодиазонинов, однако 2-метокси-6-метил-1,4-дигидробензол значительно менее реакционноспособен, чем диметоксипроизводные X.



Ниже приведены некоторые из тридикарбодиазонинов, синтезированные описанным методом:



IXX	R	λ_{max} , nm
a	H	645 (650)
б	CH ₃	649 (648)
в	C ₂ H ₅	652
г	CONH ₂	612

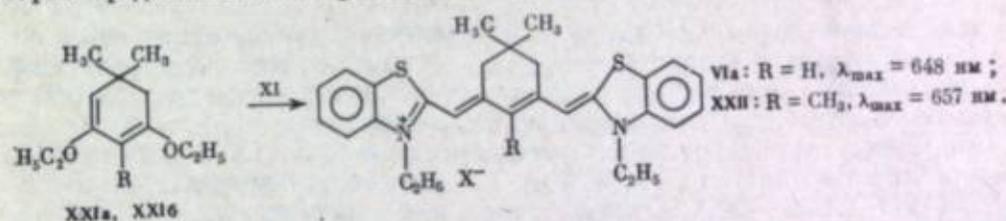
XX	R	λ_{max} , nm
a	H	672 (687)
б	CH ₃	676 (684)

Примечание. В столбцах приведены значения λ_{max} аналога, не содержащего мостиновой группы.

¹ Здесь и далее λ_{max} приведены для растворов в метаноле.

Из приведенных значений максимумов поглощения красителей видно, что введение в β, β' -положения полиметиновой цепи тридикарбодиазонинов триметиленовой группировки сопровождается небольшим гипсохромным эффектом. Такое влияние должны оказывать, согласно правилу Фёрстера—Дьюара—Нотта [1], находящиеся в этих положениях слабые электронодонорные заместители. С этим правилом согласуется также гипсохромный эффект CONH₂-группы и слабый bathochромный эффект CH₃-группы в мезо-положении полученных красителей. Последний факт заслуживает особого внимания, так как в дикарбодиазонидах с открытой полиметиновой цепью введение в мезо-положение метильной группы оказывает обратный эффект, не подчиняющийся указанному правилу [14].

Диметокси-1,3-диоксогексадиен (XXI) также реагирует с SH-кислотами, причем в более мягких условиях, чем 1,4-дигидробензолы X [16]. Последнее легко объяснимо, если учесть, что реакция с соединением X начинается, очевидно, с присоединения протона к β -углеродному атому одной из систем винилового эфира, содержащихся в молекуле, а в соединении XXI атом углерода в положении 4 более нуклеофилен, так как сопряжен с двумя алкоксильными группами. Этот способ интересен еще и тем, что позволяет синтезировать дикарбодиазонины с 2,2-дизамещенным триметиленовым мостиком, например XXII, которые представляют интерес как спектральные сенсibilizatory [17]:

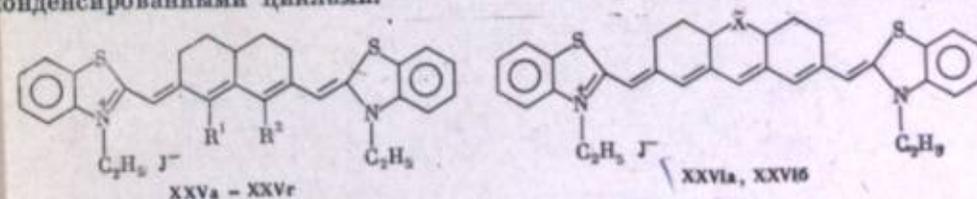


Приведенная выше реакция метоксизамещенных 1,4-дигидроароматических систем носит весьма общий характер. Существенно, что аналогично соединению X реагируют и имеющие с ним сходную структуру конденсированные соединения, например производные тетрагидронафталина [18] и аценафтена, гексагидрофеналена, антрацена [19] и ксантена [19] строения XXIII, XXIV, полученные, как и X, восстановлением соответствующих ароматических систем в условиях реакции Берча.



[XXIIIa: R¹ = R² = H; XXIIIб: R¹ = H, R² = CH₃;
 XXIIIв: R¹ - R² = (CH₂)₂; XXIIIг: R¹ - R² = (CH₂)₃].

Таким образом, этот метод позволяет синтезировать три- и тетракарбодиазонины своеобразного строения, например XXV, XXVI, значительная часть внешней полиметиновой цепи которых жестко фиксирована в транс-форме несколькими конденсированными циклами.



XXV	R ¹	R ²	λ_{max} , nm
a	H	H	744 (756)
б	CH ₃	H	750
в	-(CH ₂) ₂ -		774
г	-(CH ₂) ₃ -		763

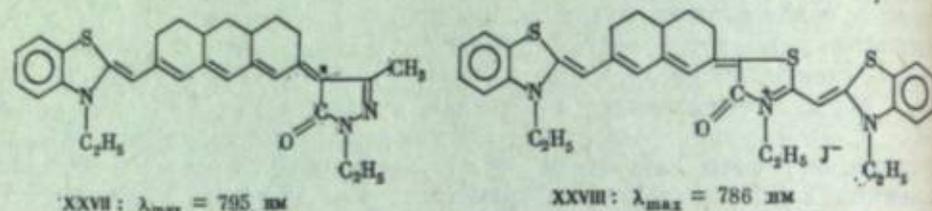
XXVI	X	λ_{max} , nm
a	-CH ₂ -	838
б	O	857

Примечание. В столбцах приведено значение λ_{max} аналога, не содержащего мостиновой группы.

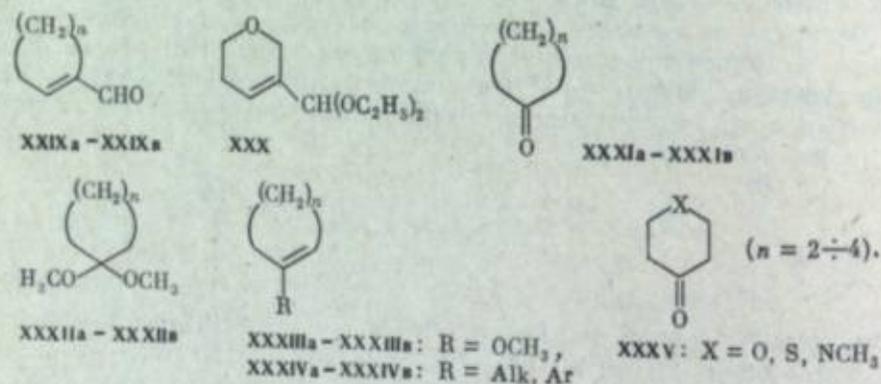
Окраска таких красителей, как и приведенных выше дикарбоцианинов, может быть объяснена правилом Фёрстера—Дьюара—Нотта. Причина различия в поглощении красителей с этиленовым и триметиленовым мостиками XXVг, XXVг будет рассмотрена ниже.

На основе полупродуктов XXIII, XXIV, как и дигидробензолов X, могут быть синтезированы полиметиновые красители и других типов: гексаметино-, октаметино-, мероцианиноцианины (например, XXVII), а также мероцианиноцианины (например, XXVIII).

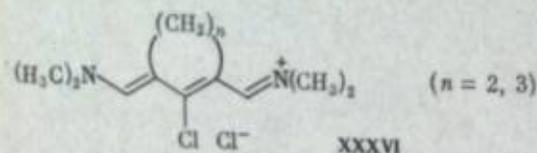
Нами впервые предложен также общий путь получения трикарбоцианинов, содержащих в полиметиновой цепи симметрично расположенную мостиковую группировку, т. е. отделенную от гетероостатков двумя метиновыми звеньями



С этой целью разработан синтез солей дианилов, замещенных мостиковыми группами глутаконовых диальдегидов, основанный на применении реакции формилирования по Вильсмайеру к различным циклическим соединениям. В указанную реакцию нами введены непредельные алициклические, а также гетероциклические альдегиды или их ацетали (например, XXIX и XXX [20—22]), алициклические кетоны (XXXI [23]), их ацетали или эфиры енольных форм (XXXII и XXXII [24]), а также алкил- или арилзамещенные циклоалканы (XXXIV [25]) и некоторые гетероциклические кетоны (типа XXXV [22]).



Для аминформилирования использовали комплекс ДМФ с POCl₃, однако в отличие от работы [26], где в аналогичных условиях описано получение алициклических кетонов солей строения XXXVI, образующиеся продукты без выделения обрабатывали последовательно



раствором щелочи и солянокислого анилина или аминформилирование проводили комплексом метил(или этил)форманилида с POCl₃ с последующей обработкой солянокислым анилином. Отметим, что при проведении реакции с кетонами в ходе которой происходит одновременное замещение енольного гидроксильного атома хлора, при добавлении к реакционной смеси вместо солянокислого ани-

лина свободного основания образуются *мезо*-NHC₆H₅-замещенные соединения [23]. Указанным методом синтезировано большое число разнообразных производных глутаконового альдегида строения

XXXVII R	X	XXXVII R	X	XXXVII R	X	XXXVII R	X
a	H	д	Cl	и	Cl	o	CH ₃
б	H	е	Cl	к	Cl	п	C ₆ H ₅
в	H	ж	Cl	л	Cl	р	OCH ₃
г	H	з	Cl	м	NHC ₆ H ₅	с	CH ₃
							CH ₃

XXXVII, содержащих мостиковые группировки, а также заместители в *мезо*-положении.

При использовании в рассматриваемой реакции вместо алициклических непредельных альдегидов их ацеталей или ацеталей соответствующих β-алкоксизамещенных алициклических альдегидов выходы продуктов аминформилирования заметно повышаются [27]. Отметим также, что аналоги соединений XXXVII, содержащие по концам пентаметиновой цепи остатки N-алкиланилина или тетрагидрохинолина, очевидно, из-за стерических помех значительно менее устойчивы, так что их выделить не удается.

В табл. 1 приведены спектральные характеристики некоторых трикарбоцианинов строения XXXVIII и XXXIX [21, 22, 28], полученных на основе полупродуктов XXXVIIa—XXXVIIг.

Из сопоставления значений максимумов поглощения красителей XXXVIII и XXXIX с максимумом поглощения незамещенного трикарбоцианина (756 nm) видно, что замыкание γ,γ'-положений полиметиновой цепи трикарбоцианинов полиметиленовой группировкой приводит к углублению окраски, атом хлора в *мезо*-положении вызывает дальнейшее увеличение этого эффекта. Это согласуется с приведенным выше правилом [1], если рассматривать мостиковую группу как два слабых электронодонорных заместителя и учитывать сильный электроотрицательный эффект атома хлора. Замена центральной CH₂-группы шестичленного цикла в красителе XXXIXб атомами кислорода, серы или NCH₃ и особенно NHC₆H₅ (красители XXXIXг—XXXIXж) вызывает повышение окраски, что связано с их отрицательным индукционным эффектом, который снижает электронодонорное влияние мостика.

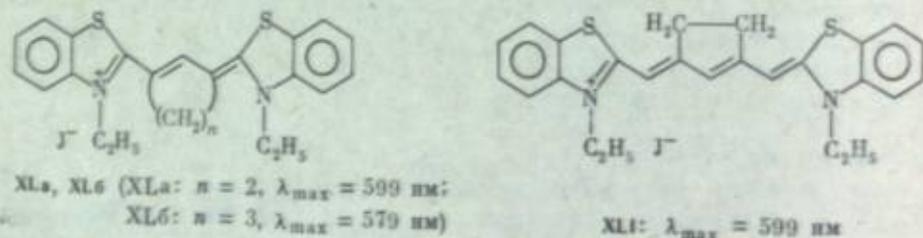
Таблица 1

Спектральные характеристики трикарбоцианинов XXXVIII и XXXIX

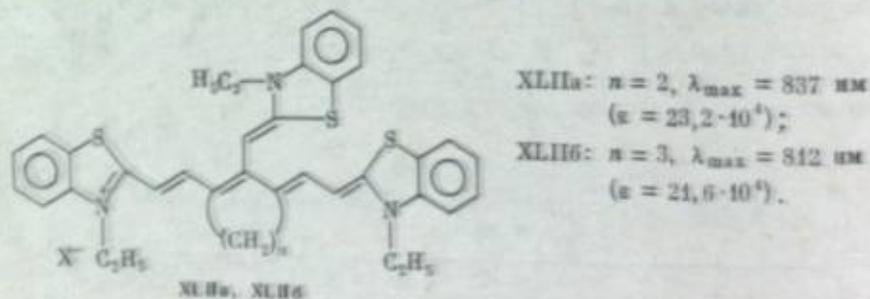
Краситель	X	λ_{max} , nm ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)	
		XXXVIII: R = H	XXXIX: R = Cl
а	—	802 (28,0)	821 (24,8)
б	CH ₂	766 (30,0)	794 (26,1)
в	(CH ₂) ₂	760 (20,5)	790 (28,0)
г	O	764 (27,0)	784 (26,3)
д	S	—	780 (24,7)
е	NCH ₃	—	790 (16,0)
ж	NHC ₆ H ₅	—	785 —

Наиболее интересным спектральным эффектом, наблюдаемым на примере красителей XXXVIIIa, XXXVIIIб, XXXIXa и XXXIXб, является значительный бо́льший батохромный сдвиг полосы поглощения под влиянием этиленового мостика, чем триметиленового. Та же закономерность отмечалась у красителей XXVв и XXVг. Для оценки электронного влияния мостика в нашем случае лучше исходить не из незамещенного красителя, а из соответствующих диметиленовых заместителей, в которых электроны метильных групп в какой-то мере участвуют в общей системе сопряжения за счет гиперконъюгации. Образование пятизвенного цикла можно рассматривать как замыкание этих электронодонорных групп простой связью, а образование шестизвенного цикла — как замыкание тех же заместителей метиленовой группой, за счет чего их сопряжение с хромофором уменьшается [29].

Первый из эффектов в трикарбоцианинах должен приводить к значительному батохромному сдвигу полосы поглощения, второй — к слабому гипсохромному [30]. Аналогичный эффект должен наблюдаться также в ряду карбо- и пентакарбоцианинов, которые согласно классификации, приведенной в работе [31], относятся к тому же классу, что и трикарбоцианины. Действительно, как следует из приведенного примера для триметинцианинов (XL) и будет показано ниже на примере пентакарбоцианинов, это имеет место. Напротив, в ряду дикарбоцианинов, относящихся согласно той же классификации к противоположному классу, циклизация должна вызывать гипсохромный сдвиг полосы поглощения, причем эффект от пятизвенного цикла также должен быть бо́льшим. Действительно, дикарбоцианин XLI с этиленовой группировкой окрашен выше своего аналога XIXa с триметиленовым мостиком на 46 нм [29].



Атом хлора в *мезо*-хлорзамещенных трикарбоцианинах описанного типа обладает заметной подвижностью по отношению к нуклеофильным агентам. Так из гептаметинцианинов XXXIXa и XXXIXб и четвертичной соли 2-метилбензотиазолия синтезированы красители XLII, содержащие три гетероциклических остатка [32].

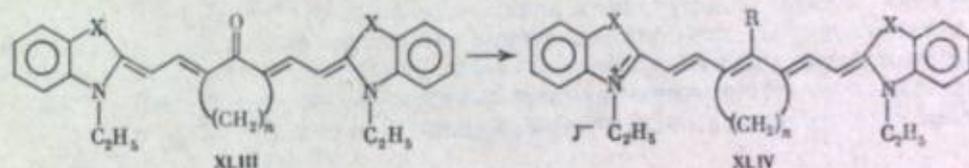


Обменом атома хлора в тех же трикарбоцианинах получены *мезо*-диметиламино-, фенилмеркапто- и этилмеркапто-, а также цианзамещенные красители [24]. Гептаметинцианины с циклическими группировками в полиметиновой цепи и различными заместителями в ее *мезо*-положении могут быть получены и в основе кетоцианинов строения XLIII, синтез которых разработан недавно [33]. При присоединении к этим соединениям фениллития с последующей обработкой кислотой легко образуются *мезо*-фенилзамещенные гептаметинцианины. Кетоцианины легко присоединяют алкилирующие и ацилирующие агенты, а также хлорангидриды сульфокислот. Некоторые из кетоцианинов, например XLIII ($X = C(CH_3)_2$, $n = 2$), при взаимодействии с хлороксидом фосфора удается

Таблица 2
Спектральные характеристики [трикарбоцианинов XLVa—XLVк]

XLV	R	n	λ_{\max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)	XLV	R	n	λ_{\max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)
a	N(CH ₃) ₂	2	684 (15,0)	e	CH ₃	2	806 (25,5)
б	N(CH ₃) ₂	3	698 (11,1)	ж	CH ₃	3	785 (30,7)
в	OCH ₃	2	766 (22,8)	з	C ₆ H ₅	2	808 (32,0)
г	OCH ₃	3	776 (24,1)	и	C ₆ H ₅	3	782 (30,4)
д	SC ₂ H ₅	3	797 (21,6)	к	CN	3	884 (18,0)

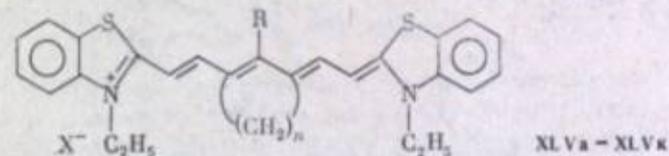
перевести в хлорзамещенные трикарбоцианины, другие же, например XLIII ($X = S$, $n = 3$), в тех же условиях после обработки метанолом дают продукты фосфорилирования [XLIV: R = OPO(OCH₃)₂].



[X = C(CH₃)₂, S, —CH=CH— и др.; n = 2, 3; R = C₆H₅, OCH₃, OCOCH₃, OSO₂C₆H₄CH₃-p, Cl, OPO(OCH₃)₂].

Приведенный и другие примеры показывают, что легкость вытеснения кетогруппы, по-видимому, больше у кетоцианинов с этиленовым мостиком, чем с триметиленовым, и возрастает с уменьшением основности гетероостатков, из которых построен краситель. Аналогичная закономерность наблюдается и в подвижности атома хлора в красителях строения XXXIX.

В табл. 2 приведены спектральные характеристики некоторых трикарбоцианинов XLVa — XLVк, содержащих наряду с мостиковой группировкой заместители в *мезо*-положении. Соединения XLVa, XLVб, XLVд и XLVк



получены из соответствующих хлорпроизводных XLVг, XLVe—XLVi — конденсацией полупродуктов типа XXXVII, а XLVв — присоединением диметилсульфата к соответствующему кетоцианину.

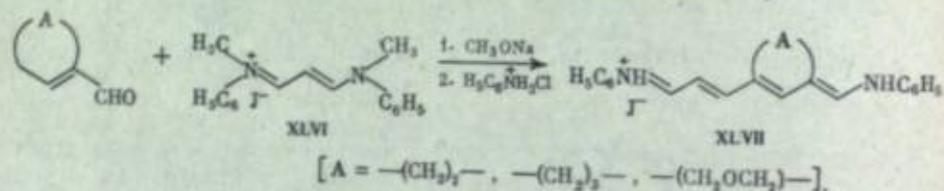
Как видно из таблицы, в отличие от *мезо*-метил- и *мезо*-фенилзамещенных соединений, на примере которых подтверждается отмеченная выше закономерность более глубокой окраски трикарбоцианинов с этиленовыми мостиками, для диметиламино- и метоксизамещенных красителей наблюдается противоположная зависимость. Такое обращение эффекта под влиянием указанных заместителей, как и тот факт, что метоксигруппа в *мезо*-положении трикарбоцианина с триметиленовым мостиком, вопреки правилу Фёрстера—Дьюара—Нотта, приводит к некоторому углублению окраски (на 10 нм), вызвано жесткой фиксацией той части хромофора, в которой находится заместитель.

Мостиковые группы снижают возможность устранения пространственных затруднений между заместителем в *мезо*-положении и атомами водорода в β, β' -положениях полиметиновой цепи путем поворота по ее отдельным углерод—углеродным связям. Существенно, что угол между атомами углерода, стоящими в β, γ, δ -положениях полиметиновой цепи красителей с шестизвенным циклом, должен быть меньше, а следовательно, указанные стерические помехи больше,

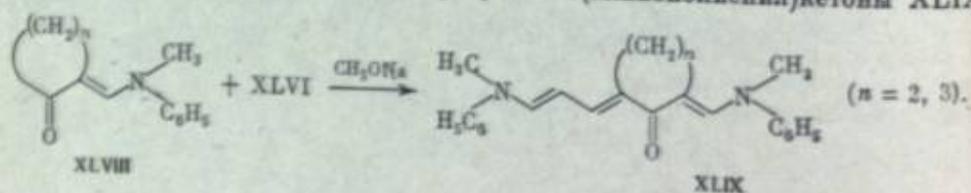
чем у их аналогов с пятизвенным циклом [34]. Под влиянием стерических помех рассматриваемые заместители выходят из плоскости молекулы красителя, благодаря чему их сопряжение с хромофором ослабевает, причем у красителей с шестизвенным циклом в большей степени. В красителе XLVг метоксигруппа настолько выведена из плоскости молекулы, что оказывает на окраску влияние преимущественно своим отрицательным индукционным эффектом. Более подробно окраска данных красителей рассмотрена в работе [24].

На примере трикарбоцианинов замечено [35], а затем подтверждено [36], что введение в симметричные положения полиметиновой цепи мостиковых групп приводит к повышению устойчивости красителей. Поэтому представляло интерес получить тетра- и пентакарбоцианины с циклическими группировками в хромофоре, отделенными от гетероостатков по крайней мере двумя метиновыми группами. Нами найдены пути синтеза тетракарбоцианинов с мостиковыми группами, замыкающими либо несимметричные γ, ϵ -, либо симметричные δ, δ' -положения полиметиновой цепи, т. е. отделенные от концевых ядер по крайней мере двумя или тремя метиновыми группами. С этой целью разработаны методы синтеза соответствующих винилогов солей формамидиния, на основе которых обычными методами получались нонаметинцианины.

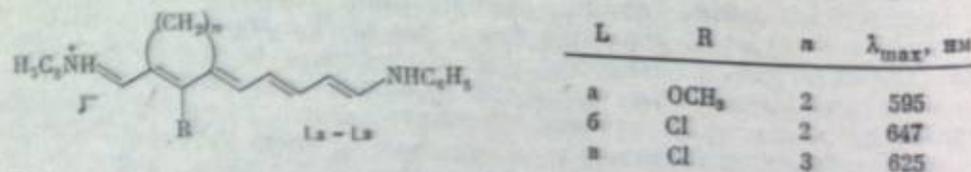
Установлено [37], что алициклические или гетероциклические ненасыщенные альдегиды в присутствии сильных оснований реагируют с иодидом N-метил-N-фенил-[3-(N-метилфениламино)пропен-2-илден-1]-аммония (XLVI) с образованием нужных производных гепта-2,4-диен-1,7-диаля (XLVII).



Для синтеза полупродуктов сходного строения, но содержащих заместитель в цикле, с успехом могут быть использованы и енаминокетоны типа XLVIII, которые с солями строения XLVI образуют бис(аминополиенил)кетоны XLIX.

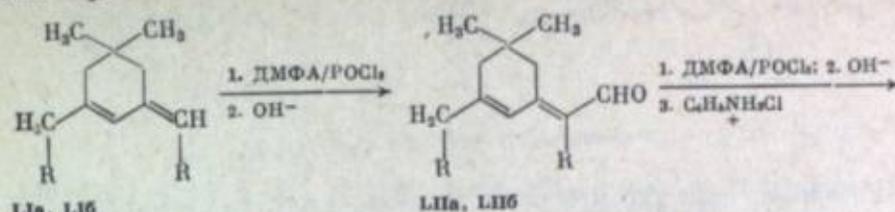


Недавно описаны аналоги этих соединений, содержащие диметиламиногруппы [38]. Под действием алкилирующих агентов или хлороксида фосфора с последующей обработкой анилином в уксусной кислоте соединения XLIX могут быть превращены в производные гепта-2,4-диен-1,7-диаля (L) с метоксильной группой или атомом хлора в полиметиновой цепи.

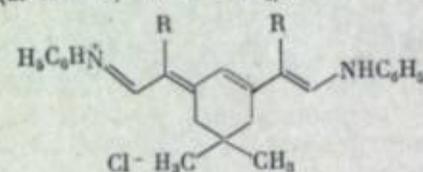


Для синтеза промежуточных продуктов тетракарбоцианиновых красителей с симметрично расположенным в полиметиновой цепи замещенным триметиленовым мостиком, как и в случае полупродуктов для трикарбоцианинов, нами использована реакция формилирования по Вильсмайеру. Найдено [39], что синтезированные из диенов LLa и LЛб алкилзамещенные циклогексен-2-илден-1-ацетальдегид (LIIa) [40] и пропеновый альдегид LIIб путем последующего формилирования и обработки солянокислым анилином могут быть превращены

в соли строения LIIIa и LIIIб.



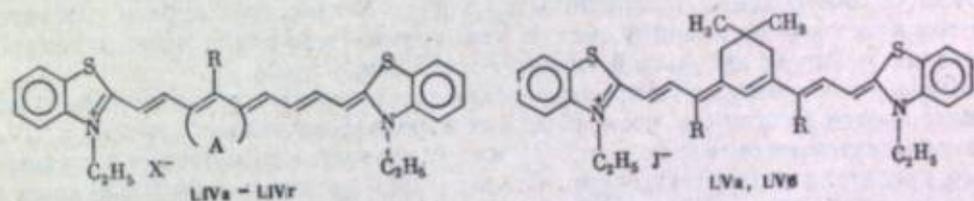
LIIa, LIIб
(a: R = H; б: R = CH₃).



LIIIa: λ_{max} = 612 нм;

LIIIб: λ_{max} = 611 нм.

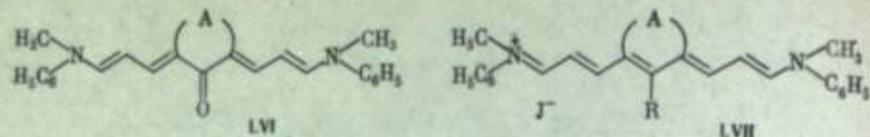
При конденсации полупродуктов XLVII, L, LIIIa и LIIIб гетероциклическими оиевыми солями, содержащими активные метильные группы, синтезирован ряд нонаметинцианинов, в том числе производные бензтиазола строения LIVa—LIVб [41] и LVa [39], LVб.



LIV	A	R	λ_{max} , нм	LV	R	λ_{max} , нм	[$\epsilon \cdot 10^{-4}$]
a	$-(CH_2)_1-$	H	915	a	H	885	17,3
б!	$-(CH_2)_2-$	H	882	б	CH ₃	884	15,4
в	$-CH_2OCH_2-$	H	876				
г	$-(CH_2)_3-$	Cl	902				

Как следует из сопоставления значений максимумов поглощения этих красителей с максимумом поглощения незамещенного триацетилтетракарбоцианина (870 нм) во всех рассмотренных случаях мостиковые группы способствуют углублению окраски; последующее замещение двух атомов водорода в хромофоре красителя LVa метильными группами, как и в исходном полупродукте LIII, практически не смещает полосы поглощения.

Разработан также синтез ундекаметинцианинов с симметрично расположенной мостиковой группой в полиметиновой цепи. Метод включает в себя конденсацию циклических кетонов с соединением XLVI. Вместо последнего в конденсации могут быть использованы и замещенные β -аминоакролеины, например β (N-тетрагидрохинолил)акролеин. В результате реакции получены бис(аминополиенил)кетоны LVI [42]. Аналоги этих соединений — содержащие вместо фениламино- диметиламиногруппы, недавно синтезированы другим путем [43]. С бис(аминополиенил)кетон LVI удается провести те же реакции, что и с описанными выше кетоцианинами XLIII. Кроме реакций с фенил- и метиллитием, диметилсульфатом, хлороксидом фосфора, проведено восстановление в этих соединениях карбонильной группы алюмогидридом лития. Это позволило получить производные нона-3,4,6-триен-1,9-диаля LVII [42], с использованием которых синтезированы ундекаметинцианины, содержащие в полиметиновой цепи симметрично расположенный пяти- или шестизвенный углеводородный цикл и в мезо-положении атом водорода, хлора, метоксильную, метильную или фенильную группу, например триацетилцианины LVIII [44].



[A = $-(CH_2)_2$, $-(CH_2)_3$, *o*-фенилен; R = H, CH₃, C₆H₅, OCH₃, Cl].

Анализ спектральных характеристик синтезированных поликарбоцианинов позволяет заключить, что влияние циклических группировок, как и метильных заместителей в хромофоре полиметиновых красителей, на их окраску обычно часто не подчиняется правилу Фёрстера—Дьюара—Нотта. Например, вопреки этому правилу, в пентакарбоцианинах (LVIIIe), как и в трикарбоцианинах

LVIII	n	R	λ_{max} , нм	LVIII	n	R	λ_{max} , нм
a	3	H	980	д	2	CH ₃	1020
б	2	OCH ₃	905*	е	3	CH ₃	1000
в	2	Cl	1058	ж	2	C ₆ H ₅	1010
г	3	Cl	1018	з	3	C ₆ H ₅	1002

* Приведены данные для раствора в триэтом метиле.

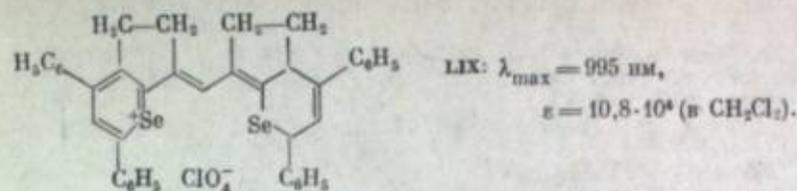
с этиленовой и триметиленовой мостиковыми группами (красители XLVe—XLVж), *мезо*-метильный заместитель приводит к углублению окраски. Отметим, что вопреки тому же правилу, метильная группа в *мезо*-положении дикарбоцианинов вызывает небольшой гипсохромный эффект [45].

Нельзя объяснить и bathochромный эффект симметрично расположенного неопентилевого мостика в хромофоре тиадипентакарбоцианина (краситель LVIa), а также отсутствие спектрального эффекта от дальнейшего введения в хромофоре этого красителя метильных групп. По-видимому, определяющими в суммарном эффекте этих слабых электронодонорных групп часто может быть не их электронное влияние, а иные факторы, например вызываемые ими стерические помехи, изменение конформации, а также сольватация молекулы красителя.

С использованием описанных выше методов, кроме тиадицианинов, нами получено значительное число тиазоло-, окса-, индо-, хино-2(4)-, пирило-, тиопирило- и селенопирилополикарбоцианинов [35, 46—48], а также красителей производных нафто[1,2-*d*]оксазола, -тиазола и некоторых иных гетероциклов. Ряд трикарбоцианинов подобных типов был описан затем и другими авторами [27, 35, 49]. На примере перечисленных красителей подтверждаются отмеченные выше закономерности в окраске.

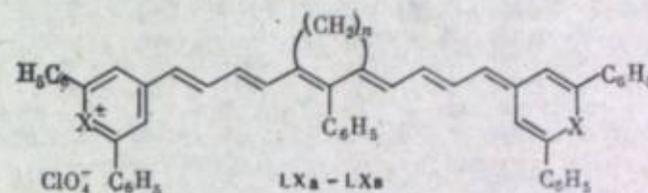
Нами проведено также систематическое исследование зависимости эффективной длины в красителях остатков шестизвенных гетероциклов, содержащих один гетероатом, от характера гетероатома, места присоединения гетероцикла к полиметиновой цепи, а также наличия приконденсированных к нему циклических группировок [50]. Глубина окраски красителей, построенных из дифенилзамещенных шестизвенных одноядерных гетероциклов, изменяется в зависимости от природы гетероатома в последовательности NCH₃ < O < S < Se.

Пирилиевый цикл, его тио- и селеноаналоги, присоединенные к полиметиновой цепи по α -атому, обеспечивают значительно большую глубину окраски, чем присоединенные по γ -атому, в отличие от пиридиниевого цикла. Приконденсированные к положениям 2,3 указанных гетероциклов тетра- и особенно триметиленовые группировки способствуют дальнейшему росту эффективной длины гетероциклов, а также повышают их электронодонорность, которая в ряду пирилоцианинов, их тио- и селеноаналогов относительно низка. Из использованных до настоящего времени в синтезе полиметиновых красителей гетероциклов наиболее эффективной длиной обладает цикл 2,3-триметилен-4,6-дифенилселенопирилия. Полученный на его основе карбоцианин LIX поглощает в той же области, что и тиапентакарбоцианин, причем со значительно более высокой интенсивностью [51].



Селенопирилоцианин LIX поглощает в наиболее длинноволновой области среди всех полученных до настоящего времени триметицианинов.

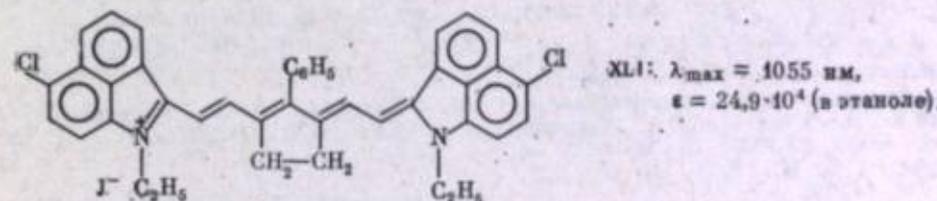
Мостиковые группы, симметрично расположенные в полиметиновой цепи, по-видимому, в большей степени повышают устойчивость молекул красителей. Поэтому неудивительно, что именно с использованием симметрично замещенных винилогов солей формамидиния LVIII мы смогли синтезировать не только пирилоноаметинцианины [39], которые ранее получать не удавалось [36], но и пирилоундекаметинцианины LX [48].



LX	X	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ в CH ₂ Cl ₂
a	O	1220	15,6
б	S	1315	11,6
в	Se	1340	13,3

Селенопирилопентакарбоцианин LXв поглощает в наиболее длинноволновой области среди всех известных до настоящего времени полиметиновых красителей.

Повышение стабильности молекул полиметиновых красителей путем изложенных выше методов циклизации их полиметиновой цепи мостиковыми группировками, как и выбор для синтеза гетероциклов, обладающих в красителях большой эффективной длиной и электронодонорностью, по возможности близкой к средней величине, облегчает целенаправленный синтез полиметиновых красителей, поглощающих в ближней ИК-области. Например, ядро бензо[*c,d*]индола в полиметиновых красителях обладает средним значением $\Phi_0 = 45^\circ$ и значительной эффективной длиной ($L = 6,5$). Поэтому закономерно, что трикарбоцианины типа LXI,



построенные на основе этого гетероцикла и содержащие симметрично расположенный этиленовый мостик в полиметиновой цепи, оказались весьма устойчивыми соединениями, что способствовало их практическому использованию в квантовой электронике [52].

1. Киприанов А. И. Введение в электронную теорию органических соединений. Киев: Наук. думка, 1975. Гл. XI.
2. Левков И. И.— Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 5—23.
3. Левков И. И., Волпе А. Ф., Свешников Н. И.— Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1958, т. 3, вып. 5, с. 597—606.
4. Киприанов А. И., Мушкало И. Л., Михайленко Ф. А.— Журн. орган. химии, 1967, т. 3, с. 2041—2047.
5. Михайленко Ф. А., Дядюша Г. Г., Богуславская А. И.— Химия гетероцикл. соединений, 1975, № 3, с. 307—376.
6. Михайленко Ф. А., Богуславская А. И., Киприанов А. И.— Химия гетероцикл. соединений, 1971, № 5, с. 618—620.
7. Асланиди Е. Б., Гандельсман И. Л., Тизонов Е. А., Шпак М. Т.— Укр. физ. журн., 1970, т. 65, с. 1284—1294.
8. Т. Джеймс. Теория фотографического процесса/Пер. с англ. под ред. А. Л. Каргужанского. Л.: Химия, 1980, с. 196.
9. Дядюша Г. Г., Качковский А. Д.— Укр. хим. журн., 1978, т. 44, с. 948—953.
10. Pat. 2734900 (US).
11. Pat. 607696 (Belg.).
12. Pat. 1171737 (BRD).
13. Сломинский Ю. Л., Кулешин А. В., Толмачев А. И.— Журн. орган. химии, 1970, т. 6, с. 1936—1940.
14. Сломинский Ю. Л., Скульбиденко А. Л., Толмачев А. И.— Укр. хим. журн., 1974, т. 40, с. 1166—1172.
15. Романов Н. И., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И., Бабичев Ф. С.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1976, № 9, с. 807—810.
16. Сломинский Ю. Л., Романов Н. И., Стеценко З. Н., Толмачев А. И.— Журн. орган. химии, 1979, т. 15, с. 865—868.
17. Химия синтетических красителей/Под ред. К. Венкатарамана; Пер. с англ. под ред. Л. С. Эфроса. Л.: Химия, 1975, с. 260.
18. Толмачев А. И., Сломинский Ю. Л., Киприанов А. И.— Докл. АН СССР, 1967, т. 177, с. 869—872.
19. Сломинский Ю. Л., Скульбиденко А. Л., Толмачев А. И.— Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 392—397.
20. А. с. 299503 (СССР). Способ получения солей дианилов α, α' -полиметилен-глутаконовых диальдегидов/Сломинский Ю. Л., Кудинова М. А., Толмачев А. И. Заявл. 23.12.69, № 1388388/23—4; Оpubл. в Б. И., 1971, № 12; МКИ С 07с 47/38.
21. Сломинский Ю. Л., Шулежко Л. М.— Укр. хим. журн., 1974, т. 40, с. 625—629.
22. Толмачев А. И., Сломинский Ю. Л., Бела Я. В., Родова Э. З.— Химия гетероцикл. соединений, 1976, № 2, с. 175—178.
23. А. с. 394358 (СССР). Способ получения солей дианилов β -замещенных α, α' -полиметиленглутаконовых диальдегидов/Толмачев А. И., Сломинский Ю. Л. Заявл. 7.05.71, № 1654292/23—4; Оpubл. в Б. И., 1973, № 34; МКИ С 07с, 87/00.
24. Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д., Толмачев А. И.— Журн. орган. химии, 1979, т. 15, с. 400—407.
25. Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д., Толмачев А. И.— Укр. хим. журн., 1975, т. 41, с. 760—762.
26. Zemlicka J., Arnold Z.— Collection, 1961, vol. 26, p. 2852—2864.
27. Макин С. М., Бойко И. И., Шавергина О. А.— Журн. орган. химии, 1977, т. 13, с. 1189—1192.
28. А. с. 420643 (СССР). Способ получения трикарбоцианиновых красителей/Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И., Родова Э. З. Заявл. 7.05.71, № 1655450/23—4; Оpubл. в Б. И., 1974, № 11; МКИ С 09b, 23/08; G 03с, 1/20.
29. Сломинский Ю. Л., Дядюша Г. Г., Ушенко И. К. и др.— Укр. хим. журн., 1974, т. 40, с. 1164—1168.
30. Дядюша Г. Г.— Укр. хим. журн., 1964, т. 30, с. 1186—1194.
31. Дядюша Г. Г.— Укр. хим. журн., 1964, т. 30, с. 929—934.
32. Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д., Толмачев А. И.— Журн. орган. химии, 1978, т. 14, с. 2214—2221.
33. Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д.— Химия гетероцикл. соединений, 1974, № 5, с. 711—712.
34. Бабичев Ф. С., Романов Н. И., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И.— Укр. хим. журн., 1975, т. 41, с. 1165—1170.
35. Толмачев А. И., Кудинова М. А.— Химия гетероцикл. соединений, 1971, № 7, с. 924—926.
36. Reynolds G., Drexhage K.— J. Org. Chem., 1977, vol. 42, p. 885—888.
37. А. с. 594148 (СССР). Способ получения тетракарбоцианиновых красителей/Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д., Толмачев А. И. Заявл. 29.05.73, № 1928839/23—04; Оpubл. в Б. И., 1978, № 7; МКИ С 09b, 23/08.
38. Красная Ж. А., Стмыценко Т. С., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 1, с. 116—122.
39. Сломинский Ю. Л., Смирнова А. Л., Кудинова М. А. и др.— Укр. хим. журн., 1978, т. 44, с. 838—840.
40. Traas P., Voelens H., Takken H.— Rev. trav chim., 1976, vol. 95, N 3, p. 57—66.
41. Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д., Ефименко Н. И., Толмачев А. И.— Укр. хим. журн., 1980, т. 46, с. 61—63.
42. Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д.— Укр. хим. журн., 1977, т. 43, с. 263—270.
43. Красная Ж. А., Стмыценко Т. С., Прокофьев Е. П. и др.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 3, с. 595—600.
44. А. с. 555123 (СССР). Способ получения ундекаметилцианинов/Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д., Толмачев А. И. Заявл. 1.07.74, № 2040336/04; Оpubл. в Б. И., 1977, № 15; МКИ С 09b, 23/08.
45. Волпе А. Ф., Монич Н. В., Спасокуко-

- кий Н. С.— Журн. орган. химии, 1974, т. 10, с. 1980—1984.
46. Кудинова М. А., Толмачев А. И.— Химия гетероцикл. соединений, 1974, № 1, с. 49—52.
47. Бабенко В. А., Дядюша Г. Г., Кудинова М. А. и др.— Квантовая электроника, 1980, т. 7, с. 1796—1801.
48. Кудинова М. А., Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И.— Химия гетероцикл. соединений, 1981, № 1, с. 117.
49. Макин С. М., Бойко И. И., Шавергина О. А.— Журн. орган. химии, 1977, т. 13, с. 2440—2443.
50. Кудинова М. А., Деревянко Н. А., Дядюша Г. Г. и др.— Химия гетероцикл. соединений, 1980, № 7, с. 898—902.
51. Толмачев А. И., Кудинова М. А.— Докл. АН УССР, Б, 1977, № 1, с. 50—52.
52. А. с. 613692 (СССР). Рабочее вещество для пассивных жидкостных модуляторов добротности резонаторов лазеров/Безродный В. И., Михайленко Ф. А., Понеча Е. А. и др. Заявл. 29.12.75, № 2305268/18—25; Оpubл. в Б. И., 1979, № 2; МКИ H 01, 3/113.

УДК 547.461+547.37

С. М. Макин, А. И. Помогаев

АЦЕТАЛИ И ЕНОЛОВЫЕ ЭФИРЫ В СИНТЕЗЕ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

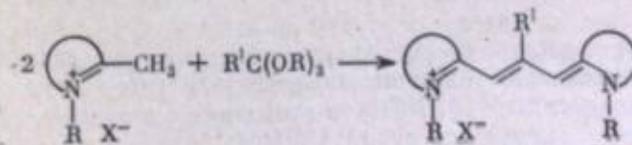
Цианиновые красители известны более 100 лет, однако интерес к изысканию более совершенных методов их получения и синтезу новых представителей этого класса соединений не ослабевает. Это обусловлено возникающими задачами, связанными с регистрацией и хранением информации, и возрастающими требованиями, предъявляемыми к современным фотослоям. Мощным стимулом к синтезу и исследованию цианинов явились открытия последних лет, когда было установлено, что цианиновые красители могут быть успешно использованы в лазерной технике.

В последние 10—15 лет создан ряд принципиально новых подходов к синтезу цианиновых красителей, особенно высших поликарбоцианинов. Эти подходы основаны на химических превращениях ацеталей и еноловых эфиров. В настоящем обзоре рассмотрены методы синтеза цианиновых красителей и их предшественников, разработанные главным образом в лаборатории кафедры органической химии Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

СИНТЕЗ ЦИАНИНОВ ИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ДИАЛЬДЕГИДОВ

[Получение монокарбоцианинов из ортоэфиров карбоновых кислот

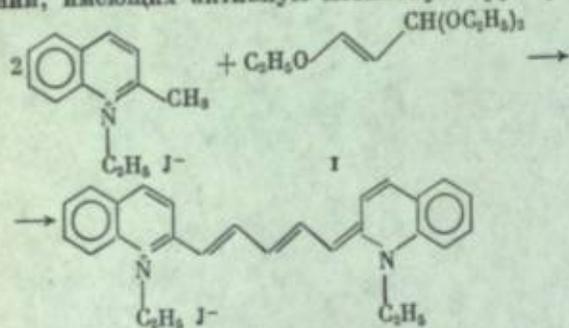
Производные полиеновых альдегидов и прежде всего их ацетали и полиалкоксипроизводные можно рассматривать как винилоли ортоэфиров карбоновых кислот, которые одними из первых нашли широкое применение для синтеза монокарбоцианиновых красителей. Конденсацией ортоэфиров различных карбоновых кислот с четвертичными солями гетероциклических оснований, содержащих активную метильную группу, были получены монокарбоцианины с различными заместителями в мезо-положении триметиновой цепи и всевозможными гетероциклическими остатками [1—3]:



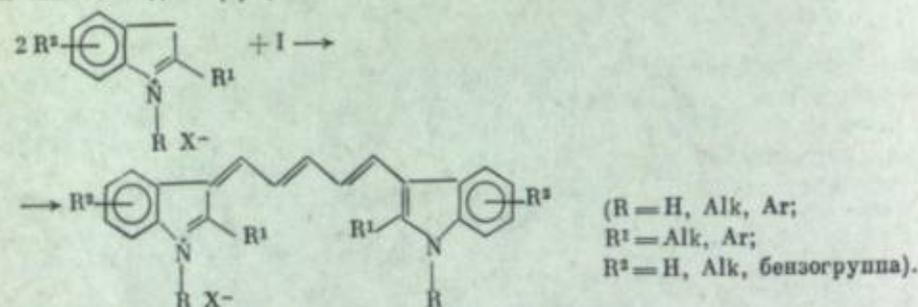
($\begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \end{array}$ — здесь и далее четвертичные соли обычно применяемых для синтеза цианиновых красителей гетероциклических азотистых оснований).

Применение производных малонового альдегида
в синтезе дикарбоцианинов

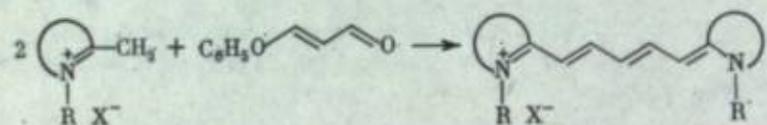
Впервые дикарбоцианиновые красители были получены конденсацией ацетата β-этоксикаролеина (I) с четвертичными солями гетероциклических оснований, имеющих активную метильную группу [4]:



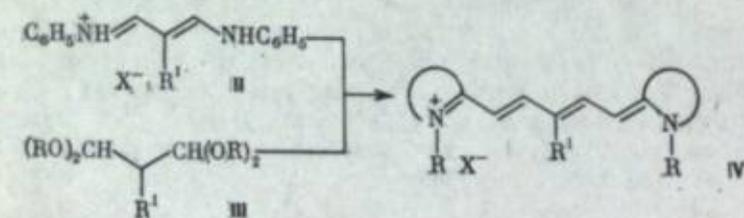
Взаимодействием ацетата I с четвертичными солями индола был осуществлен синтез индоло-(3)-цианинов [5]:



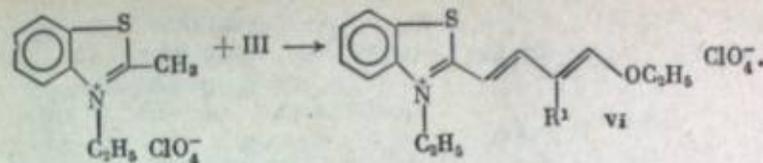
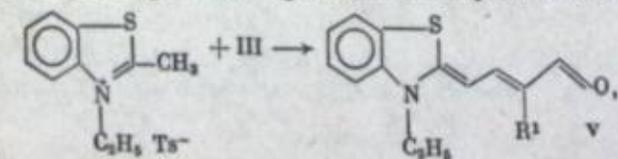
Для синтеза дикарбоцианиновых красителей также использован феноксиакролеин, который, как оказалось, еще легче вступает в конденсацию [6]:



Позднее было показано, что в подобные реакции конденсации могут вступать и соли дианилов малонового альдегида (II) [7], и ацетали малонового альдегида (III) [8], применение которых позволило получить мезо-замещенные дикарбоцианины (IV):



При конденсации ацеталей малонового и алкилмалоновых альдегидов с тозилатами 2-метил-3-этилбензотиазолия и других аналогичных гетероциклических оснований образуются альдегиды V [9, 10], в то время как в присутствии перхлоратов реакция приводит к получению солей VI [11]:

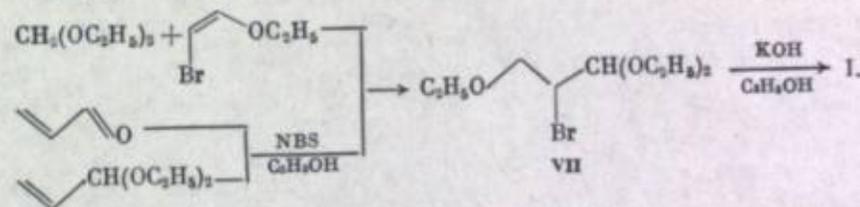


Соединения V и VI могут быть использованы для синтеза несимметричных дикарбоцианиновых красителей.

Обычно незамещенные ацетали малонового альдегида получают конденсацией ортомуравьиного эфира с винилалкиловыми эфирами [12, 13]. В нашей лаборатории было показано, что ацетали алкилмалоновых альдегидов (III), используемые для синтеза красителей IV с соответствующими заместителями в мезо-положении, легко получают взаимодействием ортомуравьиного эфира с алкилалкиловыми эфирами в присутствии FeCl₃ в качестве катализатора [14]:

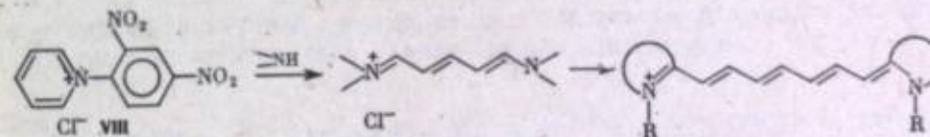


Для синтеза ацетала β-этоксикаролеина разработаны два метода, основанные на дегидробромировании бромида VII, который может быть получен либо конденсацией этилала с β-бромвинилэтиловым эфиром [15], либо взаимодействием акролеина или его ацетала с бромсукцинимидом в спирте [16]:



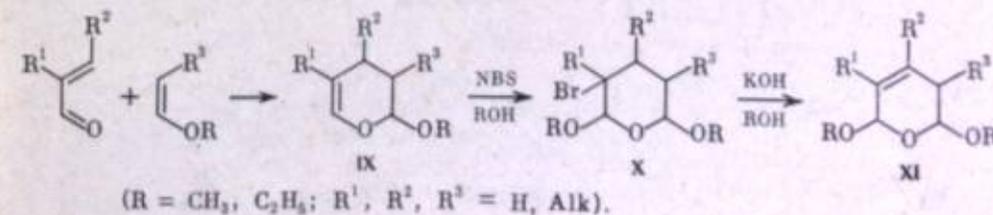
Методы синтеза производных глутаконового альдегида
и трикарбоцианинов

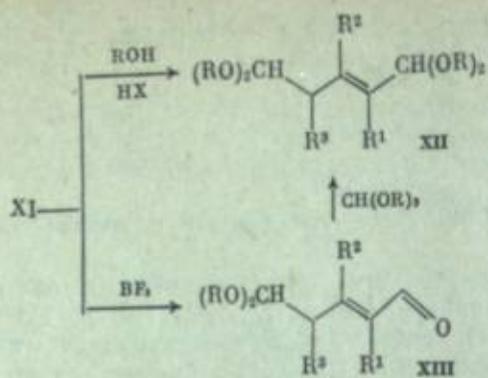
В качестве исходных соединений для синтеза трикарбоцианиновых красителей традиционно применяются соли дианилов глутаконового альдегида [17], которые обычно получают расщеплением пиридиновых солей типа VIII ароматическими аминами [18]:



Этот метод синтеза солей дианилов глутаконового альдегида находит ограниченное применение из-за малой доступности солей VIII, в особенности замещенных, что затрудняет синтез трикарбоцианиновых красителей с заместителями в полиметиновой цепи.

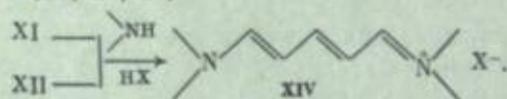
В нашей лаборатории разработаны методы синтеза производных глутаконового альдегида, один из которых основан на диеновой конденсации винилалкиловых эфиров с α,β-ненасыщенными альдегидами [19, 20]:





ноацетали глутаконового альдегида (XIII) [20, 23, 24], которые в свою очередь могут быть переведены в диацеталы XII.

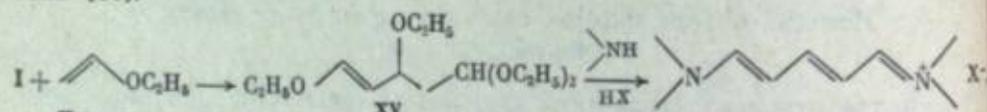
Как дигидропираны XI, так и диацеталы XII при действии первичных и вторичных аминов в кислой среде легко превращаются в пентаметиновые соли XIV [20, 25, 26]:



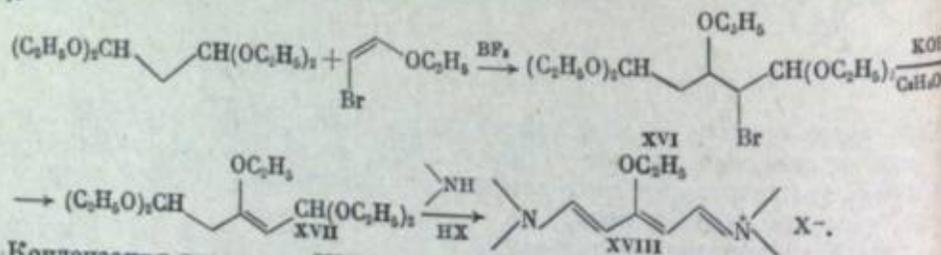
(Здесь и далее $\text{>NH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3, \text{тетрагидрохинолин.}$)

Этот метод синтеза пентаметиновых солей является общим и более перспективным по сравнению с классическим методом расщепления солей пиридиния.

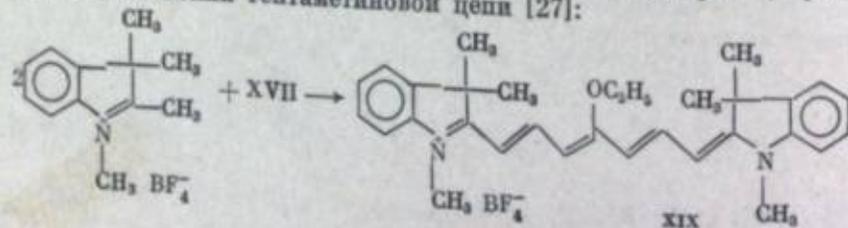
Производные глутаконового альдегида могут быть также получены конденсацией ацетала β-этоксинакролина (I) с винилэтиловым эфиром в присутствии эфира трехфтористого бора и хлористого цинка в качестве катализаторов. Образующийся при этом 1,3,5,5-тетраэтоксипентен (XV) при взаимодействии с первичным или вторичным амином в кислой среде дает пентаметиновую соль [16]:



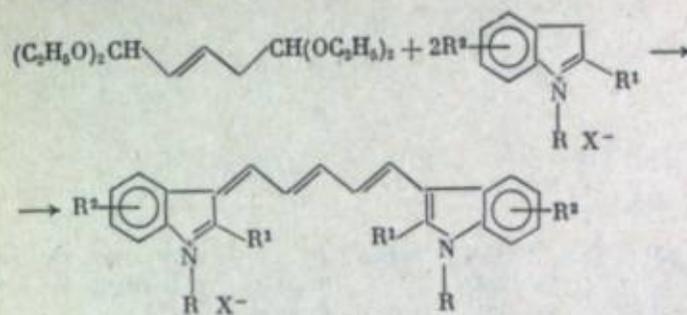
Для получения мезо-этоксизамещенных красителей использована конденсация β-бромвинилэтилового эфира с диацеталом малонового альдегида, в результате которой образуется бромид XVI. Последний при дегидробромировании превращается в диацеталь мезо-этоксиглутаконового альдегида (XVII), который при обработке первичным или вторичным амином в кислой среде может быть легко переведен в соответствующие пентаметиновые соли XVII [15]:



Конденсация диацетала XVII с четвертичной солью 2,3,3-триметилиндола приводит к трикарбоцианиновому красителю XIX, содержащему этоксигруппу в мезо-положении гептаметиновой цепи [27]:



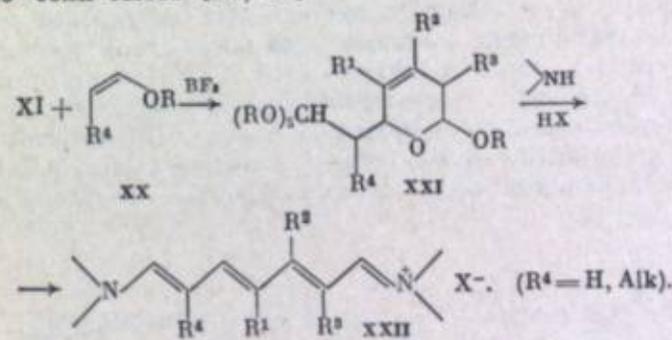
Ацетали глутаконового альдегида могут вступать в конденсацию и с солями индола по метиленовой группе гетероцикла с образованием индоло-(3)-цианиновых красителей [5]:



Получение производных гептадиендиала для синтеза тетракарбоцианинов

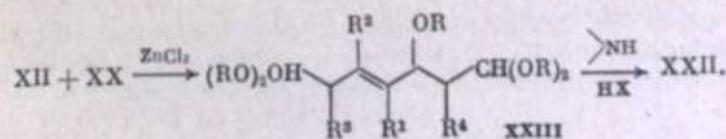
С целью разработки универсальных методов синтеза гептаметиновых солей, которые при конденсации с четвертичными солями гетероциклических соединений образуют тетракарбоцианиновые красители [28], в нашей лаборатории были найдены следующие пути получения соответствующих производных диальдегидов, содержащих семь атомов углерода в цепи.

1. Конденсация 2,6-диалкокси-Δ³-дигидропиранов (XI) с винилалкиловыми эфирами (XX) при эквимолекулярном соотношении реагентов протекает только за счет α,β-ненасыщенной ацетальной группировки и приводит к образованию дигидропиранов XXI, которые при взаимодействии с первичными или вторичными аминами в кислой среде легко превращаются с раскрытием пиранового цикла и омылением ацетальных групп в соответствующие гептаметиновые соли XXII [20, 29]:



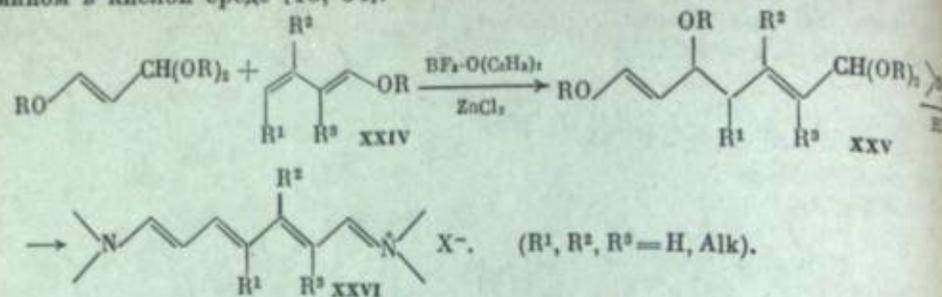
Метод позволяет получать гептаметиновые соли как без заместителей, так и с алкильными группами в различных положениях боковой цепи.

2. Конденсация диацеталей глутаконового альдегида (XII) с эфирами XX происходит также только по α,β-ненасыщенной ацетальной группе и приводит к продуктам одностороннего присоединения XXIII, которые аналогично соединениям XXI дают гептаметиновые соли XXII [30-33].

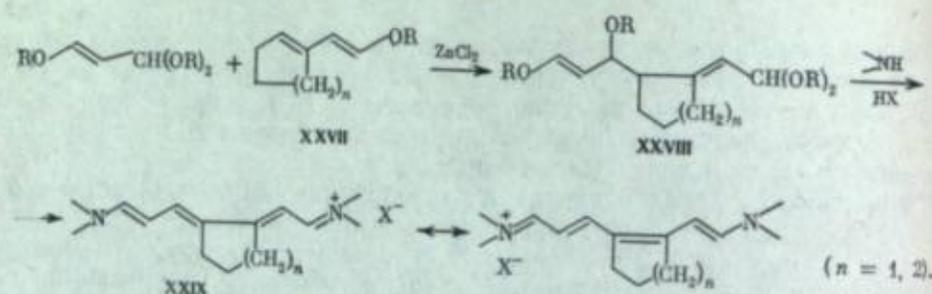


3. Конденсация ацеталей β-алкоксинакролина с 1-алкоксидиенами (XXIV) при эквимолекулярном соотношении реагентов приводит к образованию 1,1,5,7-тетраалкокси-2,6-гептадиенов (XXV), которые легко переходят в соответствующие гептаметины XXVI при обработке первичным или вторичным

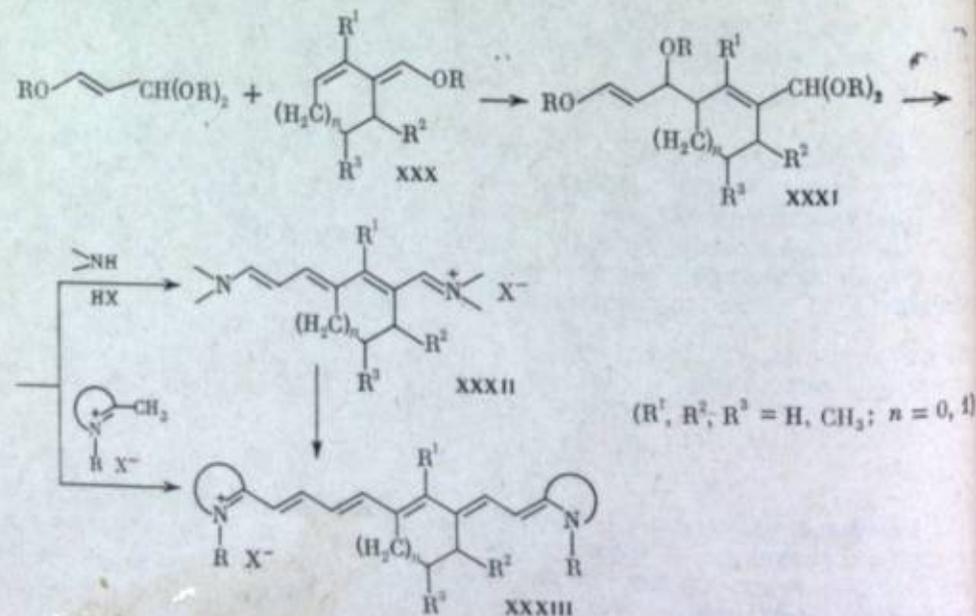
амином в кислой среде [16, 34]:



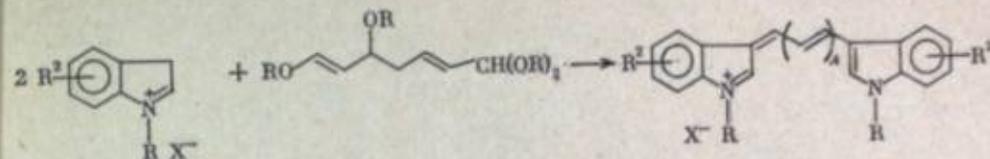
Этот метод позволяет получать гептаметиновые соли с различными заместителями, в том числе и с циклическими фрагментами, включенными в цепь сопряжения. Так, с использованием циклических диенов XXVII через соединения XXVIII получены гептаметиновые соли XXIX с пяти- и шестичленными циклами в хромофорной цепи и закрепленной *цис*- или *s-цис*-конфигурацией в одном из звеньев цепи [34]:



Конденсацией ацеталей β-алкоксиакролеина с диенами XXX [35] синтезируются производные гептадиендиала XXXI, из которых обработкой первичными или вторичными аминами в кислой среде получены гептаметиновые соли XXXII, содержащие пяти- и шестичленные циклы в цепи сопряжения, имеющие полностью *транс*-конфигурацию. Взаимодействие солей XXXII с четвертичными солями гетероциклических оснований, содержащих активную метильную группу, приводит к соответствующим тетракарбоцианиновым красителям XXXIII [36]. Последние могут быть также получены непосредственно из алкоксипроизводных XXXI при конденсации с четвертичными солями гетероциклических оснований:



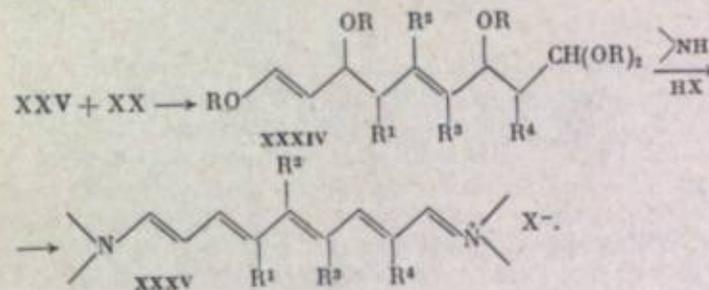
Из 1,1,5,7-тетраэтокси-2,6-гептадиена при конденсации с солями индола синтезированы не замещенные в цепи сопряжения индоло-(3)-цианины [5]:



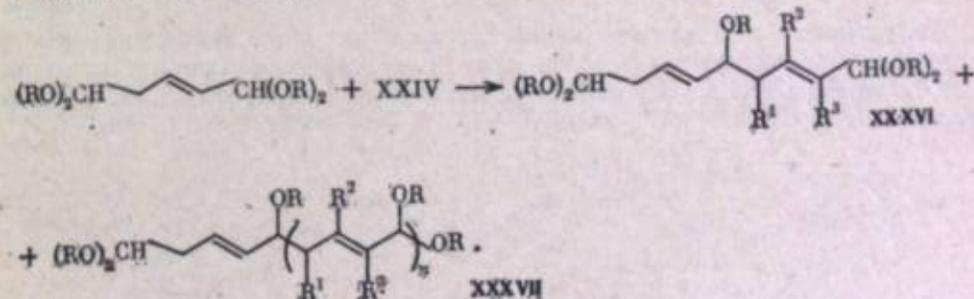
Синтез производных онатриендиала и получение пентакарбоцианинов на их основе

Методы, разработанные для синтеза производных онатриендиала, используемых для получения пентакарбоцианиновых красителей, также в большинстве случаев основаны на реакциях конденсации ненасыщенных алкоксиацеталей с виниловыми или диеновыми эфирами.

1. Конденсация ацеталей C₇-алкоксиальдегидов XXV с алкениловыми эфирами XX приводит к ацеталам C₉-алкоксиальдегидов XXXIV, при последующей обработке которых первичными или вторичными аминами в кислой среде легко образуются онаметинового соли XXXV [16].

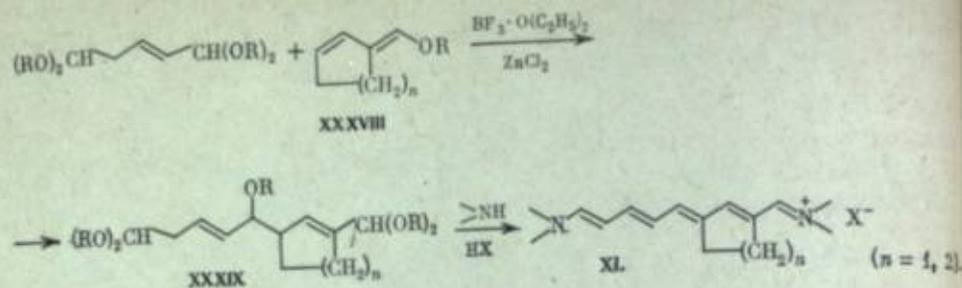


2. Конденсация ацеталей глутаконового альдегида с 1-алкоксидиенами XXIV протекает структурно-направленно только за счет α,β-ненасыщенной ацетальной группы. Реакция имеет характер теломеризации. Наряду с ацеталем C₉-алкоксиальдегида XXXVI выделены также ацеталы C₁₅- и C₁₇-алкоксидиальдегидов XXXVII (n = 2 и 3 соответственно) [30—32]:

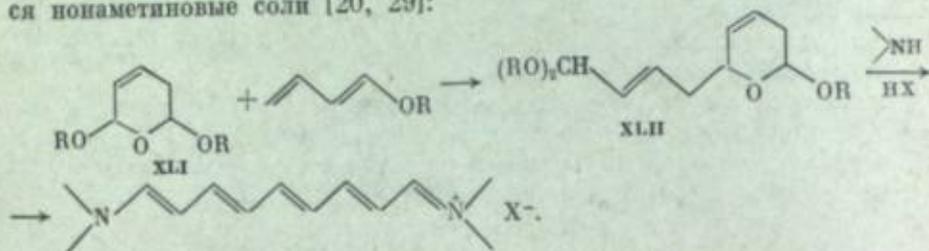


При взаимодействии диацеталей XXXVI с первичными или вторичными аминами в кислой среде получены соответствующие онаметинового соли, имеющие различные заместители в полиметиновой цепи, а с использованием диенов XXVII — онаметинового соли с пяти- и шестичленными циклами и закрепленной *цис*- или *s-цис*-конфигурацией в одном из звеньев цепи [31—33].

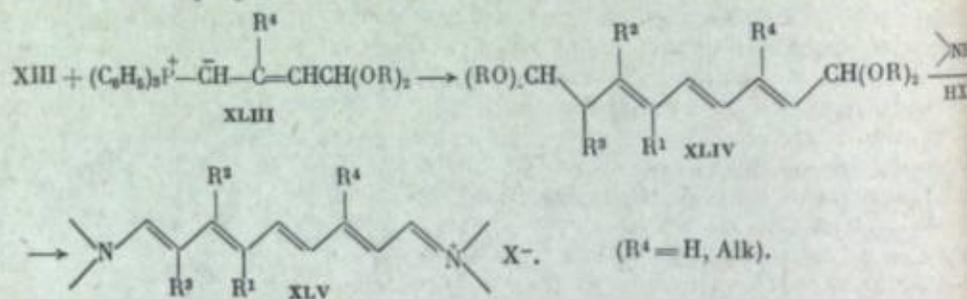
Онаметинового соли с полностью *транс*-конфигурацией цепи XL могут быть синтезированы обработкой первичными или вторичными аминами в кислой среде производных диацетала XXXIX, которые в свою очередь получают конденсацией ацеталей глутаконового альдегида с циклическими 1-алкоксидиенами XXXVIII [37, 38]:



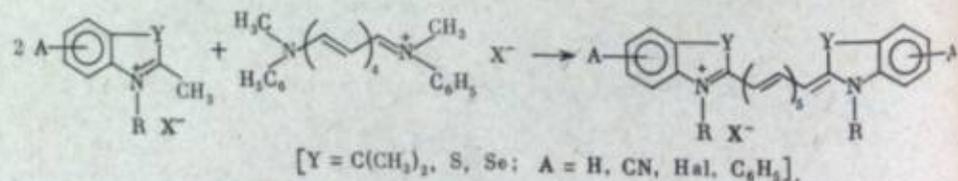
3. Присоединение 2,6-диалкокси- Δ^3 -дигидропирана (XLI) к 1-алкоксидиенам при эквимолекулярном соотношении реагентов протекает, как и в случае присоединения к винилалкиловым эфирам, только за счет α, β -непредельной ацетальной группы с образованием дигидропирана XLII, из которого при обработке первичным или вторичным амином в кислой среде легко образуются нонаметинные соли [20, 29]:



4. Monoацетали глутаконового альдегида XIII, которые являются продуктами катионотропной перегруппировки дигидропиранов XI, при конденсации по Виттигу с иллидом XLIII дают ацетали нонатриендиалей XLIV [20]. Последние легко превращаются в соответствующие нонаметинные соли XLV:



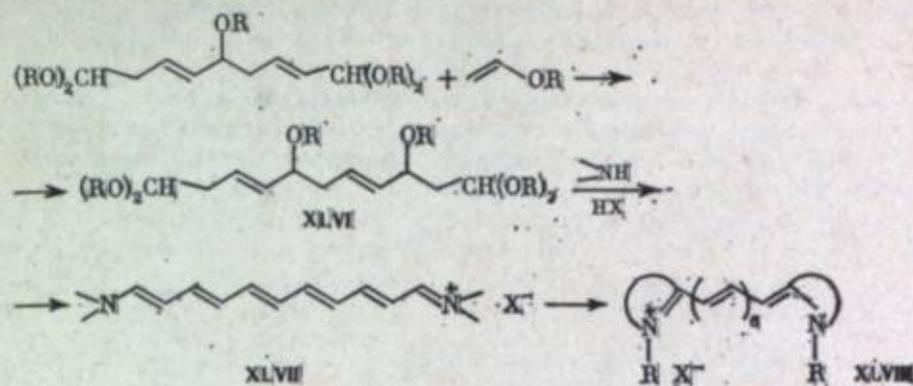
Полученные с помощью перечисленных методов нонаметинные соли с успехом используются для синтеза пентакарбоцианиновых красителей. Так, не замещенные в цепи пентакарбоцианины синтезированы по следующей схеме [39]:



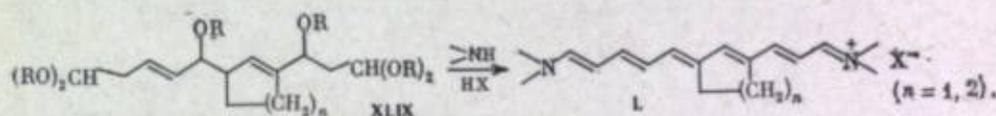
Синтез производных ундекатетраендиала и получение гексакарбоцианинов на их основе

Синтез ундекаметинных солей осуществляется конденсацией ацеталей C_9 -алкоксидиальдегида с винилалкиловыми эфирами и последующей обработкой образующихся ацеталей C_{11} -алкоксидиальдегида XLVI первичными или вторичными аминами в кислой среде [30, 31]. Полученные таким образом ундекаметинные соли XLVII вступают в реакцию с четвертичными солями гетероциклических оснований, содержащих активную метильную группу, да-

вая гексакарбоцианиновые красители XLVIII [40]:

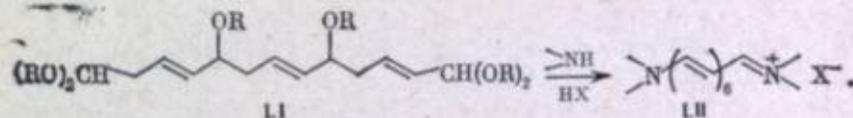


Ундекаметинные соли L, содержащие пяти- и шестичленные циклические фрагменты в цепи сопряжения, могут быть легко синтезированы взаимодействием соответствующих ацеталей C_{11} -алкоксидиальдегидов XLIX с первичными или вторичными аминами в кислой среде [38]:

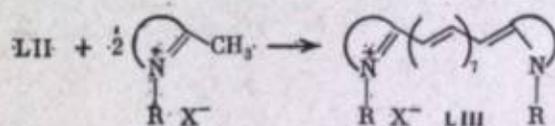


Синтез производных тридекаендиала и гексакарбоцианинов

Как уже отмечалось выше, конденсация ацеталей глутаконового альдегида с 1-алкоксидиенами представляет собой реакцию теломеризации, при которой, кроме ацеталей C_9 -алкоксидиальдегида, образуются и ацетали C_{13} -алкоксидиальдегида [30]. Были найдены оптимальные условия проведения этой конденсации с целью синтеза 1,4,5,9,13,13-гексаалкокси-2,6,10-тридекатриена LI, который при обработке первичным или вторичным амином в кислой среде превращается в тридекаметинные соли LII [41, 42]:



Тридекаметинные соли LII вступают в конденсацию с четвертичными солями гетероциклических оснований с образованием гексакарбоцианиновых красителей LIII [40]:

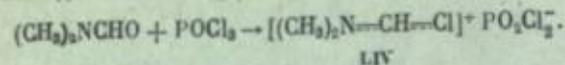


ЦИАНИНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ РЕАКЦИЕЙ АМИНОФОРМИЛИРОВАНИЯ ПО ВИЛЬСМАЙЕРУ—ХААКУ

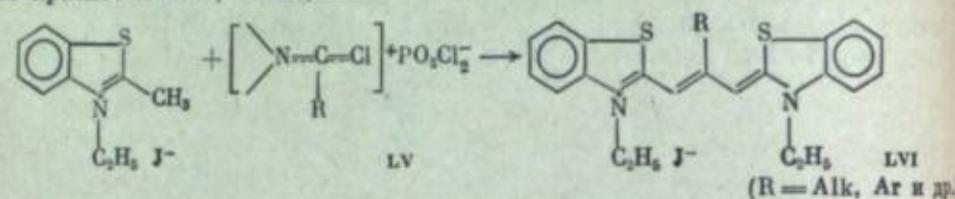
Реакция аминформилирования по Вильсмайеру—Хааку открывает большие возможности для синтеза полиметиновых солей и цианиновых красителей из доступных карбонильных соединений и их производных: предельных и полиеновых альдегидов и их ацеталей, виниловых и полиеновых эфиров и др. В работах [43—45] впервые исследована возможность получения полиметиновых солей взаимодействием комплекса, полученного из диметилформаида и

фосгена, с винилалкиловыми эфирами, 1-алкоксидиенами, ацетальными альдегидами и алкоксальдегидами. Позже было показано, что аминформилирование альдегидов жирного ряда или их ацеталей, а также полненовых альдегидов можно осуществлять комплексом диметилформамида и хлороксида фосфора [46, 47].

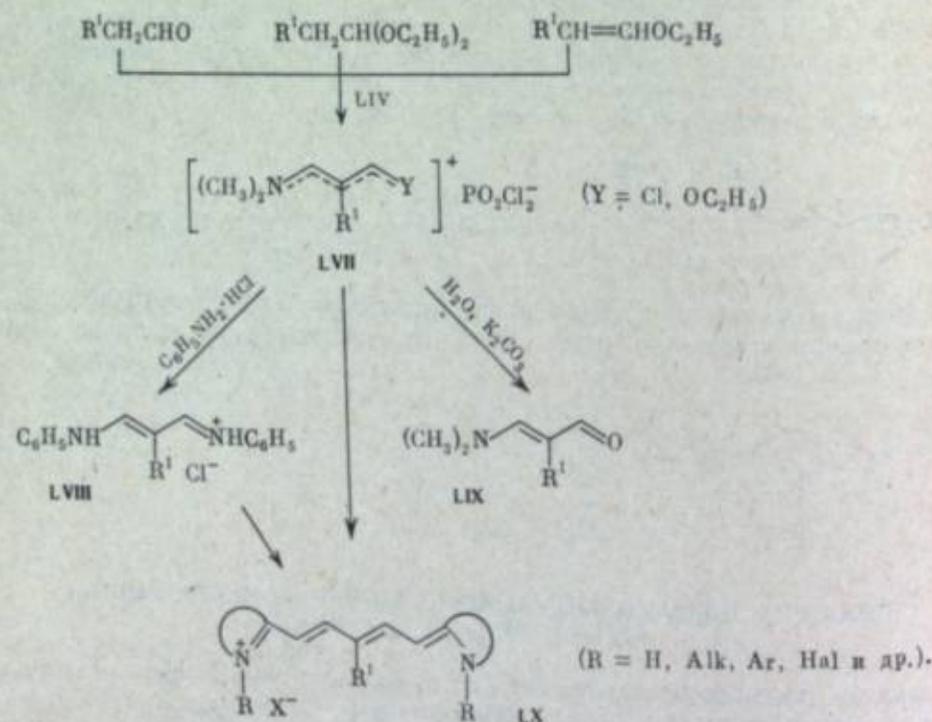
В нашей лаборатории изучена реакция аминформилирования большого числа карбонильных соединений и их производных формирующим комплексом, полученным из диметилформамида и хлороксида фосфора, которому согласно данным спектроскопии ЯМР приписывают структуру LIV [48]:



Как сам комплекс Вильсмайера LIV, так и комплексы, полученные из амидов некоторых других карбоновых кислот и хлороксида фосфора и имеющие по-видимому, структуру LV, вступают в конденсацию с четвертичными солями гетероциклических оснований, содержащих активную метильную группу. В результате этой реакции нами выделены соответствующие монокарбоцианиновые красители LVI, замещенные в мезо-положении внешней цепи.

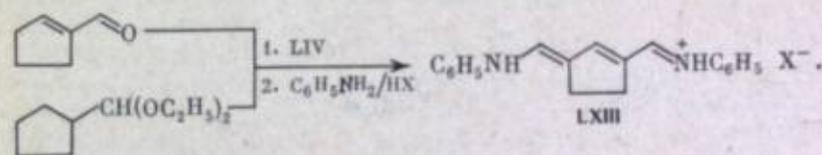
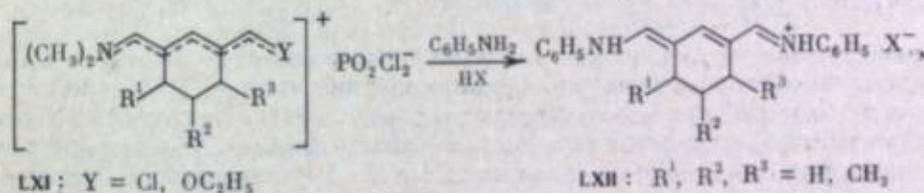
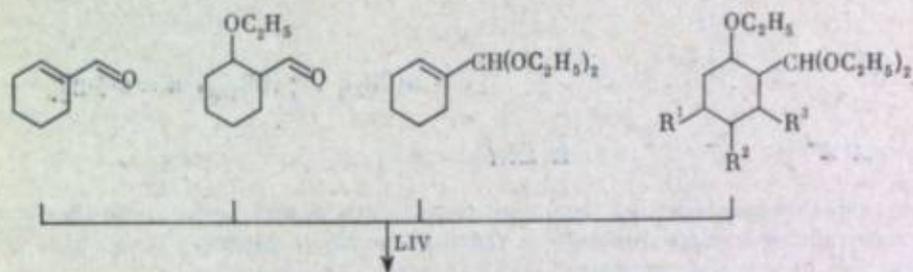


С целью разработки оптимальных методов синтеза дикарбоцианиновых красителей проведено сравнительное изучение аминформилирования некоторых предельных альдегидов, их ацеталей и алкилэтиловых эфиров [49]. В результате взаимодействия этих соединений с комплексом LIV образуются винилоформилирующего комплекса LVII, из которых в зависимости от обработки могут быть получены либо триметиновые соли LVIII, либо аминальдегиды LIX



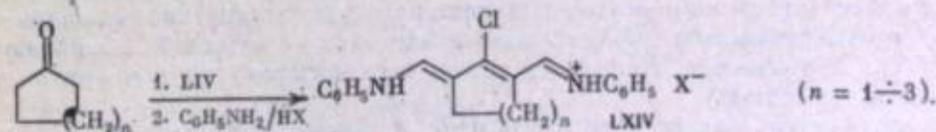
что и предшественники триметиновых солей, которыми являются винилоформилирующего комплекса LVII, также могут вступать в подобную конденсацию с образованием дикарбоцианиновых красителей LX [50]. Очевидно, что возможность введения в конденсацию промежуточных соединений LVII значительно упрощает процесс получения дикарбоцианинов этим методом.

Проведено также исследование аминформилирования ряда непредельных альдегидов, 2-алкоксальдегидов и их ацеталей циклогексанового и циклопентанового рядов [51—53], синтез которых рассмотрен в работах [54—56]. В результате взаимодействия этих соединений с формирующим комплексом LIV и последующей обработки продукта аминформилирования LXI анилином в кислой среде синтезирован ряд пентаметиновых солей LXII и LXIII, содержащих пяти- и шестичленные циклы в цепи сопряжения:



Выходы солей LXII и LXIII в значительной степени зависят от строения исходных соединений. Если при формилировании альдегидов выходы не превышают 8—10% (см. также [57]), то в случае ацеталей они составляют, как правило, более 60%.

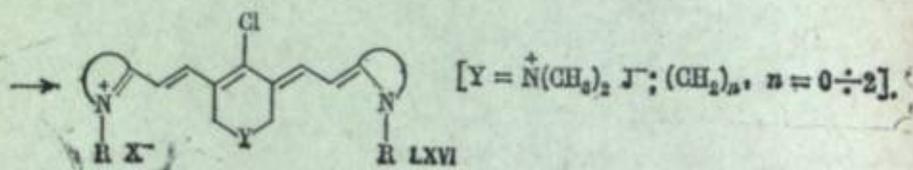
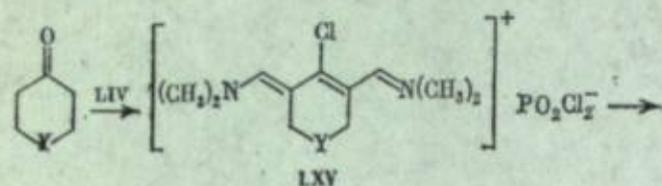
При взаимодействии циклопентанона или циклогексанона с формирующим комплексом, полученным из диметилформамида и фосгена, могут быть получены пентаметиновые соли LXIV, содержащие пяти- и шестичленные циклы и атом хлора в мезо-положении цепи сопряжения [58]. Позднее была показана возможность применения для этой цели комплекса LIV [51, 59, 60]:



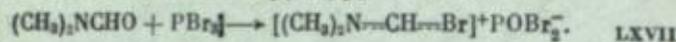
Пентаметиновые соли LXII—LXIV легко вступают в конденсацию с четвертичными солями гетероциклических оснований, содержащих активную метильную группу, с образованием соответствующих трикарбоцианиновых красителей [60—63].

Нами разработан более простой и удобный метод синтеза трикарбоцианиновых красителей LXVI, содержащих циклические фрагменты и атом хлора в мезо-положении цепи сопряжения, путем взаимодействия алициклических

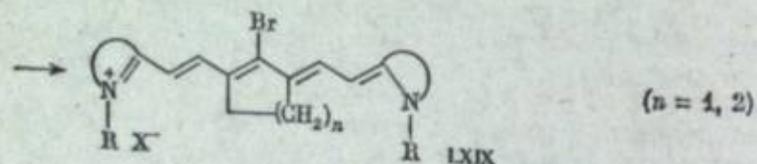
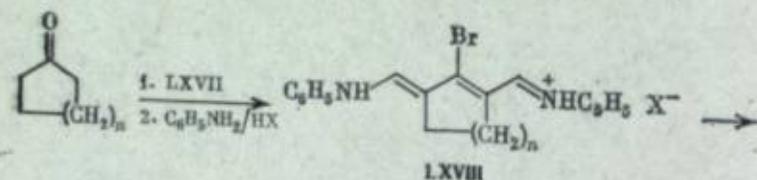
кетон с комплексом LIV при соотношении реагентов 1:2 соответственно последующей конденсации продуктов аминформилирования LXV без выделения их в виде солей данилов с четвертичными солями гетероциклических оснований, таких, как 2-метилбензотриазол, хинальдин, лепидин, индолен и др. Красители LXVI образуются при этом с выходами от 40 до 80%.



Изучено также аминформилирование алициклических кетонов комплексом, полученным из диметилформамида и трехбромистого фосфора, который, как полагают [64], имеет структуру LXVII.

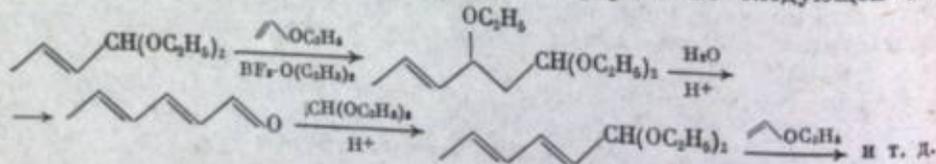


Взаимодействие циклопентанона и циклогексанона с комплексом LXVI и последующая обработка продукта формилирования анилином в кислой среде приводят к образованию пентаметиновых солей LXVIII, конденсацией которых с четвертичными солями гетероциклических оснований получены тио-2- и 4-хинотрикарбоданиновые красители LXIX с циклическими фрагментами и атомом брома в мезо-положении цепи сопряжения:

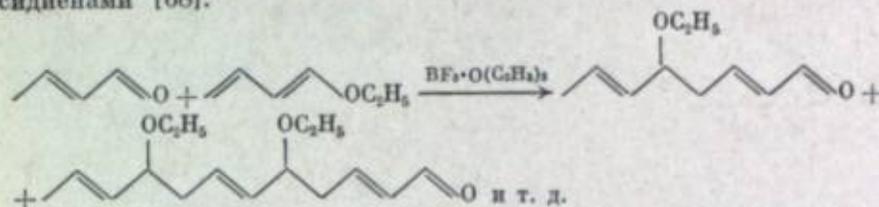


Высшие полиметиновые соли могут быть получены аминформилированием по Вильсмайеру—Хааку полиеновых альдегидов [47]. Однако полиеновые альдегиды малодоступны и склонны к полимеризации. Поэтому представляется интерес найти эффективные методы получения высших полиметиновых солей на основе предшественников полиеновых альдегидов — ацеталей полиеновых альдегидов, алкоксиальдегидов и полиалкоксиальдегидов, так как они более доступны и устойчивы.

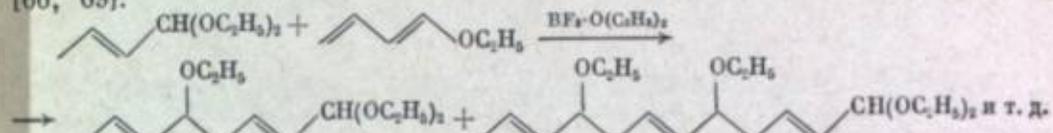
Для получения полиеновых альдегидов и алкоксиацеталей используется метод синтеза, заключающийся в последовательном повторении конденсации непредельных ацеталей с винилалкиловыми эфирами по следующей схеме:



Этим путем осуществлен синтез ацеталей алкоксиальдегидов и полиеновых альдегидов, содержащих от 6 до 12 атомов углерода в цепи [65—67]. Однако более экономичным методом получения высших полиеновых альдегидов и их алкоксипроизводных является конденсация кротонового альдегида с 1-алкоксидиенами [68]:

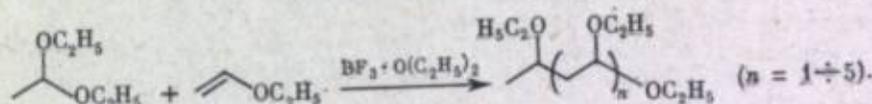


В подобную реакцию могут вступать также ацетали кротонового альдегида [66, 69]:



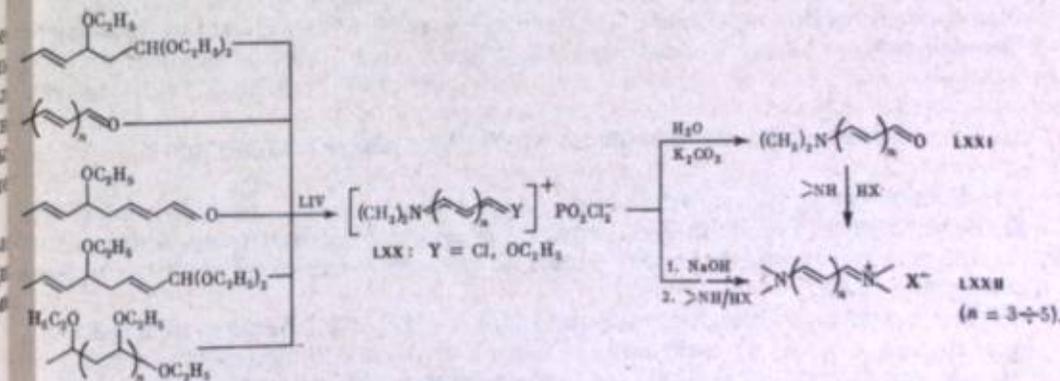
В обоих случаях реакция носит характер теломеризации, однако основными продуктами являются соединения, состоящие из 8 и 12 атомов углерода в цепи.

Для синтеза полиалкоксиалканов предложен еще более простой путь, заключающийся в конденсации ацетала уксусного альдегида с винилалкиловыми эфирами. Эта реакция также является реакцией теломеризации, однако, меняя соотношения исходных веществ, можно направить синтез в сторону преимущественного образования того или иного теломера [67]:



Этим методом осуществлен синтез полиалкоксиалканов, содержащих от 4 до 10 атомов углерода в цепи.

Изучение реакции аминформилирования полиеновых альдегидов, алкоксиальдегидов, ацеталей алкоксиальдегидов и полиалкоксиалканов показало [70], что под влиянием сильно электрофильного формилирующего комплекса LIV происходит отщепление всех алкоксильных групп и комплекс присоединяется к образующемуся в результате отщепления полиену. Реакция протекает через образование промежуточного комплекса LXX, который по своему строению является винилом комплекса Вильсмайера. При обработке водой и раствором поташа комплекс LXX легко превращается в соответствующие полиеновые аминальдегиды LXXI, а при обработке раствором щелочи и затем первичными или вторичными аминами в кислой среде происходит образование полиметиновых солей LXXII:

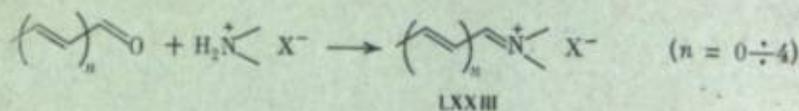


Этим методом осуществлен синтез гепта-, нона- и ундекаметиновых солей [70—72].

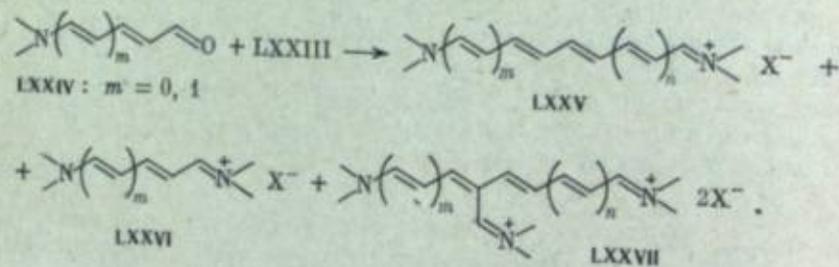
СИНТЕЗ ЦИАНИНОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЕНОВЫХ АМИНОАЛЬДЕГИДОВ

В нашей лаборатории было предпринято детальное изучение взаимодействия солей полиеновых илденонных оснований с полиеновыми аминальдегидами, которое в случае успешного протекания реакции могло бы стать одним из более удобных методов синтеза высших полиметиновых солей.

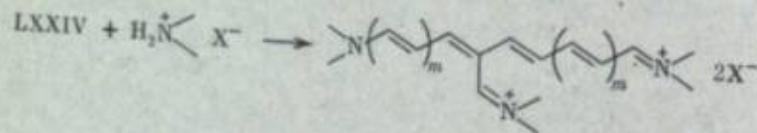
Конденсацией полиеновых альдегидов, полученных по ранее разработанным методам [65, 67], с солями вторичных аминов синтезированы соли илденонных оснований LXXIII [73]:



При изучении конденсации солей LXXIII с полиеновыми аминальдегидами (LXXIV) обнаружено, что эта реакция может протекать одновременно в трех направлениях [74]:



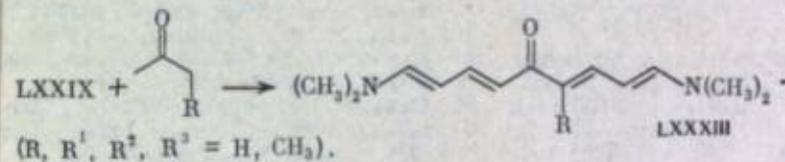
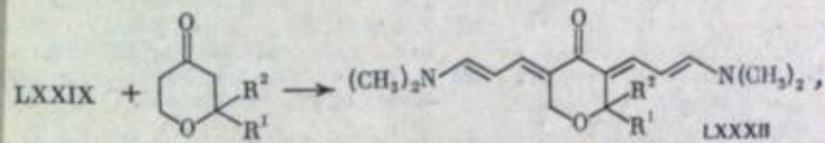
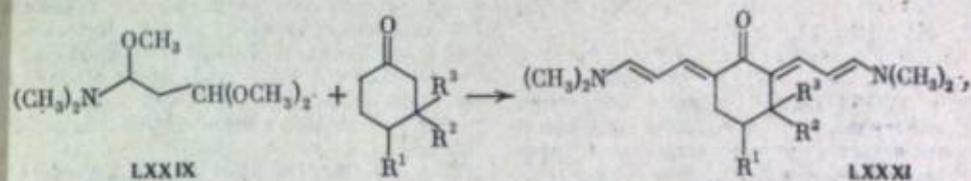
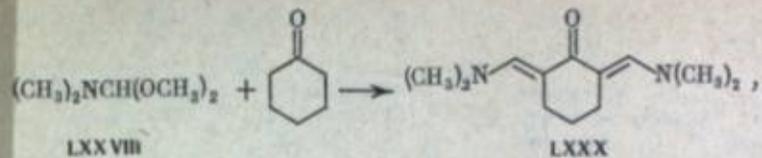
Наряду с получением в небольших количествах ожидаемых продуктов конденсации LXXV в значительной степени наблюдается образование полиметиновых солей исходных аминальдегидов LXXVI и продуктов самоконденсации полиеновых аминальдегидов LXXVII, представляющих собой полиметиновые соли с метилнимониевыми заместителями в полиметиновой цепи. В связи с тем, что процесс самоконденсации полиеновых аминальдегидов представляет самостоятельный интерес как метод синтеза полиметиновых солей LXXVII и на их основе еще мало исследованных и труднодоступных триядерных цианиновых красителей, было проведено изучение этого процесса [75]. Самоконденсация протекает очень легко при взаимодействии аминальдегидов LXXIV с солями вторичных аминов в растворе уксусного ангидрида:



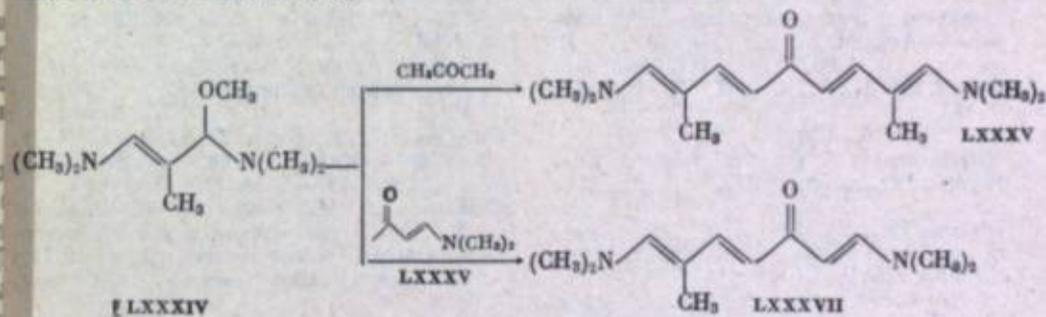
ПОЛУЧЕНИЕ ЦИАНИНОВ ИЗ АЦЕТАЛЕЙ АМИНОАЛЬДЕГИДОВ

В заключение следует остановиться на методе синтеза полиметиновых солей, содержащих алкоксильную группу в мезо-положении цепи сопряженных двойных ацеталей. Этот метод представляет большой интерес и также основан на превращении ацеталей.

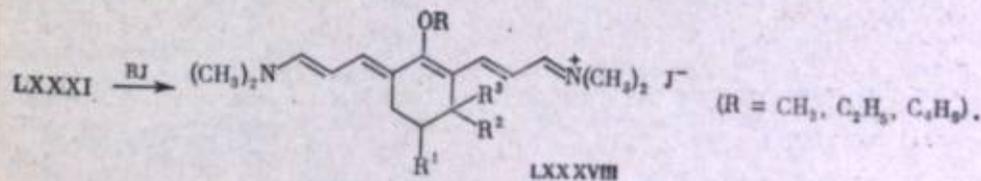
Диметилацеталь диметилформамида (LXXVIII) и 1,3,3-триметоксидиметилпропан (LXXIX) вступают в конденсацию с циклическими и алифатическими кетонами с образованием соответствующих непредельных бисдиметиламинокетонов LXXX-LXXXIII [76-78]:



Ацеталеамины LXXXIV при взаимодействии с ацетоном или аминокетоном LXXXV образует метилзамещенные непредельные бисаминокетоны LXXXVI и LXXXVII [79]:



Показано, что непредельные бисдиметиламинокетоны LXXX-LXXXIII и LXXXVI, LXXXVII под действием (C₂H₅)₃O⁺BF₄⁻, галогеналкилов или диалкилсульфатов подвергаются алкилированию, которое протекает по кислороду и приводит к образованию соответствующих мезо-алкоксиполиметиновых солей. Так, из кетонов LXXXI при алкилировании могут быть получены понаметиновые соли LXXXVIII [80, 81]:



ЛИТЕРАТУРА

1. König W. — Berichte, 1922, Bd. 55, S. 3293—3297.
2. Hamer F. M. — J. Chem. Soc., 1927, p. 2796—2804; 1928, p. 3160—3163.
3. Brooker L. G. S., White F. L. — J. Amer. Chem. Soc., 1935, vol. 57, p. 2480—2488.
4. Pat. 410487 (Deutschland).
5. А. с. 342874 (СССР). Способ получения индоло-(3)-цианинов/Гневышева Т. Г.

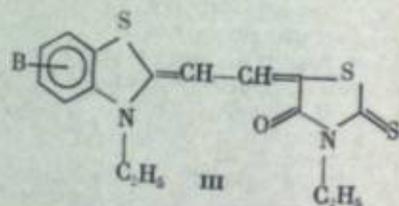
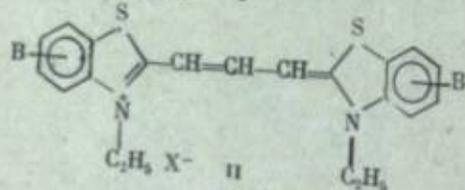
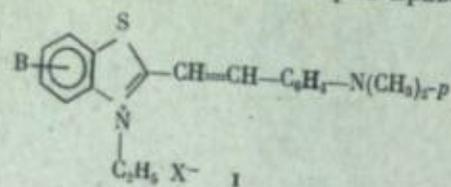
- Заявл. 3.08.70, № 1467062/23—4; Оpubл. в Б. И., 1972, № 20; МКИ С 09b, 23/08.
6. А. с. 493757 (СССР). Способ получения дикарбондианиновых красителей/Свешников Н. Н., Формина Л. В., Дурманкина В. В. и др. Заявл. 25.01.74, № 1989473/23—4; Оpubл. в Б. И., 1975, № 44; МКИ G 03c, 1/20.
 7. Beattie S., Neilson J. M., Irving F.— J. Chem. Soc., 1932, p. 260—268.
 8. А. с. 175393 (СССР). Способ получения симметричных мезо-алкил-мезо-арил-замещенных дикарбондианиновых красителей/Казымов А. В., Щелкина Е. П., Свешников Н. Н. Заявл. 10.04.63, № 830575/23—4; Оpubл. в Б. И., 1965, № 19; МКИ G 03c.
 9. А. с. 172338 (СССР). Способ получения γ -алкил(арил)- γ -формилаллидиновых производных азотсодержащих гетероциклических соединений/Казымов А. В., Щелкина Е. П., Хайрусова Р. Х., Свешников Н. Н. Заявл. 15.11.63, № 865664/23—4; Оpubл. в Б. И., 1965, № 13; МКИ С 07d.
 10. А. с. 187800 (СССР). Способ получения N-алкил-2-[α -алкил- γ -алкил(арил)- γ -формилаллиден]бензтиазаолинов/Казымов А. В., Хайрусова Р. Х., Щелкина Е. П. Заявл. 16.04.65, № 1003892/23—4; Оpubл. в Б. И., 1966, № 21; МКИ С 07d.
 11. А. с. 202149 (СССР). Способ получения алкил(арил,аралкил)перхлоратов δ -алкокси- γ -алкил(арил)бутаденильных производных гетероциклических оснований/Казымов А. В., Щелкина Е. П. Заявл. 8.12.66, № 1117568/23—4; Оpubл. в Б. И., 1967, № 19; МКИ С 07d.
 12. Пат. 2459076 (US).
 13. Протопопова Т. В., Сколдинов А. П.— Журн. общ. химии, 1957, т. 27, с. 57—62.
 14. Назаров И. Н., Макин С. М., Крупнов Б. К.— Журн. общ. химии, 1959, т. 29, с. 3683—3691.
 15. Макин С. М., Шавергина О. А., Мочалин В. В., Бережная М. И.— Журн. орган. химии, 1969, т. 5, с. 2109—2113.
 16. Макин С. М., Абла-Азмед Исмаил, Бережная М. И.— Журн. орган. химии, 1970, т. 6, с. 455—459.
 17. Fisher N. I., Hamer F. M.— J. Chem. Soc., 1933, p. 189—193.
 18. Zincke T., Wurker W.— Ann. Chem., 1905, Bd. 338, S. 107—141.
 19. Макин С. М., Лихошерстов В. М., Шелемина М. И.— Журн. общ. химии, 1964, т. 34, с. 1809—1815.
 20. Макин С. М., Лихошерстов В. М.— В кн.: Конференция «Гетероциклы в органическом синтезе» (Киев, 1964): Тез. докл. Киев: Наук. думка, 1964, с. 33—34.
 21. А. с. 168280 (СССР). Способ получения ацеталей глутатионового альдегида/Макин С. М., Лихошерстов В. М. Заявл. 14.03.63, № 824558/23—4; Оpubл. в Б. И., 1965, № 4, МКИ С 07c.
 22. Макин С. М., Лихошерстов В. М., Бережная М. И.— Журн. орган. химии, 1967, т. 3, 1419—1423.
 23. Макин С. М., Лихошерстов В. М.— Журн. орган. химии, 1967, т. 3, с. 742.
 24. Кошелева Л. М., Березовская Н. П., Шавергина О. А., Макин С. М.— МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1977, т. 2, с. 28—32.
 25. А. с. 161721 (СССР). Способ получения хлоргидратов дианилов глутатионового альдегида/Макин С. М., Лихошерстов В. М. Заявл. 14.03.63, № 824557/23—4; Оpubл. в Б. И., 1964, № 8; МКИ С 07c.
 26. Макин С. М., Лихошерстов В. М.— Журн. орган. химии, 1965, т. 1, с. 640—643.
 27. Grahn W., Mrosek M., Reichardt C.— Chem. Ber., 1977, Bd. 110, S. 1674—1683.
 28. Brooker L. G. S., Keyes G. H.— J. Phys. Inst., 1935, vol. 219, p. 255—262.
 29. Макин С. М., Лихошерстов В. М.— Журн. орган. химии, 1965, т. 1, с. 830—837.
 30. Макин С. М., Шавергина О. А., Бережная М. И., Лихошерстов В. М.— Журн. орган. химии, 1966, т. 2, с. 1349—1352.
 31. Makin S. M., Monich N. V., Shaavgina O. A. et al.— Tetrahedron, 1966, vol. 25, p. 4939—4948.
 32. Макин С. М., Монич Н. В., Шавергина О. А. и др.— Журн. орган. химии, 1970, т. 6, с. 107—112.
 33. А. с. 175966 (СССР). Способ получения солей дианилов или бистетрагидропирролидов полвиндиалей/Макин С. М., Хейфец С. А., Монич Н. В., Лихошерстов В. М. Заявл. 25.06.64, № 907742/23—4; Оpubл. в Б. И., 1965, № 19; МКИ С 07d.
 34. Макин С. М., Абла-Азмед Исмаил.— Журн. орган. химии, 1970, т. 6, с. 1563—1565.
 35. Макин С. М., Бойко Т. Н., Бойко И. И. и др.— Журн. орган. химии, 1970, т. 12, с. 1451—1455.
 36. Макин С. М., Бойко Т. Н., Помощников А. И.— В кн.: Новое в химии азотсодержащих гетероциклов (Рига, 1978): Тез. докл. Рига: Зинатне, 1979, т. 1, с. 29.
 37. Бойко Т. Н., Бережная М. И., Макин С. М.— Тр./МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1976, т. 6, с. 58—64.
 38. А. с. 608797 (СССР). Нона- или ундекаметиновые соединения в качестве промежуточных соединений для синтеза полиметиновых красителей/Макин С. М., Монич Н. В., Бережная М. И., Бойко Т. Н. Заявл. 12.07.76, № 2384678/23—4; Оpubл. в Б. И., 1978, № 20; МКИ С 07c, 87/48.
 39. А. с. 303339 (СССР). Способ получения симметричных незамещенных в пентакарбондианиновых красителей/Монич Н. В., Формина Л. В., Левкоев И. И. и др. Заявл. 26.01.70, № 1398055/23—4; Оpubл. в Б. И., 1974, № 16; МКИ С 07c, 23/08.
 40. А. с. 503408 (СССР). Способ получения симметричных незамещенных в гекса- или гептакарбондианиновых красителей/Монич Н. В., Вомпе А. Ф., Макин С. М., Левкоев И. И. Заявл. 16.02.73, № 1884342/23—4; Оpubл. в Б. И., 1977, № 23; МКИ С 07c, 23/08.
 41. Макин С. М., Вомпе А. Ф., Монич Н. В. и др.— Журн. орган. химии, 1978, т. 14, с. 1814—1817.
 42. А. с. 415256 (СССР). Способ получения тридекаметиновых солей/Макин С. М., Вомпе А. Ф., Монич Н. М., Бережная М. И. Заявл. 3.03.72, № 1756105/23—4; Оpubл. в Б. И., 1974, № 6, МКИ С 07c, 87/30.
 43. Arnold Z., Sorm F.— Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1958, roč. 23, s. 452—461.
 44. Arnold Z.— Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1960, roč. 25, s. 1308—1312.
 45. Arnold Z., Holy A.— Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1965, roč. 30, s. 47.
 46. Pat. 43168 (DDR).
 47. Nikolajewski H.-E., Dahne S., Hirsch B.— Chem. Ber., 1967, Bd. 100, S. 2616—2619.
 48. Arnold Z., Holy A.— Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1962, roč. 27, s. 2886—2892.
 49. Макин С. М., Шавергина О. А., Бережная М. И., Колобова Т. П.— Журн. орган. химии, 1972, т. 8, с. 1394—1396.
 50. А. с. 707946 (СССР). Способ получения замещенных в мезо-положении дикарбондианиновых красителей/Макин С. М., Помогаев А. И. Заявл. 25.05.77, № 2488737/23—05; Оpubл. в Б. И., 1980, № 1; МКИ С 09b, 23/08.
 51. Макин С. М., Бойко И. И., Шавергина О. А.— Журн. орган. химии, 1977, т. 13, с. 1189—1192.
 52. А. с. 437379 (СССР). Способ получения солей дианилов 2,4-полиметиленглутатионового альдегида/Макин С. М., Бойко И. И. Заявл. 16.03.73, № 1894871/23—4; Оpubл. в Б. И., 1975, № 27; МКИ С 07c, 87/48.
 53. А. с. 457892 (СССР). Способ получения солей дианилов 2,4-триметиленглутатионового альдегида и их алкилпропадионовых/Макин С. М., Бойко И. И. Заявл. 12.06.73, № 1932815/23—4; Оpubл. в Б. И., 1975, № 3; МКИ С 07c, 87/48.
 54. Макин С. М., Бойко И. И., Бережная М. И., Бойко Т. Н.— Журн. орган. химии, 1974, т. 10, с. 24—27.
 55. Макин С. М., Бойко Т. Н., Бойко И. И. и др.— Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 1451—1455.
 56. Макин С. М., Бойко Т. Н., Бойко И. И., Шавергина О. А.— Тр./МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1976, т. 6, с. 65.
 57. А. с. 299503 (СССР). Способ получения солей дианилов β,β' -полиметиленглутатионовых диальдегидов/Сломинский Ю. Л., Кудинова М. А., Толмачев А. И. Заявл. 23.12.69, № 1388388/23—4; Оpubл. в Б. И., 1971, № 12; МКИ С 07c, 47/38.
 58. Zetlička J., Arnold Z.— Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1981, roč. 26, s. 2852.
 59. А. с. 394358 (СССР). Способ получения солей дианилов β -замещенных- α,α' -полиметиленглутатионовых диальдегидов/Толмачев А. И., Сломинский Ю. Л. Заявл. 7.05.74, № 1654292/23—4; Оpubл. в Б. И., 1973, № 34; МКИ С 07c, 87/00.
 60. Сломинский Ю. Л., Радченко И. Д., Толмачев А. И.— Журн. орган. химии, 1978, т. 14, с. 2214—2221.
 61. Сломинский Ю. Л., Шулежко Л. М.— Укр. хим. журн., 1974, т. 40, с. 625.
 62. Макин С. М., Бойко И. И., Шавергина О. А.— Журн. орган. химии, 1977, т. 13, с. 2440—2443.
 63. А. с. 420643 (СССР). Способ получения трикарбондианиновых красителей/Сломинский Ю. Л., Толмачев А. И., Родова И. З. Заявл. 7.05.74, № 1655454/23—4; Оpubл. в Б. И., 1974, № 11; МКИ С 09b, 23/08.
 64. Arnold Z., Holy A.— Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1961, roč. 26, s. 3059—3073.
 65. Назаров И. Н., Назарова И. И., Торгов И. В.— Докл. АН СССР, 1958, т. 122, с. 82—85.
 66. Назаров И. Н., Красная Ж. А.— Журн. общ. химии, 1958, т. 28, с. 2440—2448.
 67. Макин С. М., Судякова В. С.— Журн. общ. химии, 1962, т. 32, с. 3161—3166.
 68. Красная Ж. А., Кучеров В. Ф.— Журн. общ. химии, 1960, т. 30, с. 3918—3926.
 69. Макин С. М., Рожков И. Н., Судякова В. С.— Журн. общ. химии, 1962, т. 32, с. 3166—3170.
 70. Макин С. М., Шавергина О. А., Бережная М. И., Кириллова Г. В.— Журн. орган. химии, 1972, т. 8, с. 674—677.
 71. А. с. 292964 (СССР). Способ получения понаметиновых солей/Макин С. М., Шавергина О. А. Заявл. 11.07.69, № 1347808/23—4; Оpubл. в Б. И., 1971, № 5; МКИ С 07c, 87/14.
 72. А. с. 305174 (СССР). Способ получения полиметицианинов/Макин С. М., Шавергина О. А. Заявл. 11.07.69, № 1347808/23—4; Оpubл. в Б. И., 1971, № 18; МКИ С 09b, 23/08.
 73. Колобова Т. П., Бережная М. И., Макин С. М.— Тр./МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1973, т. 3, с. 56—59.
 74. Макин С. М., Колобова Т. П., Бережная М. И.— Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 171—174.
 75. А. с. 411424 (СССР). Способ получения полиметиновых солей/Макин С. М., Колобова Т. П. Заявл. 22.09.71, № 1700587/23—4; Оpubл. в Б. И., 1974, № 2; МКИ G 03c, 1/12.
 76. А. с. 479758 (СССР). Способ получения симметричных бис(δ -диалкиламмоноалкиденил)кетон/Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Прокофьев Е. П. и др. Заявл. 15.02.74, № 1998372/23—4; Оpubл. в Б. И., 1975, № 29; МКИ С 07c, 97/02.
 77. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 595—600.
 78. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 116—122.
 79. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 123—129.
 80. А. с. 536165 (СССР). Способ получения 5-алкоксинонаметиновых солей/Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф. Заявл. 23.04.75, № 2127866/23—4; Оpubл. в Б. И., 1976, № 43; МКИ С 07c, 87/30.
 81. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Прокофьев Е. П., Кучеров В. Ф.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 392—396.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Фторсодержащие тиацианины впервые были описаны А. И. Киприановым и Л. М. Ягупольским в 1950 г. [1]. С тех пор опубликовано значительное количество работ, посвященных разработке синтеза различных типов полиметиновых красителей с атомами фтора и фторсодержащими заместителями, а также изучению их свойств. В настоящем обзоре обсуждены основные результаты по изучению влияния атомов фтора и фторсодержащих заместителей в гетероостатке и полиметиновой цепи полиметиновых красителей на их окраску, основность и фотографическую эффективность.

КРАСИТЕЛИ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЯДРАХ

Влияние атомов фтора и фторсодержащих заместителей в гетероциклических ядрах на спектры поглощения впервые изучено на примере производных бензотиазола — красителей-стирилов (I), карбоцианинов (II) и мероцианинов (III), максимумы поглощения которых приведены в табл. 1 [1—11].



Описаны также тиамометин-, ди- и трикарбоцианины с заместителями 6-F [1], 5-CF₃ [2], 5-SCF₃ [8], 6-SCF₃ [8], пентакарбоцианины с группами 5-CF₃, 6-CF₃, 5-SO₂CF₃ [7], *мезо*-метил(этил)карбоцианины с заместителями 5- и 6-F [1, 2], 5-CF₃ [2], 5- и 6-OCF₃ [6], 5- и 6-SCF₃ [8], 5- и 6-NHCOCF₃ [11], 6-SeCF₃ [10]. Известны некоторые несимметричные красители [1, 2, 8, 12], а также тетразамещенные карбоцианины с группой OCF₃ в положении 5, группами Cl, J, SCH₃, NH₂, NHCOSH₂ в положении 6 [13] и группировкой OCF₂O в положении 5, 6 [6].

В трикарбоцианинах (ТКЦ) все фторсодержащие заместители, кроме групп CF₃ и SO₂CF₃ в положении 5, оказывают батохромные эффекты вследствие удлинения хромофорной системы. Заместители в положении 6 бензотиазольного ядра обуславливают, как правило, ббльшие батохромные эффекты, чем в положении 5, так как они сопряжены с атомами азота гетероциклических ядер. Два заместителя в положениях 5, 6 вызывают аддитивные смещения максимумов поглощения [13].

Основность ТКЦ II [14] и электронодонорность гетероостатков [15, 16] понижаются при введении в бензольное ядро фторсодержащих заместителей с положительными значениями σ_p -констант [17]. Для ТКЦ II, содержащих заместители (B), найдена превосходная корреляционная зависимость между основностью красителей pK_a и σ_p -константами [14, 18]:

$$pK_a = -0,65 - 1,19\sigma_p$$

Установлена также линейная зависимость $E_{1/2}^{Red(Ox)}$ от σ_p -констант заместителей [19].

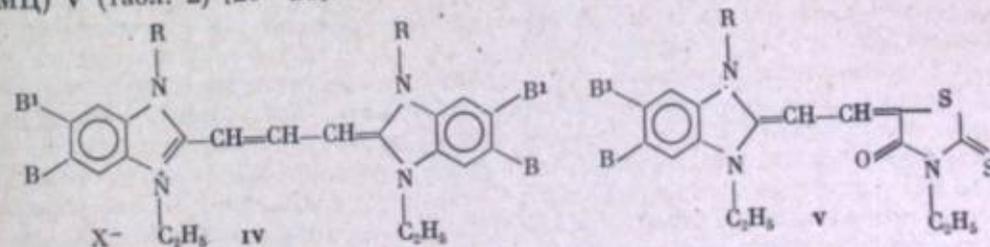
Таблица 1

Максимумы поглощения (нм) тиацианиновых красителей I—III в этаноле

В	I		II		III	
	λ	$\Delta\lambda$	λ	$\Delta\lambda$	λ	$\Delta\lambda$
H	530		558		524	
5-F			562 [2]	4		
6-F	534 [1]	4	558 [1]	0		
5-CF ₃	540 [2]	10	557 [2]	-1		
6-CF ₃	548 [3]	18	561 [3]	3		
5-CF ₃ , 6-CF ₃			557 [4]	-1		
6-CH=CHCF ₃	550 [5]	20	582 [5]	24	530 [5]	6
6-CF=CFCF ₃	556 [5]	26	579 [5]	21	525 [5]	1
5-OCF ₃	545 [6]	15	561 [6]	3		
6-OCF ₃	540 [6]	10	560 [6]	2		
5-SCF ₃	543 [8]	13	560 [2, 8]	2		
6-SCF ₃	540 [2]	10	568 [8]	10		
5-SO ₂ CF ₃	555 [9]	25	556 [9]	-2	505 [3]	-19
6-SO ₂ CF ₃	566 [3]	36	575 [3]	17	543 [3]	-11
6-SeCF ₃	549 [10]	19	570 [10]	12	522 [10]	-2
5-NHCOCF ₃			573 [11]	15	526 [11]	2
6-NHCOCF ₃			580 [11]	22	532 [11]	8
5-NHSO ₂ CF ₃			562 [11]	4		
6-NHSO ₂ CF ₃			565 [11]	7		

В несимметричных красителях-стирилах I вследствие понижения электронодонорности бензотиазольного ядра уменьшается электронная асимметрия и девиация. Это приводит к тому, что фторсодержащие заместители оказывают в красителях-стирилах более сильные батохромные эффекты, чем в ТКЦ. В противоположность этому в мероцианинах, производных роданина, обладающего высокой электронодонорностью [15], фторсодержащие заместители вызывают увеличение электронной асимметрии и возрастание девиации, вследствие чего спектральный эффект $\Delta\lambda$ уменьшается или даже становится гипсохромным ($\Delta\lambda < 0$).

Наиболее детально изучено влияние фторсодержащих заместителей в ядрах на свойства имидакарбоцианинов (ИКЦ) IV и имидадиметинмероцианинов (ИМЦ) V (табл. 2) [20—28].



Описаны ИКЦ IV и ИМЦ V, содержащие в ядрах заместители SO₂CF₂CHF₂, SO₂CF₂CHClF, SO₂CF₂CHF₂ [29], SO₂CH₂SO₂CF₃ [24], CH=CH-CF₃, CF=CFCF₃ [5, 21], N=NCF₃ [11], красители с двумя заместителями CF₃, COOCH₃ [28], CF₂OCF₂, OCF₂O [20], OCF₃, Cl [21], SO₂CF₃, OCH₃ [21], 5-SO₂CF₃, 7-Cl [30], 5-CF₃, 7-CF₃ [30], имидали- и -трикарбоцианины с группами SO₂CF₃ в ядрах [25, 31], а также ИКЦ, содержащие у атома азота заместители R = (CH₂)_nCF₃, CF₂CHF₂ [32, 33] и др. [34] и красители-стирилы с заместителями CF=CFCl, CF=CFCF₃ у атомов азота [33, 35, 36].

При введении фторсодержащих заместителей в гетероостатки ИКЦ IV спектральные эффекты существенно больше, чем наблюдаемые в ряду ТКЦ II;

Таблица 2

Максимумы поглощения (нм) красителей IV и V в этаноле

B	B ₁	IV		V	
		λ	Δλ	λ	Δλ
R = C ₆ H ₅					
H	H	498		514 [21]	
F	H	502 [20, 21]	4	515 [20]	1
CF ₃	H	501 [22]	3	515 [24]	
C(CF ₃) ₃	H	504 [23]	6	514 [23]	0
OCF ₃	H	502 [20]	4	518 [20]	4
SCF ₃	H	511 [10, 20]	13	520 [20, 21]	6
SeCF ₃	H	510 [10]	12	520 [10]	6
SOCF ₃	H	516 [20, 24]	18	520 [24, 25]	6
SO ₂ CF ₃	H	522 [21, 22]	24	524 [20, 21]	10
SO ₂ CHF ₃	H	515 [26]	17	519 [26]	5
SO ₂ CF ₂ CF ₃	H	525 [25]	27	525 [27]	11
SO ₂ CF(CF ₃) ₂	H	526 [27]	28	525 [27]	11
SO ₂ C(CF ₃) ₃	H	528 [27]	30	525 [27]	11
N(CF ₃) ₂	H	502 [11]	4	514 [11]	0
F	F	506 [20]	8	518 [20]	4
CF ₃	CF ₃	506 [4, 28]	8	514 [4]	0
F	CF ₃	507 [4]	9	516 [4]	2
SO ₂ CF ₃	F	527 [24]	29	526 [24]	12
R = C ₆ H ₅					
H	H	508 [21, 28]	—	519 [21]	—
F	H	512 [20]	4		
CF ₃	H	511 [22]	3	511 [22]	-8
SCF ₃	H	517 [25]	9	520 [25]	1
SOCF ₃	H	520 [25]	12	520 [25]	1
SO ₂ CF ₃	H	525 [22]	17		
F	F	515 [20]	7	521 [20]	2
SO ₂ CF ₃	Cl	531 [24]	23	522 [24]	3
CF ₃	Cl	518 [20]	10	519 [20]	0

например, при B = SO₂CF₃ Δλ составляет 25 и 17 нм соответственно. Большое батохромное влияние электроакцепторных заместителей в ряду имидакарбоданинов объясняется не только удлинением хромофорной системы, но, по-видимому, и тем, что их сопряжение с одним из атомов азота бензимидазольного цикла снижает гипсохромное влияние азота, если рассматривать его как электронодонорный заместитель в полиметиновой цепи. Этим гипсохромным влиянием в соответствии с представлениями Фёрстера—Дьюара—Нотта [37—39] (правилом ФДН) можно объяснить более высокую окраску имидакарбоданинов по сравнению с окраской индо- или тиакарбоданинов. Замена этильных групп на фенильные у атомов азота ИКЦ (IV: R = C₆H₅) уменьшает электропоглощающее и гипсохромное влияние атомов азота, поэтому эти красители более глубоко окрашены, чем аналогичные красители IV, где R = C₂H₅. Фторсодержащие заместители в положениях 5(6) снижают электронодонорное влияние атомов азота (в красителях с R = C₂H₅ сильнее, чем с R = C₆H₅) и поэтому оказывают большее батохромное влияние на спектры поглощения имидакарбоданинов, чем тиакарбоданинов.

Для 5,5'-дизамещенных ИКЦ (IV) также найдены корреляционные уравнения $pK_a = f(\sigma_n)$ [14, 18]:

$$pK_a = 5,83 - 3,23\sigma_n(B) \quad (IV: R = C_6H_5),$$

$$pK_a = 4,17 - 3,16\sigma_n(B) \quad (IV: R = C_2H_5).$$

Таблица 3

Максимумы поглощения (нм) красителей, производных пиридина [45, 46], тиазола [46], 2-хинолина [47—49] и 4-хинолина [47—50]

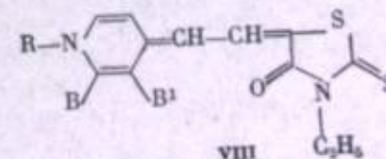
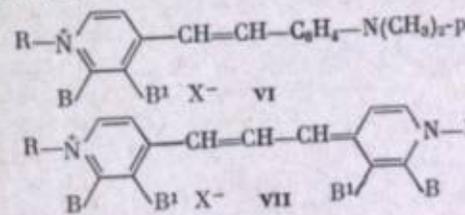
Гетероциклическое ядро	R	B	B ₁	Красители-стирилы		Карбоданины		Мероцианины	
				λ	Δλ	λ	Δλ	λ	Δλ
II	CH ₃	C ₂ F ₇	H	—	—	643	43	584	19
	C ₂ H ₅	C ₂ F ₇	H	547	67	645	42	—	—
	C ₂ H ₅	H	C ₂ F ₇	533	53	610	7	567	17
	CH ₃	(CF ₃) ₂ C ₆ H ₅	H	526	—	—	—	—	—
T	—	—	—	—	—	563	13	524	-15
X	CH ₃	H	CF ₃	571	49	637	32	575	7
	C ₂ H ₅	F	H	536	9	612	7	572	4
	C ₂ H ₅	CF ₃	H	558	31	608	3	570	2
	C ₂ H ₅	OCF ₃	H	548	21	610	5	—	—
	C ₂ H ₅	SCF ₃	H	560	33	617	12	568	0
	C ₂ H ₅	SO ₂ CF ₃	H	586	59	623	18	—	—
J	CH ₃	H	CF ₃	632	86	734	25	588	-28
	C ₂ H ₅	F	H	564	18	718	7	625	11
	C ₂ H ₅	CF ₃	H	580	34	717	6	621	7
	C ₂ H ₅	OCF ₃	H	576	30	720	9	—	—
	C ₂ H ₅	SCF ₃	H	584	38	730	10	618	4
	C ₂ H ₅	SO ₂ CF ₃	H	626	80	745	34	618	4

Из них следует, что понижение основности ИКЦ, вызываемое введением электроакцепторных заместителей, значительно больше, чем в ряду ТКЦ II ($\rho = 3,2$ и $1,19$ соответственно). Зависимости $E_{1/2}^{Red(Ox)} = f(\sigma_n)$ также линейны [40].

В ряду 5,5',6,6'-тетразамещенных ИКЦ (IV) λ_{max} и pK_a , как правило, изменяются аддитивно. Это не касается заместителей, взаимодействующих между собой (CH₃O, F и SO₂CF₃), или объемистых заместителей, копланарность которых нарушается вследствие пространственных затруднений (B = COOC₂H₅, B¹ = Cl, Br, J, CF₃, COOC₂H₅) [41, 42]. При введении атомов фтора в положения 5,5' ИКЦ IV наблюдается небольшое углубление окраски (Δλ = 4 нм). В противоположность этому замена всех атомов водорода в бензольных ядрах атомами фтора вызывает гипсохромный сдвиг максимума поглощения (-6 нм) [43].

Для мероцианинов III и V найдены линейные корреляционные зависимости между частотами поглощения карбонильных групп, девиациями в хлороформе и константами σ_n заместителей в ядрах [44].

В табл. 3 приведены максимумы поглощения красителей-стирилов VI, цианиновых красителей VII и мероцианинов VIII, содержащих ядра 4-пиридина (II), и аналогичных красителей с ядрами тиазола (T), 2-хинолина (X) и 4-хинолина (J).



Из таблицы видно, что батохромное влияние перфторалкильных групп на спектры поглощения симметричных карбоданинов особенно велико в тех кра-

Таблица 4

Спектральные эффекты $\Delta\lambda$ фторсодержащих заместителей В в положении 6 красителей производных бензтиазола (Бт), бензимидазола (Би), 2-хинолина (Х), 4-хинолина (Л)

В	Бт			Би			Х			Л		
	С	Ц	М	С	Ц	М	С	Ц	М	С	Ц	М
F	4	0		4	1	9	7	4	18	7	11	
CF ₂	18	3		3	1	31	3	2	34	6	7	
OCF ₂	10	2		4	4	21	5		30	9		
SCF ₃	10	10		13	6	33	12	0	38	10	4	
SO ₂ CF ₂	36	17	-11	53	18	59	18		80	34	4	
SO ₂ C(CF ₃) ₂				58	30	11						

Примечание. С — красители-стирилы, Ц — карбоцианины, М — мероцианины (производные роданина).

сителях, в которых эти заместители введены непосредственно в гетероциклическое ядро. Заместители в конденсированных бензольных кольцах влияют слабо.

Введение перфторалкильных групп в α -положение гетероциклического кольца (VI: В = C₂F₇; В¹ = Н) вызывает больший батохромный сдвиг, чем введение их в β -положение (В = Н; В¹ = C₂F₇).

Батохромное влияние заместителей увеличивается с ростом их электроноакцепторности. Наиболее электроноакцепторная группа SO₂CF₂ в положениях 6,6'-хино-2- и хино-4-карбоцианинов смещает полосы поглощения в длинноволновую область на 18 и 34 нм соответственно.

Фторсодержащие заместители, понижающие электронодонорность исследованных гетероциклических остатков, обуславливают в ряду красителей-стирилов уменьшение девиаций, а в ряду мероцианинов — их увеличение. Следствием этого является то, что батохромные спектральные эффекты ($\Delta\lambda$) у первых больше, а у вторых меньше (или даже $\Delta\lambda < 0$), чем у соответствующих симметричных карбоцианинов.

В табл. 4 сопоставлены спектральные эффекты заместителей в красителях с различными гетероциклическими ядрами. Видно, что эти эффекты минимальны в производных бензтиазола, больше в производных бензимидазола и 2-хинолина и максимальны в красителях, производных 4-хинолина.

Мероцианины, как правило, проявляют положительную сольватохромию, т. е. в полярных растворителях (спиртах) имеют более глубокую окраску, чем в неполярных (бензол) или менее полярных (хлороформ) [45—50]. Исключение составляют мероцианины с бензимидазольным циклом, проявляющие отрицательную сольватохромию [20, 21].

КРАСИТЕЛИ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ПОЛИМЕТИНОВОЙ ЦЕПИ

Влияние фторсодержащих заместителей в полиметиновой цепи на окраску цианиновых красителей главным образом изучено на производных бензтиазола (табл. 5). Из данных таблицы видно, что атомы фтора в полиметиновой цепи влияют на спектры поглощения красителей значительно сильнее, чем в гетероциклических ядрах. Кроме того, спектральные эффекты зависят от положения атомов фтора в цепи: введение атомов фтора в α - и α,γ -положения смещает полосу поглощения в область длинных волн, а введение в β -положение — в область коротких волн. Такое влияние электронодонорных заместителей находится в хорошем соответствии с правилом Фёрстера—Дьюара—Нотта (ФДН) [64, 65].

Таким образом, атом фтора в полиметиновой цепи влияет на спектры поглощения красителей как электронодонорный заместитель, несмотря на то что его электронодонорный эффект сопряжения меньше, чем электроноакцептор-

Таблица 5

Максимумы поглощения (нм) цианиновых красителей, содержащих в цепи атомы фтора

Краситель	λ	$\Delta\lambda$
Бт—CF=Бт'		
Бт*—CF=CH—CH=Бт*'	453 [51, 52]	30
Бт—CF=CH—CH=Бт'	567 [53]	9
Бт*—CH=CF—CH=Бт*'	575 [54, 55]	17
Бт*—CF=CH—CF=Бт*'	522 [56]	-36
Бт—CF=CH—CF=Бт'	592 [57]	34
Бт*—CF=CF—CH=Бт*'	605 [54]	47
Бт—CF=CF—CH=Бт'	545 [53, 58]	-43
Бт*—CF=CF—CF=Бт*'	547 [54]	-11
Бт—CF=CH—CH=CH—CF=Бт'	578 [58, 59]	20
Бт—CH=CH—CF=CH—CH=Бт'	703 [54]	51
Бт*—CF=CH—CH=C[N(CH ₃) ₂]-P	666 [60]	16
Бт—CF=CH—C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -P	525 [57]	-3
Бт—CF=CF—C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -P	532 [54]	2
Бт*—CF=CH—P	530 [54]	0
Бт*—CF=CH—CH=CH—C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -P	547 [57]	23
Бт*—CF=CH—CH=C[N(CH ₃) ₂]-C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -P	570 [61]	-2
Бо*—CF=CH—CH=Бо*'	523 [61]	17
Бо*—CF=CH—CF=Бо*'	500 [62]	18
Бо—CF=CH—CF=Бо'	517 [62]	35
Бо—CF=CH—C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -P	518 [62]	35
Бо'—CF=CH—P	492 [62]	-4
Х*—CF=CH—CH=Х*	513 [62]	21
Х—CH=CH—CF=CH—CH=Х'	640	35
И—CH=CH—CF=CH—CH=И'	717 [60, 63]	7
Бс—CH=CH—CF=CH—CH=Бс'	654 [60, 63]	18
	675 [60]	15

Примечание. Бт — бензтиазол, Бо — бензоазол, Х — хинолин-2, И — индолин, Бс — бензселеназол, P — роданин; те же обозначения со штрихом — гетероциклические остатки в их электронодонорной форме.

* У атомов азота гетероциклов метильные группы, в остальных случаях — этильные.

ный индуктивный эффект ($\sigma_{\text{H}} = +0,52$, $\sigma_{\text{C}} = -0,35$ [14]). Это объясняется тем, что эффект сопряжения заместителей в цепи оказывает более сильное влияние на спектр поглощения красителя, чем индуктивный эффект [64—66].

Спектральные эффекты заместителей в полиметиновом хромофоре зависят не только от электронной природы заместителя и его положения в цепи, но также от пространственных затруднений, вызванных заместителем. Эти затруднения могут приводить к *cis-trans*-изомеризации или нарушениям копланарности молекул красителей вследствие поворотов вокруг связей. В том случае, когда заместитель невелик по размеру и не вносит пространственных помех, особенно четко проявляется его электронное влияние на окраску полиметиновых красителей. Атом фтора является именно таким заместителем.

Введение одного атома фтора в α -положение цепи тиакарбоцианина смещает полосу поглощения красителя на 9 нм, а двух атомов фтора в α - и γ -положения — на 34 нм, т. е. больше, чем удвоенный эффект одного атома. Это свидетельствует о том, что атом фтора в α -положении нарушает электронную симметрию молекул красителя, причем бензтиазольный остаток с атомами фтора в α -положении является более электронодонорным, чем незамещенный [67]. Вследствие этого в красителях-стирилах с атомом фтора в α -положении девиация больше, чем в незамещенных красителях, и атомы фтора проявляют даже больший гипсохромный спектральный эффект (-3 нм) вопреки правилу ФДН, чем в симметричных красителях — тиакарбоцианинах (17 нм в расчете на один атом фтора).

Таблица 6

Максимумы поглощения (нм) цианиновых красителей с фторалкильными группами в полиметиновой цепи в этаноле

Краситель	λ , нм	$\Delta\lambda$
$\text{Br}^*-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{Br}^*$	540 [68]	-18
$\text{Br}^*-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})-\text{CH}=\text{Br}^*$	548 [51]	-10
$\text{Br}^*-\text{CH}=\text{C}(\text{CHF}_2)-\text{CH}=\text{Br}^*$	568 [56]	10
$\text{Br}^*-\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{Br}^*$	581 [56]	23
$\text{Br}^*-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)-\text{CH}=\text{Br}^*$	590 [56]	32
$\text{Br}^*-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_3\text{F}_7)-\text{CH}=\text{Br}^*$	593 [56]	35
$\text{Bo}^*-\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{Bo}^*$	525 [62]	43
$\text{X}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{X}'$	649 [69]	43
$\text{X}-\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{X}'$	645 [56]	39
$\text{X}-\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{Br}'$	614 [56]	32
$\text{Br}'-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{P}$	532 [70]	11
$\text{Br}'-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})=\text{P}^*$	538 [56]	17
$\text{Br}'-\text{CH}=\text{C}(\text{CHF}_2)=\text{P}^*$	549 [56]	28
$\text{Br}'-\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)=\text{P}^*$	555 [56]	34
$\text{Bi}^*-\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)=\text{P}^*$	486 [56]	-25
$\text{Br}^*-\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{Br}^*$	627 [71]	69
$\text{Bo}^*-\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{Bo}^*$	637 ** [71]	79
$\text{Br}^*-\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{I}^*$	556 [62]	74
$\text{Br}^*-\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{Br}^*$	587 [71]	-
$\text{Br}^*-\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)=\text{P}^*$	582 [71]	-
$\text{Br}^*-\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{Br}^*$	624 [71]	66
$\text{Br}^*-\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{C}(\text{OH})=\text{Br}^*$	597 [71]	76
$\text{Br}^*-\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{C}(\text{OH})=\text{Br}^*$	573 [72]	15
$\text{Br}^*-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}=\text{Br}^*$	672 ** [72]	114
$\text{Br}^*-\text{CF}=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}=\text{Br}^*$	644 ** [72]	86
$\text{Br}^*-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}-\text{CH}=\text{Br}^*$	610 ** [73]	54
$\text{Br}^*-\text{C}(\text{CN})=\text{CF}-\text{CH}=\text{Br}^*$	630 ** [73]	74
$\text{Br}^*-\text{C}(\text{CN})=\text{CF}-\text{CH}=\text{Br}^*$	523 ** [73]	-33
$\text{Br}^*-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-P}$	495 ** [73]	-61
$\text{Br}^*-\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-P}$	475 [67]	-53
$\text{Br}^*-\text{C}(\text{COCF}_3)=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-P}$	530 [67]	2
$\text{Br}^*-\text{C}(\text{COCF}_3)=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{-P}$	480 ** [67]	-52
$\text{Br}-\text{CH}=\text{CF}-\text{N}=\text{Br}'$	580 ** [61]	8
$\text{Br}-\text{CF}=\text{CF}-\text{N}=\text{Br}'$	451 ** [74]	-16
$\text{Br}-\text{CF}=\text{C}(\text{CN})-\text{N}=\text{Br}'$	477 ** [75, 76]	10
$\text{Br}-\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{N}=\text{Br}'$	514 ** [74]	45
$\text{Br}-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)-\text{N}=\text{Br}'$	453 [76]	-14
$\text{Br}-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_3\text{F}_7)-\text{N}=\text{Br}'$	439 [76]	-28
$\text{Br}-\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{N}=\text{Br}'$	437 [76]	-30
	490 [76]	-7

* У атомов азота гетероциклов метильные группы, в остальных случаях — этильные.
 ** Приведены максимумы поглощения в интрметане.

В мероцианине, наоборот, девиация уменьшается и спектральный эффект атома фтора увеличивается (+23 нм). Аналогичное изменение окраски наблюдается в ряду производных бензоксазола.

Таким образом, атомы фтора в α -положении цепи увеличивают электронодонорность гетероостатков, а в гетероциклических ядрах уменьшают, вследствие чего спектральные эффекты атомов фтора в ряду красителей-стирилы — карбоцианины — мероцианины в этих двух случаях изменяются в различных направлениях.

Атом фтора в β -положении оказывает гипсохромный эффект в соответствии с правилом ФДН. В α, β -дифтортиакарбоцианинах гипсохромное влияние атомов фтора в β -положении преобладает над батохромным влиянием атомов фтора в α -положении, и поэтому эти красители поглощают свет в более коротковолновой области, чем незамещенный краситель.

Тиакарбоцианин с полностью фторированной полиметиновой цепью поглощает в более длинноволновой области, чем незамещенный, и имеет высокую интенсивность поглощения света, что указывает на принципиальную возможность существования нового типа полиметиновых красителей с полностью фторированными цепями.

В дикарбоцианинах атомы фтора в γ - и α, ϵ -положениях оказывают батохромный эффект в соответствии с правилом ФДН.

Фторалкильные группы в качестве заместителей в полиметиновой цепи цианиновых красителей были введены только в β -положение. В табл. 6 приводятся спектральные данные красителей, содержащих в цепи частично или полностью фторированные алкильные группы, и для сравнения данные об аналогичных красителях с метильными и цианогруппами.

Электроноакцепторные заместители в β -положении полиметиновой цепи цианиновых красителей по правилу ФДН должны оказывать батохромные эффекты. Действительно, у большинства красителей, в частности во всех симметричных цианиновых красителях, группы CF_3 , подобно цианогруппе, смещают полосы поглощения в длинноволновую область. Однако заместители, обладающие большими размерами, например алкильные группы, влияют на окраску не только за счет электронных эффектов, но и за счет того, что частично вызывают переход красителей из полностью *транс*-конфигурации в моно-*цис*-конфигурацию [68]. Аналогичная изомеризация наблюдается и в случае тиакарбоцианина с трифторметильной группой в β -положении цепи. Его максимум поглощения 581 нм в спиртовом растворе соответствует максимуму поглощения смеси двух стереоизомерных форм, из которых преобладает, по-видимому, моно-*цис*-форма [72].

Из табл. 6 видно, что при замещении атомов водорода в метильной группе атомами фтора (см. ряды ТКЦ, мероцианинов с заместителями CH_3 , CH_2F , CHF_2 , CF_3 в цепи) максимумы поглощения постепенно смещаются в длинноволновую область. В ряду ТКЦ заместители CH_3 , CH_2F оказывают гипсохромные эффекты, а CHF_2 , CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 — постепенно возрастающие батохромные. Для тиакарбоцианинов, содержащих разнообразные заместители в β -положении, найдена корреляционная зависимость частоты поглощения от констант σ_{H} и σ_{C} заместителей [64]

$$\Delta\nu = 67 - 1170(\sigma_{\text{H}} + 5,28\sigma_{\text{C}}).$$

Батохромный эффект группы CF_3 в β -положении цепи максимален в оксакарбоцианине, в молекуле которого пространственные затруднения значительно меньше, чем в тиакарбоцианинах, и наиболее четко проявляется электронное влияние заместителя.

В тиамероцианинах фторалкильные группы оказывают батохромный эффект, отражающий как электронное влияние, так и пространственное. Стерические помехи в них вызывают поворот вокруг преимущественно двойной связи и вследствие этого влияют батохромно [56]. В аналогичном бензимидазольном красителе, в котором преобладает внутриионидная граничная структура, вызванные группой CF_3 пространственные помехи обуславливают поворот вокруг преимущественно одинарной связи и поэтому вызывают гипсохромный сдвиг [56].

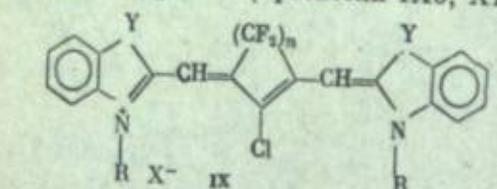
В цианиновых красителях, содержащих в α -положении электронодонорные заместители (F , OCH_3), а в β -положении — электроноакцепторные (CF_3 , CN), наблюдаются особенно большие «батохромные взаимодействия» заместителей: смещение полосы поглощения под влиянием двух заместителей противоположной электронной природы превышает сумму смещений, вызванных отдельными заместителями в соответствующих монозамещенных красителях [71—73]. Особенно велико батохромное влияние двух электронодонорных заместителей (F ,

ОН и ОСН₂, ОН) в α,γ-положениях и одной трифторметильной группы в положении (см. табл. 6).

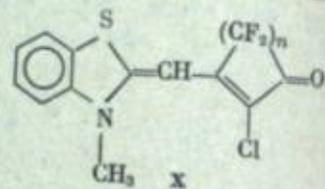
Спектральный эффект взаимодействия малых по размерам заместителей и CN проявляется не только тогда, когда оба они оказывают батохромный эффект (атом фтора — в α-положении, цианогруппа — в β-положении цепи) и тогда, когда оба они оказывают гипсохромные эффекты (атом фтора в β-положении, а цианогруппа — в α-положении цепи).

Трифторметильная и трифторацетильная группы в α-положении красителей-стирилов оказывают сильный гипсохромный эффект.

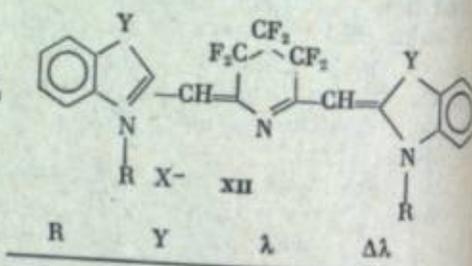
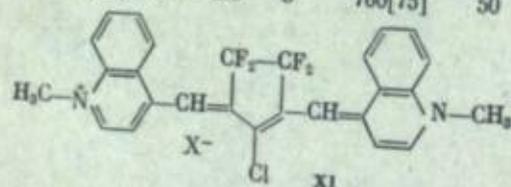
Фторированные мостики в полиметиновой цепи красителей IX—XII, как правило, вызывают батохромный эффект, если создаваемые ими пространственные эффекты невелики. Наличие таких помех приводит, однако, к гипсохромным эффектам (красители IX6, XI), λ = 733 нм [74], Δλ = -40 нм.



IX	R	Y	n	λ	Δλ
a	CH ₃	S	2	600[74]	10
б	C ₂ H ₅	CH=CH	2	700[74]	-10
в	C ₂ H ₅	CH=CH	3	760[75]	50



X	n	λ
a	2	471[74]
б	3	500[74]



R	Y	λ	Δλ
CH ₃	S	562[75]	8
C ₂ H ₅	CH=CH	608[75]	12

Атомы фтора в цепи азатиацианинов (см. табл. 6) влияют на окраску как электронодонорные заместители в соответствии с правилом ФДН, но их спектральные эффекты меньше, чем в ТКЦ [74—79]. Влияние перфторалкильных групп в β-положении азатиакрбоданинов определяется в основном создаваемыми ими пространственными затруднениями, обусловленными поворотом во круг преимущественно одинарных связей С—N и, следовательно, гипсохромным смещением полос поглощения [76].

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Как известно, суммарный эффект спектральной сенсibilизации при прочих равных условиях определяется строением и свойствами полиметиновых красителей — в первую очередь адсорбцией на поверхности эмульсионных микрокристаллов, способностью к Н- и J-агрегации, фотохимической активностью молекулярного, Н- и J-состояний, основностью и окислительно-восстановительными потенциалами¹. Показано, что влияние электронной природы заместителей в гетероостатках полиметиновых красителей на их сенсibilизирующее действие зависит от основности исходных соединений. Введение электроноакцепторных заместителей в α,γ-положения к циклическим атомам азота в мало- и среднеосновные индо- и тиакрбоданины вызывает понижение эффективности красителей, а в ряду хино- и имидакарбоданинов — ее повышение [80].

¹ О зависимости спектральной сенсibilизации от величин E_{1/2}^{Red} и E_{1/2}^{Ox} см. наст. сб., с. 103.

Исследование фотографических свойств ТКЦ II с группами CF₃, SCF₃ и SO₂CF₃ в положениях 5,5' или 6,6' показало, что все они в 8—12 раз уступают незамещенному красителю [80] (II: В = Н, pK_a = -0,62; В = CF₃ или SO₂CF₃, pK_a = -1,22 и -1,84 соответственно [14]).

В ряду ИКЦ суммарный эффект спектральной сенсibilизации при варьировании заместителей определяется главным образом изменением их основности и склонности к образованию весьма фотохимически активных J-агрегатов, причем в одних случаях преобладает первый, а в других — второй из этих факторов. Так, повышение эффективности в 1,5—2 раза при переходе от 1,1',3,3'-(C₂H₅)₄-ИКЦ к 5,5'-F₂- и 5,5'-(CH=CH-CF₃)₂-производным (pK_a = 5,45 → 6,00 и 5,40 [14]) связано с резким усилением способности красителей к J-агрегации (см. табл. 2) [81]. Увеличение же сенсibilизирующего действия ИКЦ в 1,5—3,0 раза при введении SO₂F-, SCF₃-, SOCF₃- и SO₂CF₃-групп, полностью подавляющих способность красителей к образованию J-агрегатов, обусловлено ростом фотохимической активности молекулярного состояния при понижении основности, например, от pK_a = 5,45 до pK_a = 2,44 у 5,5'-(SO₂CF₃)₂-замещенного [81]. При этом величина относительного квантового выхода сенсibilизации φ⁴²⁰ M-состояния увеличивается от 0,35 до 0,75 [40, 82].

Сравнение свойств 5,5'-ди- и 5,5',6,6'-тетразамещенных 1,1',3,3'-тетраэтил- и 1,1'-дифенил-3,3'-диэтил-ИКЦ позволило выявить как общие, так и специфические свойства этих групп красителей. Наиболее характерной особенностью 1,1'-дифенилпроизводных является их значительно меньшая способность к J-агрегации, что обусловлено отклонением C₆H₅-групп от плоскости хромофора, препятствующим в той или иной степени сближению молекул и упорядоченному межмолекулярному взаимодействию [82, 83].

Проводилось также исследование компонентоустойчивости ИКЦ — степени сохранения их сенсibilизирующего действия в присутствии цветных компонент, недифундирующих [82, 84] и защищаемых [85]. В ряду ИКЦ впервые удалось выявить зависимость компонентоустойчивости полиметиновых красителей от их способности к агрегации и был сформулирован так называемый принцип единообразия структуры адсорбционного слоя сенсibilизатора на поверхности эмульсионных микрокристаллов [82, 84].

В противоположность ИКЦ IV введение заместителей в бензимидазольное ядро имидадиметинмероцианинов (V) не оказывает существенного влияния на их склонность к H-агрегации, эффективность и компонентоустойчивость [86], что согласуется с установленными ранее закономерностями [87].

В настоящее время осуществлен синтез основных типов полиметиновых красителей с атомами фтора и фторсодержащими заместителями, среди которых обнаружены эффективные спектральные сенсibilизаторы. Выяснено влияние указанных заместителей, в некоторых случаях необычное, на спектральные характеристики, физико-химические и фотографические свойства. Найденны зависимости, в том числе и количественные, между свойствами и строением молекул, позволяющие проводить целенаправленный синтез красителей с заданными параметрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киприанов А. И., Ягупольский Л. М. — Журн. общ. химии, 1950, т. 20, с. 2111—2117.
2. Киприанов А. И., Ягупольский Л. М. — Журн. общ. химии, 1952, т. 22, с. 2209—2215, 2216—2220.
3. Ягупольский Л. М., Назаретян В. П. — Укр. хим. журн., 1967, т. 33, с. 617—622.
4. Троицкая В. И., Бурмаков А. И., Кудрявцева Л. С., Ягупольский Л. М. — Укр. хим. журн., 1971, т. 37, с. 808—811.
5. Ягупольский Л. М., Кондратенко Н. В., Филалов Ю. А. — Журн. общ. химии, 1966, т. 36, с. 828—834.
6. Ягупольский Л. М., Троицкая В. И. — Журн. общ. химии, 1957, т. 27, с. 518—526; 1961, т. 31, с. 628—632.
7. А. с. 303339 (СССР). Способ получения симметричных незамещенных в цепи пентакарбоданиновых красителей/Монич Н. В., Формина Л. В., Левков И. И. и др. Заявл. 26.01.70, № 1398055/23—4; Опубл. в Б. И., 1971, № 16, МКИ С 09b, 23/08.
8. Ягупольский Л. М., Маренец М. С. — Журн. общ. химии, 1955, т. 25, с. 1771—1775.
9. Ягупольский Л. М., Маренец М. С. —

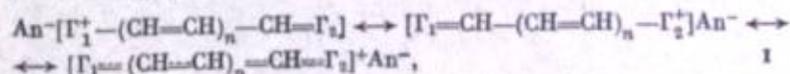
- Журн. общ. химии, 1959, т. 29, с. 278—283.
10. Ягупольский Л. М., Волощук В. Г.— Укр. хим. журн., 1970, т. 36, с. 66—71.
 11. Дронкина М. И., Макаров С. П., Кондратенко Н. В., Ягупольский Л. М.— Укр. хим. журн., 1969, т. 35, с. 535—540.
 12. Ягупольский Л. М., Маренец М. С.— Журн. общ. химии, 1953, т. 23, с. 481—488.
 13. Ягупольский Л. М.— Журн. общ. химии, 1959, т. 29, с. 1312—1315.
 14. Лифшиц Э. Б., Спасокукоцкий Н. С., Ягупольский Л. М. и др.— Журн. общ. химии, 1968, т. 38, с. 2025—2030.
 15. Ильяченко А. Я.— Укр. хим. журн., 1976, т. 42, с. 160—163.
 16. Brooker L. G. S.— Rev. Mod. Phys., 1942, vol. 14, p. 275—293.
 17. Ягупольский Л. М., Ильяченко А. Я., Кондратенко Н. В.— Успехи химии, 1974, т. 43, с. 64—94.
 18. Лифшиц Э. Б., Ягупольский Л. М., Народицкая Д. Я., Коллова Е. С.— В кн.: Реакционная способность органических соединений. Тарту: Тарт. гос. ун-т, 1969, т. 6, с. 317—328.
 19. Куркина Л. Г., Сенников Г. П., Лифшиц Э. Б., Альперович М. А.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н.-и. и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1979, вып. 29, с. 100—106.
 20. Ягупольский Л. М., Кляшник Г. И., Троицкая В. И.— Журн. общ. химии, 1964, т. 34, с. 307—317.
 21. Ягупольский Л. М., Троицкая В. И., Левкоев И. И. и др.— Журн. общ. химии, 1967, т. 37, с. 191—198.
 22. Ягупольский Л. М., Троицкая В. И.— Журн. общ. химии, 1959, т. 29, с. 2409—2416.
 23. Кондратенко Н. В., Юрченко И. Г., Ягупольский Л. М.— Укр. хим. журн., 1978, т. 44, с. 1192—1193.
 24. Ягупольский Л. М., Кондратенко Н. В.— Журн. общ. химии, 1963, т. 33, с. 920—928.
 25. Ягупольский Л. М., Троицкая В. И., Груз Б. Е., Кондратенко Н. В.— Журн. общ. химии, 1965, т. 35, с. 1644—1650.
 26. Седова Л. И., Гандельсман Л. З., Алексеева Л. А., Ягупольский Л. М.— Журн. общ. химии, 1969, т. 39, с. 2057—2062.
 27. Троицкая В. И., Попов В. И., Рудик В. И. и др.— Укр. хим. журн., 1980, т. 46, с. 1181—1186.
 28. Лифшиц Э. Б., Ильяченко А. Я., Ягупольский Л. М. и др.— Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 1375—1378.
 29. Троицкая В. И., Гандельсман Л. З., Хаванов И. И., Ягупольский Л. М.— Укр. хим. журн., 1969, т. 35, с. 830—836.
 30. Ягупольский Л. М., Троицкая В. И.— Журн. общ. химии, 1959, т. 29, с. 2730—2736.
 31. Троицкая В. И., Ягупольский Л. М.— Химия гетероцикл. соединений, 1974, № 2, с. 275—278.
 32. Троицкая В. И., Рудик В. И., Лифшиц Э. Б., Ягупольский Л. М.— Журн. орган. химии, 1973, т. 9, с. 1051—1058.
 33. Троицкая В. И., Рудик В. И.— Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 152—155.
 34. Троицкая В. И., Рудик В. И.— Укр. хим. журн., 1977, т. 43, с. 729—732.
 35. Троицкая В. И., Рудик В. И., Коллова Е. В., Ягупольский Л. М.— Журн. орган. химии, 1974, т. 10, с. 1524—1528.
 36. Шагалова Д. Я., Троицкая В. И., Ягупольский Л. М. и др.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 22, с. 377—379.
 37. Ферстер Т.— Успехи химии, 1940, т. 8, с. 71—104.
 38. Dewar M. G. S.— J. Chem. Soc., 1950, p. 2329—2334.
 39. Knott E. V.— J. Chem. Soc., 1961, p. 1024—1028.
 40. Шагалова Д. Я., Куркина Л. Г., Лифшиц Э. Б.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н.-и. и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1980, вып. 30, с. 139—146.
 41. Лифшиц Э. Б., Ягупольский Л. М., Народицкая Д. Я., Левкоев И. И.— В кн.: Реакционная способность органических соединений. Тарту: Тарт. гос. ун-т, 1970, т. 7, с. 953—958.
 42. А. с. 167746 (СССР). Способ sensibilization галогенидосеребряных эмульсионных фотоматериалов/Лифшиц Э. Б., Ягупольский Л. М., Левкоев И. И., Юфа П. Я. Заявл. 14.03.64, № 8877856/23—4. Опубл. в Б. И., 1965, № 2; МКИ С 03d.
 43. Троицкая В. И., Фуриш Г. Г., Рудик В. И. и др.— Химия гетероцикл. соединений, 1981, № 12, с. 1675—1679.
 44. Лифшиц Э. Б., Леонтьева Л. О., Шагалова Д. Я., Ягупольский Л. М.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н.-и. и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1976, вып. 23, с. 41—49.
 45. Ягупольский Л. М., Галушко А. Г., Троицкая В. И.— Журн. общ. химии, 1968, т. 38, с. 1736—1741.
 46. Ягупольский Л. М., Галушко А. Г.— Журн. общ. химии, 1969, т. 39, с. 2087—2091.
 47. Ковальчук Р. Е., Ильяченко А. Я., Крайнер З. Я., Ягупольский Л. М.— Укр. хим. журн., 1980, т. 46, с. 827—831.
 48. Крайнер З. Я., Гудзь П. Ф., Лифшиц Э. Б., Ягупольский Л. М.— Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 156—160.
 49. Крайнер З. Я., Гудзь П. Ф., Ягупольский Л. М.— Химия гетероцикл. соединений, 1978, № 1, с. 76—78.
 50. Крайнер З. Я., Гудзь П. Ф., Ягупольский Л. М.— Химия гетероцикл. соединений, 1973, № 2, с. 235—238.
 51. Ягупольский Л. М., Груз Б. Е.— Журн. общ. химии, 1961, т. 31, с. 3955—3961.
 52. Груз Б. Е., Стерлин Р. И., Ягупольский Л. М.— Журн. общ. химии, 1964, т. 34, с. 4122—4123.
 53. Ягупольский Л. М., Ильяченко А. Я., Кульчицкий М. М.— Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 138—140.
 54. Ягупольский Л. М., Груз Б. Е.— Журн. общ. химии, 1967, т. 37, с. 2470—2476.
 55. Ягупольский Л. М., Кульчицкий М. М., Дмитриенко В. И.— Журн. орган. химии, 1978, т. 14, с. 1740—1744.
 56. Ильяченко А. Я., Трушанина Л. И., Ягупольский Л. М.— Журн. орган. химии, 1972, т. 8, с. 1729—1735.
 57. Ягупольский Л. М., Груз Б. Е., Катериненко Л. И.— Журн. общ. химии, 1968, т. 38, с. 1732—1736.
 58. Ягупольский Л. М., Ягупольский Ю. Л.— Журн. орган. химии, 1977, т. 13, с. 1996—2000.
 59. Ягупольский Л. М., Кульчицкий М. М., Ильяченко А. Я.— Журн. орган. химии, 1972, т. 8, с. 2447.
 60. Reichardt C., Halbritter.— Ber., 1971, Bd. 104, S. 822—829.
 61. Ковальчук Р. Е., Ильяченко А. Я.— Укр. хим. журн., 1976, т. 42, с. 1174—1178.
 62. Ягупольский Л. М., Трушанина Л. И., Ильяченко А. Я.— Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 2168—2172.
 63. Кульчицкий М. М.— Укр. хим. журн., 1979, т. 45, с. 872—874.
 64. Ильяченко А. Я., Лифшиц Э. Б., Ягупольский Л. М.— Укр. хим. журн., 1978, т. 44, с. 942—947.
 65. Ильяченко А. Я.— Укр. хим. журн., 1978, т. 44, с. 1187—1191.
 66. Ильяченко А. Я., Ковальчук Р. Е., Ягупольский Л. М.— Журн. орган. химии, 1973, т. 9, с. 1744—1748.
 67. Ильяченко А. Я., Ковальчук Р. Е., Ягупольский Л. М.— Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 2163—2167.
 68. West W., Pearce S., Grumt F.— J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, p. 1316—1326.
 69. Киприанов А. И., Дядюша Г. Г., Михайленко Ф. А.— Успехи химии, 1966, т. 35, с. 823—852.
 70. Дейчмейстер М. В., Ситник Э. П., Левкоев И. И., Лифшиц Э. Б.— Журн. общ. химии, 1954, т. 24, с. 898—905.
 71. Ягупольский Л. М., Кульчицкий М. М., Ильяченко А. Я.— Журн. орган. химии, 1972, т. 8, с. 2182—2187.
 72. Ягупольский Л. М., Кульчицкий М. М., Ильяченко А. Я. и др.— Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 830—886.
 73. Ягупольский Л. М., Кульчицкий М. М., Ильяченко А. Я.— Журн. орган. химии, 1974, т. 10, с. 1321—1324.
 74. Ильяченко А. Я., Трушанина Л. И., Ягупольский Л. М.— Журн. орган. химии, 1979, т. 15, с. 1532—1535.
 75. Трушанина Л. И., Ильяченко А. Я., Растворуева Н. М., Ягупольский Л. М.— Журн. орган. химии, 1981, т. 17, с. 1034—1039.
 76. Кульчицкий М. М., Ягупольский Ю. Л., Ягупольский Л. М.— Укр. хим. журн., 1976, т. 42, с. 200—202.
 77. Ягупольский Л. М., Ягупольский Ю. Л.— Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 1140—1141.
 78. Ягупольский Ю. Л., Ильяченко А. Я., Ягупольский Л. М.— Журн. орган. химии, 1977, т. 13, с. 2000—2004.
 79. Ильяченко А. Я., Кульчицкий М. М., Трушанина Л. И., Ягупольский Л. М.— Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 136—141.
 80. Levkoev I. I., Lifschitz E. B., Natanson S. V. et al.— In: Ergebn. intern. Konf. wiss. Photogr. (Köln, 1956). Darmstadt: Verl. O. Helwich, 1958, S. 109—116.
 81. Лифшиц Э. Б., Левкоев И. И., Ягупольский Л. М., Баренъ Н. С.— В кн.: Сообщение по химии сенсibilизаторов и sensibilization кинофотоматериалов (Киев, 1962): Тез. докл. Киев: ИОХ АН УССР, 1962, с. 33—34; Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1966, т. 11, с. 175—186.
 82. Шагалова Д. Я. Исследование фотографических свойств и компонентоустойчивости карбоцианиновых красителей производных бензимидазола: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: Госнихим-фотопроект, 1976. 24 с.
 83. Лифшиц Э. Б., Шагалова Д. Я., Ягупольский Л. М., Левкоев И. И.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1979, т. 24, с. 140—142.
 84. Лифшиц Э. Б., Левкоев И. И., Народицкая Д. Я. и др.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н.-и. и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1968, вып. 1, с. 79—88.
 85. Кудрявская Н. В., Лифшиц Э. Б., Шумелая Г. П.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н.-и. и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1977, вып. 25, с. 58—74.
 86. Кудрявская Н. В., Троицкая В. И.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н.-и. и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1981, вып. 32, с. 25—35.
 87. Лифшиц Э. Б., Ягупольский Л. М., Спасокукоцкий Н. С. и др.— В кн.: Междунар. конгр. по фотографической науке (Москва, 1970): Докл. М.: Внешторгиздат, 1970, секция А, В, с. 254—257.

УДК 541.65:667.662

Г. Г. Дядюша, А. Д. Качковский

ТЕОРИЯ ЦВЕТНОСТИ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Полиметиновые красители — излюбленный объект теории цветности ввиду простоты и однообразия строения их хромофора, которое в общем виде можно представить формулой



где n — число виниленовых групп; Γ — концевые группы (ядра) произвольного строения; An^- — анион.

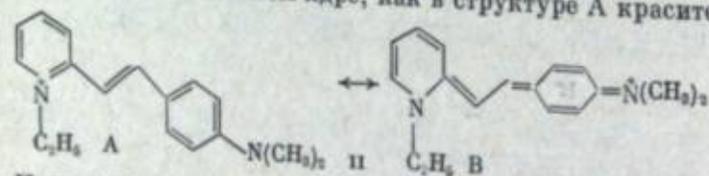
Для этих красителей характерны высокоинтенсивные узкие длинноволновые полосы поглощения, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами. При увеличении дли-

ны полиметиновой цепи эти полосы линейно смещаются в сторону длинных волн [1]. Такая закономерность легко интерпретируется методами свободного электрона (СЭ) [2] и молекулярных орбиталей (МО) [3]. В полиметиновой цепи чередуются атомы, сопряженные с ее донорным и акцепторным концами, или, другими словами, заряды атомов. С химической точки зрения это значит, что чередуются базофильные положения, подверженные нуклеофильной атаке, и ацидофильные, чувствительные к электрофильным реагентам.

В возбужденном состоянии заряды на атомах изменяются на обратные [4]. Вследствие этого введение электроакцепторных заместителей (или замещение СН-группы на более электроотрицательные изоэлектронные атомы или группы) в ацидофильные положения или же введение электронодонорных заместителей в базофильные положения приводит к повышению цвета. И, наоборот, введение в ацидофильные положения электронодонорных заместителей, а в базофильные — электроакцепторных вызывает батохромные сдвиги полос поглощения. Эти правила строго обоснованы в рамках метода валентных связей (ВС) для среднего положения симметричных красителей [5]. С помощью методов СЭ [6] и МО [3] легко достигается обобщение правил о направлении смещения первых полос поглощения при замещении, известных как правила Ферстера—Дьюара—Нотта. Для их соблюдения перезарядка атомов полиметиновой цепи при возбуждении необязательна. Анализ показывает, что достаточно выравнивания зарядов в возбужденном состоянии. Тем не менее эти правила могут перестать выполняться в случае несимметричных красителей, концевые остатки которых сильно отличаются от основности. Нарушение правил может также наблюдаться при сильных побочных эффектах, например если введение заместителей приводит к значительным пространственным затруднениям в молекуле красителя.

Для анализа влияния на цветность пространственных затруднений существенно, что связи в полиметиновой цепи симметричных красителей выравнены, имеют повышенный порядок ($> 1,5$) и приближаются к ароматическим. В возбужденном состоянии выравнивание связей сохраняется, но величины порядков всех связей уменьшаются. Это соответствует представлению о том, что энергия возбуждения складывается из ослабления связей в полиметиновой цепи [7]. В результате оказывается, что нарушение копланарности симметричного полиметинового хромофора всегда должно сильнее повышать энергию основного состояния, чем возбужденного, и приводить к углублению окраски. Напротив, усиление взаимодействия π -орбиталей, например, при введении в полиметиновый хромофор тройных связей, должно повышать окраску, как это и наблюдается [8]. Такие эффекты строго соблюдаются в средней части полиметиновой цепи. Но даже здесь возможны нарушения закономерности при модификации полиметиновой цепи, например при азамещении в ацидофильные положения [8]. Исключения должны наблюдаться также для связей, близких к ядрам у весьма сильноосновных и у весьма малоосновных красителей [10].

У несимметричных красителей в основном состоянии чередуются более длинные связи с пониженным порядком и более короткие, отличающиеся повышенным порядком, соответственно расположению простых и двойных связей в более выгодной резонансной структуре, а электронная плотность концентрируется на менее основном ядре, как в структуре А красителя II.



При переходе молекулы несимметричного красителя в возбужденное состояние порядки связей в полиметиновой цепи значительно изменяются. Если воспользоваться простым приближением ВС, в возбужденном состоянии следовало бы ожидать чередования связей, обратного чередованию в основном состоянии, поскольку возбужденное состояние описывается второй, менее выгодной, граничной резонансной структурой, например структурой В в случае красителя II. Согласно же расчетам, выполненным по методу МО, в полиметиновой цепи не-

симметричных красителей происходит существенное выравнивание порядков связей, причем связи, имеющие в основном состоянии повышенный порядок, несколько уменьшают его, а связи с пониженным порядком при возбуждении приобретают существенно двойной характер.

Такое изменение порядков связей, предсказываемое как в рамках метода СЭ, так и в приближении МО, позволяет объяснить наблюдаемую тенденцию к увеличению батохромных сдвигов при повороте частей молекулы вокруг связей с повышенным порядком и появление гипсохромных сдвигов, если копланарность нарушается по связям с пониженным порядком [11]. Величины этих эффектов, кроме степени пространственных затруднений, зависят также от амплитуды чередования связей, которая определяется степенью асимметрии красителя.

Таким образом, электронные и спектральные свойства симметричных и несимметричных красителей могут различаться даже качественно, и нам необходимо количественно характеризовать степень их асимметрии. Оценки этой очень важной величины чаще всего делаются на основании явления гипсохромных смещений у несимметричных красителей, открытого независимо Киприановым [12] и Брукером [13].

Асимметрия характеризуется величиной девиации, т. е. разностью между средним арифметическим (λ_J) длин волн максимумов поглощения «материнских» симметричных (λ_1 и λ_2) и наблюдаемой длиной волны максимума поглощения λ несимметричного красителя [13]. Однако при сравнении кривых поглощения разной ширины, а также формы и степени структурированности более надежные результаты дает применение средних положений полос поглощения в шкале длин волн, а не максимумов поглощения [14].

Происхождение девиации проще всего объясняется методом ВС [15]. При этом оказывается, что величина девиации квадратично зависит от разности энергий граничных структур. Такой характер зависимости находит отражение в правиле чувствительности Брукера [13, 16], согласно которому спектральные эффекты, возникающие при небольших изменениях основности, например при введении заместителей в состав концевых ядер несимметричных красителей, пропорциональны девиациям. Аналитически разность основностей b_{LR} ядер может быть выражена формулой Платта [17]

$$b_{LR} = (1/\lambda_J \lambda) \sqrt{(\lambda_J - \lambda)(\lambda_J + \lambda)},$$

откуда девиация выражается формулой

$$\lambda_J - \lambda = b_{LR}^2 \lambda_J^2 \lambda^2 / (\lambda_J + \lambda). \quad (1)$$

Эта формула отражает наблюдаемый быстрый рост девиаций ($\lambda_J - \lambda$) при увеличении глубины окраски красителей, который особенно ярко проявляется в рядах винилогов [13]. В отличие от симметричных красителей, у которых длины волн полос поглощения неограниченно возрастают при удлинении полиметиновой цепи и образуют расходящиеся ряды, у несимметричных красителей они возрастают до некоторого предела и образуют сходящиеся ряды [13]. Это выражается в прогрессирующем уменьшении виниловых сдвигов.

Величина b_{LR} в методе ВС имеет смысл разности энергий граничных структур (в обратных сантиметрах) [17]. Но в выражении (1) она приобретает также простой смысл предельного волнового числа, к которому стремятся положения полос ряда весьма длинных несимметричных красителей с данными ядрами. Аналогичная величина в методе СЭ имеет смысл амплитуды периодического потенциала, возникающего на дне модельной потенциальной ямы из-за чередования существенно двойных и существенно одинарных связей.

Величина b_{LR} не получила широкого распространения, так как на ее основе могут быть выполнены точные расчеты лишь для несимметричных красителей с длинной полиметиновой цепью. Метод девиаций вообще неприменим для монометиновых красителей, у которых влияние разности основностей маскируется изменением пространственных затруднений. Поворот остатков красителя вокруг какой-либо связи стабилизирует одну из граничных структур и соответственно уменьшает или увеличивает девиацию [11]. Если пространственные затруднения могут быть устранены поворотами вокруг связей с пониженным

порядком, то пространственные затруднения приводят к увеличению девиаций [18]. Увеличение девиаций наблюдается также в полярных растворителях, которые способствуют фиксации заряда на одном из ядер [19].

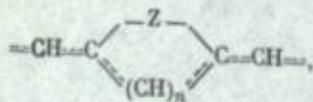
Метод МО для красителей с короткой полиметиновой цепью оценивает величину λ , как среднее арифметическое для случая выравненных связей, что вполне удовлетворительно [20]. Если ядра близки по основности, а материнские красители сильно различаются по области поглощения, могут наблюдаться отрицательные девиации, что делает выражение (1) неприменимым. Более строгая оценка начала отсчета девиаций требует привлечения дополнительных параметров.

Основность ядер в полиметиновых красителях не следует смешивать с основностью гетероатомов в гетероциклических ядрах [21]. Они различаются хотя бы потому, что основность ядра может изменяться в зависимости от того, к какому атому гетероцикла присоединяется полиметиновая цепь. Несомненно, основность ядер аналогична основности соответствующих метиленовых оснований или основности самих красителей [22]. В этой связи основность ядер обуславливает легкость обесцвечивания красителей кислотами (при повышенной основности) или основаниями (при пониженной).

Большое практическое значение для сенсibilизации фотографических эмульсий И. И. Левкоев [23] придавал выбору ядер с оптимальной основностью. Красители с ядрами высокой основности обнаруживают склонность к вуалеобразованию, чрезмерное понижение основности, напротив, приводит к десенсibilизации. Это связано с еще одной исключительно важной характеристикой красителей — их окислительно-восстановительными потенциалами [24]. Потенциалы ионизации и сродство к электрону красителей в одноэлектронном приближении определяются, как и энергия возбуждения, энергиями граничных орбиталей. Поэтому квантовохимическими методами корректнее оцениваются именно эти величины, а не степень чередования связей в основном и возбужденном состоянии, что, собственно, является предметом учета вибранных взаимодействий. При увеличении длины полиметиновой цепи потенциалы ионизации понижаются, а сродство к электрону увеличивается, в то время как повышение основности приводит к одновременному понижению и тех и других [25]. Введение электронодонорных (электроакцепторных) заместителей вблизи одного из концов полиметиновой цепи или в ядро приводит к увеличению (уменьшению) основности ядра в соответствии с влиянием заместителей на энергии орбиталей.

Не задерживаясь более на описании общих свойств простой полиметиновой цепи, достаточно хорошо освещенных в литературе, подробно остановимся на зависимости цветности и основности полиметиновых красителей от глубоких изменений их химического строения, включая строение концевых гетероциклических ядер.

Рассмотрим различные способы замыкания части полиметиновой цепи в цикл

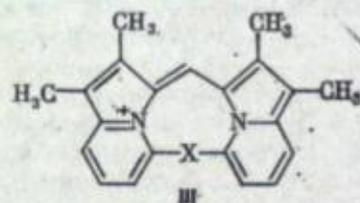


где Z может быть простой связью, атомом (O, S) или группой атомов (NH, CO, CH=CH, o-C₆H₄ и т. д.).

Изменения в спектрах поглощения при циклизации (т. е. по сравнению с красителями с незамещенной цепью) могут быть описаны с помощью теории возмущений [26]. Такое описание будет адекватным, если возмущение относительно невелико, т. е. степень сопряжения по вновь образующимся связям не превышает сопряжения в полиметиновой цепи. Кроме того, циклизация не должна сопровождаться сильными пространственными затруднениями, влияние которых могло бы оказаться доминирующим. В отличие от эффектов замещения, которые определяются вкладами атомных орбиталей в граничные МО красителя, эффекты циклизации также зависят от знаков этих вкладов. Другими словами,

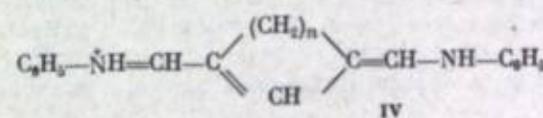
должен быть учтен специфический волновой характер молекулярных орбиталей, благодаря которому эффект циклизации может в одних случаях оказаться значительно меньше, а в других — значительно больше эффекта введения в соответствующие положения заместителей с подобным электронным влиянием.

Проще всего предвидеть спектральные эффекты симметричной циклизации в симметричных красителях [27]. Эти красители можно разделить на два класса: А и В [28]. К классу А относятся симметричные красители, средний атом полиметиновой цепи которых ацидофилен. У таких красителей верхняя заполненная МО (ВЗМО) симметрична относительно плоскости симметрии, а нижняя вакантная МО (НВМО) антисимметрична и имеет узел на среднем атоме. Для красителей класса В, признаком которых является базофильность среднего положения, симметрия граничных МО противоположна. Направление смещения орбиталей при каждом способе циклизации определяется только их симметрией. Например, при замыкании цикла простой связью энергии симметричных МО понижаются, а антисимметричных — повышаются. Величина эффекта зависит от вкладов атомных орбиталей и обычно очень велика [26]. Вопреки распространенному мнению, что «короткое замыкание» хромофора должно приводить к повышению цвета, у красителей класса В наблюдаются значительные батрохромные сдвиги:



X	λ_{max} , нм	Ig ϵ
-H H-	629	4,61[29]
-	860	3,44[29]

Заметное влияние сохраняется даже при образовании гидрированных пятичленных циклов из метиленовых групп, связанных с полиметиновой цепью только сверхсопряжением [30]:



n	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
2	529	9,25
3	496	10,50

Для сравнения использованы не диметилпроизводные, в которых можно было бы ожидать стерические эффекты, а шестизвенные. Последние можно рассматривать как результат циклизации диметилпроизводного метиленовой группы. При такой циклизации энергии антисимметричных уровней должны были бы остаться неизменными с точностью до индуктивного эффекта, а энергии симметричных уровней — понизиться, т. е. должен наблюдаться сдвиг, противоположный влиянию циклизации простой связью. Если этот эффект и помогает проявлению эффекта циклизации связью, то он заведомо должен быть значительно меньшим по абсолютной величине.

Виниленовая и о-фениленовая группы вызывают у красителей класса В гипсохромные сдвиги [26], что вытекает из общих положений об отталкивании уровней энергии одинаковой симметрии и отсутствия взаимодействия уровней разной симметрии. Этот факт противоречит представлениям о взаимодействии хромофоров [31], если рассматривать группы CH=CH и o-C₆H₄ как второй высокоокрашенный хромофор. С такой точки зрения можно ожидать только батрохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения [32]. Противоречие устраняется, если в теории взаимодействия хромофоров учесть, кроме локально возбужденных состояний, состояния с переносом заряда. В случае двух параллельных хромофоров разных классов конфигурации с переносом заряда полностью симметричны, и взаимодействие с ними должно приводить к дополнительной стабилизации основного состояния, не затрагивая антисимметричного возбужденного состояния, что и обуславливает наблюдаемый гипсохромный сдвиг.

Для красителей класса А, полиметиновая цепь которых замкнута в симметричный цикл группами C₂H₂ или o-C₆H₄, конфигурации с переносом заряда дол-

жны быть антисимметричны. Именно их взаимодействие с возбужденной конфигурацией полиметинового хромофора объясняет глубокую окраску этих красителей. Взаимодействия полиметинового хромофора с этиленовым или бензольным хромофором, поглощающим в дальней УФ-области, было бы явно недостаточно для объяснения наблюдаемых эффектов. Эти интерпретации подтверждаются расчетами [33].

Приведенные закономерности вытекают из теории групп и справедливы качественно вне зависимости от численных параметров. С известной осторожностью они могут быть применены и для несимметричной циклизации полиметиновой цепи между двумя ацидофильными или базофильными положениями. Для количественной оценки влияния произвольных циклизаций в полиметиновой цепи симметричных красителей на цветность достаточно знать четыре параметра красителя: энергии граничных МО и вклады в них атомных орбиталей среднего углеродного атома или его соседа, если первый равен нулю [10]. Эти параметры для каждого красителя могут быть оценены эмпирически по положению его полосы поглощения и потенциалу восстановления, а также по спектрам его производных, например мезо-азапроизводных. Если бы теория возмущений была непогрешима и мы могли бы учесть всю совокупность факторов, влияющих на цветность, включая взаимодействие с растворителями, совокупность этих параметров позволяла бы описать цветность всевозможных производных данного красителя. Но, поскольку точность количественных оценок невелика, а красителей много, оценки даже всего лишь четырех параметров для каждого красителя бесперспективны.

Эта задача существенно упрощается благодаря тому, что указанные параметры закономерно изменяются в рядах винилогов. Дополнительные упрощения возможны для красителей с весьма длинной полиметиновой цепью. Асимптотические закономерности, выводимые для красителей с бесконечно длинной цепью, конечно, лишь с известной степенью приближения могут быть применены к красителям, содержащим несколько виниленовых групп. Но они однозначно характеризуют весь ряд винилогов и с хорошим приближением определяют параметры для высших членов ряда. Кроме того, если полиметиновая цепь достаточно длинна, а вклад концевых групп сравнительно невелик, такой подход позволяет непосредственно оценивать влияние строения концевых групп на длину волны полосы поглощения и окислительно-восстановительные свойства красителей. До наших исследований пути к решению таких задач не были известны.

Для симметричных красителей с весьма длинной полиметиновой цепью выражения для энергии граничных и близких к ним электронных уровней оказываются зависящими только от длины полиметиновой цепи и двух параметров ядер — их эффективной длины L и электронодонорности Φ_0 [34—37]:

$$\epsilon_i \approx \alpha - (\Phi_0 - \pi/2)(n + L)^{-1} \beta, \quad (2)$$

где α и β — обычные кулоновский и резонансный интегралы в методе МО Хюккеля [38].

Граничные уровни, электронный переход между которыми обуславливает окраску полиметиновых красителей, отвечают значениям энергии с $k_1 = 0$ для НВМО и $k_2 = 1$ для ВЗМО. При этом положение максимума поглощения дается соотношением

$$\lambda_{\text{max } n} = V(n + L), \quad (3)$$

где $V \approx 100$ нм — виниленовый сдвиг, т. е. смещение полосы поглощения при удлинении полиметиновой цепи на одну виниленовую группу, а n — общее число виниленовых групп в молекуле красителя I .

Вклады атомных орбиталей средних атомов в НВМО и ВЗМО для весьма длинных полиметинов оказываются одинаковыми и равными $(n + L)^{-1}$. Для весьма длинных несимметричных красителей с выравненными связями эффективная длина равна среднему арифметическому из эффективных длин «материнских» красителей [35].

Из формулы (3) видно, что эффективная длина L оценивает батохромный сдвиг максимума поглощения под влиянием концевых групп или же длину мо-

нометинового ($n = 0$) красителя, выраженную эквивалентным числом виниленовых групп [35]. Однако эффективную длину не следует отождествлять с действительными геометрическими размерами концевых групп. Она лишь показывает, какое число виниленовых групп должна содержать линейная полиметиновая цепь, чтобы ее первая полоса поглощения лежала в той же области спектра, что и полоса красителя с данной концевой группой.

Параметр L по физическому смыслу аналогичен эмпирическим параметрам: «эффективному числу углеродных связей в общей длине цепи», предложенному Платтом [17], и «дополнительному числу эффективных электронных пар» в работе Дене [39]. Однако в нашем случае эффективная длина и электронодонорность вычисляются теоретически через младшие коэффициенты секулярных полиномов концевых групп ($Q = q_0 + q_1x + \dots$) и их миноров ($R = r_0 + r_1x + \dots$), т. е. фрагментов ядер Γ без атома, который соединен с полиметиновой цепью [35]:

$$L = (2q_1r_0 - 2q_0r_1 + q_0^2)/(q_0^2 + r_0^2), \quad (4)$$

$$\text{tg } \Phi_0 = -q_0/r_0. \quad (5)$$

При расчетах можно включить в состав концевых групп часть полиметиновой цепи, например m метиновых групп. Эффективная длина таких усложненных ядер L_m равна $L_0 + m$, что находится в точном согласии с ее физическим смыслом. Этим самым подтверждается корректность предлагаемого приближения, поскольку полученные результаты не должны зависеть от того, где проводится граница между полиметиновой цепью и концевыми группами.

Величины длин волн максимумов поглощения, вычисленные по формуле (3), неплохо согласуются с экспериментальными значениями (с точностью, которую обеспечивает метод МО Хюккеля для красителей) [34]. Естественно, наблюдается хорошее согласие результатов, полученных в рамках описанного выше приближения, с вычислениями по стандартному методу Хюккеля, что подтверждает эквивалентность этих подходов при квантовохимическом анализе красителей, однако предлагаемый метод является более удобным, особенно для химиков, поскольку он не требует применения сложной вычислительной техники.

Параметр Φ_0 , характеризующий влияние концевых ядер, определяет положение граничных МО согласно формуле (2). Кроме того, величину Φ_0 можно определить, зная энергии орбиталей:

$$\Phi = \frac{\pi}{2} \frac{\epsilon_e - \alpha}{\epsilon_e - \epsilon_0} \cdot \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\pi}{2} \frac{\epsilon_{e,n} - \alpha}{\epsilon_{e,n} - \epsilon_{0,n}} \right\} = \Phi_0. \quad (6)$$

Величины Φ оказываются близкими к Φ_0 для всего ряда винилогов, начиная с первого члена, и асимптотически стремятся к ней [35]. Поэтому Φ_0 является однозначной характеристикой концевых групп в красителях независимо от длины полиметиновой цепи.

Выражение (6) раскрывает физический смысл Φ_0 как относительного положения ферми-уровня полиметиновой цепи (α) в энергетической щели красителя или, наоборот, Φ_0 задает положение щели относительно энергии несвязанного p_x -электрона атома углерода полиметиновой цепи (см. рисунок).

С увеличением Φ_0 у симметричных красителей, поглощающих в одной области спектра (т. е. при одинаковой величине щели $\epsilon_e - \epsilon_0$), потенциал ионизации падает, а электронодонорные свойства растут. В зависимости от величины параметра Φ_0 гетероциклические ядра располагаются в той же последовательности по девиациям красителей.

Таким образом, параметр Φ_0 может служить удобной количественной характеристикой основности концевых групп в красителях, и это особенно важно, поскольку прямые квантовохимические оценки основности красителей или их метиленовых оснований затруднены. Этот параметр (Φ_0) назван электронодонорностью концевых групп в красителях, чтобы не путать его с экспериментальными оценками основности.

Из рисунка видно, что для сильноосновных ядер (например, 2-пиридина) граничные уровни смещены вверх и $\Phi_0 > 45^\circ$, а для слабоосновных ядер (та-

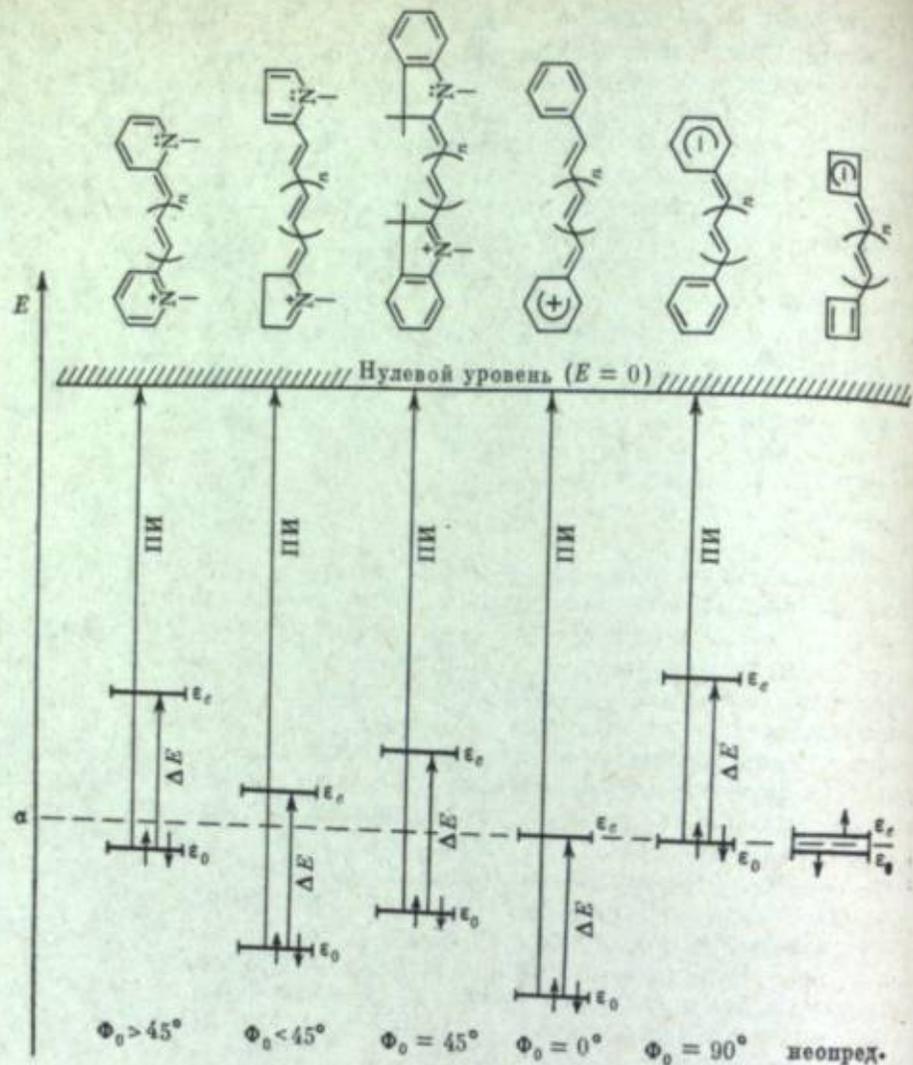


Рис. 1. Расположение граничных уровней относительно энергии несвязанного p -электрона α -углеродного атома цианиновых красителей с ядрами разной основности

ких, как 2-пиррол), наоборот, граничные МО лежат более глубоко и $\Phi_0 < 45^\circ$. Симметричному расположению уровней относительно энергии несвязанного электрона (α) соответствует значение $\Phi_0 = 45^\circ$. К таким среднеосновным ядрам относится, например, индоленин. В этом случае достигается максимальная делокализация π -электронов и выравнивание порядков связей. На рисунке представлен также пример, когда одной из граничных МО является несвязывающая МО. Когда имеет место вырождение электронных уровней (например, в цинтинолуобутадие), электронодонорность Φ_0 , а также эффективная длина L математически неопределены.

С помощью параметров L и Φ_0 можно исследовать влияние концевых групп на спектральные эффекты, имеющие место при замене СН-групп в полиметиновой цепи на изоэлектронные атомы (например, $-N=$), при введении заместителей, т. е. при изменениях химического строения, а также при возникновении пространственных затруднений и нарушении при этом плоскостного строения молекул красителей.

Электронные эффекты, возникающие при таких изменениях в химическом строении полиметиновой цепи и приводящие к смещению длинноволновой полосы поглощения, определяются главным образом общей длиной хромофора, т. е. его основностью [36]:

$$\Delta\lambda_{\max} = (-1)^{n+p+1} \{\lambda_{\max}^0 / \pi\} (\cos pA \cos pB) h,$$

где $A = (2\Phi_0 - \pi/2)/(n + L)$; $B = \pi/2 (n + L)$; p — число атомов, разделяющих данный атом от атома, находящегося в *мезо*-положении; h — возмущение, которое моделируется изменением кулоновского интеграла ($\alpha_p = \alpha + h\beta$).

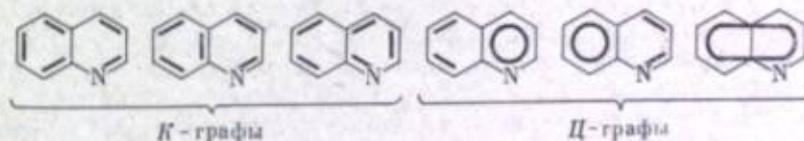
Качественно эта формула обобщает в математическом виде правило Фёрстера—Дьюара—Нотта [3, 5, 6] о направлении смещения длинноволновой полосы поглощения. Направление, как видно, определяется величиной n , местом возмущения p и природой возмущения h , но не основностью концевых групп. Напротив, эффекты, возникающие при пространственных затруднениях, сильно зависят от основности ядер. Если моделировать такие эффекты изменением параметра связи (резонансного интеграла $\beta_{p,p+1} = \eta\beta$), то, например, формула для смещения полосы для связи, соседней с ядром ($p = n$), принимает вид

$$\Delta\lambda_{\max} = -(V/2) \{1 + (2L - 1) \cos 2\Phi_0\} (\eta - 1).$$

Как видно, в зависимости от Φ_0 может изменяться даже направление смещения. Этим самым уточняются выводы теории ВС [40], которая предсказывала только bathochromic сдвиги под влиянием стерических помех у симметричных красителей, поскольку предполагалось, что порядки всех связей ПЦ при возбуждении понижаются. Более тщательный анализ предсказывает возможность разных по знаку эффектов для одного и того же типа изменения взаимодействия атомов в ПЦ (ацетиленовая связь, поворот по связи).

Для вычисления параметров ядер по формулам (3), (4) наиболее удобным оказался метод, основанный на применении теории графов, в частности теоремы Сакса [37]. Такой подход позволил связать эффективную длину и электронодонорность с числом структур Кекуле, числом циклов и положением гетероатомов, т. е. непосредственно с информацией о химическом строении концевых групп. Применение теории графов особенно удобно еще и тем, что удается математически характеризовать топологию молекулы, которую нельзя просто выразить числом.

С химической точки зрения так называемым графам Сакса, необходимым при вычислении младших коэффициентов секулярных полиномов Q и R , наглядно можно сопоставить кекулевские структуры (K -графы) и структуры с делокализованными по периметру цикла π -электронами (Π -графы). Двойные связи при таком подходе можно рассматривать как компоненты графов Сакса. Например, для хинолина можно написать три K - и три Π -графа:



Необходимые коэффициенты секулярных полиномов Q и R вычисляются с помощью теоремы Сакса [37, 41]. Например, свободный член полинома Q вычисляется по формуле

$$q_0 = \sum_{S \in \{K, \Pi\}} (-1)^{e(S)r(S)} \prod_i (-1)^{v_i},$$

где суммирование ведется по всему набору K - и Π -графов для графа концевой группы; произведение — по всем циклам, построенным на v_i вершинах; величина $e(S)$ равна числу компонент (число двойных связей и циклов); $r(S)$ — числу циклов в каждом S -м графе Сакса. Подобным образом вычисляются другие коэффициенты, а также учитывается наличие гетероатомов [37, 42].

Применение теории графов позволяет дать наглядную химическую интерпретацию электронодонорности Φ_0 , которая является характеристикой основности ядер. Можно видеть, что полином Q относится к электроноакцепторной форме ядра при классическом написании формулы красителя в виде граничных структур I , а R — к электронодонорной форме, поскольку удаляемый атом принадлежит двойной связи в ПЦ. Поскольку Φ_0 определяется по формуле (4) коэффициентами q_0 и r_0 , т. е. наборами графов Сакса для граничных форм ядра, то электронодонорность можно трактовать как отношение возможностей дело-

Γ^+	Γ	Тип	L
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_m-$	$\text{H}_2\text{C}-(\text{CH}=\text{CH})_m-\text{CH}=\text{}$	—	$2m + 1,5$
$\text{H}_2\text{N}^+=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_m-$	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}=\text{CH})_m-\text{CH}=\text{}$	—	$2m + 2,5$
$\text{HC}\equiv\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_m-$	$\text{HC}-(\text{CH}=\text{CH})_m-\text{CH}=\text{}$	—	$2m + 2,0$
$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_m-$	$\text{O}-(\text{CH}=\text{CH})_m-\text{CH}=\text{}$	—	$2m + 2,2$
$\text{CH}=\text{C}-$	$\text{CH}^--\text{C}=\text{}$	A	Неопределенно
$(\text{CH}=\text{CH})_m$	$(\text{CH}=\text{CH})_m$	X	$0,5m + 1,5$
$\text{NH}^+=\text{C}-$	$\text{NH}-\text{C}=\text{}$	A	$2m + 2,0$
$(\text{CH}=\text{CH})_m$	$(\text{CH}=\text{CH})_m$	X	$0,59m + 1,53$
$\text{O}^+=\text{C}-$	$\text{O}-\text{C}=\text{}$	A	$2m + 2,0$
$(\text{CH}=\text{CH})_m$	$(\text{CH}=\text{CH})_m$	X	$0,8m + 1,6$
$\begin{array}{c} +\text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{C}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}=\text{CH})_{m-1} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{C}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}=\text{CH})_{m-1} \end{array}$	A	$m + 2,5$
		X	$m + 2,1$

Примечание. Через X обозначены ядра хюккелевского типа (m — четно); через A — антихюккелевского типа (m — нечетно). Для расчета принято: $\alpha_N = \alpha + \beta$; $\alpha_O = \beta + 2\beta$; $\beta_{\text{CN}} = \beta_{\text{CO}} = \beta_{\text{CC}}$; $\beta_{\text{CNC}} = \beta_{\text{CNC}}$

кализации π -электронов в ядре с дефицитом электронов и в ядре, более богатом электронами. Другими словами, параметр Φ_0 определяет вклад в стабилизацию основного состояния молекулы красителя ядром в электроноакцепторной форме (Γ^+) по отношению к электронодонорной форме (Γ).

Такая трактовка расширяет выводы Брукера [13], который характеризовал основность (или, точнее, «дополнительную стабилизацию двойных связей только отношением числа кекулевских структур для отдельных форм ядра. В нашем случае основность характеризуется электронодонорностью Φ_0 , при вычислении которой корректно учитываются наличие гетероатомов и гетеросвязей, вес и знак каждой структуры, а также структуры, отвечающие Π -графам, которые к тому же имеют вдвое больший вес, чем K -графы. Это связано с тем, что наш подход математически вытекает из метода МО Хюккеля, который сравнительно точно учитывает структурные факторы в строении молекул.

С помощью теории графов удобно систематически исследовать зависимость между параметрами и химическим строением ядер. Во многих случаях такой подход позволяет записать выражения для L и Φ_0 в удобном для анализа аналитическом виде [37]. Простейшие примеры приведены в таблице. Аналогично можно исследовать влияние аннелирования концевых групп [43].

Для качественных выводов достаточно задаваться произвольным разумным набором орбитальных параметров, например параметрами Стрейтвизера [38]. При более детальной разработке какого-либо класса полиметинов они должны быть скорректированы с учетом экспериментальных данных, так как из-за различия электронного распределения параметры не обязательно сохраняются при переходе к другим классам соединений. Целесообразно также использовать в качестве параметров элементы самосогласованного гамильтониана, полученные в каком-либо более строгом приближении — от приближения Парра—Поппла до приближений *ab initio*.

ЛИТЕРАТУРА

- Hänig W. — Ztschr. angew. Chem., 1925, Bd. 38, S. 743—748.
- Kuhn H. — J. Chem. Phys., 1949, vol. 17, p. 1198—1212.
- Dewar M. J. S. — J. Chem. Soc., 1950, p. 2329—2334.
- Dähne S. — Ztschr. Chem., 1970, Bd. 1, S. 168—178.
- Förster Th. — Ztschr. phys. Chem., 1948, Bd. B48, S. 12—17.
- Knott E. B. — J. Chem. Soc., 1951, p. 1024—1028.

- Kipriyanov A. И., Дядюша Г. Г., Михайленко Ф. А. — Успехи химии, 1966, т. 35, с. 823—852.
- Mee J. D. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 4712—4714.
- Дядюша Г. Г., Вербовская Т. М., Киприанов А. И. — Укр. хим. журн., 1966, т. 32, с. 357—361.
- Дядюша Г. Г. — Укр. хим. журн., 1965, т. 31, с. 1171—1177.
- Киприанов А. И., Михайленко Ф. А. — Журн. общ. химии, 1961, т. 31, с. 786—793.
- Киприанов А. И., Пилюгин Г. Г. — Учен. зап. Харьк. гос. ун-та, 1937, т. 10, с. 104—115; Киприанов А. И. Цвет и строение цианиновых красителей: Избр. тр. Киев: Наук. думка, 1979, с. 23—34.
- Brooker L. G. S. — Rev. Mod. Phys., 1942, vol. 14, p. 275—284.
- Сич Е. Д., Белая Ж. Н., Дядюша Г. Г. — Укр. хим. журн., 1964, т. 30, с. 1065—1069.
- Hertzfeld K. F., Sklar A. L. — Rev. Mod. Phys., 1942, vol. 14, p. 295—301.
- Brooker L. G. S., Sprague R. H., Creamer H. W. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1945, vol. 67, p. 1889—1893.
- Plaatt J. R. — J. Chem. Phys., 1956, vol. 25, p. 80—105.
- Киприанов А. И., Дядюша Г. Г. — Докл. АН УССР, 1959, с. 1119—1125.
- Дядюша Г. Г., Ищенко А. А., Дерезанко Н. А. и др. — Укр. хим. журн., 1980, т. 46, с. 1186—1193.
- Дядюша Г. Г. — Укр. хим. журн., 1965, т. 31, с. 1293—1300.
- Киприанов А. И. Введение в электронную теорию органических соединений. Киев: Наук. думка, 1975, с. 155.
- Киприанов А. И., Фридман С. Г., Пупко Л. С. — В кн.: Киприанов А. И. Цвет и строение цианиновых красителей: Избр. тр. Киев: Наук. думка, с. 1979, с. 501—521.
- Левковс И. И. — Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 5—23.
- Talí T. — J. Photogr. Sci., 1971, vol. 19, p. 161—166.
- Гороховский В. М., Калиновская Н. А., Казимов А. В. — Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 121—128.
- Dewar M. J. S. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, vol. 74, p. 3341—3345.
- Дядюша Г. Г. — Укр. хим. журн., 1964, т. 30, с. 1186—1194.
- Дядюша Г. Г. — Укр. хим. журн., 1964, т. 30, с. 929—934.
- Fraser M., Melera A., Reid D. H. — J. Chem. Soc. B, 1966, p. 483—489.
- Сломинский Ю. Л., Дядюша Г. Г., Ушенко И. К. и др. — Укр. хим. журн., 1974, т. 40, с. 1163—1168.
- Киприанов А. И. Цвет и строение цианиновых красителей: Избр. тр. Киев: Наук. думка, 1979, с. 303—327.
- Киприанов А. И., Дядюша Г. Г. — В кн.: Киприанов А. И. Цвет и строение цианиновых красителей: Избр. тр. Киев: Наук. думка, 1979, с. 439—445.
- Fabian J., Zimmer A. — J. prakt. Chem., 1979, Bd. 321, S. 449—465.
- Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. — Укр. хим. журн., 1975, т. 41, с. 1176—1181.
- Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. — Укр. хим. журн., 1978, т. 44, с. 948—953.
- Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. — Укр. хим. журн., 1978, т. 44, с. 1069—1075.
- Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. — Теорет. и эксперим. химия, 1979, т. 15, с. 152—161.
- Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит. М.: Мир, 634 с.
- Dähne S., Radeglia R. — Tetrahedron, 1971, vol. 27, p. 3673—3693.
- Brooker L. G. S., White F. L., Sprague R. H. et al. — Chem. Rev., 1947, vol. 41, p. 325—351.
- Gutman I., Trinajstić N. — Top. Curr. Chem., 1973, vol. 42, p. 49—93.
- Ajbara I. — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 6840—6844.
- Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. — Теорет. и эксперим. химия, 1980, т. 16, с. 615—619.

УДК 77.021.133:547.712:543.5

М. А. Альперович, Р. Д. Райхина, В. Г. Хесин

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ОСНОВНОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ

Полиметиновые красители (ПМК) уже на протяжении более 80 лет привлекают пристальное внимание исследователей, главным образом в связи с тем, что являются наиболее эффективными спектральными сенсibilizаторами фотографических материалов [1] и удобным объектом для разработки основных положений теории цветности органических соединений [2]. В последнее десятилетие интерес к ПМК возрос еще в большей степени, так как среди них были найдены эффективные соединения для фототропных затворов, обеспечивающих получение гигантских импульсов и импульсов пикосекундной длительности на рубиновых и неодимовых лазерах, и для активных сред лазеров на органических соединениях, генерирующих излучение в ближней ИК-области [3]. ПМК представляют также интерес для получения бессеребряных фотоматериала

лов, основанных на химических превращениях красителей при различных энергетических воздействиях [4, 5].

К полиметиновым красителям предъявляется большой комплекс различных, часто противоположных, требований, которым применяемые соединения удовлетворяют пока еще не полностью. Нельзя также считать во всех случаях оптимальными условия их использования.

В настоящее время установлены многочисленные зависимости между строением и свойствами ПМК, выяснен ряд важных физико-химических факторов, определяющих процесс спектральной сенсibilизации и эффективность использования ПМК в лазерной технике. Однако вопросам химических превращений полиметиновых красителей в условиях их практического использования уделяется должного внимания.

На основании опубликованных в литературе данных о различных электрофильных и нуклеофильных реакциях ПМК и результатах изучения их электронной структуры расчетными и различными физико-химическими методами [6] можно высказывать лишь предположения о возможных реакциях, ответственных, с одной стороны, за их деградацию в реальных условиях применения, а с другой — играющих важную роль в процессах спектральной сенсibilизации, десенсibilизации и вуалеобразования.

Ясные представления о термической устойчивости ПМК различного строения в условиях, исключающих возможность их взаимодействия с другими реагентами, до проведения настоящей работы практически отсутствовали. Имелось лишь упоминание о термическом дезалкилировании [7] и дезалкоксилировании [4] цианинов.

Неоднократно сообщалось, что многие ПМК, особенно содержащие длинные полиметиновые цепочки, являются нестойкими соединениями [8, 9] и достаточно быстро обесцвечиваются в спиртовых растворах в темноте при обычной температуре. Однако, каков химизм необратимого разрушения ПМК в этих условиях, в том числе при пониженных значениях pH среды, ранее не было установлено. Лишь в работе [10] была отмечена важная роль кислорода в процессах обесцвечивания растворов криптоцианина при повышенных температурах.

Лардж [11] указывал на то, что в случае некоторых высокоосновных ПМК реакция их электрохимического окисления может быть необратимой. Однако дальнейшие пути превращения первичных продуктов одноэлектронного окисления цианинов — дикатион-радикалов — оставались невыясненными. Вместе с тем этот вопрос представляет значительный интерес, так как и в первичном акте спектральной сенсibilизации, и при акцентировании дырок из $AgHal$, и в процессах вуалеобразования должны образовываться дикатион-радикалы ПМК [12], превращения которых необходимо учитывать при рассмотрении факторов, оказывающих влияние на суммарный эффект спектральной сенсibilизации.

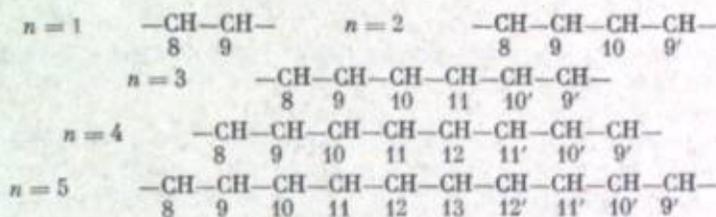
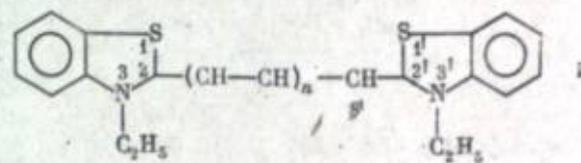
В связи с этим нами было предпринято систематическое исследование направлений термических превращений ПМК, реакций, приводящих к их деградации в спиртовых и водных средах, в том числе при пониженных значениях pH. При изучении термических превращений продуктов одноэлектронного окисления ПМК особое внимание уделено продуктам взаимодействия ПМК с ионами серебра.

В качестве объектов исследования выбраны карбоцианины с различными гетероциклическими остатками и поликарбоцианины с разной длиной внешней цепи. Для установления состава и строения продуктов химических превращений ПМК использованы тонкослойная, бумажная, газовая и газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопия, полярография и масс-спектрометрия.

Поскольку интерпретация приведенных в литературе данных по бумажной хроматографии цианинов [13] затруднена по методологическим причинам, сведения о тонкослойной хроматографии ПМК весьма разрознены [14], а масс-спектры ПМК при электронном ударе ранее не были описаны, нами было проведено систематическое исследование хроматографических свойств ПМК в условиях бумажной и тонкослойной хроматографии в зависимости от их

Таблица 1

Результаты квантовохимических расчетов электронной структуры триацианинов I



а. Величины зарядов на атомах (q_r)

r	1,1'	2,2'	3,3'	8,8'	9,9'	10,10'	11,11'	12,12'	13
1	0,185	0,153	0,267	-0,135	0,139	—	—	—	—
2	0,180	0,142	0,261	-0,131	0,134	-0,079	—	—	—
3	0,175	0,133	0,254	-0,131	0,126	-0,069	0,130	—	—
4	0,171	0,124	0,249	-0,133	0,118	-0,067	0,124	-0,057	—
5	0,167	0,117	0,245	-0,135	0,112	-0,065	0,119	-0,053	0,120

б. Величины порядков связей (p_{rs})

n	1-2 (1'-2')	2-3 (2'-3')	2-8 (2'-8')	8-9 (8'-9')	9-10 (9'-10')	10-11 (10'-11')	11-12 (11'-12')	12-13 (12'-13')
1	0,392	0,478	0,641	0,634	—	—	—	—
2	0,382	0,466	0,656	0,618	0,643	—	—	—
3	0,373	0,456	0,671	0,601	0,658	0,627	—	—
4	0,345	0,447	0,684	0,584	0,673	0,610	0,643	—
5	0,357	0,438	0,696	0,571	0,688	0,595	0,659	0,626

в. Дипольные моменты связей (μ_D)

n	1-2 (1'-2')	2-3 (2'-3')	2-8 (2'-8')	8-9 (8'-9')	9-10 (9'-10')	10-11 (10'-11')	11-12 (11'-12')	12-13 (12'-13')
1	0,055	0,155	0,403	0,384	—	—	—	—
2	0,065	0,160	0,380	0,370	0,298	—	—	—
3	0,071	0,166	0,367	0,362	0,273	0,279	—	—
4	0,080	0,171	0,357	0,354	0,258	0,269	0,253	—
5	0,084	0,174	0,350	0,348	0,246	0,259	0,241	0,242

г. Индексы реакционной способности

n	F				f_E				
	1,1'	2,2'	3,3'	8,8'	1,1'	2,2'	3,3'	8,8'	9,9'
1	0,354	0,221	0,580	0,457	0,095	0,042	0,118	0,391	0,000
2	0,364	0,228	0,595	0,458	0,084	0,067	0,101	0,329	0,012
3	0,375	0,233	0,608	0,460	0,071	0,078	0,085	0,264	0,031
4	0,385	0,237	0,619	0,463	0,061	0,080	0,072	0,213	0,045
5	0,394	0,241	0,629	0,465	0,052	0,078	0,062	0,176	0,054

строении [15] и закономерностей их фрагментации в условиях масс-спектрометрии [16, 17]. Полученные результаты являются основой для дальнейшей проработки ПМН сложного строения и продуктов их химического превращения. Для оценки прочности связей в ПМН различного строения и их реакционной способности проведен квантовохимический расчет их электронной структуры по методу самосогласованного поля в приближении Паули—Паркера—Полья [18, 19].

Как показывает анализ данных табл. 1, в тандемном (H: n = 2) ионовой полиметиновой цепи должны обладать связи между атомами внешнего и внутреннего звеньев C₂-C₃ и C₃-C₄ внешней полиметиновой цепи, что указывает на возможность протекания не только известной реакции деструктуризации этого иона, но и химической гомологизационной реакции C₂-C₃ и C₃-C₄ связей.

При удлинении полиметиновой цепи снижается величина полиметиновых звеньев атома азота в вершине циклического, а также на боковых атомах углерода полиметиновой цепи. С ростом цепи снижается также плотность связей и возрастает их полярность в циклическом цикле, при этом увеличивается дипольный момент связей (μ₂) и возрастает величина связей μ₃, что способствует дроблению. В соответствии с увеличением реакционной способности F [20] действительно радикальных реакций в наиболее слабой поддержке циклические атомы азота и атомы углерода в цикле имеют F, причем с ростом n эти способности увеличиваются для всех звеньев в табл. 1 атомов. Величина дипольной электронной плотности μ₂ [21], наиболее высокая у 8,8'-атомов углерода и атомов азота, при удлинении полиметиновой цепи снижается для этих атомов.

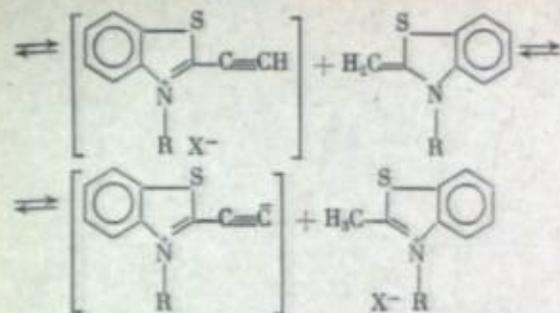
На основании результатов квантовохимических расчетов можно предположить, что в ряду 3,3'-дизамещенных I с увеличением числа заместителей (n) должна снижаться вероятность термического замещения азотом атома азота от циклического атома азота и гетероалгебраической диссоциации C-C связей полиметиновой цепи. В то же время должны увеличиваться дипольные связи в циклическом цикле и вероятность протекания гомологизационных процессов. Повышение полярности атомов с ростом n должно приводить к увеличению реакционной способности ПМН в растворах в гетероалгебраической реакции.

РЕАКЦИИ ТЕРМОЛИЗА ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

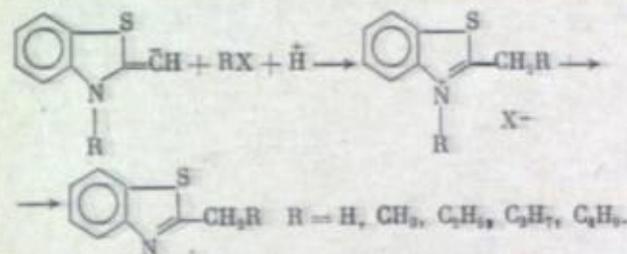
Продолжительное нагревание циклических красителей, а тем более дигетероциклических I с n = 4-6, в кристаллическом состоянии при 100-300°C в инертной атмосфере практически не вызывает их изменений, а в растворе (175-300°C), а также при кипячении их растворов в нитробензоле и дюрленоле исследованные циклические претерпевают различные превращения [21-23].

Так, при нагревании 3,3'-дизалкилкарбинолдиимидов I (n = 4) в 270-300°C и при кипячении его растворов в нитробензоле параллельно с азотосодержащими красителями образуются 2-метил-5-алкилбензотиазолы. Как следствие реакции в реакционной смеси обнаружены соединения, содержащие азотосодержащие бензотиазолы и его 2-алкилзамещенные, а также 2-метил-5-алкилбензотиазолы и продукты его превращения.

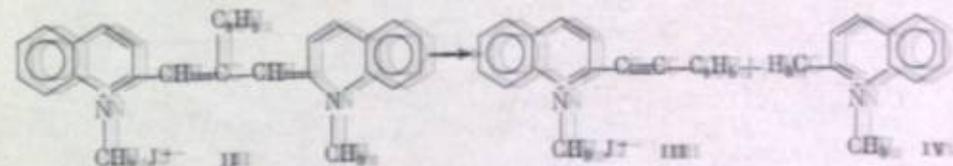
Анализ состава и строения продуктов термолиза, а также выделение последовательности стадий реакции позволило предположить, что при 3,3'-дизалкилкарбинолдиимиде параллельно с алкилзамещенными бензотиазолами образуется дигетероциклический продукт, который в дальнейшем кристаллически обратимо диссоциирует по C₂-C₃ связи полиметиновой цепи



Образование 2-алкилбензотиазолов объясняется следующими реакциями:



Для обоснования предложенной схемы необходимо идентифицировать 2-ацетилбензотиазол и его четвертичную соль. Однако эти соединения малоустойчивы и их не удается выделить в индивидуальном виде [24]. В то же время соли 2-фенилацетилбензотиазола достаточно стабильны и легко образуют карбоцианины при взаимодействии с четвертичными солями 2(4)-метилзамещенных гетероциклов [25]. Можно было ожидать, что термолит красителя II приведет к исходным соединениям III и IV:



Действительно, среди продуктов превращения красителя II в нитробензоле (200°C, 10 мин) обнаружены четвертичные соли III и IV. Из пиразола III (300°C, 1 мин) выделен 2-фенилацетилбензотиазол. Таким образом, для красителя II предложенная схема термической диссоциации C-C связей полиметиновой цепи полностью подтверждается составом продуктов превращения.

Термолиз тиазининов II с n = 2+5 приводит к образованию красителей с более короткой полиметиновой цепью, причем выход последних снижается с ростом n. При этом является относительно больше продуктов, свидетельствующих о гомологизационных процессах связей C₂-C₃ и C₃-C₄ в циклическом цикле. Из продуктов дегидроалкилирования красителей обнаружены ангидросоединения только с n = 11 и 22. При этом показано, что при термолизе тиазининов II с n = 2+5 процесс, приводящий к образованию красителей с более короткой цепью, преобладает над алкилпролами, очевидно, аналогично тиакарбинолу II с n = 11 обнаружены диссоциацией по C₂-C₃ связи в последующем сокращении циклических группировок четвертичных солей 2-метилзамещенных бензотиазолов. Для тиазининов II с n = 2+6 отмечено также образование 2-фенилбензотиазола в результате реакции циклизации внутри полиметиновой цепи.

Направлении термической фрагментации тиазолкарбинолов II с n = 2+5 могут быть представлены схемой 11.

Полученные результаты в основном согласуются с данными квантовохимического расчета. Однако окислительная способность гетероалгебраической диссоциации C₂-C₃ связей в тиазининох не экспериментально не подтверждается.

Обнаруженные термической диссоциации C₂-C₃ связи внешней полиметиновой цепи имеет общий характер для карбоцианинов, содержащих различные гетероциклические остатки. Так, при термолите дигетероциклических образу-

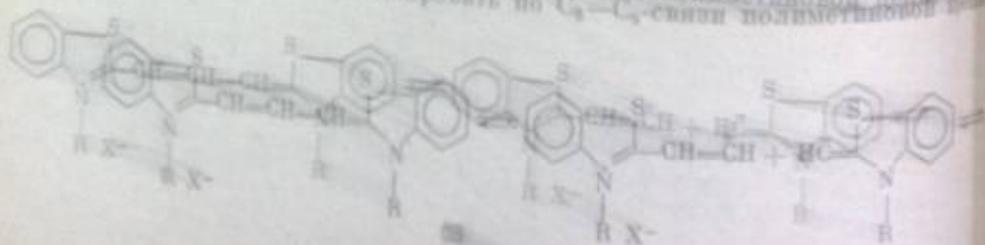
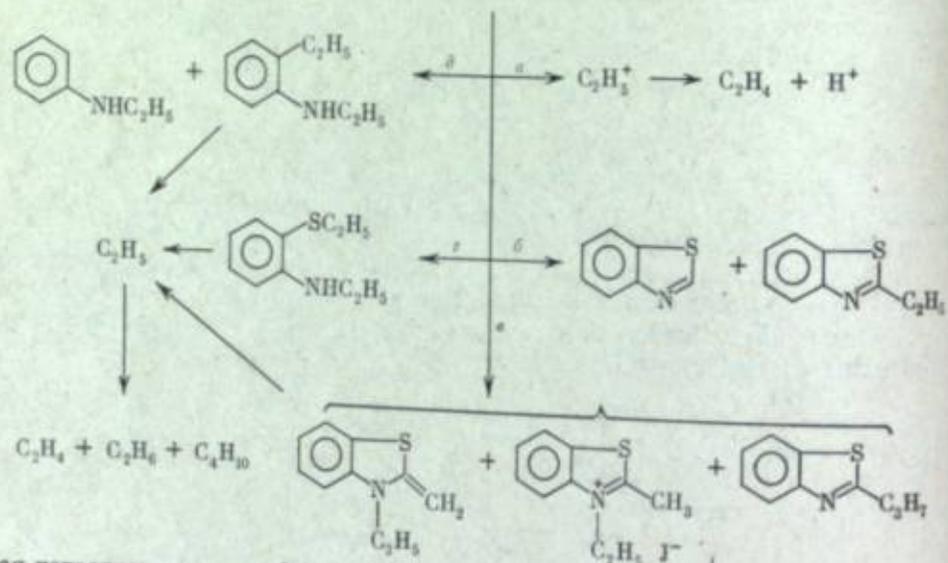
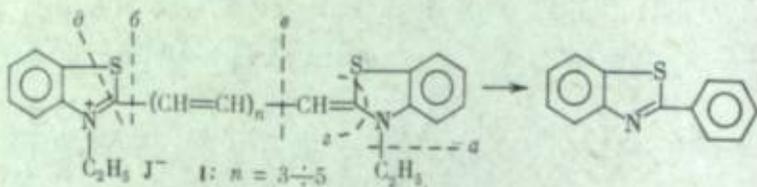
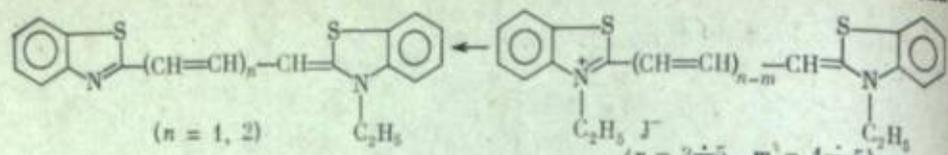


Схема 1



ются четвертичные соли 2,3,3-триметилиндолина и продукты их термически превращений [26]:

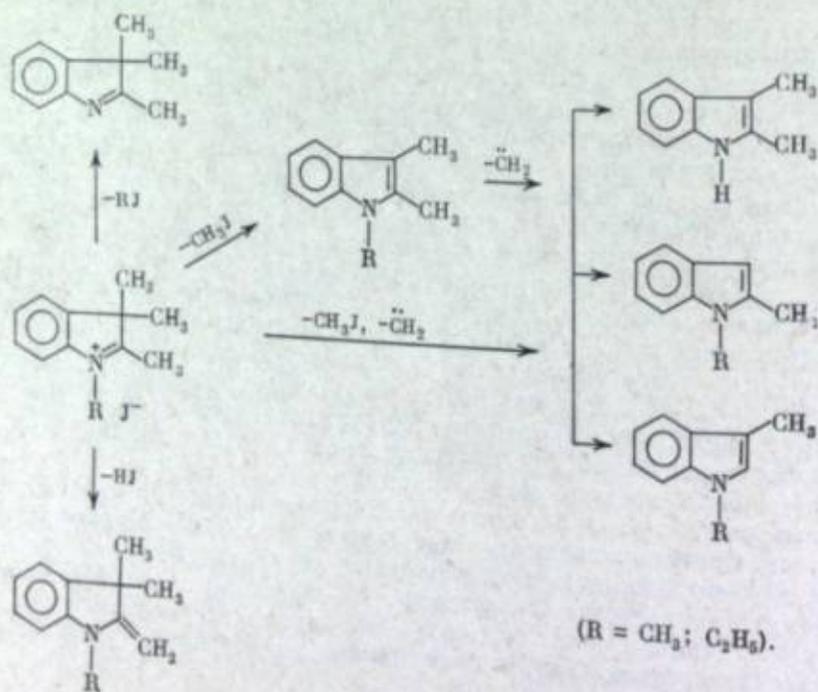


Таблица 2
Строение продуктов термолитиз красителя V

Соединение	Формула	Выход (в %) в условиях		λ_{CaH_2OH} макс. нм
		A	B	
VI		30	25	418
VII		20	10	536
VIII		20	20	458
I, n=1		20	15	559
IX		2-3	5-7	634
X		2-3	10-12	644

разлагается с образованием 2-метокси-3-этилбензтиазолийиодида и смеси тиацианинов I с более короткой цепью. Лишь при адсорбции на AgHal из него частично регенерируется исходный краситель (I: $n = 5$).

Близкими свойствами обладает соединение XIV, однако при его разложении образуется не 3-этилбензтиазолион-2, как в предыдущем случае, а 2-формилметил-3-этилбензтиазолин. Вероятно, XIV представляет собой продукт присоединения молекулы метилового спирта к красителю по связи C_3-C_4 или C_9-C_{10} . Аналогичные продукты присоединения образуются из тиацианинов I ($n = 4$ и 6), при этом с удлинением полиметиновой цепи скорость реакции возрастает.

Таким образом, процесс обесцвечивания тиацианинов I с $n = 4-6$ при хранении в темноте в нейтральных спиртовых растворах при обычной температуре объясняется тем, что они вступают в реакцию нуклеофильного присоединения молекул спирта по двойным связям внешней полиметиновой цепи.

Тиацианины I с $n < 4$ достаточно устойчивы при комнатной температуре в нейтральных спиртовых и водно-спиртовых растворах, однако в присутствии кислот они также вступают в реакцию с растворителями [23].

Так, при выстаивании $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л обескислороженного раствора двучетвертичной соли тиацианина XV ($\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}} = 310$ нм) в среде 20%-ной серной кислоты образуется новое соединение XVI ($\lambda_{\text{max}} = 287$ нм), отличающееся по спектральным свойствам от исходной двучетвертичной соли. Процесс протекает селективно, так как семейство кривых поглощения, полученное в процессе

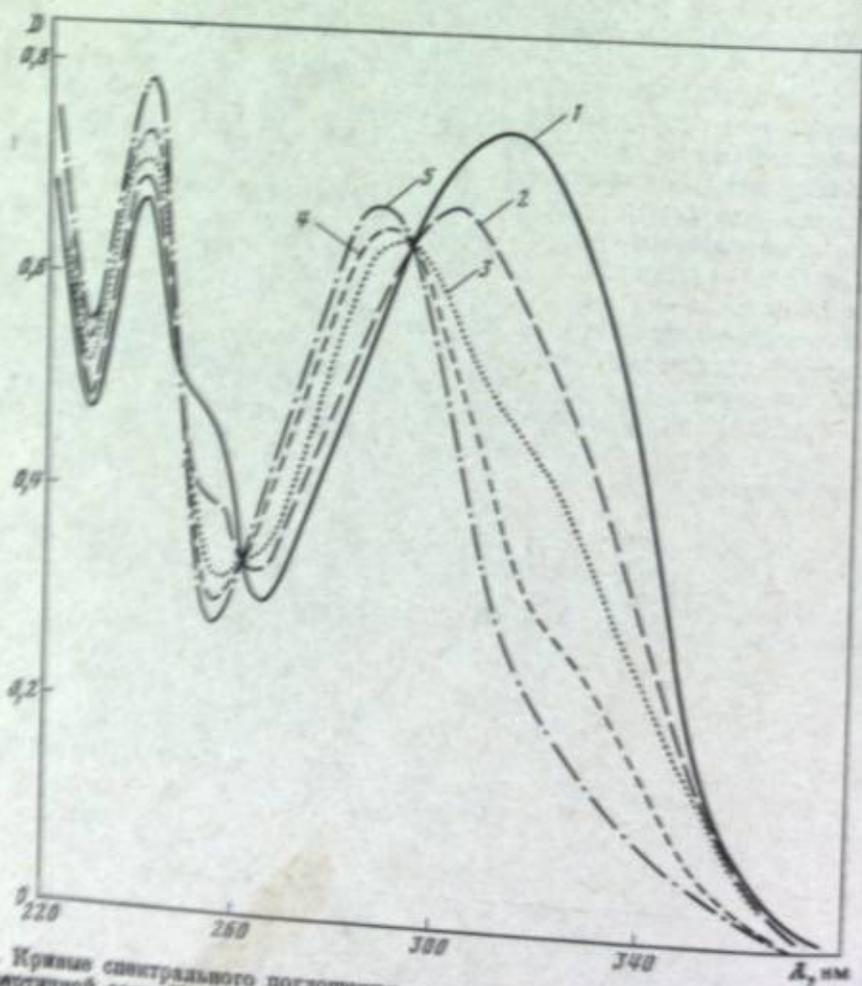
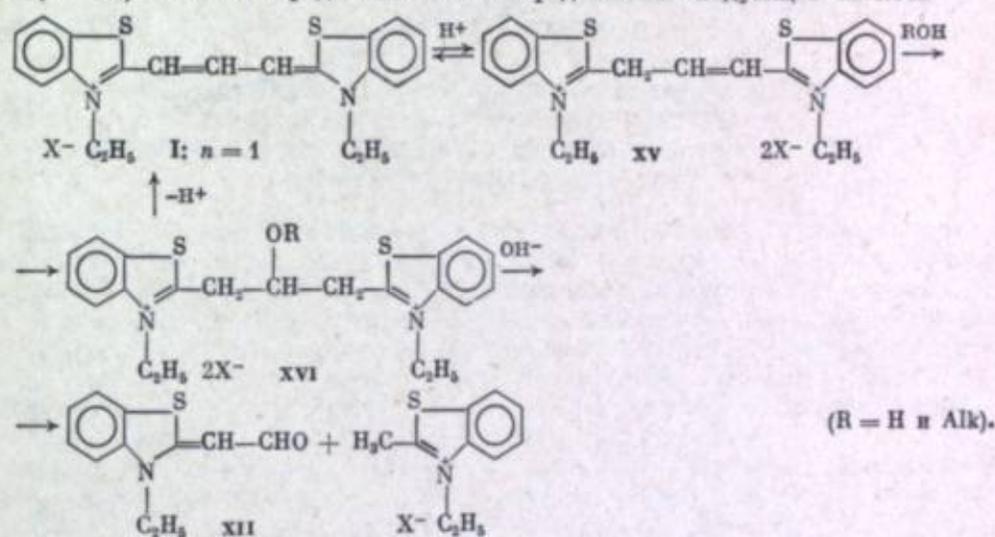


Рис. 1. Кривые спектрального поглощения, полученные в процессе выстаивания раствора двучетвертичной соли XV в 20%-ной H_2SO_4 .
Время выстаивания, час: 1 — 0 (исходный раствор); 2 — 45; 3 — 90; 4 — 180; 5 — 648, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

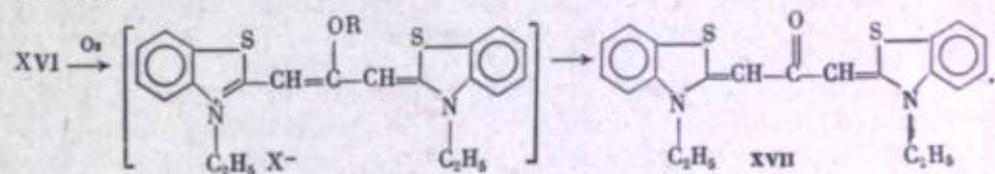
выстаивания, имеет изобестические точки (рис. 1). Аналогичные превращения наблюдаются при выстаивании $1 \cdot 10^{-2}-1 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворов соединения XV в среде водной соляной и 80%-ной трифторуксусной кислот. Однако в 95—100%-ной трифторуксусной кислоте двучетвертичная соль красителя XV стабильна даже в насыщенном воздухом растворе [32] и краситель I ($n = 1$) может быть полностью регенерирован через 10 сут хранения. Соединение XVI образуется и при выстаивании водно-спиртовых (50—60%) и спиртовых растворов красителя I ($n = 1$), содержащих кислоту в концентрациях, при которых образование двучетвертичной соли XV спектрально не наблюдается. Через 10—12 сут выстаивания $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора красителя I ($n = 1$) в 60%-ном водном этиловом спирте в системе устанавливается равновесие (рис. 2).

Выделить в индивидуальном состоянии и охарактеризовать соединение XVI не удалось, так как оно устойчиво только в кислой среде. При разбавлении реакционных смесей регенерируется до 97% исходного красителя I ($n = 1$), а при нейтрализации 1 N NaOH — 60—65% красителя и, кроме того, около 25% 2-формилметил-3-этилбензтиазолина (XII) и четвертичная соль 2-метилбензтиазола.

В соответствии с приведенными данными процесс обесцвечивания красителя I ($n = 1$) в кислой среде может быть представлен следующей схемой:



Состав и строение основных продуктов реакции практически не зависят от присутствия кислорода. Однако при проведении реакции в насыщенном воздухом растворе после нейтрализации наблюдается образование в небольших количествах тиакетоцианина XVII, что свидетельствует о протекании окислительных [33] и гидролитических [34] процессов и подтверждает строение соединения XVI:



Аналогичные реакции имеют место и для других тиацианиновых красителей. При увеличении основности гетероостатков и длины полиметиновой цепи скорость необратимого обесцвечивания возрастает за счет гидролитических процессов и окисления кислородом в кислой среде аддуктов красителей с молекулами спиртов или воды, находящихся в равновесии с исходными тиацианинами. Об этом свидетельствует образование из 1,1'-диэтилхино-4,4'-карбоцианин-*п*-толуолсульфоната (XVIII) трехъядерного неоцианина и 1,1'-диэтил-4-метил-2,4'-цианина (XIX и XX), из тиатрикарбоцианина I ($n = 3$) — красителей с более короткой полиметиновой цепью, ангидросоединения тиакарбоцианина, 3-этилбензтиазолинона-2, 2-формилметил- и 2-формилаллил-3-этилбензтиазо-

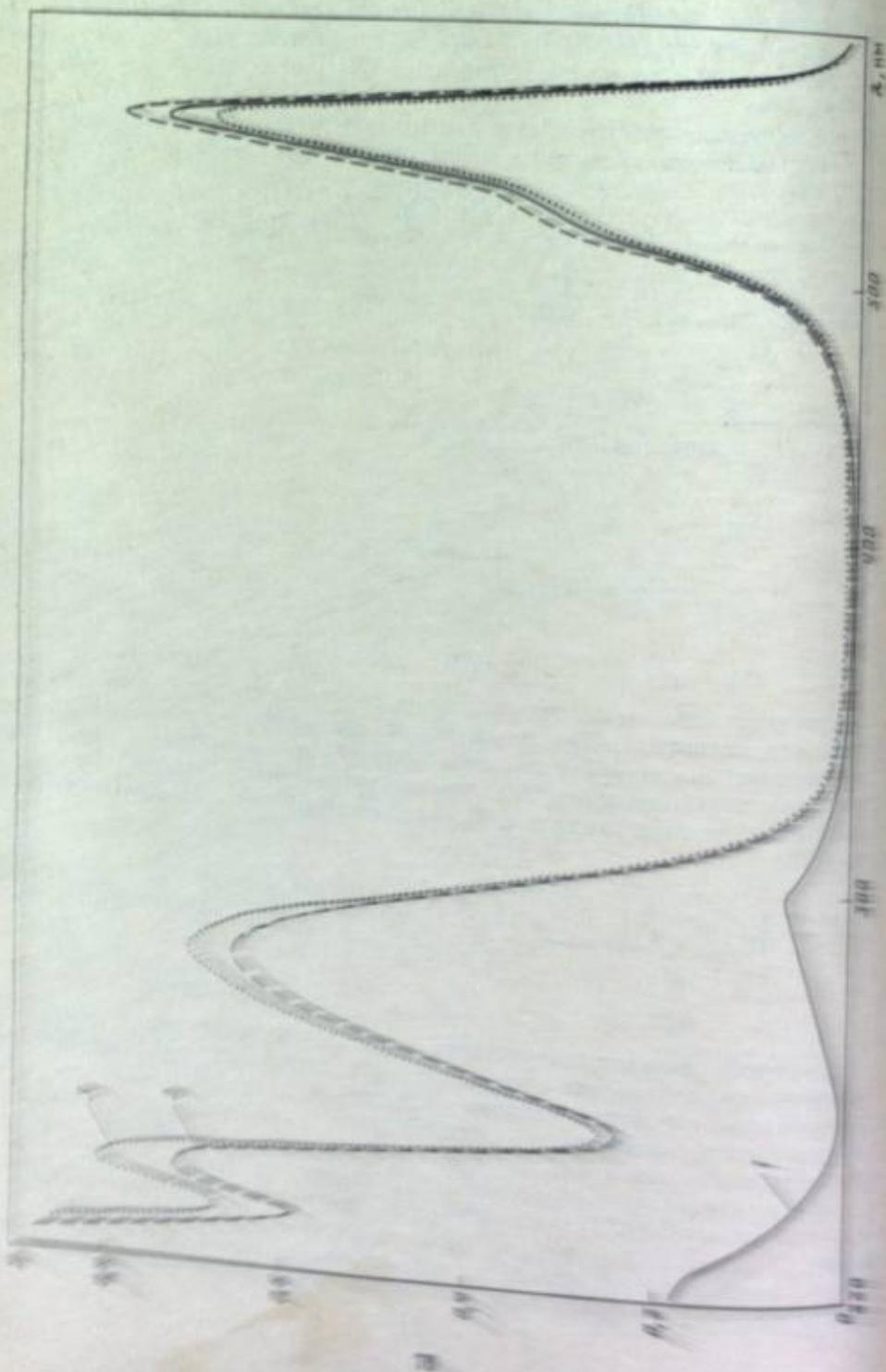
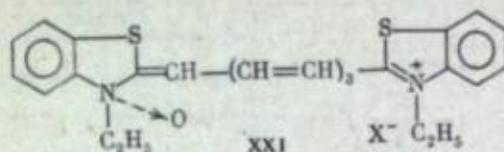
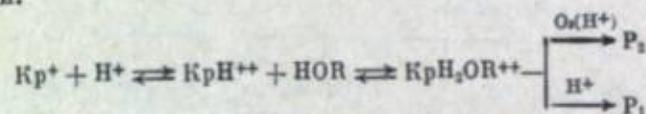


Рис. 2. Кривые спектрального поглощения, полученные в процессе выстигивания раствора красителя I ($n = 4$) в 60%-ном этиловом спирте в присутствии $0,5 \text{ N HCl}$.
 Время выстигивания, час:
 1 — 0 (исходный раствор);
 2 — 240;
 3 — 288. $c_{\text{кр}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
 Разбавление:
 1 — 1 : 4;
 2, 3 — 1 : 3

динов, а в присутствии кислорода, кроме того, красителя XXI с $\lambda_{\text{max}}^{\text{С}_2\text{H}_5\text{OH}} = 744 \text{ нм}$, образующегося при одноэлектронном окислении красителя I ($n = 3$).



Согласно приведенным данным, последовательность реакций, приводящих к деградации цианиновых красителей в кислых спиртовых и водных растворах в естественных условиях хранения, может быть представлена следующей схемой:



где P_1 и P_2 — продукты гидролитического и окислительного превращений аддуктов красителей с молекулами растворителей.

РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ИОНАМИ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ И РЕАКЦИИ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Известно, что высокоосновные полиметиновые красители способны взаимодействовать в растворе с ионами серебра, что коррелирует с их вуализующим действием в галогенсеребряных фотографических эмульсиях [35]. Считалось [36], что первой стадией реакции является образование π -комплексов ПМК с ионами серебра, из которых действием фиксаторов Ag^+ регенерируются исходные красители, а при самопроизвольном распаде комплексов выделяется металлическое серебро. Однако вопрос о строении как предполагаемых комплексов, так и продуктов их превращений оставался открытым.

Нами исследовано взаимодействие с ионами серебра и одноэлектронное электрохимическое окисление 3,3'-диэтилтиаполикарбоцианин-*n*-толуолсульфонатов (I: $n = 3 \div 5$) и 1,1'-диэтилхино-4,4'-карбоцианин-*n*-толуолсульфоната (XVIII) [23] и одноэлектронное электрохимическое окисление тиацианинов (I: $n = 1 \div 2$), не вступающих в растворах в окислительно-восстановительную реакцию с солями серебра.

В табл. 3 приведены результаты определения методом потенциометрического титрования *n*-толуолсульфоната серебра, вступающего в реакцию с красителями I ($n = 3 \div 5$) и XVIII, металлического серебра, выделяющегося через различные промежутки времени, и образующейся при реакции кислоты.

На основании данных потенциометрического титрования можно сделать вывод, что уже в первые моменты реакции происходит окислительно-восстановительный процесс с выделением металлического серебра. Соотношение нормального редокс-потенциала¹ ($E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0$) системы Ag/Ag^+ и $E_{\text{V}_i}^{\text{Ox}}$ красителей свидетельствует о возможности быстрого протекания реакции окисления красителей ионами серебра. Вследствие этого образующимся соединениям не может быть приписано строение комплексов. Действительно, если добавлять в реакционные смеси краситель— AgTs (в соотношении 1 : 2) фиксаторы ионов серебра (KJ , KCN) регенерация исходных красителей не наблюдается в отличие от данных работы [36].

Как и следовало ожидать, с ростом длины полиметиновой цепи тиацианинов в соответствии со снижением $E_{\text{V}_i}^{\text{Ox}}$ склонность красителей к взаимодействию с ионами серебра возрастает, что выражается в увеличении количества метал-

¹ В метиловом спирте $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = 0,764 \text{ В}$ [38].

Таблица 3

Результаты потенциометрического контроля реакции взаимодействия красителей I ($n=3+5$) и XVIII с *n*-толуолсульфонатом серебра в метиловом спирте

Соединение	$E_{OX}^{0,1}$, В	Кр: AgTs (по титровой титровке)	pAg в точке эквивалентности	Кр: HX	Кр: Ag	
					через 10 мин	через 60 мин
I: $n=3$	0,48 [37]	1:2	4,0	1:2	1:0,8	1:1,1
I: $n=4$	0,37 [37]	1:2	7,7	1:2	1:1,2	1:1,2
I: $n=5$	0,28 [37]	1:3	8,6	1:3	1:1,6	1:2,0
XVIII	0,19 [11]	1:2	см. **	см. **	1:0,7	1:1,0

* Прямая титровка окисляем.

** Титр кислоты рассчитан из реакции с красителем.

дического серебра, выделяющегося за один и тот же промежуток времени, а также в увеличении pAg системы в точке, соответствующей половине объема титранта (AgTs).

Приведенные в табл. 3 данные подтверждают, что при реакции с солью серебра эквивалентное прореагировавшему Ag^+ количество свободной кислоты [39]. Содержащееся в продуктах реакции ионно-связанное серебро восстанавливается в течение 10–25 час. В реакционных растворах после восстановления этого количества серебра обнаружены красители с меньшей, чем у исходных, длиной волновой линии, четвертичные соли [24] металлизированных гетероциклов и другие соединения, образующиеся и при выстывании соответствующих ионных растворов исследуемых красителей.

Применением 3,3'-диазотрикарбониланилина-*n*-толуолсульфоната ($n=3$ и 5) в исследуемых растворах спиртом, ацетонитрила и хлороформа ($c=1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) эквимольным количеством AgTs наблюдается образование красителя XXI, максимум поглощения которого в этиловом спирте (744 см⁻¹) смещен на 16 см⁻¹ относительно максимума поглощения исходного красителя. Показание этого красителя отмечалось среди продуктов взаимодействия трикарбониланилина и кислот спиртовых растворов в присутствии азотсодержащего воздуха (см. выше).

Краситель XXI способен обратимо взаимодействовать с ионами серебра. Обнаруживается при этом продукт XXII, имеющий широкую полосу поглощения с максимумом при 541–549 нм (рис. 3).

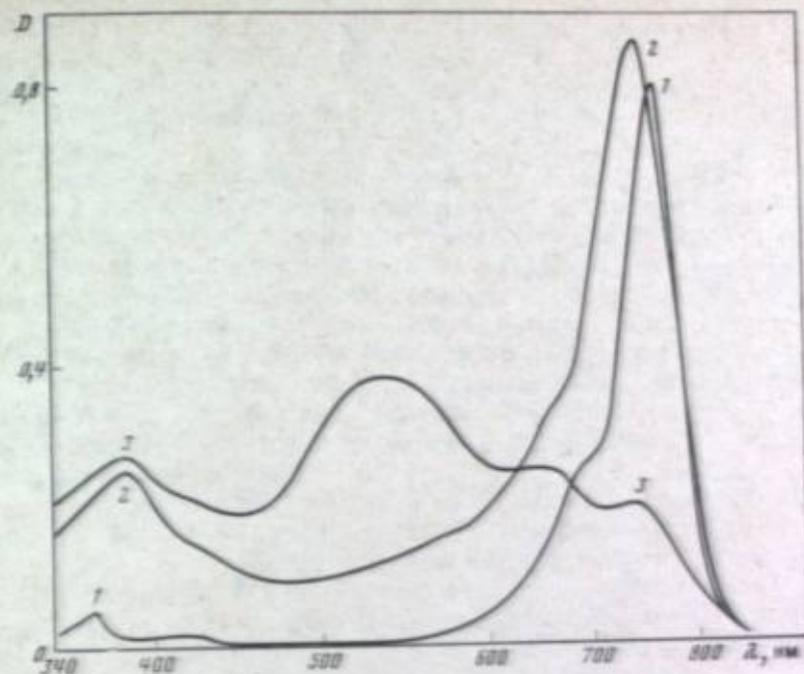


Рис. 3. Кривые спектрального поглощения в этиловом спирте

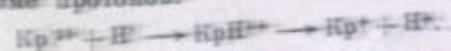
1 — краситель I ($n=3$), ($c=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l=0,3$ см); 2 — реакционный раствор краситель—AgTs (1:1), ($l=1$ см); 3 — то же (1:2), ($l=1$ см)

ческого серебра. При этом в реакционной смеси остается до 10% исходного красителя I ($n=3$) и образуется соединение $KrHOCH_2$ (XXIII; $\lambda_{max}=385$ нм). В процессе реакции в растворе накапливается свободная кислота.

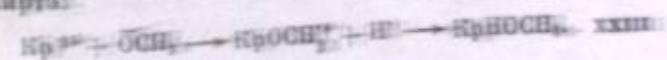
При электролизе обескислороженного раствора красителя I ($n=3$) в метиловом спирте при потенциале, соответствующем его одноэлектронному окислению, концентрация исходного красителя постепенно снижается и в системе накапливаются кислота и соединение XXIII. Длительный электролиз обескислороженного ацетонитрильного раствора практически не приводит к изменению количества красителя I ($n=3$) и образованию соединения XXIII в электрохимической ячейке, однако при этом наблюдается появление кислоты.

Приведенные данные можно объяснить тем, что образующийся при одноэлектронном окислении (как ионами серебра, так и электрохимически) диатрион-радикал (Kr^{2+}) вступает в различные реакции.

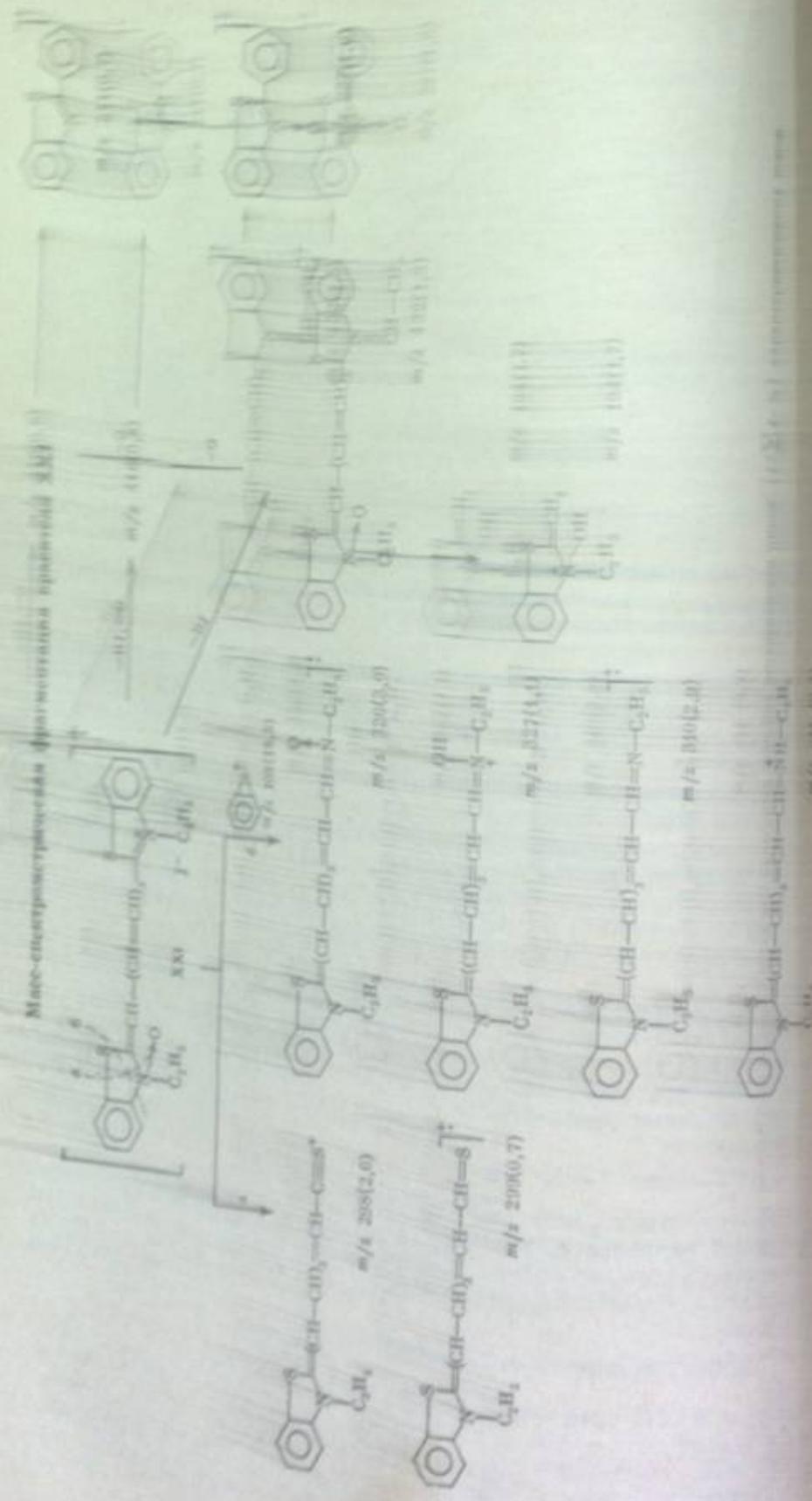
В отсутствие кислорода он, очевидно, акцентирует H^+ от растворителя, регенерируя исходный краситель I ($n=3$) и обуславливая накопление в системе протонов:



При взаимодействии с метиловым спиртом Kr^{2+} благодаря своей высокой электрофильной активности, вероятно, присоединит ионы CH_3O^- и затем, отрывая атом водорода от растворителя, образует соединение XXIII, представляющее собой аддукт молекулы красителя I ($n=3$) с молекулой метилового спирта:



Соединение XXIII крайне неустойчиво и при деградации дает те же соединения (глицидины (I: $n=0$ –2)), 3-метилбензилазолион-2: (XI), 2-формилметил-3-этилбензилазолион (XII) и пр., которые были идентифицированы при обескислоривании спиртового раствора красителя I ($n=3$) в присутствии кислоты. Этот факт подтверждает высказанное предположение о строении соединения XXIII.



Соединение XXI получается при взаимодействии красителя I ($n=3$) с AgX только в присутствии кислорода, что наводит на мысль о его образовании в результате реакции Kr^{3+} с кислородом. Действительно, при электрохимическом окислении соединения I ($n=3$) в присутствии кислорода образуется краситель XXI.

Представляло интерес выяснить его строение. Краситель XXI был исследован в виде водной и изучен различными физико-химическими методами. Он отличается высокой лабильностью. Так, при концентрировании его растворов при 30—40°C в токе инертного газа образуются глицидинны ($[C_7H_7O_2]^+$) и гидросоединения тетракарбонильных карбонильных соединений XIX, XX, XXI, метатетрамин, соли 2-бензилбензотиола. Среди продуктов при разложении XXI в указанных условиях обнаружены также исходный тетракарбонильный ($[C_7H_7O_2]^+$) и гидросоединения тетракарбонильных соединений ($[C_7H_7O_2]^+$) и гидросоединения тетракарбонильных соединений ($[C_7H_7O_2]^+$). Это показывает близость строения к классическим соединениям, в которых центральный атом находится в центре.

Масс-спектр красителя XXI (m/e 326) обладает свойствами высокой селективности ($\delta(S_{326})=6$). При разложении красителя XXI в смеси с 4-хлорбензоатом натрия (35% от общего количества) в виде тетракарбонильных соединений (M—NEX) и тетракарбонильных (116, 117). В отличие от красителя I ($n=3$) в масс-спектре красителя XXI наблюдается интенсивный пик новой (m/e 237, 236, 131, 130, 99, 98), обусловленный переносом радикалом одного из тетракарбонильных соединений в направлении с окислением одного из гетероатомов в состав изолированных новых. Анализ масс-спектра красителя XXI позволяет с определенной вероятностью идентифицировать его как спектр N-оксида тетракарбонильных ($[C_7H_7O_2]^+$) в котором заместителем является частично смещенная электронная плоскость с атомом азота заместителем кислорода.

Вместе с тем, судя по электронному спектру поглощения, истинное строение красителя XXI отличается от строения классических N-оксидов и требует дальнейшего изучения.

Краситель XXI образуется, очевидно, при взаимодействии дикатион-радикала I ($n=3$) с кислородом по схеме 2.

Схема 2

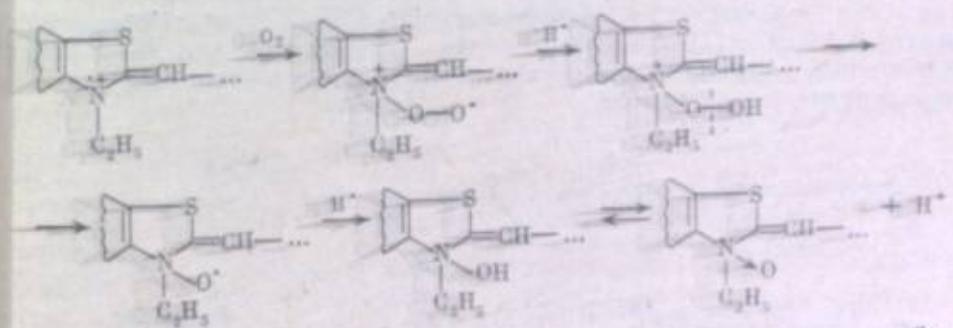
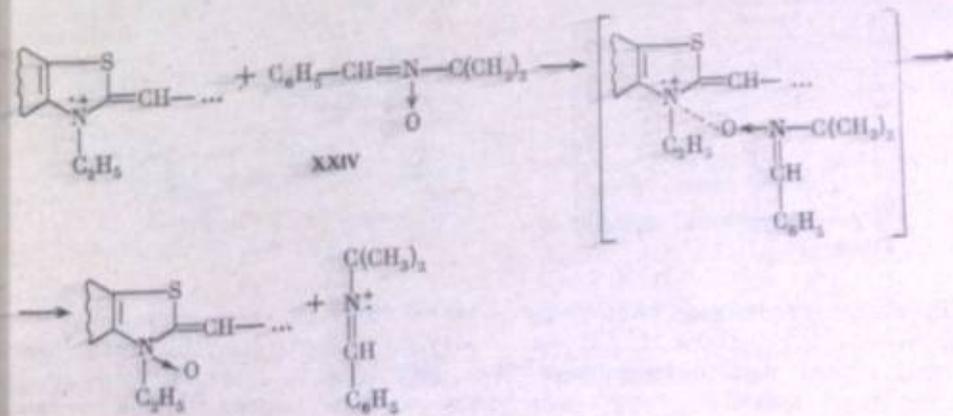
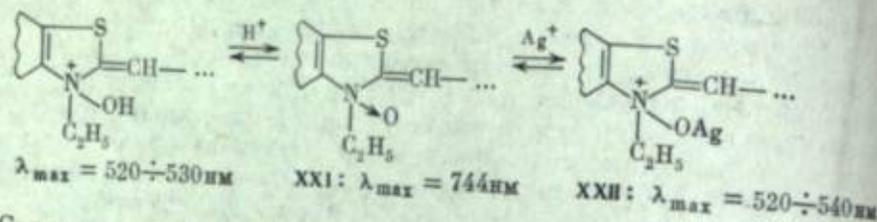


Схема 3



Соединение XXI образуется также при электрохимическом окислении красителя I ($n = 3$) в бескислородной атмосфере в присутствии *трет*-бутилдиаминитрона (XXIV), вероятно, согласно схеме 3.

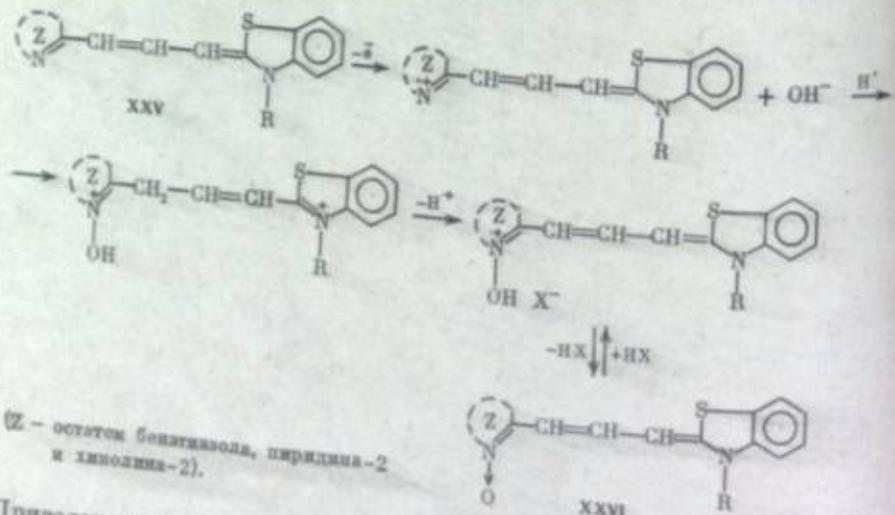
При обратимом присоединении красителем XXI ионов серебра или протонов происходит разделение зарядов между атомами N и O, «сполимеризованное состояние» [6] при этом нарушается и кривая поглощения оказывается значительно смещенной в сторону коротких длин волн:



Соединения, аналогичные по спектральным характеристикам красителю XXI, образуются при одноэлектронном окислении насыщенных воздухом спиртовых растворов 3,3'-диэтилтиакарбо- и -дикарбоцианин-*n*-толуолсульфонатов (I: $n = 1$ и 2), не окисляющихся ионами серебра, и в небольших количествах при окислении 3,3'-диэтилтетракарбоцианин-*n*-толуолсульфоната (I: $n = 4$) ионами серебра. Максимумы поглощения этих красителей в этиловом спирте (545, 640 и 856 нм соответственно) смещены на 12–15 нм в коротковолновую область по сравнению с исходными тиацианинами I ($n = 1, 2, 4$).

При электрохимическом окислении тиацианинов I ($n = 1, 2, 4, 5$) и XVII и при окислении красителей I ($n = 4$ и 5) и XVIII ионами серебра независимо от присутствия кислорода в среде метилового или этилового спирта (аналогично соединению I с $n = 3$) наблюдается образование соединений, поглощающих в области второго электронного перехода исходных красителей. Для красителей I ($n = 4$ и 5) и XVIII эти соединения являются основными продуктами реакции. На основании почти полной идентичности состава продуктов деструкции и продуктов сольволиза соответствующих красителей в кислых спиртовых растворах можно полагать, что они являются аддуктами красителей с молекулой спирта.

Ангидрооснования карбоцианинов XXV при взаимодействии с ионами серебра и одноэлектронном электрохимическом окислении также образуют N-оксиды XXVI [39]. Однако в этом случае образование связи N—O происходит не за счет взаимодействия с кислородом, а в результате акцентирования катион-радикалом OH^- -ионов.



Приведенные данные свидетельствуют о том, что в реальных условиях ПМК могут подвергаться деградации в результате реакций термоллиза, взаимодействия с гидроксилсодержащими растворителями и одноэлектронного окисления. Однако факторы, обуславливающие обесцвечивание ПМК в растворах

очевидно не исчерпываются указанными реакциями. В случае апротонных сред нельзя исключать возможности взаимодействия ПМК с продуктами радикального окисления растворителей кислородом воздуха — пероксидными радикалами, гидропероксидами и пероксидами [40]. В среде галогенуглеводородов может иметь место обесцвечивание ПМК фотохимически генерируемыми радикалами растворителей [5]. Вопрос о реакционной способности ПМК в отношении различных радикальных агентов малоизучен и требует специального исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джеймс Т. Теория фотографического процесса/Пер. с англ. под ред. А. Л. Каргужанского. Л.: Химия, 1980. 672 с.
2. Киприанов А. И. Введение в электронную теорию органических соединений. Киев: Наук. думка, 1975. 190 с.
3. Малашев В. И. — Наст. сб., с. 177–192.
4. Eastman Kodak. Откр. заявки ФРГ № 1950746, 1970; № 1950757, 1970; № 1950779, 1970; № 1950785, 1970.
5. Pat. 1152608 (BRD).
6. Dähne S. — Ztschr. Chem., 1970, Bd. 10, S. 168–183.
7. Brooker L. G. S., Sprague R. H., Smyth C., Lewis G. — J. Amer. Chem. Soc., 1940, vol. 62, p. 1116–1125.
8. Кован И. М. Химия красителей. М.: Госхимиздат, 1956. 696 с.
9. Hamer F. M. The cyanine dyes and related compounds. N. Y.; L.: Intersci. publ., 1964. 790 p.
10. Теплякова Н. В., Калия О. Л., Лебедев О. Л. — Журн. физ. химии, 1975, т. 49, с. 1154–1159.
11. Large R. — In: Photographic sensitivity (Cambridge, 1972): Proc. N. Y.: Acad. press, 1973, p. 241–263.
12. Dähne S. — Photogr. Sci. and Eng., 1979, vol. 23, p. 219–239.
13. Jeffreys R. — In: Ergebn. intern. Konf. wiss. Photogr. (Köln, 1956). Darmstadt: Verl. O. Helwich, 1958, Section A-1, S. 123–128.
14. Kies H., Teague C. — J. Chromatogr., 1977, vol. 135, p. 221–225.
15. Райзина Р. Д., Колодкин Ф. Л., Альперович М. А., Головин В. И. — Сб. науч. тр. Всесоюз. н.-и. и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1979, вып. 28, с. 107–118.
16. Жигулев К. К., Колодкин Ф. Л., Райзина Р. Д. и др. — Докл. АН СССР, 1974, т. 215, с. 347–350.
17. Жигулев К. К., Колодкин Ф. Л., Райзина Р. Д. и др. — Химия гетероцикл. соединений, 1975, № 1, с. 62–65.
18. Абраменко П. И., Альперович М. А. — В кн.: Новое в химии азотсодержащих гетероциклов (Рига, 1979): Тез. докл. Рига: Зинатне, 1979, т. 2, с. 168–169.
19. Абраменко П. И., Кособуцкий В. А. — Химия гетероцикл. соединений, 1978, № 5, с. 626–633.
20. Fukui K., Yonezawa T., Shingu H. — J. Chem. Phys., 1952, vol. 20, p. 722–725.
21. Альперович М. А., Райзина Р. Д., Хесин В. Г. и др. — Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 118–121.
22. Хесин В. Г., Альперович М. А., Колодкин Ф. Л. и др. — В кн.: I Моск. конф. по орган. химии и технологии (Москва, 1976). М.: ВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, с. 45.
23. Alperovich M. A., Levkoev I. I., Raikchitina R. D. et al. — In: Papers from the ICPS (Rochester, 1978). Rochester: Inst. of Technol., 1978, p. 279–282.
24. Fritzsche U., Huenig S. — Tetrahedron Lett., 1972, N 47, p. 4831–4834.
25. Киприанов А. И., Дядюша Г. Г. — Журн. общ. химии, 1959, т. 29, с. 1708–1717.
26. Альперович М. А., Колодкин Ф. Л., Хесин В. Г. и др. — Химия гетероцикл. соединений, 1979, № 10, с. 1358–1361.
27. Райзина Р. Д., Альперович М. А., Хесин В. Г. — Сб. науч. тр. Всесоюз. н.-и. и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1977, вып. 25, с. 38–48.
28. Тюрин В. С., Альперович М. А., Мирохина Е. И., Головин В. И. — В кн.: Лазеры на основе сложных органических соединений: Тез. докл. II Всесоюз. конф. Душанбе, 1977, с. 76–78.
29. Альперович М. А., Авдеева В. И., Райзина Р. Д., Левкоев И. И. — В кн.: Лазеры на основе сложных органических соединений (Минск, 1975): Тез. докл. I Всесоюз. конф. Минск: ИФ АН БССР, 1975, с. 144–145.
30. Киприанов А. И., Фридман С. Г., Пунко Л. С. — Сб. науч. работ Ин-та органической химии АН УССР, 1947, № 13, с. 40–67.
31. Альперович М. А., Райзина Р. Д., Авдеева В. И. и др. — Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 1350–1353.
32. Толмачев А. И., Корнилов М. Ю., Карабан Е. Ф. — Теорет. и эксперим. химия, 1976, т. 12, с. 817–821.
33. Киприанов А. И., Ушенко И. К. — Журн. общ. химии, 1947, т. 17, с. 1538–1451.
34. Свешников Н. Н., Левкоев И. И., Портная Б. С., Лифшиц Э. Б. — Докл. АН СССР, 1952, т. 84, с. 733–736.
35. Natanson S. V. — Acta phys.-chim. URSS, 1946, Bd. 21, S. 430–436.
36. Покровская К. И., Левкоев И. И., Натансон С. В. — Журн. физ. химии, 1956, т. 30, с. 161–171.
37. Loutfy R., Sharp J. — Photogr. Sci. and Eng., 1976, vol. 20, p. 165–174.
38. Справочник химика/Под ред. Б. П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1964, т. 3, с. 826.
39. Райзина Р. Д., Альперович М. А., Сениников Г. П. — Химия гетероцикл. соединений, 1979, № 6, с. 761–766.
40. Теплякова Н. В., Калия О. Л., Лебедев О. Л., Лукьянец Е. А. — Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 1032–1036.

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Цианиновые красители, являющиеся солеобразными соединениями, находятся в растворах в виде равновесной смеси различных ионных форм (свободных ионов, контактных и сольватно разделенных ионных пар, тройников и т. д.) [1] и не полностью ионизированных молекул [2]. Равновесие между этими формами может смещаться в сторону одной из них при изменении температуры, природы растворителя, замене одного из ионов, при введении в раствор ионных и сольватирующих добавок. Состояние указанных равновесий определяет ионный состав растворов красителей и может оказывать значительное влияние на характер гомолитических и гетеролитических процессов вращений цианинов в основном и электронно-возбужденных состояниях.

Однако в литературе вопрос о диссоциации цианиновых красителей в растворах в зависимости от их строения и природы среды освещен недостаточно. Шайбе с соотр. [3] и Шепард [4] показали, что в разбавленных водных растворах пинацианол и тиокарбодиазиды находятся в мономерной диссоциированной форме. При увеличении концентрации растворов наблюдается агрегация красителей, которую Шайбе отнес к ассоциации одноименно заряженных ионов красителя, а Шепард — к ассоциации катионов красителя с участием анионов. В более поздних работах [5, 6] было доказано, что Н- и J-агрегаты цианиновых красителей состоят из катионов и анионов, но характер связи между ними не обсуждался.

Фёрстер [7] предложил квадрупольную модель агрегатов ионогенных красителей, в которых присутствие противоиона увеличивает термодинамическую стабильность агрегата. МакКэй и Хилсон [8] объяснили изменения электрических спектров и электропроводности некоторых монометин- и карбодиазидных красителей в смесях растворителей образованием ионных пар и отнесло длинноволновую полосу в спектре поглощения к свободному катиону красителя, а наблюдаемые две гипсохромно смещенные полосы — соответственно к «ионным парам, разделенным растворителем» (Н-полоса), и к «ионным парам, не разделенным молекулами растворителя» и обладающим повышенной склонностью к агрегации (L-полоса). Убедительного обоснования такого отнесения полос авторами не дано.

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют данные о реакционной способности ионных форм цианиновых красителей. Лишь в работе [9] на основании наблюдаемого влияния природы аниона на скорость обесцвечивания криптоцианина в спиртовом растворе высказано предположение о связи этого процесса со степенью диссоциации красителя. Однако экспериментальные данные по влиянию природы аниона на константу диссоциации криптоцианина в этиловом спирте не приведены.

Настоящая работа посвящена исследованию ионных равновесий тиокарбодиазидов I ($n = 1 \div 4$, $X^- = J^-$; $n = 5$, $X^- = I^-$, ClO_4^- , BF_4^- , Ts^-) и индопентакарбодиазидов II ($X^- = F_3CSO_3^-$, J^- , F_3CCOO^- , Ts^-)¹ в органических растворителях с различной диэлектрической проницаемостью.

Изучение электропроводности растворов красителей проводили в термостатированной стеклянной ячейке с помощью кондуктометра ОК-102 (ВНИИЭТ) снабженного куполообразным электродом. Константу ячейки определяли по эталонным растворам хлористого калия. Спектральные исследования проводили на спектрофотометре Cary-14R (США). В работе использовали растворители, предварительно очищенные по стандартным методикам [10].

В растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, таких, как метиловый ($\epsilon = 32,6$) или этиловый ($\epsilon = 24,3$) спирт, вид спектров поглощения исследованных красителей не зависит от их концентрации (в интервале с

$= 10^{-3} \div 10^{-6}$ моль/л) и поэтому характеризует частицу одного типа или равновесное состояние сольватно разделенных ионных пар ($B^+ \parallel X^-$) и свободных ионов (B^+ и X^-) с очень близкими спектрами поглощения:



Кондуктометрические измерения, проведенные для ряда тиополикарбодиазидов I в этиловом спирте, показали, что красители, так же как и тетраалкиламмониевые соли [11], являются сильными электролитами и полностью диссоциированы на ионы в указанном интервале концентраций. Изменение эквивалентной электропроводности (κ) этих растворов подчиняется уравнению Колярауша

$$\kappa = \kappa_0 - B\sqrt{c} \quad (2)$$

На рис. 1 представлены графики зависимости $\kappa - \sqrt{c}$ для 3,3'-диэтилтиополикарбодиазидов. Как видно на рисунке, во всех случаях теоретическая прямая, полученная при подстановке в уравнение (2) коэффициента B , вычисленного по формуле (3) для 1,1-валентных электролитов, находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Отклонение κ от вычисленной не превышает $\pm 0,1$ л·моль⁻¹·Ом⁻¹·см²:

$$B = \frac{5,77 \cdot 10^8}{(\epsilon T)^{3/2}} \kappa_0 + \frac{57,967}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \quad (3)$$

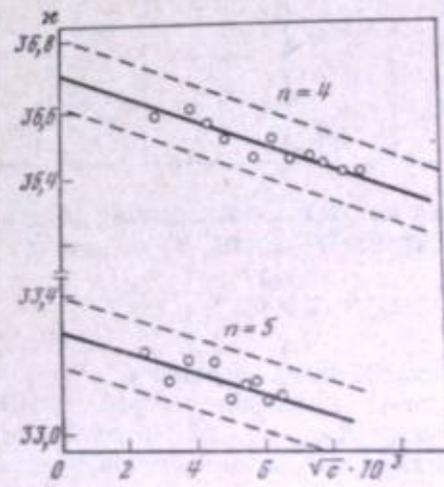
где ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя; T — температура, К; η — вязкость растворителя, сиз.

Наблюдаемое при удлинении полиметиновой цепи понижение эквивалентной электропроводности растворов красителей может быть обусловлено уменьшением подвижности катионов как за счет увеличения их размеров, так и за счет увеличения относительного содержания в растворе донорно-акцепторных комплексов катионов красителей со спиртом [12].

При переходе к растворителю с более низкой диэлектрической проницаемостью — хлористому этилену ($\epsilon = 10,4$) — эквивалентная электропроводность растворов исследуемых красителей зависит от концентрации в согласии с законом разбавления Оствальда, предполагающим простой характер ионных равновесий, и свидетельствует о существовании в системе равновесия (1) при условии подчиняемости поглощения растворов закону Ламберта—Бера. Электрические спектры исследованных красителей в хлористом этилене в интервале концентраций $c = 10^{-3} \div 10^{-6}$ моль/л не изменяются.



Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации 3,3'-диэтилтиополикарбодиазидов в этиловом спирте при 25° С для разных n



¹ Авторы выражают благодарность Н. В. Мошч за синтез пентакарбодиазидных красителей с различными анионами.

Таблица 1

Значения эквивалентной электропроводности Λ^0 (мол.⁻¹см² Ом⁻¹) растворов 3,3'-диэтилтетракарбоцианинов и пентакарбоцианинов в хлористом этилене от концентрации красителя c (моль/л) при 25° С для различных n

$c \cdot 10^3$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$			
1.4	39.35	1.8	56.4	1.2	53.3	1.5	49.5	1.3
4.4	39.5	3.6	54.45	2.4	51.6	3.0	47.95	2.6
8.8	39.9	5.4	51.9	3.6	50.6	4.5	46.3	3.45
13.2	39.8	7.2	49.4	4.8	49.2	6.0	45.65	4.0
17.6	39.8	9.0	46.9	6.0	47.9	7.4	44.65	4.5
22.0	39.7	10.8	44.9	7.2	46.8	8.8	43.85	5.0
26.4	39.5	12.6	42.7	8.4	45.9	10.25	43.0	5.3
30.8	39.5	14.4	40.1	9.6	45.8	11.65	42.05	5.7
35.2	39.9	15.2	38.1	10.8	44.9	13.0	41.4	6.0

Таблица 2

Значения эквивалентной электропроводности Λ^0 (мол.⁻¹см² Ом⁻¹) растворов 3,3'-диэтилтетракарбоцианинов и пентакарбоцианинов в хлористом этилене от концентрации красителя c (моль/л) при 25° С для различных n

$c \cdot 10^3$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$
49.0	33.7	18.07	18.55	20.0	22.0
10.0	37.7	44.34	22.3	19.0	21.0
5.0	40.8	10.67	28.9	5.0	20.0
2.5	49.5	5.17	31.0	2.5	22.0
1.25	50.5	1.28	34.5	1.25	22.0

Таблица 3

Значения эквивалентной электропроводности Λ^0 (мол.⁻¹см² Ом⁻¹) растворов 3,3'-диэтилтетракарбоцианинов и пентакарбоцианинов в хлористом этилене от концентрации красителя c (моль/л) при 25° С для различных n

$c \cdot 10^3$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$
1.0	39.3	1.8	56.4	1.2	53.3
2.0	39.5	3.6	54.45	2.4	51.6
3.0	39.8	5.4	51.9	3.6	50.6
4.0	39.8	7.2	49.4	4.8	49.2
5.0	39.8	9.0	46.9	6.0	47.9
6.0	39.7	10.8	44.9	7.2	46.8
7.0	39.5	12.6	42.7	8.4	45.9
8.0	39.5	14.4	40.1	9.6	45.8
9.0	39.9	15.2	38.1	10.8	44.9
10.0	39.5	16.0	36.1	12.0	44.0

Данные по изменению эквивалентной электропроводности растворов от концентрации приведены в табл. 1—3, а графики Фуосса для диссоциации красителей — на рис. 2—4. Полученные таким способом значения K и α_0 тетракарбоцианинов и пентакарбоцианинов в хлористом этилене приведены в табл. 4. Как видно из таблицы и рис. 1, в хлористом этилене эквивалентная электропроводность растворов красителей выше, чем в этиловом спирте. При этом характер изменения α_0 с увеличением числа виниловых групп (n) в тетракарбоцианине сохраняется, что свидетельствует об определяющей роли размеров катионов в изменении подвижности ионов. Значение K при удлинении полиметиновой цепи красителя уменьшается не очень существенно. Значительно большее влияние на степень диссоциации красителей в хлористом

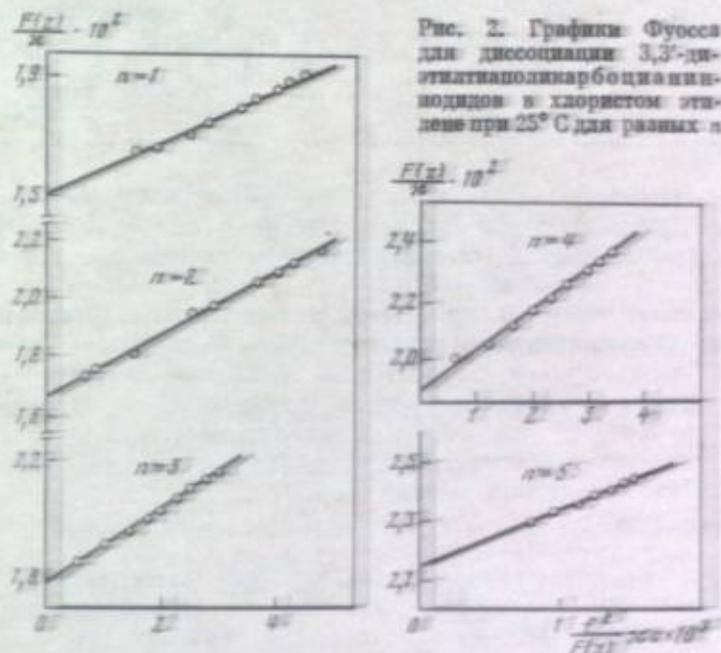


Рис. 2. Графики Фуосса для диссоциации 3,3'-диэтилтетракарбоцианинов и пентакарбоцианинов в хлористом этилене при 25° С для различных n

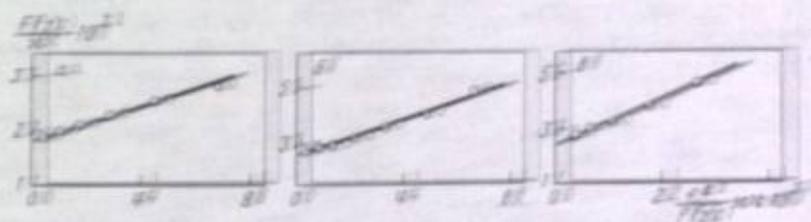


Рис. 3. Графики Фуосса для диссоциации 3,3'-диэтилтетракарбоцианинов и пентакарбоцианинов в хлористом этилене при 25° С. Легенда: \circ — 3,3'-ТТК; \square — ППК; \triangle — 3,3'-ТТК

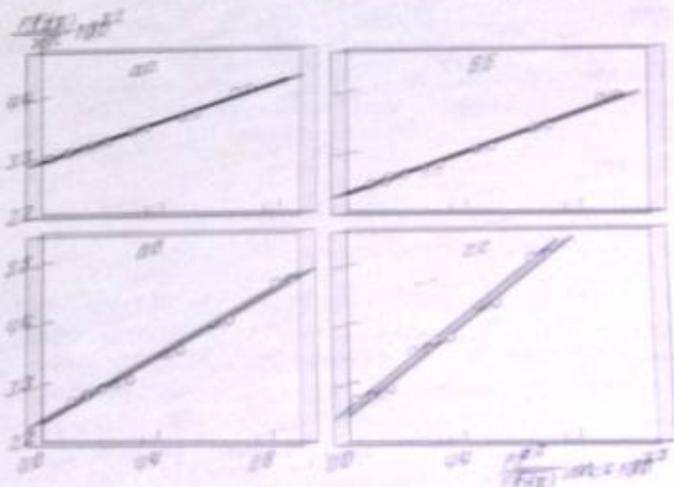


Рис. 4. Графики Фуосса для диссоциации 3,3'-диэтилтетракарбоцианинов и пентакарбоцианинов в хлористом этилене при 25° С. Легенда: \circ — 3,3'-ТТК; \square — ППК; \triangle — 3,3'-ТТК

Значения константы диссоциации K и α_0 красителей по формуле Фуосса [43]:

$$K = \frac{F(x) - \Lambda^0 c}{\Lambda^0 c^2} \quad (43)$$
 где $F(x)$ — функция активности; $F(x)$ — функция, значение которой при условии приведены в работе [43].
 Величину $(Kc)^{1/2}$ и, следовательно, значение термодинамической константы K определяли по наклону прямой зависимости $F(x)/K$ от $[c/F(x)]^{1/2}$.

Таблица 4

Эквивалентная концентрация (N) и константы диссоциации (K) красителей I и II в хлорном этилене при 25° С

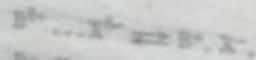
краситель	I			II					
	N	K	K/N	N	K	K/N			
Трипентакарбоцианин I	J ⁻	64,5	2,6	5	Трипентакарбоцианин I	ClO ₄ ⁻	54,9	2,1	
	J ⁻	60,2	2,6	5		BF ₄ ⁻	40,0	1,3	
	J ⁻	56,0	2,5	5		Ts ⁻	42,4	1,3	
	J ⁻	53,0	2,4	5		Идиопентакарбоцианин II	F ₃ CSO ₃ ⁻	35,0	1,2
	J ⁻	48,7	2,3	5			J ⁻	34,6	1,2
			5	F ₃ CCOO ⁻	39,5		1,4		
			5			Ts ⁻	41,6	1,4	

этилене оказывает влияние на процесс взаимодействия с анионом красителя. При этом можно ожидать, что в хлорном этилене, в отличие от хлорбензола, будет наблюдаться образование комплекса между анионом красителя и молекулами хлорбензола. Однако, как видно из рисунка 5, при переходе от хлорбензола к хлорному этилену константа диссоциации красителя не изменяется. Это свидетельствует о том, что в хлорном этилене не происходит образования комплекса между анионом красителя и молекулами хлорбензола.

Рассмотрим теперь влияние температуры на процесс диссоциации красителя в хлорном этилене. Как видно из рисунка 6, при повышении температуры константа диссоциации красителя увеличивается. Это свидетельствует о том, что процесс диссоциации красителя в хлорном этилене является эндотермическим. При этом можно ожидать, что в хлорном этилене будет наблюдаться образование комплекса между анионом красителя и молекулами хлорбензола. Однако, как видно из рисунка 6, при переходе от хлорбензола к хлорному этилену константа диссоциации красителя не изменяется. Это свидетельствует о том, что в хлорном этилене не происходит образования комплекса между анионом красителя и молекулами хлорбензола.

При этом можно ожидать, что в хлорном этилене будет наблюдаться образование комплекса между анионом красителя и молекулами хлорбензола. Однако, как видно из рисунка 6, при переходе от хлорбензола к хлорному этилену константа диссоциации красителя не изменяется. Это свидетельствует о том, что в хлорном этилене не происходит образования комплекса между анионом красителя и молекулами хлорбензола.

При повышении температуры хлорбензольного раствора в спектре поглощения (рис. 6) наблюдаются изменения, аналогичные тем, которые наблюдаются при увеличении концентрации красителя в хлорбензоле (рис. 5). Причиной этих изменений не может быть агрегация красителя, так как известно, что снижение температуры раствора способствует образованию свободных ионов [1]. Поэтому относительное увеличение интенсивности длинноволновой полосы поглощения на рис. 6 может быть следствием как диссоциации красителя на свободные ионы контактных ионных пар красителя (различия в константах диссоциации между не полностью ионизированными парами (B⁺...X⁻), контактными и сольватно разделенными парами:



При этом на состоянии последних двух равновесий не должно оказывать влияние изменение концентрации красителя в растворе.

Добавление в хлорбензольный раствор трихлоруксусной кислоты приводит к изменению спектра поглощения трипентакарбоцианина (рис. 7). Кислота, обладая как сольватирующей, так и сольватизирующей способностью по отношению к ионизированному красителю, может смещать равновесия. При этом, по всей вероятности, она не должна оказывать

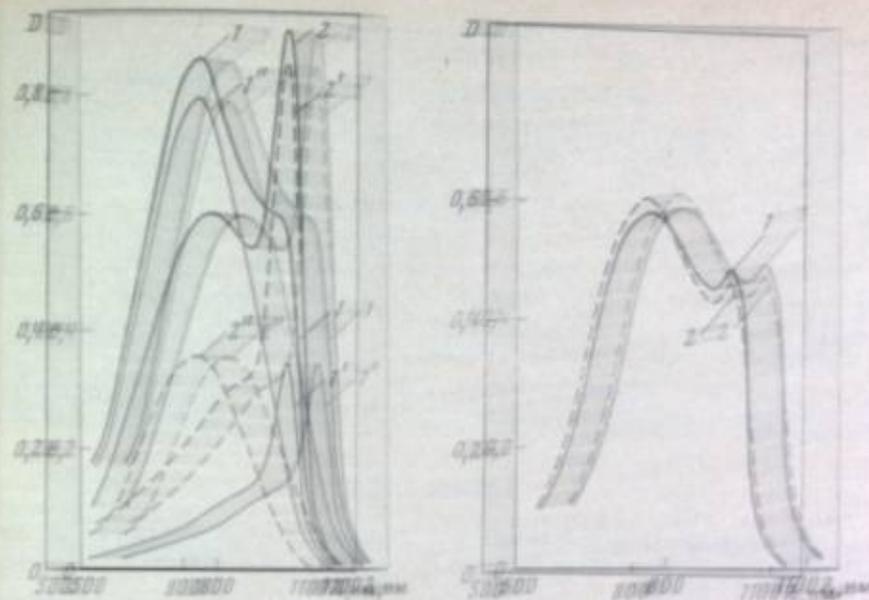


Рис. 5. Электронный спектр поглощения 3,3'-диметилпентакарбоцианина в хлорбензоле

концентрация красителя: 10⁻⁴ моль/л; 1 — 10⁻⁴ моль/л; 2 — 1,5 · 10⁻⁴ моль/л; 3 — 2 · 10⁻⁴ моль/л; 4 — 2,5 · 10⁻⁴ моль/л; 5 — 3 · 10⁻⁴ моль/л. Температура: 1 — 25° С; 2 — 30° С; 3 — 35° С; 4 — 40° С; 5 — 45° С.

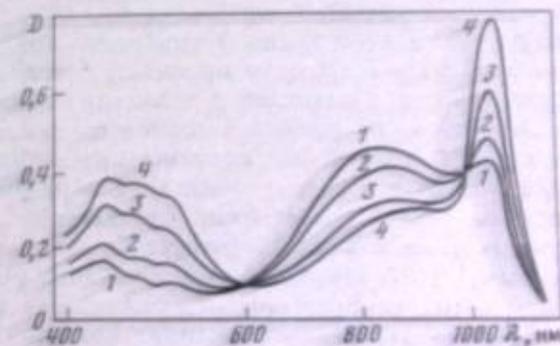
Рис. 6. Электронный спектр поглощения 3,3'-диметилпентакарбоцианина в хлорбензоле

температура: 1 — 25° С; 2 — 30° С; 3 — 35° С; 4 — 40° С; 5 — 45° С.

воздействие красителей, так как известно, что даже в водных растворах при изменении pH среды на три единицы сложность ионных красителей к агрегации не изменяется [15]. Как видно из рисунка, одновременно со смещением равновесия идет протонирование красителя кислотой [16]. Эти процессы взаимосвязаны, и в системе поддерживается устойчивое равновесие, о чем свидетельствует наличие изобесщелоческих точек.

Спектры поглощения хлорбензольных растворов красителя в области 600—1200 нм состоят из двух перекрывающихся полос. Процедура разделения полос, проведенная нами, аналогична приведенной в работе [17].

Соотношения высот и полуширин длинноволновой полосы поглощения на кристаллическом (рис. 7) приняты за табулированные значения (условно максимального разделения ионов). С помощью зависимости, связывающей эти величины с концентрацией красителя, как это показано на рис. 5, воспроизводится длинноволновая полоса поглощения. Разность между регистрируемой оптической плотностью и расчетной указанная путем для каждой длины волны дает спектр другой частицы. Длинноволновая полоса может характеризовать как свободные ионы красителей, так и сольватно разделенные ионные пары, имеющие, как было показано выше, в случае дианиновых красителей практически идентичные

Рис. 7. Электронный спектр поглощения 3,3'-диметилпентакарбоцианина в хлорбензоле (с = 0,5 · 10⁻⁴ моль/л) при добавлении трихлоруксусной кислоты

Концентрация кислоты, моль/л: 1 — 0; 2 — 1 · 10⁻⁴; 3 — 1 · 10⁻³; 4 — 1 · 10⁻²

спектры поглощения. Коротковолновая полоса характеризует конъюгированные пары или не полностью ионизированные молекулы красителей.

Наблюдаемое при разбавлении раствора (см. рис. 5) соизмеримое изменение интенсивности полос, полученных после разделения кривых поглощения, является еще одним доказательством отсутствия агрегации молекул красителей в исследованных дюрбензольных растворах. Концентрацию всех молекул в растворе определяют упомянутые выше равновесия.

Анализ полученных данных и сопоставление их с опубликованными [18] позволяет сделать следующие выводы. Цианиновые красители в органических растворителях могут находиться в виде различных ионных форм. Повышение диэлектрической проницаемости растворителя приводит к увеличению в растворе доли свободных ионов. Состояние ионных равновесий цианиновых красителей в органических растворителях определяется диэлектрической проницаемостью растворителя, природой катиона и аниона красителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ионы и ионные пары в органических растворах (Пер. сокр. ред. И. П. Базельский). М.: Мир, 1975. 424 с.
2. Pabstgen K. Растворители в органической химии (Пер. сокр. ред. Л. С. Зброва). Л.: Химия, 1973. 150 с.
3. Scheibe G., Mavets A., Echer H. — *Naturwissenschaften*, 1937, Bd. 25, S. 474—475.
4. Sheppard S. E. — *Rev. Mod. Phys.*, 1942, vol. 14, p. 303—340.
5. Diers F. — *J. Signal. AM*, 1973, Bd. 1, S. 157—160.
6. Steiger R., Kitting H., Hagen H., Stoeckli-Evans H. — *J. Photogr. Sci.*, 1974, vol. 22, p. 151—167.
7. Hunter J. K. — *Pure and Appl. Chem.*, 1962, vol. 4, p. 121—123.
8. McKay H. B., Hillen P. J. — *Trans. Faraday Soc.*, 1965, vol. 61, p. 1787—1810.
9. Голубович Н. В., Палив О. Л., Лебедев О. Л. — *Журн. физ. химии*, 1973, т. 49, с. 1154—1159.
10. Вайсбергер А., Поппенгер Э., Раймон-Дель, Турп Ж. *Органические растворители* (Пер. под ред. Я. М. Барского). М.: Изд-во иностран. лит., 1959. 519 с.
11. Ильясов И. А. *Электрохимия растворов*. М.: Химия, 1978. 488 с.
12. Аликперович М. А., Абдиев В. Е. — *Некн. науч. фотографии*, 1978, т. 1, с. 111—115.
13. Fieser H. M., Accascina F. *Electroconductance*. N. Y.: Interscience, 1952. 234 p.
14. Харней Г., Оуэн Б. *Физическая химия растворов электролитов*. М.: Изд-во иностран. лит., 1952. с. 300.
15. Лепили В. Л., Баранов Е. Г. — *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1958, т. 20, с. 104.
16. Абдиев В. Е., Аликперович М. А., Абдиев Н. И. — *Докл. АН СССР*, 1978, т. 241, с. 1344—1345.
17. Саломанов А. А., Державин И. П., Валацкая И. П., Рутенко О. А. — *Журн. органической химии*, 1976, т. 12, с. 72.
18. Мур Л. — *Int. Dye Sensitization* (Витенгольц, 1970). Л.: Н. У. Изд-во иностран. лит., 1970, p. 26—43.

В. А. Дурман

УДК 547.625.01

ФОТОХИМИЯ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Исследования элементарных фотохимических процессов с участием полиметиновых и родственных им соединений весьма было в центре внимания исследователей, которые изучают фотофизику сложных органических молекул. Основное внимание тут же уделяется новым требованиям к уровню знаний в области фотохимии красителей, что обусловлено прежде всего новыми приложениями красителей в различных областях. Традиционным направлением фотохимии красителей является изучение фотоустойчивости красителей применительно к краскам, пигментам, красителям и кинетика элементарных процессов фотодеструкции красителей в различных материалах и системах неравновесия этих красителей фотохимических реакций. Фотоустойчивость красителей имеет большое значение для фотоматериалов, фотохимических материалов, для систем структурного изображения — во все более широкой мере для систем дистанционной передачи, которые способствуют развитию фото-

ментальных исследований в области фотохимии красителей и сложных гетероциклических соединений.

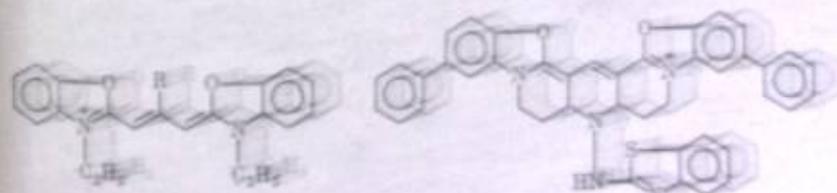
В настоящем сообщении рассмотрены вопросы кинетики быстрых фотохимических реакций с участием полиметиновых красителей и родственных соединений, содержащих систему сопряженных связей. Данные по фотохимии полиметиновых красителей в значительной степени основаны на результатах, полученных в ИХФ АН СССР при выполнении работ с отделом Госинститута фотопроекта, который на протяжении многих лет возглавлял И. И. Левков.

Прогресс в исследовании механизмов фотохимических реакций и кинетики элементарных фотопроцессов, который наблюдается в последние двадцать лет, обусловлен во многом развитием и широким применением метода импульсного и лазерного фотолиза [1].

Исследования в области фотохимии полиметиновых красителей стимулируются не только применением этих соединений как сенсibilизаторов в фотографии, но и применением полиметиновых красителей в лазерной технике [2, 3]. Полиметиновые красители обладают высокими коэффициентами экстинкции в видимой области спектра ($\epsilon \sim 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); эти полосы поглощения довольно узкие, что дает возможность проводить селективное фотовозбуждение красителей в растворах, содержащих другие органические молекулы. Структуру полиметиновых красителей можно изменять таким образом, что при этом будут сильно меняться спектр поглощения и другие физико-химические свойства [4]. Например, изменяя длину полиметиновой цепи в молекулах карбоцианиновых красителей, можно получать красители, поглощающие в области от 400 до 1200 нм [4, 5].

Важным при рассмотрении фотохимии полиметиновых красителей является вопрос о путях деградации энергии электронного возбуждения и связи квантовых выходов различных фотофизических и фотохимических процессов со строением красителей. Наличие полиметиновой цепочки в красителях обуславливает возможность процесса фотоизомеризации у этих соединений, поэтому схема уровней для молекулы полиметинового красителя включает, кроме системы уровней исходного изомера (например, *транс*-изомера), систему уровней фотоизомера (одного или нескольких *цис*-изомеров). Основные процессы деградации энергии для молекул полиметиновых красителей — флуоресценция, интеркомбинационная конверсия, внутренняя конверсия без изменения геометрии молекулы и фотоизомеризация.

Радиационное время жизни флуоресценции можно оценить из спектров поглощения по формуле Фёрстера. Для карбоцианиновых красителей такие оценки были выполнены с помощью различных модифицированных уравнений и составили 2—4 нсек [6]. Время жизни флуоресценции полиметиновых красителей в полимерных матрицах, желатине и других жестких средах, измеренное с помощью импульсного флуориметра, совпадает с предсказанным из спектров поглощения [7]. В жидких растворах для карбоцианиновых красителей, имеющих жесткую структуру (когда вращение вокруг полиметиновой цепочки невозможно), также получены относительно большие значения времени жизни флуоресценции ($\tau_{\text{фл}} = 3$ нсек) [7]. Для красителей с незакрепленной полиметиновой цепью в жидких растворах основной путь дезактивации энергии электронного возбуждения — фотоизомеризация и безызлучательная дезактивация (например, за счет крутильных колебаний полиметиновых цепочек), что и обуславливает малые величины времени жизни флуоресценции и невысокие квантовые выходы флуоресценции [7].



(R = CH₃) $\Phi_{\text{фл}} = 0,006$; $\Phi_{\text{т}} = 0,01$; $\tau_{\text{фл}} = 0,38$; $\tau_{\text{т}} < 0,35$ нсек.
 $\Phi_{\text{фл}} = 0,33$; $\Phi_{\text{т}} = 0,03$; $\Phi_{\text{фл}} = 0,14$; $\tau_{\text{фл}} = 3,0$ нсек.

где Φ_{fl} — квантовый выход флюоресценции; Φ_T — квантовый выход интеркомбинационной конверсии; $\Phi_{в.к}$ — квантовый выход внутренней конверсии; τ_{fl} — время жизни флюоресценции.

Измерения времени жизни флюоресценции в жидких растворах выполнялись с помощью пикосекундных лазерных импульсов [8—10]. Эксперименты показали, что для растворов полиметиновых красителей $\Phi_{fl} = 10 \div 200$ проц.

Имеются данные о флюоресценции полиметиновых красителей из второго возбужденного состояния [11], однако флюоресценция из второго возбужденного синглетного состояния незначительна и наблюдавшаяся авторами флюоресценция может быть в значительной мере обусловлена примесями, образовавшимися в результате термического или фотохимического распада молекул красителей.

Низкотемпературные измерения спектров поглощения карбоцианиновых красителей показали, что в растворе возможно существование смеси изомеров [12]. При фотовозбуждении в полосе поглощения одного из изомеров наблюдалось образование другого фотоизомера, что доказано по спектрам поглощения, которые для *цис*- и *транс*-форм тиакарбоцианиновых красителей, например, различаются на 15—20 нм [12]. По данным работы [12], *транс*-изомер карбоцианинового красителя поглощает в длинноволновой области спектра, а *цис*-изомер — в коротковолновой.

Прямими рентгеноструктурными методами детальная геометрия молекул полиметиновых красителей может быть установлена только для кристаллического состояния [13—16]. Согласно рентгеноструктурным измерениям в кристаллах тиакарбоцианинов, краситель имеет *транс*-конфигурацию, а для замещенных тиакарбоцианинов кристаллы построены из моно-*цис*-изомеров [14, 15]. Спектральные исследования при низких температурах показали, что термодинамически стабильным является *транс*-изомер [12, 17].

Спектрально-кинетические характеристики фотоизомеров цианиновых красителей изучены методом импульсного фотолиза [17—19]. При комнатной температуре кинетика гибели фотоизомеров следует закону первого порядка $k = (1 \div 10^4) \text{ сек}^{-1}$, константа скорости гибели фотоизомера для карбоцианиновых красителей фотозомеризации происходит на первом синглетном возбужденном уровне, что доказано в экспериментах по триплет-триплетному переносу энергии от триплетных состояний ароматических углеводородов на молекулы красителей [19, 23, 24]. Сенсибилизированное заселение триплетных уровней красителей не приводило к образованию фотоизомеров в случае симметричных карбоцианинов.

Поскольку имеются сведения о флюоресценции из высших возбужденных состояний для полиметиновых красителей, в работе [25] проверена возможность процесса фотозомеризации из этих состояний. Обнаружено, что отношение $\Phi_{fl}/\Phi_{в.к}$ остается постоянным независимо от интенсивности возбуждающего света и от того, в какой спектральной области производилось фотовозбуждение и видимой (переход на первый возбужденный синглетный уровень) или в УФ-области (переход на высшие возбужденные состояния). Это свидетельствует о том, что фотозомеризация карбоцианиновых красителей происходит только на первом возбужденном синглетном уровне, а при возбуждении в высшие состояния эффективно протекает внутренняя конверсия в первый возбужденный синглетный уровень без изменения геометрии молекулы. Полученные результаты ставят под сомнение возможность флюоресценции из высших возбужденных состояний для полиметиновых красителей, поскольку константы скорости фотозомеризации, как было отмечено для этого класса красителей, во много раз меньше, чем константы излучательного перехода на этого возбужденного состояния.

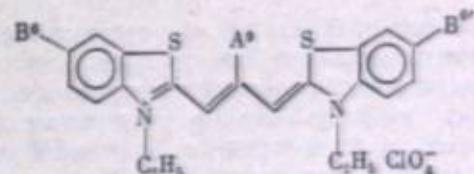
Увеличение времени жизни флюоресценции в более вязких растворах в жидких средах описано в работах [7, 10]. Измерения квантовых выходов различных процессов: деградации энергии возбуждения — флюоресценции (Φ_{fl}), изомеризации ($\Phi_{в.к}$), интеркомбинационной конверсии (Φ_T), выполняемые для 3,3'-диалкилтиакарбоцианина в растворах различной вязкости (смазочное масло — глицерин), показали, что затруднения во вращении полиметиновых

цепочки в вязких растворах приводят к уменьшению квантового выхода фотозомеризации и к увеличению выходов флюоресценции и интеркомбинационной конверсии [26]. При этом остается справедливым равенство $\Phi_{fl} + \Phi_{в.к} + \Phi_T = 1,0$. Увеличение времени переориентации сольватной оболочки красителя в вязких средах приводит к уменьшению константы скорости изомеризации, которая непосредственно связана с поворотом молекулы, в то время как другие константы скоростей флюоресценции и интеркомбинационной конверсии, по-видимому, не изменяются.

Строение молекул цианиновых красителей сильно влияет на взаимное расположение и характер пересечения потенциальных поверхностей возбужденного и основных состояний различных изомеров, что и определяет направление и вклад процессов фотозомеризации, интеркомбинационной и внутренней конверсии. Для тиакарбоцианинов показано, что введение в положение 10 полиметиновой цепи метильной группы не приводит к возникновению сильных стерических препятствий и поворот вокруг связи 2—8 происходит с высоким квантовым выходом [27]. У тиакарбоцианинов с заместителями в положении 9 полиметиновой цепи возможность полного поворота относительно связи 8—9 доказана по спектрам поглощения фотоизомера, а фотозомеризация с полным поворотом вокруг связи 2—8 становится невозможной из-за стерических препятствий.

Наличие более объемных заместителей в полиметиновой цепи или нескольких заместителей делает невозможным из-за стерических препятствий процесс фотозомеризации с полным поворотом фрагментов полиметиновой цепи (красители, содержащие несколько атомов фтора [28], группы CH_3O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$). Стерические препятствия для полного вращения имеются не только у замещенных в полиметиновой цепи красителей, но и у незамещенных хинолиновых и индолиновых карбоцианиновых красителей, что также делает невозможным фотозомеризацию с полным поворотом гетероцикла относительно плоскости полиметиновой цепочки и другого гетероцикла. Наличие стерических препятствий в 9-метил- и в 9-метоксизамещенных карбоцианиновых красителях приводит к уменьшению квантового выхода флюоресценции [7], а по данным работ [29, 30], — к увеличению выхода интеркомбинационной конверсии.

Ниже показано влияние внутреннего эффекта тяжелого атома на процессы деградации энергии в полиметиновых красителях на примере *лево*-замещенных тиакарбоцианиновых красителей [31] (в положение 9 полиметиновой цепи введены атомы фтора, хлора, брома, вода):



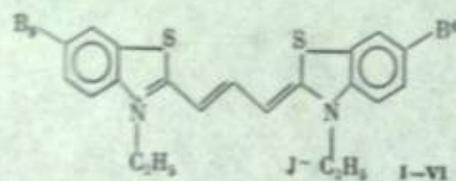
$B^* = B^e$	H	H	H	H	Br	I
A^*	[F	Cl	Br	I	H	H
Φ_{fl}	0,55	0,041	0,012	0,0005	0,054	0,062
$\Phi_{в.к}$	0,40	0,50	0,50	0,0005	0,70	0,80
Φ_T	0,03	0,12	0,14	1,00	0,05	0,11
$\Phi_{в.к}$	0,02	0,47	0,35	0	0,25	0,03

Увеличение спин-орбитального взаимодействия при переходе от 9-фтор- к 9-подзамещенному красителю приводит к увеличению квантового выхода интеркомбинационной конверсии, и для подзамещенного красителя интеркомбинационная конверсия становится единственным каналом дезактивации электронной энергии. Наиболее сильно эффект тяжелого атома проявляется при введении атомов брома или йода в положение 9 полиметиновой цепи по сравнению с 8,8'-дигалогензамещенными красителями. Это указывает на то, что возбужденное в триплетной молекуле локализовано в большей степени в полиметиновой цепи, чем в гетероциклических остатках.

Дезактивация триплетных состояний происходит с довольно высокой константой скорости, поэтому можно считать, что значения $k_T s_3 = 10^4 \div 10^6 \text{ сек}^{-1}$, полученные в растворе, близки к значению истинных констант процесса интер-

комбинационной конверсии из триплетного состояния в основное. Поскольку энергетическая щель перехода ${}^1M_1 \rightarrow {}^3M_1$ ($\Delta E = 3100 \div 3500 \text{ см}^{-1}$) значительно меньше, чем перехода ${}^3M_1 \rightarrow {}^1M_0$ ($E_T = 13900 \div 14900 \text{ см}^{-1}$), то влияние тяжелого атома значительно сильнее сказывается на величине $k_{S^* \rightarrow T}$, чем на $k_{T \rightarrow S}$ [31]. Сильное влияние тяжелого атома на интеркомбинационные переходы наблюдается только при наличии заместителей в положении 9 полиметиновой цепи. Это обусловлено, вероятно, также появлением сильной ангармоничности колебаний в полиметиновой цепи, что и приводит к увеличению перекрытия волновых функций начального и конечного состояний системы. Большая полуширина спектров поглощения (2000 см^{-1}) и спектров фосфоресценции (1000 см^{-1}) для 3,3'-диэтил-9-подтиакарбоцианина указывает на сильное перекрытие волновых функций соответствующих состояний.

Примером конкуренции процессов деградации энергии электронного возбуждения служат также данные по изменению констант скоростей различных процессов дезактивации синглетного возбужденного состояния в молекулах тиакарбоцианинов, у которых квантовый выход в триплетное состояние близок к нулю ($< 10^{-4}$) и нет заместителей в полиметиновой цепи, так что фотоизомеризация происходит относительно

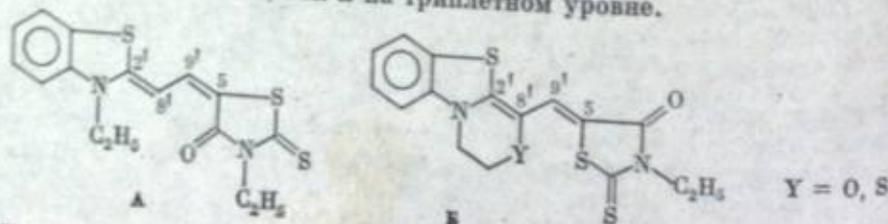


но одной и той же связи для различных красителей. При переходе от красителя I к IV увеличивается встрахромоформное сопряжение и сильно уменьшается $k_{изом}$, а значения других констант изменяются не очень сильно:

Номер красителя	$B^4 = B^6$	$k_{изом}$	$k_{фл}$	$k_{в.к}$
I	H	$6,3 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^8$	$6,0 \cdot 10^8$
II	C_6H_5	$1,3 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^8$	$8,5 \cdot 10^8$
III	$C_6H_5(CH=CH)-$	$3,0 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^8$	$5,7 \cdot 10^8$
IV	$C_6H_5(CH=CH)_2-$	$8,7 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$

В этом случае происходит фактически только изменение скорости процесса фотоизомеризации, что и приводит к изменению соотношения вкладов флуоресценции и внутренней конверсии в процесс дезактивации. Уменьшение только $k_{изом}$ говорит о наличии энергии активации процесса фотоизомеризации (более высокого в случае красителя IV), который зависит от порядка связи 2—8 в возбужденном состоянии. Увеличение порядка связи 2—8 в возбужденном состоянии приводит к увеличению энергии активации вращения и к уменьшению $k_{изом}$.

Рассмотренные ранее цианиновые красители претерпевают фотоизомеризацию только на первом синглетном возбужденном уровне. Как показано в работах [32, 33], фотоизомеризация мероцианиновых красителей может происходить как на синглетном, так и на триплетном уровне.



При прямом фотовозбуждении мероцианиновых красителей (A) фотоизомеризация протекает на синглетном уровне и приводит к образованию двух фотоизомеров, различающихся по спектрам поглощения и по кинетике гибели (релаксация в исходный транс-изомер): 2,8-цис-изомер (время жизни $5 \cdot 10^{-9}$ сек) и 5,9'-изомер (время жизни 0,5 сек).

При сенсibilизированном фотовозбуждении в результате триплет-триплетного переноса энергии происходит заселение триплетного состояния мероцианина, дезактивация которого происходит исключительно по пути фотоизомеризации с образованием 5,9'-цис-изомера.

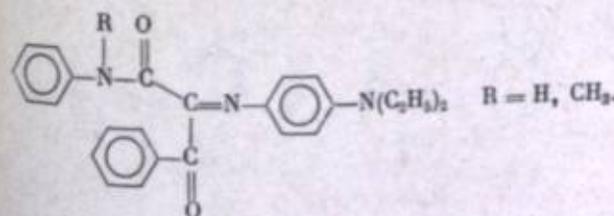
Интересной особенностью мероцианинов является наличие у этого класса растворителей с красителями может определять механизм дезактивации энергии. Так, при слабой сольватации в толуоле фотоизомеризация мероцианина приводит к образованию двух фотоизомеров, а в случае сильной сольватации мероцианина в пропанол фотоизомеризация приводит к образованию только одного долгоживущего 5,9-цис-изомера. Взаимодействие мероцианиновых красителей с молекулой спирта происходит за счет связи атома кислорода роданинового остатка с растворителем, причем это взаимодействие достаточно сильное, и спирт можно рассматривать как жестко связанный с красителем [34]. Такая сольватация и приводит к стерическим препятствиям при вращении относительно связи 2—8, чего нет при вращении фрагментов молекулы относительно связи 5—9. Однако в целом вопрос о влиянии сольватации на процесс дезактивации энергии и на фотохимию мероцианиновых красителей остается практически не изученным.

Вопрос о геометрии фотоизомеров полиметиновых красителей в растворах может быть решен на основании сравнения спектрально-кинетических характеристик фотоизомеров различных, близких по структуре, красителей (поскольку проведение, например, рентгеноструктурных измерений в растворе невозможно).

Введение в полиметиновую цепь пяти- и шестичленных циклов, фиксирующих структуру отдельных фрагментов полиметиновой цепи, полностью исключает процесс фотоизомеризации вокруг данной связи, что и было использовано для установления структуры короткоживущих фотоизомеров [32—36]. Фотоизомеризация незамещенных в полиметиновой цепи красителей происходит для карбоцианинов относительно связи 2—8, для дикарбоцианинов относительно связи 9—10 и для трикарбоцианинов относительно связи 8—9. Красители с заместителями в полиметиновой цепи, не вызывающими сильных стерических препятствий, также изомеризуются относительно связи 2—8 (карбоцианины). Наличие стерических препятствий у карбоцианинов, имеющих заместители в положении 9, приводит к тому, что фотоизомеризация у этих красителей происходит относительно связи 8—9 [7, 27, 31, 35].

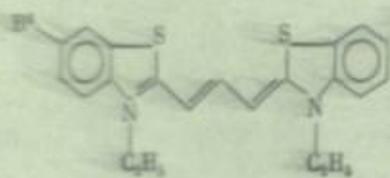
Идентификация фотоизомеров мероцианиновых красителей (рассмотренных ранее производных роданина) была проведена путем сравнения спектров поглощения и времени жизни фотоизомеров этих красителей с красителем B, имеющим в полиметиновой цепи шестичленный цикл, который фиксирует связь 2'—8' [33]. В молекуле такой структуры невозможна изомеризация относительно связей 2'—8' и 8'—9', поскольку стерические препятствия возникают также при вращении фрагментов молекулы относительно связи 8'—9' между атомом серы бензтиазола и кислородом роданинового остатка. Единственным фотоизомером является 5,9'-цис-изомер, который по спектру поглощения и времени жизни аналогичен долгоживущему фотоизомеру красителя без шестичленного цикла.

Деградация энергии электронного возбуждения путем фотоизомеризации имеет место также для близкого по свойствам класса азометиновых красителей, нашедших применение в цветных многослойных кинофотоматериалах [37]:



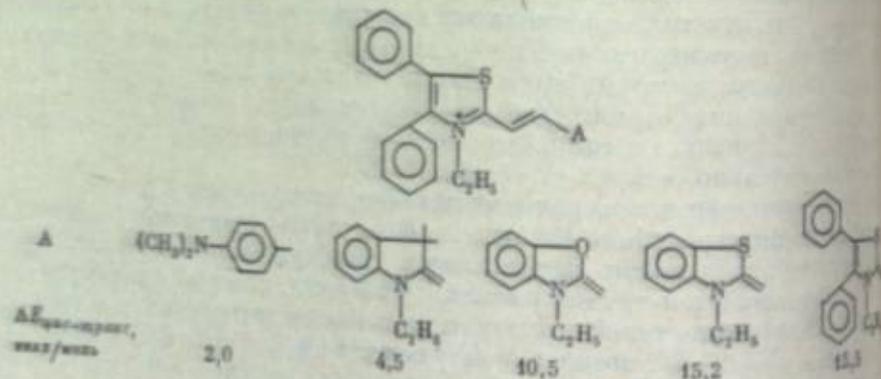
Сравнение спектрально-кинетических свойств этих двух красителей ($R = H$ и CH_3) исключает возможность кето-енольной таутомерии и подтверждает наличие процесса фотоизомеризации [37]. Процессы фотоизомеризации азоме-

типовых красителей обратимы и не приводят к разложению красителя, а обуславливают высокую фотоустойчивость красителей этого класса. Обратимость процесса фотоизомеризации установлена также для ряда полиметиновых красителей. Для карбоцианиновых красителей правило, основным устойчивым состоянием является *транс*-конфигурация, а фотоизомером — *цис*-конфигурация. Для симметричных карбоцианиновых красителей предельное значение электронной плотности в полиметиновой цепи зависит от заместителей в положениях 6 и 6'. Введение электронодонорных заместителей в положения 6 и 6' тиакарбоцианинов приводит к увеличению электронной плотности и соответствующему увеличению энергии связи

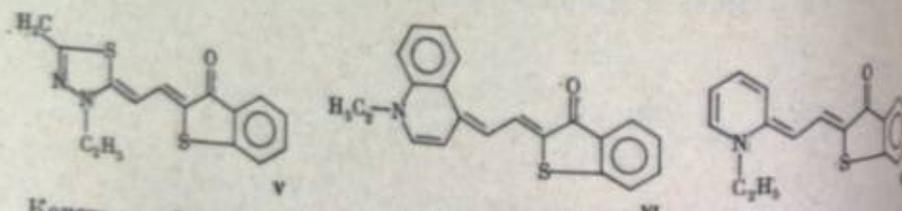


$B'' - B'$	NH ₂	OH	OCH ₃	H	C ₆ H ₅	J	Br	CN	NO ₂
$k_{\text{цис-транс}} \cdot 10^{-2}, \text{сек}^{-1}$	0,5	0,6	0,7	0,9	1,2	1,3	1,5	3,8	3,9

При переходе от красителей с симметричным строением к несимметричным происходит изменение в распределении электронной плотности в полиметиновой цепи, что определяется различием в основностях гетероциклических колец [2, 38]. Связи в несимметричных красителях альтернируют, и изомеризация происходит легче вокруг связи, которая по порядку ближе к атому азота. Энергия активации процесса релаксации фотоизомеров при переходе от симметричных красителей к несимметричным уменьшается:



Для диметиоцианиновых красителей V—VII производных тиоантра-3 обнаружена сильная зависимость константы гибели фотоизомеров от растворителя, что обусловлено сильным специфическим взаимодействием молекул красителей этого класса с растворителем, также приводящим к перераспределению электронной плотности в полиметиновой цепи и к изменению энергии связи (см. таблицу):



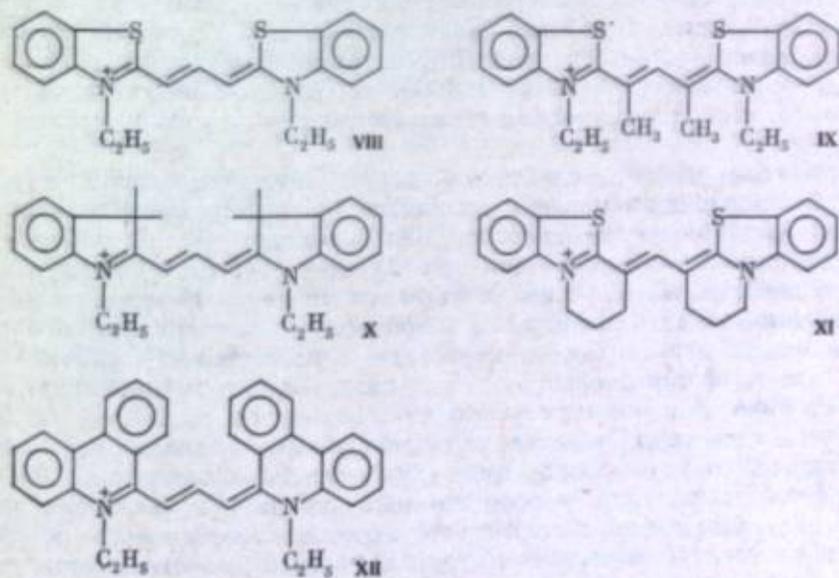
Константы $k_{\text{цис-транс}}$ сильно изменяются, когда в качестве растворителя используются спирты, где возможно образование водородной связи между молекулами спирта и атомом кислорода кетометиленового основания, что приводит к стабилизации биполярной структуры и к изменению электронной

Константы $k_{\text{цис-транс}}$ (сек⁻¹) мероцианиновых красителей

Краситель	Растворитель					
		HCON(CH ₃) ₂	CHCl ₃	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₅ OH
V	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	2,0	$2,9 \cdot 10^1$	6,7	3,0
VI	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-1}$	3,2	$1,9 \cdot 10^2$	$4,9 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^2$
VII	7,1	$1,4 \cdot 10^1$	$4,4 \cdot 10^1$	$1,2 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$

плотности в полиметиновой цепи. Сильное влияние спиртов уже было рассмотрено ранее для мероцианиновых красителей производных N-этилроданина в процессах фотоизомеризации, где растворитель влиял на поворот молекулы в возбужденном состоянии.

Другим важным фактором, определяющим время жизни фотоизомеров полиметиновых красителей, является наличие стерических препятствий в молекулах. *транс*- и *цис*-Конфигурации испытывают сильные пространственные затруднения при вращении вокруг связей C—C полиметиновой цепи в результате взаимодействия между заместителями в этой цепи или между гетероциклами. Поворот в этих случаях возможен при фотоизомеризации только на угол <math><180^\circ</math>. При увеличении стерических препятствий в красителях уменьшается угол поворота в фотоизомере, увеличивается константа скорости и уменьшается энергия активации процесса релаксации фотоизомера:

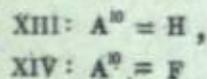
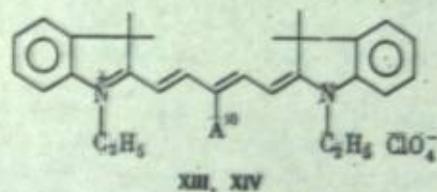


Краситель	$k_{\text{цис-транс}}, \text{сек}^{-1}$	$\Delta E_{\text{цис-транс}}, \text{ккал/моль}$	Краситель	$k_{\text{цис-транс}}, \text{сек}^{-1}$	$\Delta E_{\text{цис-транс}}, \text{ккал/моль}$
VIII	$1,7 \cdot 10^2$	16,4	XI	$1,8 \cdot 10^4$	8,8
IX	$1,8 \cdot 10^4$	10,5	XII	$1,0 \cdot 10^7$	7,9
X	$1,0 \cdot 10^5$	10,7			

По сравнению с обычными фотоизомерами для стерически затрудненных фотоизомеров характерно повышение уровней основных состояний изомеров и измененная форма потенциального барьера перехода *цис-транс* [39, 40]. Для стерически затрудненных полиметиновых красителей в литературе предполагался высокий квантовый выход внутренней конверсии (деактивация без изменения геометрии) [7]. Прямое экспериментальное доказательство существования стерически затрудненных фотоизомеров, выполненное методом импульсного лазерного фотолиза, и определение квантовых выходов фотоизомеризации,

достигающих 0,9, дает возможность сделать заключение, что фотоизомеризация — достаточно общий процесс деградации энергии электронного возбуждения в полиметиновых красителях [39, 40].

В процессе фотоизомеризации может образоваться сразу несколько фотоизомеров. Применение метода импульсного фотолиза с лазерным фотовозбуждением позволило во многих случаях установить вклад фотоизомеризации в процесс безызлучательной дезактивации энергии, а также дало возможность различать экспериментально фотоизомеризацию с образованием короткоживущих фотоизомеров и внутреннюю конверсию без изменения геометрии молекулы. Для дикарбоцианиновых красителей XIII и XIV образование нескольких короткоживущих фотоизомеров, пространственно-затрудненных и незаатрудненных, доказано в работе [41].



XIII, XIV

При использовании полиметиновых красителей в качестве активных сред для лазеров образование фотоизомеров уменьшает эффективность преобразования излучения и при малых квантовых выходах флуоресценции красителей препятствует возникновению в системе генерации лазерного излучения. Как было показано [39, 40], генерация лазерного излучения не наблюдается для красителей IX—XIII, что обусловлено сильным поглощением фотоизомеров в области предполагаемой генерации. Для красителя VIII генерация лазерного излучения наблюдалась при возбуждении второй гармоникой неодимового лазера, поскольку фотоизомер поглощает в более коротковолновой области, чем исходный изомер, и нет перекрывания спектров флуоресценции и поглощения фотоизомера.

В работе [24] обнаружена замедленная флуоресценция красителей при триплет-триплетной аннигиляции молекул антрацена (донор триплетной энергии) и карбоцианиновых красителей (акцептор), на основании чего в работе [42] рассмотрен механизм фотоизомеризации при переносе энергии с последующим заселением триплетного, а затем и синглетного возбужденного состояния (синглетное возбужденное состояние возникает в процессе триплет-триплетной аннигиляции). На основе модели фотоизомеризации, предложенной в работе [42], рассмотрена схема фотоизомеризации 3,3'-диэтилоксиадикарбоцианина [43]. Основное состояние для оксадикарбоцианина находится примерно на 2–3 ккал/моль ниже состояния фотоизомера, а энергия активации изомеризации $\Delta E_1 = 14$ ккал/моль (переход между изомерами в основных состояниях).

Механизм фотоизомеризации, рассмотренный в работе [43], включает процесс перехода молекулы красителя после возбуждения в состояние с некоторой промежуточной геометрией (изогнутое состояние), а затем из этого промежуточного состояния молекула может попасть в основное состояние или в фотоизомерное состояние без изменения геометрии, а в работе [43] сделан вывод, что процесс внутренней конверсии также происходит через это изогнутое состояние. Косвенным подтверждением этой схемы служат эксперименты по определению зависимости выхода флуоресценции от температуры; для этого процесса $\Delta E = 4,8$ ккал/моль (понижение температуры ведет к увеличению флуоресценции и снижению фотоизомеризации и внутренней конверсии).

Окрашенными формами важного класса органических фотохромных соединений на основе спиропиранов являются мероцианиновые формы этих соединений, свойства которых во многом сходны со свойствами цианиновых и мероцианиновых красителей. Образование окрашенной формы представляет собой сложный процесс, включающий поглощение света молекулой спиропирана, перенос энергии на реакционный уровень хромоновой части, разрыв связи C—O, изменение гибридизации центрального углеродного атома и изомеризацию меро-

цианиновой формы в устойчивый изомер [44]. Открытая мероцианиновая форма может существовать в виде четырех стереоизомеров, а после раскрытия связи C—O, вероятно, образуется изомер, который частично сохраняет структуру спиропирановой закрытой формы — *цис*-цисоидный изомер [45]. Такой короткоживущий изомер наблюдали методом импульсного фотолиза в жидких растворах для некоторых спиропиранов [46—48]. Образование *цис*-цисоидного изомера доказано как для процессов раскрытия спиропиранов, так и для процессов закрытия цикла.

В работе [48] показано, что при облучении видимым светом раскрытой мероцианиновой формы спиропирана происходит закрытие пиранового кольца с предварительным образованием того же *цис*-цисоидного изомера в качестве промежуточного продукта. Таким образом, фотоизомеризация предшествует реакции закрытия мероцианиновой формы спиропирана.

Спектрально-кинетические характеристики триплетных состояний полиметиновых красителей приведены в работах [19, 23, 49—52], а фотохимические реакции с участием триплетного состояния красителей рассмотрены в работах [53, 54], в которых были установлены процессы переноса электрона между триплетными молекулами при триплет-триплетной аннигиляции и при самотушении триплетных состояний основным состоянием красителя, а также процессы тушения триплетных состояний донорами и акцепторами электронов. Спектр поглощения полувосстановленной формы красителя получен в реакции 3,3'-диэтил-9-метокситакарбоцианина в триплетном состоянии с аскорбиновой кислотой и 2-нафтиламином (доноры электрона), а спектр поглощения окисленной формы — в реакции красителя в триплетном состоянии с метилвиологеном [54].

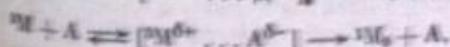
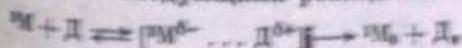
Фотохимические процессы переноса электрона с участием полиметиновых красителей имеют важное значение для понимания механизма оптической сенсibilизации фотографических эмульсий [55—61]. В работах [57, 58] показано, что предполагаемый процесс оптической сенсibilизации включает перенос электрона от красителя в возбужденном состоянии на ловушку в кристалле галогенида серебра.

Окислительно-восстановительные процессы с участием полиметиновых красителей и связь электрохимических редокс-потенциалов и спектральных характеристик ряда полиметиновых красителей с фотографическими свойствами рассмотрены в работе [61], где авторы исследовали около ста красителей карбоцианинового ряда. Теоретически обосновано и экспериментально проверено простое линейное уравнение, связывающее энергию первого возбужденного состояния (E^* , эВ) и абсолютную разность между ионизационным потенциалом (IP) и сродством к электрону (EA) [61]:

$$E^* = (IP - EA) - 3,28.$$

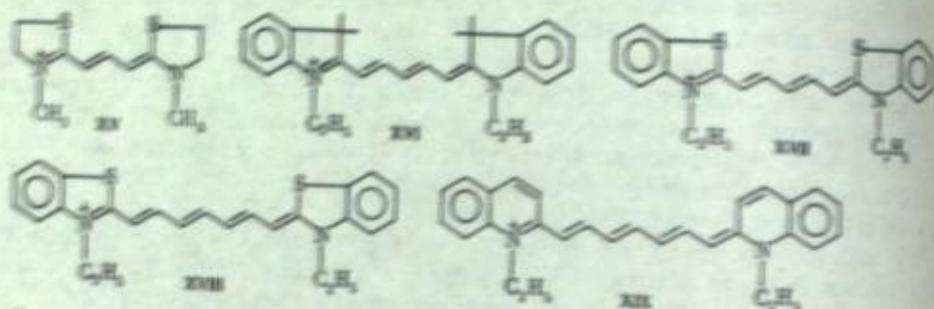
Исследование механизма переноса электрона с участием возбужденных состояний красителей и родственных соединений является одним из главных вопросов фотохимии красителей. Предполагается, что тушение триплетных состояний акцепторами или донорами электрона происходит через образование комплекса с переносом заряда [62—64]. Спектрально-кинетические характеристики для таких возбужденных комплексов (триплетные эксиплексы) получены лишь для ограниченного числа систем: для взаимодействия молекулы хлорофилла в триплетном состоянии с акцептором электрона (бензохиноном) [63] и для 2,6-дифенилбензохинона-1,4 в триплетном состоянии с донорами электрона (ароматическими аминами) [65].

Полиметиновые красители представляют собой удобный для исследования класс соединений, поскольку имеется возможность в широком интервале изменять как окислительно-восстановительные свойства красителей, так и положение уровня триплетной энергии красителей или изменить одну из этих величин. Тушение триплетных состояний донорами или акцепторами электрона можно представить следующими реакциями:



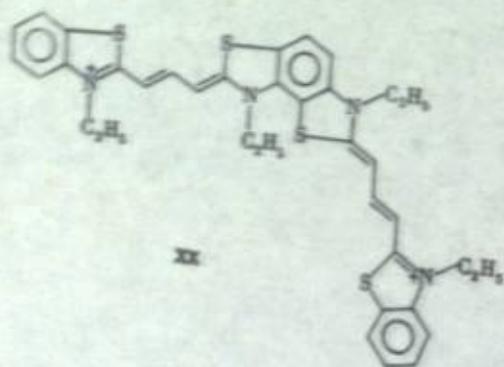
При этом стационарная концентрация также комплексов жала и красителя не выйдутся только процесс уменьшения времени жизни триплетных состояний в присутствии донора или акцептора.

Дополнительным механизмом переноса электрона при тушении триплетных состояний карбоцианиновых красителей донором электрона (анилином) является увеличение константы тушения (k_q) с ростом сродства к электрону в возбужденном состоянии красителя (EA^*):

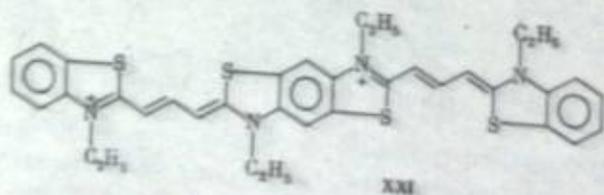


Номер красителя	EA^* , эВ	k_q , $M^{-1} \text{сек}^{-1}$	Номер красителя	EA^* , эВ	k_q , $M^{-1} \text{сек}^{-1}$
XV	1,0	$1,3 \cdot 10^6$	XVIII	0,26	$4,6 \cdot 10^6$
XVI	0,68	$6,6 \cdot 10^6$	XIX	0,12	$7,4 \cdot 10^6$
XVII	0,48	$7,5 \cdot 10^6$			

В соответствии с предположением о тушении триплетного состояния при образовании комплекса с переносом заряда наблюдается увеличение константы тушения триплетных состояний красителя XX донором электрона (*n*-толуидином) и красителя XXI акцептором электрона (*m*-бромнитробензолом) при увеличении диэлектрической постоянной растворителя (ϵ):

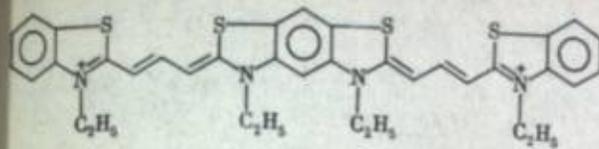


Растворитель (спирт)	ϵ	k_q , $M^{-1} \text{сек}^{-1}$
Октиловый	10	$1,8 \cdot 10^6$
Изоамиловый	15	$4,0 \cdot 10^6$
Пропиловый	20	$9,4 \cdot 10^6$
Метилловый	33	$1,1 \cdot 10^7$



Растворитель (спирт)	ϵ	k_q , $M^{-1} \text{сек}^{-1}$
Октиловый	10	$1,7 \cdot 10^6$
Октиловый + пропиловый (2:1)	14	$6,3 \cdot 10^6$
Октиловый + пропиловый (1:2)	17	$9,8 \cdot 10^6$

Константа скорости тушения триплетного состояния бискарбоцианинового красителя XXII увеличивается при переходе от акцепторов с невысоким сродством к электрону к таким сильным акцепторам, как хлоранил и тетрадианхиводиметан, при этом значение k_q приближается к значению диффузионной константы:



Акцептор	EA , эВ	k_q , $M^{-1} \text{сек}^{-1}$
Нитробензол	0,50	$6,7 \cdot 10^6$
Метилдиоксиген	0,64	$1,3 \cdot 10^6$
<i>n</i> -Вензохинон	1,40	$5,0 \cdot 10^6$
Хлоранил	2,40	$5,2 \cdot 10^6$
Тетрадианхиводиметан	2,90	$4,5 \cdot 10^6$

Исследование процессов переноса электрона выполнено на карбоцианиновых красителях, содержащих в молекуле один или два хромофора. Интересной особенностью нового класса цианиновых красителей, содержащих два хромофора, является то, что квантовый выход интеркомбинационной конверсии для этих красителей равен 0,07—0,20 [52], в то время как для тиакарбоцианина квантовый выход интеркомбинационной конверсии равен нулю. Спектры поглощения триплетных состояний бискарбоцианиновых красителей примерно совпадают по положению максимумов с синглет-синглетными спектрами поглощения, что свидетельствует о взаимодействии возбужденных хромофоров в молекуле красителя и о расщеплении триплетных уровней в бискарбоцианинах [52]. Появление дополнительных уровней в триплетных состояниях у бискарбоцианинов при взаимодействии хромофоров, по-видимому, и приводит к усилению интеркомбинационной конверсии за счет уменьшения энергии между синглетно-возбужденным состоянием и уровнем триплетного состояния, образовавшимся после расщепления триплетного уровня.

Развитие исследований в области фотохимии полиметиновых красителей в дальнейшем приведет к созданию новых систем для лазерной техники и к созданию новых эффективных сенсibilizаторов фотоэмульсий. Знание механизмов фотореакций красителей этого класса послужит основой для целенаправленного синтеза красителей с заранее заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hammett G. Investigation of rates and mechanisms of reactions. N. Y.: John Wiley a. Sons, 1974. 258 p.
2. The theory of the photographic process/ Ed. T. H. James. N. Y.: Macmillan Publ. Co., Inc., 1977. 545 p.
3. Dye lasers/Ed. F. P. Schäfer. B.: Springer-Verl., 1973. 234 p.
4. Левков И. И., Хайкин М. С., Шахматов Д. Б.— Успехи науч. фотографии, 1968, т. 13, с. 86—92.
5. Hamer F. M. The cyanine dyes and related compounds. N. Y.; L.: Intersci. publ., 1964, p. 327.
6. Roth N. J. L., Craid A. C.— J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 1154—1161.
7. Kelly T. M., O'Brien D. F.— Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 68—71, 76—79.
8. Razi Nagvi K., Sharma D. K., Hoytink G. J.— Chem. Phys. Lett., 1973, vol. 22, p. 5—12.
9. Arthurs E. G., Bradley D. J., Puntambekar P. N. et al.— Opt. Commun., 1974, vol. 12, p. 360—369.
10. Fournier J. P., Lounnot D., Faure J.— Chem. Phys. Lett., 1975, vol. 30, p. 448—457.
11. Давыдов Г. Г., Пржевальская О. В., Тихонов Е. А., Шапак М. Т.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, т. 36, с. 945—951.
12. West W., Pearce S., Grum F.— J. Phys. Chem., 1967, vol. 71, p. 1316—1325.
13. Wheatley P. J.— J. Chem. Soc., 1959, p. 3245—3253, 4096—4099.
14. Scheibe G., Helas J., Feldman K.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1974, Bd. 70, S. 52—67.
15. Steiger R., Kitzing R., Hagen R., Stoekly-Evans H.— J. Photogr. Sci., 1974, vol. 22, p. 151—167.
16. Cooper W., Liebert N. B.— Photogr. Sci. and Eng., 1971, vol. 16, p. 25—33; Cooper W.— Photogr. Sci. and Eng., 1973, vol. 17, p. 3—9.
17. McCartin P. J.— J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, p. 2980—2986.
18. Dörr F., Kotschy S., Kausen H.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1965, Bd. 69, S. 11—19.
19. Demster D. N., Morrow T., Rankin R., Thompson G. F.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., Part II, 1972, vol. 68, p. 1479—1486.
20. Виноградов А. М., Кузьмин В. А., Романов Н. Н., Бабичев Ф. С.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1785—1789.
21. Чибисов А. К.— Теорет. и эксперим. химия, 1966, т. 2, с. 825—831.
22. Knudtson Y. T., Eyring E. M.— J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 2355—2364.
23. Чибисов А. К., Кузьмин В. А., Ройтман Г. П. и др.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1970, т. 6, с. 1288—1291.
24. Чибисов А. К., Кузьмин В. А., Лифанов Ю. И.— Оптика и спектроскопия, 1974, т. 36, с. 919—924.
25. Кузьмин В. А., Виноградов А. М.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2613—2618.

II. СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ

УДК 547.712+77.012.133

Э. Б. Лифшиц, Д. Я. Шаталова, Э. Ф. Клима

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Объем статьи не позволяет сделать даже краткий анализ публикаций за последние 10—15 лет, посвященных исследованию спектральной сенсibilизации галогенсеребряных эмульсий полиметиновыми красителями. В связи с тем, что в литературе выявляются противоречивые тенденции, представляется целесообразным сделать обзор лишь тех работ, которые, по нашему мнению, характеризуют основные направления изучения спектральной сенсibilизации в прикладном аспекте.

В этот период углубились и расширились исследования зависимости фотографических свойств полиметиновых красителей (ПМК) от их строения и параметров применяемых эмульсий. Наряду с этим получили развитие работы по выяснению количественных корреляций между способностью красителей к химической и спектральной сенсibilизации, а также к десенсибилизации и их физико-химическими свойствами — в первую очередь электрохимическими потенциалами окисления и восстановления.

Основное внимание в обзоре уделено выявлению определенных зависимостей фотографического действия красителей от их строения, физико-химических свойств и условий применения, а также сравнению различных критериев определения суммарного эффекта спектральной сенсibilизации.

В литературе приводятся многочисленные данные, характеризующие изменение свойств ПМК в эмульсиях, различающихся составом твердой фазы, способом ее выделения, формой микрокристаллов галогенида серебра и их размером. Анализ этих данных, в том числе более 2000 патентов, позволяет считать, что увеличение публикаций на эту тему связано, во-первых, с разработкой мелко- и особомелкозернистых эмульсий (МЗЭ и ОМЗЭ) для получения высоко-разрешающих слоев (голография, микроэлектроника и др.) и, во-вторых, с ростом удельного веса фотоматериалов весьма узкого назначения, в частности для регистрации различных излучений [1].

Необходимо подчеркнуть, что анализ работ по влиянию эмульсионных факторов на суммарный эффект спектральной сенсibilизации сложен, так как зачастую в них отсутствуют количественные данные, характеризующие эффективность красителей, или авторы сравнивают ПМК совершенно различного строения. Кроме того, в литературе много противоречивых сведений о свойствах красителей, что обусловлено не только разнообразием применяемых эмульсий, но и тем, что в ряде случаев выводы делаются на основании исследовании свойств весьма ограниченного числа соединений.

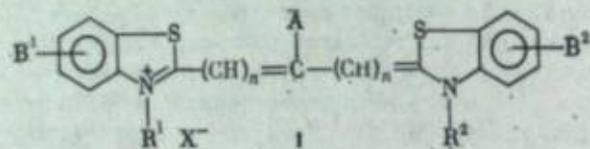
Наиболее типичным примером могут служить данные, касающиеся способности цианинов к J-агрегации на микрокристаллах галогенидов серебра с различной гранкой. Так, при исследовании 9-метил(этил)тиакарбодиазанинов (ТКЦ) с разными заместителями при атомах азота, склонных к J₁- и J₂-агрегации, одни авторы утверждают, что J-агрегаты преимущественно образуются на кубах [2], а другие — на октаэдрах [3]. Буайе с сотр. [4], изучавшая 1,1'-диатилхино-2-монометилцианин, обладающий способностью к образованию J-агрегатов одного типа ($\lambda_{max} = 580$ нм), считает, что они одинаково легко образуются и на кубах, и на октаэдрах.

Результаты работ [5—7] убедительно свидетельствуют о том, что характер спектров поглощения красителей и светочувствительность сенсibilизированных слоев зависят не только от формы микрокристаллов, но и от величины ρAg , а также наличия стабилизатора 5-метил-7-окси-1,3,4-триазиндиолина

26. Виноградов А. М., Крыжан В. А., Александров М. А. и др. — Химия высоких давлений, 1977, т. 11, с. 543—548.
27. Виноградов А. М., Крыжан В. А., Александров М. А. и др. — Докл. АН СССР, 1978, т. 227, с. 642—645.
28. Крыжан В. А., Дарманян А. Р., Крыжанов М. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2392—2396.
29. Дарманян А. Р., Крыжан В. А., Крыжанов М. М. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 72—73.
30. Дарманян А. Р., Крыжан В. А., Чубин А. Н., Лещин Н. Н. — Химия высоких давлений, 1973, т. 7, с. 321—325.
31. Крыжан В. А., Дарманян А. Р., Крыжанов М. М. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 1, с. 581—586.
32. Крыжан В. А., Виноградов А. М., Романов Н. Н. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 8, с. 1864—1866.
33. Крыжан В. А., Виноградов А. М., Романов Н. Н. и др. — Докл. АН СССР, 1978, т. 227, с. 380—383.
34. Конрайт Ф. Л. — J. Chem. Phys., 1974, vol. 61, p. 1086—1094.
35. Крыжан В. А., Виноградов А. М., Александров М. А., Лещин Н. Н. — Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 139—142.
36. Шаталова Д. Я., Шаталова А. С., Мельник С. М. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 749—753.
37. Крыжан В. А., Виноградов А. М., Александров М. А. — Химия высоких давлений, 1977, т. 11, с. 38—42.
38. Галеранов А. Н. — Ученые труды, 1960, т. 29, с. 1336—1354.
39. Дарманян А. Р., Крыжан В. А., Романов Н. Н., Бабанов Ф. С. — Докл. АН СССР, 1978, т. 227, с. 1139—1142; 1977, т. 229, с. 1367—1370.
40. Kuzmin V. A., Darmanyan A. P. — Chem. Phys. Lett., 1978, vol. 54, p. 159—163.
41. Чубин А. Н., Крыжан В. А., Чубин А. Н., Лещин Н. Н. — Журн. прил. спектроскопии, 1974, т. 20, с. 221—224.
42. Orlandi G., Siebrand W. — Chem. Phys. Lett., 1975, vol. 30, p. 352—359.
43. Haillet C. — Chem. Phys. Lett., 1978, vol. 43, p. 303—311.
44. Brown G. H. — Photochromism, N. Y.: John Wiley & Sons, 324 p.
45. Hirschberg J., Fisher E. — J. Chem. Soc., 1954, p. 3129—3136; Heiligman-Rim H., Hirschberg J., Fisher E. — J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, p. 2470—2484.
46. Winer M., Yare R., Yank J. — J. Polym. Sci., 1962, vol. 18, p. 2571.
47. Мурин В. А., Михайлов Е. Ф., Бочковский В. А. — Оптика и спектроскопия, 1974, т. 27, с. 378—381, 1975, 1977.
48. Крыжан В. А., Романов Н. Н., Дарманян А. Р., Михайлов Е. Ф. — Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 127—130.
49. Marchetti A. P., Linsky J. F., et D. J. — J. Phys. Chem., 1974, vol. 78, p. 1986.
50. Geff R. P. — Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 64—71.
51. Борисов Ю. Е., Крыжан В. А., Михайлов Е. Ф., Дарманян А. Р. — Докл. АН СССР, 1978, т. 228, с. 223—228.
52. Борисов Ю. Е., Крыжан В. А., Романов Н. Н., Михайлов Е. Ф. — Докл. АН СССР, 1977, т. 222, с. 589—592.
53. Чубин А. Н., Чубин А. Н. — Химия высоких давлений, 1974, т. 8, с. 418—423.
54. Чубин А. Н., Чубин А. Н. — Химия высоких давлений, 1975, т. 9, с. 26—30.
55. West W. — Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 35—42.
56. Coste L., Gram F., Gilman P. B. — Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 261—272.
57. Ehrlich S. H. — J. Phys. Chem., 1971, vol. 75, p. 2228—2242.
58. Ehrlich S. H. — Photogr. Sci. and Eng., 1978, vol. 20, p. 5—11.
59. Stamp J. H. W., Terry G. C., Wilton F. W. — Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 85—90.
60. Stamp J. H. W., Jemp C. F. V., Wilton F. W. — Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 90—97.
61. Linsky R. O., Scarf J. H. — Photogr. Sci. and Eng., 1978, vol. 20, p. 169—169.
62. Roy J. K., Carroll F. A., Whitten D. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, vol. 96, p. 6349—6352.
63. Андреева Н. Е., Чубин А. Н. — Докл. АН СССР, 1978, т. 21, с. 24—29.
64. Романов Н. Н., Сажин Абу-Алим, Крыжанов М. М. — Докл. АН СССР, 1978, т. 237, с. 1400—1412.
65. Kuzmin V. A., Darmanyan A. P., Linsky R. P. — Chem. Phys. Lett., 1978, vol. 63, p. 509—518.

Снижение величины ρ_{Ag} эмульсии, как известно, является широко распространенным способом повышения эффективности инфрасенсибилизаторов [8—11]. Обобщение и некоторых других красителей (см. библиографию в [6, 8—11]). Обобщение многочисленных литературных и экспериментальных данных позволяет считать, что рост дополнительной светочувствительности сенсibilизированных фотослоев обусловлен не только изменением ионов брома и серебра на поверхности системы [13, 14], но и специфическим влиянием в ряду карбоцианинов. В результате систематического исследования адсорбции последних на галогенидах серебра С. В. Натансон с сотр. показали [5—8, 11, 15—17], что повышение ρ_{Br} системы в зависимости от строения сенсibilизаторов может обуславливать существенные изменения их склонности к агрегации, количества адсорбируемого красителя, прочности адсорбции и, по-видимому, ориентации на поверхности, о чем свидетельствует увеличение относительного квантового выхода да сенсibilизации (ϕ_r^{420}) [15]. Большое значение имеет также способ изменения ρ_{Br} (pAg) системы [6].

Влияние ρ_{Br} эмульсии на способность красителей к агрегации и значение этого фактора для спектральной сенсibilизации наглядно иллюстрируются следующим примером. В 1920 г. было обнаружено, что метилаты большинства цианинов менее эффективны, чем этилаты, и хотя это «странное правило» обсуждалось многими исследователями [18], оно более 30 лет не находило объяснения. И. И. Левкоев и Э. Б. Лифшиц [18, 19] экспериментально показали, что N,N'-димилаты и N,N'-диэтилты тиазолино-, тиодиазоло-, индо- и индакарбоцианинов, не отличающиеся по склонности к агрегации, близки по эффективности. Причиной слабого сенсibilизирующего действия N,N'-димилатов тиа-, окса-, селена- и хинокарбоцианинов, а также соответствующих дикарбоцианинов является их значительная склонность к образованию на поверхности микрокристаллов фотохимически малоактивных H_2 -агрегатов (табл. 1, рис. 1, а и б). На примере тиацианинов (1), в частности 3,3'-диметилтиадикарбоцианина,



четко показано, что для H_2 -агрегатов величина относительного квантового выхода сенсibilизации $\phi_r^{420} = 0,002$, тогда как для M- и H_2 -состояний $\phi_r^{420} = 0,3 \div 0,6$.

Таблица 1

Свойства тиацианинов строения I ($B_1=B_2=A=N$)

R^1, R^2	n	pK_a	$E_{1/2}^{Ox}, B$	$E_{1/2}^{Red}, B$	$S_{0,85}^{inc-18}$ при pBr		ϕ_r^{420} (pBr 2,2)		
					2,2	4,5	M-состояние	H_2 -агрегаты	H_2 -агрегаты
CH_3	1	-0,57	0,80	-1,00	20	210	0,55	0,40	$\ll 0,01$
$C_2H_5^{**}$	1	-0,62	0,90	-1,08	100	230	0,60	0,55	$\ll 0,01$
CH_3	2	0,74	0,58	-0,82	40	—	0,33	0,31	—
C_2H_5	2	0,64	0,58	-0,84	100	—	0,38	0,28	—

* Точное определение значения ϕ_r^{420} H_2 -агрегатов 3,3'-диметилтиакарбоцианина невозможно из-за наложения полосы собственной чувствительности AgBr(J)-эмульсии.

** ϕ_r^{420} для M-состояния — 0,65; для H_2 -агрегатов — 0,5 [20].

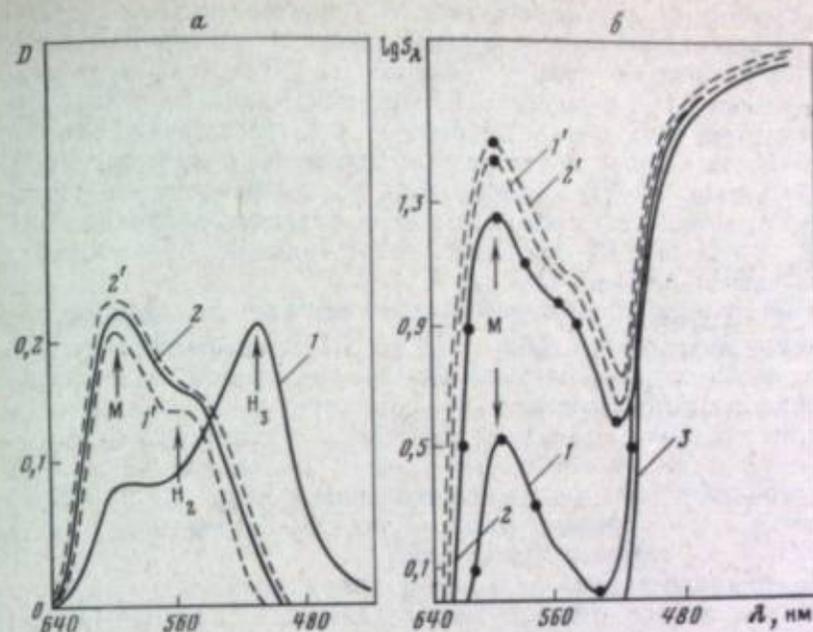


Рис. 1. Кривые спектрального поглощения (а) и распределения спектральной чувствительности (б) слоев, содержащих ТКЦ I ($B=A=N$, $n=1$; $c_{np} = 32 \cdot 10^{-6}$ моль/моль AgHal) 1, 1' — $R^1=R^2=CH_3$; 2, 2' — $R^1=R^2=C_2H_5$; 1, 2 — pBr 4,5; 1', 2' — pBr 4,5; 3 — несенсибилизированная эмульсия

Сравнимые величины ϕ_r^{420} M-состояния тиакарбо- и дикарбоцианинов с метильными и этильными группами при атомах азота являются логическим следствием близких значений pK_a , $E_{1/2}^{Red}$ и $E_{1/2}^{Ox}$ (см. ¹) этих красителей. Позднее было установлено [6], что различие свойств метилатов и этилатов цианинов — вполне управляемый процесс. Так, при уменьшении концентрации ионов брома в AgBr(J)-эмульсии (изменение pBr от 2,2 до 4,5) склонность 3,3'-диметил-ТКЦ к H_2 -агрегации подавляется (кривые 1 и 1' на рис. 1, а): спектры поглощения этого красителя и 3,3'-диэтил-ТКЦ в эмульсии аналогичны (кривые 1' и 2' на рис. 1, а) и обуславливают одинаковую дополнительную светочувствительность фотослоев ($S_{0,85}^{inc-18}$) (кривые 1' и 2' на рис. 1, б). Рост величины $S_{0,85}^{inc-18}$ очевидно, происходит за счет увеличения ϕ_r^{420} молекулярного состояния этих красителей при уменьшении концентрации Br-ионов, что, вероятно, обуславливает более благоприятную ориентацию сенсibilизаторов на поверхности AgHal [16].

Состав твердой фазы эмульсии и способ ее выделения, как известно [9], в значительной степени определяют сенсibilизирующее действие красителей, причем анализ разрозненных данных затруднен существенным изменением склонности сенсibilизаторов к агрегации.

Установлено, что способность N,N'-диалкилатов карбоцианинов к образованию J-агрегатов при переходе от AgBr- к AgBr(Cl)- и особенно к AgCl-эмульсиям, как правило, уменьшается, а к AgBr(J)-эмульсиям — увеличивается [9, 21]. Способность к образованию полимолекулярных состояний и относительная эффективность N,N'-ди- γ -сульфоалкилцианинбетаннов в меньшей степени зависят от состава микрокристаллов галогенида серебра [22].

Показано [23], что осадители твердой фазы эмульсии типа натриевых солей полистиролсульфокислоты и кислого сернистого поливинилового спирта, как правило, не оказывают существенного влияния на светочувствительность фотослоев, сенсibilизированных красителями самого различного строения. При применении поверхностно-активных веществ (ПАВ) типа алкилафталин-

¹ Значения $E_{1/2}^{Ox}$ и $E_{1/2}^{Red}$ (в метаноле) красителей определены Л. Г. Куркиной, которой мы выражаем глубокую благодарность.

(бензол)сульфокислот или алкилсульфатов сенсibilизирующее действие но- и дисульфалкилцианинбетаинов практически не изменяется, а N,N'-диалкилатов карбодиаминов резко подавляется. Так, в крупнозернистой AgBr(J)-эмульсии 1,1',3,3'-тетраэтил-5,5'-дифторимидакарбодиамина, проявляющей значительную склонность к J-агрегации, в 2,5 раза превосходит по эффективности соответствующий незамещенный краситель. В присутствии ПАВ эти имидакарбодиамины (ИКЦ) адсорбируются на поверхности микрокристаллов в молекулярном состоянии и в соответствии с близкими величинами их основности ($pK_a = 5,45$ и $6,00$) обуславливают одинаковый, но меньший уровень светочувствительности слоев [24].

Мелкозернистые, и' особомелкозернистые эмульсии со средним диаметром непроявленных микрокристаллов $\bar{d} < 0,2$ и $< 0,1$ мкм соответственно за последние 10 лет приобрели большое значение в связи с широким использованием высокоразрешающих фотоматериалов в микроэлектронике и голографии. Опубликовано много патентов не только на способы изготовления этих эмульсий, но и на их спектральную сенсibilизацию красителями различных классов — цианинами, мероцианинами, мероцианиноцианинами и др. [1, 25—27]. Однако как в патентах, так и в оригинальных работах [28—35] сведения о зависимости свойств ПМК от их строения ограничены.

При варьировании размера микрокристаллов в пределах $\bar{d} = 1,4 \div 0,2$ мкм в основном сохраняются одни и те же закономерности, связывающие строение сенсibilизаторов и их фотографическую эффективность. Так, во всех случаях, включая ОМЗЭ, сенсibilизирующее действие цианинов уменьшается при удлинении полиметиновой цепи (табл. 2, см. также [30]).

Эффективность карбодиаминов при вступлении электрооакцепторных или электронодонорных заместителей в гетероостатки изменяется в зависимости от основности исходных красителей [19]. Что же касается склонности цианинов к агрегации, то пока не представляется возможным сделать определенные выводы, так как часто преобладающее значение имеет не только размер зерен, но и способ получения эмульсии.

Сенсibilизация особомелкозернистых эмульсий полиметиновыми красителями имеет следующие основные особенности.

1. Собственная чувствительность большинства ОМЗЭ, особенно примитивных, т. е. без восстановительной или сернистозолотой сенсibilизации, повышается в присутствии многих ПМК. При этом в одних статьях отмечается, что химическая сенсibilизация максимальна у красителей с $E_{1/2}^{Ox} = 0,35$ или $0,5$ В, а затем резко падает при его увеличении [31, 32]. По другим данным значительная химическая сенсibilизация наблюдается при использовании красителей с $E_{1/2}^{Ox} = 0,50 \div 0,70$ В [28, 35] и даже $1,0$ В [34] (мероцианины, мероцианиноцианины и имидакарбодиамины).

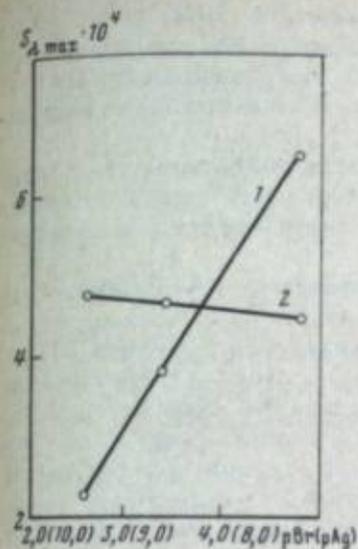


Рис. 2. Зависимость фотографической эффективности красителей при оптимальных концентрациях от pBr (pAg)

1 — ТКЦ II ($R^1 = R^2 = C_2H_5$, $B^1 = B^2 = SO_2N(CH_3)_2$); 2 — мероцианин IV ($Z = \text{бензол}$, $Y = NC_6H_5$, $R^1 = R^2 = C_2H_5$)

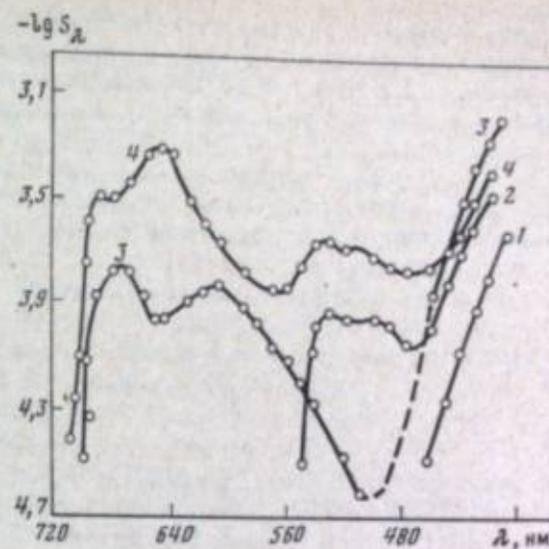


Рис. 3. Кривые спектральной чувствительности особомелкозернистой эмульсии

1 — несенсibilизированная эмульсия; 2 — эмульсия с ТКЦ I ($n = 1$, $A = C_2H_5$, $B^1 = B^2 = 4,5\text{-бензо}$, $R^1 = R^2 = (CH_3)_2SO_2^-$, $c_{HP} = 512 \cdot 10^{-4}$ моль/моль $AgHal$); 3 — с 3,1'-диэтил-5-окси-6'-метилтиазино-2'-монометицилианин-н-толуолсульфонатом (ТХМЦ), ($c_{HP} = 128 \cdot 10^{-4}$ моль/моль $AgHal$); 4 — с ТКЦ I + ТХМЦ в тех же концентрациях

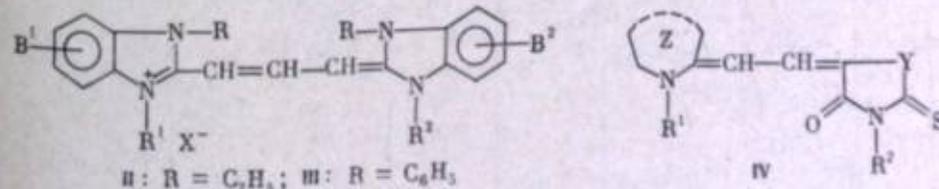
Таблица 2

Эффективность сенсibilизации AgBr(J)-эмульсий с различным размером микрокристаллов тиацианинами строения I (концентрация красителей — $c \cdot 10^{-4}$ моль/моль $AgHal$)

n	A	B ¹ , B ²	R ¹ , R ²	λ _{max} M-полосы, нм	ОМЗЭ ($\bar{d} \approx 0,03$ мкм)		КЗЭ ($\bar{d} \approx 1,0$ мкм)		
					c	φ _r ⁴²⁰ при pBr		c	φ _r ⁴²⁰ pBr 2,2
						2,6	4,8		
1	C ₂ H ₅	4,5-бензо	(CH ₃) ₂ SO ₂ ⁻	610	256	0,70	0,90	32	0,68
				670 (J ₂)					
				610					
				670 (J ₂)					
1	H	H	C ₂ H ₅	590	192	1,73	1,90	16	0,80
				256	1,50	1,65	64	0,63	
2	H	H	C ₂ H ₅	700	96	0,80	1,40	8	0,38
				192	0,35	0,85	16	0,24	
3	H	H	C ₂ H ₅	820	64	—	0,39	—	—
				128	—	—	0,32	—	—
4	H	H	C ₂ H ₅	950	64	—	0,24	—	—
				128	—	—	0,11	—	—

Повышение собственной чувствительности особомелкозернистых эмульсий имеет место также в присутствии различных соединений, например бензимидазола [28], цветных недиффундирующих компонент [36] и феррицианида калия [37], что связывается с возможным акцептированием им положительных дырок.

2. При уменьшении размеров микрокристаллов наблюдается рост эффективности сенсibilизации красителями, находящимися на поверхности $AgHal$ преимущественно в M-состоянии, например тиацианинами I (см. табл. 2). Даже для слабоадсорбирующегося 3,3'-диэтилтиазинокарбодиамина, большая часть которого обнаруживается в желатиновой фазе у крупнозернистых эмульсий (КЗЭ), квантовая чувствительность $S_A/A_\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$, т. е. сравнима с наблюдаемой у одного из эффективных ортохроматических красителей — ИКЦ II [$B^1 = B^2 = SO_2N(CH_3)_2$, $R^1 = R^2 = C_2H_5$] — $S_A/A_\lambda = 4 \cdot 10^{-4}$.



3. В особомелкозернистых эмульсиях более четко, чем в крупнозернистых, проявляется влияние концентрации ионов брома (серебра) на сенсibilизирующее действие красителей, способность к активации (см. ниже) и суперсенсibilизации.

Так, в крупнозернистых эмульсиях эффективность ряда ИКЦ II и III [39] и диметилмероцианинов IV [39] практически не меняется при увеличении r_{Br} эмульсии от 2,2 до 4,9. В ОМЗЭ, как видно из рис. 2, эффективность ИКЦ II резко возрастает при увеличении r_{Br} , а мероцианина IV при этом даже несколько снижается.

Из рис. 3 видно, что при использовании ТКЦ итиахиномонометинцианина (ГХМЦ) в особомелкозернистых эмульсиях суперэффект имеет место в области сенсibilизации обоих красителей и значительно превосходит наблюдаемый в крупнозернистых эмульсиях ($\Delta \lg S_{950} \leq 0,1$).

4. В особомелкозернистых эмульсиях по сравнению с крупнозернистыми способность многих 9-алкилокса- и тиакробоцианинов к образованию на поверхности микрокристаллов J-состояний и фотохимическая активность последних понижаются (см. табл. 2), что является в первую очередь следствием избытка ионов серебра в системе, а также наличия соединений, повышающих коллоидную стабильность, например, производных триазиндолидина. В связи с этим в особомелкозернистых эмульсиях представляется наиболее рациональным применение красителей, адсорбирующихся преимущественно в М- или М- и Н-состояниях: меро- и мероцианиноцианинов, стирильных красителей, а также некоторых имидакарбоцианинов [28, 40, 41].

5. Спектральные сенсibilизаторы оказывают влияние не только на фотографические, но и на голографические параметры особомелкозернистых эмульсий — дифракционную эффективность амплитудных и фазовых голограмм [41] и степень отклонения от закона взаимозаместимости при экспонировании импульсами высокой интенсивности $\sim 10^{-6} - 10^{-8}$ сек [41—44].

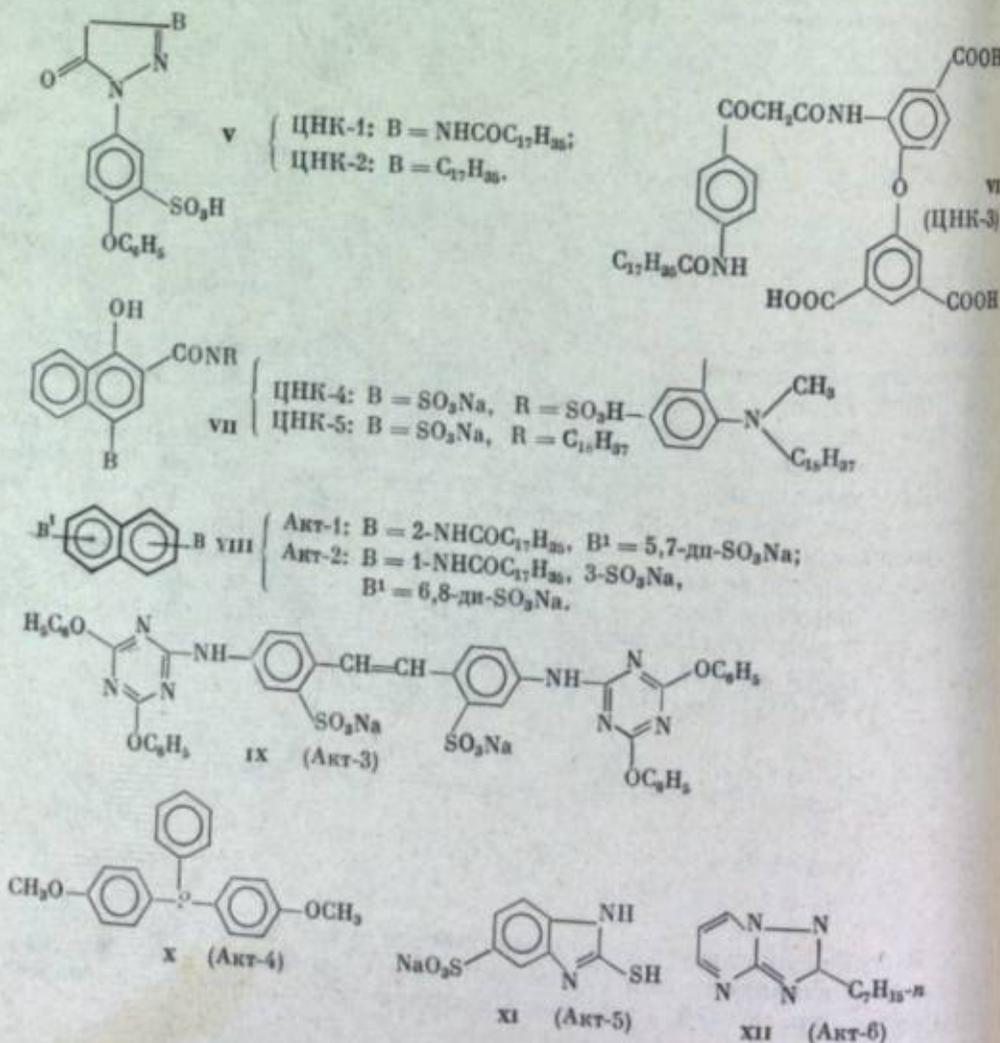


Таблица 3

Компонентоустойчивость ТКЦ I [$n = 1, \lambda = C_6H_5, R^1 = (CH_2)_7SO_3^-, R^2 = C_2H_5$ или $(CH_2)_9SO_3^-$] [22]

Состав твердой фазы	\bar{d} , мкм	Компонентоустойчивость с ЦНК-1	
		B ¹ = B ² = OCH ₃ (или CH ₃)	B ¹ = OCH ₃ (или CH ₃); B ² = 4,5-бензо-
AgBr(J)	1,0—1,2	60	80—100
AgBr(J)	0,7	100	120
AgBr(J)	0,4	100	125
AgCl(Br)	0,2	<1	40
AgCl(Br)	0,2	70*	90*

* В присутствии ионов CNS⁻.

Влияние эмульсионных факторов на свойства красителей проявляется в еще большей степени при использовании их в смесях или в присутствии различных веществ, в первую очередь цветных недиффундирующих компонент (ЦНК) строения V—VII и активаторов спектральной сенсibilизации (Акт) строения VIII—XII. Эффекту суперсенсibilизации, т. е. повышению светочувствительности фотослоев при использовании смесей красителей, посвящено огромное количество патентов, публикация которых систематически продолжается [1], и значительное число статей, причем обсуждается несколько вариантов механизма этого процесса [10, 45—47]. В значительно меньшей степени [8, 11] в обзорах освещены весьма важные свойства спектральных сенсibilизаторов: способность к активации² и компонентоустойчивость K (степень изменения сенсibilизирующего действия при введении в эмульсию активаторов и цветных недиффундирующих компонент), которые могут быть выражены в виде отношения

$$K = S_{0,55}^{IKC-18(KC-14)} (\text{сенсibilизатор} + \text{Акт или ЦНК}) / S_{0,55}^{IKC-18(KC-14)} (\text{сенсibilизатор}).$$

В связи с этим представлялось целесообразным обсудить зависимость этих свойств красителей от некоторых факторов.

Ранее были изучены причины подавления сенсibilизирующего действия красителей цветными недиффундирующими компонентами [39, 48—51] и установлены определенные зависимости между строением ПМК различных типов и их компонентоустойчивостью в крупнозернистых AgBr(J)-эмульсиях. При этом в течение более 25 лет компонентоустойчивость считалась свойством, присущим данному сенсibilизатору, хотя отдельные результаты свидетельствовали о ее изменении при варьировании эмульсионных факторов. Так, при увеличении r_{Br} эмульсии от 2,3 до 3,4 компонентоустойчивость тиандиметилмероцианинов, например производных тионафтенона-3, относительно ЦНК-1 повышается от 20 до 50% [48], а некоторых карбоцианинов и мероцианиноцианинов понижается [39].

В дальнейшем было показано, что степень подавления сенсibilизирующего действия карбоцианинов цветными недиффундирующими компонентами в большей или меньшей степени зависит от состава и размера микрокристаллов эмульсии. Например, компонентоустойчивость ТКЦ увеличивается при уменьшении размера микрокристаллов (табл. 3), резко падает в AgCl(Br)-эмульсиях и возрастает при введении в последние ионов CNS⁻ [22] или J⁻ [52].

В 1968 г. впервые была обнаружена четкая зависимость между компонентоустойчивостью ИКЦ II и III и структурой адсорбционного слоя этих красителей на поверхности микрокристаллов [53]. Было показано, что повышение компонентоустойчивости ИКЦ от 5 до 100% при введении в ядра заместителей, как правило, связано либо с подавлением, либо с усилением склонности к J-агрегации, что в обоих случаях обуславливает более единообразную структуру адсорбционного слоя (рис. 4, а, кривые 1—3). Позднее было найдено

² В работах [45—47] эффект активации, т. е. способ повышения сенсibilизирующего действия красителей при помощи соединений различного строения, рассматривается как один из вариантов суперсенсibilизации.

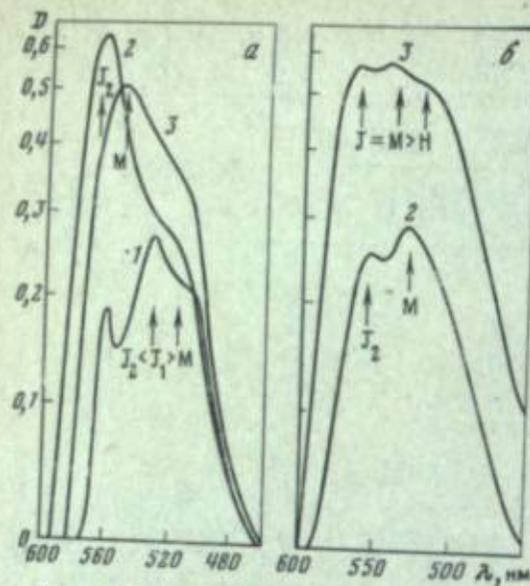


Рис. 4. Кривые спектрального поглощения ИКЦ II в эмульсиях с размером микрокристаллов $\bar{d} = 1,0$ мкм (а) и 0,05 мкм (б)
 $1 - R^1 = R^2 = C_2H_5, B = H; 2 - R^1 = R^2 = C_2H_5, B = H-Cl; 3 - R^1 = n-C_6H_{17}, R^2 = (CH_3)_3SO_3^-, B = S-COOC_2H_5$

[24, 54, 55], а также при дополнительном органических сульфокислот определенного строения, а во втором — четвертичных солей гетероциклических оснований [55].

Известно [56], что для повышения светочувствительности сенсibilизированных фотослоев могут быть использованы различные органические соединения с $\lambda_{max} < 400$ нм, в частности ЦНК V—VII [57], ациламинонафталинсульфокислоты (VIII), триазинильные производные 4,4'-диаминотилбен-2,2'-дисульфокислот (IX), триарилфосфины (X), гетероциклические основания XI, XII. Эффект активации чрезвычайно специфичен. В значительной степени он зависит от строения и физико-химических свойств сенсibilизаторов и активаторов, а также условий их применения.

1. Соединения строения VIII—XII являются активаторами в случае сенсibilизаторов определенного типа, тогда как в других случаях они либо не изменяют, либо подавляют сенсibilизирующее действие красителей:

а) ациламинонафталинсульфокислоты (VIII) обуславливают эффект активации N,N'-диалкилатов дибензтилакарбодиазидов [58], не активируют соответствующие N,N'-дисульфолкилпроизводные [59] с близкими величинами $R_{0,85}$ и $E_{1/2}^{Ox}$ и понижают эффективность многих красителей, например 3,3',9-триэтил-5,5'-дифенилксанкарбодиазидов в 2 раза; б) триарилфосфины (X) и гетероциклические основания XI, XII повышают дополнительную светочувствительность фотослоев, сенсibilизированных тетра-, пента- и гексакарбодиазидов и понижают эффективность карбо- и дикарбодиазидов;

в) триазинильные производные 4,4'-диаминотилбен-2,2'-дисульфокислоты (например, IX), используемые обычно совместно с восстановителями типа ароматических фенолов, обладают более широким спектром действия — повышают эффективность многих ди- и трикарбодиазидов [60, 61], мероцианинодиазидов [62] и некоторых других красителей [63]. При этом не удается выявить зависимости между степенью активации красителей и особенностями строения или окислительно-восстановительными свойствами (табл. 4, 5). В ряду трикарбодиазидов активаторы типа IX играют и роль антиуадлизирующих веществ (табл. 6), что осложняет анализ результатов. В подобных случаях основным активатором является восстановитель², например пирокатехин (XIII), в присутствии которого чувствительность фотослоев повышается и за счет снижения десенсibilизирующего действия красителей.

² Частное сообщение С. В. Натансон и Н. В. Богдановой, которым мы выражаем благодарность.

[24, 54, 55], что компонентоустойчивость ИКЦ II и III возрастает или понижается, если при варьировании эмульсионных факторов (состав и размер микрокристаллов) изменяется структура адсорбционного слоя. Например, ИКЦ II ($R^1 = R^2 = C_2H_5; B^1 = B^2 = Cl$) в крупнозернистой AgBr(J)-эмульсии компонентоустойчив ($K = 100\%$; $J \gg M$, кривая 2 рис. 4, а), а в особомелкозернистой эмульсии $K < 60\%$ ($J < M$, кривая 2 на рис. 4, б). Наоборот, в случае ИКЦ II [$R^1 = n-C_6H_{17}; R^2 = (CH_3)_3SO_3^-; B^1 = B^2 = COOC_2H_5$] величина K растет от 5—10% в крупнозернистых эмульсиях ($J = M = H$, кривая 3 на рис. 4, б) до 70—80% в особомелкозернистых эмульсиях (M, кривая 3 на рис. 4, а).

Повышение компонентоустойчивости сенсibilизаторов различного строения может быть достигнуто при совместном использовании красителей катионного и анионного характера введения в эмульсию в первом случае

Таблица 4
Влияние активаторов на светочувствительность фотослоев, сенсibilизированных красителями I

n	Краситель строения I ($B^1 = B^2 = H$)		Активатор (в присутствии XIII)	$S_{0,85}^{KC-14}$ при pBr		$E_{1/2}^{Red}, B$	$E_{1/2}^{Ox}, B$
	A	$R^1 = R^2$		2,2	3,6		
2	H	C_2H_5	Без активатора IX	1,0 2,0	2,6 5,0	-0,83	+0,58
2	CH_3	C_2H_5	Без активатора IX	1,0 4,0	3,0 8,0	-0,87	+0,62
2	CH_3	$(CH_3)_3SO_3^-$	Без активатора IX	1,0 1,0	4,5 4,5	-0,98	+0,55
3	$-OC_6H_4-i$	C_2H_5	Без активатора IX	1,0 4,0	1,8 5,7	-0,85	+0,30
4	9,11- $(CH_3)_2$	C_2H_5	Без активатора IX	1,0 3,5	8,0 20,0	—	—

Примечание. Величины $S_{0,85}^{KC-14}$ слоев при pBr 2,2 в отсутствие активатора приняты за 1,0.

Таблица 5

Влияние активатора IX на величины относительных квантовых выходов сенсibilизации M-состояния триазинов I ($B^1 = B^2 = H; R^1 = R^2 = CH_3, A = OCH_3$)

n в красителе I	Активатор IX	$S_{0,85}^{KC-14}$ при pBr		η_r^{430} при pBr	
		2,2	3,6	2,2	3,6
1	Без активатора	1,0	1,5	0,28	0,58
	В присутствии активатора	1,9	1,8	0,52	0,54
2	Без активатора	1,0	1,9	0,26	0,90
	В присутствии активатора	1,8	2,2	0,50	0,88
3	Без активатора	1,0	2,0	0,19	0,44
	В присутствии активатора	2,0	2,7	0,43	0,46

Примечание. Величины $S_{0,85}^{KC-14}$ слоев при pBr 2,2 в отсутствие активатора приняты за 1,0.

Таблица 6

Влияние пирокатехина (XIII) и активатора IX на параметры фотослоев, сенсibilизированных красителями I ($B^1 = B^2 = H; A = CH_3; R^1 = R^2 = C_2H_5$)

Краситель строения I n	Добавки	pBr 3,6				$D_0^{R^1}$
		$S_{0,85}$		η_r^{430}		
		красный	синий	красный	синий	
2	Без добавки	170 (200)*	100 (125)*	3,00	2,98	0,19 (0,11)*
	XIII	180	115	3,20	3,17	0,10
	IX	460	95	3,12	3,08	0,11
	XIII + IX	570	110	2,98	3,15	0,10
3	Без добавки	85 (150)*	35 (65)*	3,15	3,00	0,75 (0,20)*
	XIII	240	75	2,95	2,90	0,38
	IX	150	35	3,17	3,08	0,20
	XIII + IX	390	70	3,10	3,15	0,18

* Приведены величины светочувствительности при плотности нуали, соответствующей слою с активатором IX.

Таблица 7

Влияние соединений V—VII и IX на сенсбилизирующее действие красителей в КЗЭ и ОМЗЭ

Краситель	Добавки	$S_{\text{КЗЭ-18}}^{0,85}$	
		КЗЭ ($\bar{d} = 1,0 \text{ мкм}$)	ОМЗЭ ($\bar{d} = 0,08 \text{ мкм}$)
I: $B^1 = B^2 = 4,5\text{-бензо}$; $A = C_2H_5$; $R^1 = R^2 = (CH_2)_2SO_2^-$;	Без добавки	100	100
	VI	140	400
II: $R^1 = R^2 = C_2H_5$; $B^1 = B^2 = SO_2CF_3$	Без добавки	100	100
	V	100	150
IV: Z — бензоксазол; Y = S; $R^1 = R^2 = C_2H_5$	Без добавки	100	100
	VI	90	300
	VII	85	240
I: $B^1 = B^2 = 6,7\text{-бензо}$; $R^1 = R^2 = C_2H_5$; $n = 3$	Без добавки	100	100
	IX	300	1000

Таблица 8

Влияние активаторов различного типа на эффективность спектральной сенсбилизации крупнозернистых эмульсий красителем XIV

Добавки	Интенсивность М-полосы, в % ($\lambda_{\text{сен}}^{\text{max}} = 550 \text{ нм}$)	S_{max}	φ_r^{420}
Без добавки	100	100	0,23
V (ЦНК-1)	67	70	0,26
VII (ЦНК-4)	45	27	0,12
VII (ЦНК-5)	30	10	0,05
IX	102	200	0,43

2. Специфичность эффекта активации проявляется в зависимости от эмульсионных факторов. При повышении rBr эмульсии от 2,2 до 3,6 активация сенсбилизирующего действия карбо-, дикарбо- и трикарбоцианинов соединения IX уменьшается, а дибензотиакарбоцианинов в присутствии Акт-1 практически исчезает [6]. Интересно отметить, что введение активаторов в эмульсию и уменьшение концентрации ионов брома обуславливают в ряде случаев почти одинаковый рост величин относительного квантового выхода сенсбилизации (φ_r^{420}) (см. табл. 5).

Следует подчеркнуть, что степень активации уменьшается в эмульсиях с осаждением твердой фазы ПАВ [23] и резко увеличивается в мелко- и особо мелкозернистых эмульсиях (табл. 7).

3. Эффект активации специфичен даже в ряду соединений одного типа, например ЦНК. Из табл. 8 видно, что ЦНК-1 не оказывает влияния на величину φ_r^{420} М-состояния 3,3'-диэтил-5,5'-дибензилтиодиазола-1,3,4-карбоцианина (XIV), а производные 1,2-оксинафтойной кислоты (ЦНК-4 и особенно ЦНК-5) уменьшают ее. Квантовый выход этого же красителя в присутствии IX растет.

С другой стороны, соединения V—VII (ЦНК-1, ЦНК-3 и ЦНК-5) обуславливают значительный рост φ_r^{420} М-состояния мероцианиноцианинов XV (рис. 5). Очевидно, это является логическим следствием экспериментально установленного факта, что и активирующее, и депрессирующее влияние подобных соединений обусловлено наличием в молекуле главным образом высокомолекуляр-

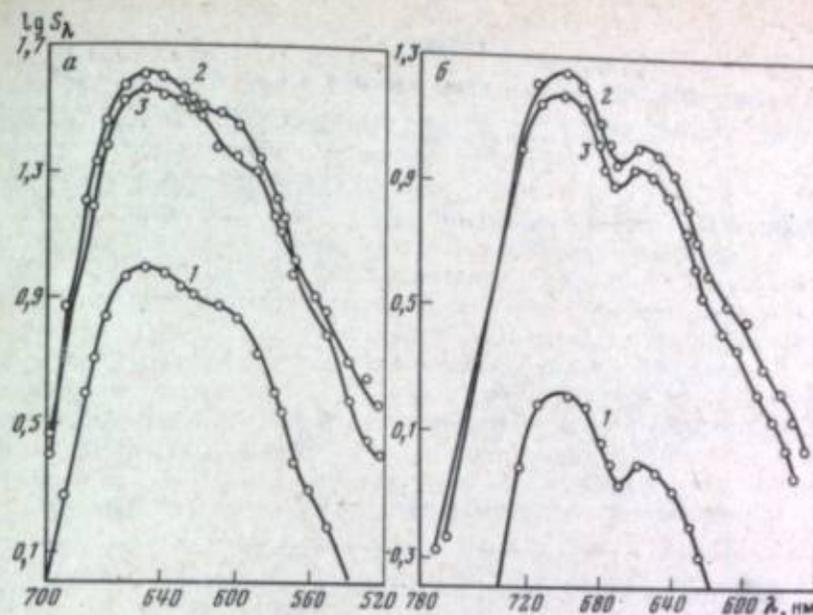
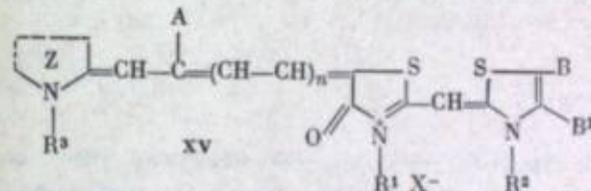


Рис. 5. Кривые распределения спектральной чувствительности крупнозернистых эмульсий, сенсбилизованных мероцианиноцианинами XV ($R^1 = R^2 = R^3 = C_2H_5$, $n = 0$, $B = B^1 = C_6H_5$)

а) Z = 4,5-дифенилтиазол, $c_{\text{кр}} = 48 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgHal: 1 — без активатора ($\varphi_r = 0,28$), 2 — с ЦНК-1 ($\varphi_r = 0,65$), 3 — с ЦНК-3 ($\varphi_r = 0,65$), б) Z = ксантин-4; $c_{\text{кр}} = 32 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgHal: 1 — без активатора ($\varphi_r = 0,23$), 2 — с ЦНК-1 ($\varphi_r = 0,71$), 3 — с ЦНК-5 ($\varphi_r = 0,68$)

ного алифатического остатка, а также кислотной группы [50].



4. Анализ некоторых физико-химических свойств активаторов и сенсбилизаторов не позволяет выявить однозначные зависимости между ними и эффектом активации:

а) Показано, что батохромный сдвиг максимума М-полосы в присутствии различных активаторов, установленный в водно-спиртовых (9 : 1) растворах [49, 51, 64] на поверхности микрокристаллов, в одних случаях четко выявлен, в других — не обнаруживается. Однако наличие сдвига 10—20 нм, обусловленного взаимодействием пары катион ди- или трикарбоцианина и анион сульфокислоты IX [65], не определяет эффекта активации.

Так, из рис. 6 видно, что в случае 9,11-(CH_2)₂- и 9,11- $CH_2CHCONH_2CH_2$ -замещенных тиадикарбоцианинов при введении соединения IX в особомелкозернистую эмульсию имеет место батохромный сдвиг М-полосы (16 и 23 нм), но активация наблюдается только у первого из них ($\Delta \lg S = 0,3$ и $-0,06$ соответственно). Однако из рис. 5 и табл. 8 следует, что как при активации, так и при депрессии сенсбилизирующего действия красителей XIV и XV максимум поглощения М-полосы в эмульсии не изменяется.

б) Влияние активаторов на адсорбцию сенсбилизаторов исследовано главным образом в модельных системах — в спиртовых и водно-спиртовых суспензиях AgBr. Из табл. 9 [59] видно, что при введении соединений VIII в системы с rBr 2,5 и 5,0, содержащие ТКЦ I ($n = 1$, $B^1 = B^2 = 4,5\text{-бензо}$; $A = R^1 = R^2 = C_2H_5$), адсорбция этого красителя увеличивается, но повышение сенсбилизирующего действия наблюдается только при rBr 2,5 [6]. В системах же, содержащих соответствующий ТКЦ I с γ -сульфопропильными группами при атомах азота, не склонный к активации, соадсорбция активатора VIII (Акт-1)

Влияние активаторов на адсорбцию красителей I на препарате AgBr*

pВг системы	Активатор VIII	Количество адсорбированного активатора (10 ³ ммоль/г AgBr)		
		исходным препаратом	препаратом после адсорбции ТКЦ I (A = C ₆ H ₆ ; B ¹ = B ² = 4,5-бензо) при	
			B ¹ = B ² = C ₆ H ₆	B ¹ = B ² = (CH ₃) ₂ SO
2,5	Акт-1	0,3	0,8	0,2
5,0	Акт-1	0,6	1,0	0,3
2,5	Акт-2	0,07	0,4	0,07
5,0	Акт-2	0,07	0,4	0,07

* Концентрация исходных растворов: красителей — 3·10⁻⁴ моль/л, активаторов — 2·10⁻³ моль/л.

с сенсibilизатором не имеет места, а адсорбция активатора VIII (Акт-2) даже уменьшается [59].

О причинах повышения сенсibilизирующего действия красителей активаторами строения V—XII высказывались различные предположения, однозначности в этом вопросе нет. Питч и Краус [66] полагают, что этот эффект может быть обусловлен либо тем, что ЦНК являются химическими сенсibilизаторами, что наблюдается главным образом в особомелкозернистых эмульсиях [36], либо образованием химических соединений сенсibilизатор—ЦНК [67, 68].

Ристер [45] и Гильман [46] также считают основной причиной активации взаимодействие в адсорбционном слое красителей с активаторами, содержащими

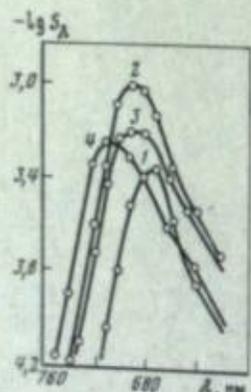


Рис. 6. Кривые распределения спектральной чувствительности особомелкозернистых эмульсий ($\bar{d} = 0,05$ мкм), сенсibilизированных красителями I ($n = 2$, B¹ = B² = H, B¹ = B² = C₆H₆)

1, 2: A = 9,11-(CH₂)₂; 3, 4: A = 9,11-CH₂CH(CONH₂)CH₂. 1, 3 — краситель + Акт-1. Концентрация красителей 12·10⁻⁴ моль/моль AgBr.

ми сульфогруппы. Причем эти сульфокислоты играют роль своеобразных «сенсибилизаторов» или «склеивающих» веществ, возможно отделяющих сенсibilизатор от поверхности AgHal⁴, в результате чего уменьшается вероятность рекомбинации фотоэлектрона с дыркой красителя.

В связи с тем, что одни и те же соединения оказывают и активирующее и депрессирующее влияние на спектральную сенсibilизацию полиметиновых красителями, часто обладающими очень близкими значениями pK_{a} , $E_{1/2}^{Ox}$ и $E_{1/2}^{Red}$, но отличающимися гидрофобно-гидрофильным балансом или пространственной конфигурацией молекулы, можно предположить, что эти эффекты обусловлены однотипными процессами.

Изменение величины Φ_{r}^{420} М-состояния различных красителей в присутствии в адсорбционном слое соединений V—IX при постоянном положении максимума М-полосы свидетельствует об изменении ориентации молекул ПМК на поверхности.

* Возможность проявления сенсibilизирующего действия красителем, не адсорбированным непосредственно на поверхности микрокристаллов, однозначно не доказана [9, 10].

поверхности. Косвенным, но, с нашей точки зрения, убедительным доказательством этого предположения служит почти одинаковое увеличение значений Φ_{r}^{420} М-состояния ПМК, наблюдаемое при введении активаторов или при уменьшении концентрации Br-ионов в системе [16, 50].

Возможно, что роль активаторов заключается и в вытеснении с поверхности эмульсионных микрокристаллов ионов брома (или каких-то соединений), снижающих эффективность процесса спектральной сенсibilизации, так как при увеличении pВг системы, как уже отмечалось, активация уменьшается, а в ряде случаев и не наблюдается [16].

Основное содержание работ другого направления в исследовании спектральной сенсibilизации заключается в выявлении количественных зависимостей фотографического действия ПМК от величин окислительно-восстановительных потенциалов и в изучении механизмов спектральной и химической сенсibilизации, суперсенсibilизации и десенсibilизации.

За последние 10—15 лет опубликовано большое число статей [29—35, 45, 69—77], в которых описаны свойства красителей самого разнообразного строения, существенно различающихся значениями $E_{1/2}^{Red}$ (от -0,54 до -1,60) и $E_{1/2}^{Ox}$ (от 0,21 до 1,63), в частности триа- и хино-2-цианинов с различной длиной цепи, эффективных ортохроматических сенсibilизаторов — имидакарбоцианинов с $E_{1/2}^{Red} = -1,4$ В и $\Phi_{r}^{420} = 0,99$ — и типичных десенсibilизаторов -5,5'- и 6,6'-динитро-ТКЦ, индолоцианинов и феносафранина с $E_{1/2}^{Red} \leq -0,8$ | В (см. 5).

В общем виде зависимости фотографического действия полиметиновых красителей от величин $E_{1/2}^{Red(Ox)}$ определяют так называемые «пороговые» значения потенциалов: $E_{1/2}^{Ox} = 0,35 \div 0,5$ В и $E_{1/2}^{Red} = -1,05$ В. Эффективная спектральная сенсibilизация характерна для красителей с $E_{1/2}^{Red} > -1,05$ | В (см. 6) и $E_{1/2}^{Ox} > 0,5$ В; при $E_{1/2}^{Red} \leq -0,72$ | В она проявляется в очень слабой степени или вообще отсутствует. Максимальная способность к химической сенсibilизации наблюдается у ПМК с $E_{1/2}^{Red} > -0,72$ | В при $E_{1/2}^{Ox} < 0,35$ [32], $< 0,5$ [33] и даже $< 1,0$ В [34]. Десенсibilизирующее действие присуще красителям с $E_{1/2}^{Red} < -0,95$ | В и $E_{1/2}^{Ox} < 0,35$ В. Склонность к вуалеобразованию проявляется у триа-, тетра- и пентакарбоцианинов с $E_{1/2}^{Ox} < 0,3$ В при $E_{1/2}^{Red} < -0,72$ | В.

Наряду с этим ряд авторов пытается выявить количественные корреляции между значениями $E_{1/2}^{Ox(Red)}$ полиметиновых красителей и величинами, характеризующими их фотографическое действие, используя различные критерии для его определения.

Способность к химической сенсibilизации и десенсibilизации определяется (для оптимальных концентраций) величинами

$$P_m = 100 \lg E_{0,3 \text{ несен}} / E_{0,3 \text{ сен}} \quad [31, 34]; \quad S = S_{\text{сен}}^{420} / S_{\text{несен}}^{420} \quad [35].$$

Для характеристики сенсibilизирующего действия в различных работах использовались следующие величины:

- 1) дополнительная светочувствительность сенсibilизированных слоев за желтым фильтром — $S_{0,55}^{HC-18}$ [18, 19, 38, 78];
- 2) светочувствительность в максимуме полосы сенсibilизации — S_{max} [35];
- 3) относительная квантовая чувствительность — $S_{\lambda} / A_{\lambda}$ [24, 30];
- 4) относительный квантовый выход сенсibilизации М-, Н- и J-состояний — $\Phi_{r}^{420} = A_{420} \cdot 420 S_{\lambda} / A_{\lambda} S_{420}$ [9, 10, 19, 20, 78]; RQF по [32];
- 5) максимальная спектральная чувствительность $J_m = 100 [1 - \lg E_{0,3} (\text{минус синий}) + C]$ (см. 7).

* Обозначения «больше (>)» или «меньше (<)» относятся к абсолютной величине $E_{1/2}^{Red}$, как это принято в работах [31, 34].

* Отмечается [32], что при $E_{1/2}^{Red} > -1,05$ | В и $E_{1/2}^{Ox} > 0,35$ В абсолютные значения $E_{1/2}^{Ox}$ незначительны для спектральной сенсibilизации.

* C и C' — произвольные константы. (Для всех красителей, в том числе VI и VII с $J_m = 147$ и 9, $P_m = 176$ и 50, в эмульсии с $\bar{d} = 0,05$ мкм в работе [31] значение C' принято равным 200, что, естественно, ивелирует величины $S_m = 171$ и 159 и представляется неоправданным.)

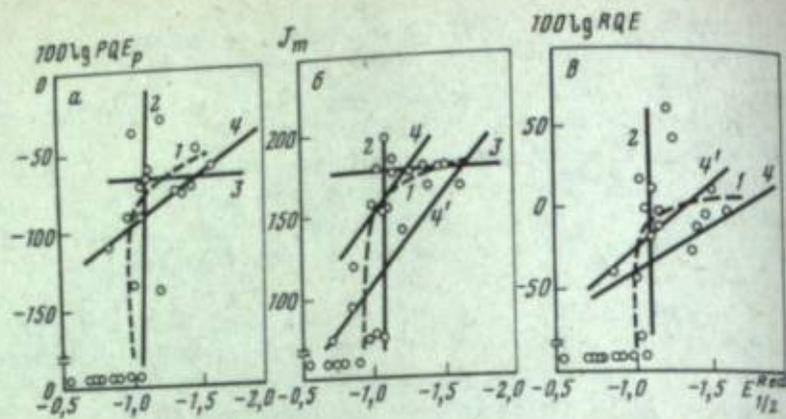


Рис. 7. Зависимость фотографической квантовой эффективности (а), максимальной спектральной чувствительности (б) и относительной квантовой эффективности (в) красителей от величины их потенциала восстановления

6) относительная спектральная чувствительность $S_m = J_m - P_m + \dots$ [31—34] ?;

7) фотографическая квантовая чувствительность $PQE = (1/A_1) E_{1/2}^{Red}$ [32—34].

Опубликованные данные позволяют сделать заключение о том, что во многих случаях зависимости суммарного эффекта спектральной чувствительности, определяемого по различным критериям, от величины $E_{1/2}^{Red}$ не однозначны и имеют столь общего характера, как это отмечается в ряде работ. Например, расположение точек на рис. 6—8 в работе [32] позволяет, по нашему мнению, представить зависимости $PQE (J_m, RQE) = f(E_{1/2}^{Red})$ иначе, чем у автор (рис. 7, кривая 1 [32]). Кривые на рис. 7 соответствуют: 2 — «пороговой вертикали», [73], 3 — «горизонтали» для мероцианинов [75], 4 — повышению квантовой эффективности ПМК при увеличении $E_{1/2}^{Red}$ от $|-1,0|$ до $|-1,6|$ В, что совпадает с выводом Харитоновой [30], сделанным для инфрасенсибилизаторов [$E_{1/2}^{Red} = -(0,7 \div 1,18)$ В], но противоречит данным для ИКЦ II о росте φ_r^{420} в состоянии при уменьшении $E_{1/2}^{Red}$ от $|-1,80|$ до $|-1,3|$ В [35].

При анализе результатов работ [29—35, 69—78] следует иметь в виду следующее.

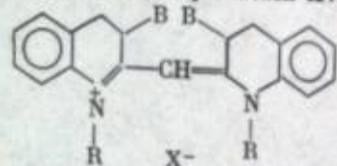
1. Изучаемые системы во многих случаях не соответствуют друг другу и реальным условиям применения сенсibilизаторов, так как авторы исследовали красители в равных, а не в оптимальных концентрациях. Так, при исследовании триацианинов I ($A = B = H, R = C_2H_5, n = 1 \div 4$) в одних случаях [31, 32] их вводят в особомелкозернистую эмульсию в количестве 10^{-4} моль/моль AgHal, т. е. почти оптимальном для красителей I ($n = 1 \div 4$), в других же [30] — в количестве $0,6 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgHal, близком к оптимальному для три- и тетракарбоцианинов.

2. Анализ данных по зависимости потенциалов окисления и восстановления ПМК от их строения показал, что величины $E_{1/2}^{Red(Ox)}$ изменяются пропорционально электронному характеру заместителей, но не отражают влияния их положения в молекуле, а также на компактность, планарность и гидрофобно-гидрофильный баланс. Кроме того, значения $E_{1/2}^{Red(Ox)}$ полиметиновых красителей безусловно, не связаны с другими свойствами, часто определяющими суммарный эффект спектральной чувствительности, — способностью к адсорбции и агрегации на поверхности микрокристаллов. Поэтому количественные корреляции между эффективностью сенсibilизаторов, в частности величинами $E_{1/2}^{Red}$ и значениями $E_{1/2}^{Red(Ox)}$ (даже при $E_{1/2}^{Red} > |-1,05|$ В), не могут иметь достаточный общий характер.

Это заключение подтверждается тем, что, во-первых, во всех группах ПМК выявлены многочисленные отклонения от зависимости $\varphi_r (S_{max}) = f(E_{1/2}^{Red})$, во-вторых, изменение эмульсионных факторов часто оказывает различное

Таблица 10

Свойства красителей XVI [73]



XVI

R	B	$E_{1/2}^{Ox}, B$	$E_{1/2}^{Red}, B$	pK_a [75]	φ_r^{420}
CH_3	H	$\mp 1,08$	$-1,04$	—	0,21
C_2H_5	H	$+0,99$	$-1,03$	1,50	0,03—0,05
C_2H_5	CH_3	$+1,00$	$-1,00$	2,87	0,005

Таблица 11

Свойства красителей I ($n = 1$; $B^1 = B^2 = CH_3O$)

Условный номер красителя	R^1, R^2	A	pK_a	$E_{1/2}^{Ox}, B$	$E_{1/2}^{Red}, B$	$S_{0,85}^{ИКЦ-18}$	φ_r^{420} для состояния			$\lambda_{max} J$ -состояния, нм
							H_2	M	J	
1	C_2H_5	H	-0,52	0,71	-1,12	40	0,29	0,38	—	
2	C_2H_5	C_2H_5	0,96	0,73	-1,21	100	0,30	0,35	0,80	650
3	C_2H_5	$n-C_9H_7$	0,87	0,75	-1,20	40	0,32	0,32	0,20	630
4	$n-C_9H_7$	C_2H_5	0,87	0,74	-1,18	30	0,15	0,20	0,19	625
5	$(CH_3)_2SO_3^-$	C_2H_5	0,88	0,72	-1,28	140	0,57	0,67	0,79	650
6	$n-C_4H_9$	C_2H_5	0,74	—	-1,49	25	0,20	0,17	0,21	625
7	$(CH_3)_2SO_3^-$	C_2H_5	1,08	—	—	120	0,68	0,67	0,98	650

влияние на фотографическую активность ПМК с равными или очень близкими значениями $pK_a, E_{1/2}^{Red}, E_{1/2}^{Ox}$.

Ниже приведены некоторые наиболее характерные, с нашей точки зрения, примеры для ПМК различного строения.

Монометицианины. Еще в 1937—1941 гг. [9] было выявлено, что введение CH_3 -групп в положения 3 или 3,3'-хиво-2-цианинов лишает краситель способности к спектральной чувствительности благодаря нарушению плоскостности молекулы. Как видно из табл. 10, величины $E_{1/2}^{Red}$ и $E_{1/2}^{Ox}$ при этом не изменяются, а $\varphi_r^{420} = 0,05$ и $< 0,005$ [73]. Кроме того, для N,N'-диметил- и N,N'-диэтилхино-2-цианинов в противоположность ранее отмеченной меньшей эффективности первого красителя [74] приведены значения $\varphi_r^{420} = 0,21$ и $0,05$ соответственно [73].

Карбо-, ди- и трикарбоцианины. В ряду 5,5'-диметокси(диметил)-9-этилтрикарбоцианинов с различными заместителями при атомах азота с близкими величинами pK_a и почти равными $E_{1/2}^{Red(Ox)}$ наблюдается существенно разная фотохимическая активность M-, J- и H-состояний, что обусловлено гидрофобно-гид-

Величины φ_r^{420} найдены графически (см. рис. 19 в работе [73]).

Таблица 14

Окислительно-восстановительные свойства и сенсibiliзирующее действие мероцианиноцианинов XV в особомелкозернистой AgBr(J)-эмульсии с различным размером микрокристаллов

Условный номер красителя	Красители XV (R = C ₆ H ₅)						$E_{1/2}^{Red}$, В	$E_{1/2}^{Ox}$, В	$S_{\lambda \max} \cdot 10^{-4}$ при \bar{d} (мкм), равных	
	Z	A	n	B ¹	R ¹	R ² , R ³			0,03 *	0,05 **
1	4,5-Дифенил-тиазол	—	0	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-1,32	+0,59	3,8	25
2	4-Фенилтиазол	—	0	H	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ SO ₂ ⁻	-1,25	+0,47	4,9	18
3	4-Фенил-5-метилтиазол	—	0	H	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ SO ₂ ⁻	-1,31	+0,44	4,5	19
4	5-Метоксибензотиазол	OC ₂ H ₅	1	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-1,01	+0,44	1,3	23
5	Хинолин-4	—	0	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-1,03	+0,45	0,8	13
6	Хинолин-4	—	0	H	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ SO ₂ ⁻	-1,11	+0,41	0,9	15

* Прimitивная особомелкозернистая эмульсия.

** Особомелкозернистая эмульсия с восстановительной сенсibiliзацией.

Однако показано, что, как правило, мероцианины — производные 2-алкил-(арил, гетарил)иминотиазолидинона-4, в том числе и указанный выше краситель, в крупнозернистых эмульсиях проявляют крайне слабое сенсibiliзирующее действие, что обусловлено их незначительной адсорбцией на микрокристаллах [84].

Мероцианиноцианины XV с равными или близкими значениями потенциалов восстановления ($\Delta E_{1/2}^{Red} = -0,06$ В и $+0,10$ В) исследованы в различных эмульсиях (табл. 14). В примитивной особомелкозернистой эмульсии N,N'-ди- γ -сульфоалкилпроизводные обуславливают большую величину S_{\max} фотослоев, чем красители с алкильными группами (ср. № 1—3), либо равную ей (№ 5, 6). В особомелкозернистых эмульсиях с восстановительной сенсibiliзацией и в крупнозернистых эмульсиях более эффективны полиметиновые красители с алкильными группами при циклических атомах азота.

Таким образом, и в этом ряду красителей, адсорбирующихся на микрокристаллах преимущественно в М-состоянии, суммарный эффект спектральной сенсibiliзации не удается непосредственно связать с величинами $E_{1/2}^{Red(Ox)}$.

Выше неоднократно отмечалась [6, 8, 35, 77] специфичность изменения сенсibiliзирующих свойств ПМК, в том числе с близкими значениями $E_{1/2}^{Red(Ox)}$ при варьировании эмульсионных факторов — величины r_{Bg} (см. табл. 1, 4) и типа эмульсии (см. табл. 14). Из большого числа опубликованных и полученных нами экспериментальных данных ниже приведены три примера, четко иллюстрирующих зависимость фотографического действия красителей от параметров эмульсии.

1. Показано [7], что в полидисперсной эмульсии, в которой образуются глубокие ловушки фотоэлектронов, способность ряда ТКЦ, в том числе приведенных в табл. 11 [78], к десенсибилизации не обнаруживается. В монодисперсной эмульсии (на октаэдрах) образуются мелкие электроакцепторные центры и эти же красители ($E_{1/2}^{Red} > |-1,1|$ В и $E_{1/2}^{Ox} > 0,6$ В) десенсибилизуют, т. е. глубина ловушки недостаточна для удержания электрона. Следовательно, способность ПМК к десенсибилизации, т. е. рекомбинации электронов с дырками, захваченными красителями, определяется в данном случае не величинами $E_{1/2}^{Ox(Red)}$, но условиями их применения, в первую очередь характером центров [7].

2. Один и те же красители с $E_{1/2}^{Ox} \geq 0,35$ В (например, оксадиметинмероцианин [31, 32]; $E_{1/2}^{Ox} = 0,40$ В; $E_{1/2}^{Red} = -1,60$ В) повышают собственную светочувствительность эмульсии с сернистозолотой сенсibiliзацией ($P_m = 195$)

[31] и проявляют слабое десенсибилизующее действие на эмульсии с восстановительной сенсibiliзацией ($P_r = -11$) [32].

3. Высокоосновные хино-2-дикарбо- и трикарбоцианины ($pK_a = +2,73, +1,61$ [75]; $E_{1/2}^{Ox} = 0,28$ и $0,26$ В; $E_{1/2}^{Red} = -0,98$ и $-0,72$ В [31]) обуславливают значительную плотность вуали фотослоев в средне- и крупнозернистых AgBr(J)-эмульсиях ($\bar{d} = 0,4 \div 1,0$ мкм) даже при концентрациях $(4 \div 12) \cdot 10^{-6}$ моль/моль AgHal [85] и не обнаруживают склонности к вуалеобразованию в мелко- и особомелкозернистых эмульсиях при концентрациях $(200 \div 400) \cdot 10^{-6}$ моль/моль AgHal.

Таким образом, указанные выше «пороговые» значения $E_{1/2}^{Ox(Red)}$ полиметиновых красителей для спектральной и химической сенсibiliзации и десенсибилизации, по-видимому, определяют преобладающее свойство ПМК лишь в примитивных особомелкозернистых эмульсиях. Использование же значений потенциалов окисления и восстановления ПМК в качестве основных параметров, обуславливающих суммарный эффект спектральной сенсibiliзации различных фотографических эмульсий, неправомерно, так как не обеспечивает необходимый объем информации о поведении красителей в этих системах.

Известно, что при адсорбции ПМК на эмульсионных микрокристаллах возможно образование π -комплексов с катионом Ag^+ решетки или с AgHal (см. ссылки [36—39] в работе [11]), обусловленное как электростатическим, так и π -электронным взаимодействием, причем последнее может быть весьма значительным, так как связано с делокализацией π -электронов по сопряженной цепи красителей.

Пропорциональная зависимость скорости образования комплексов переноса заряда ИКЦ с веществами, проявляющими электроакцепторные свойства (например, с n -бензохиноном), от величин их pK_a [86] косвенно подтверждает, что основность является одним из важнейших факторов, определяющих суммарный эффект спектральной сенсibiliзации. Возможно, что определение значений pK_a большого числа сенсibiliзаторов в адсорбированном состоянии на поверхности микрокристаллов позволит более четко выявить зависимость фотографического действия ПМК от их основности [77].

Анализ изложенного подтверждает заключение об очень сложной зависимости суммарного эффекта спектральной сенсibiliзации от всех свойств ПМК, в том числе значений $E_{1/2}^{Ox(Red)}$, а также от эмульсионных условий, оказывающих значительное, в ряде случаев преобладающее, влияние на фотографическое действие красителей.

Поэтому, как неоднократно отмечалось ранее [11, 18, 19, 38, 78], только в группах ПМК, отличающихся одним элементом строения, удается выявить параметры, определяющие фотографическое действие: pK_a , $E_{1/2}^{Red(Ox)}$, гидрофобно-гидрофильный баланс, планарность молекулы, адсорбция и способность к агрегации на микрокристаллах, фотохимическая активность молекулярного и полимолекулярных H- и J-состояний.

Вопрос о критерии оценки суммарного эффекта спектральной сенсibiliзации также очень сложен. Представляется неоправданным применение всех относительных величин, включающих произвольные константы (см. выше, а также [31—34]).

При изучении эффективности спектральной сенсibiliзации в приближенном аспекте, как правило, критериями являются общая и дополнительная (за светофильтрами $S_{0,85}^{RC-18}$ и $S_{0,95}^{RC-14}$) светочувствительность фотослоев, энергетическая светочувствительность при определенных длинах волн (S_{\max}), относительная квантовая чувствительность (S_{λ}/A_{λ}), а также относительные квантовые выходы сенсibiliзации (Φ_r^{420}).

На большом экспериментальном материале установлено, что зависимость Φ_r^{420} от концентрации красителя в эмульсии также может служить весьма полезной характеристикой, так как максимальные значения Φ_r^{420} для многих красителей не совпадают с Φ_r^{420} при оптимальных концентрациях [20]. Если при увеличении концентрации красителей величина Φ_r^{420} систематически уменьшается (кривые 1—3 на рис. 8), как это имеет место в случае ряда тиацианинов I

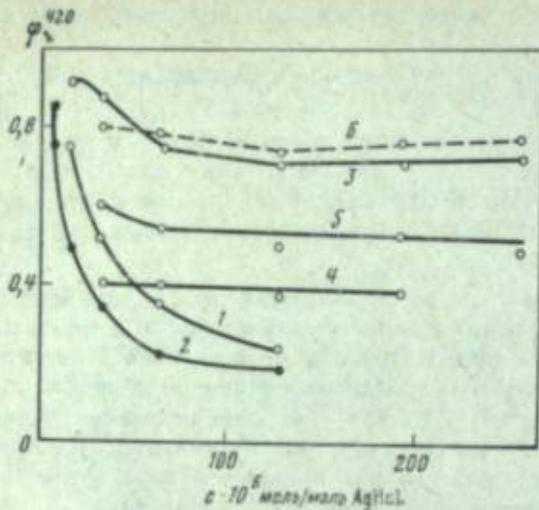


Рис. 8. Зависимость величины относительного квантового выхода сенсibilизации для М-состояния красителей от их концентрации в крупнозернистой эмульсии

1 — тиацианин I ($n = 1$, $R^1 = R^2 = C_6H_5$, $A = H$, $B^1 = B^2 = CH_3$), $c = 32 \cdot 10^{-6}$ моль/моль AgHal; 2 — мероцианиноцианин XV ($Z = 3$ -этил-6,7-тетраметилбензотиазол, $A = C_6H_5$, $n = 0$, $R^1 = R^2 = C_6H_5$, $B^1 = COOC_2H_5$), $c = 16 \cdot 10^{-6}$ моль/моль AgHal; 3 — тиацианин I ($n = 1$, $R^1 = R^2 = C_6H_5$, $A = CH_3$, $B^1 = B^2 = H$), $c = 128 \cdot 10^{-6}$ моль/моль AgHal; 4 — мероцианиноцианин IV ($Y = S$, $Z = 3$ -этилбензотиазол, $R^1 = R^2 = C_6H_5$), $c = 160 \cdot 10^{-6}$ моль/моль AgHal; 5, 6 (для J-состояния) — ИКЦ II ($R^1 = R^2 = (CH_3)_2SO_2$, $B^1 = B^2 = COOC_2H_5$), $c = 160 \cdot 10^{-6}$ моль/моль AgHal

или мероцианиноцианинов XV, то их эффективность значительно возрастает при повышении ρVg эмульсии или в присутствии активаторов определенного типа (см., например, табл. 4 и 13, а также работы [57, 58, 60]).

Если же величина ϕ_r^{420} красителей почти не зависит от концентрации, например в случае мероцианинов (кривая 4 на рис. 8), а также многих N,N'-дисульфолкилцианинбетаинов (кривые 5 и 6), то увеличение эффективности спектральной сенсibilизации указанными способами, как правило, не достигается.

Таким образом, характер зависимости $\phi_r^{420} = f(c)$ свидетельствует о возможности повысить сенсibilизирующее действие красителей при варьировании эмульсионных факторов или активаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Климко Э. Ф., Колодкин Ф. Л., Лифшиц Э. Б. Обзорная информация. Сер. Химико-фотограф. про-сть. М.: НИИТЭ-ХИМ, 1979. 51 с.
2. Günther E., Moisar E.— J. Photogr. Sci., 1965, vol. 13, p. 280—290.
3. Borginon H., Danckaert V.— Photogr. Korrr., 1962, Bd. 98, S. 84—89; Philippaerts H., Vanasche W., Claes F. H.— J. Photogr. Sci., 1972, vol. 20, p. 215—223.
4. Boyer S., Cappaclere J.— J. Chem. Phys., 1963, vol. 60, p. 1123—1130.
5. Бреслав Ю. А., Кузнецова Л. Н., Ужусова В. А. и др.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1975, т. 20, с. 321—327.
6. Натансон С. В., Кузнецова Л. Н.— Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 61—69.
7. Grishina L. N., Breslav Y. A., Natanson S. V.— In: Papers from the ICPS (Rochester, 1978). Rochester: Inst. of Technol., 1978, vol. IV-16, p. 175.
8. Натансон С. В.— Успехи науч. фотографии, 1970, т. 15, с. 78—98.
9. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса/Пер. с англ.; Под ред. А. Л. Картужанского, В. Н. Синцова. Л.: Химия, 1973. 576 с.
10. Джеймс Т. Теория фотографического процесса/Пер. с англ.; Под ред. А. Л. Картужанского. Л.: Химия, 1980. 672 с.
11. Натансон С. В., Лифшиц Э. Б.— Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 23—42.
12. Collier S. S., Gilman P. B.— Photogr. Sci. and Eng., 1972, vol. 16, p. 413—430.
13. Herz A., Helling J.— J. Colloid Sci., 1962, vol. 17, p. 293—304.
14. Dietz F. J.— J. Signal AM, 1978, Bd. 6, S. 245—266; S. 341—361.
15. Natanson S. V.— In: Congr. et Colloq. L'Universite Liège (Liège, 1959). Vol. 23. Scientific Photography. Oxford etc.: Pergamon press, 1962, p. 457—470; В кн.: Кинотехника. М.: НИКФИ, 1963, вып. 2, с. 23—36.
16. Натансон С. В.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1963, т. 8, с. 362—369.
17. Натансон С. В., Сенникова Н. И.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н-и и проект. ин-та хим. фотогр. пром-сти, 1968, вып. 1, с. 34—44; Сенникова Н. И. Исследование адсорбции цианиновых красителей на галогенидах серебра: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: Госнихимфотопроект, 1978. 21 с.
18. Левкоев И. И., Лифшиц Э. Б.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1958, т. 3, с. 419—426.
19. Levkoev I. I., Lifschitz E. B., Natanson S. V. et al.— In: Ergebn. intern. Konf. wiss. Photogr. (Köln, 1956). Darmstadt: Verl. O. Helwich, 1958, S. 109—120; Tr. НИКФИ, 1957, вып. 20, с. 55—67.

20. Климко Э. Ф., Натансон С. В.— В кн.: Кинотехника. М.: НИКФИ, 1963, вып. 2, с. 40—55.
21. Натансон С. В., Костина М. М.— Tr. НИКФИ, 1960, вып. 40, с. 50—55.
22. Лифшиц Э. Б., Радовицкая Е. В., Вавар А. Г., Левкоев И. И.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1975, т. 20, с. 400—404.
23. Лифшиц Э. Б., Натансон С. В., Климко Э. Ф. и др.— В кн.: Современное развитие метода выделения твердой фазы фотографической эмульсии. Ярославль: Верх.-Волж. изд-во, 1974, с. 160—177.
24. Шагалова Д. Я. Исследование фотографических свойств и компонентостойчивости карбоцианиновых красителей производных бензимидазола: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: Госнихимфотопроект, 1976. 24 с.
25. Pat. 1402420 (England).
26. Pat. 3706570 (US).
27. Pat. 3788859 (US).
28. Натансон С. В., Климко Э. Ф., Сергеева Э. Н.— В кн.: Проблемы голографии. М.: МИРЭА, 1973, вып. 3, с. 105—108.
29. Costa L., Grum F., Gilman P. P., jun.— Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 261—275.
30. Харитонова А. И. Исследование факторов, определяющих свойства инфракрасных мелкозернистых фотослоев, с целью разработки фотопластинок для оптоэлектроники: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: Госнихимфотопроект, 1979. 20 с.
31. Leubner I. H.— Photogr. Sci. and Eng., 1976, vol. 20, p. 61—68.
32. Leubner I. H.— Photogr. Sci. and Eng., 1978, vol. 22, p. 270—280.
33. Leubner I. H.— In: Papers from the ICPS (Rochester, 1978). Rochester: Inst. of Technol., 1978, vol. IV-8, p. 159—162.
34. Leubner I. H.— Photogr. Sci. and Eng., 1980, vol. 24, p. 138—143.
35. Шагалова Д. Я., Куркина Л. Г., Лифшиц Э. Б.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н-и и проект. ин-та хим. фотогр. пром-сти, 1980, вып. 30, с. 139—145.
36. А. с. 457960 (СССР). Химический сенсibilизатор для галогенсеребряной желатиновой мелкозернистой фотографической эмульсии / Кононенко И. И., Климко Э. Ф., Богомолов К. С. и др. Заявл. 10.07.73, № 1946378/23—4; Опубл. в Б. И., 1975, № 3; МКИ G 03c, 1/10.
37. Капалун Л. Я., Шапиро Б. И., Богомолов К. С.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, с. 142—143.
38. Лифшиц Э. Б., Левкоев И. И., Ягупольский Л. М., Барсиль Н. С.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1966, т. 11, с. 175—186.
39. Лифшиц Э. Б., Лазарева Т. М.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н-и и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1968, вып. 1, с. 88—103.
40. А. с. 429405 (СССР). Фотографический материал/Кононенко И. И., Богомолов К. С., Натансон С. В. и др. Заявл. 24.05.72, № 1787940/23—4; Опубл. в Б. И., 1974, № 19; МКИ G 03c, 1/12.
41. Климко Э. Ф., Капалун Л. Я., Сергеева Э. Н. и др.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н-и и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1980, вып. 30, с. 134—138.
42. Jessup C. F. W., Willets F. W.— J. Photogr. Sci., 1975, vol. 23, N 5, p. 203—215.
43. Кононенко И. И., Климко Э. Ф., Грива Э. А.— В кн.: III Всесоюз. конф. по голографии (Ульяновск, 1978): Тез. докл. Л.: ЛИЯФ, 1978, с. 303—304.
44. Климко Э. Ф., Кононенко И. И., Сергеева Э. Н. и др.— В кн.: Сб. науч. тр. «Фотографические материалы и химические вещества для их получения»/Под ред. Э. Б. Лифшиц, В. С. Чельцова. М.: Госнихимфотопроект 1981, с. 56—61.
45. Rister O.— Photogr. Sci. and Eng., 1969, vol. 13, p. 13—20.
46. Gilman P. B., jun.— Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 418—430.
47. Шапиро Б. И.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, с. 64—75.
48. Лифшиц Э. Б., Рыбникова Т. Д., Лазарева Т. М.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1963, т. 8, с. 381—384.
49. Лифшиц Э. Б. Исследование сенсibilизирующих свойств роданициновых красителей и влияния на них цветных недиффундирующих компонент: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИКФИ, 1952, 40 с.; Лифшиц Э. Б., Натансон С. В., Левкоев И. И.— Журн. физ. химии, 1954, т. 28, с. 1572—1580; Натансон С. В., Лифшиц Э. Б., Левкоев И. И.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1956, т. 1, с. 174—182.
50. Лифшиц Э. Б., Натансон С. В., Левкоев И. И.— Успехи науч. фотографии, 1962, т. 8, с. 44—55.
51. Лифшиц Э. Б., Рыбникова Т. Д.— В кн.: Кинотехника. М.: НИКФИ, 1963, вып. 2, с. 75—104; Лифшиц Э. Б., Лазарева Т. М.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1964, т. 9, с. 266—276.
52. Jablonka S., Markocki W.— In: Kurzreferate ICPS-1974. Dresden, 1974, Bd. 1, S. 61.
53. Лифшиц Э. Б., Левкоев И. И., Народицкая Д. Я.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н-и и проект. ин-та хим. фотогр. пром-сти, 1968, вып. 1, с. 79—88.
54. А. с. 794592 (СССР). Способ сенсibilизации галогенсеребряных фотографических эмульсий для цветных кинофотографических материалов/Шагалова Д. Я., Лифшиц Э. Б., Формина Л. В. и др. Заявл. 23.11.73, № 1971568/23—04; Опубл. в Б. И., 1981, № 1; МКИ G 03c, 1/00.
55. Шагалова Д. Я., Лифшиц Э. Б.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н-и и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1979, вып. 28, с. 160—172.
56. Левкоев И. И.— Успехи науч. фотографии, 1970, т. 15, с. 99—151.
57. А. с. 104783 (СССР). Способ повышения светочувствительности кинофотографических материалов, сенсibilизированных роданициновыми красителями/Натансон

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С ПРИМЕСНЫМИ ЦЕНТРАМИ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

Возникновение примесных центров в процессе синтеза галогенсеребряных фотографических эмульсий хорошо подтверждается многочисленными данными [1]. Хотя взаимосвязь химической и спектральной сенсibilизации отмечалась во многих работах (например, [2, 3]), однако роль примесных центров в формировании спектральной чувствительности выяснена еще недостаточно. Сложность в решении указанной задачи определяется отсутствием надежных экспериментальных методов, позволяющих выделить из совокупности процессов, протекающих при образовании скрытого изображения, непосредственное взаимодействие красителей с примесными центрами различной природы.

Традиционным приемом повышения светочувствительности AgHal-эмульсий, как известно, является сернистая сенсibilизация, начальная стадия которой связана с возникновением сернистосеребряных кластеров переменного состава [4]. В связи с этим практическое значение имеет изучение взаимодействия органических красителей с $(Ag_2S)_n$ -кластерами. Приводимые ниже данные позволяют расширить представления о возможных способах обмена энергией между спектральным сенсibilизатором и примесным центром.

В качестве объектов исследования были выбраны однородные AgBr-эмульсии, синтезированные методом контролируемой двухструйной эмульсификации при рАг 8,6. Эмульсии со средним размером кубических микрокристаллов $\bar{d} = 0,21$ мкм подвергали сернистой сенсibilизации при 50°C в присутствии $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль $Na_2S_2O_3$ /моль AgBr в течение 3,5 час. В случае микрокристаллов с $\bar{d} = 0,15$ мкм продолжительность созревания эмульсии при 47°C составляла 3 часа, а концентрация сенсibilизатора — $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль $Na_2S_2O_3$ /моль AgBr. Люминесцентные исследования проводили при 77 К по методике, описанной в работе [4]. Все опыты, относящиеся к измерению спектров возбуждения свечения, выполняли в условиях, при которых на образец попадало одинаковое число квантов различной частоты. Для установления спектрального распределения коэффициента отражения T и оптической плотности D фотоэмульсионных слоев использовали спектрофотометр СФ-10.

В работах [4—7] показано, что сернистая сенсibilизация галогенсеребряных эмульсий сопровождается появлением низкотемпературной люминесценции в ближней ИК-области спектра. Ответственными за указанное свечение являются сернистосеребряные кластеры типа $(Ag_2S)_n$ или $(Ag_2S)_n Ag_m$ [6—8], созданные в процессе химической сенсibilизации, причем спектральное положение пика люминесценции зависит от величины n . Характерные спектры люми-

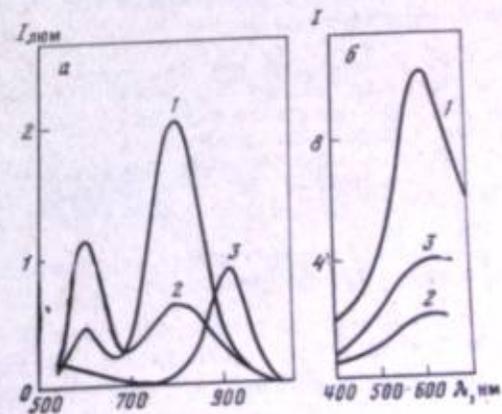


Рис. 1. Спектры люминесценции (а) и возбуждения ИК-полос свечения (б) бромсеребряных эмульсий ($\bar{d} = 0,15$ мкм), подвергнутых химическому созреванию

1 — в присутствии тиосульфата натрия;
2 — при pH 11,0;
3 — данные для желатиновых слоев, содержащих сернистосеребряные кластеры

70. Large R. F.— In: Photographic sensitivity (Cambridge, 1972): Proc. N. Y.: Acad. press, 1973, p. 241—263.
71. Vanassche W.— J. Photogr. Sci., 1973, vol. 21, p. 180—192.
72. Gilman P. B., jun.— Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 475—485.
73. Penner I. L., Gilman P. B., jun.— Photogr. Sci. and Eng., 1975, vol. 19, p. 102—114.
74. West W., Carroll B. H., Whitcomb D. H.— J. Phys. Chem., 1952, vol. 56, p. 1054—1067.
75. Лифшиц Э. Б., Спасокукоцкий Н. С., Коалова Е. С., Левкоев И. И.— Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 99—102.
76. Gürtler O., Konieczny B., Grossmann J. V., Bach G.— J. prakt. Chem., 1973, Bd. 315, S. 323—332.
77. Левкоев И. И., Лифшиц Э. Б., Натансон С. В.— In: Papers from the ICPS (Rochester, 1978). Rochester: Inst. of Technol., 1978, vol. IV, p. 147.
78. Levkoev I. I., Lifschitz E. B., Natanson S. V.— In: Congr. et Colloq. L'Université Liège (Liège, 1962). Vol. 23 Scientific Photography. Oxford etc.: Pergamon press, 1962, p. 440—456; В кн.: Кинотехника. М.: НИКФИ, 1963, вып. 2, с. 5—22.
79. Лифшиц Э. Б., Ягупольский Л. М., Народникова Д. Я. и др.— В кн.: Междунар. Конгр. по фотограф. науке (Москва, 1970): Докл. М.: Внесторгиздат, 1970, секция А, В, с. 254—257.
80. Лифшиц Э. Б., Шагалова Д. Я., Ягупольский Л. М. и др.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1979, т. 24, с. 140—142.
81. Куркина Л. Г., Сенников Г. П., Лифшиц Э. Б., Альперович М. А.— Сб. Всесоюз. н.-и. и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1979, вып. 28, с. 100—106.
82. Лифшиц Э. Б., Спасокукоцкий Н. С., Ягупольский Л. М. и др.— Журн. общ. химии, 1968, т. 38, с. 2025—2030.
83. Кудрявская Н. В., Троицкая В. И.— В кн.: Сб. науч. тр. «Фотографические материалы и химические вещества для их получения»/Под ред. Э. Б. Лифшиц, В. С. Чельцова, М.: Госинхимфотопроект, 1981, с. 25—35.
84. Герштейн Р. А., Лифшиц Э. Б., Ситник Э. П.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н.-и. проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1979, вып. 28, с. 5—13; 14—22.
85. Покровская К. И., Левкоев И. И., Натансон С. В.— Журн. физ. химии, 1956, т. 30, с. 161—171.
86. Nys J., Van den Neufel W.— Photogr. Kontr., 1966, Bd. 102, S. 37—45.
- С. В., Лифшиц Э. Б., Сытник З. П. и др. Заявл. 14.04.54, № 453757/1961; Оpubл. в Б. И., 1970, № 26; МКИ 57b, 8/01; А. с. 104282 (СССР). Способ повышения светочувствительности кинофотоматериалов, сенсibilизированных дикарбодиаминами/Натансон С. В., Лифшиц Э. Б., Покровская К. И. и др. Заявл. 14.04.54, № 453286/1960; Оpubл. в Б. И., 1965, № 3; МКИ 57b, 8/01; А. с. 110135 (СССР). Способ повышения светочувствительности галодосеребряных кинофотоматериалов, сенсibilизированных роданионными красителями/Лифшиц Э. Б., Натансон С. В., Покровская К. И. и др. Заявл. 15.08.56, № 556275; Оpubл. в Б. И., 1958, № 3; МКИ 57b, 8/01.
58. А. с. 319277 (СССР). Способ повышения светочувствительности панхроматических негативных кинофотоматериалов, сенсibilизированных 4,5,4'5'-дибензотиакарбодиаминами/Лифшиц Э. Б., Натансон С. В., Левкоев И. И. Заявл. 15.04.54, № 460039; Оpubл. в Б. И., 1976, № 39; МКИ G 03c.
59. Климко Э. Ф., Сенникова Н. И.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н.-и. и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1979, вып. 28, с. 119—130.
60. А. с. 154474 (СССР). Способ сенсibilизации галодосеребряных фотографических эмульсий/Вомпе А. Ф., Курепина Г. Ф., Левкоев И. И. и др. Заявл. 3.02.1962, № 763224/23—4; Оpubл. в Б. И., 1963, № 9; МКИ G 03c.
61. А. с. 164526 (СССР). Способ сенсibilизации галодосеребряных эмульсий/Вомпе А. Ф., Курепина Г. Ф., Александров И. В. Заявл. 28.04.1963, № 833602; Оpubл. в Б. И., 1964, № 15; МКИ G 03c.
62. Pat. 569808 (Belg.).
63. Pat. 4199360 (US).
64. Климко Э. Ф., Натансон С. В.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н.-и. и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1969, вып. 1, с. 104—121.
65. Вомпе А. Ф., Курепина Г. Ф., Левкоев И. И.— Сб. науч. тр. Всесоюз. н.-и. и проект. ин-та хим.-фотогр. пром-сти, 1979, вып. 28, с. 184—186.
66. Pletsch H., Krauss P.— Wiss. Ztschr. Hochsch. Chem. (Juna-Merseburg), 1971, Bd. 13, S. 81—85.
67. Горюховский Ю. Н., Грацианская З. И.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1957, т. 2, с. 42—50.
68. Borginon H., Berendsen R.— J. Photogr. Sci., 1965, vol. 13, p. 165—169.
69. Taní T.— Photogr. Sci. and Eng., 1969, vol. 13, p. 231—248; 1970, vol. 14, p. 237—250; J. Photogr. Sci., 1971, vol. 19, p. 161—166.

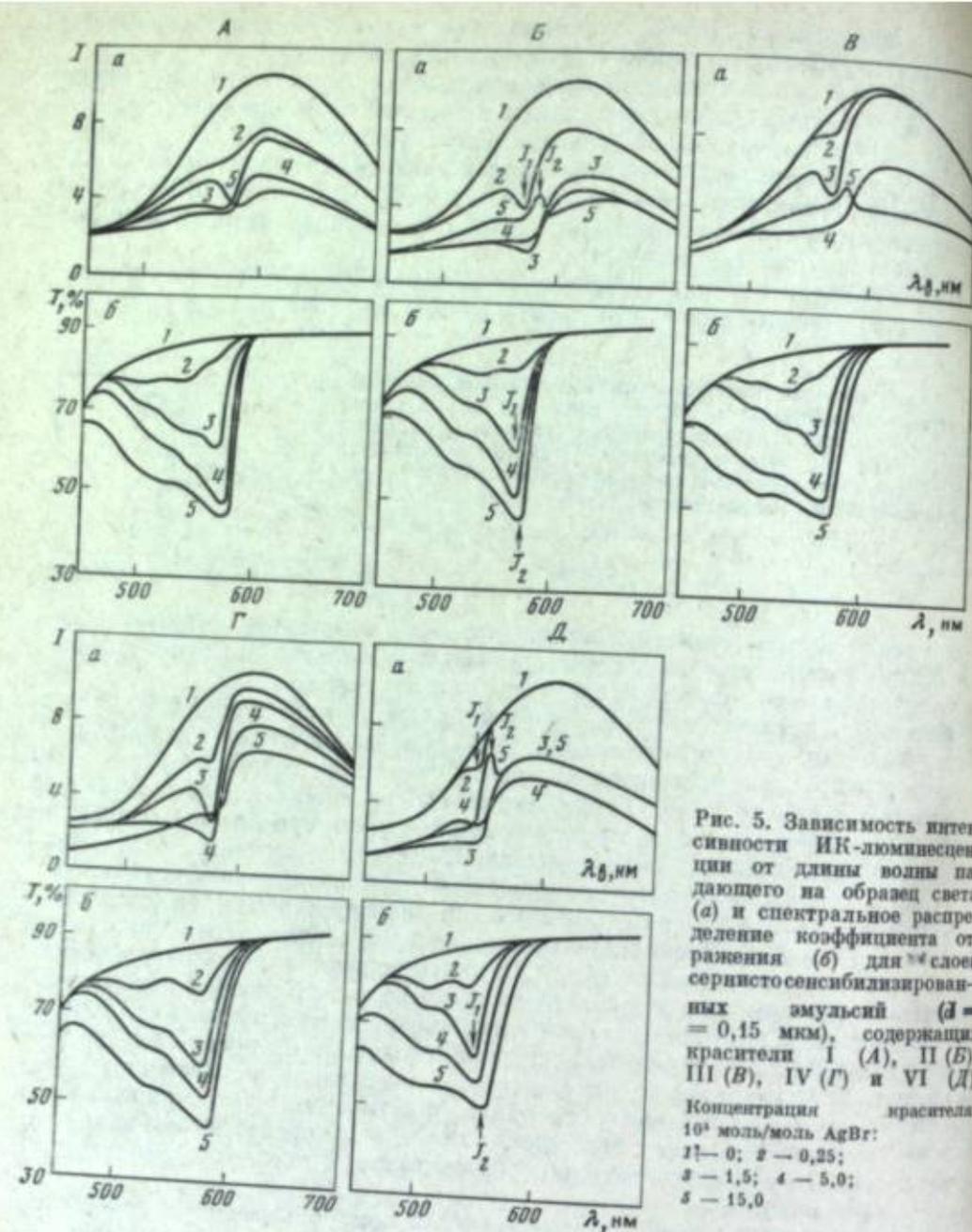


Рис. 5. Зависимость интенсивности ИК-люминесценции от длины волны падающего на образец света (а) и спектральное распределение коэффициента отражения (б) для 10^4 слоев сернисто-сенсibilизированных эмульсий ($\bar{d} = 0,15$ мкм), содержащих красители I (А), II (Б), III (В), IV (Г) и VI (Д).
Концентрация красителя, 10^4 моль/моль AgBr: 1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 1,5; 4 — 5,0; 5 — 15,0

кривая б), обладающего спектром поглощения, близким к спектрам красителей II и VII (см. рис. 3, б, кривая б).

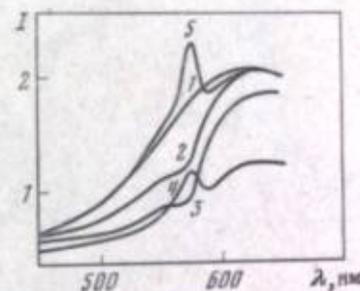
Антирезонансное взаимодействие красителя и кластера можно наблюдать и в случае сернистосенсibilизированных AgBr-слоев, в которые дополнительно введены J -агрегирующие красители (красители I—IV, VI, VII). На рис. 5, А—Г приведены зависимости $I = f(\lambda_n)$ и $T = f(\lambda)$ для AgBr-эмульсий ($\bar{d} = 0,15$ мкм), содержащих имидакарбодиамины, молекулы которых различаются суммарным зарядом. Использовались катионные (III, IV) и анионный (I) красители и краситель бетаиновой структуры с нулевым зарядом (II). На рис. 5, Д приведены данные для оксакарбодиамина VI. Из сопоставления этих экспериментальных результатов с данными, относящимися к модельной системе краситель—кластер (см. рис. 2 и 3), следует, что и в случае фотоэмульсионных слоев имеет место антирезонанс при взаимодействии возбужденных состояний спектрального сенсibilизатора и сернистосеребряного центра, сформированного в результате химической сенсibilизации, при этом сам эффект не связан определенным образом с суммарным зарядом и строением красителя.

Необходимым условием для проявления антирезонанса является не только энергетическое соответствие возбужденных уровней красителя и $(Ag_2S)_n$ -кластера, но также и непосредственный контакт сенсibilизатора с примесным центром. Поэтому люминесцентный метод позволяет однозначно установить непосредственное взаимодействие красителей с продуктами химической сенсibilизации, причем, как показали дополнительные измерения, антисенсibilизация люминесценции не является специфической особенностью $(Ag_2S)_n$ -кластера. Подтверждением этого служат приводимые ниже экспериментальные данные, относящиеся к Ag_2O -центрам.

Оксидосеребряные образования на поверхности AgBr-микрочастиц ($\bar{d} = 0,15$ мкм) были получены в результате химического созревания эмульсии при $47^\circ C$ и pH 11,0 (указанное значение pH создавали 1 М раствором КОН).

Рис. 6. Зависимость интенсивности ИК-люминесценции от длины волны падающего на образец света для бромсеребряной эмульсии ($\bar{d} = 0,15$ мкм), химически сенсibilизированной при pH 11,0 и содержащей краситель II

Концентрация красителя, 10^4 моль/моль AgBr: 1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 1,5; 4 — 5,0; 5 — 15,0



Созревание проводили в течение 1,5 час с применением инертной желатины, не содержащей сернистых соединений. Спектры люминесценции эмульсии, сенсibilизированной по описанному выше методу, характеризуются наличием полосы с $\lambda_{max} = 800$ нм, обусловленной свечением $(Ag_2O)_n$ -кластера (см. рис. 1, а, кривая 2). Если в эмульсию дополнительно ввести краситель в различных количествах, то зависимости $I = f(\lambda_n)$ для этих кластеров имеют вид, аналогичный описанному ранее для $(Ag_2S)_n$ центров.

Анализ результатов, представленных на рис. 5, б, указывает на то, что повышение концентрации красителя сопровождается снижением эффекта антисенсibilизации и увеличением интенсивности сенсibilизированной красителем люминесценции кластеров. Очевидно, при больших концентрациях красителя кластеры покрываются не мономолекулярными, а полимолекулярными слоями красителя, и поэтому появляется возможность передачи энергии к кластеру от возбужденного красителя из «наружных» слоев. Таким образом, в общем случае вид кривых $I = f(\lambda_n)$ обусловлен «наложением» эффектов антисенсibilизации и сенсibilизации, и если каким-то образом увеличить расстояние между кластером и красителем, то это должно привести к резкому уменьшению антисенсibilизации, хотя эффект сенсibilизации, связанный с переносом энергии между разделенными подсистемами, может и сохраниться (см., например, работы [17, 18]).

Неодинаковый характер взаимодействия красителя из «наружных» и «внутренних» слоев с кластером проявляется также в наблюдаемом иногда различном спектральном положении на кривых $I = f(\lambda_n)$ максимума при сенсibilизации и минимума при антисенсibilизации люминесценции. Из сопоставления представленных на рис. 5, Б и 5, Д зависимостей $I = f(\lambda_n)$ и $T = f(\lambda)$ следует, что в явлении антисенсibilизации участвуют J_1 -агрегаты, а в сенсibilизации — J_2 -агрегаты красителя (введены рассуждений можно заключить, в работе [19]). С учетом приведенных выше рассуждений можно заключить, что агрегированию спектральных сенсibilизаторов в виде J_2 -агрегатов способствует полислойная адсорбция красителей.

Введение красителей в систему, содержащую сернистосеребряные кластеры, сопровождается не только снижением интенсивности свечения кластеров при использовании для возбуждения света из области поглощения красителя, но и уменьшением величины I в том случае, если для возбуждения применяется излучение, длина волны которого больше, чем длина волны света, поглощаемого красителем. Важно отметить, что данное явление не связано с эффектом анти-

резонанса. Действительно, наблюдаемое с ростом концентрации красителя уменьшение вклада антирезонанса в зависимость $I = f(\lambda_n)$ и появление сенсибилизированной люминесценции кластеров не только не устраняют указанное снижение I , но и, как правило, увеличивают его (см. рис. 2, 3 5Б, 5В, 5Д). Очевидно, рассматриваемое явление связано с безызлучательным переносом энергии от возбужденного кластера на триплетные уровни красителя. Таким образом, при определенных (отмеченных выше) условиях возможен перенос энергии как с синглетных уровней красителя к кластеру, так и от возбужденного кластера на триплетные уровни красителя. Указанная ситуация реализуется благодаря тому, что примесный кластер имеет достаточно широкий

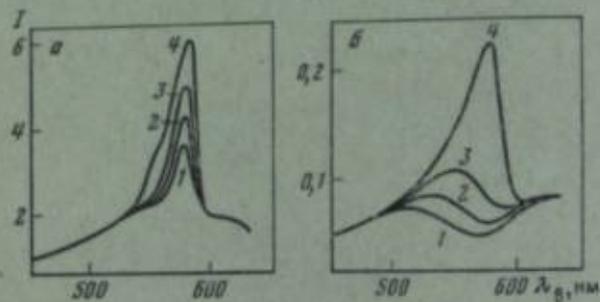


Рис. 7. Зависимость интенсивности ИК-люминесценции от длины волны падающего на образец света для слоев сернистосенсибилизированных эмульсий ($\bar{d} = 0,21$ мкм) до (а) и после (б) фиксирования раствором тиосульфата натрия

Концентрации красителя VII в слоях, 10^4 моль/моль AgBr: 1 — 1,0; 2 — 3,0; 3 — 6,0; 4 — 30,0. Кривые нормированы при $\lambda = 450$ нм

спектр возбужденных состояний. Значит, в рассмотренной системе в зависимости от частоты используемого для возбуждения люминесценции света кластер может выполнять функцию либо донора, либо акцептора энергии.

Известно, что если сернисто- или спектрально сенсибилизированные AgBr-фотослои подвергнуть фиксации, то бромид серебра, который может быть одним из каналов обмена энергией электронного возбуждения между красителем и примесным центром, растворяется, а $(Ag_2S)_n$ -центры и краситель остаются в желатиновой пленке в исходном состоянии [20, 21].

На рис. 7 представлены зависимости $I = f(\lambda_n)$ для фотоэмульсионных слоев до и после фиксирования. В полном соответствии с предлагаемым механизмом взаимодействия в системе краситель—кластер устранение указанного выше канала миграции энергии сопровождается уменьшением интенсивности сенсибилизированной люминесценции кластеров, и поэтому на кривых $I = f(\lambda_n)$ в большей мере начинает проявляться наблюдаемый только для непосредственно контактирующих подсистем эффект антисенсибилизации. Поскольку растворение микрокристаллов ослабляет сенсибилизирующее действие красителя, то, очевидно, передача энергии в случае галогенсеребряных слоев обусловлена в основном переносом электронов и дырок через кристаллическую решетку AgBr, а роль обменно-резонансного или индуктивно-резонансного взаимодействия в процессах передачи энергии от красителя к адсорбированному на поверхности эмульсионного микрокристалла сернистосеребряному центру незначительна. Если же краситель и примесные кластеры распределены в гомогенной желатиновой среде, то появление сенсибилизированной люминесценции кластеров [9] возможно только в результате резонансного взаимодействия.

Рассмотренный антирезонанс возбужденных состояний может служить эффективным методом исследования процессов спектральной сенсибилизации. Известно, что наиболее эффективными орто- и панхроматическими спектральными сенсибилизаторами являются J-агрегирующие дианины различного строения. В ряде работ [22, 23] установлено, что при увеличении концентрации этих красителей наблюдается падение собственной и дополнительной светочувствительности особенно существенное для сернистосенсибилизированных монодисперсных эмульсий [24, 25]. Отмеченное снижение светочувствительности связывают с миграцией дырок по J-агрегату адсорбированного красителя и последующим окислением этими дырками центров скрытого изображения. Рассматриваемая десенсибилизация может быть уменьшена либо введением ряда органических соединений, и в частности адсорбцией оксипроизводных тетраазида [23—26], либо разделением красителя и примесного центра кристал-

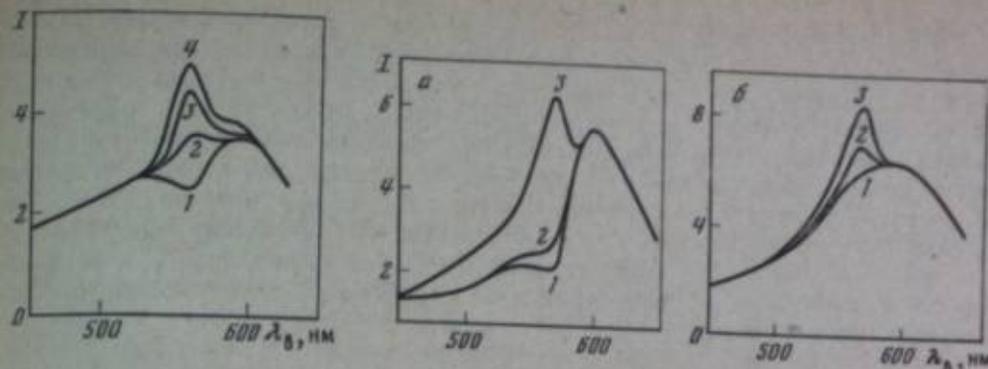


Рис. 8. Зависимость интенсивности ИК-люминесценции от длины волны падающего на образец света для слоев сернистосенсибилизированных эмульсий ($\bar{d} = 0,21$ мкм), содержащих краситель II (10^{-4} моль/моль AgBr) и ста-соль

Концентрация ста-соли, (г/л): 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,3; 4 — 0,8. Кривые нормированы при $\lambda = 450$ нм

Рис. 9. Зависимость интенсивности ИК-люминесценции от длины волны падающего на образец света для слоев сернистосенсибилизированных эмульсий, содержащих $6 \cdot 10^{-4}$ (а) и $3 \cdot 10^{-4}$ моль красителя II/моль AgBr (б)

Микрокристаллы ($\bar{d} = 0,21$ мкм) покрыты дополнительно AgBr-оболочками следующей толщиной (λ), нм: 1 — 0 (без оболочки); 2 — 1,0; 3 — 2,0. Кривые нормированы при $\lambda = 450$ нм

лическими слоями галогенида серебра (эмульсии типа ядро — оболочка) [27]. В настоящее время не существует единой точки зрения на механизм повышения светочувствительности слоев указанными методами.

Выше было показано, что определенное пространственное разделение красителя и примесного кластера сопровождается снижением эффекта антисенсибилизации и возрастанием интенсивности сенсибилизированной люминесценции кластера. В связи с этим представляется возможным исследовать с помощью эффекта Фано влияние некоторых соединений на адсорбцию красителей в химически сенсибилизированных эмульсиях. На рис. 8 приведены зависимости $I = f(\lambda_n)$ для химически и спектрально сенсибилизированных AgBr-эмульсий, содержащих различные количества 5-метил-7-окси-1,3,4-триазаиндолина (ста-соли). Из полученных результатов следует, что введение ста-соли ослабляет явление антисенсибилизации, а при концентрациях, превышающих 0,1 г/л, регистрируется только типичный случай сенсибилизированной люминесценции кластеров.

Аналогичное изменение спектров $I = f(\lambda_n)$ можно наблюдать, если изолировать сернистосеребряные кластеры от красителя дополнительно наращивая слои бромида серебра. Формирование указанных слоев толщиной h осуществляли введением в спектрально сенсибилизированную эмульсию растворов $AgNO_3$ и KBr по методике, изложенной в работе [28]. Величину h определяли расчетным путем в предположении, что отложение бромида серебра происходит только на поверхности предварительно сформированных микрокристаллов. Сделанное допущение об отсутствии других мест кристаллизации AgBr подтверждено электронно-микроскопическими наблюдениями. Из представленных на рис. 9 экспериментальных результатов следует, что уменьшение антисенсибилизации и соответствующее увеличение интенсивности сенсибилизированной люминесценции наблюдаются при разделении кластера и молекулы красителя уже несколькими слоями кристаллической решетки AgBr.

Из сопоставления приведенных данных можно заключить, что ста-соль обеспечивает пространственную изоляцию красителя от сернистосеребряного кластера. Этот результат хорошо согласуется с известным фактом преимущественной адсорбции ста-соли на сульфиде серебра по сравнению с галогенидом серебра [29] (именно с этим обычно связывается стабилизирующее действие ста-соли [30]). Сделанный вывод, очевидно, справедлив и по отношению к серебряным центрам светочувствительности, которые также эффективно адсорбируют ста-соль [26, 29].

Таким образом, одна из причин увеличения сенсibilизирующей способности J-агрегатов при введении в химически сенсibilизированные эмульсионные слои ста-соли может быть связана с возникновением «изоляционной» прослойки между примесным центром и адсорбированным на нем красителем. Наличие указанной прослойки должно ослабить окисление фотографически активных центров дырками красителя и повысить светочувствительность в полосе поглощения спектрального сенсibilизатора. Поскольку краситель способен локализовать дырки, возникающие при поглощении света микрокристаллами, то введение ста-соли не только повышает светочувствительность в зоне спектральной сенсibilизации J-агрегирующихся красителей, но и уменьшает десенсibilизирующее действие J-агрегатов [24].

ЛИТЕРАТУРА

1. Чибисов К. В. Химия фотографических эмульсий. М.: Книга, 1975. 342 с.
2. Чибисов К. В.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1978, т. 23, с. 81—88; 1974, т. 19, с. 3—15.
3. Акимов Н. А.— Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 43—54.
4. Белоус В. М., Орловская Н. А., Толстобров В. И., Чибисов К. В.— Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 1339—1342.
5. Белоус В. М., Бреслав Ю. А., Толстобров В. И., Чурашов В. П.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 22, с. 452—455.
6. Белоус В. М., Толстобров В. И., Чурашов В. П., Чибисов К. В.— Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 645—648.
7. Белоус В. М., Толстобров В. И.— Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 598—601.
8. Белоус В. М., Толстобров В. И., Чибисов К. В.— Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 632—636.
9. Белоус В. М., Толстобров В. И., Шапиро Б. И.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, с. 135—137.
10. Белоус В. М., Толстобров В. И., Орловская Н. А. и др.— В кн.: XXVII Всеобщее совещ. по люминесценции (кристаллофосфоры). (Эеринекки, Латв. ССР, 13—16 мая 1980); Теа. докл. Рига: Ин-т физики АН ЛатвССР, 1980, с. 19—20.
11. Fano U.— Phys. Rev., 1961, vol. 124, p. 1866—1878.
12. Shibata A., Toyozawa Y.— J. Phys. Soc. Jap., 1968, vol. 25, p. 335—345.
13. Завт Г. С., Кристофель Н. Н.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. Л.: Наука, 1973, с. 135—138.
14. Архангельская В. А., Феофилов П. П.— Оптика и спектроскопия, 1970, т. 28, с. 1219—1221.
15. Плезанов В. Г.— Оптика и спектроскопия, 1972, т. 32, с. 222—223.
16. Мокеева Г. А.— Оптика и спектроскопия, 1972, т. 32, с. 833—834.
17. Zwick M. M., Kuhn H.— Ztschr. Naturforsch., 1962, Bd. 17A, S. 411—414.
18. Drezhage K. H., Zwick M. M., Kuhn H.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1963, Bd. 67, S. 62—67.
19. Натансон С. В.— Докл. АН СССР, 1956, т. 106, с. 497—500.
20. Farnell G. C., Flint R. V., Birch D. C.— J. Photogr. Sci., 1977, vol. 25, p. 203—213.
21. Gilman P. V.— Photogr. Sci. and Eng., 1967, vol. 11, p. 222—228.
22. Борин А. В., Харитонова З. В., Лозак П. И.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1961, т. 6, с. 298—300.
23. Борин А. В., Лозак П. И., Телякова В. М., Мишакова М. В.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1962, т. 7, с. 245—251.
24. Tani T.— Photogr. Sci. and Eng., 1977, vol. 21, p. 37; 1979, vol. 23, p. 55.
25. Tani T., Saito M.— Photogr. Sci. and Eng., 1979, vol. 23, p. 323—329.
26. Мишакова М. В., Борин А. В., Шаймарданова Л. Р.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1965, т. 12, с. 245—254.
27. Evans F. I., Gilman P. V.— Photogr. Sci. and Eng., 1975, vol. 19, p. 333—338.
28. Белоус В. М., Толстобров В. И.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, с. 299—301.
29. Wood H. W.— J. Photogr. Sci., 1966, vol. 14, p. 72—74.
30. Картужанский А. Л., Борин А. В., Иванов В. О. Процессы старения и сохранность фотографических материалов. Л.: Химия, 1976, с. 52.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ СВЯЗИ МЕЖДУ СПЕКТРАЛЬНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСIBILИЗАЦИЕЙ

Процесс спектральной сенсibilизации согласно любой современной теории осуществляется с участием локальных электронных уровней в запрещенной зоне фотопроводника [1, 2]. По механизму сенсibilизации переносом электрона от возбужденной молекулы в С-зону фотопроводника электрон с локального уровня используется для восстановления ион-радикала красителя, а по механизму передачи энергии от фотовозбужденной молекулы красителя локальные уровни являются ее акцепторами, в результате чего осуществляется перевод электронов с них в С-зону фотопроводника.

Даже в рамках таких общих представлений очевидна кардинальная роль локальных центров в процессе спектральной сенсibilизации, а следовательно, имеется возможность управления ее эффективностью с помощью предварительной химической сенсibilизации, создающей необходимые локальные уровни в фотопроводнике.

Эти выводы подтверждены результатами многочисленных исследований по влиянию химических добавок на сенсibilизированный фотоэффект в различных неорганических и органических полупроводниках [2]. Фотопроводимость полупроводников в области поглощения красителя может быть существенно повышена с помощью добавок веществ, обладающих по отношению к субстрату электроноакцепторными свойствами, таких, как молекулы кислорода, галогенов, хинона, ангидридов, флуоренонов и др. [3—16]. Противоположное действие на эффективность сенсibilизированного фотоэффекта наблюдалось при адсорбции электронодонорных молекул, таких, как бензидин, фено-тазин [17].

Однако в вопросе о связи между спектральной и химической сенсibilизацией для фотографической чувствительности эмульсионных галогенсеребряных слоев подобная определенность в настоящее время отсутствует [1, 18]. В одних исследованиях получены экспериментальные данные о несомненной зависимости эффективности спектральной сенсibilизации в фотоматериалах от характера предварительной химической обработки микрокристаллов бромистого серебра, а в других работах эффективность спектральной сенсibilизации не менялась при введении химических добавок в эмульсию. Трудность разработки способов управления спектральной сенсibilизацией эмульсий с помощью химических добавок обусловлена, несомненно, сложностью строения фотографического слоя, определяющей многоступенчатость протекания процесса образования в нем скрытого фотографического изображения.

В решении данной проблемы важным этапом является изучение природы и свойств локальных центров фотопроводника, участвующих в акте сенсibilизированного фотоэффекта. Для этого нам представлялось целесообразным определить и сопоставить спектры локальных уровней в несенсibilизируемых и сенсibilизируемых красителями фотопроводниках. Выполнение такой программы связано с преодолением больших экспериментальных трудностей, так как измерения необходимо проводить на широкозонных полупроводниках, как измерения необходимо проводить на широкозонных полупроводниках, притом на образцах с сильно развитой поверхностью. К настоящему времени удалось разработать ряд методов, позволяющих решать поставленную задачу.

Вначале методом термостимулированной проводимости (ТСП) удалось изучить уровни прилипания для поликристаллических слоев ZnO и AgJ до и после адсорбции молекул сенсibilизатора и десенсibilизатора [19].

Для примера на рис. 1 приведены спектры ТСП слоев AgJ и ZnO с сенсibilизатором и десенсibilизатором, полученные при нагревании со скоростью 0,20 град/сек, после предварительного освещения при 100 К светом из области поглощения этих фотопроводников ($\lambda = 365$ нм) или из области сенсibilизации ($\lambda = 546$ нм). Найдены уровни прилипания, занимающие квазинепрерывный ряд в интервале энергий 0,1—0,4 эВ для AgJ и 0,1—1,0 эВ для ZnO под С-зоной

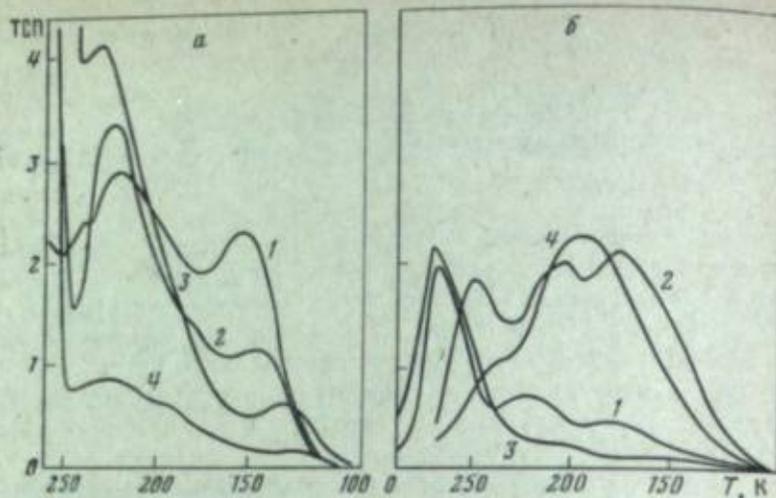


Рис. 1. Спектры термостимулированной проводимости (ТСП) слоев AgI (а) и ZnO (б), полученные после освещения при 100 К светом с $\lambda = 365$ (1, 3) и 546 нм (2, 4).
1, 2 — слои окрашены эритрозином; 3, 4 — окрашены эритрозином вместе с пинакризолом желтым.

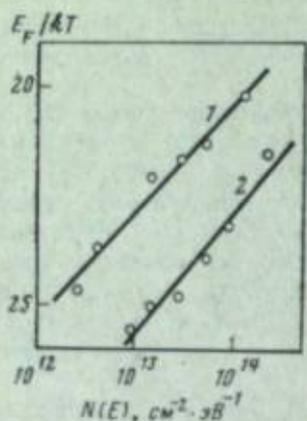


Рис. 2. Энергетическое распределение приповерхностных локальных центров прилипания в микрокристаллах ZnO.
1 — до окрашивания; 2 — после окрашивания эритрозином ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ г/г ZnO).

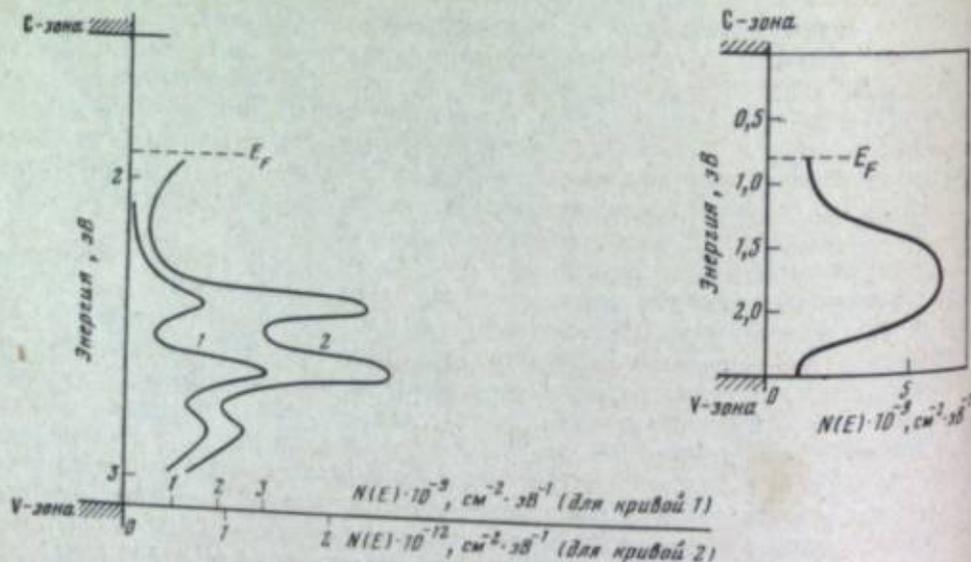


Рис. 3. Энергетическое распределение заполненных приповерхностных локальных центров в микрокристаллах ZnO.
1 — до окрашивания; 2 — после окрашивания поливинилхлоридом ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ г/г ZnO).

Рис. 4. Энергетическое распределение заполненных приповерхностных локальных центров в микрокристаллах AgBr при 200 К.

с концентрациями $10^{17} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и сечениями захвата порядка $10^{-17} - 10^{-15} \text{ см}^2$. Показано, что эти уровни могут при генерации носителей заряда светом в одинаковой степени заполняться как из области собственного поглощения фотопроводника, так и из области поглощения красителя. После адсорбции молекул сенсibilизатора концентрация этих центров повышалась, а в присутствии молекул фотографического десенсibilизатора понижалась.

Затем для поликристаллического ZnO, применяемого для изготовления электрофотографических бумаг, локальные поверхностные состояния, расположенные вблизи уровня Ферми, были изучены методом эффекта поля [20, 21].

В поверхностной области ZnO в интервале энергий 0,1—0,8 эВ под C-зоной установлено существование непрерывного экспоненциального распределения локальных состояний, частично заполненных электронами (рис. 2). Поверхностная плотность таких состояний вблизи уровня Ферми равна $10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$, а характеристическая температура, определяющая скорость ее роста с энергией, близка к комнатной. Эти состояния могут быть уровнями прилипания и центрами быстрой рекомбинации. При адсорбции молекул красителя-сенсibilизатора плотность этих центров увеличивается примерно на порядок (рис. 2, кривая 2). В этих же слоях ZnO методом оптического гашения фотопроводимости были обнаружены заполненные локальные уровни на глубине 1,7 эВ под C-зоной [22].

Далее путем измерения спектров фоторазрядки электростатического потенциала в области примесного поглощения были определены полные спектры заполненных локальных состояний в интервале энергий от уровня Ферми до V-зоны для ZnO-электрофотографических слоев [23] и для слоев из микрокристаллов AgBr в полимерном связующем [24].

Измеренный в интервале энергий 0,8—3,0 эВ под C-зоной спектр плотности заполненных локальных состояний для поликристаллического оксида цинка на воздухе при 293 К (рис. 3) имеет четко выраженную структуру с максимумами около 2,7; 2,3; 1,8 и менее 1,0 эВ с плотностями поверхностных состояний порядка $10^9 \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ для несенсibilизированного слоя (кривая 1). Эти состояния могут быть центрами фотогенерации носителей заряда и центрами медленной рекомбинации.

Как и в случае уровней прилипания, плотность заполненных поверхностных состояний фотопроводника увеличивается примерно на порядок при адсорбции молекул сенсibilизатора (кривая 2).

На слоях AgBr (микрокристаллы $l = 3$ мкм, диспергированные в полимерном связующем) подобные измерения выполнены при 200 К, когда была заморожена ионная проводимость. Низкоэнергетическая граница заполненных состояний при этих условиях приходится на 0,88 эВ. В энергетическом спектре локальных центров (рис. 4) наблюдается одна широкая полоса в интервале от 0,9 до 2,5 эВ с плотностью состояний $6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ в максимуме 1,8 эВ. Интегральная плотность заряженных поверхностных центров составляла $2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, совокупность разработанных методов позволяет определить энергетическое распределение локальных электронных уровней по всей ширине запрещенной зоны сенсibilизируемых фотопроводников.

Но для рассмотрения процесса сенсibilизации не менее существенным оказывается вопрос о топографии данных центров в сенсibilизируемых кристаллах.

В кристаллах ZnO спектр локальных состояний формируется в первую очередь собственными дефектами решетки и хемисорбированным кислородом [17]. Даже в наиболее чистых образцах ZnO в объеме кристаллов имеется сверхстехиометрический цинк в концентрации $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в виде межузельных ато-мостиков цинка или вакансий ионов кислорода, создающих донорные уровни на глубине 0,05 эВ. Термическое возбуждение электронов с этих центров в C-зону определяет высокую электронную проводимость ZnO, составляющую у монокристаллов величину $10^{-2} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Кардинальные изменения проводимости происходят при взаимодействии кристалла с кислородом. Доказано, что не происходит диффузии кислорода в решетку ZnO, а только адсорбция его молекул на поверхности фотопроводника. При этом осуществляется термически активированный захват электронов

с донорных центров через С-зону на поверхностные уровни адсорбированного кислорода, принимающего формы O_2^- , O^- и O^{2-} . В результате у поверхности кристалла создается барьер Шоттки: отрицательный заряд на заполненных поверхностных состояниях ниже уровня Ферми и положительный заряд в виде ионизированных донорных центров в приповерхностной области, оцениваемой нами в $2 \cdot 10^{-6}$ см, на глубине дебаевского радиуса экранирования. При этом высота изгиба зон ZnO на воздухе составляет в зависимости от условий адсорбции от 0,4 до 0,7 эВ, что дает напряженность электрического поля в области барьера, равную $(2 \div 3,5) \cdot 10^8$ В·см⁻¹. Однако значительная часть объема внутри микрокристаллов ZnO за пределами дебаевского радиуса не затронута воздействием адсорбированного кислорода.

Показано, что суммарная концентрация локальных состояний у поверхности выше, чем в объеме микрокристалла, но их плотность вблизи уровня Ферми из-за наличия изгиба зон оказывается ниже, чем в объеме [20]. Если удельное сопротивление поликристаллических слоев с размером микрокристаллов ~ 1 мкм в высоком вакууме может быть примерно таким же, как у монокристалла ZnO, то в атмосфере воздуха удельное сопротивление этих слоев оказывается больше на 8—10 порядков из-за наличия межкристаллических барьеров.

Естественно, что оценка величин плотностей локальных центров для поликристаллических слоев дает усредненные значения. Флюктуациями в распределении плотностей локальных центров, создающими потенциальные ямы глубиной $\sim 0,2$ эВ в электронных энергетических уровнях ZnO, объясняют сложную зависимость дрейфовой подвижности электронов в таких слоях от величины внешнего электрического поля [25]. Исследования механизма токопротождения в поликристаллических слоях ZnO показали, что амплитуда разброса высоты межкристаллических барьеров в них может достигать величины 0,5 эВ [26].

Аналогичная ситуация в топографии локальных центров имеет место и для кристаллов AgHal. В них локальные электронные уровни создаются в запрещенной зоне как собственными дефектами, так и примесями. Роль последних, очевидно, особенно значительна в эмульсионных микрокристаллах фотографического слоя вследствие их обязательной химической сенсibilизации.

Существенно, что, как и в случае сенсibilизируемых кристаллов ZnO, у поверхности кристаллов AgHal создается резкий барьер Шоттки, состоящий из объемного положительного заряда и компенсирующего его отрицательного заряда, локализованного на поверхности. Высота барьера для эмульсионных микрокристаллов составляет 0,2—0,3 эВ [1]. Его возникновение обусловлено в первую очередь свойствами основных дефектов: энергия образования межузельных ионов серебра значительно меньше энергии образования катионных вакансий в решетке, в результате чего концентрация первых вблизи поверхности может быть существенно большей, чем концентрация вторых. Концентрация Ag_i^+ , определяющая высокую ионную проводимость микрокристаллов AgBr, позволяет оценить в них величину дебаевского радиуса экранирования $\sim 10^{-5}$ см, что дает для напряженности поля изгиба зон в микрокристаллах AgBr значение $\sim 10^4$ — 10^5 В·см⁻¹.

Таким образом, структура электронных локальных центров в разных исследованных сенсibilизирующихся красителями фотопроводниках примерно одинакова. Интересно сопоставить с ней структуру локальных уровней несенсibilизируемого фотопроводника.

В работах [6, 10] найдены условия, в которых отсутствует сенсibilизация фотозффекта в AgI и ZnO адсорбированными красителями. Иодид серебра для таких опытов готовили многократной перекристаллизацией из раствора в KI при неактивном освещении [6]. Адсорбция молекул красителя на такой образец не приводила к его сенсibilизации, в спектре фотопроводимости незащеченного слоя имела лишь полоса собственной чувствительности AgI, и отсутствовал фотозффект в области поглощения красителя. Сенсibilизированный фотозффект появлялся лишь после некоторого засвечивания такого AgI или после адсорбции на нем молекул иода.

В опытах с ZnO [10] установлено, что если краситель адсорбировать в вакууме на слой фотопроводника, предварительно оттренированный при 500°С

и поэтому не содержащий адсорбированных молекул кислорода, то в нем не обнаруживается сенсibilизированного фотозффекта. Только после адсорбции на такой образец кислорода в нем появляется эффект спектральной сенсibilизации. Однако в подобных условиях применение описанных выше методов определения спектров локальных уровней не представляется возможным. Сопоставить спектры локальных уровней для сенсibilизируемого и несенсibilизируемого фотопроводников удалось для образцов ZnS.

Недавно разработан способ химической сенсibilизации сульфидов цинка и кадмия, в результате которой эти фотопроводники из несенсibilизируемых превращаются в эффективно сенсibilизируемые адсорбированными красителями [16].

В исходных кристаллах ZnS и CdS, обладающих хорошей фотопроводимостью в области полос их собственного поглощения (рис. 5, кривая 1), эффект сенсibilизации красителями полностью отсутствует. Но в то же время энергия фотовозбуждения эффективно переносится от красителя к адсорбенту, о чем свидетельствует полное тушение фотолюминесценции молекул красителей в адсорбированном состоянии на данных слоях.

Ситуация меняется после введения в кристаллы примесных ионов хлора, которые, замещая в решетке ионы серы, создают, согласно работе [27], в этих фотопроводниках мелкие донорные уровни. После химической сенсibilизации в спектре фотопроводимости полученного порошка ZnS(Cl) появляется дополнительная полоса с максимумом 440 нм и заметно возрастает фоточувствительность во всей видимой области (рис. 5, кривая 2).

Существенно, что такой фотопроводник можно с высокой эффективностью спектрально сенсibilизировать красителями различных классов (кривые 3 и 4). После предварительной химической сенсibilизации сульфидов цинка и кадмия эффективность спектральной сенсibilизации в них красителями повышается по крайней мере в тысячи раз. Сенсibilизируемость фотопроводников зависит от количества введенной примеси. С ростом концентрации примеси наблюдается немонокотное изменение эффективности сенсibilизации; оптимальной является концентрация хлорида $\sim 0,1$ вес.%, а при дальнейшем увеличении его до 3,0 вес.% эффективность сенсibilизации красителем монотонно уменьшается почти в 100 раз.

Для таких слоев исходного ZnS, в котором отсутствует эффект сенсibilизации красителями, и легированного ионами хлора, обладающего эффективной спектральной сенсibilизацией, изучены энергетические спектры локальных центров по всей ширине запрещенной зоны [28]. Энергетические спектры мелких локальных центров (уровней прилипания), измеренные методом термостимулированной проводимости в интервале 0,12—0,8 эВ под С-зоной для исходного и легированного ZnS, даны на рис. 6.

В исходных слоях ZnS спектр уровней прилипания (рис. 6, а) состоит из ряда дискретных состояний, интегральная поверхностная плотность которых составляет $4 \cdot 10^{10}$ см⁻². Наиболее мелкие уровни обнаружены на глубине 0,30—0,34 эВ, а самые глубокие — на глубине 0,80 эВ.

В слоях ZnS, легированного хлором, спектр уровней прилипания (рис. 6, б) существенно иной: локальные состояния образуют квазинепрерывный ряд в интервале энергий 0,18—0,55 эВ с максимумом энергий 0,37 эВ. Интегральная плотность этих состояний увеличивается до $4,4 \cdot 10^{14}$ см⁻².

На рис. 7 приведены спектры плотности заполненных локальных поверхностных состояний для этих же слоев, измеренные в интервале энергий 0,8—3,2 эВ от дна С-зоны. В спектре локальных уровней исходного ZnS наблюдаются две от дна С-зоны. В спектре локальных уровней исходного ZnS наблюдаются две полосы с максимумами энергии 2,8 и 2,05 эВ (рис. 7, а), а после легирования фотопроводника спектр сильно меняется в результате появления еще трех полос с максимумами 2,4; 1,6 и $< 1,0$ эВ (рис. 7, б). Интегральная плотность заполненных поверхностных состояний в исходном ZnS составляет $6 \cdot 10^{10}$ см⁻², а в легированном — $4,3 \cdot 10^9$ см⁻².

Измерения температурной зависимости электропроводности этих слоев показали, что термическая энергия активации темновой проводимости E_T исходного ZnS равна 1,13 эВ, а после легирования ZnS она уменьшается до 0,95 эВ.

Несовпадение величин E_T со значением границы заполненных состояний,

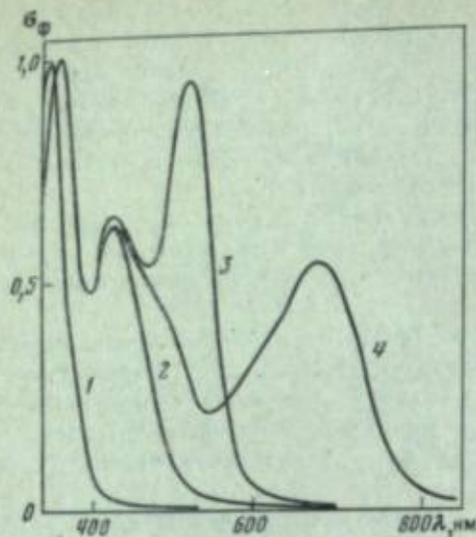


Рис. 5. Спектры фотопроводимости слоев 1 — ZnS; 2 — ZnS(Cl); 3 — ZnS(Cl) окрашен эритрозином; 4 — ZnS(Cl) окрашен гексаметиленбензимидазолкарбониланиперхлоратом

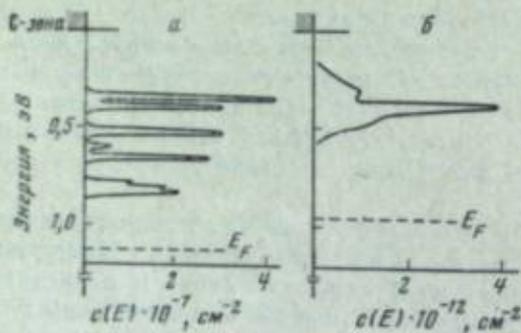


Рис. 6. Энергетическое распределение приповерхностных локальных центров прилипания в микрокристаллах ZnS (а) и ZnS(Cl) (б)

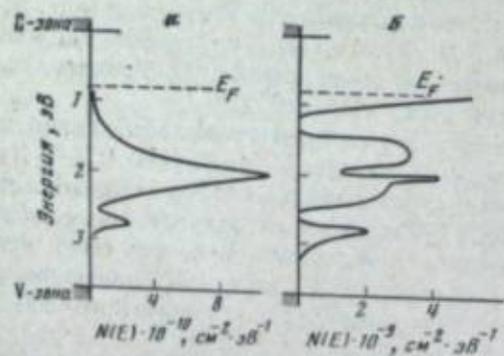


Рис. 7. Энергетическое распределение заполненных приповерхностных локальных центров в микрокристаллах ZnS (а) и ZnS(Cl) (б)

равным 0,8 эВ (рис. 7), объясняется существованием приповерхностных изгиба зон, составляющего для исходных слоев 0,33 эВ, а для легированных — 0,15 эВ.

Наиболее глубокие центры в области 2,8 и 2,4 эВ связываются с примесью меди в кристаллах ZnS, уровни на глубине 2,05 и 1,6 эВ — вакансиями цинка и серы соответственно, а полоса в области <1,2 эВ приписывается донорным уровням, созданным в результате замещения ионов серы в решетке на ионы хлора. С последними в легированных слоях связывается полоса уровней прилипания с максимумом 0,37 эВ. Из энергии ионизации складывается энергия ионизации относительно плоских зон (0,22 эВ) и энергии приповерхностного барьера (0,15 эВ). Первая величина, полученная таким косвенным путем, хорошо совпадает со значением энергии ионизации доноров в легированных хлором микрокристаллах ZnS [28].

В результате того, что плотность мелких донорных уровней в легированном фотопроводнике на четыре порядка выше, чем в исходном веществе, значения дебаевского радиуса экранирования различаются в два почти на два [порядка]. А именно, в исходном ZnS он получается равным $5 \cdot 10^{-5}$ см, тогда как в легированном хлором слоях он составляет $7 \cdot 10^{-4}$ см. В результате этого напряженность электрического поля барьера в исходном ZnS составляет $5,5 \cdot 10^4$ В/см, а в легированном — $2 \cdot 10^5$ В/см. Создание такого поля, как отмечалось выше, является решающим для осуществления сенсibilизированного фотоэффекта.

Таким образом, в этих опытах продемонстрировано целенаправленное создание условий в фотопроводнике, необходимых и достаточных для возможности его сенсibilизации красителем. Для таких веществ, как галогениды серебра и таллия, оксиды переменного состава и некоторые соединения, эти условия в той или иной степени автоматически реализуются в процессе изготовления кристаллов, а для других, к числу которых относятся и сульфиды, они должны создаваться специально. Следовательно, формируя эти условия, можно

управлять эффективностью спектральной сенсibilизации фотопроводника. Такая подготовка фотопроводника к сенсibilизации включает создание в нем вначале локальных центров двух типов (мелких и глубоких донорных центров с определенными плотностями), а затем образование барьера Шоттки в результате компенсации мелких донорных центров в приповерхностной области хемисорбированным кислородом, обычно осуществляющейся у ряда полупроводников при их нахождении на воздухе.

Такая структура локальных уровней фотопроводника должна способствовать процессу спектральной сенсibilизации в рамках любого из двух альтернативных механизмов процесса: перенос энергии или перенос электрона от возбужденной молекулы красителя к фотопроводнику.

Глубокие локальные центры по первой гипотезе нужны для возможности восприятия фотопроводником энергии от красителя, в результате чего электрон с такого уровня переводится в С-зону. Согласно второй гипотезе они необходимы для передачи электрона ион-радикалу красителя, образовавшемуся в результате передачи молекулой красителя электрона фотопроводнику в акте сенсibilизации. Необходимые для этого локальные центры в сенсibilизируемых фотопроводниках, как показано выше, имеются. Их энергетическое распределение указывает на возможность сенсibilизации исследованных веществ в интервале 400—1500 нм. Достаточной для обеспечения рассматриваемых процессов является и концентрация этих центров.

Подобные уровни могут быть и в несенсibilизирующихся фотопроводниках (см. рис. 7, а), и факт отсутствия люминесценции красителей в адсорбированном состоянии на них, как и при адсорбции на сенсibilизирующихся веществах, свидетельствует об эффективной передаче энергии от красителя этим центрам. Однако эффективность использования переданной энергии для сенсibilизированного фотоэффекта в этих двух случаях различна. Определяющей здесь оказывается структура уровней в приповерхностной области, формируемая мелкими локальными центрами.

Наличие в фотопроводнике мелких донорных центров является необходимым, но не достаточным условием для его сенсibilизируемости красителем. Например, в несенсibilизирующемся ZnO, отреннированном в высоком вакууме, такие уровни безусловно имеются. Но лишь после адсорбции на такой слой ZnO молекул кислорода, взаимодействие которых с мелкими донорными центрами приводит к образованию барьера Шоттки, в данном фотопроводнике создаются условия для эффективной спектральной сенсibilизации.

Поле барьера, напряженность которого согласно приведенным выше оценкам для сенсibilизирующихся фотопроводников составляет 10^5 — 10^6 В/см, может существенным образом влиять как на стадию генерации носителей заряда, так и на стадию их рекомбинации. Интересно, что направление этого влияния должно быть одинаковым для альтернативных гипотез о механизме сенсibilизации.

При образовании барьера Шоттки сенсibilизация по механизму переноса энергии должна усилиться, во-первых, за счет генерации носителей с заряженными поверхностными уровнями, воспринимающими энергию фотовозбуждения от красителя, вследствие увеличения их концентрации и, во-вторых, за счет генерации носителей с объемных локальных центров. В последнем случае в отсутствие поля барьера вслед за стадией генерации будет осуществляться процесс рекомбинации электрона с оставшейся на локальном центре дыркой. Поле барьера предотвращает этот процесс, существенно увеличивая время жизни фотоэлектрона, что подтверждено исследованиями релаксации фотопроводимости галогенидов серебра и таллия [29] и оксида цинка [21]. Это оказывается особенно существенным для случая сенсibilизированного фотоэффекта, для которого вследствие передачи энергии от красителя на расстоянии до 10^{-3} см носители возникают в пределах поля приповерхностного барьера.

Вероятность сенсibilизации путем фотоинъекции электрона от красителя тоже должна увеличиться вследствие уменьшения величины потенциала адсорбции молекулы красителя, если она окажется адсорбированной на поверхности твердого тела вблизи отрицательно заряженного дефекта Шоттки. Роль последних могут взять на себя поверхностные состояния барьера Шоттки.

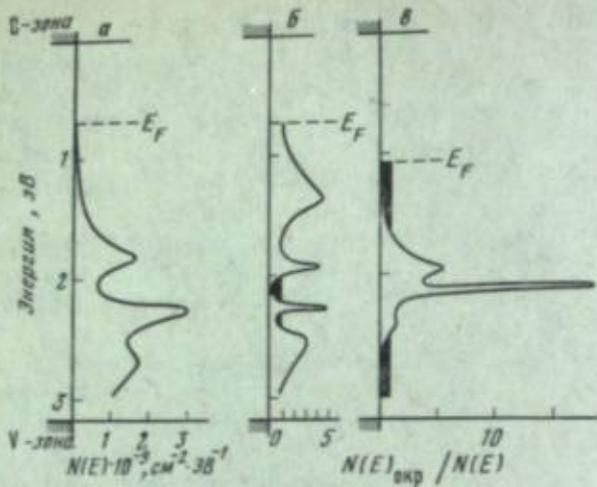


Рис. 8. Энергетическое распределение заполненных поверхностных локальных центров в микрокристаллах ZnO
 а — до окрашивания;
 б — после адсорбции молекул триафлавина;
 в — после адсорбции пинакристола желтого ($c_{np} = 1 \cdot 10^{-4}$ г/г ZnO)

Таким образом, проведенный анализ показывает, что на основании исследований по влиянию химической сенсibilизации на эффективность спектральной сенсibilизации красителями нельзя сделать вывод в пользу одного из двух механизмов спектральной сенсibilизации.

Существенное участие в химической сенсibilизации (или десенсibilизации) фотопроводника принимают и молекулы красителя — спектрального сенсibilизатора. Степень химической десенсibilизации зачастую определяет возможность использования того или иного красителя в качестве спектрального сенсibilизатора фотографических материалов. Из приведенных на рис. 2 и 3 данных видно, что адсорбированные молекулы красителей изменяют плотности мелких и глубоких локальных уровней фотопроводника.

С целью выяснения механизма взаимодействия молекул красителя с фотопроводником было изучено изменение энергетического спектра локальных заполненных центров в микрокристаллах оксида цинка при адсорбции молекул типичного сенсibilизатора — триафлавина и типичного десенсibilизатора — пинакристола желтого [31]. Результаты приведены на рис. 8.

Спектр плотности заполненных поверхностных состояний, представленный на рис. 8, а для неокрашенного ZnO, существенно изменяется в результате адсорбции на фотопроводник молекул спектрального сенсibilизатора или десенсibilизатора (рис. 8, б, в), что свидетельствует о сложном характере взаимодействия адсорбента с адсорбатом. Представленные в виде отношения плотностей локальных состояний в окрашенном и неокрашенном фотопроводниках эти спектры позволяют отчетливо выделить энергетические участки увеличения ($N_{окр}(E)/N(E) > 1$) и уменьшения ($N_{окр}(E)/N(E) < 1$) заполненных состояний под влиянием адсорбированных красителей. Интегральная плотность заполненных состояний в результате адсорбции триафлавина увеличивается в 1,5 раза, а при адсорбции пинакристола желтого — в 2,3 раза. При этом под влиянием молекул сенсibilизатора наиболее обогащаются «хвосты» плотности состояний, а после адсорбции молекул десенсibilизатора эти хвосты, наоборот, исчезают, но существенно возрастают полосы у середины запрещенной зоны.

Молекулы сенсibilизатора вследствие их высокой поляризующей способности при адсорбции, по-видимому, увеличивают концентрацию мелких энергетически активных состояний как донорного, так и акцепторного типа, лежащих вблизи дна С-зоны и верха V-зоны соответственно. Локализация ими носителей зарядов в темноте в приповерхностной области фотопроводника соответствует дополнительной химической сенсibilизации. При фотовозбуждении красителя в акте сенсibilизации эти заряды делокализуются.

При адсорбции молекул десенсibilизатора, обладающих, как известно, значительной электроакцепторной способностью, происходит темновая делокализация зарядов с мелких донорных и мелких акцепторных уровней и усиление уровней вблизи середины запрещенной зоны. Последние могут одинаково эффективно захватывать как электроны, так и дырки, играя роль центров

быстрого канала рекомбинации, уменьшающих время жизни неравновесных носителей заряда.

Таким образом, эти результаты показывают, что краситель, чтобы стать эффективным спектральным сенсibilизатором, должен быть и хорошим химическим сенсibilизатором фотопроводника.

Приведенные результаты со всей очевидностью свидетельствуют о существовании тесной связи между процессом спектральной сенсibilизации фотопроводника с его предварительной химической сенсibilизацией. В то же время необходимость в создании сложной структуры локальных центров, участвующих в сенсibilизированном фотоэффекте, показывает, что управление эффективностью спектральной сенсibilизации с помощью химических добавок к фотопроводнику является сложным процессом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса/Пер. с англ. под ред. А. Л. Картужанского. Л.: Химия, 1980. 672 с.
2. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980.
3. Пуцыйко Е. К. — Докл. АН СССР, 1953, т. 91, с. 1071—1074.
4. Акимов И. А., Пуцыйко Е. К. — Докл. АН СССР, 1955, т. 102, с. 481—484.
5. Акимов И. А. — Докл. АН СССР, 1958, т. 121, с. 311—314.
6. Акимов И. А. — Физика твердого тела, 1962, т. 4, с. 1549—1558.
7. Мильников В. С., Теренин А. Н. — Докл. АН СССР, 1964, т. 155, с. 1167—1170.
8. Inoue E., Kokado H., Yamaguchi T. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 767—774.
9. Hayashi Y., Kuroda M., Inami A. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, vol. 39, p. 1660—1670.
10. Пименов Ю. Д. — Докл. АН СССР, 1967, т. 176, с. 135—138.
11. Пуцыйко Е. К. — Биофизика, 1969, т. 14, с. 810—818.
12. Metting R. — Photochem. and Photobiol., 1972, vol. 16, p. 325—333.
13. Демидов К. Б., Акимов И. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1972, т. 17, с. 463—465.
14. Черкасов Ю. А. — Оптика и спектроскопия, 1975, т. 39, с. 1140—1143.
15. Vode U., Hauffe K. — J. Electrochem. Soc., 1978, vol. 125, p. 51—58.
16. Акимов И. А. — Докл. АН СССР, 1980, т. 251, с. 135—138.
17. Акимов И. А. — В кн.: Спектроскопия фотопреваренных в молекулах. Л.: Наука, 1977, с. 239—256.
18. Чибисов К. В. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980. 404 с.
19. Демидов К. Б., Акимов И. А. — Физика и техника полупроводников, 1968, т. 2, с. 210—215.
20. Поглан Т. И., Акимов И. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1973, т. 18, с. 49—51, 457—459.
21. Akitov I., Demidov K., Ionov L., Pochlan T. — Phys. status solidi (a), 1975, Bd. 29, S. 359—365.
22. Акимов И. А., Демидов К. Б., Мешков А. М. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1972, т. 17, с. 122—125.
23. Демидов К. Б., Акимов И. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 22, с. 66—67.
24. Akitov I., Demidov K. In: Papers from the ICPS (Rochester, 1978). Rochester: Inst. of Technol., 1978, p. 59—60.
25. Демидов К. Б., Акимов И. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1978, т. 23, с. 126—128.
26. Винников А. Я., Мешков А. М., Саушкин В. Н. — Физика твердого тела, 1980, т. 22, с. 2989—2995.
27. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 200.
28. Демидов К. Б., Титов А. В., Акимов И. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1981, т. 26, с. 375—377.
29. Акимов И. А., Пуцыйко Е. К. — В кн.: Фотоэлектрические и оптические явления в полупроводниках. Киев, 1959, с. 301—313.
30. Nelson R. C., Janoulis P. — J. Photogr. Sci., 1974, vol. 22, p. 17—22.
31. Демидов К. Б., Акимов И. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, с. 379—381.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АКЦЕПТИРОВАНИЯ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОЙ И СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ОСОБОМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Одна из основных тенденций в разработке новых особомелкозернистых галогенсеребряных фотоматериалов для голографии состоит в повышении их светочувствительности (как собственной, «синей», так и дополнительной, «красной»).

Собственная светочувствительность негативных галогенсеребряных фотографических материалов в значительной степени определяется эффективностью раздельного акцептирования электронов и дырок, образовавшихся при фотовозбуждении AgHal, т. е. уменьшением доли рекомбинационных процессов.

При этом если дырки должны быть захвачены компонентами эмульсии наоборот, то электроны, напротив, должны быть лишь временно локализованы на акцепторных уровнях и в конце концов через зону проводимости (ЗП) AgHal или поверхностную подзону попасть на центры чувствительности (наиболее глубокие ловушки) и дать при реакции с межзельными (или поверхностными) ионами серебра скрытое изображение.

Продукты химической сенсibilизации: восстановительной, сернистой (S) или сернистозолотой (S + Au) — как раз и служат акцепторами фотоэлектронов и дырок. Однако относительно их роли в акцептировании фотовозбужденных носителей заряда, особенно в особомелкозернистых эмульсиях (ОМЗЭ), нет единого мнения. Так, считают, что S-центры могут служить как акцепторами дырок (на ранней стадии химического созревания), так и акцепторами электронов (на последующих стадиях) [1—3].

Эффективность спектральной сенсibilизации, а следовательно, и величина дополнительной светочувствительности определяются, с одной стороны, вероятностью перехода электрона от Kp^* в зону проводимости [4—13] или на поверхностные ловушки [14] и затем на центры светочувствительности. Эта вероятность является функцией полярографического потенциала полувольты восстановления красителей $E_{1/2}^{Red}$ [6—17]. С другой стороны, спектральная чувствительность в значительной мере зависит от судьбы дырок красителя, которые могут либо служить центрами рекомбинации, либо транслироваться в валентную зону (ВЗ) AgHal и окислять возникшие при захвате электронов центры скрытого изображения. Последний процесс определяется величиной полярографического потенциала полувольты окисления красителей $E_{1/2}^{Ox}$ [6, 7]. Таким образом, процессы спектральной сенсibilизации в значительной мере должны быть связаны с дырочно- и электроноакцепторными функциями продуктов химической сенсibilизации.

Целью настоящего исследования являются изучение роли продуктов химической сенсibilизации в формировании собственной и спектральной чувствительности ОМЗЭ и оценка возможности достижения предельных величин чувствительности.

В работе исследовалась монодисперсная особомелкозернистая AgBr(J)-эмульсия (0,4 мол. % AgJ) со средним размером кубических микрокристаллов $l = 0,065$ мкм. Исследовали примитивную эмульсию, эмульсию с S- и (S + Au)-сенсibilизацией. Такие эмульсии — удобные объекты исследования продуктов химической сенсibilизации, ибо из-за сильно развитой поверхности количество этих, как правило, поверхностных, продуктов значительно увеличено по сравнению с крупнозернистыми эмульсиями.

Для исследования в работе применен метод конкурентных реакций, суть которого состоит в том, что в эмульсию дополнительно вводят соединения с ярко выраженными дырочно- или электроноакцепторными свойствами. По влиянию тех или иных дополнительных вводимых акцепторов дырок или элект-

тронов на эмульсию с определенным типом химической сенсibilизации можно судить о функциях центров и об их вкладе в акцентирование либо дырок, либо электронов.

В качестве акцепторов дырок применяли как неорганические, так и органические вещества. Характерным представителем неорганических акцепторов дырок может служить ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ в растворе равен +0,36 В [18]. Из органических акцепторов дырок выбран ряд красителей, адсорбирующихся на поверхности AgHal преимущественно в М-состоянии, полярографический потенциал полувольты окисления которых в спирте $E_{1/2}^{Ox}$ относительно насыщенного каломельного электрода (н.к.э.) варьировали в широком интервале потенциалов — от +0,49 до +1,12 В. Это было сделано с целью нахождения зависимости степени химической сенсibilизации красителями от их окислительных потенциалов.

Химическая сенсibilизация мелкозернистых эмульсий красителями отмечалась в ряде работ [19—21]. Ее связывают с захватом красителем дырки AgHal [19]. Тани [22] действительно наблюдал появление сигналов ЭПР, как он считает, от катион-радикалов красителей, верхний заполненный электронный уровень которых находился на 0,3 эВ выше валентной зоны AgBr.

Условный «нормальный» потенциал валентной зоны AgBr (или потенциал дырок) при 298 К и рAg 8,0 оценен равным 1,2 В (относительно н.к.э.) [11]. Для AgBr(J)-эмульсий, содержащих 0,4 мол. % AgJ, эта величина практически не должна отличаться от значения для AgBr. Таким образом, ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и выбранные красители способны восстанавливать (акцентировать) дырки AgBr(J). На рис. 1 приведены спектры поглощения исследованных красителей в эмульсии.

В качестве акцепторов электронов применяли ионы серебра. Ионы серебра являются промежуточными ловушками фотоэлектронов, из которых электроны затем за счет тепла решетки могут переходить через зону проводимости (или поверхностную подзону) AgHal на более глубокие ловушки — центры чувствительности. Концентрацию ионов серебра в эмульсии характеризовали равновесной концентрацией ионов в растворе и определяли потенциометрически. Величина рAg эмульсии перед поливом в большинстве случаев (за исключением экспериментов по исследованию влияния рAg на чувствительность) была равна 8,6.

Оптимальная концентрация ферроцианида калия составляла 10^{-3} моль/моль серебра, концентрация красителей — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль серебра. Все вещества, вводимые дополнительно в эмульсию, не изменяли дисперсности микрокристаллов AgHal, которую контролировали по светорассеянию эмульсии.

Собственную светочувствительность эмульсий определяли на сенситометре ФСР-41 по критерию $S_{0,85+D}$, за синим светофильтром ФС-7 с узкой кривой пропускания ($\lambda_{max} = 420$ нм). Установлено, что все вещества, вводимые в эмульсию, не изменяют поглощения фотослоя в максимуме пропускания светофильтра. Спектральную светочувствительность фотослоев определяли за светофильтрами ЖС-18 (для красителей II, V, VI и VIII), ОС-14 (для красителей VII, IX—XI) и КС-14 (для красителей I, III и IV) в зависимости от максимума поглощения и КС-14 (для красителей I, III и IV) в зависимости от максимума поглощения спектрально сенсibilизированных эмульсий (граница пропускания светофильтров 510, 580 и 640 нм соответственно).

Вследствие монодисперсности эмульсий коэффициент контрастности всех исследованных слоев был $\gamma > 6,0$, что нивелировало его влияние на определение светочувствительности и коэффициентов К.

Потенциалы $E_{1/2}^{Ox}$ и $E_{1/2}^{Red}$ красителей измерены в метаноле относительно н.к.э. на вращающемся стеклографитовом и ртутном капельном электродах соответственно. Значения редокс-потенциалов приведены в табл. 1 и 2. Для интерпретации приведенных в табл. 1 и 2 экспериментальных данных введены следующие коэффициенты:

K — отношение собственной светочувствительности эмульсии (примитивной, с S- и с (S + Au)-сенсibilизацией) с акцепторами к величине чувствительности примитивной

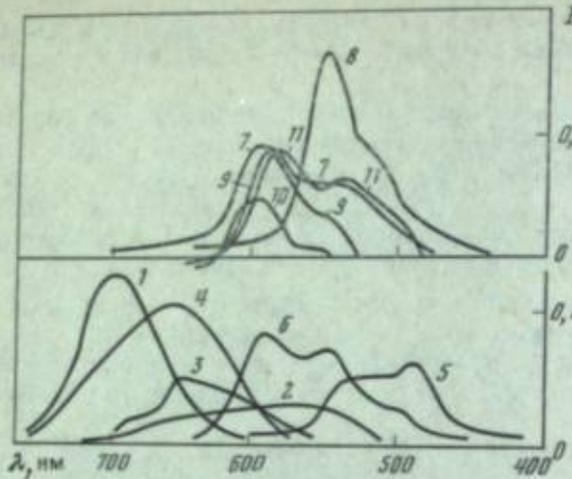


Рис. 1. Спектры поглощения исследованных красителей в эмульсии ($c_{кр.} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/моль Ag)
Кривые 1—11 — спектры поглощения красителей I—XI соответственно

Таблица 1

Влияние акцепторов дырок и ионов серебра на собственную светочувствительность ОМЗЭ (проявитель Д-19, время проявления 5 мин)

Краситель	Вводимые вещества	K, Fe(CN) ₆ *	K			E _{1/2} ^{Ox} , В	E _{1/2} ^{Red} , В
			Эмульсия				
			Примитивная	S-сенсibilизированная	(S+Au)-сенсibilизированная		
—	Контрольная эмульсия	—	1,0	5,0	65	—	—
—	AgNO ₃ **	+	20	40	120	—	—
I	3-Аллил-3'-этил-4',5'-дифенил-4-кето-5-(3'-этил-5'-метоксибензотиазолинилден-2'-γ-этоксипропилиден)тиазолинтиазолоцианинэтилсульфат	—	10	35	230	0,49	-0,97
		+	20	35	270		
II	3,3'-Диэтил-5,5'-бис(диметиламино)тиакарбоцианиниодид	—	15	45	100	0,50	-1,05
		+	20	45	200		
III	Триэтиламинная соль 3-этил-3'-γ-сульфопропил-4'-фенил-4-кето-5-(3'-γ-сульфопропил-4'-фенилтиазолинилден-2'-этилен)тиазолинтиазолоцианинβетанина	—	10	25	210	0,52	-1,20
		+	25	30	230		
	То же + AgNO ₃ **	—	90	130	210		
IV	3,3'-Диэтил-4',5'-дифенил-4-кето-5-(3'-этил-4',5'-дифенилтиазолинилден-2'-этилен)тиазолинтиазолоцианинэтилсульфат	—	10	40	210	0,59	-1,17
		+	25	40	240		
V	1,1',3,4'-Тетраэтил-5,5'-бис(диметилсульфамидо)имидакарбоцианиниодид	—	8,0	20	100	0,71	-1,48
		+	20	35	200		
VI	3,3'-Диэтил-6,6'-диметилтиакарбоцианиниодид	—	1,0	15	85	0,75	-1,08
		+	20	45	130		
VII	3,3'-Диэтил-5,5'-диметилтиакарбоцианиниодид	—	1,0	25	100	0,77	-1,06
		+	20	45	300		
VIII	3,3'-Диэтил-5,5',6,6'-тетраметилтиакарбоцианиниодид	—	6,0	10	100	0,81	-1,24
		+	20	35	300		
IX	3,3'-Диэтилтиакарбоцианиниодид	—	1,0	6,0	65	0,82	-1,00
		+	20	45	150		
X	3,3'-Диэтил-5,5'-дихлортиакарбоцианинбромид	—	1,0	3,0	60	0,99	-0,87
		+	20	45	130		
XI	3,3'-Диэтил-5,5'-бис(трифторметил)тиакарбоцианиниодид	—	0,7	—	45	1,12	-0,78
		+	13	—	100		

* Раствор K₄[Fe(CN)₆] всегда вводили перед красителем.

** Эмульсию доводили до такого значения pAg, при котором уровень вуали не превышал 0,05—0,06.

эмульсии; коэффициент характеризует влияние продуктов химической сенсibilизации, акцепторов электронов и дырок на собственную чувствительность;
 K_1 — отношение дополнительной светочувствительности примитивной эмульсии с ферроцианидом калия к дополнительной светочувствительности примитивной эмульсии; характеризует влияние ферроцианида калия на дополнительную чувствительность;
 K_2 — отношение дополнительной светочувствительности эмульсии с S-сенсibilизацией к дополнительной светочувствительности примитивной эмульсии; характеризует влияние продуктов S-сенсibilизации на спектральную чувствительность;
 K_3 — отношение дополнительной светочувствительности S-сенсibilизированной эмульсии с ферроцианидом калия к светочувствительности примитивной эмульсии с ферроцианидом калия; характеризует влияние S-сенсibilизации на спектральную светочувствительность эмульсии с ферроцианидом калия;
 K_4 — отношение дополнительной светочувствительности S-сенсibilизированной эмульсии с ферроцианидом калия к дополнительной светочувствительности S-сенсibilизированной эмульсии без ферроцианида калия; характеризует влияние ферроцианида калия на спектральную чувствительность эмульсии с S-сенсibilизацией;
 K_5 — отношение дополнительной светочувствительности (S + Au)-сенсibilизированной эмульсии к дополнительной светочувствительности примитивной эмульсии; характеризует влияние продуктов (S + Au)-сенсibilизации на дополнительную светочувствительность;
 K_6 — аналогично K_5 для (S + Au)-сенсibilизированной эмульсии; характеризует влияние (S + Au)-сенсibilизации на спектральную чувствительность эмульсии с ферроцианидом калия;
 K_7 — аналогично K_4 для (S + Au)-сенсibilизированной эмульсии; характеризует влияние ферроцианида калия на чувствительность эмульсии с (S + Au)-сенсibilизацией.

Табл. 1 иллюстрирует влияние акцепторов дырок и ионов серебра на собственную чувствительность особомелкозернистых эмульсий. Как следует из табл. 1, введение в примитивную эмульсию эффективного акцептора дырок — ферроцианида калия — приводит к двадцатикратному увеличению чувствительности. Коэффициент химической сенсibilизации K красителями меняется в пределах от 0,7 до 20. Наибольшая величина K наблюдается для красителя с $E_{1/2}^{Ox} \approx 0,5$ В и уменьшается с ростом $E_{1/2}^{Ox}$. Например, для красителей с $E_{1/2}^{Ox} \approx 0,8 \div 1,1$ В химическую сенсibilизацию вообще не наблюдали. Для красителя XI с $E_{1/2}^{Ox} = 1,12$ В наблюдали даже десенсibilизацию, которую можно объяснить захватом электронов красителем из зоны проводимости AgHal (десенсibilизация 1-го рода), поскольку для этого красителя $E_{1/2}^{Red} = -0,78$ В. Согласно данным работы [7], уровень десенсibilизации красителем по механизму электронного захвата при pAg 8,0 соответствует потенциалу $E_{1/2}^{Red} = -0,86$ В (относительно Ag/AgCl-электрода).

Введение ферроцианид-ионов, конкурирующих с красителем за захват дырок, вызывает рост собственной чувствительности. При этом значения коэффициента K для различных красителей выравниваются и приближаются к 20

для самого ферроцианид-иона. Таким образом, акцептирование дырок красителями в примитивной эмульсии не обеспечено, особенно красителями с $E_{1/2}^{Ox} > 0,75$ В.

При введении в примитивную эмульсию ионов серебра наблюдается наибольший прирост светочувствительности ($K = 80$), вероятно, за счет эффективности захвата электронов, приводящего к образованию скрытого изображения [23]. Так как действие ионов серебра обратимо (при повышении pAg до 8,6 светочувствительность достигала исходного значения), то повышение светочувствительности за счет протекания восстановительной сенсibilизации по Вуду исключается. Совместное введение акцепторов дырок и электронов в эмульсию (см. табл. 1 и работу [23]) не дает аддитивного эффекта, и достигаемый уровень светочувствительности практически соответствует уровню, достигаемому только акцептированием электронов. Здесь возможны по крайней мере два объяснения: либо ввиду избыточной концентрации ионов серебра на поверхности

Влияние акцепторов электронов и дырок на дополнительную светочувствительность ОМЗЭ (проявитель Д-19, время проявления 5 мин)

Краситель	Примитивная эмульсия K_1	Эмульсия с S-сенсibilизацией			Эмульсия с (S + Au)-сенсibilизацией			$E_{1/2}^{Ox}$, В	$E_{1/2}^{Red}$, В
		K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7		
I	1,2	3,9	2,0	1,0	45	24	1,0	0,40	-0,35
II	1,0	1,2	2,1	1,0	25	25	1,2	0,50	-1,10
III	1,0	1,7	2,9	1,0	20	20	1,0	0,52	-1,20
IV	1,5	2,2	0,7	0,7	24	20	0,6	0,59	-1,50
V	4,0	2,3	2,2	3,6	15	6,5	1,7	0,71	-1,40
VI	7,5	10	3,3	2,5	125	50	3,0	0,75	-1,10
VII	13	23	3,6	2,0	200	3,2	2,1	0,77	-1,10
VIII	17	18	2,7	2,7	165	25	2,7	0,81	-1,20
IX	10	2,7	2,0	7,5	55	12	2,0	0,82	-1,10
X	22	2,6	1,2	9,6	80	10	2,5	0,99	-0,85
XI	90	—	—	—	—	15	1,5	1,12	-0,75

AgHal затруднен выход дырок, образовавшихся в объеме микрокристалла, в последующей реакции с акцепторами дырок на поверхности, либо канал захвата электронов столь эффективен, что дырки не разрушают образующее скрытое изображение.

Сернистая сенсibilизация приводит к росту K до 5. Введение конкурирующих с продуктами S-сенсibilизации акцепторов дырок — ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ увеличивает K до 40, т. е. в два раза больше, чем для примитивной эмульсии. Таким образом, можно предположить, что продуктам S-сенсibilизации присуща электроноакцепторная функция. Однако если этот так, то электроноакцепторная функция выражена слабо, ибо введение в примитивную эмульсию эффективных акцепторов электронов — ионов серебра — (до pAg 6,0) позволяет достигнуть значительно большей величины K . Для красителей с $E_{1/2}^{Ox} \approx 0,5 \div 0,6$ В величина K для эмульсии с S-сенсibilизацией составляет 30–40, т. е. близка к значению K при введении ферроцианида калия. Это еще раз свидетельствует о дырочноакцепторных свойствах подобных красителей. Действительно, дополнительное введение ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, конкурирующее с красителем за захват дырок, практически не изменяет K для подобных красителей. Красители с $E_{1/2}^{Ox} \approx 0,8 \div 1,1$ В либо не увеличивают эффективность химической сенсibilизации, либо приводят к ее росту, однако меньшему в сравнении с красителями с $E_{1/2}^{Ox} \approx 0,5$ В.

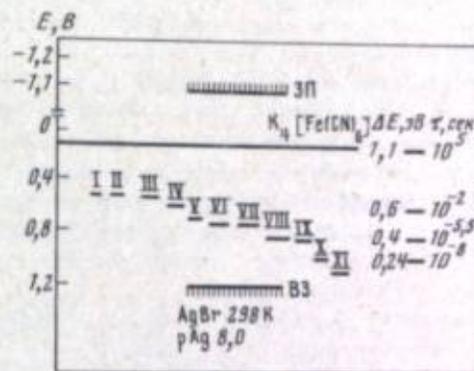
Проведение (S + Au)-сенсibilизации вызывает значительный прирост светочувствительности эмульсии ($K = 65$). Светочувствительность этих эмульсий на порядок выше, чем образцов с S-сенсibilизацией. Вероятно, рост светочувствительности при введении ионов золота связан с акцептированием электронов и с увеличением стабильности центров скрытого изображения при «вытеснении» [24]. Дополнительное введение ферроцианида калия вызывает двукратное увеличение K , следовательно, акцептирование дырок в эмульсии с (S + Au)-сенсibilизацией не обеспечено. Еще более значительный рост K характерен для красителей с $E_{1/2}^{Ox} = 0,5 \div 0,6$ В. Следовательно, такие красители выступают в роли дополнительных химических сенсibilизаторов в эмульсиях с (S + Au)-сенсibilизацией.

В работе [19] изучалось влияние красителей на собственную чувствительность AgBr(J)-эмульсий с (S + Au)-сенсibilизацией ($t = 0,05$ и $0,18$ мин). При этом найден рост собственной светочувствительности с уменьшением $E_{1/2}^{Ox}$ до $\sim 0,5$ В. Дальнейшее уменьшение $E_{1/2}^{Ox}$ не приводит к дополнительному

повышению чувствительности. Автор связывает граничное значение $E_{1/2}^{Ox} = 0,5$ В с потенциалом (S + Au)-центров, образовавшихся в процессе химической сенсibilизации. Согласно же нашим данным, характер влияния красителей на собственную чувствительность данным, характер влияния красителей на собственную чувствительность практически одинаков как на примитивных эмульсиях, так и на эмульсиях с различным типом химической сенсibilизации.

Красители с $E_{1/2}^{Ox} = 0,8 \div 1,1$ В либо вызывают незначительный прирост светочувствительности эмульсий с (S + Au)-сенсibilизацией, либо не изменяют ее. Для таких красителей дополнительное введение ферроцианида калия вызывает рост K . Необходимо отметить, что в ряде случаев красители оказы-

Рис. 2. Схема расположения высших заполненных электронных уровней исследованных красителей (в шкале электрохимических потенциалов) относительно валентной зоны AgBr при 298 К и pAg 8,0
Красители I—XI см. в табл. 1.
 $\Delta E = (\ln v) kT$, $v = 10^{12}$



вают большее влияние на эмульсии с S- и (S + Au)-сенсibilизацией, чем на примитивную, что может быть связано с большей избирательностью адсорбции красителей на центрах сернистой сенсibilизации.

На рис. 2 приведена схема расположения высших заполненных электронных уровней исследованных красителей (в шкале электрохимических потенциалов) относительно валентной зоны AgHal. Различия потенциалов, измеренных относительно Ag/AgCl-электрода и н.к.э., в пределах точности фотографического эксперимента несущественно. Потенциал системы $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ относительно н.к.э. равен 0,12 В.

Как следует из рис. 2, окислительные потенциалы красителей I—IV, приводящих к химической сенсibilизации, больше, чем потенциал иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$. С этим может быть связана меньшая эффективность химической сенсibilизации примитивных эмульсий красителями в сравнении с ионом $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Можно было бы предположить, что отсутствие аддитивного эффекта при введении композиции этих красителей и ферроцианида калия связано с вытеснением красителя с поверхности AgHal ионами $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Однако, как было показано специальными опытами (см. ниже), ферроцианид калия для ряда красителей даже увеличивает эффективность спектральной сенсibilизации, что было бы невозможным при десорбции красителя. По-видимому, композиция краситель + ферроцианид калия, так же как и один ферроцианид калия, обеспечивает практически полный захват дырок AgHal.

Отсутствие или малая величина химической сенсibilизации красителями с $E_{1/2}^{Ox} > 0,75$ В могут быть связаны со значительной вероятностью последующей инжекции образующихся дырок красителя в валентную зону или поверхностную подзону AgHal.

На рис. 2 приведены оценочные времена жизни дырки красителя (до ее инжекции в валентную зону) в зависимости от энергетической щели между валентной зоной и уровнем дырки красителя (ΔE^0). Оценка сделана для частотного фактора, равного 10^{12} [14]. Таким образом, для $\Delta E^0 \leq 0,4$ В время жизни перманентной дырки красителя не должно превышать $10^{-3,5}$ сек, т. е. вероятность ее инжекции в валентную зону действительно велика. Согласно работе [7], инжекция дырок красителя в глубь AgBr(J)-микрокристаллов при pAg 8,0 наблюдается для красителей с $E_{1/2}^{Ox} > 0,85$ В ($\Delta E^0 = 0,35$ В).

Если предположить, что вероятность захвата дырок AgHal подобными красителями в присутствии ферроцианида калия остается такой же, как и без

него, то рост K для композиции краситель + ферроцианид калия до некоторого предельного значения (см. табл. 1) может быть связан либо с перезахватом дырок красителя ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, либо с акцептированием ионами дырок, инжектированных из катион-радикала красителя обратно в валентную зону. Впрочем, возможно, что рост чувствительности при введении ферроцианида калия просто связан с прямым захватом дырок AgHal ферроцианид-ионами.

Канал захвата электронов на эмульсиях с S-сенсibilизацией более эффективен по сравнению с таковым на примитивных эмульсиях ($K = 130$). На эмульсиях с (S + Au)-сенсibilизацией примерно одинаковый прирост вызывает как введение акцепторов электронов, так и введение акцепторов дырок, за исключением $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Аддитивный эффект при совместном введении акцепторов дырок и электронов на эмульсиях с S- и (S + Au)-сенсibilизацией отсутствует (см. табл. 1 и работу [23]).

На основании полученных результатов можно заключить, что дырочноакцепторный уровень продуктов S- и (S + Au)-сенсibilизации особомелкозернистых эмульсий соответствует окислительному потенциалу, не меньшему 0,8 В. Правда, необходимо отметить, что подобная оценка является весьма грубой, так как химическая сенсibilизация определяется не столько термодинамическими величинами, сколько кинетикой окислительно-восстановительных процессов, которая в первую очередь зависит от величины активационных барьеров и концентрации реагентов.

Приведенные в табл. 2 значения коэффициентов $K_1 - K_7$ характеризуют дырочно- и электроноакцепторные свойства продуктов химической сенсibilизации в процессах спектральной сенсibilизации. Поскольку величины дополнительной светочувствительности определяли за различными светофильтрами, то эти результаты можно количественно сравнивать лишь для одного и того же красителя, а сопоставление данных для разных красителей может быть только качественным.

Коэффициент K_1 характеризует суперсенсibilизирующее действие ферроцианида калия, которое отчетливо проявляется на красителях с $E_{1/2}^{\text{Ox}} > 0,7$ В. По-видимому, эффект суперсенсibilизации ферроцианид-ионами связан с захватом ионом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ либо дырок красителей, либо дырок, инжектированных из катион-радикала красителя в валентную зону, и с уменьшением тем самым доли рекомбинационных процессов. Ферроцианид калия практически не влияет на эффективность спектральной сенсibilизации красителями с $E_{1/2}^{\text{Ox}} \approx 0,5$ В, несмотря на то что потенциал окисления ферроцианид-ионов (согласно данным по собственной чувствительности AgHal) меньше этой величины. Вероятное объяснение этому может быть в том, что отсутствует непосредственный контакт между красителем и ферроцианид-ионами, из-за чего захват дырки красителя ионом может осуществляться только через валентную зону (или поверхностную подзону) AgHal . Поскольку вероятность инжекции дырок сравнительно велика лишь для красителей с $E_{1/2}^{\text{Ox}} > 0,75$ В, то только для таких красителей и можно ожидать суперсенсibilизацию ферроцианид-ионом. Так как вероятность инжекции дырок должна увеличиваться с ростом $E_{1/2}^{\text{Ox}}$, то в этом же направлении должен изменяться суперсенсibilизирующий эффект ферроцианида калия, что соответствует данным табл. 2.

Сернистая сенсibilизация (K_2) приводит к несколько большему росту дополнительной чувствительности, создаваемой красителями с $E_{1/2}^{\text{Ox}} \approx 0,5$ В, чем введение ферроцианида калия, что связано с отмеченной выше электроноакцепторной функцией продуктов S-сенсibilизации. Значительно больший рост, наблюдаемый для некоторых красителей с $E_{1/2}^{\text{Ox}} > 0,75$ В, может быть связан с дырочноакцепторной функцией центров S-сенсibilизации. Электроноакцепторные свойства сернистых центров особенно проявляются на эмульсиях с ферроцианидом калия, в которых обеспечено акцептирование дырок (величина K_3). В этом случае для большинства красителей наблюдается двух-трехкратный прирост чувствительности.

Коэффициент K_4 характеризует влияние ферроцианида калия на спектральную чувствительность эмульсии с S-сенсibilизацией. Из табл. 2 следует, что продукты S-сенсibilизации в отличие от ферроцианида калия не полностью

обеспечивают акцептирование дырок красителей с $E_{1/2}^{\text{Ox}} > 0,7$ В (ср. K_4 и K_1), благодаря чему ферроцианид-ионы на эмульсиях с S-сенсibilизацией проявляют суперсенсibilизирующий эффект по отношению к упомянутым красителям.

Большая величина коэффициента K_5 связана с возрастанием эффективности захвата фотоэлектронов центрами, образующимися при (S + Au)-сенсibilизации. Этот канал разделения фотовозбужденных носителей заряда особенно важен для красителей с активными дырками, т. е. с $E_{1/2}^{\text{Ox}} > 0,75$ В. Возможно, что здесь проявляется и дырочноакцепторная функция (S + Au)-центров. Роль остаточных дырочных процессов на (S + Au)-эмульсиях характеризуется коэффициентом K_6 , который для красителей с $E_{1/2}^{\text{Ox}} > 0,75$ В значительно меньше K_5 .

Коэффициент K_7 оценивает суперсенсibilизирующий эффект ферроцианида калия на эмульсиях с (S + Au)-сенсibilизацией. Наблюдаемый двух-трехкратный рост дополнительной светочувствительности для красителей с $E_{1/2}^{\text{Ox}} > 0,7$ В связан с акцептированием дырок красителей. Этот коэффициент характеризует «запас» спектральной светочувствительности особомелкозернистых эмульсий для сенсibilизаторов с $E_{1/2}^{\text{Ox}} > 0,75$ В.

Таким образом, показано, что метод конкурентных реакций является информативным при изучении электроно- и дырочноакцепторных функций продуктов химической сенсibilизации, а также при исследовании процессов спектральной сенсibilизации. Методом конкурентных реакций установлено, что химическая сенсibilизация красителями примитивных особомелкозернистых эмульсий, эмульсий с S- и (S + Au)-сенсibilизацией обусловлена захватом дырок AgHal ; при этом условие эффективной химической сенсibilизации для всех исследованных типов эмульсий едино: необходимо, чтобы $E_{1/2}^{\text{Ox}} < 0,5$ В (относительно н.к.э.). Этим же методом показано, что продукты S-сенсibilизации особомелкозернистых эмульсий в области собственной чувствительности AgHal проявляют слабые электроно- и дырочноакцепторные свойства. Для продуктов (S + Au)-сенсibilизации в значительно большей степени характерны электроноакцепторные свойства; подобные продукты, однако, не обеспечивают акцептирование дырок.

Продукты S-сенсibilизации в процессах спектральной сенсibilизации проявляют как электроноакцепторные, так и дырочноакцепторные свойства, при этом электроноакцепторные свойства выявляются на всех красителях, а дырочноакцепторные — лишь на красителях с $E_{1/2}^{\text{Ox}} > 0,75$ В. Продукты (S + Au)-сенсibilизации в спектрально сенсibilизированных эмульсиях обладают в основном электроноакцепторными свойствами; дырочноакцепторные свойства, вероятно, проявляются в случае красителей с $E_{1/2}^{\text{Ox}} > 0,75$ В. Ферроцианид-ионы являются суперсенсibilизаторами для красителей с $E_{1/2}^{\text{Ox}} > 0,75$ В на всех исследованных типах эмульсий из-за неполного акцептирования дырок красителей продуктами химической сенсibilизации. Суперсенсibilизирующий эффект максимален на примитивных эмульсиях и несколько меньше на химически сенсibilизированных особомелкозернистых эмульсиях.

На основании проведенных исследований может быть сделан вывод о том, что традиционная сернистозолотая сенсibilизация особомелкозернистых эмульсий не обеспечивает достижения предельных величин светочувствительности и имеется некоторый «запас» как по собственной, так и по дополнительной светочувствительности.

Авторы выражают благодарность Э. Б. Лифшиц за помощь при постановке работы.

1. *Мис К., Джеймс Т.* Теория фотографического процесса/Пер. с англ.; Под ред. А. Л. Каргужанского, В. Н. Сипцова. Л.: Химия, 1973, с. 122—125.
2. *Мейлар П. В.* Физические процессы при образовании скрытого изображения. М.: Наука, 1972, с. 241.
3. *Мейлар П. В.* — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 22, с. 308—314.
4. *Dahne S.* — In: Dye Sensitization: Symp. (Bressanone, 1967)/Ed. F. Berg, U. Mazzucato, M. Meier, G. Semerano. L.: Focal press, 1970, p. 69—91.
5. *Tani T., Kikuchi S., Honda K.* — Photogr. Sci. and Eng., 1968, vol. 12, p. 80—89.
6. *Tani T.* — Photogr. Sci. and Eng., 1970, vol. 14, p. 237—247.
7. *Berriman R. W., Gilman P. B.* — Photogr. Sci. and Eng., 1973, vol. 17, p. 235—243.
8. *Gilman P. B.* — Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 475—485.
9. *Carroll B. H.* — Photogr. Sci. and Eng., 1977, vol. 23, p. 151—163.
10. *Gilman P. B.* — Pure and Appl. Chem., 1977, vol. 49, p. 357—377.
11. *Шапиро Б. И.* — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 22, с. 143—156.
12. *Dietz F.* — J. Signal A. M., 1978, Bd. 6, S. 245—266, 341—361.
13. *Dahne S.* — Photogr. Sci. and Eng., vol. 23, p. 219—239.
14. *James T. H.* — Photogr. Sci. and Eng., 1972, vol. 16, p. 120—125.
15. *Tani T., Kikuchi S.* — Rep. Inst. Indus. Sci. Univ. Tokyo, 1968, vol. 18, p. 58—63.
16. *Sturmer D. M., Gaugh W. S., Kikuchi B. J.* — Photogr. Sci. and Eng., vol. 18, p. 49, 56—63.
17. *James T. H.* — Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 100—108.
18. Справочник химика. М.: Л.: Химиздат, 1964, т. 3.
19. *Leubner I. H.* — Photogr. Sci. and Eng., 1976, vol. 20, p. 61—68.
20. *Шуба К., Кубодера С.* — В кн.: Меморандный конгресс по фотографической науке (Москва, 1970): Докл. М.: Вентургадат, 1970, с. 250—253.
21. *Натансон С. В., Климко Э. Ф., Сергеева Э. Н.* — В кн.: Проблемы голографии. М.: МИРЭА, 1973, вып. 3, с. 105—108.
22. *Tani T.* — Photogr. Sci. and Eng., vol. 19, p. 356—363.
23. *Капурн Л. Я., Шапиро Б. И., Бондарев К. С.* — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, с. 142—144.
24. *Faelens P. A.* — In: Papers from the ICP (Rochester, 1978). Rochester: Inst. Technol., 1980, p. 127—129.

УДК 547.712

Э. Ф. Климко, Э. Н. Сергеева, И. Н. Кононенко, М. А. Альперович, Б. И. Шапиро

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИКАРБОЦИАНИНОВ С КОМПОНЕНТАМИ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Светочувствительность инфрахроматических слоев, sensibilizированных поликарбоцианиновыми красителями, значительно возрастает при понижении рAg системы, а также при введении в эмульсию различных суперсенсibilizирующих соединений [1—4]. Механизм действия этих факторов недостаточен выяснен. В частности, нет данных о влиянии рAg и суперсенсibilizаторов на характер поглощения и стабильность поликарбоцианинов в эмульсии. Нами высказано предположение о том, что рост светочувствительности и фраслоев под влиянием ионов Ag⁺ и суперсенсibilizаторов может быть связан с повышением интенсивности поглощения М-полосы красителя и его стабильности в адсорбированном состоянии.

Для проверки этой гипотезы были изучены спектры поглощения и стабильность 3,3'-диэтил-9,11,9',11'-бис(β,β-диметилтриметилен)-тиапентакарбоцианиниодида (Кр-1) и 3,3'-диэтилтиапентакарбоцианиниодида (Кр-2) в водно-спиртовых и водно-желатиновых растворах без AgHal-эмульсии и с добавкой ее. Кроме того, светочувствительность sensibilizированной AgHal-эмульсии исследована в зависимости от рAg и присутствия суперсенсibilizатора — ди-(п-анилил)-фенилфосфина.

Во всех опытах использовали особомелкозернистую AgBr(I)-эмульсию (3 мол. % AgI) со средним размером микрокристаллов $\bar{d} = 0,05$ мкм. Применяли такой эмульсии, обладающей малым рассеянием и отражением, позволило непосредственно получить спектры поглощения красителей в эмульсии в ИК-области спектра. Измерения проводили на спектрофотометре EPS-31 фирмы «Хитачи».

Таблица 1

Зависимость поглощения D 3,3'-диэтил-9,11,9',11'-бис(β,β-диметилтриметилен)-тиапентакарбоцианиниодида от величины рAg и времени выстаивания эмульсии при 40° С

Номер опыта	рAg	Время выстаивания эмульсии, мин.	Суперсенсibilizатор	λ_{\max} , нм	D	$D_{\text{исх}}/D$
1	4,6	5	Отсутствует	1043	0,73	—
2		18	»	1043	0,60	1,21
3		30	»	1043	0,51	1,43
4		5	Присутствует	1043	0,59	—
5		18	»	1043	0,47	1,25
6		30	»	1043	0,40	1,47
7	5,6	5	Отсутствует	1048	0,69	—
8		18	»	1048	0,41	1,68
9		30	»	1048	0,37	1,86
10	7,6	5	Присутствует	1058	0,78	—
11		18	»	1058	0,72	1,08
12		30	»	1058	0,69	1,13
13		5	Отсутствует	1059	0,33	—
14		18	»	1059	0,16	2,06
15		30	»	1059	0,13	2,53
16		5	Присутствует	1072	1,00	—
17		18	»	1072	0,94	1,06
18		30	»	1072	0,90	1,10

Примечание. $D_{\text{исх}}$ — оптическая плотность при времени выстаивания 5 мин.

Таблица 2

Влияние суперсенсibilizатора на поглощение 3,3'-диэтил-9,11,9',11'-бис(β,β-диметилтриметилен)-тиапентакарбоцианиниодида в эмульсии (рAg 5,6) при различном способе введения суперсенсibilizатора

Номер опыта	Время (выстаивания эмульсии с Кр-1, мин)	Суперсенсibilizатор	λ_{\max} , нм	D	$D_{\text{исх}}/D$
1	5	Отсутствует	1047	0,54	—
2	10	»	»	0,42	1,28
3	20	»	»	0,29	1,86
4	5	Вводился до красителя	1059	1,04	—
5	10	То же	»	0,98	1,06
6	20	»	»	0,86	1,20
7	10	Вводился после [красителя] через 5 мин	~1062	0,78	1,33
8	20	То же	»	0,72	1,44
9	20	10 мин	»	0,70	1,48
10	20	15 мин	»	0,60	1,73

Примечание. В опытах с суперсенсibilizатором за $D_{\text{исх}}$ принято значение D из опыта 4.

Полученные результаты представлены на рис. 1—6 и в табл. 1 и 2. Из рис. 1 следует, что по мере увеличения содержания воды в водно-спиртовых смесях наблюдается трансформация спектра, характерная для спиртового раствора Кр-1, а именно изменение соотношения интенсивностей длинноволновой ($\lambda_{\max} = 780$ нм) и коротковолновой ($\lambda_{\max} = 980$ нм) и коротковолновой ($\lambda_{\max} = 710$ нм) в еще более коротковолновой области спектра. Эта полоса может быть обусловлена образованием агрегатов красителя (типа Н-агрегатов) на желатине, которая при этом играет роль ориентирующей матрицы [5].

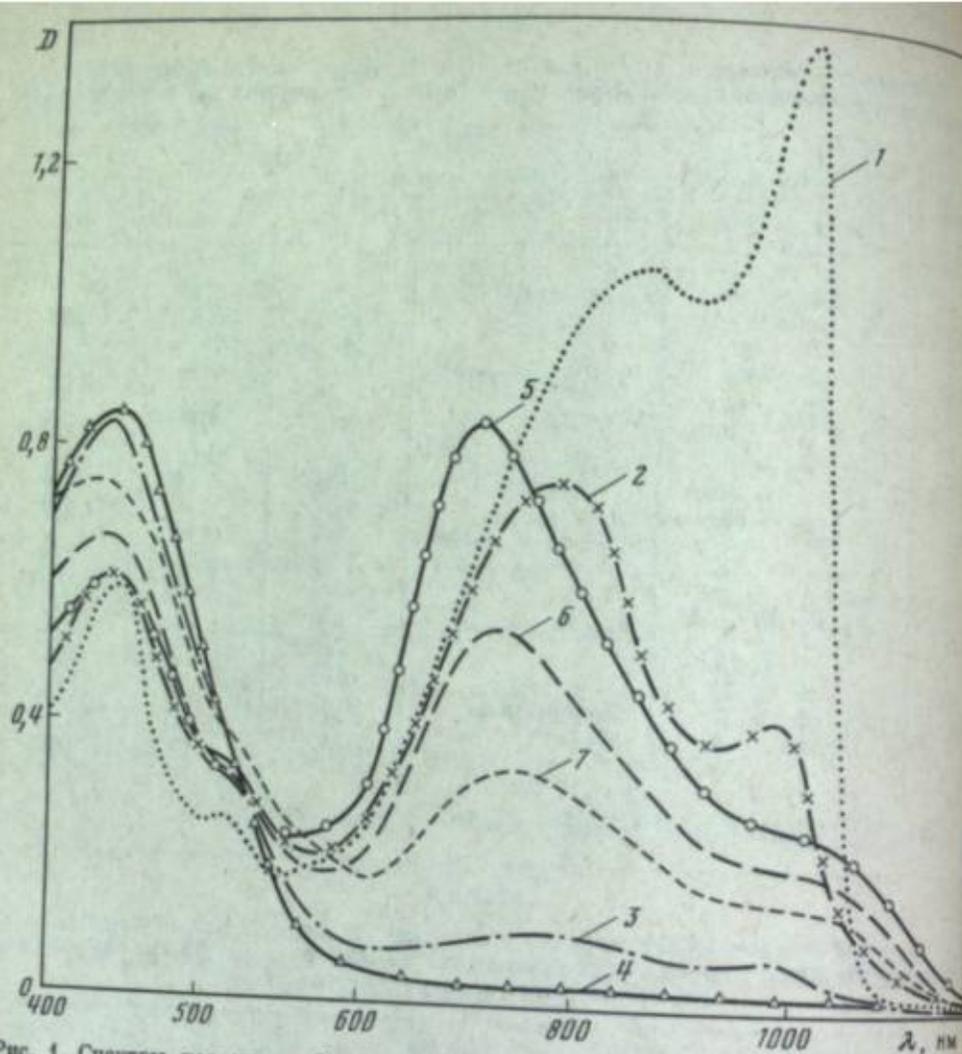


Рис. 1. Спектры поглощения Кр-1 ($c_{кр} = 2,5 \cdot 10^{-6}$ М) в растворах
 1 — в 96%-ном спирте; 2—4 — в водно-спиртовой смеси (2 : 1); 5—7 — в водно-спиртовой смеси (4 : 1) с добавлением 1% желатин.
 Время выстояния при 40° С, мин: 1, 2, 5 — 1; 3, 6 — 20; 4, 7 — 50

Если по аналогии с интерпретацией спектров поглощения в спирте [6] коротковолновую полосу поглощения красителя отнести к электронодонорно-акцепторным комплексам (ЭДА-комплексам) красителей с компонентами среды, то на основании полученных спектров можно заключить, что равновесие в системе краситель—вода сильнее смещено в сторону ЭДА-комплексов, чем в спирте, благодаря чему резко падает длинноволновое поглощение молекулярной формы Кр-1. Характерно, что со временем наблюдается резкое падение интенсивности ИК-полос поглощения Кр-1, что может быть связано с образованием продуктов присоединения молекул воды и спирта по двойным связям полиметиновой цепи красителя [7]. Действительно, при этом в видимой области спектра наблюдается рост интенсивности полосы с $\lambda_{max} = 440$ нм, очевидно относящейся к указанному продукту присоединения. Желатина тормозит в водно-спиртовых и водно-желатиновых растворах наблюдаются и для Кр-2.

Интенсивность полос поглощения триацетаткарбонцианинов в водно-желатиновом растворе существенно зависит от рАг (рис. 2) и резко падает при уменьшении рАг до 5,6, что происходит, по-видимому, за счет реакции Кр-1 с ионами Ag^+ [6]. Скорость обесцвечивания Кр-1 в интервале рАг = 6,1 ÷ 8,6 изменяется мало. Таким образом, в водно-желатиновых и особенно в водно-спиртовых растворах исследованные красители нестабильны. Время полураспада Кр-1 при рАг = 6,1 ÷ 8,6 составляет примерно 25 мин.

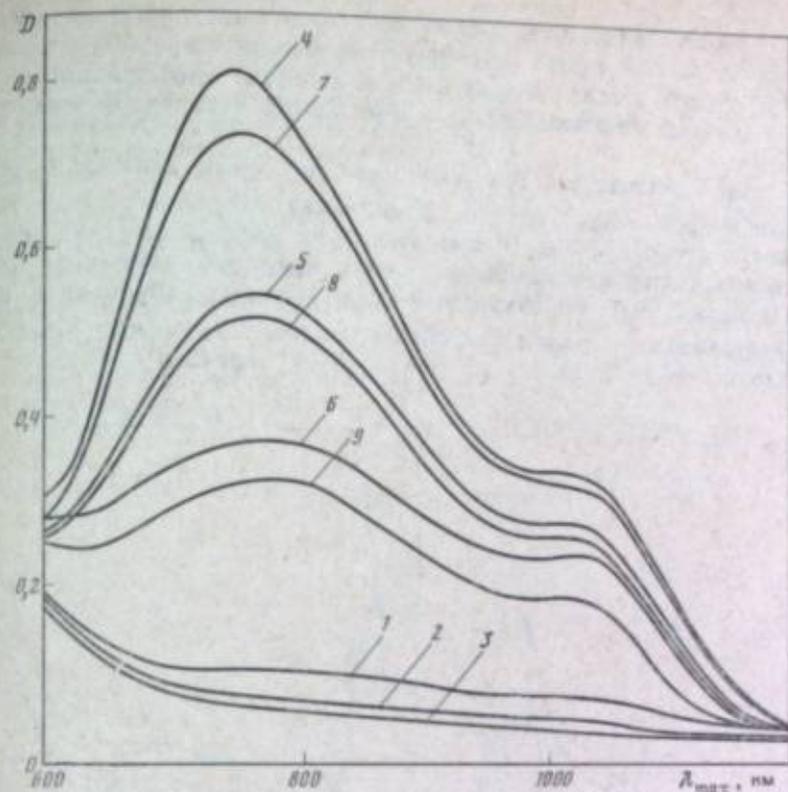


Рис. 2. Спектры поглощения Кр-1 ($c_{кр} = 4 \cdot 10^{-6}$ М) в 3%-ном водно-желатиновом растворе при различных рАг

рАг: 1—3 — 5,6; 4—6 — 6,1; 7—9 — 8,6.
 Время выстояния раствора при 40° С, мин: 1, 4, 7 — 5; 2, 5, 8 — 15; 3, 6, 9 — 30

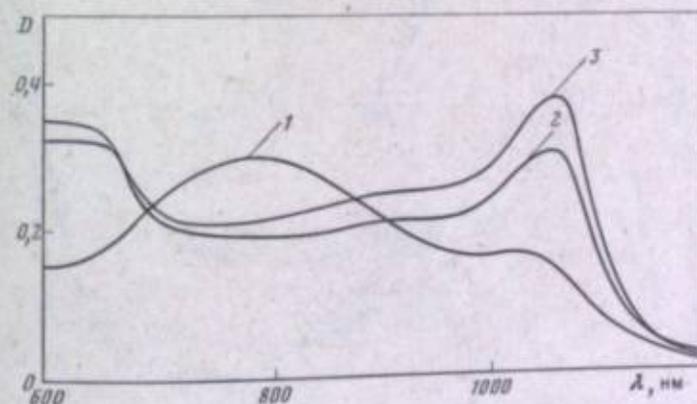


Рис. 3. Спектры поглощения Кр-1
 1 — в водно-желатиновом растворе; 2 — после добавления к раствору AgNaI-эмульсии; 3 — после разбавления AgNaI-эмульсии водно-желатиновым раствором. Концентрация желатин — 1,5%; красителя — $1,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л; AgNaI — 0,14 моль/л. Измерение проведено через 15 мин после введения красителя

Добавление эмульсии к водно-желатиновому раствору красителя вызывает существенное изменение спектра: увеличивается интенсивность М-полосы и наблюдается смещение ее в длинноволновую область за счет снижения интенсивности коротковолновой полосы. Длинноволновая полоса ($\lambda_{max} = 1070$ нм) характерна для Кр-1, адсорбированного на AgNaI в М-состоянии (рис. 3). Таким образом, поглощение водно-желатинового раствора в области 710—780 нм отвечает ЭДА-комплексам с водой и желатиной и Н-агрегатам красителя, а не продуктам его распада.

На рис. 4 и в табл. 1 приведена зависимость поглощения Кр-1 от концентрации ионов Ag^+ в эмульсии. При понижении рАг в интервале от 7,6 до 4,6

наблюдается рост интенсивности полосы адсорбированного красителя и некоторый ее гипсохромный сдвиг. С ростом концентрации ионов Ag^+ возрастает стабильность адсорбированного красителя в процессе выстаивания эмульсии. Приведенные данные свидетельствуют о том, что Кр-1 наиболее стабилен при pAg 4,6.

Можно предположить, что при адсорбции на $AgNaI$ краситель образует комплекс типа $[Cr \rightarrow Ag_{пов}^+ / AgNaI]$. Увеличение интенсивности поглощения и стабильности адсорбированного красителя при уменьшении pAg , вероятно, связано с увеличением концентрации комплекса вследствие роста поверхностной концентрации ионов Ag^+ . Гипсохромный сдвиг М-полосы обусловлен нарушением полиметинового состояния при образовании связи между $Ag_{пов}^+$ и отрицательно заряженными метиновыми углеродными атомами.

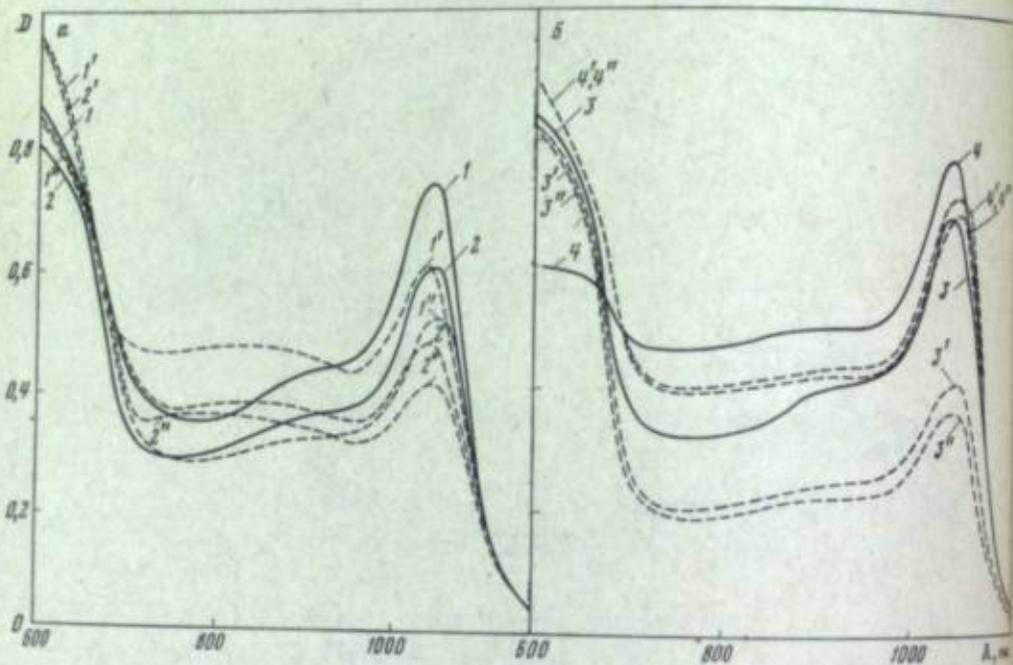


Рис. 4. Спектры поглощения Кр-1 в эмульсии (1, 3, 5) и в присутствии суперсенсибилизатора (2, 4, 6) при различных pAg

pAg : а — 4,6; б — 5,6; в — 7,6. Время выстаивания растворов при $40^\circ C$. мин.: 1—в — 5; 1'—в' — 18; 1''—в'' — 30. Концентрация красителя $2,5 \cdot 10^{-4}$, суперсенсибилизатора $1 \cdot 10^{-2}$ моль/моль $AgNaI$

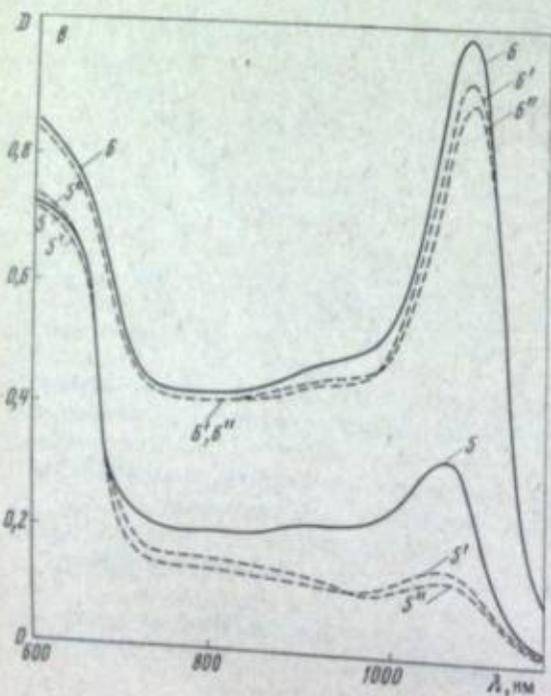


Рис. 5. Спектры поглощения Кр-1 в расплавленной эмульсии (1) и в присутствии суперсенсибилизатора (2, 3) при pAg 7,6

2 — суперсенсибилизатор введен перед красителем; 3 — через 5 мин после красителя. Концентрация красителя $1,5 \cdot 10^{-4}$; суперсенсибилизатора $1 \cdot 10^{-2}$ моль/моль $AgNaI$

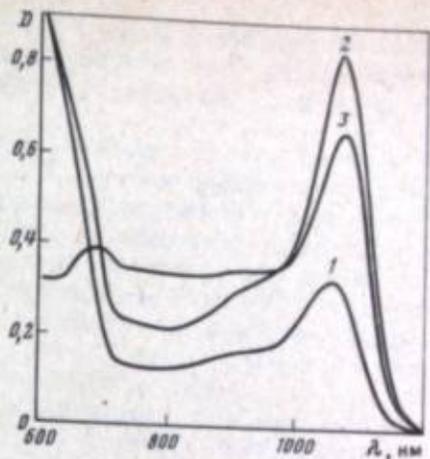
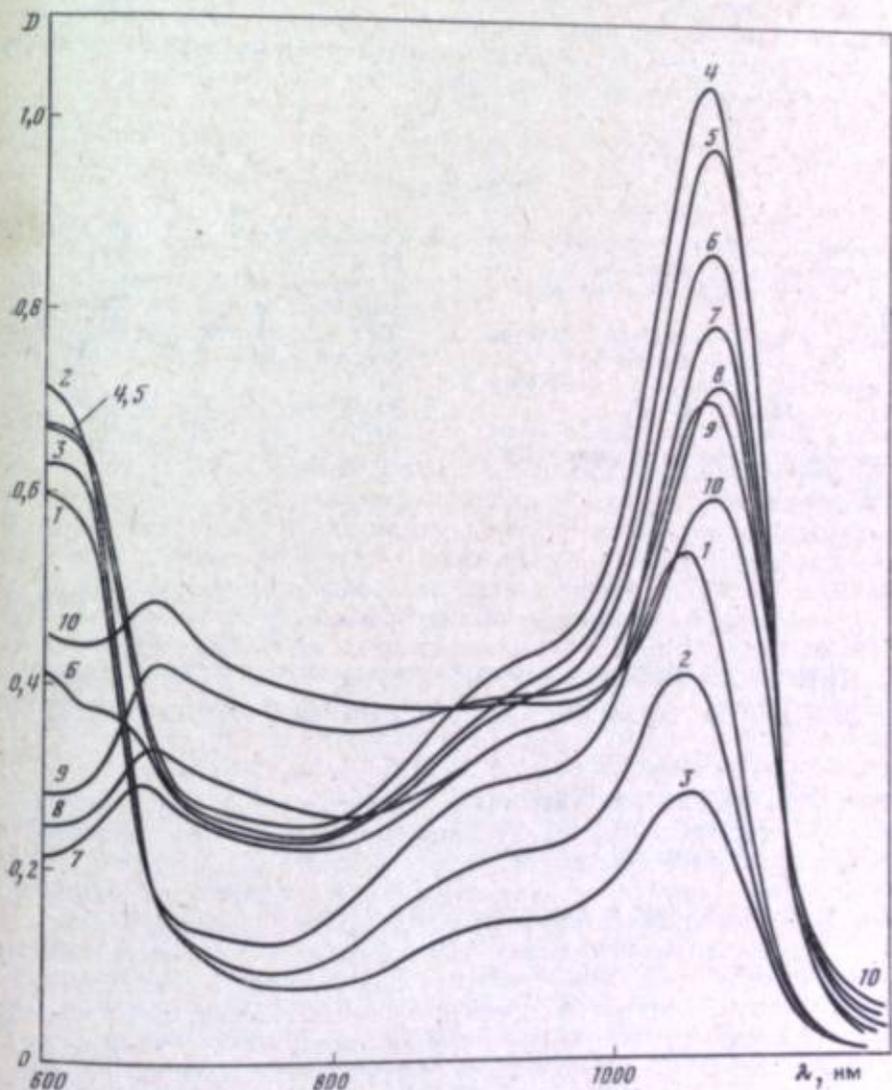


Рис. 6. Спектры поглощения Кр-1 в эмульсии (1—3) и в присутствии суперсенсибилизатора (4—10) при pAg 5,6

Введение суперсенсибилизатора: 4—6 — перед красителем; 7, 8 — через 5 мин; 9 — через 10; 10 — через 15 мин после красителя. Время выстаивания эмульсии при $40^\circ C$ после введения красителя, мин: 1, 4 — 5; 2, 5, 7 — 10; 3, 6, 8 — 10 — 20



Введение суперсенсибилизатора в эмульсию с pAg 7,6 резко повышает интенсивность поглощения красителя. Менее ярко выражен этот эффект при pAg 5,6, а) при pAg 4,6 наоборот, наблюдается уменьшение интенсивности полосы. Обращает на себя внимание четко выраженное стабилизирующее действие ди(*n*-анилл)фенилфосфата при pAg 5,6 и особенно при pAg 7,6. Причем это действие превосходит влияние избытка ионов Ag^+ . Кроме того, суперсенсибилизатор

сенсибилизатор при $pAg = 5,6 \div 7,6$ батохромно смещает полосу поглощения красителя при $pAg 5,6$ на 10 нм, а при $pAg 7,6$ на 13 нм. Подобный сдвиг отсутствует при $pAg 4,6$, вероятно, из-за преобладающего коротковолнового сдвига под действием ионов Ag^+ .

Необходимо отметить, что рост поглощения трипентакарбодиазидинов в присутствии суперсенсибилизатора наблюдается и при введении его в эмульсию после красителя, что иллюстрируется рис. 5 и 6, а также табл. 2. Характерно, что при введении суперсенсибилизатора после красителя прирост поглощения меньше, чем при предварительном его добавлении, и уменьшается по мере увеличения паузы между введением красителя и суперсенсибилизатора. Однако даже после выстаивания эмульсии с красителем в течение 15 мин введение суперсенсибилизатора приводит к росту поглощения красителя.

Таким образом, показано, что уменьшение pAg , а также введение суперсенсибилизатора ди(*n*-анизил)фенилфосфина увеличивают интенсивность поглощения (гиперхромный эффект) и стабильность трипентакарбодиазидинов, адсорбированных на микрокристаллах $AgHal$ в молекулярном состоянии, за счет уменьшения их взаимодействия с водой и желатиной. С этим может быть связан частично рост светочувствительности инфрахроматических слоев под влиянием суперсенсибилизаторов и при понижении pAg эмульсии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джеймс Т. Теория фотографического процесса/Пер. с англ. в под ред. А. Л. Картужанского. Л.: Химия, 1980, с. 263, 265.
2. Левова И. И.— Успехи науч. фотографии, 1970, т. 15, с. 99—152.
3. Gilman P. B.— Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 418—428.
4. Шапиров Б. И.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, с. 64—75.
5. Саюстьянова М. В.— Успехи химии, 1963, т. 32, с. 1233—1269.
6. Альперович М. А., Левова И. И., Райхина Р. Д. и др.— In: Papers from the ICPS (Rochester, 1978). Rochester Inst. of Technol., 1980, sec. IV, p. 279—281.
7. Альперович М. А., Райхина Р. Д., Авдеева В. И. и др.— Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 1350—1353.

Ю. П. Смирнов, П. В. Мейклар

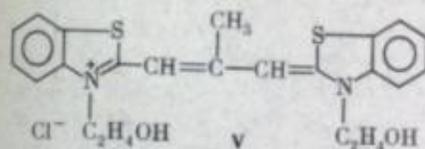
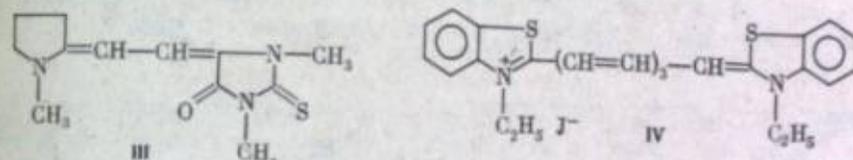
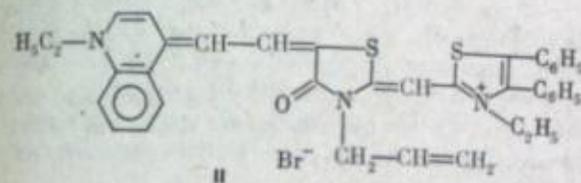
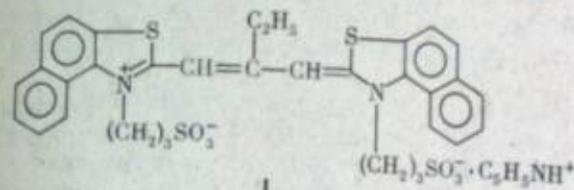
УДК 77.01.771.534.21

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ

Известно, что адсорбция красителей — спектральных сенсибилизаторов на эмульсионных микрокристаллах приводит к изменению фотографических и физических свойств микрокристаллов. В частности, в нашей работе [1], а также в работе Тани [2] показано, что адсорбция красителей вызывает изменение ионной проводимости микрокристаллов. Это связывается с изменением на их поверхности концентраций подвижных темновых носителей заряда. Кроме того, показано [1, 3, 4], что адсорбция различных соединений, в частности красителей, приводит к изменению поверхностных свойств микрокристаллов. Красители, адсорбирующиеся на поверхности микрокристаллов, изменяют не только их поверхностную светочувствительность, но, как показано различными методами с использованием травления поверхности микрокристаллов, и глубину [5, 6]. Приведенные ниже исследования позволяют уточнить механизмы электронных и ионных процессов, происходящих в галогенсеребряных микрокристаллах в результате адсорбции красителей.

В настоящей работе изучалось влияние адсорбции красителей различных классов (I—V) на ионную проводимость модельных бромсеребряных микрокристаллов со средним размером 5—7 мкм, а также изменение внутренних электрических полей после адсорбции на микрокристаллах спектральных сен-

сенсибилизаторов. На спектрально сенсибилизированных эмульсионных микрокристаллах практически применяемых фотографических эмульсий исследовалось распределение светочувствительности по глубине.



Исследование ионной проводимости модельных микрокристаллов проводилось по усовершенствованной нами импульсной методике Гамильтона и Бреди [1, 7], состоящей в наложении на микрокристаллы импульсов электрического поля и света, причем последний накладывается с некоторой задержкой относительно первого. Время релаксации поля внутри кристалла τ оценивали по времени, в течение которого относительное число микрокристаллов со смещением центров проявления Δk аноду составляло $1/e$. Ионную проводимость определяли по формуле $\sigma = \epsilon/\tau$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость бромистого серебра.

Определение величины внутреннего электрического поля в модельных микрокристаллах проводили по измерению величины налагаемого внешнего импульсного электрического поля E , при котором достигалась максимальная асимметрия центров проявления, т. е. после частичного проявления микрокристаллов все видимые частицы серебра оказывались смещенными в направлении положительного электрода ($\Delta = 1$).

При синхронном действии на микрокристаллы импульсов поля и света максимальная асимметрия центров проявления ($\Delta = 1$) наблюдается в том случае, когда внешнее налагаемое на микрокристаллы электрическое поле больше внутреннего электрического поля. В этом случае преимущественный дрейф фотоэлектронов в микрокристаллах происходит под действием внешнего электрического поля и центры проявления образуются в основном в направлении положительного электрода. В противном случае топография центров проявления в микрокристаллах определяется направлением дрейфа фотоэлектронов под действием внутренних электрических полей [1] и асимметрия центров проявления не наблюдается.

Распределение светочувствительности по глубине спектрально сенсибилизированных $AgBr(J)$ -микрокристаллов практически применяемых фотоэмульсий изучали методом последовательного травления в 0,6%-ном растворе тиосульфата натрия с предварительным окислением поверхностных центров скры-

того изображения в растворе $K_3Fe(CN)_6$ [8, 9]. При этом распределение светочувствительности по глубине микрокристалла носит несколько условный характер, так как тиосульфат натрия растворяет микрокристаллы неравномерно, наиболее активно в его дефектных местах [10]. Поэтому мы строим зависимость светочувствительности от времени травления, считая, что по мере растворения микрокристаллов открываются более глубокие подповерхностные центры в наиболее дефектных местах.

Исследования показали, что адсорбция на модельных микрокристаллах анионного (I) и катионных (II, IV и V) красителей в концентрации $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgBr приводит к уменьшению времени релаксации электрического поля в микрокристаллах, т. е. к увеличению их ионной проводимости. На рис. 1 приведены зависимости Δ от t для красителей I—III. Видно, что адсорбция мероцианинового красителя (III) в той же концентрации, что и I и II, не приводит к значительному изменению ионной проводимости. Отсюда можно вывести, что адсорбция анионных и катионных красителей приводит к увеличению концентрации темновых носителей заряда на поверхности микрокристаллов, адсорбция же мероцианинового красителя практически не изменяет исходную концентрацию.

Увеличение концентрации адсорбированного катионного красителя IV приводит к постепенному увеличению ионной проводимости (рис. 2), т. е. на

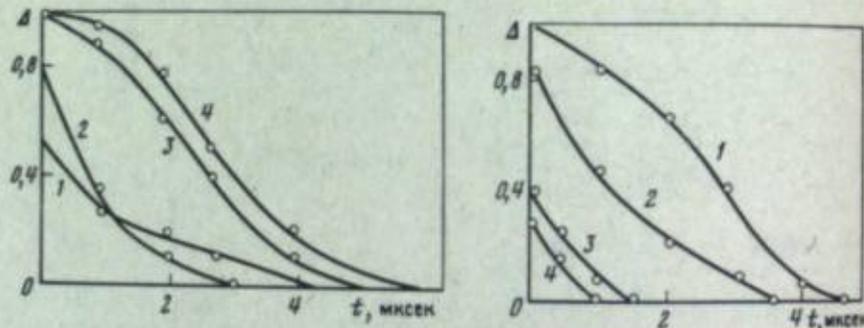


Рис. 1. Кривые релаксации внутреннего электрического поля в микрокристаллах после адсорбции на них красителей

Красители: 1 — анионный (I); 2 — катионный (II); 3 — без красителя; 4 — мероцианиновый (III)

Рис. 2. Кривые релаксации внутреннего электрического поля в микрокристаллах после адсорбции на них красителя IV

Концентрация красителя, 10^4 моль/моль AgBr: 1 — 0; 2 — 0,15; 3 — 8; 4 — 9,6

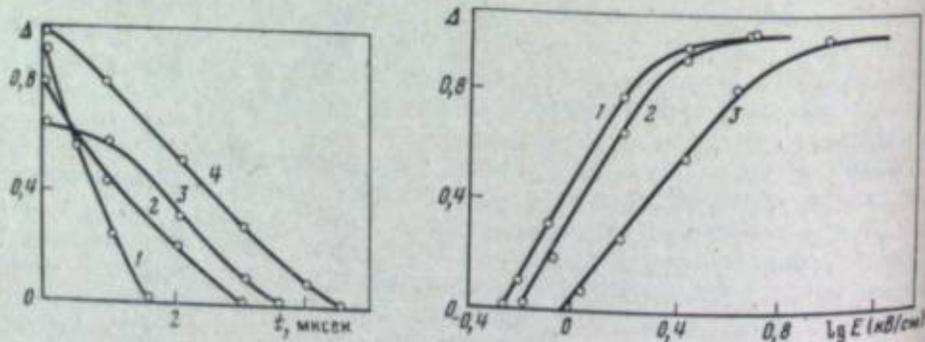


Рис. 3. Кривые релаксации внутреннего электрического поля в микрокристаллах после адсорбции на них красителей

Красители: 1 — карбоцианиновый (VI); 2 — трикарбоцианиновый (IV); 3 — пентакарбоцианиновый (VII); 4 — без красителя

Рис. 4. Изменение величины асимметрии центров проявления в зависимости от величины внешнего электрического поля для микрокристаллов после адсорбции на них красителей

Красители: 1 — без красителя; 2 — мероцианиновый (III); 3 — анионный I и катионный II

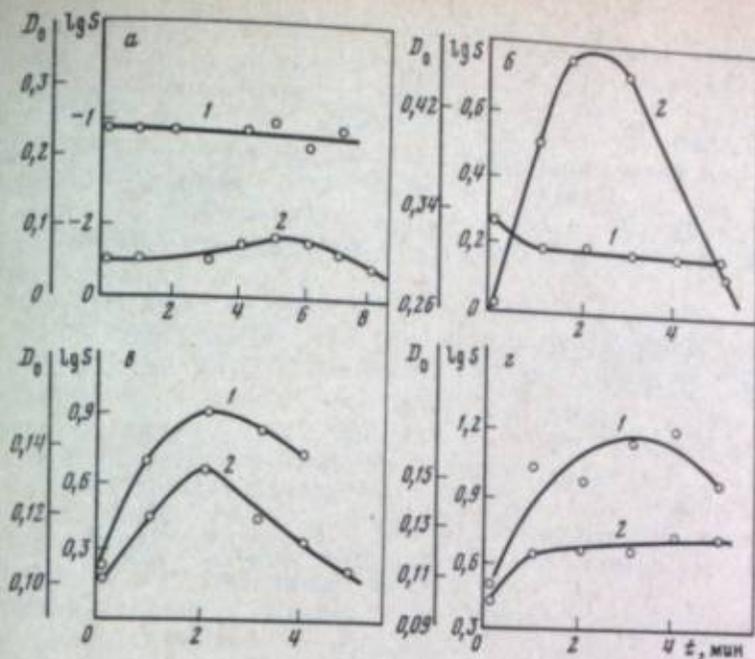


Рис. 5. Зависимость светочувствительности S (1) и плотности вуали D_0 (2) от времени травления AgBr (J)-микрокристаллов после адсорбции на них красителей

Красители: а — без красителя; б — катионный II; в — катионный V; г — анионный I

поверхности микрокристаллов не происходит увеличения концентрации подвижных темновых зарядов.

Изучение адсорбции на микрокристаллах красителей с различной длиной полиметиновой цепи (с одной и той же концентрацией $0,36 \cdot 10^{-5}$ моль/моль AgBr) привело к выводу, что чем длиннее цепь полиметинового красителя, тем меньше увеличение ионной проводимости. По-видимому, полиметиновая цепь частично связывает подвижные ионы серебра на поверхности МК, притом тем больше, чем она длиннее (рис. 3).

Нами впервые наблюдалось, что если до адсорбции на микрокристаллах красителя при экспонировании его импульсом света синхронно с импульсом поля максимальная асимметрия центров проявления достигается при величине внешнего электрического поля E , равной 2,5 кВ/см, то после адсорбции красителя I или II она достигается при $E = 5$ кВ/см. Адсорбция мероцианинового красителя (III) не изменяет исходной величины E (рис. 4). Исходя из этого, можно предположить, что адсорбция на микрокристаллах анионных или катионных красителей приводит к увеличению в них внутренних электрических полей. Адсорбция мероцианинового красителя III в силу электронейтральности его молекулы не изменяет исходной величины внутреннего электрического поля.

У несенсибилизированных AgBr(J)-эмульсий со средним размером микрокристаллов 0,5—0,8 мкм до их спектральной сенсibilизации микрокристаллы имеют равномерное распределение светочувствительности по глубине (рис. 5, а). После спектральной сенсibilизации этих микрокристаллов катионным красителем II распределение светочувствительности по глубине изменяется мало (рис. 5, б), а после спектральной сенсibilизации катионным красителем V максимум светочувствительности наблюдается в подповерхностной области (рис. 5, в), так же как и после сенсibilизации анионным красителем I (рис. 5, г). Сенсibilизация мероцианиновым красителем III не изменяет исходное распределение светочувствительности по глубине микрокристалла. В зависимости от типа адсорбированных красителей наблюдается и различное распределение оптической плотности вуали по глубине микрокристаллов (см. рис. 5, б).

Таким образом, адсорбция на микрокристаллах красителей в большинстве случаев приводит к изменению распределения светочувствительности и оптической плотности вуали по их глубине. Это распределение различно и зависит

от типа адсорбированного красителя. Адсорбция красителей на модельных AgBr-микрорекристаллах приводит к изменению исходной топографии центров проявления. Это изменение также зависит от типа адсорбированного красителя, определяющего перераспределение темновых носителей заряда. Адсорбция красителей всех типов на химически сенсibilизированных микрорекристаллах не изменяет заметно исходное распределение их светочувствительности по глубине (см. рис. 6). По-видимому, влияние красителей на распределение темновых заряженных частиц значительно слабее влияния химической сенсibilизации.

Полученные результаты показывают, что адсорбция красителей на химически несенсибилизированных микрорекристаллах приводит к изменению их физических и фотографических свойств. Изменяется их ионная проводимость, внут-

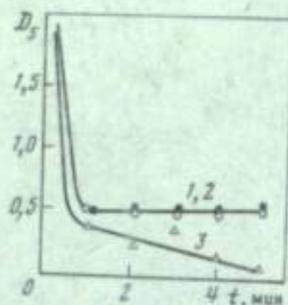


Рис. 6. Зависимость оптической плотности D_0 от времени травления химически сенсibilизированных микрорекристаллов AgBr(I) после адсорбции на них красителей

1 — краситель I;
2 — V;
3 — без красителя

реннее электрическое поле и распределение светочувствительности и вуали по глубине. Краситель, адсорбируясь на микрорекристалле, производит в нем перераспределение темновых подвижных зарядов, и, следовательно, изменяется эффективность процессов, происходящих после действия света.

Механизм образования центров скрытого изображения в микрорекристаллах с адсорбированным анионным красителем можно представить в следующем виде. Поверхность микрорекристалла при адсорбции на нем анионного красителя приобретает отрицательный заряд. Этот заряд нейтрализуется подвижными ионами серебра из объема микрорекристалла. Образуется приповерхностный положительный объемный заряд, т. е. возникает двойной электрический слой. В установившемся состоянии поле внутри кристалла равно нулю.

Межузельные ионы серебра в приповерхностном слое микрорекристалла электростатически связаны с зарядом красителя, адсорбированного на его поверхности, и чем ближе эти ионы к поверхности, тем эта связь сильнее. Поэтому межузельные ионы серебра, находящиеся в непосредственной близости к поверхности микрорекристаллов, частично связываются красителем и не могут участвовать в процессе образования центров скрытого изображения. При наложении на микрорекристаллы небольших по величине внешних электрических полей энергия связанных ионов серебра в поле меньше энергии указанной связи. Эти ионы серебра не могут вносить свой вклад в ионную проводимость.

Действительно, из рис. 5, z видно, что адсорбция анионного красителя I приводит к меньшему значению светочувствительности на поверхности микрорекристаллов, чем в подповерхностной области. Вместе с тем Тани [2], измеряя ионную проводимость микрорекристаллов методом диэлектрических потерь, при котором на микрорекристаллы налагаются небольшие по величине электрические поля, показал, что адсорбция на микрорекристаллах анионных красителей приводит к уменьшению их ионной проводимости. Это можно объяснить тем, что в опытах Тани энергия связи подвижных ионов серебра с красителем была больше энергии этих ионов в прикладываемом поле.

Адсорбция катионных красителей в разных случаях вызывает различное перераспределение темновых зарядов и светочувствительности по глубине микрорекристалла. Так, для красителя II значительного изменения распределения светочувствительности не наблюдается. Для красителя V, наоборот, у поверхности светочувствительность оказывается меньше, чем в подповерхностном слое. По-видимому, при адсорбции катионного красителя увеличивается кон-

центрация и подвижность поверхностных или подповерхностных ионов серебра в зависимости от природы адсорбирующего красителя. С увеличением длины полиметиновой цепи катионного красителя с увеличением длины цепи уменьшается, по-видимому, в результате связывания ионов серебра метиновой цепью.

Исходя из этих данных, десенсибилизирующее действие красителя в области собственного поглощения микрорекристалла, увеличивающееся с удлинением полиметиновой цепи красителя [11], можно объяснить, наряду с акцентированием поверхности микрорекристалла молекулами красителей.

Исходя из сказанного, можно заключить, что в эмульсионном микрорекристалле существует два вида внутренних электрических полей. Первое электрическое поле — темновое — образуется во время адсорбции на микрорекристалле различных заряженных соединений и производит перераспределение концентрации темновых зарядов в объеме микрорекристалла. Второе электрическое поле образуется во время действия на микрорекристаллы светом и обусловлено градиентом концентраций фотоэлектронов. Этот градиент концентраций определяется разной скоростью нейтрализации фотоэлектронов в различных частях микрорекристалла, причиной чего является неравномерное распределение темновых зарядов в объеме микрорекристалла.

По-видимому, наблюдаемое влияние красителей на свойства микрорекристаллов нельзя объяснить только с точки зрения электроакцепторных или электронодонорных свойств адсорбированных красителей без учета темновых процессов, происходящих при их адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Ю. П., — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1973, т. 18, с. 247—251.
2. Tani T.— Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 620—626.
3. Grossweiner L. J., Brennon W. D.— J. Photogr. Sci., 1969, vol. 17, p. 189—193.
4. Tani T.— Photogr. Sci. and Eng., 1972, vol. 16, p. 163.
5. Tani T.— Photogr. Sci. and Eng., 1973, vol. 17, p. 306—312.
6. Tani T.— Photogr. Sci. and Eng., 1971, vol. 15, p. 5.
7. Hamilton J. P., Brady L. E.— J. Appl. Phys., 1959, vol. 30, p. 1893.
8. Malinowski J.— J. Photogr. Sci., 1964, vol. 12, p. 143—155.
9. Кальмансон З. В.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1963, т. 43, с. 219—221.
10. Чибисов К. В. Основные проблемы химии фотографических эмульсий. М.: Изд-во МГУ, 1962, с. 49—50.
11. Collier S. S., Gilman P. B.— Photogr. Sci. and Eng., 1972, vol. 16, p. 413—420.
12. Власов В. Г., Мирмилштейн М. Д., Мейклар П. В.— Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 78—81.

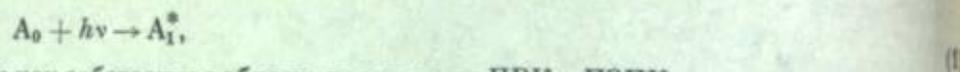
УДК 721.534.13:678.746.522

В. М. Румянцев, Е. Н. Балабанов, Л. В. Семенова, Г. Н. Юдина,
Л. А. Мельничук

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ СЕНСIBILИЗИРОВАННОЙ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ПОЛИ-N-ВИНИЛКАРБАЗОЛЕ И ПОЛИ-N-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛЕ

Перспективными органическими электрофотографическими материалами, обладающими высокой фотоувствительностью в видимой области спектра, являются материалы на основе поли-N-винилкарбазола (ПВК) и поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК). В качестве сенсibilизаторов могут быть использованы красители различных классов (триарилметановые, цианиновые, шриллиевые, ксантеновые) или электронные акцепторы, образующие с полимерами комплекс с переносом заряда (КПЗ) [1, 2]. В результате поглощения света в полимере, содержащем сенсibilизатор, образуются свободные носители тока, нейтрализующие начальный потенциал зарядки слоя [3].

Процесс фотогенерации в органических полимерных слоях сложен и включает несколько стадий. Это связано с тем, что в полимерах со слабыми межмолекулярными связями процессы прямой ионизации (автоионизации) идут с низкой вероятностью. Поэтому основную роль в фотогенерации играют возбужденные состояния молекул сенсibilизатора A_1^* (или их комплексов), образующиеся первоначально при поглощении света:



так как собственная область поглощения ПВК и ПЭПК находится в УФ-области спектра.

Превращения энергии первичных возбуждений составляют стадию первичных фотофизических процессов фотогенерации. На этой стадии эффективность фотогенерации β определяется соотношением скоростей процессов, приводящих впоследствии к образованию носителей тока, W_T , и процессов деградации энергии возбуждения W_D , не приводящих к ионизации:

$$\beta = W_T / (W_T + W_D) \quad (2)$$

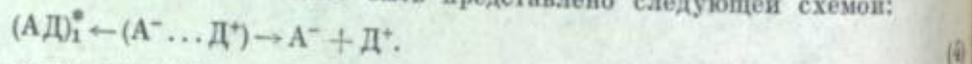
Одним из важных каналов превращения состояний A^* является безызлучательный диполь-дипольный перенос энергии (БПЭ) [4] к различным центрам, в том числе к центрам генерации и центрам тушения. В настоящей работе показано, что центрами генерации являются КПЗ [5] или эксиплексные места [6], т. е. такие места, где за счет образования комплекса полимера с сенсibilизатором имеется частичный перенос заряда в основном (КПЗ) или возбужденном состоянии [эксиплекс $(AD)_0$].

При миграции энергии возбуждения к центру генерации происходит образование ион-радикальной пары:



которая представляет собой связанную пару электрон-дырка.

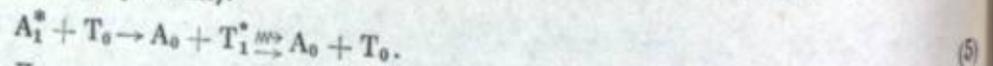
Концентрация и время жизни ион-радикальной пары зависят от напряженности внешнего магнитного поля [7], что позволяет проследить за их участием во всех фотофизических процессах. Превращение ион-радикальной пары в свободные носители тока может быть представлено следующей схемой:



Согласно схеме (4) возможна обратная рекомбинация ион-радикальной пары $(A^- \dots D^+)$, приводящая к образованию эксиплекса $(AD)_1^*$. Процессы (3) и (4), происходящие после попадания первичного возбуждения к центру генерации, а также следующие за ними рекомбинация свободных носителей, их захват и пр. составляют вторую стадию процесса фотогенерации.

Настоящая работа посвящена в основном исследованию первичных фотофизических процессов при спектральной сенсibilизации органических полимерных слоев, т. е. путей превращения энергии первичного возбуждения A_1^* , в частности роли процессов безызлучательного переноса энергии.

Одним из важных каналов деградации состояния A_1^* является безызлучательный перенос энергии на центры T_0 , уровни энергии которых расположены ниже уровня A_1^* ; дальнейшая миграция с них невозможна (ловушки энергии). Здесь происходит безызлучательный (или излучательный) распад состояния A_1^* (центр тушения):



Ловушками энергии (центрами тушения) могут быть дефекты в полимерной цепи, молекулы примеси, неактивные молекулы и ассоциаты сенсibilизатора. Нами исследована природа центров тушения и показано, что основную роль в деградации возбуждения для эффективных сенсibilизаторов играют ассоциаты молекул сенсibilизатора. Поскольку концентрация как центров генерации, так и центров тушения обычно невелика, роль процессов безызлучательного переноса энергии в определении эффективности процесса сенсibilизации

весьма существенна. Если в молекуле сенсibilизатора имеет место эффективная внутримолекулярная безызлучательная конверсия, то в этом случае величина $W_{БПЭ}$, которая, как известно [4], пропорциональна квантовому выходу флуоресценции, мала. Если же процессы внутримолекулярной безызлучательной конверсии мало эффективны (квантовый выход флуоресценции достаточно высок), то безызлучательный перенос энергии к центрам генерации может успешно конкурировать со скоростью излучательного перехода.

Следует ожидать, что достаточно высокий квантовый выход флуоресценции сенсibilизатора может явиться одним из необходимых условий высокой эффективности фотогенерации, т. е. условием того, что скорость W_T , определяемая скоростью безызлучательного переноса энергии к центрам генерации, будет превосходить скорость процессов W_D , не приводящих к образованию носителей тока. Поэтому в качестве сенсibilизаторов исследованы красители с достаточно высоким квантовым выходом флуоресценции (родаминовые, оксазиновые, пирилевые и 1,8-нафтоилен-1,2-бензимидазол).

Одной из задач настоящей работы является выяснение особенностей процесса безызлучательного переноса энергии в слоях полимеров ПВК и ПЭПК с различным молекулярным весом: от 10^3 до 10^6 . Обнаружено, что в слоях полимеров с молекулярным весом (М. в.) $> 10^5$ пространственное распределение молекул сенсibilизатора отличается значительной пространственной неоднородностью, что приводит к интенсификации процессов безызлучательного переноса энергии при очень низком содержании сенсibilизатора: $c \approx 10^{-5}$ моль/л. Высокая пространственная неоднородность распределения приводит и к усилению образования ассоциатов из молекул сенсibilизатора, а также к значительному изменению их роли в первичных фотофизических процессах фотогенерации (превращение неактивных ассоциатов в активные).

Особенность настоящей работы при исследовании стадии первичных фотофизических процессов фотогенерации в процессе сенсibilизации состоит в одновременном наблюдении как возбужденных, так и ионизированных состояний, возникающих в сенсibilизируемых слоях под действием возбуждающего света, в одних и тех же условиях. Изучение ионизированных состояний (носителей тока) проводили путем измерения стационарной фотопроводимости сенсibilизированных слоев. Наблюдение возбужденных состояний осуществляли изучением флуоресцентных характеристик (относительный квантовый выход, спектры) слоев. Для выяснения роли процессов безызлучательного переноса энергии между молекулами сенсibilизатора исследованы концентрационная деполяризация [4] и тушение [8] флуоресценции сенсibilизатора в слоях полимеров.

Существенным является исследование влияния внешнего магнитного поля $H < 2$ кЭ ($T = 293$ К) на стационарную фотопроводимость и интенсивность флуоресценции. В схеме процессов сенсibilизированной фотогенерации (3) чувствительным к магнитному полю является возбужденное состояние ион-радикальной пары. Изучение влияния магнитного поля позволяет надежно идентифицировать участие ион-радикальной пары во всех фотофизических процессах [9].

Электрофотографическая методика, позволяющая определять относительный квантовый выход фотогенерации, описана в работе [3]. По этой методике измеряли электрофотографическую чувствительность слоев S :

$$S = (\Delta V / \Delta t) (1/dI) \quad (6)$$

где ΔV — изменение начального потенциала зарядки слоя V_0 за время Δt при освещении образца светом интенсивностью I ; d — толщина образца. Обычно принимали $\Delta V = 0,1V_0$.

Начальную напряженность поля в слое $E = V_0/d$ выбирали достаточно высокой, чтобы величину S измерять на участке линейной зависимости $V(t)$, где величина dV/dt постоянна и, как известно [10], определяется квантовым выходом фотогенерации η :

$$\eta \sim dV/dt \quad (7)$$

Из выражений (6) и (7) определяли относительный квантовый выход фотогенерации $\eta = SI_0/S_0I$ как отношение величин S и S_0 , т. е. чувствительности

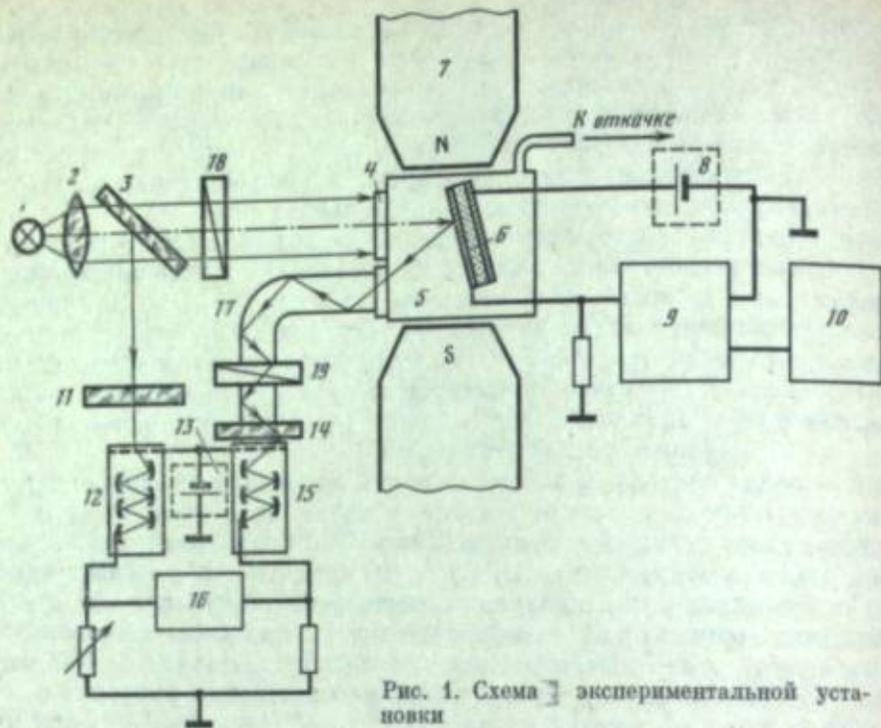


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

1 — источник света; 2 — конденсор; 3 — светофильтры; 4 — кварцевое окно; 5 — измерительная камера; 6 — образец; 7 — электромагнит; 8 — источник напряжения; 9 — электрометрический усилитель У1-2; 10 — самопишущий прибор; 11 — светофильтры; 12 — фотоумножитель ФЭУ-79; 13 — высоковольтный источник ВС-22; 14 — светофильтры; 15 — фотоумножитель ФЭУ-79; 16 — микровольтметр постоянного тока В2-3; 17 — световод; 18 — поляризатор; 19 — анализатор

слоя с данной и стандартной концентрациями сенсibilизаторов, с учетом доли поглощенной световой энергии Π и Π_0 . За стандартную обычно выбирали самую низкую концентрацию сенсibilизатора. Зарядку слоев производили в поле положительного (в отдельных случаях отрицательного) коронного разряда. Освещение образцов производили или при помощи лампы накаливания со стеклянными светофильтрами, или при помощи лампы ДКСШ-200 с монохроматором МДР-2.

Спектры поглощения слоев снимали на спектрофотометре EPS-3Т фирмы «Хитачи». Спектры флюоресценции снимали с использованием монохроматора МДР-3 при возбуждении лампой ДКСШ-200 с набором светофильтров.

Исследования стационарной фотопроводимости, относительного квантового выхода флюоресценции f (при регистрации в интегральном режиме), влияние на них внешнего магнитного поля H , а также поляризационные измерения проводили на установке, схема которой показана на рис. 1.

Образец (сэндвичевого или поверхностного типа с электродами из SnO_2 или алюминия) помещали в измерительную камеру, находящуюся между полюсами электромагнита. Напряженность магнитного поля H меняли в пределах 0—2 кЭ. Измерения проводили на воздухе. В качестве источника света служила лампа накаливания с иодным циклом КГМ-12-100 с набором стеклянных светофильтров или газоразрядные лампы ДРШ-500 (СВД-120А) с монохроматором МДР-2.

При исследовании фотопроводимости на образец подавали постоянное напряжение от источника В1-2 или батарейного блока. Фотопроводимость и ее изменение в магнитном поле регистрировали электрометрическим усилителем У1-2 с системой компенсации стационарного сигнала (для наблюдения изменений фотопроводимости $\delta = \Delta\sigma_\phi/\sigma_\phi = [\sigma_\phi(H) - \sigma_\phi(0)]/\sigma_\phi(0)$). Ранее было показано [11], что изменение фотопроводимости магнитным полем связано только с влиянием его на квантовый выход (или скорость) фотогенерации:

$$\delta = \Delta\sigma_\phi/\sigma_\phi = \Delta\beta/\beta = \Delta\eta/\eta. \quad (8)$$

С усилителя У1-2 сигнал подавался на самопишущий прибор КСП-4.

Для регистрации интегральной интенсивности флюоресценции использовали фотоумножитель ФЭУ-79 (15) с набором светофильтров (14). Световод (~1,5 м) позволял максимально удалить фотоумножитель от электромагнита. Для измерения изменений интенсивности флюоресценции в магнитном поле $L = \Delta I_{\text{фл}}/I_{\text{фл}} = [I_{\text{фл}}(H) - I_{\text{фл}}(0)]/I_{\text{фл}}(0)$ использовали систему компенсации постоянного сигнала, которая состояла из фотоумножителя ФЭУ-79 (12) и набора светофильтров (11).

Фотоумножитель (12) подбирали так, чтобы его чувствительность совпадала с чувствительностью основного фотоумножителя (15). В качестве сигнала для фотоумножителя (12) использовали регулируемую часть возбуждающего светового потока. Равенства сигналов от обоих фотоумножителей можно было добиться, меняя интенсивность этого светового потока. Микровольтметр постоянного тока В2-3, служивший нуль-индикатором, позволял регистрировать малые изменения сигнала фотоумножителя (15). Такая схема позволяла значительно уменьшить нестабильность сигнала, связанную как с нестабильностью возбуждающего светового потока, так и с нестабильностью высоковольтного источника питания фотоумножителя (13). Измеряли величины $L > 0,1\%$.

Для определения относительного квантового выхода флюоресценции f (при измерении концентрационного тушения флюоресценции) находили отношение интенсивности флюоресценции образцов с данной и стандартной концентрациями сенсibilизатора $f = I_{\text{фл}}\Pi_0/I_{\text{фл}0}\Pi$. За стандартную принимали обычно наименьшую из использованных концентраций.

При исследовании концентрационной деполаризации измеряли величину анизотропии флюоресценции r при возбуждении ее поляризованным светом в полосе поглощения сенсibilизатора:

$$r = (I_{\text{фл}}^{\text{max}} - I_{\text{фл}}^{\text{min}})/(I_{\text{фл}}^{\text{max}} + 2I_{\text{фл}}^{\text{min}}), \quad (9)$$

где $I_{\text{фл}}^{\text{max}}$ и $I_{\text{фл}}^{\text{min}}$ — максимальное и минимальное значения интенсивности флюоресценции.

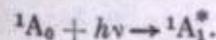
Для исключения влияния рассеяния и реабсорбции при измерении величины r принимали специальные меры [12, 13].

Образцы готовили поливом из раствора полимера с красителем на кварцевые подложки с проводящим покрытием из SnO_2 . Затем образцы сушили в вакууме в течение суток.

В работе использованы следующие материалы: промышленный поли-N-винилкарбазол (М. в. = $3 \cdot 10^4$), очищенный однократным переосаждением из хлоридкарбазол (М. в. = $3 \cdot 10^4$), очищенный однократным переосаждением из хлоридкарбазол (М. в. = $3 \cdot 10^4$), очищенный однократным переосаждением из хлоридкарбазол (М. в. = $3 \cdot 10^4$); роформа гептаном; промышленный поли-N-эпоксипропилкарбазол (М. в. = $1,7 \cdot 10^5$; = $1,5 \cdot 10^5$); поли-N-винилкарбазол марки BASF-LUVICAN (М. в. = $1,7 \cdot 10^5$; = $1,5 \cdot 10^5$); высокомолекулярный поли-N-эпоксипропилкарбазол (М. в. = $6 \cdot 10^5 \div 10^6$); синтезированный на кафедре синтеза полимеров МИТХТ им. Ломоносова (А. Н. Праведников, В. А. Тверской, Н. Н. Лузина, А. В. Ткачев); родамин 6Ж (А. Н. Праведников, В. А. Тверской, Н. Н. Лузина, А. В. Ткачев); очищенные и другие родаминовые красители промышленного производства, очищенные перекристаллизацией; очищенные пирилевые красители, синтезированные в НИОПиК (Ю. Н. Поршнев, В. А. Чуркина); оксазиновые красители промышленного производства (использованы без очистки); 1,8-нафтоиллен-1',2'-бензимидазол (люминор желто-зеленый 490РТ) промышленного производства.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ФОТОГЕНЕРАЦИИ В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАРБАЗОЛЕ И ПОЛИ-N-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛЕ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ $< 3 \cdot 10^4$

При добавлении в слои ПВК и ПЭПК родаминовых и оксазиновых красителей в спектре электрофотографической чувствительности появляется новая полоса, положение которой определяется спектром поглощения красителя (рис. 2). Отсюда следует, что поглощение света приводит прежде всего к образованию синглетно-возбужденной молекулы красителя:



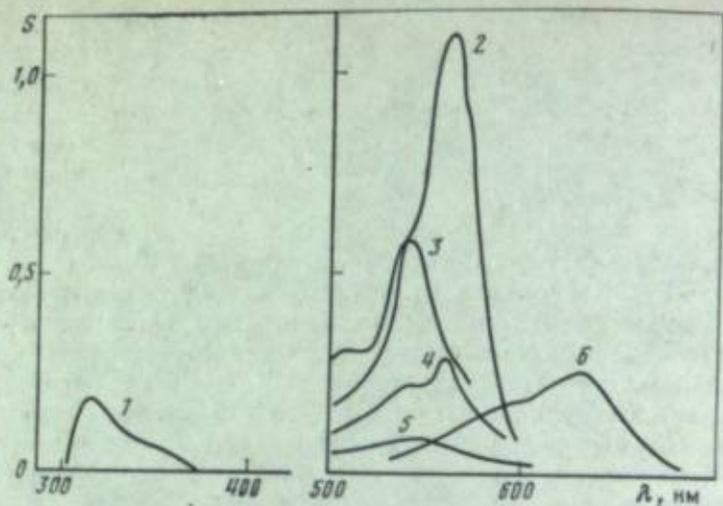


Рис. 2. Спектры электрофотографической чувствительности слоев макромолекулярных ПЭПК с сенситизаторами

1 — несенсибилизированный ПЭПК; 2 — с родамином 3В; 3 — с родамином 6Ж; 4 — с родамином С; 5 — с метиленородамином 3В; 6 — с оксазиновым красителем

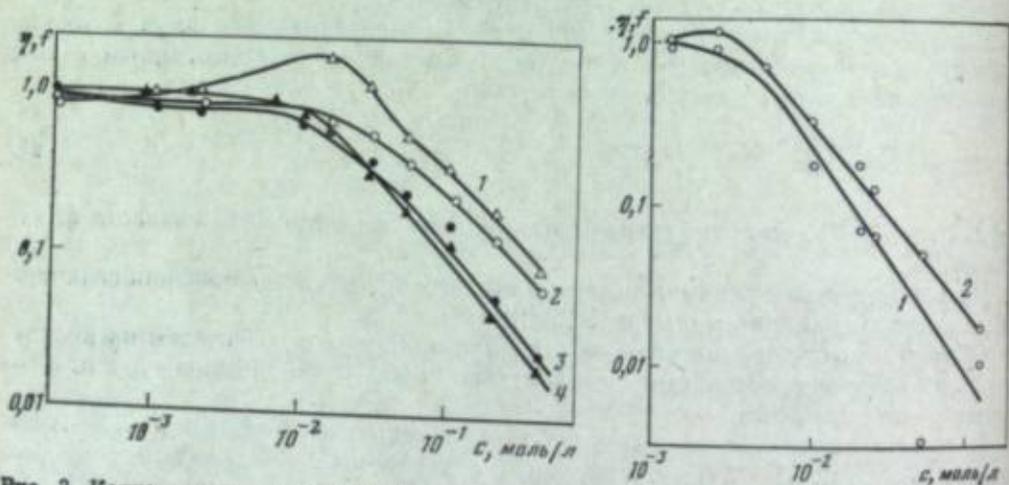
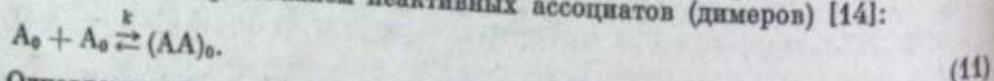


Рис. 3. Концентрационные зависимости относительных квантовых выходов фотогенерации (2, 3) и флуоресценции (1, 4) для слоев ПВК с родамином 6Ж (1, 2) и ПЭПК с родамином 6Ж (3, 4)

Рис. 4. Концентрационные зависимости относительных квантовых выходов фотогенерации (1) и флуоресценции (2) для слоев ПЭПК с оксазиновым красителем

На рис. 3 и 4 приведены зависимости относительных квантовых выходов флуоресценции и фотогенерации от содержания сенситизатора в ПВК и ПЭПК. Из рисунков видно, что для этих красителей концентрационное тушение флуоресценции сенситизатора в слоях полимеров сопровождается и симметричным снижением относительного квантового выхода фотогенерации η . Известно, что концентрационное тушение флуоресценции для родаминовых красителей связано с образованием неактивных ассоциатов (димеров) [14]:



Одновременное измерение концентрационной деполаризации флуоресценции красителя показало, что снижение γ при безызлучательном переносе энергии между молекулами сенситизатора происходит при меньших концентрациях, чем концентрационное тушение флуоресценции и снижение эффективности фотогенерации (рис. 5). Следовательно, оба явления связаны с безызлучательным переносом энергии между молекулами сенситизатора (миграция энергии воз-

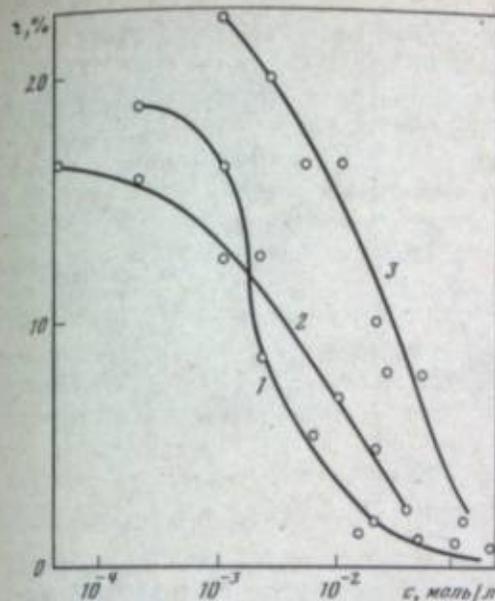
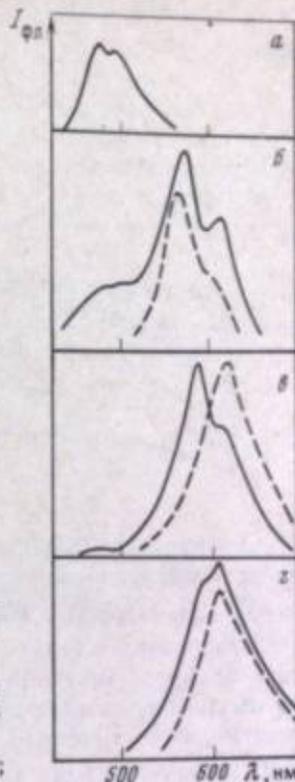


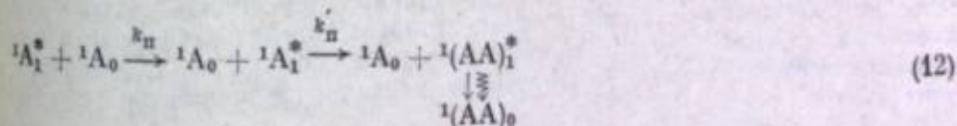
Рис. 5. Зависимость концентрационной деполаризации флуоресценции для слоев ПЭПК с родамином 6Ж (1), ПВК с родамином 6Ж (2) и ПЭПК с оксазиновым красителем (3)

Рис. 6. Спектры флуоресценции слоев ПЭПК (сплошные кривые) и полиметилфенилсилоксана К-55 (пунктирные) с родамином 6Ж

Концентрации родамина 6Ж, моль/л: а — 0; б — 10^{-4} ; в — $3 \cdot 10^{-4}$; г — 10^{-3} . Возбуждение светом с $\lambda = 366$ нм



буждения), приводящим к возбуждению неактивных ассоциатов с последующей излучательной и безызлучательной их деградацией:



Таким образом, исследования концентрационных зависимостей η , f и γ (см. рис. 3—5) позволяют сделать вывод, что в слоях макромолекулярных ПВК и ПЭПК центрами тушения являются прежде всего ассоциаты из молекул сенситизатора. Образование ассоциатов подтверждается исследованием спектров флуоресценции слоев с родамином 6Ж (рис. 6). Длинноволновый максимум $\lambda = 610 \div 620$ нм в этих спектрах, усиливающийся с ростом концентрации красителя, связан с образованием ассоциатов [15]. Из рис. 5 следует, что тушение ассоциатов деполаризовано. Это можно объяснить тем, что ввиду их излучение ассоциатов прямое поглощение света ими отсутствует. Как показывают наши опыты, зависимости концентрационной деполаризации флуоресценции для родамина 6Ж в слоях ПВК и ПЭПК совпадают с аналогичными зависимостями для родамина 6Ж в этанол-глицериновых смесях. Величина критической концентрации переноса в обоих случаях составляет $R_0 \approx 7$ нм. $\approx 10^{-3}$ моль/л, что соответствует критическому радиусу переноса ПВК и ПЭПК, сенсити-

Природу центров генерации в полимерных слоях ПВК и ПЭПК, сенситизированных родаминовыми и оксазиновыми красителями, позволяет установить обнаруженное ранее в работах [6, 16] влияние внешнего магнитного поля на стационарную фотопроводимость и интенсивность флуоресценции. На рис. 7 показаны зависимости относительных изменений магнитного поля H для слоев ПЭПК с родамином 6Ж и оксазиновым красителем. Согласно работе [9], знак характер этих зависимостей свидетельствует об участии в процессе фотогенерации и флуоресценции в сенситизированных слоях ион-радикальных пар ($A^- \dots D^+$), образующихся из эксиплексов, возникающих при взаимодей-

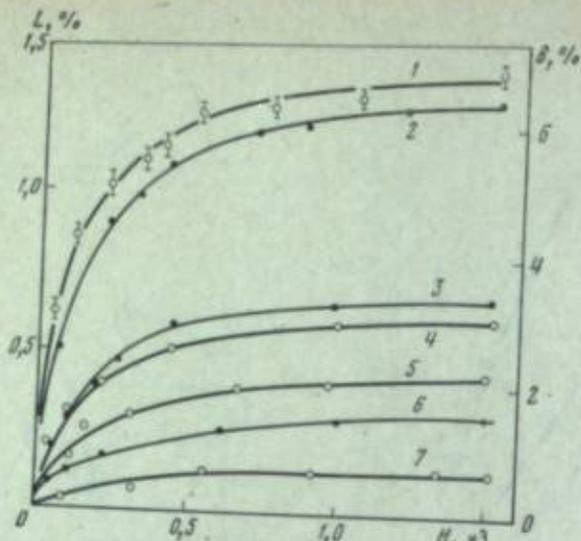
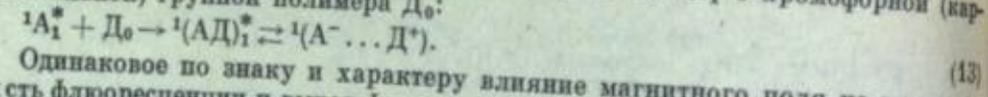
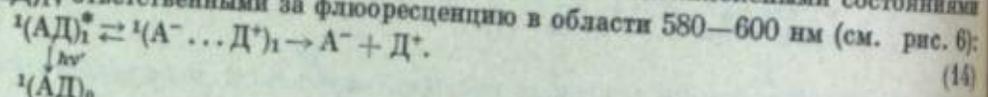


Рис. 7. Зависимость относительных изменений интенсивности флуоресценции L (1, 4, 5, 7) и фотопроводимости δ (2, 3, 6) от напряженности магнитного поля для слоев ПЭПК с родамином 6Ж (1-4, 6, 7) и оксазиновым красителем (5)
Концентрации красителя, моль/л:
1 - 10^{-2} ; 2 - $2 \cdot 10^{-2}$;
3 - 10^{-2} ; 4 - $2 \cdot 10^{-2}$;
5 - $2 \cdot 10^{-2}$; 6 - 0,4; 7 - 0,2.
Возбуждение в полосе поглощения красителя

ствии синглетно-возбужденной молекулы красителя A_1^* с хромофорной (карбазолильной) группой полимера D_0 :



Одинаковое по знаку и характеру влияние магнитного поля на интенсивность флуоресценции и выход фотогенерации (рис. 7) позволяет сделать вывод, что «магниточувствительные» состояния нон-радикальных пар ответственны за фотогенерацию и связаны взаимными переходами с экциплексными состояниями ${}^1(AD)_1^*$, ответственными за флуоресценцию в области 580—600 нм (см. рис. 6):



Таким образом, образование нон-радикальных пар прямо связано с наличием экциплексных мест, концентрация которых определяется концентрацией красителя, но, вообще говоря, не совпадает с ней, так как для образования экциплекса требуется строго определенное взаимное расположение его компонент [17].

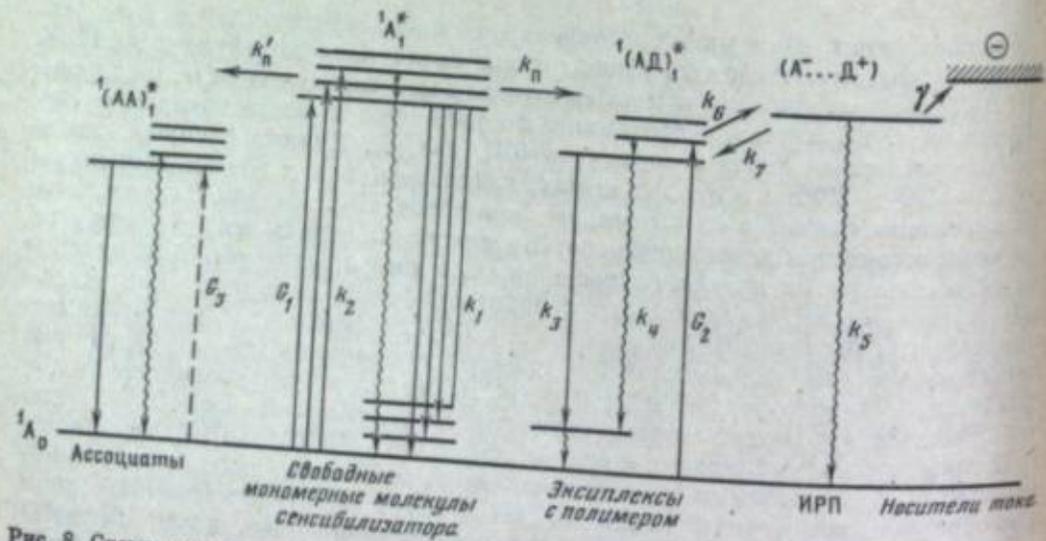


Рис. 8. Схема первичных фотофизических процессов при спектральной сенсбилизации слоев низкомолекулярных ПВК и ПЭПК
 G_1, G_2, G_3 — скорости поглощения света свободными молекулами сенсбилизатора, экциплексными местами и ассоциатами соответственно; k_1 и k_2 — константы излучательных переходов в свободных молекулах и экциплексах; k_3, k_4, k_5 — константы скоростей безызлучательных переходов в состояниях ${}^1A_1^*, (AD)_1^*$ и возбужденной молекулы красителя и экциплексу и ассоциату соответственно

Результирующая схема переходов, происходящих при спектральной сенсбилизации слоев ПВК и ПЭПК, дана на рис. 8. Уровень экциплекса находится между уровнями ассоциатов и свободных молекул A_1^* , так как не наблюдается безызлучательного переноса энергии от ассоциатов. Об этом свидетельствует снижение величин $\delta(H)$ и $L(H)$ при ассоциации (рис. 9), происходящее при замене чувствительных к магнитному полю флуоресценции и фотогенерации, происходящими с участием возбужденных ассоциатов, нечувствительных к магнитному полю.

Для концентраций возбужденных свободных мономерных молекул сенсбилизатора ($[{}^1A_1] = m$), экциплексных состояний ($[(DA)_1^*] = p$) и нон-радикальных пар ($[(A^- \dots D^+)] = q$) имеем (согласно схеме на рис. 8) следующую систему кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} dm/dt &= G_1 - (k_1 + k_2 + k_n + k'_n)m, \\ dp/dt &= G_2 + k_7q + k_n m - (k_3 + k_4 + k_6)p, \\ dq/dt &= k_6p - (k_7 + k_5 + \gamma)q. \end{aligned} \quad (15)$$

В стационарных условиях ($dm/dt = dp/dt = dq/dt = 0$) для эффективности фотогенерации $\beta = \gamma q / (G_1 + G_2 + G_3)$ можно записать исходя из выражений (15) следующие уравнения:

$$\beta = \frac{\beta_n}{G_1 + G_2 + G_3} \left(\frac{k_n}{k_n + k_1 + k_2 + k'_n} G_1 + G_2 \right), \quad (16)$$

$$\beta_n = \frac{\gamma k_6}{(k_3 + k_4 + k_6)(k_7 + k_5 + \gamma) - k_6 k_7}, \quad (17)$$

где β_n — предельная эффективность фотогенерации, определяемая скоростью диссоциации нон-радикальных пар.

Из выражения (16) следует, что при $k_n \gg k_1 + k_2 + k'_n$ (условие безызлучательного переноса энергии от ${}^1A_1^*$ к экциплексу) $\beta = \beta_n (G_3 = 0)$. Очевидно, что это условие соблюдается при достаточно высокой концентрации сенсбилизатора. При обратном условии ($k_n \ll k_1 + k_2 + k'_n$) $\beta_0 = \beta_n G_2 / (G_1 + G_2 + G_3) < \beta_n$. Таким образом, из уравнений (15) — (17) следует, что β , а следовательно, и η должны возрастать при таких концентрациях сенсбилизатора, когда начинается безызлучательный перенос энергии между его молекулами, так как условие переноса энергии с ${}^1A_1^*$ на экциплекс совпадает с условием безызлучательного переноса энергии на A_0 .

Отношение $\beta_0/\beta_n = G_2/(G_1 + G_2 + G_3)$ равно доле световой энергии, поглощаемой молекулами A_0 , находящимися в экциплексных местах. Однако из рис. 3 и 4 видно, что для родаминовых и оксазиновых красителей η (и β) не наблюдается. Очевидно, это связано с одновременным резким возрастанием ассоциации молекул красителя (увеличение k'_n) и падением доли свободных (и пропорциональной ей доли «экциплексных») молекул сенсбилизатора (уменьшение $G_1/(G_1 + G_2 + G_3)$).

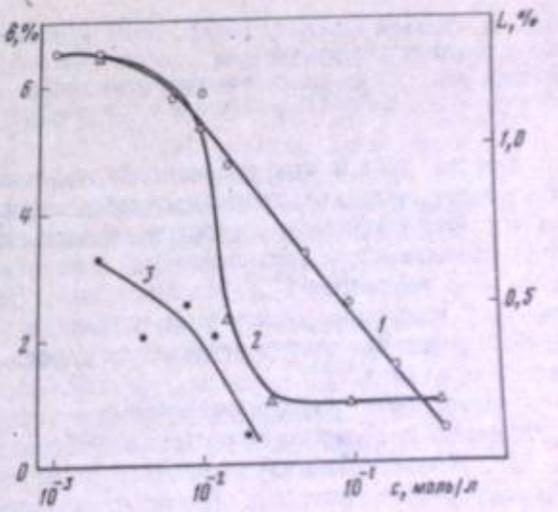


Рис. 9. Концентрационные зависимости относительных изменений интенсивности флуоресценции L (1, 3) и фотопроводимости δ (2) при $H = 1$ кЭ для слоев ПЭПК с родамином 6Ж (1, 2) и оксазиновым красителем (3)

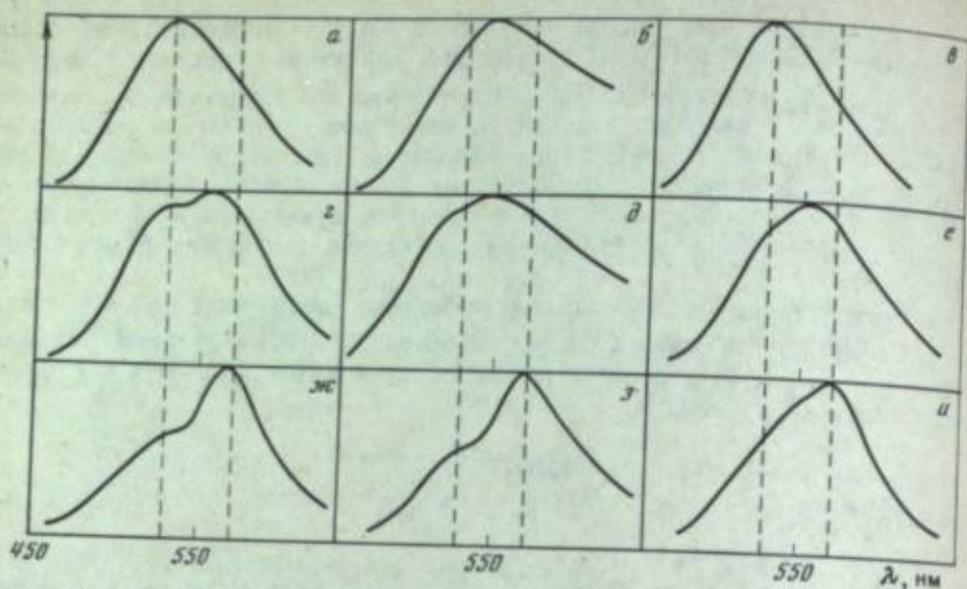


Рис. 10. Спектры флуоресценции красителей в слоях ПВХ

Концентрация 1,8-нафтоилеи-1',2'-бензимидазола, моль/л: а, з, ж — 0,04; б, в, и — 0,4; е, е, и — 2. Концентрация родамина 6Ж, моль/л: а—е — 0; з—е — $2 \cdot 10^{-4}$; ж—и — 10^{-3}

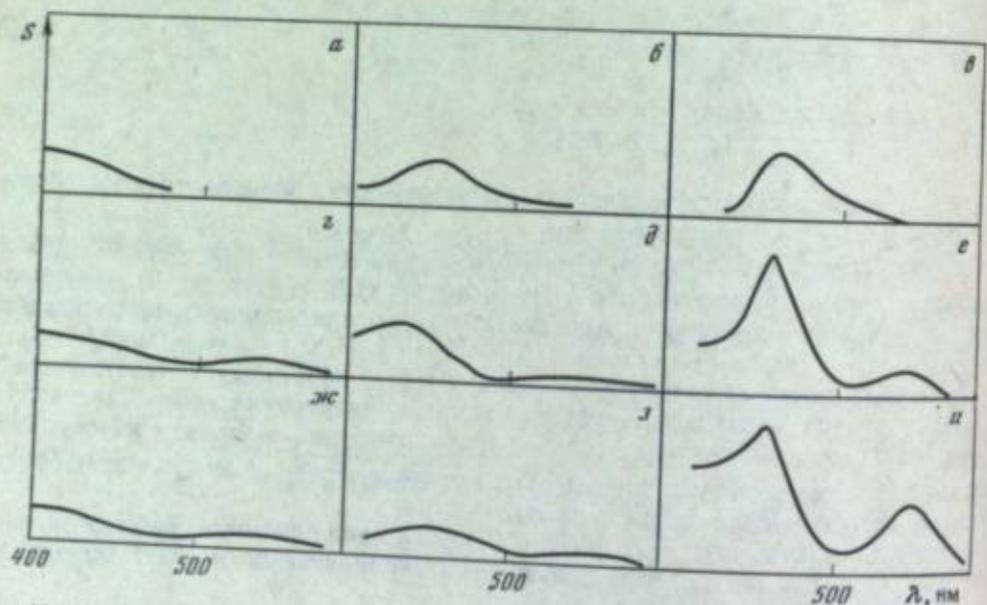


Рис. 11. Спектры электрофотографической чувствительности S слоев ПВХ при различных концентрациях красителей

Концентрация 1,8-нафтоилеи-1',2'-бензимидазола, моль/л: а, з, ж — 0,04; б, в, и — 0,4; е, е, и — 2. Концентрация родамина 6Ж, моль/л: а—е — 0; з—е — $2 \cdot 10^{-4}$; ж—и — 10^{-3}

Однако рост β при усилении безызлучательного переноса энергии можно наблюдать, если исключить процесс ассоциации. Для этого была исследована электрофотографическая чувствительность слоев ПВХ и ПЭПК с добавлением двух красителей: эффективного сенсibilизатора (родамин 6Ж) и малоэффективного (1,8-нафтоилеи-1',2'-бензимидазол). Второй краситель имел достаточно высокий квантовый выход флуоресценции ($\sim 0,5$) и служил донором энергии возбуждения (его спектр испускания хорошо перекрывается со спектром поглощения родамина 6Ж).

Спектры электрофотографической чувствительности слоев исследовали при постоянной концентрации родамина 6Ж и изменении концентрации второго красителя. Процесс безызлучательного переноса энергии наблюдали по спектрам флуоресценции (рис. 10). Из рисунка видно, что безызлучательный перенос

Рис. 12. Спектры поглощения (1—3), электрофотографической чувствительности (4) и флуоресценции (5—7) слоев ПЭПК с пирилевым красителем

Концентрация, моль/л: 1 — ПЭПК в ацетоне ($9 \cdot 10^{-2}$); 2 — пирилевый краситель в хлороформе (10^{-4}); 3 — смесь пирилевого красителя ($3,8 \cdot 10^{-4}$) с ПЭПК ($8,6 \cdot 10^{-2}$) в толуоле; 4 — пирилевый краситель в ПЭПК ($8 \cdot 10^{-4}$); 5 — пирилевый краситель в полиметилфенилсилосане К-55 ($4 \cdot 10^{-2}$); — то же ($4 \cdot 10^{-2}$); 7 — пирилевый краситель в слоях ПЭПК (0,4)

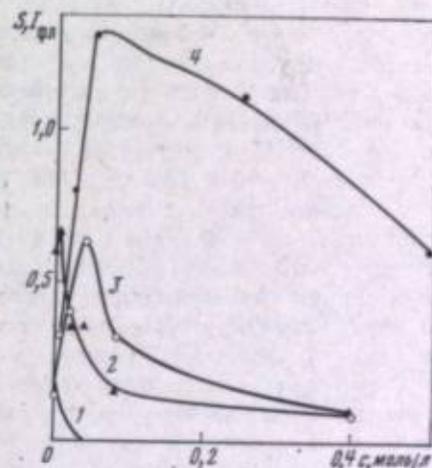
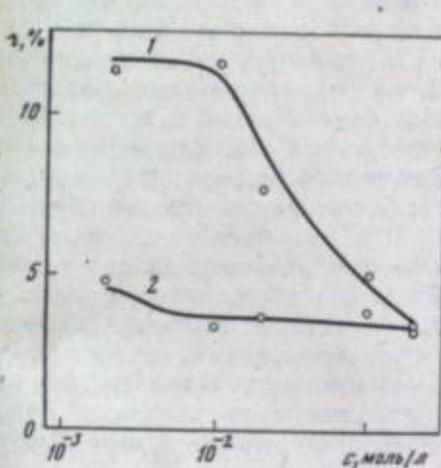
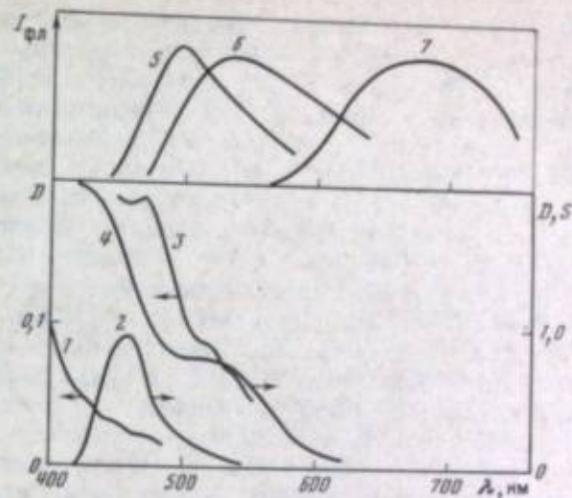


Рис. 13. Концентрационные зависимости анизотропии флуоресценции r пирилевого красителя

1 — в полиметилфенилсилосане (спектральная область регистрации 500—600 нм); 2 — в слоях ПЭПК (спектральная область регистрации 600—800 нм). Возбуждение светом с $\lambda = 436$ нм

Рис. 14. Концентрационные зависимости интенсивности флуоресценции (1—3) и электрофотографической чувствительности (4) слоев ПЭПК с пирилевым красителем

1 — регистрация в области 400—440 нм; 2 — 500—600; 3 — 600—800; 4 — возбуждение в области 400—500 нм

энергии к роданину 6Ж имеет место уже при самых низких использованных концентрациях донора ($c_d \leq 10^{-2}$ моль/л). В то же время значительное усиление чувствительности в полосе поглощения донора ($\lambda = 400 \div 500$ нм) наблюдается только при $c_d > 10^{-1}$ моль/л (рис. 11). Это означает, что не каждый акт переноса энергии приводит к сенсibilизации. Отсюда следует, что число центров генерации меньше числа молекул сенсibilизатора. Рост эффективности генерации начинается только при значительной миграции энергии возбуждения по молекулам донора, результатом которой является возбуждение центров генерации.

Исследование слоев ПВХ и ПЭПК с 1,8-нафтоилеи-1',2'-бензимидазолом демонстрирует, что высокий квантовый выход флуоресценции сенсibilизатора является только необходимым условием его эффективности, обеспечивающим высокую скорость безызлучательного переноса энергии. Вторым условием является возможность образования центров генерации при взаимодействии с полимером.

Большую роль играют процессы безызлучательного переноса энергии не только при «акциплексном» механизме, но и при участии в фотогенерации КПЗ в основном состоянии. В настоящей работе исследован комплекс ПЭПК и ПВК с пиррилевым красителем (2,6-диарилпиррилийперхлорат). На рис. 12 (кривая 3) показан дифференциальный спектр поглощения раствора сенсibilизатора с ПЭПК в толуоле. В кювете сравнения находился раствор соли ($c = 3,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Из рисунка видно образование полосы КПЗ в области $\lambda = 470$ нм, которая хорошо коррелирует с полосой сенсibilизированной чувствительности. Обнаружена флюоресценция КПЗ в области 650—680 нм (кривая 7), которая имеет место одновременно с флюоресценцией свободных молекул ($\lambda = 500$ нм) и их ассоциатов ($\lambda = 550$ нм).

На рис. 13 представлены концентрационные зависимости величины анизотропии r для флюоресценции КПЗ и суммарной флюоресценции свободных молекул и ассоциатов при возбуждении в полосе поглощения сенсibilизатора. Видно, что для последней наблюдается обычная зависимость концентрационной деполяризации флюоресценции, в то время как флюоресценция КПЗ значительно деполяризована при самых низких концентрациях. Отсюда следует, что прямое возбуждение КПЗ при возбуждении одной из его компонент малоэффективно и в основном его возбуждение происходит при безызлучательном переносе энергии от возбужденных молекул сенсibilизатора. Это означает, что не все его молекулы входят компонентами в КПЗ («закомплексованы»), а значительная часть их находится в свободном или ассоциированном состоянии.

На рис. 14 представлены концентрационные зависимости интенсивности флюоресценции КПЗ, молекул и ассоциатов для слоев ПЭПК с пиррилевым красителем. Из рис. 14 и 13 видно, что интенсивность флюоресценции свободных молекул падает при тех концентрациях, когда начинается безызлучательный перенос энергии и ее деполяризация (см. рис. 13). Одновременно нарастает флюоресценция КПЗ. Таким образом, в данном случае концентрационное тушение флюоресценции связано с образованием КПЗ, а не с ассоциацией, так как для этого сенсibilизатора тушение в ассоциатах отсутствует. Снижение эффективности флюоресценции КПЗ связано с ростом числа ассоциатов и с их поглощением, конкурирующим с поглощением свободных молекул. При этом ассоциаты не образуют КПЗ с полимером. Из рис. 14 видно также, что концентрационная зависимость S в этом случае коррелирует с концентрационной зависимостью флюоресценции КПЗ.

Таким образом, для низкомолекулярных полимеров максимальная эффективность сенсibilизации определяется конкуренцией процессов безызлучательного переноса энергии от возбужденной молекулы сенсibilизатора к комплексу и безызлучательного переноса на ассоциаты. При участии в процессе фотогенерации КПЗ полимера с сенсibilизатором максимальная эффективность сенсibilизации определяется долей световой энергии, поглощаемой свободными и «закомплексованными» молекулами сенсibilизатора. С этим поглощением конкурирует поглощение ассоциатами, энергия возбуждения которых расходуется в излучательных и безызлучательных процессах.

Согласно схеме на рис. 8 ассоциаты являются ловушками энергии возбуждения: их уровень лежит ниже уровня $^1A_1^*$ и $^1(AD)_1^*$.

ОСОБЕННОСТИ ПЕРВИЧНЫХ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ФОТОГЕНЕРАЦИИ В СЛОЯХ СЕНСIBILИЗИРОВАННЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИ-*N*-ВИНИЛКАРБАЗОЛА И ПОЛИ-*N*-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ $> 10^5$

Известно [18], что надмолекулярная структура макромолекулярных твердых тел имеет свои особенности, связанные с тем, что неоднородности в структуре, имеющие флюктуационную природу, сохраняются длительное время. Поэтому низкомолекулярные добавки, введенные в полимер при температуре ниже температуры стеклования $T_{ст}$, оказываются расположенными в различных микрообъемах полимера, различающихся степенью упорядоченности и плотностью упаковки макромолекул в твердом теле. Эта особенность высокомолекулярных полимеров, проявляющаяся при длине полимерной цепи много больше длины

кинетического сегмента ($A = 10 \div 15$ мономерных звеньев) [19], т. е. при $M. v. > 10^4$, приводит к значительным изменениям как кинетики фотохимических реакций [18], так и первичных фотофизических процессов.

В настоящей работе это показано на примере слоев высокомолекулярных ПВК и ПЭПК, сенсibilизированных родамином 6Ж, пиррилевым красителем и 1,8-нафтоилеи-1',2'-бензимидазолом.

На рис. 15 представлены концентрационные зависимости величины анизотропии флюоресценции r для различных красителей в ПВК с $M. v. = 1,7 \cdot 10^5$. Сравнение этих зависимостей с аналогичными для низкомолекулярных полимеров (см. рис. 5), а также для этанол-глицериновой смеси (рис. 15, кривая 3) показывает, что явление концентрационной деполяризации флюоресценции в слоях высокомолекулярного ПВК начинается при гораздо меньших концентрациях (при $c_{кр} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л вместо $c_{кр} = 10^{-3}$ моль/л для низкомолекулярного ПВК), причем эта величина не зависит от природы вводимого сенсibilизатора (конечно, при одинаковых скоростях безызлучательного переноса энергии между его молекулами). Специальными экспериментами показано, что это явление не связано с рассеянием света в частично кристаллизующемся полимере, а также с изменением условий вращательной деполяризации.

Уменьшение критической концентрации переноса энергии можно объяснить, если принять, что оно связано прежде всего с неравновесным микронеоднородным пространственным распределением сенсibilизатора в полимерной среде. В результате микроскопическая концентрация добавки в 40—50 раз ($c_{кр}/c_{кр}$) превышает макроскопическую ее концентрацию (см. рис. 15). Это приводит к тому, что интенсивный безызлучательный перенос энергии происходит уже при концентрациях в 40—50 раз меньших критической концентрации переноса.

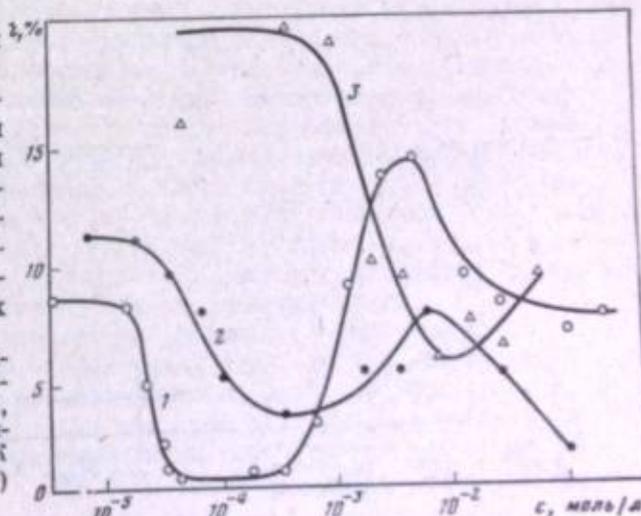
Из рис. 15 видно также, что при высоких концентрациях сенсibilизатора ($> 10^{-3}$ моль/л) наблюдается аномальное значительное увеличение степени анизотропии флюоресценции, отсутствующее в случае низкомолекулярных полимеров. Для объяснения этого факта следует учесть, что при концентрации сенсibilизатора $> 10^{-3}$ моль/л микроскопическая концентрация добавки $> 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л достаточна для образования значительного числа агрегатов молекулярного размера. При этом концентрация свободных мономерных молекул, находящихся вне этих агрегатов, будет невелика. Их вклад в общую интенсивность флюоресценции соответствует небольшой доле поляризованной флюоресценции при $2 \cdot 10^{-5} < c < 10^{-3}$ моль/л.

Наличие значительного числа агрегатов молекулярного размера и отсутствие мономерных молекул приводят к тому, что поглощение и испускание приобретают коллективный характер, так как связаны только с такими агрегатами. Поэтому и наблюдается рост анизотропии испускания при концентрации сенсibilизатора $c > 10^{-3}$ моль/л. Коллективное поглощение и испускание наблюдаются и для вязких (~ 5 пз) концентрированных растворов высокомолекулярного ПВК с родамином 6Ж в хлороформе, а также для слоев ПВК с 1,8-нафтоилеи-1',2'-бензимидазолом (см. рис. 15, кривая 2).

Альтернативное объяснение состоит в значительном сокращении времени жизни возбужденных молекул сенсibilизатора при высокой концентрации, аналогично тому, как это происходит для этанол-глицериновых

Рис. 15. Концентрационные зависимости анизотропии флюоресценции ПВК с родамином 6Ж (1), ПВК с 1,8-нафтоилеи-1',2'-бензимидазолом (2) и родамина 6Ж в этанол-глицериновой смеси (3)

Возбуждение светом с $\lambda = 547$ нм



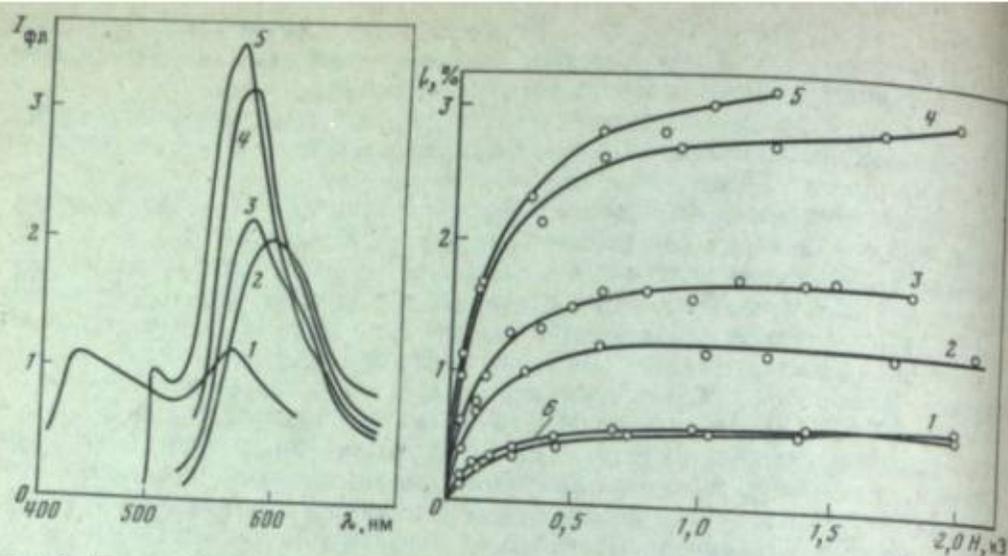


Рис. 16. Спектры флуоресценции слоев ПВК с родамином 6Ж
Концентрация родамина 6Ж, моль/л: 1 — 10^{-4} ; 2 — $2 \cdot 10^{-4}$; 3 — $2 \cdot 10^{-3}$; 4 — 0,1; 5 — 0,2.
Возбуждение светом с $\lambda = 366$ нм

Рис. 17. Зависимость относительных изменений интенсивности флуоресценции L от напряженности магнитного поля H для слоев высокомолекулярных ПВК (1—5) и ПЭПК (6) с родамином 6Ж

Концентрация родамина 6Ж, моль/л: 1 — $2 \cdot 10^{-4}$; 2 — $2 \cdot 10^{-3}$; 3 — 0,2; 4 — $3 \cdot 10^{-2}$; 5 — 10^{-2} ; 6 — 0,2

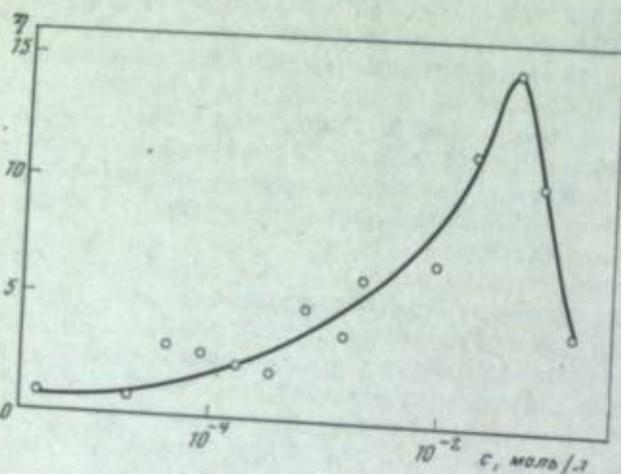
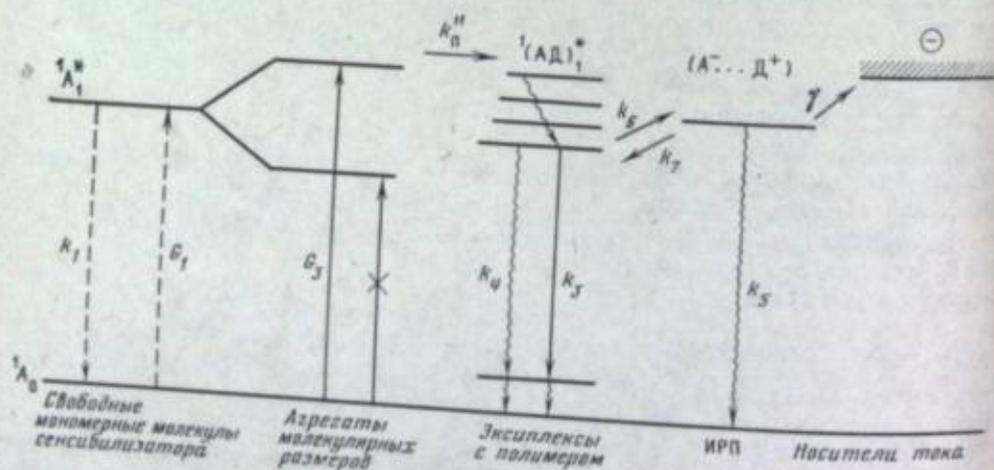


Рис. 18. Концентрационная зависимость относительной эффективности фотогенерации в слоях высокомолекулярного ПВК родамином 6Ж

Рис. 19. Схема первичных фотофизических процессов при спектральной сенсibilизации слоев высокомолекулярных ПВК и ПЭПК

Пунктиром показаны малоэффективные процессы; волнистыми стрелками — безызлучательные каналы деградации. Обозначения констант скоростей те же, что и на рис. 8



растворов родамина 6Ж (см. рис. 15, кривая 3) при $c_{\text{пр}} > 10^{-2}$ моль/л. Для проверки такой возможности получены концентрационные зависимости величины τ для слоев высокомолекулярного ПВК с 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазолом, для которого явление концентрационного тушения флуоресценции, а следовательно, и сокращение времени жизни возбужденного состояния отсутствуют. Из рис. 15 (кривая 2) следует, что и в этом случае наблюдается рост τ при $c > 10^{-3}$ моль/л.

Наблюдение спектров коллективного испускания для слоев высокомолекулярного ПВК с родамином 6Ж (рис. 16) показало, что это испускание имеет «эксиплексный» характер (максимум при $\lambda = 580 \div 600$ нм, см. рис. 6). Этот вывод подтверждается и обнаруженной нами чувствительностью интенсивности коллективного испускания к внешнему магнитному полю (рис. 17, кривые 3—5), причем характер и знак зависимости от напряженности магнитного поля такие же, как и для слоев низкомолекулярных ПВК и ПЭПК (см. рис. 7).

Высокая степень анизотропии коллективного испускания свидетельствует о том, что эксиплекс жестко связан с агрегатом молекулярного размера. Возможно, что компонентами эксиплекса являются одна из молекул агрегата и карбазолильная группа полимера. В случае 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола центром испускания является, по-видимому, одна из молекул агрегата, уровень энергии возбуждения которой расположен ниже, чем у остальных.

Возможность эффективного безызлучательного переноса энергии от агрегата молекулярного размера к эксиплексу связана с повышением возбужденного уровня агрегата в слоях высокомолекулярного полимера так, что он располагается выше уровня эксиплекса (последний, судя по спектрам флуоресценции, показанным на рис. 16, не изменяется). Возможность такого повышения связана с коллективным характером взаимодействия в возбужденном агрегате [20], приводящего к энергетическому расщеплению возбужденного уровня мономерной молекулы на N подуровней (N — число молекул в ассоциате), а также с его геометрией (правильностью и характером упаковки составляющих молекул, определяемыми, возможно, геометрией полимерных дефектов).

Такая инверсия уровней приводит к тому, что ассоциаты, которые в слоях низкомолекулярных полимеров были центрами тушения (см. рис. 8), в слоях высокомолекулярных полимеров становятся агрегатами молекулярных размеров — центрами генерации (за счет безызлучательного переноса энергии на эксиплекс). Измерение концентрационной зависимости относительного выхода фотогенерации подтверждает этот вывод (рис. 18). Эта зависимость значительно отличается от аналогичной зависимости для слоев низкомолекулярных полимеров (см. рис. 3 и 4) и имеет максимум при такой концентрации сенсibilизатора, когда поглощение приобретает коллективный характер ($c \approx 10^{-2}$ моль/л).

Таким образом, особенности высокомолекулярной полимерной матрицы приводят к тому, что ассоциаты молекул сенсibilизатора, которые в низкомолекулярной матрице были неактивными, становятся активными во всех фотофизических процессах (флуоресценция и фотогенерация).

Схема первичных фотофизических процессов в этом случае показана на рис. 19. При достаточно высокой концентрации сенсibilизатора поглощение происходит только в агрегатах молекулярных размеров. При этом, как показано на примере димеров ($N = 2$), при определенной упаковке составляющих его молекул [20] разрешенным является переход в верхнее состояние, а переход в нижнее — запрещенным. После безызлучательного переноса энергии к эксиплексу (с константой скорости $k_{\text{н}}$) дальнейшие процессы происходят так

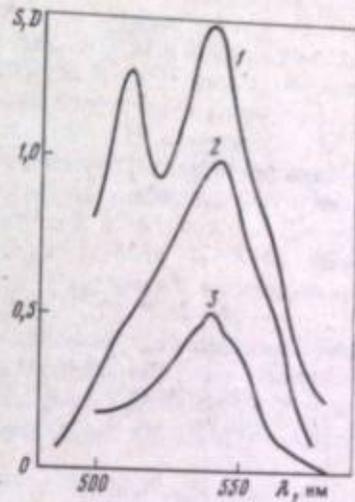


Рис. 20. Спектры электрофотографической чувствительности S слоев ПВК с родамином 6Ж (1, 2) и спектр поглощения родамина 6Ж в глицерине (3)

Концентрация родамина 6Ж, моль/л: 1 — $3 \cdot 10^{-2}$; 2 — $9 \cdot 10^{-4}$; 3 — $2 \cdot 10^{-4}$

же, как и в случае низкомолекулярных полимеров. Коротковолновое смещение поглощения агрегатов в слоях высокомолекулярных полимеров подтверждается спектрами электрофотографической чувствительности (рис. 20). Из рис. 20 (кривая 1) видно, что при высокой концентрации сенсibilизатора в спектре электрофотографической чувствительности появляется максимум при $\lambda = 510$ нм, отсутствующий в соответствующих спектрах при низких концентрациях сенсibilизатора (кривая 2) и для слоев низкомолекулярных ПВК и ПЭПК (см. рис. 1, кривая 3).

В случае сенсibilизации высокомолекулярного ПВК прилиевым красителем пространственная микронеоднородность распределения приводит к тому, что при самых низких концентрациях сенсibilизатора ($c < 10^{-4}$ моль/л) ответственными за флюоресценцию являются ассоциаты ($\lambda = 550$ нм, см. рис. 12): флюоресценция КПЗ ($\lambda = 650 - 680$ нм) не наблюдается. Это связано с тем, что молекулы сенсibilизатора, связанные в ассоциаты, не могут образовать КПЗ с полимером. В слоях низкомолекулярных ПВК и ПЭПК, наоборот, флюоресценция КПЗ наблюдается (см. рис. 14) и при низких, и при высоких концентрациях сенсibilизатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бородин М. С., Малахова И. А., Чельцова Т. В. — В кн.: Фотоника органических полупроводников. Киев: Наук. думка, 1977, с. 115.
2. Hoegel H. — J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, p. 755—761.
3. Шафферт Р. Электрофотография/Пер. под ред. В. М. Фридкина, А. Б. Дравина. М.: Мир, 1968, 448 с.
4. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Л.: Наука, 1977, 310 с.
5. Williams D. J. — In: Photoconductivity in polymers. An interdisciplinary approach/Ed. A. V. Patsis, D. A. Seanor. USA: Technomic, 1976, p. 274.
6. Румянцев Б. М., Балабанов Е. И., Букин Ю. И. и др. — В кн.: X координационное совещание по органическим полупроводникам (Косов, 1979): Тез. докл. Косов, 1979, с. 66—67.
7. Соколик И. А., Франкевич Е. Л. — Успехи физ. наук, 1973, т. 111, с. 261—288.
8. Левшин В. Л., Баранова Е. Г. — Оптика и спектроскопия, 1959, т. 6, с. 55—64.
9. Франкевич Е. Л. — В кн.: Фотоника органических полупроводников. Киев: Наук. думка, 1977, с. 133—157.
10. Fox S. J. — In: Photoconductivity in polymers. An interdisciplinary approach/Ed. A. V. Patsis, D. A. Seanor. USA: Technomic, 1976, p. 253.
11. Франкевич Е. Л., Балабанов Е. И., Вселюбская Г. В. — Физика твердого тела, 1966, т. 8, с. 1970.
12. Феодосов П. П., Свешников Б. Я. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1940, т. 10, с. 1372.
13. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Книга, 1977, 320 с.
14. Bojariki C., Kuiba J., Obermüller G. — Ztschr. Naturforsch., 1974, Bd. 26A, S. 255—259.
15. Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И. — Журн. прикл. спектроскопии, 1976, т. 25, с. 89.
16. Okamoto K., Oda N., Itaya A., Kusabayashi S. — Chem. Phys. Lett., 1975, vol. 35, p. 483—486.
17. Birks J. B. — Nature, 1967, vol. 214, p. 1187—1189.
18. Лашков Г. И. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 100—108.
19. Цестков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. — В кн.: Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 24.
20. Астанков С. — В кн.: XXVI Всесоюзное совещание по люминесценции (Самарканд, 1979): Тез. докл. Самарканд: Изд-во Самарк. гос. ун-та, 1979, с. 178.

III. ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ В ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНИКЕ

В. И. Малышев

УДК 621.373.826.608.824

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

В настоящее время большое число органических соединений, в том числе полиметиновые красители, широко используется в квантовой электронике. Успешное использование этих красителей в квантовой электронике в Советском Союзе стало возможным благодаря работам по синтезу разнообразных полиметиновых красителей, которые проводились под руководством академика А. И. Киприанова и члена-корреспондента АН СССР И. И. Левкоева.

Настоящая статья написана по материалам докладов, прочитанных автором на симпозиумах, посвященных памяти А. И. Киприанова и И. И. Левкоева. Она содержит краткий обзор ряда опубликованных работ, выполненных в основном в Советском Союзе, по применению полиметиновых красителей в квантовой электронике.

В квантовой электронике полиметиновые красители (ПМК) находят применение в качестве модуляторов добротности в твердотельных лазерах (в лазерах на рубине, стеклах и иттриевом гранате с ионами неодима), генерирующих так называемые «гигантские» импульсы, в лазерах, генерирующих ультракороткие (пикосекундные) импульсы, в качестве так называемых «развязок» в многокаскадных лазерных усилителях. Некоторые ПМК используются также в качестве активных сред в лазерах на красителях, которые позволяют в широких пределах изменять частоту генерируемого излучения. Указанные типы лазеров широко используются в различных областях научных исследований (физике, химии, биологии и др.) и практики.

Прежде чем говорить о свойствах ПМК и их использовании в лазерах, кратко рассмотрим принцип работы твердотельных лазеров.

Твердотельный лазер (рис. 1) состоит из активной среды — стержня из специального материала с полированными торцами (стекла или кристалла), источника возбуждения — разрядной импульсной лампы (источника «накачки») и резонатора — системы зеркал, между которыми расположен стержень активной среды (рубин, неодимовое стекло). В результате поглощения ионами активной среды излучения источника накачки происходит увеличение числа возбужденных ионов или, как говорят, происходит заселение возбужденного уровня 2 (рис. 2), который обычно является метастабильным, т. е. долгоживущим в возбужденном состоянии. Причем заселение уровня 2 может происходить либо непосредственно в результате поглощения, либо в результате безызлучательного перехода с более высокого энергетического уровня 2', возбуждаемого при поглощении излучения накачки (как это показано на рисунке).

Между возбужденным (2) и невозбужденным (1) состояниями возможны три процесса: а) процесс спонтанного излучения — люминесценция, который можно изобразить как $E_2 \rightarrow E_1 + h\nu_{2,1}$, где E_1 и E_2 — энергии основного и возбужденного уровней; $h\nu_{2,1}$ — фотон излучения люминесценции; б) процесс индуцированного излучения ($E_2 + h\nu_{2,1} \rightarrow E_1 + 2h\nu_{2,1}$); в) процесс резонансного поглощения ($E_1 + h\nu_{2,1} \rightarrow E_2$).

При распространении излучения с частотой $\nu_{2,1} = (E_2 - E_1)/h$ в среде излучение его интенсивности определяется законом Бугера

$$I = I_0 \exp(\alpha_{1,2} l),$$

где $\alpha_{1,2} = \sigma_{1,2}(N_2 - N_1)$ — показатель поглощения; $\sigma_{1,2} = \sigma_{2,1}$ — сечение

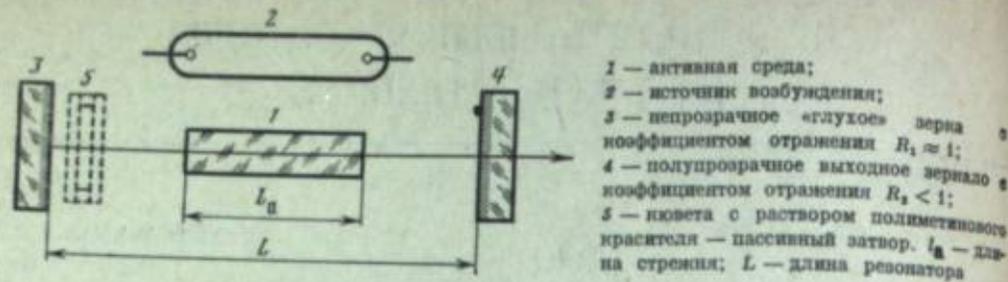


Рис. 1. Схема твердотельного импульсного лазера

поглощения индуцированного перехода; N_2 и N_1 — число возбужденных и невозбужденных частиц или населенности уровней 2 и 1; l — толщина слоя среды.

При отсутствии накачки обычно $N_2 < N_1$, и потому $\alpha_{1,2} < 0$; в среде происходит уменьшение интенсивности проходящего излучения — процесс поглощения преобладает над другими процессами. При «накачке», т. е. при возбуждении уровня 2, можно достичь такого состояния, что $N_2 > N_1$ (это состояние обычно называют состоянием с инверсной населенностью уровней), тогда $\alpha_{1,2} > 0$; в среде происходит увеличение интенсивности проходящего излучения, так как число индуцированных переходов $E_2 + h\nu_{2,1} \rightarrow E_1 + 2h\nu_{2,1}$ преобладает над числом актов поглощения. При этом чем больше разность инверсной

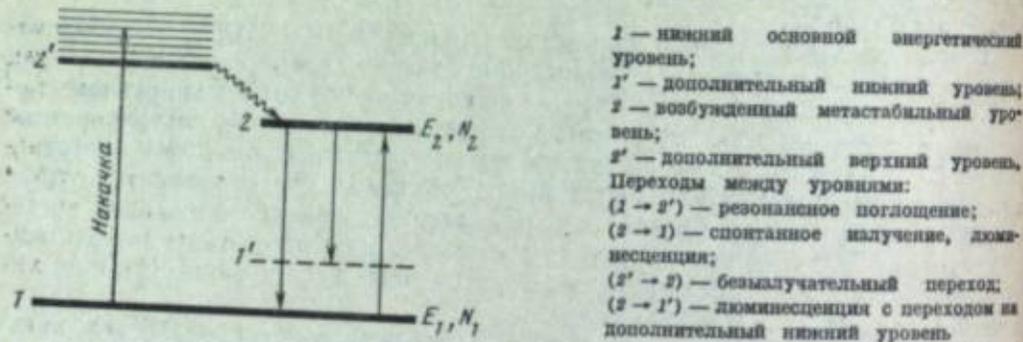


Рис. 2. Схема энергетических уровней твердотельных лазеров

населенности уровней $\Delta N_{2,1} = N_2 - N_1$, тем больше коэффициент усиления интенсивности и больше абсолютная величина энергии, запасенной в активной среде.

Поскольку в лазере активная среда помещена в резонатор, то излучение, многократно отражаясь от зеркал, большое число раз проходит через активную среду, что приводит к значительному росту энергии излучения. В активной среде с инверсной населенностью может начать усиливаться и возникающее в самой среде спонтанное излучение, т. е. излучение люминесценции. В этом случае в лазере возникает генерация — резкое лавинообразное увеличение интенсивности излучения на частоте $\nu_{2,1}$.

Однако в реальном лазере всегда имеются дополнительные потери энергии излучения, которые приводят к снижению коэффициента усиления, затрудняют возникновение генерации. К этим потерям энергии относятся: рассеяние излучения в стороны в активной среде, потери вследствие дифракции, потери на зеркалах резонатора, так как их коэффициенты отражения меньше единицы, а одно из зеркал делается полупрозрачным для вывода излучения из резонатора. С учетом этих потерь закон Бугера для реального лазера при прохождении излучением одного полного цикла в резонаторе (двойного прохода излучением между зеркалами) можно написать в виде

$$I = I_0 R_1 R_2 \exp [2 (\alpha_{1,2} - \beta) l_a],$$

где R_1 и R_2 — коэффициенты отражения зеркал; l_a — длина пути в активной среде; β — величина, характеризующая остальные потери.

Возникновение генерации в реальном лазере, очевидно, возможно лишь при таком состоянии активной среды, когда усиление интенсивности излучения за счет индуцированных переходов превышает все потери излучения в резонаторе, если $I > I_0$, т. е.,

$$R_1 R_2 \exp [2 (\alpha_{1,2} - \beta) l_a] > 1.$$

Это условие, которое обычно называют условием порога генерации, при заданных R_1 , R_2 , l_a и β выполняется, если $\alpha_{1,2} > \beta$ или $\sigma_{1,2} (N_2 - N_1) > \beta$, что возможно, если разность населенностей $N_2 - N_1 = \Delta N_{2,1}$ превышает некоторую конечную величину $\Delta N_{пор}$. Чем меньше величина потерь в резонаторе, тем меньше абсолютная величина $\Delta N_{пор}$ (или, как говорят, тем выше добротность резонатора) и, следовательно, тем легче возникает генерация в лазере.

Рассмотрим процесс возникновения генерации в твердотельном лазере при импульсной накачке. В начальный момент времени действия накачки населенность нижнего уровня N_1 значительно больше населенности верхнего рабочего уровня, т. е. $N_1 > N_2$, и поэтому преобладает процесс поглощения. Но постепенно по мере действия излучения накачки населенность верхнего уровня $N_2 > N_1$ начинает преобладать процесс индуцированного излучения. В то же время с увеличением N_2 растет интенсивность люминесценции. При достижении пороговой разности населенностей $\Delta N_{2,1} > \Delta N_{пор}$ спонтанное излучение люминесценции начинает лавинообразно усиливаться — возникает генерация. Однако при возникновении генерации рост инверсии сначала замедляется из-за возросших процессов индуцированного излучения и, как следствие этого, уменьшения N_2 , а затем может вообще прекратиться, приводя к срыву генерации. Но из-за продолжающейся накачки инверсия активной среды вновь возрастает, достигая условия $\Delta N_{2,1} > \Delta N_{пор}$, в результате чего снова возникает и потом срывается генерация и т. д. В лазере устанавливается так называемый «пиковый» режим свободной генерации, излучение которой представляет собой совокупность следующих друг за другом нерегулярных импульсов, средняя длительность которых $\delta t_{с.г} \approx 10^{-6}$ сек. При прекращении импульса накачки генерация также прекращается. Полная длительность свободной генерации несколько меньше длительности импульса накачки и обычно составляет $\approx 10^{-3}$ сек.

ГЕНЕРАЦИЯ ГИГАНТСКИХ ИМПУЛЬСОВ

Величина максимально достигаемой при свободной генерации разности населенностей $\Delta N_{с.г}$ относительно невелика, а потому и максимальная мощность излучения «пиков» также невелика ($W_{с.г} \approx 10^8$ Вт). Полная же энергия излучения свободной генерации в зависимости от длины и диаметра активного стержня и энергии накачки лежит в пределах 1—10 Дж, а средняя мощность излучения — 1—10 кВт.

С целью увеличения мощности излучения твердотельных лазеров используют метод модуляции добротности. Метод состоит в следующем. В резонатор лазера искусственно вводят дополнительные потери, например, закрывают одно из зеркал затвором или поворачивают его на некоторый угол, устраняя обратную связь. Тогда в процессе накачки в момент, когда ранее возникла свободная генерация, теперь она не возникает, а населенность верхнего рабочего уровня N_2 (и соответственно разность населенностей $\Delta N_{2,1}$) продолжает расти и может достигнуть величин, значительно превышающей пороговую разность населенностей свободной генерации. При этом вследствие возрастания спонтанного излучения и импульсообразной зависимости энергии накачки во времени рост $\Delta N_{2,1}$ постепенно уменьшается, достигая в некоторый момент времени максимума $\Delta N_{max} \gg \Delta N_{пор}$. В этот момент затвор быстро открывают (или поворачивают зеркало, устанавливая его перпендикулярно оси резонатора), в результате чего добротность резонатора резко возрастает (резко уменьшаются потери излучения), и вследствие большой разности населенностей и, следовательно,

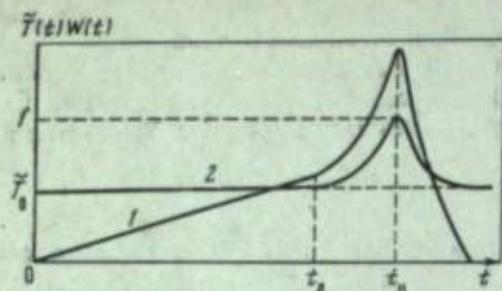


Рис. 3. Изменение энергии лазерного излучения $W(t)$ (1) и коэффициента пропускания раствора красителя $T(t)$ (2) в процессе развития генерации
 t_d — область линейного усиления; t_n — область нелинейного усиления

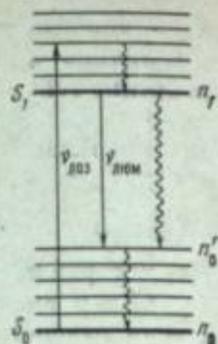


Рис. 4. Схема энергетических синглетных уровней молекул полиметиновых красителей
 Волнистыми линиями показаны безызлучательные переходы с преобразованием энергии возбуждения в тепловую

большого коэффициента усиления в лазере возникает мощный импульс генерации малой длительности, так называемый гигантский импульс. Его длительность составляет около $\Delta t_{г.и} \approx 10^{-8}$ сек. Хотя полная энергия гигантского импульса обычно меньше энергии свободной генерации, но за счет существенного сокращения длительности импульса излучения (от 10^{-3} до 10^{-8} сек, т. е. на пять порядков) мощность гигантского импульса значительно возрастает и составляет $W_{г.и} > 10^6$ Вт.

В первых лазерах, генерирующих гигантские импульсы, модуляция добротности осуществлялась с помощью оптико-механических и электрооптических затворов. В 1964 г. впервые для модуляции добротности твердотельных лазеров были применены растворы ПМК, просветляющиеся под действием лазерного излучения. В резонатор лазера вводили кювету с раствором ПМК (см. рис. 1), полоса поглощения которого совпадала с длиной волны генерации. Концентрация красителя подбиралась такой, чтобы коэффициент пропускания кюветы T_0 на длине волны генерации составлял 10—50%. В результате этого в лазере увеличивались потери для излучения, т. е. уменьшалась добротность резонатора и увеличивался порог генерации.

Процесс генерации гигантского импульса в лазере с просветляющимся раствором качественно можно описать следующим образом. Как и в лазере с механическим затвором, в процессе накачки происходит заселение верхнего рабочего уровня активной среды, появляется спонтанное излучение — люминесценция — интенсивность которой постепенно возрастает. При этом коэффициент пропускания кюветы с раствором красителя в начальной стадии накачки остается неизменным и равным начальному T_0 , а процесс усиления излучения по мере роста разности инверсной населенности $\Delta N_{2,1}$ сохраняется линейным (рис. 3). Процесс линейного усиления продолжается до тех пор, пока под влиянием возрастающей энергии излучения не начнет просветляться раствор красителя, т. е. увеличиваться его коэффициент пропускания T за счет перевода молекул красителя из основного синглетного состояния S_0 в возбужденное S_1 в результате поглощения лазерного излучения (аналогично тому, как это имеет место в активной среде лазера под влиянием накачки).

На рис. 4 приведена схема энергетических синглетных электронно-колебательных уровней молекул ПМК и показаны возможные переходы между ними. При $n_0 > n_1$ у молекул красителя преобладают процессы поглощения $S_0 \rightarrow S_1$ и коэффициент пропускания кюветы $T = T_0 < 1$. При увеличении мощности излучения населенность возбужденного синглетного уровня n_1 растет, коэффициент пропускания увеличивается ($T > T_0$) и при $n_1 = n_0$ раствор красителя полностью просветляется и $T = 1$.

При увеличении коэффициента пропускания кюветы с раствором величина потерь в резонаторе уменьшается, добротность растет, что в свою очередь ведет

к увеличению коэффициента усиления. В результате этого возникает процесс нелинейного усиления (см. рис. 3), приводящий к резкому увеличению энергии излучения и к почти полному просветлению раствора $T = 1$. Добротность резонатора резко возрастает, происходит генерация гигантского импульса — вся энергия возбуждения освобождается за короткое время и лазер излучает мощный «гигантский» импульс. Длительность гигантского импульса $\Delta t_{г.и} \approx 10^{-8}$ сек, а пиковая мощность достигает десятков и сотен мегаватт.

После излучения гигантского импульса коэффициент пропускания раствора красителя уменьшается до первоначального состояния T_0 вследствие релаксации возбужденного состояния молекул красителя. Таким образом, раствор ПМК при модуляции добротности лазера действует как автоматический затвор, открывающийся под действием излучения в момент достижения максимальной инверсии. Такие модуляторы добротности, действующие без внешнего воздействия, обычно называются пассивными затворами (ПЗ).

Впервые растворы ПМК были использованы в качестве пассивных затворов в 1964 г. для модуляции добротности рубиновых лазеров ($\lambda_{ген} = 694,3$ нм) [1]. Использовали раствор криптоцианина, максимум полосы поглощения которого расположен при $\lambda_{max} = 704$ нм, т. е. вблизи линии генерации рубина. При этом был получен гигантский импульс длительностью $\Delta t_{г.и} \approx 10^{-8}$ сек с пиковой мощностью ≈ 20 МВт.

В том же году была получена генерация в режиме гигантского импульса в лазере на неодимовом стекле [2] при модуляции добротности с помощью раствора в метаноле ПМК 3,3'-диэтил-9,11;15,17-бис(β,β-диметилтриметил) триацетакрилоцианинодида с полосой поглощения $\lambda_{max} = 1,06$ мкм. Получен гигантский импульс длительностью $2,5 \cdot 10^{-8}$ сек и мощностью ≈ 1 МВт.

В начале 1965 г. в оптической лаборатории ФИАН впервые в СССР была получена генерация гигантского импульса в лазере на неодимовом стекле с пассивным затвором [3]. В качестве пассивного затвора использовали раствор в метаноле полиметинового красителя из класса пентакарбоцианинов — красителя № 1659 У, синтезированного в лаборатории А. И. Киприанова. Был получен гигантский импульс длительностью $\Delta t_{г.и} = 3,5 \cdot 10^{-8}$ сек с пиковой мощностью ≈ 5 МВт. Однако при генерации гигантских импульсов более высокой мощности раствор этого красителя оказался недостаточно стойким и постепенно разлагался под действием лазерного излучения после нескольких вспышек. Кроме того, раствор этого красителя в метаноле имел недостаточную термическую стойкость, постепенно разлагаясь в течение нескольких суток при хранении при комнатной температуре. В дальнейшем в качестве пассивного затвора был использован раствор другого ПМК 1000 [4], который оказался более стойким и позволял получать гигантские импульсы длительностью около 10 нсек и мощностью до 50 МВт. Однако и этот краситель со временем разлагался.

С целью создания более стабильного пассивного затвора для лазера на неодимовом стекле нами совместно с Государственным оптическим институтом в течение 1965—1966 гг. были проведены систематические исследования растворов большого числа новых ПМК, синтезированных в отделе цвета и строения органических соединений ИОХ АН УССР, руководимом А. И. Киприановым, и отделе органических соединений Госнихимфотопроекта, руководимом И. И. Левкоевым. Были исследованы растворы более 20 новых красителей в 12 различных растворителях. В этих исследованиях в первую очередь обращалось внимание на термическую и фотохимическую стойкость растворов, а также на относительную величину энергии гигантского импульса по отношению к энергии свободной генерации при одинаковой энергии накачки. Исследования показали, что различные полиметиновые красители резко различаются по термической и фотохимической стойкости; причем на их стойкость существенно влияет природа растворителя и большей стойкостью обладают растворы в нитробензоле.

В результате проведенной работы найдены два новых ПМК (№ 3955 и 3977), растворы которых в нитробензоле обладают достаточно высокой как термической, так и фотохимической стойкостью. Пассивные затворы с растворами этих

красителей позволяют получать гигантские импульсы мощностью до 100—250 МВт без заметного изменения начального коэффициента пропускания после 100 импульсов.

По своим эксплуатационным параметрам пассивный затвор с раствором красителя № 3955 в нитробензоле при генерации гигантского импульса превосходит зарубежные затворы с растворами ПМК фирмы «Eastman Kodak» ЕК-9740 и ЕК-9860. До последнего времени в СССР раствор ПМК № 3955 в нитробензоле является наиболее широко используемым пассивным затвором для лазеров на неодимовом стекле при генерации гигантских импульсов. Для генерации гигантских импульсов в лазерах на рубине и неодимовом стекле наряду с растворами полиметиновых красителей также используются растворы соответствующих фталоцианинов и некоторых других металлорганических соединений.

ГЕНЕРАЦИЯ УЛЬТРАКОРОТКИХ ИМПУЛЬСОВ

При исследовании временной картины излучения твердотельных лазеров с модуляцией добротности с помощью пассивных затворов обнаружено, что генерируемый «гигантский» импульс имеет «гладкую» форму, если спектр излучения имеет небольшую ширину: $\Delta\nu \approx 10^{-2} \div 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ (рис. 5, а), когда возбуждается одна или несколько мод — собственных частот резонатора. Такое излучение достигается установкой в резонатор специальных зеркал — селекторов. Если же, наоборот, исключить селекцию мод и добиться того, чтобы излучение лазера имело широкий спектр (лишь несколько меньше ширины спектра люминесценции активной среды: для рубина $\Delta\nu \approx 10 \text{ см}^{-1}$, для неодимового стекла $\Delta\nu \approx 250 \text{ см}^{-1}$), то в определенных условиях и при использовании некоторых пассивных затворов временная картина излучения представит собой цепочку эквидистантных очень коротких импульсов с большой пиковой мощностью (рис. 5, б). Интервал времени между этими импульсами равен времени двойного прохода излучения между зеркалами резонатора, т. е. $\Delta t = 2L/c$, где c — скорость света, и при длине резонатора $L = 1 \text{ м}$ $\Delta t \approx 7 \cdot 10^{-9} \text{ сек}$. Длительность же ультракоротких импульсов много меньше длительности гигантского импульса и может достигать $\delta t \approx 10^{-10} \div 10^{-12} \text{ сек}$, а их пиковая мощность значительно превышает мощность гигантского импульса и может составлять несколько гигавайт.

Таким образом, временная картина излучения такого типа лазеров по своим временным и энергетическим параметрам существенно отличается от картины излучения гигантского импульса.

Указанный тип генерации цепочки регулярных ультракоротких импульсов (УКИ) впервые наблюдался в оптической лаборатории ФИАН в середине 1965 г. [5] (статья поступила в редакцию 3 августа 1965 г.) при излучении лазера на неодимовом стекле с пассивным затвором, в котором использовали раствор ПМК № 3955 в нитробензоле. Почти одновременно генерация цепочки УКИ наблюдалась также американскими исследователями в лазере на рубине (статья поступила в редакцию 20 сентября 1965 г.) [6] и в лазере на неодимовом стекле (статья поступила в редакцию 25 января 1966 г.) [7]. Наблюдаемая регулярная временная структура излучения объяснялась нами [5] взаимодействием возбуждаемых аксиальных мод, различающихся по частоте. При этом найдено, что глубина модуляции временной картины излучения зависит от числа возбуждаемых мод. Чем больше число возбуждаемых мод, тем больше глубина модуляции, т. е. тем меньше длительность отдельных УКИ.

В настоящее время явление генерации регулярной цепочки УКИ в лазере с пассивным затвором называют самосинхронизацией мод. Это означает, что в результате взаимодействия излучения с веществом пассивного затвора происходит установление определенных соотношений между фазами возбуждаемых аксиальных мод, что в свою очередь приводит к образованию ультракоротких временных импульсов как результат взаимодействия сфазированных мод. Такие представления позволили объяснить многие экспериментальные факты и, в частности, объяснить влияние положения пассивного затвора внутри резонатора на временную картину излучения. Так, в работе [8] показано, что при

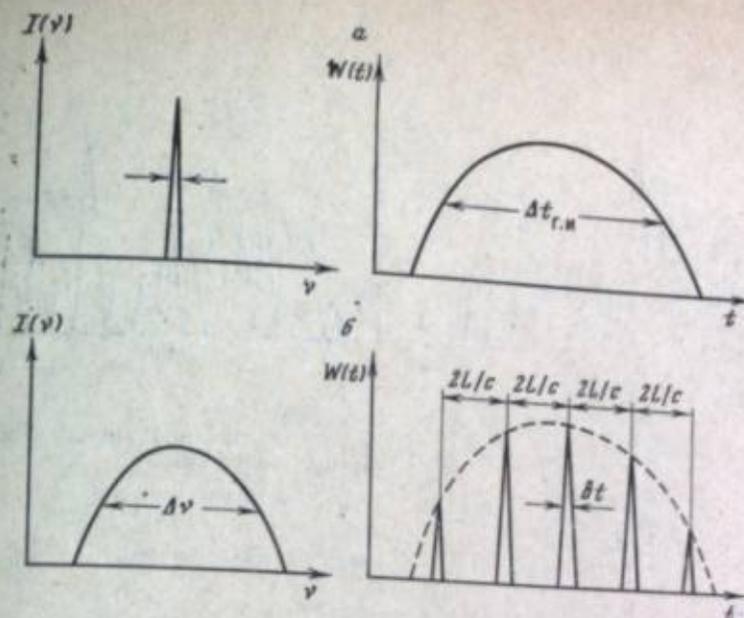


Рис. 5. Схема спектральной $I(\nu)$ и временной $W(t)$ картин лазерного излучения а — при генерации гигантского импульса; б — при генерации ультракоротких импульсов

установке кюветы пассивного затвора около одного из зеркал резонатора временной интервал между соседними импульсами $\Delta t = 2L/c$, т. е. времени двойного прохода излучением между зеркалами. При установке кюветы в середине резонатора указанный интервал времени уменьшается в два раза, а при установке на расстоянии $1/3$ длины резонатора этот интервал уменьшается в три раза. Таким образом, доказано, что пассивный затвор в явлении самосинхронизации мод играет основную роль.

В дальнейшем для объяснения процесса самосинхронизации мод была привлечена флюктуационная теория излучения [9, 10], которая предполагает наличие УКИ излучения (так называемых флюктуационных выбросов) в начальной стадии развития генерации, т. е. в спонтанном излучении люминесценции. Согласно флюктуационной теории, спонтанное излучение большого числа независимых атомов или ионов (в том числе возбужденных ионов в активной среде) в силу квантовой природы излучения представляет собой во времени шумовую картину, состоящую из разных флюктуационных выбросов различной интенсивности (рис. 6), средняя длительность δt которых связана (согласно теории Фурье) с шириной спектра излучения соотношением $\delta t = (C\Delta\nu)^{-1}$, где $\Delta\nu$ — ширина спектра в см^{-1} , C — скорость света. При этом спектр также имеет некоторую структуру в виде отдельных минимумов и максимумов (рис. 7), средняя спектральная ширина которых $\delta\nu = (CT)^{-1}$, где T — длительность шумовой картины.

Не останавливаясь на детальном рассмотрении в целом довольно сложного процесса генерации УКИ и взаимодействия шумовой временной картины излучения с веществом пассивного затвора, ограничимся лишь качественным описанием этого процесса.

После накачки активной среды в лазере развивается генерация из излучения люминесценции, которая, как уже указывалось, представляет собой шумовую картину со средней длительностью флюктуационных выбросов $\delta t = (C\Delta\nu_{\text{люм}})^{-1}$, где $\Delta\nu_{\text{люм}}$ — ширина спектра люминесценции. На линейном участке развития генерации (см. рис. 3), как и в случае генерации гигантских импульсов, происходит увеличение интенсивности излучения, причем начальная шумовая картина относительно мало меняется, хотя ширина спектра излучения становится несколько меньше ширины спектра люминесценции. На нелинейном же участке развития генерации в процессе взаимодействия шумового излучения с пассивным затвором при многократном проходе через него происходит резкое изменение временной картины излучения, которое состоит в преимущественном усилении и выделении наиболее интенсивных флюктуа-

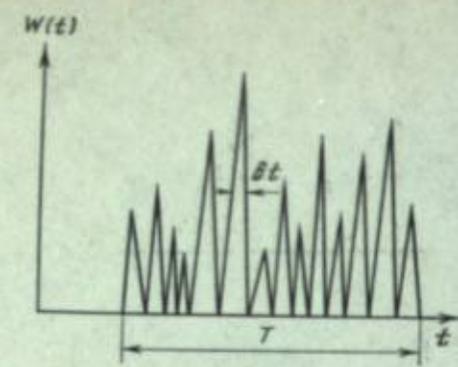
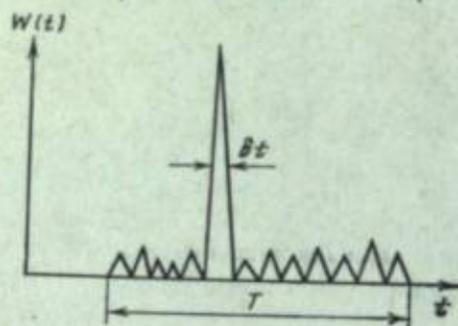


Рис. 6. Начальная шумовая (временная) картина излучения

$T = 2L/C$ — аксиальный период

Рис. 7. Спектр шумовой картины

Рис. 8. Временная картина после прохода через пассивный затвор в нелинейном участке усиления



ционных выбросов. Это связано с тем, что интенсивные флюктуационные выбросы почти полностью просветляют пассивный затвор, увеличивая его коэффициент пропускания, т. е. как бы открывают его и проходят через него, постепенно усиливаясь при многократном проходе через активную среду, отражаясь от зеркал резонатора. Флюктуационные же выбросы меньшей интенсивности в меньшей степени или совсем не увеличивают коэффициент пропускания пассивного затвора. Для них пассивный затвор остается как бы закрытым, и потому их интенсивность остается небольшой (рис. 8). Одновременно происходит сокращение длительности выделяемых интенсивных импульсов, сглаживание структуры спектра и увеличение его ширины $\Delta\nu$, причем длительность выделяемых импульсов связана с шириной спектра соотношением $\delta t = (C\Delta\nu)^{-1}$.

Выделяемый пассивным затвором интенсивный ультракороткий импульс после каждого двойного прохода резонатора при отражении от его зеркал выходит через выходное зеркало, в результате чего излучение лазера во времени имеет вид цепочки или дуга импульсов с интервалом $\Delta t = 2L/C$, который обычно называют аксиальным периодом излучения.

Следует отметить, что поскольку пассивный затвор выделяет импульсы случайной шумовой картины излучения, то само явление самосинхронизации мод, т. е. образование цепочки УКИ, носит статистический характер. Это означает, что в принципе с некоторой вероятностью возможно выделение на аксиальном периоде одиночных, нескольких или групп импульсов. В этом процессе взаимодействия шумового излучения с веществом пассивного затвора и выделения импульсов важную роль играет время релаксации просветленного состояния затвора, т. е. время дезактивации возбужденного состояния молекул красителя, которое можно рассматривать как время «открытия» затвора.

Если время релаксации τ имеет порядок средней длительности флюктуационных выбросов δt , то затвор после прохода наиболее интенсивного выброса и просветления быстро «закрывается», преграждая путь менее интенсивным выбросам. В результате выделится и усилится только один ультракороткий импульс и излучение лазера будет иметь вид цепочки одиночных импульсов (рис. 9, а). Такой режим генерации обычно называют режимом полной самосинхронизации мод.

Если же время релаксации пассивного затвора больше средней длительности флюктуационных выбросов ($\tau > \delta t$), то затвор после его просветления интенсивным выбросом остается некоторое время (примерно равное τ) в просветленном, т. е. «открытом», состоянии и через него могут пройти близкие к

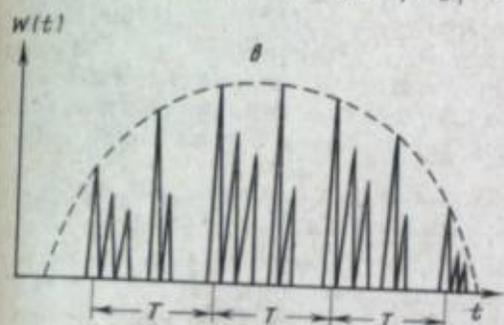
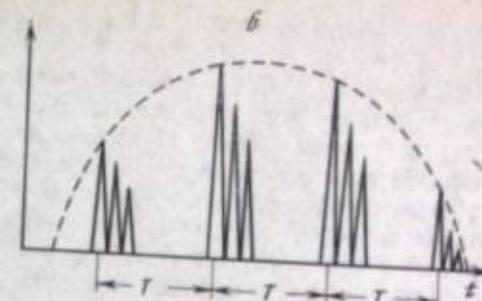
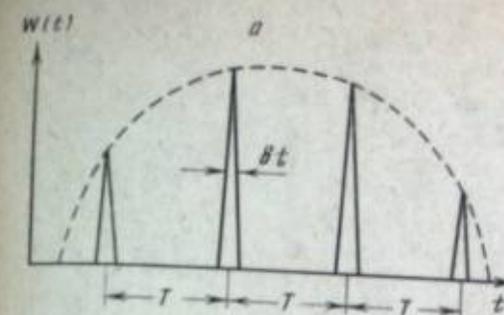


Рис. 9. Временная картина излучения лазера с пассивным затвором при различных соотношениях между временем релаксации τ и шириной флюктуационного выброса δt

а — $\tau < \delta t = (C\Delta\nu)^{-1}$;

б, в — $\tau > \delta t$.

$T = 2L/C$ — аксиальный период

интенсивному, но менее интенсивные выбросы. В этом случае лазер будет излучать цепочку не из одиночных импульсов, а из примерно одинаковых групп импульсов (отрезков шумовой картины) длительностью $\sim \tau$ с периодом $\Delta t = 2L/C$ (рис. 9, б), а иногда и нескольких групп на аксиальном периоде (рис. 9, в). Такой режим генерации называют режимом частичной самосинхронизации мод.

Описанные режимы полной и частичной самосинхронизации мод нашли экспериментальное подтверждение в работах [11, 12]. Различие во временных картинах излучения в режимах полной и частичной самосинхронизации мод проявляется и в спектрах излучения [13]. Если излучается цепочка из одиночных импульсов длительностью $\delta t = (C\Delta\nu)^{-1}$, то спектр имеет «гладкую» форму, т. е. не имеет структуры с периодом, превышающим межмодовую, $\delta\nu_0 = (2L)^{-1}$, которая, как правило, не разрешается обычными спектральными приборами (при $L = 1$ м $\delta\nu_0 = 0,005$ см $^{-1}$). При излучении же цепочки из групп импульсов в спектре отчетливо наблюдается некоторая нерегулярная структура. Таким образом, по виду спектра излучения можно качественно судить о степени самосинхронизации мод и выделять случаи полной самосинхронизации [13].

Как уже отмечалось, длительность (δt) одиночных импульсов, генерируемых лазером в режиме самосинхронизации мод, связана с шириной спектра излучения ($\Delta\nu$) соотношением $\delta t = (C\Delta\nu)^{-1}$. В то же время ширина спектра излучения лазера тем больше, чем больше ширина спектра люминесценции активной среды $\Delta\nu_{\text{люм}}$. Поэтому предельная длительность генерируемых УКИ определяется шириной спектра люминесценции, и тем меньше, чем шире спектр люминесценции. В этом отношении лазер на неодимовом стекле, ширина спектра люминесценции которого значительно больше ($\Delta\nu_{\text{люм}} \approx 250$ см $^{-1}$) ширины спектра рубина ($\Delta\nu_{\text{люм}} \approx 10$ см $^{-1}$) и других твердых активных сред, обладает большими преимуществами среди всех твердотельных лазеров, позволяя в принципе получать более короткие импульсы. Однако для реализации этого преимущества неодимового лазера необходимо иметь пассивные затворы, время релаксации просветленного состояния которого должно быть близким к величине $\tau \approx (C\Delta\nu)^{-1}$, где $\Delta\nu$ — наибольшая ширина спектра генерации. Для неодимового лазера величина $\Delta\nu$ достигает 20–50 см $^{-1}$ и соответственно τ должно составить около $(0,7 \div 1,7) \cdot 10^{-12}$ сек.

Из всех известных в настоящее время растворов органических красителей, имеющих полосу поглощения в области $\lambda = 1$ мкм и способных просветляться, растворы ПМК имеют наименьшее время релаксации ($\tau \sim 10^{-12}$ сек). Поэтому только пассивные затворы с растворами ПМК, по существу, оказались пригод-

ными для генерации пикосекундных импульсов в лазерах на неодимовом стекле.

Впервые генерация ультракоротких импульсов наблюдалась нами [5] с пассивным затвором, содержащим раствор ПМК № 3955 в нитробензоле. Выполненные позднее более детальные исследования показали [11], что в случае широкого спектра генерации и при использовании указанного затвора генерируются не одиночные короткие импульсы, а группы импульсов средней длительностью ~ 40 псек. При этом спектр излучения имеет хаотическую структуру, не повторяющуюся от вспышки к вспышке. Все это указывает на то, что время релаксации этого пассивного затвора значительно больше длительности отдельных флюктуационных выбросов, т. е. $\tau > \delta t = (C\Delta\nu)^{-1}$. Если оценивать время релаксации затвора по средней длительности генерируемых на аномальном периоде групп, то оно оказывается порядка 40 псек. Полученная нами величина τ в дальнейшем была подтверждена при использовании других методов и близка к величине, измеренной методом возбуждающего и зондирующего импульса [14].

Таким образом, по величине τ пассивный затвор с раствором красителя № 3955 практически оказался непригодным для генерации отдельных одиночных импульсов в лазере на неодимовом стекле с широким спектром генерации. Иначе говоря, он не обеспечивал полную самосинхронизацию мод. В этом отношении пассивный затвор с раствором красителя № 3955 значительно уступает зарубежным затворам фирмы «Eastman Kodak» с растворами ПМК ЕК-9740 в хлорбензоле и ЕК-9860 в 1,2-дихлорэтаноле с временами релаксации $8 \cdot 10^{-12}$ и $9 \cdot 10^{-12}$ сек соответственно [15].

Мы предприняли попытку уменьшить время релаксации затвора с красителем № 3955, используя эффект концентрационного тушения путем применения более концентрированных растворов красителя при соответствующем уменьшении толщины поглощающего слоя раствора (при сохранении величины коэффициента пропускания кюветы в целом $\approx 50\%$) [16]. Было найдено, что при уменьшении толщины кюветы от 1 мм до 3 мкм время релаксации сокращается почти в 10 раз. Однако при работе с такими тонкими слоями наблюдается значительный разброс в ширине спектра от вспышки к вспышке, что указывает на нестабильность работы затвора.

Нами также проводилась работа по исследованию влияния природы растворителя на время релаксации раствора красителя № 3955 [17]. Было использовано 17 различных растворителей и найдено, что τ зависит от природы растворителя (изменяясь в несколько раз). Наименьшим временем релаксации ($\tau = 15 \cdot 10^{-12}$ сек) обладает раствор красителя в смеси 50% воды и 50% этанола, однако этот раствор оказался нестойким.

С целью более детального изучения механизма взаимодействия излучения с веществом пассивного затвора и поиска путей создания затвора с меньшим временем релаксации исследовали спектры поглощения и люминесценции растворов двух пентакарбодиазаниновых красителей в различных растворителях и при различных температурах [18]. В исследованных растворах обнаружены по крайней мере две модификации или формы молекул красителей, различающиеся по своим спектральным характеристикам, а также временем релаксации просветленного состояния. Высказано предположение о возможности создания пассивных затворов с меньшим τ при работе на коротковолновой полосе спектра поглощения.

Для создания эффективного отечественного пассивного затвора для лазера на неодимовом стекле с временем релаксации, меньшим, чем у красителей № 3955, ЕК-9860 и ЕК-9740, нами совместно с сотрудниками отдела цвета и строения органических соединений ИОХ АН УССР, руководимого А. И. Толмачевым, проводилась работа по исследованию спектральных характеристик большого числа специально синтезированных ПМК. В ИОХ АН УССР было синтезировано более 20 полиметиновых красителей пирилоцианинового ряда и их аналогов, поглощающих в области $\lambda = 1$ мкм, различающихся длиной полиметиновой цепи, размером циклических группировок и структурой гетероциклических ядер. Получены и изучены спектры поглощения и люминесценции, а также оценены времена релаксации τ растворов этих красителей в

нитробензоле двумя независимыми методами. Один из них основан на исследовании зависимости коэффициента пропускания раствора от плотности мощностей [19], а другой — на измерении квантового выхода люминесценции растворов красителей [20].

Определенные времена релаксации исследованных растворов 24 различных ПМК оказались лежащими в диапазоне от 0,14 до 40 псек (последняя величина для красителей № 3955). Таким образом, для всех новых синтезированных пирилоцианиновых красителей величина τ оказалась меньше, чем у красителя № 3955, а у 13 красителей — меньше, чем у американских красителей. Для 9 красителей по спектрам люминесценции оценена величина квантового выхода (от $5 \cdot 10^{-3}$ до $0,1 \cdot 10^{-3}$), причем величина квантового выхода тем меньше, чем меньше время релаксации τ . Не останавливаясь на корреляции между величиной τ и структурой молекул полиметиновых красителей и другими спектральными характеристиками этих молекул, отметим лишь, что, по-видимому, основным «скоростным» каналом дезактивации возбужденного состояния, определяющим время релаксации, являются безызлучательные переходы в результате внутренней конверсии из возбужденного синглетного состояния в основное (см. рис. 4). На это указывают и малые значения τ и квантового выхода люминесценции.

В качестве пассивного затвора в лазере на неодимовом стекле нами были использованы два раствора новых красителей: № 3282 У и 3323 У — в нитробензоле, имеющих времена релаксации 1,5 и 2,2 псек соответственно. Изучены спектрально-временные характеристики этого лазера, причем длительность генерируемых импульсов измерялась с помощью скоростного фотохронографа с временным разрешением 1,5 псек. Исследования показали [21], что генерационные характеристики излучения с новыми быстро релаксирующими пассивными затворами существенно отличаются от характеристик, полученных с раствором красителя № 3955.

Временная картина излучения с быстро релаксирующими затворами представляет собой цепочку практически всегда одиночных УКИ, средняя длительность которых в начале цепочки равна 2 псек, а пиковая мощность их составляет около $0,5 \cdot 10^8$ Вт, что является рекордным для такого типа лазера. Полученные результаты указывают на то, что в данном случае осуществляется полная самосинхронизация мод, поскольку здесь $\tau \approx (C\Delta\nu)^{-1}$. Исследования показали также, что указанные пассивные затворы обладают достаточно высокой термической и фотохимической стойкостью.

Таким образом, создан эффективный пассивный затвор для лазера на неодимовом стекле, обладающий меньшим временем релаксации, чем у всех известных в настоящее время пассивных затворов.

В настоящее время пикосекундные импульсы находят широкое применение. С появлением таких лазеров появилась новая область исследований — пикосекундная спектроскопия, которая успешно используется при изучении быстротекущих процессов [22, 23]. В физике — это излучательные и безызлучательные процессы электронных и колебательных возбужденных состояний сложных органических молекул, релаксационные процессы носителей заряда в полупроводниках и др.; в химии — процессы фотодиссоциации и рекомбинации нестабильных радикалов, перенос электронов и ионов в растворах и др.; в биологии — процессы фотосинтеза, зрения и т. д.

В этих исследованиях часто необходимо иметь пикосекундные импульсы не только в области $\lambda = 1,06$ мкм, непосредственно генерируемые лазером на неодимовом стекле, но также и в других областях спектра. Можно, например, использовать лазер на рубине с пассивным затвором, состоящим из раствора криштоцианина в этаноле, с излучением при $\lambda = 0,694$ мкм. Однако ввиду меньшей ширины спектра генерации, $\Delta\nu \approx (0,8 \div 1) \text{ см}^{-1}$, предельная длительность генерируемых импульсов равна $\delta t_{\text{пр}} = (C\Delta\nu)^{-1} \approx (30 \div 40)$ псек. Практически же длительность генерируемых импульсов больше предельной из-за большей величины времени релаксации пассивного затвора ($\tau = 50$ псек). Поэтому при получении пикосекундных импульсов меньшей длительности (в несколько пикосекунд) и лежащих в видимом диапазоне применяют другие методы. Например, можно с помощью нелинейных кристаллов преобразовать

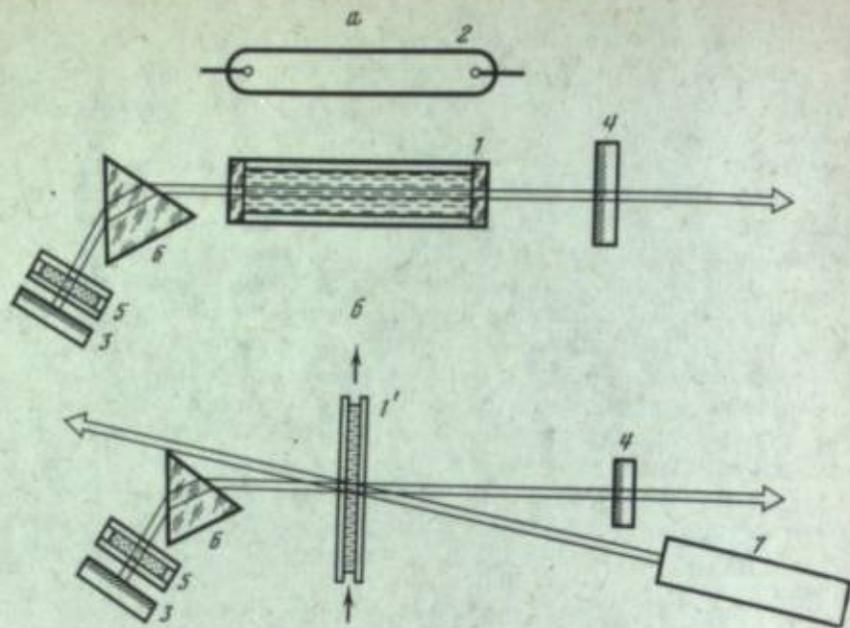


Рис. 10. Принципиальные схемы перестраиваемых лазеров на красителях
 а — при ламповой накачке; б — при накачке излучением лазера. 1 — кювета с раствором красителя; 1' — проточная кювета; 2 — лампа накачки; 3 — «глухое» зеркало; 4 — выходное зеркало; 5 — пассивный затвор; 6 — дисперсионная призма; 7 — лазер накачки

излучение неодимового лазера в его гармонику с $\lambda = 530$ нм [24]. Можно далее использовать гармонику неодимового лазера в качестве возбуждающего излучения при получении вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в различных средах. Так, при возбуждении излучением гармоники с длительностью около $\delta t \approx 2$ псек ВКР в ацетоне [25] первая стоксовская компонента вынужденного комбинационного рассеяния имеет длину волны $\lambda = 627$ нм, мощность которой составляет около 15% от мощности возбуждающего излучения $\lambda = 530$ нм, а длительность импульса — даже несколько меньше 2 псек.

В описанных выше методах изменение длины волны излучением происходит дискретно, хотя иногда желательно иметь непрерывное изменение длины волны в достаточно широких пределах. Для этой цели используют параметрические генераторы света, в которых с помощью нелинейных кристаллов происходит преобразование излучения гармоники неодимового лазера в излучение двух частот ν_1 и ν_2 , причем $\nu_{\text{гар}} = \nu_1 + \nu_2$. Изменением ориентации кристалла или его температуры можно плавно изменять величины ν_1 и ν_2 [26]. Таким методом удастся плавно изменять излучение в интервале 0,7—1,2 мкм.

Кроме того, импульсы пикосекундной длительности в видимой и ближней ИК-областях спектра с плавной перестройкой можно получать в лазерах на красителях (в том числе и на полиметиновых красителях), используя гармонику неодимового лазера или излучение рубинового лазера в качестве источника накачки.

Как уже указывалось, лазер, работающий в режиме самосинхронизации мод, излучает периодическую цепочку большого числа УКИ, тогда как в некоторых экспериментах пикосекундной спектроскопии необходимо иметь один УКИ. Такое выделение осуществляется с помощью быстродействующих электрооптических затворов, например с ячейкой Керра или элементом Погкельса.

ЛАЗЕРЫ НА ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ

Принципиальная схема импульсного лазера на красителе (рис. 10, а) аналогична схеме твердотельного лазера (см. рис. 1) и отличается лишь тем, что стержень из стекла или рубина заменен на цилиндрическую кювету с плоскими прозрачными торцами, наполненную раствором красителя. Однако при накачке излучением импульсных ламп генерация получена лишь у ограничен-

ного числа красителей. В настоящее время накачка лазеров на красителях обычно осуществляется излучением мощных лазеров (газовых, твердотельных), которые позволяют создать в растворе красителей более высокую плотность тепловых эффектов кювета с раствором красителя (I') делается проточной, а активной средой часто служит свободная струя раствора красителя, вытекающая с большой скоростью из сопла прямоугольного сечения.

Лазеры на красителях, так же как и твердотельные лазеры, могут работать в режиме свободной генерации, а при установке в резонатор пассивного затвора — в режимах гигантского импульса и самосинхронизации мод. Преимуществом лазеров на красителях по сравнению с твердотельными лазерами является то, что они имеют, как правило, более широкие спектры генерации ($40\text{--}200\text{ см}^{-1}$) в соответствии с большей шириной их спектров люминесценции ($600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$). Большая ширина спектра генерации лазеров на красителях указывает на принципиальную возможность получения в режиме самосинхронизации мод импульсов очень малой длительности $\delta t \approx (C\Delta\nu)^{-1}$.

Введение в резонатор лазера на красителе диспергирующих элементов (преломляющей призмы) или замена «глухого» зеркала дифракционной решеткой позволяют значительно уменьшать ширину спектра генерации и в то же время плавно изменять длину волны генерации в широких пределах (в пределах ширины полосы люминесценции) путем поворота призмы или решетки.

Мы здесь не имеем возможности детально остановиться на условиях, необходимых для получения усиления (а при наличии обратной связи — и генерации) в растворах красителей, и на требованиях, предъявляемых к их спектральным параметрам [27, 28]. Отметим лишь, что в обосновании принципов работы лазеров на красителях и их практической реализации большую роль сыграли работы академика АН БССР Б. И. Степанова и сотрудников.

В настоящее время известно несколько сот красителей, на которых получена генерация в том или ином режиме, и в частности в непрерывном режиме при накачке излучением мощных непрерывных газовых лазеров. Получена генерация в очень большом диапазоне длин волн — от 200 до 1200 нм. Остановимся лишь на лазерах с полиметиновыми красителями, которые позволяют получать перестраиваемую по частоте генерацию в ближней ИК-области спектра.

Сначала заметим, что требования, предъявляемые к растворам полиметиновых красителей, используемых в качестве лазерной активной среды, значительно отличаются от требований, которые предъявляются к ним при использовании в качестве пассивных затворов. Как уже отмечалось, для пассивного затвора важна малая величина времени релаксации возбужденного состояния молекул красителя, которая обычно обусловлена большой вероятностью безызлучательных переходов, у них соответственно мал квантовый выход люминесценции. При применении ПМК в качестве активных сред, наоборот, величина квантового выхода должна быть наибольшей (близкой к единице) и соответственно мала вероятность безызлучательных переходов.

Впервые генерация на растворе полиметинового красителя (раствор криптоцианина в этаноле) получена в 1967 г. при возбуждении гигантским импульсом длительностью 30—40 нсек рубинового лазера $\lambda = 694$ нм [29]. Спектр излучения генерации лежал в области $\lambda_r = 808,5$ нм и имел ширину $\Delta\lambda_r = 40\text{ см}^{-1}$. В 1968 г. получена генерация на растворе 3,3'-диэтилтрикарбонцианиниодида в этаноле также при возбуждении гигантским импульсом рубинового лазера с пассивным затвором [30]. Максимум полосы генерации $\lambda_r = 816,5$ нм, ширина спектра $\Delta\lambda_r \approx 10$ нм, коэффициент преобразования энергии возбуждения в энергию генерации имел величину $\approx 30\%$.

В работе [31] сообщается о получении генерации на растворах 11 полиметиновых красителей цианинового ряда (синтезированных в лаборатории И. И. Левкоева), различающихся длиной полиметиновой цепи и характером гетероциклических остатков, при возбуждении гигантским импульсом рубинового лазера. С помощью этих красителей перекрыта область генерации от 720 до 920 нм. Ширина спектров генерации изменялась в диапазоне 4—20 нм, коэффициент преобразования достигал 35%.

В 1968 г. впервые была получена генерация на растворах 12 полиметиновых красителей (аналогов пентакарбоданинов), имеющих полосу поглощения в области $\lambda = 1$ мкм, при возбуждении гигантским импульсом с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм неодимового лазера с затвором [32]. Максимумы полос генерации лежали в диапазоне от 1,09 до 1,17 мкм, а ширина спектров — от 100 до 460 см^{-1} . Для некоторых красителей генерация наблюдалась одновременно в двух областях спектра.

В нашей работе [33] осуществлена генерация пикосекундных импульсов в лазере на растворах полиметиновых красителей (аналогов пентакарбоданинов) при возбуждении (накачке) цепочкой ультракоротких импульсов ($\lambda = 1,06$ мкм), генерируемых лазером на неодимовом стекле, работающим в режиме самосинхронизации мод. При этом ширина спектра генерации лазера на красителе оказалась больше ширины спектра возбуждающего лазера и составляла $\Delta\nu_r \approx 250 \text{ см}^{-1}$. Заметим, что полиметиновые красители, использованные в работах [32, 33], синтезированы в лаборатории И. И. Левкоева.

С целью выбора оптимальных растворов ПМК как активных сред в работе [34] проведены систематические исследования люминесцентных и генерационных характеристик более 50 различных ПМК и влияния на эти характеристики длины полиметиновой цепи, начиная с $n = 1$, квантовый выход люминесценции сначала возрастает, а затем падает. Максимальный квантовый выход соответствует $n = 2 \div 3$, а максимальный коэффициент преобразования энергии излучения соответствует $n = 3$. При исследовании генерационных характеристик накачка растворов красителей осуществлялась излучением моноимпульса рубинового лазера или излучением его гармоники $\lambda = 347,0$ нм. В работе [34] приведен список красителей, перекрывающих диапазон спектра генерации от 590 до 1040 нм.

Теоретические и экспериментальные исследования люминесцентных и генерационных характеристик растворов ПМК проведены также в работе [35]. Авторы подтвердили вывод, сделанный в работе [34], о максимальной величине квантового выхода у ПМК с $n = 2 \div 3$. Выбраны 10 красителей, обеспечивающих плавную перестройку частоты генерации в области $\lambda = 707 \div 1000$ нм.

В лазере на красителе раствор красителя помещен в резонатор и генерация возникает в результате многократного прохода излучения через активную среду при отражении от зеркал резонатора. При отсутствии резонатора раствор красителя после его накачки может служить усилителем интенсивности излучения, если длина волны излучения, направляемого в него, лежит в пределах полосы люминесценции. Такой усилитель на растворе ПМК описан в работе [36]. Он использовался для увеличения интенсивности одной из линий вынужденного комбинационного рассеяния в кальците на $\lambda = 817,5$ нм. Раствор красителя возбуждался излучением рубинового лазера с пассивным затвором.

При очень мощных накачках в растворах красителей может возникнуть такой большой коэффициент усиления, при котором усиление спонтанного излучения происходит за один проход через активную среду с образованием направленного и перестроенного по частоте пучка излучения. Такое явление называется сверхлюминесценцией или сверхизлучением. Сверхлюминесценция на растворах ПМК (цианинового ряда) в области $\lambda = 800$ нм впервые описана в работе [37] при возбуждении самосинхронизованным излучением рубинового лазера с пассивным затвором.

В 1975 г. в нашей лаборатории наблюдали сверхлюминесценцию растворов ПМК № 3955 и 3977 при возбуждении гигантским моноимпульсом, а также цепочкой УКИ излучения неодимового лазера $\lambda = 1,06$ мкм [38]. Отмечается, что контраст временной картины в излучении сверхлюминесценции при возбуждении цепочкой УКИ выше, чем в возбуждающем излучении. Этот результат представляет практический интерес.

РАЗВЯЗЫВАЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Энергия излучения лазерного пучка, генерируемого одним лазером (особенно в режиме самосинхронизации мод), относительно невелика и часто недостаточна для использования в тех или иных конкретных экспериментах, например

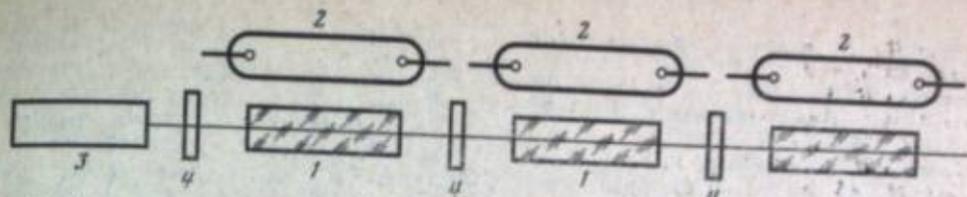


Рис. 11. Схема лазерной установки с трехкаскадным лазерным усилителем: 1 — стержни на неодимовом стекле (или рубине); 2 — лампы накачки; 3 — задающий импульсный лазер; 4 — развязывающие элементы, кюветы с раствором красителя

в экспериментах по получению высокотемпературной плазмы. В этих случаях применяют одно- или многокаскадные лазерные усилители, позволяющие значительно увеличить энергию задающего лазерного излучения.

Лазерный усилитель, так же как и лазер, состоит из активной среды и лампы накачки, но в отличие от лазера не имеет резонатора (рис. 11). Однако лазерный усилитель, особенно многокаскадный, обладающий большим коэффициентом усиления, способен самовозбуждаться (генерировать) из-за флуктуаций спонтанного излучения. Для предотвращения этого явления между каскадами усилителей устанавливаются какие-либо (например, электрооптические) затворы, открывающиеся только в момент прохождения усиливаемого импульса из задающего лазера. В качестве таких затворов или, как их называют, развязывающих элементов могут использоваться просветляющиеся растворы красителей (в том числе полиметиновых). Эти растворы должны полностью просветляться при относительно небольших энергиях и иметь время релаксации просветленного состояния, соизмеримое с длительностью усиливаемого импульса. Кроме того, они должны обладать высокой термической и фотохимической стойкостью. Ряд растворов ПМК удовлетворяют этим требованиям.

Из приведенного обзора видно, что в настоящее время полиметиновые красители весьма широко используются в различных областях лазерной техники. Можно надеяться, что дальнейшее развитие работ в этом направлении при сотрудничестве химиков-органиков и физиков (синтез новых полиметиновых красителей, исследование их спектральных и других характеристик) приведет к еще более эффективному использованию полиметиновых красителей в квантовой электронике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Soffer B. — J. Appl. Phys., 1964, vol. 35, p. 2551.
2. Soffer B., Hoskins R. — Nature, 1964, vol. 204, p. 276—277.
3. Малишев В. И., Маркин А. С., Петров В. С. — Письма в ЖЭТФ, 1965, т. 1, с. 49—52.
4. Малишев В. И., Маркин А. С., Петров В. С. и др. — Письма в ЖЭТФ, 1965, т. 1, с. 11—14.
5. Малишев В. И., Маркин А. С. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1965, т. 50, с. 339—342.
6. Mocker H., Collins R. — Appl. Phys. Lett., 1965, vol. 7, d. 270—273.
7. De Maria A. I., Stetser D. A., Heynau H. — Appl. Phys. Lett., 1966, vol. 8, p. 174—176.
8. Кузнецова Т. И., Малишев В. И., Маркин А. С. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1967, т. 52, с. 438—446.
9. Летохов В. С. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1968, т. 55, с. 1077—1089.
10. Кузнецова Т. И. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1969, т. 57, с. 1673—1683.
11. Малишев В. И., Сичев А. А., Бабенко В. А. — Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 588—592.
12. Бабенко В. А., Зельдович Б. Я., Малишев В. И., Сичев А. А. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1971, т. 61, с. 2270—2278.
13. Малишев В. И., Масалов А. В., Сичев А. А. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1970, т. 59, с. 48—53.
14. Васильева М. А., Малишев В. И., Масалов А. В. — Крат. сообщ. по физике ФИАН, 1978, вып. 7, с. 33—38.
15. Maier P. — Opt. Spectra, 1967, vol. 1, p. 61—63.
16. Бабенко В. А., Малишев В. И., Сичев А. А. — Письма в ЖЭТФ, 1971, т. 14, с. 461—465.
17. Бабенко В. А., Косин В. Д., Малишев В. И., Сичев А. А. — Квантовая электрон., 1974, т. 1, с. 1228—1232.
18. Авдеева В. И., Альперович М. А., Ба-

- бенко В. А. и др.— Квантовая электрон., 1975, т. 2, с. 540—545.
19. Бабенко В. А., Малышев В. И., Сычев А. А.— Квантовая электрон., 1976, т. 3, с. 1743—1746.
 20. Бабенко В. А., Дядюца Г. Г., Кудинова М. А. и др.— Квантовая электрон., 1980, т. 7, с. 1796—1802.
 21. Бабенко В. А., Кудинова М. А., Малышев В. И. и др.— Письма в ЖЭТФ, 1977, т. 25, с. 366—369.
 - 22, 23. Шапиро С. Сверхкороткие световые импульсы/Пер. под ред. С. А. Ахманова. М.: Мир, 1981. 479 с.
 24. Белоостовский Б. Р., Любавский Ю. В., Овчинников В. М. Основы лазерной техники. М.: Сов. радио, 1972. 408 с.
 25. Бабенко В. А., Малышев В. И., Сычев А. А.— Квантовая электрон., 1978, т. 5, с. 431—434.
 26. Цернике Ф., Мидвинтер Д. Прикладная нелинейная оптика/Пер. под ред. С. А. Ахманова. М.: Мир, 1976. 261 с.
 27. Степанов Б. И., Рубинов А. Н.— Успехи физ. наук, 1968, т. 95, с. 45—74.
 28. Лазеры на красителях/Под ред. Ф. Шефера. М.: Мир, 1976. 329 с.
 29. Степанов Б. И., Рубинов А. Н., Мостовников В. А.— Письма в ЖЭТФ, 1967, т. 5, с. 144—148.
 30. Деркачева Л. Д., Крымова А. Н.— Докл. АН СССР, 1968, т. 178, с. 581.
 31. Деркачева Л. Д., Крымова А. Н., Волыне А. Ф., Левкоев И. И.— Оптика и спектроскопия, 1968, т. 25, с. 723—726.
 32. Деркачева Л. Д., Крымова А. Н., Малышев В. И., Маркин А. С.— Письма в ЖЭТФ, 1968, т. 7, с. 468—471.
 33. Деркачева Л. Д., Крымова А. Н., Малышев В. И., Маркин А. С.— Оптика и спектроскопия, 1969, т. 26, с. 1051—1053.
 34. Мостовников В. А., Рубинов А. Н., Аедеева В. И. и др.— Исследование влияния структурных изменений в молекулах полиметиновых красителей на генерационные и спектроскопические характеристики их растворов: Препр. ИФ АН БССР, Минск, 1971. 14 с.
 35. Пржонская О. В., Тихонов Е. А., Шпак М. Т.— Оптимизация активных сред на основе полиметиновых красителей для лазеров в ближней ИК-области: Препр. ИФ АН УССР, № 10. Киев, 1978. 43 с.
 36. Деркачева Л. Д., Соколовская А. И.— Оптика и спектроскопия, 1968, т. 25, с. 447—448.
 37. Mack M.— Appl. Phys. Lett., 1969, vol. 15, N 6, p. 166—168.
 38. Бабенко В. А., Малышев В. И., Сычев А. А., Шибанов А. Н.— Квантовая электрон., 1975, т. 2, с. 1923—1929.

О. В. Пржонская, Е. А. Тихонов

УДК 621.373.826.038.824

ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ И МОДУЛЯЦИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Развитие оптической квантовой электроники связано с использованием спектрально-люминесцентных свойств обширного класса полиметиновых красителей (ПМК). Растворы ПМК оказались в ряду первых объектов, на которых были получены гигантские импульсы наносекундной [1, 2] и пикосекундной длительности [3], генерация вынужденного излучения [4—7], динамическая самодифракция [8]. В последнее время намечаются новые области применения ПМК: генерация непрерывного излучения [9], генерация с накачкой излучением полупроводниковых лазеров [10] и импульсными лампами [11], использование растворов ПМК в качестве активных сред лазеров с динамической распределенной обратной связью [12, 13], генерация света жидкими кристаллами, активированными ПМК [14], и др. Поэтому задача создания активных и пассивных сред на основе ПМК, отвечающих требованиям теории и практики, остается актуальной.

Со времени создания первых лазеров на растворах органических красителей значительно расширился ассортимент активных сред, улучшились их рабочие характеристики, а также усовершенствовались оптические схемы, что позволило поднять КПД и расширить диапазон перестройки. Однако высокий КПД лазера не может быть обеспечен лишь оптимизацией его конструкции и оптической схемы, а неизбежно требует создания лазерных сред с оптимальными спектрально-генерационными параметрами. В число таких параметров входят: спектральное положение и ширина электронных полос поглощения и флуоресценции, сечения поглощения на частотах накачки, генерации и переходах между возбужденными состояниями, квантовый выход флуоресценции, стоксов сдвиг, скорость перехода в триплетные и стереоизомерные состояния, фото- и химическая стойкость.

Такое разнообразие параметров не позволяет решить задачу теоретически и предложить единую универсальную модель органического соединения, синтез которого удовлетворял бы всем «лазерным» требованиям. Однако возможно экспериментальное решение этой задачи, которое состоит в изучении взаимосвязи структурных, спектральных и генерационных характеристик молекул ПМК, в установлении ряда закономерностей, позволяющих управлять спектрально-генерационными параметрами молекул, и в создании конкретных молекул, удовлетворяющих требованиям теории и практики лазерного приборостроения.

Молекула красителя в жидком растворе моделируется тремя однородно уширенными электронно-колебательными уровнями (двумя синглетными и одним метастабильным), населенности которых обозначим N_1, N_2, N_3 . Отметим, что в данном рассмотрении природа метастабильного состояния не конкретизируется; этот уровень может принадлежать не только триплетному состоянию, но и фотоизомерному, часто образуемому в растворах ПМК.

Определим взаимосвязь энергетических характеристик лазера с монохроматической накачкой со спектральными параметрами раствора красителя. Генерируемая интенсивность в стационарном режиме равна

$$I_r = I_s^3 (k_0/k_n - 1), \quad (1)$$

где k, k_n, I_s — ненасыщенные коэффициенты усиления и потери и параметр нелинейности в усилении.

Определение k_0, I_s через спектральные параметры молекул дает возможность найти их оптимальные значения. С этой целью запишем следующее выражение для насыщенного коэффициента усиления на частоте генерации:

$$k_s(\omega_r) = k_0 / (1 + I_r I_s^{-1}) = k_n(\omega_r) = N_2 \sigma_{21}(\omega_r) - N_1 \sigma_{12}(\omega_r), \quad (2)$$

где σ_{ij} — сечения вынужденных переходов $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$.

Стационарная населенность лазерных состояний находится из системы балансных уравнений:

$$dN_2/dt = N_1 \sigma^+ - N_2 (\sigma^- + 1/\eta \tau_n), \quad dN_3/dt = N_2 k_{ST} - N_1 k_{TS}, \quad (3)$$

$$N_0 = N_1 + N_2 + N_3,$$

где $\sigma^+ = \sigma_{12}(\omega_n) I_n + \sigma_{12}(\omega_r) I_r$; $\sigma^- = \sigma_{21}(\omega_n) I_n + \sigma_{21}(\omega_r) I_r$; τ_n — излучательное время жизни; η — квантовый выход флуоресценции; k_{ST}/k_{TS} — отношение скоростей переходов через метастабильное состояние; I_n и ω_n — интенсивность и частота возбуждающего света.

Подстановка значений $N_2(I_r, I_n)$ и $N_1(I_n, I_r)$, полученных при решении уравнений (3), в выражение (2) дает выражения для $k_0(\omega_r)$ и $I_s(\omega_r)$:

$$k_0(\omega_r) = N_0 \frac{I_n \eta \tau_n \sigma_{12}(\omega_n) \sigma_0(\omega_r) - \sigma_{12}(\omega_r)}{1 + \eta \tau_n I_n [\sigma_{12}(\omega_n) \Pi + \sigma_{21}(\omega_n)]}, \quad (4)$$

$$I_s(\omega_r) = \frac{1 + \eta \tau_n I_n [\sigma_{12}(\omega_n) \Pi + \sigma_{21}(\omega_n)]}{\eta \tau_n [\sigma_{12}(\omega_r) \Pi + \sigma_{21}(\omega_r)]}, \quad (5)$$

где $\Pi = 1 + k_{ST}/k_{TS}$; $\sigma_0(\omega_r) = \sigma_{21}(\omega_r) - \sigma_{12}(\omega_r) \exp[(\omega_0 - \omega_n)/kT]$; ω_0 — частота чисто электронного перехода.

С помощью выражения (4) и условия самовозбуждения находим пороговую интенсивность накачки ($I_{n,p}$). Кривые $I_{n,p} = f(N_0)$ представляют собой гиперболы с асимптотами $N_{0n}(k_n = \text{const})$ и $I_{n,p}(N_0 \rightarrow \infty)$. (рис. 1). При концентрациях $N_0 > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ достигаются минимальные пороги генерации (поперечная накачка) для большинства красителей независимо от величины резонаторных потерь. Пороговая интенсивность накачки в этом случае равна

$$I_{n,p} \approx \sigma_{12}(\omega_r) \left\{ \eta \tau_n \sigma_{12}(\omega_n) \left[\sigma_{21}(\omega_r) - \sigma_{12}(\omega_r) \exp \frac{\omega_0 - \omega_n}{kT} \right] \right\}^{-1}. \quad (6)$$

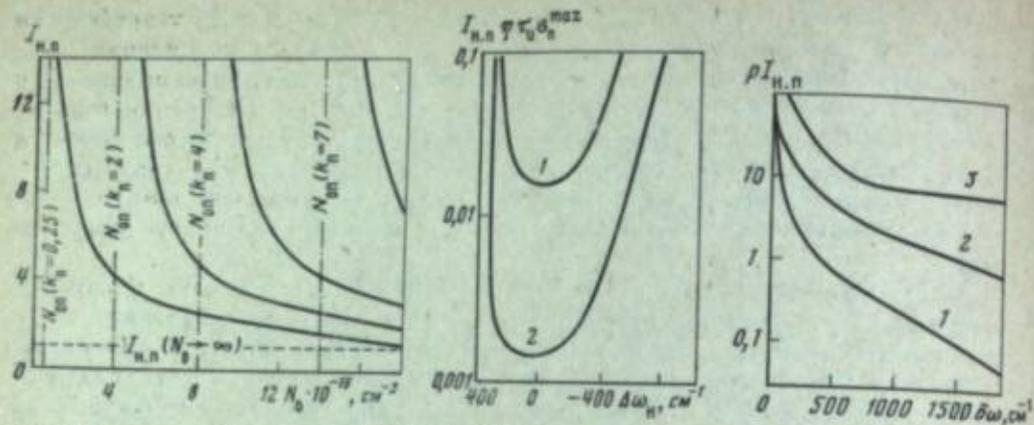


Рис. 1. Зависимость пороговой интенсивности накачки $I_{n,n}$ от концентрации молекул для разного уровня начальных потерь $k_{n,n}$

Рис. 2. Зависимость порога генерации от величины расстройки по частоте накачки $\Delta\omega_n$ для разных значений стоксовых потерь

$\delta\omega$, см^{-1} : 1 — 500; 2 — 800

Рис. 3. Зависимость порога генерации от величины стоксовых потерь $\delta\omega$

$\Delta\omega_n$, см^{-1} : 1 — 500; 2 — 1000; 3 — 2000

Аппроксимируем контуры спектров поглощения и флуоресценции функцией Гаусса

$$\sigma_{ij}(\omega) = \sigma_{ij}^{\max} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\omega_{ij}^{\max} - \omega}{\Delta\omega} \right)^2 \right], \quad (7)$$

где σ_{ij}^{\max} — сечение перехода в максимуме полосы; $\Delta\omega$ — полуширина спектра. Подстановка выражения (7) в уравнение (6) после ряда преобразований дает выражение для пороговой накачки

$$I_{n,n} \eta \tau_n \sigma_n^{\max} = \left[\exp \left(\frac{4\delta\omega\Delta\omega_r - 2\Delta\omega_n^2}{\Delta\omega^2} \right) - \exp \left(-\frac{4\delta\omega\Delta\omega_n - 2\Delta\omega_n^2}{\Delta\omega^2} \right) \right]^{-1}, \quad (8)$$

где $\delta\omega = \omega_n^{\max} - \omega_\phi^{\max}$ — стоксовы потери; $\Delta\omega_n = \omega_n^{\max} - \omega_n$ — расстройка по частоте накачки; $\Delta\omega_r = \omega_\phi^{\max} - \omega_r$ — расстройка по частоте генерации.

На рис. 2 представлена зависимость порога генерации от $\Delta\omega_n$ при $\Delta\omega_r = 500 \text{ см}^{-1}$, $\tau_n = 10^{-9}$ сек, $\sigma_n^{\max} = 10^{-16} \text{ см}^2$, $\eta = 1$, $\Delta\omega = 500 \text{ см}^{-1}$ для двух значений стоксовых потерь. Минимальный порог генерации достигается при отсутствии расстройки ($\Delta\omega_n = 0$). Его величина существенно уменьшается при увеличении стоксовых потерь.

Определив τ_n через параметры полосы поглощения

$$\tau_n = 1,336 \cdot 10^{-12} \Delta\omega \sigma_n^{\max} / (\omega_n^{\max})^2$$

и приняв $\Delta\omega_n = 0$, преобразуем выражение (8) к виду

$$I_{n,n} P = [\exp(4\delta\omega\Delta\omega_r/\Delta\omega^2) - 1]^{-1}, \quad (9)$$

где $p = 1,336 \cdot 10^{-12} \eta / (\omega_n^{\max})^2 \Delta\omega$.

На рис. 3 представлена зависимость $I_{n,n} P = f(\delta\omega)$ при $\Delta\omega_r = 100 \text{ см}^{-1}$ для различной полуширины полос поглощения и флуоресценции. При $\Delta\omega \ll \delta\omega$ увеличение $\delta\omega$ приводит к существенному снижению порога генерации. При сравнимых $\delta\omega \approx \Delta\omega$ снижение порога не столь значительно.

Таким образом, для достижения низкого порога генерации необходимы: 1) накачка в максимуме полосы поглощения, т. е. $\Delta\omega_n = 0$; 2) превышение величины стоксовых потерь над шириной полос поглощения и флуоресценции, т. е. $\delta\omega \gg \Delta\omega$; 3) увеличение квантового выхода флуоресценции.

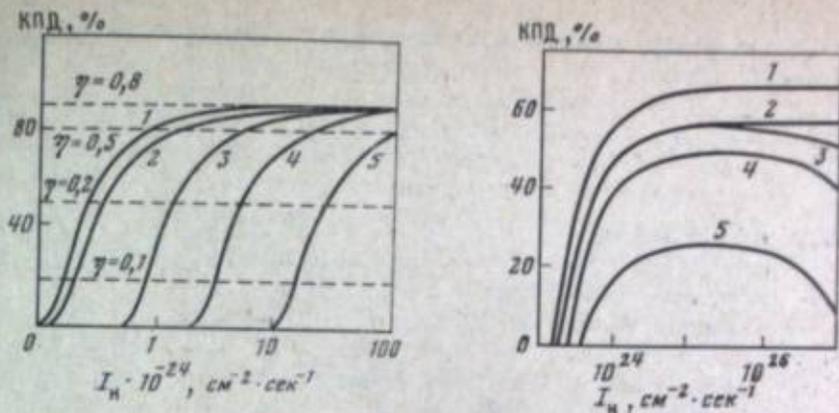


Рис. 4. Зависимость КПД от интенсивности накачки

η : 1 — 1; 2 — 0,8; 3 — 0,2; 4 — 0,05; 5 — 0,01

Рис. 5. Расчетная зависимость КПД генерации от интенсивности накачки с учетом перепоглощения в канале синглетных уровней

$N_0 \sigma_{11}(\omega_r) = 20 \text{ см}^{-1}$; $k_r/k_n = 0,8$;
 $\sigma_{11}(\omega_n) = 10^{-16} \text{ см}^2$; $\eta = 0,5$; $\tau_n = 10$ нсек

Определим условия достижения предельно возможного коэффициента полезного действия лазера на растворах красителей:

$$P_r/P_n = 1 - P_n/P_n, \quad (10)$$

где P_r , P_n , P_n — мощности генерации, накачки и пороговая, измеряемые в фотон $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Подставим выражение для k_0 и I_S^{-1} в исходную формулу (1) и запишем полученное выражение в форме выражения (10):

$$\text{КПД} = \left[1 - \frac{\exp[-(\omega_0 - \omega_r)/kT]}{I_n \sigma_{11}(\omega_n) \eta \tau_n} \right] \left[1 - \frac{k_n}{\eta \tau_n \sigma_{11}(\omega_n) N_0 \sigma_{21}(\omega_r)} - \frac{k_n \Pi}{N_0 \sigma_{21}(\omega_r)} \right]. \quad (11)$$

На рис. 4 представлены графики зависимости КПД от интенсивности накачки при разных значениях квантового выхода η . Так как η зависит от k_{SS} и k_{ST} , расчет проведен для двух крайних ситуаций: 1) $k_{SS} = \text{var}$, $k_{ST} = \text{const}$; 2) $k_{SS} = \text{const}$, $k_{ST} = \text{var}$. В последнем случае параметр Π в формуле (11) можно записать как $\Pi = (1 - \eta)/(k_{ST} \eta \tau_n) + 1$. Сплошные кривые на рис. 4 соответствуют первому случаю. Для второго случая приведены только предельные значения (пунктирные линии). Видно, что предельное значение КПД достижимо при превышении порога генерации не менее чем в 50—70 раз. Уменьшение η за счет безызлучательных переходов k_{SS} не влияет на предельное значение КПД. Уменьшение η вследствие переходов в метастабильное состояние (k_{ST}) влияет на КПД весьма сильно: при $\eta < 0,1$ генерация в такой системе становится невозможной.

В рамках проведенного анализа энергетика лазера не учитывался эффект перепоглощения накачки (генерации) в системе возбужденных синглетных уровней. Между тем в зависимости от структуры ПМК этот тип поглощения может оказать решающее влияние на ход функции КПД $= f(I_n)$. Система уравнений баланса для населенности с учетом второго возбужденного синглетного состояния имеет вид

$$dN_2/dt = N_1 W_{12} - N_2 (W_{23} + k_{21}) + N_3 k_{32}, \quad dN_3/dt = N_2 W_{23} - N_3 (k_{31} + k_{32}),$$

$$N_0 = N_1 + N_2 + N_3, \quad (12)$$

где N_3 — второй возбужденный синглетный уровень; $W_{12} = \sigma_{12}(\omega_n) I_n$; $W_{23} = \sigma_{23}(\omega_n) I_n$; k_{31} и k_{32} — скорости распада состояния $|3\rangle$ с переходами в

основное и первое возбужденное состояния. КПД генерации для модели ПМК принимает вид

$$\text{КПД} = \left[\frac{1 - m - n(1 + m + l)}{1 + \exp(-x)/n} \right] \left[1 - \frac{n + \exp(-x)}{\eta_{23} \sigma_{23}(\omega_n) [1 - m - n(1 + m + l)]} \right] \frac{k_r}{k_n}, \quad (13)$$

где $m = [\sigma_{23}(\omega_n)/\sigma_{12}(\omega_n)] [k_{31}/(k_{31} + k_{32})]$; $n = k_n/N_0\sigma_{21}(\omega_r)$; $l = \sigma_{23}(\omega_n)/(k_{31} + k_{32})$; $x = (\omega_0 - \omega_r)/kT$; k_n и k_r — суммарные и полезные потери лазера. При $\sigma_{23} = 0$ выражение (13) сводится к выражению (11).

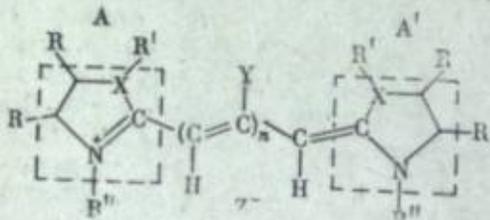
На рис. 5 приведен результат расчета КПД генерации по формуле (13). Для $\sigma_{23}(\omega_n) = 0$, $\sigma_{23}(\omega_n) = \sigma_{12}(\omega_n)$ и $k_{31}, k_{32} \gg 10^{11} \text{ сек}^{-1}$ член l , уменьшающий КПД, не работает во всем интервале практически используемых накачек (рис. 5, кривые 1, 2). Уменьшение k_{31} до 10^{10} сек^{-1} уже при накачках $10^{26} - 10^{27} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ приводит к падению КПД вследствие заселения состояния N_3 . Часто наблюдаемая у растворов ПМК флюоресценция из этого состояния с квантовым выходом $\approx 1\%$ дает основание считать этот механизм актуальным [15].

Уменьшение КПД вследствие уменьшения k_{31} иллюстрируется на рис. 5: $k_{31} = 10^{10} \text{ сек}^{-1}$; $\gamma = k_{31}/(k_{31} + k_{32}) = 0,1$ (кривая 3), $\gamma = 0,2$ (кривая 4) и $\gamma = 0,5$ (кривая 5). Следует подчеркнуть, что на опыте перепоглощение накачки в системе возбужденных синглетных уровней сопровождается нагревом активной среды, приводящим к рассеянию света накачки и генерации на оптических неоднородностях [16]. Поэтому снижение КПД генерации с ростом накачки не всегда может быть интерпретировано в рамках одного механизма. Однако первопричиной наведенных потерь является отличное от нуля поглощение в системе возбужденных синглетных уровней.

Таким образом, анализ простой модели молекулы ПМК показывает, что «идеальная» лазерная среда должна характеризоваться максимальными сечениями поглощения на частотах накачки и генерации, максимальной величиной стоковых потерь, максимальной величиной квантового выхода флюоресценции, минимальными потерями, связанными с заселением метастабильных состояний и перепоглощением в каналах возбужденных синглетных и триплетных уровней.

Далее рассмотрим оптимизацию генерационных параметров ПМК методом структурных изменений [17—19].

Структурная формула многочисленных разновидностей полиметиновых красителей имеет следующий общий вид:



Эксперименты показывают, что все важные для генерации и модуляции лазерного излучения параметры молекулы являются функциями элементов структуры: длины цепи сопряжения, зависящей от n ($n = 0 \div 5$); природы гетероциклов A и A'; типа заместителей R, R', R'', Y; природы аниона Z⁻. Влияние элементов структуры на спектральные параметры молекулы избирательно, что и позволяет решить задачу оптимизации положительно.

Так, длина волны первого разрешенного электронного перехода (сила осциллятора ≈ 1) определяется эмпирической зависимостью

$$\lambda_1 = (2n + 2)\lambda + \lambda_A + \lambda_{A'}. \quad (14)$$

Причем $\lambda = 50 \text{ нм}$, $\lambda_{A, A'} \approx 100 \div 300 \text{ нм}$ в зависимости от типа гетероциклов. Изменяя тип гетероцикла и длину цепи сопряжения (рассматриваемый электронный переход связан с осцилляцией π -электронов цепи), можно реализовать молекулы с $\lambda_1 = 500 \div 1300 \text{ нм}$.

Второй электронный переход локализован в основном на группах A, A'; при наличии замкнутой π -электронной системы у гетероциклов полиметиновые красители имеют интенсивное поглощение на втором переходе ($\lambda_{11} = 300 \div 400 \text{ нм}$). При отсутствии π -сопряжения у гетероциклов такое поглощение при переходах из основного состояния отсутствует. Если $2\omega_n$ или $2\omega_r$ находятся в резонансе с λ_{11} , происходит интенсивное двухступенчатое поглощение. Как отмечалось выше, это ограничивает предельно достижимый КПД. Для ПМК на основе гетероциклов, не имеющих замкнутых π -систем, перепоглощение в системе возбужденных синглетных состояний практически отсутствует: КПД лазера близок к теоретическому; нелинейное просветление характеризуется значительной амплитудой $T_0 - T(I_n)$, где T_0 — начальное пропускание, $T(I_n)$ — пропускание при насыщении поглощения [20].

Однако чем выше частота собственного поглощения гетероциклов A и A', тем меньше λ в формуле (14). Поэтому для достижения поглощения в области 800—1000 нм необходимо увеличить n до 4—6. В настоящее время это предельно достижимая длина цепи сопряжения для молекул ПМК. Реализация столь длинных цепочек в ПМК сопровождается заметным уменьшением химической и фотохимической прочности. Пока неизвестны простые методы повышения фотопрочности ПМК с $n = 5, 6$. Поэтому следует признать, что этот путь синтеза красителей с малым поглощением $\sigma_{23}(\omega_n)$ не является предпочтительным.

Для получения ряда красителей, плавно перекрывающих спектральный диапазон 650—1200 нм, выбран компромиссный вариант. В качестве концевых группировок взяты гетероциклы, которые имеют незначительное собственное поглощение в области $2\omega_n$ и позволяют перекрыть указанный выше диапазон при увеличении n до 4. Кроме того, от природы гетероциклов (основности красителя) при постоянной длине полиметиновой цепи зависит химическая и фотохимическая прочность красителей.

Концевые группировки по мере убывания химической стабильности к действию кислот и по увеличению основности можно расположить в следующий ряд: пиррольные, индолиновые, тиазолиновые, бензоксазолиновые, бензтиазолиновые, хинолиновые, пиридиновые, бензимидазолиновые [21]. Повышение фотостойкости растворов ПМК как активных сред и модуляторов добротности может быть достигнуто только при соответствии щелочно-кислотных свойств растворителя и свойств концевых группировок. Поэтому для практически удобных спиртовых растворов выбраны красители, синтезированные на основе индолиновых и бензиндолиновых гетероциклов.

Рассмотрим подробнее закономерности, установленные в результате изучения взаимосвязи структурных, спектральных и генерационных характеристик молекул ПМК.

1. Для достижения минимального порога генерации и максимального КПД преобразования стоковых потерь должны быть максимальными ($\delta\omega \geq \Delta\omega$). Исследования показали, что при введении ароматических или гетероциклических заместителей у атомов азота гетероциклов, стоящих на концах цепи сопряжения, т. е. в положении R'', величина $\delta\omega$ возрастает от 600 до 2000 см^{-1} . Это сопровождается трех-четырекратным снижением порога генерации [22].

2. Повышение квантового выхода флюоресценции растворов ПМК происходит при увеличении «жесткости» и плоскостности молекулярного скелета (при $k_{ST} = \text{const}$) и при увеличении вязкости растворителя. Однако последнее не всегда можно эффективно использовать в лазерных системах вследствие ряда недостатков, присущих вязким растворам. Поэтому более практичными являются изменения в структуре ПМК, повышающие η . Квантовый выход флюоресценции симметричных ПМК является функцией длины полиметиновой цепи и достигает максимального значения при $n = 2 \div 3$.

Для ПМК с короткой цепью некопланарность за счет стерических эффектов приводит к гашению флюоресценции в начальных членах гомологического ряда. Для длинных цепочек квантовый выход флюоресценции также мал, по-видимому, из-за большой скорости внутренней конверсии и большого числа образующихся фотоизомеров. Поэтому необходим выбор структурных элементов A и A', обеспечивающих электронное поглощение в необходимом спектральном диапазоне при оптимальной длине цепи. При $n = \text{const}$ эффект увеличе-

Номер ПМК	Производственный вид	$\lambda_{\text{max}}^{\text{исх}}$, нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{прот}}$, нм	η , %	КПД, %	Диапазон перестройки, нм
686	4568 М	686	707	34	30	707—730
698	5364 М	698	725	28	35	720—760
742	341	742	778	12	30	775—860
756	3428 У	756	800	17	40	800—865
788	3310 У	788	825	13	35	825—890
803	3465 У	803	850	8,5	30	850—905
850	4600 М	850	895	3	18	895—930
865	3486 У	865	903	2	18	897—875
873	3441 У	873	920	1,5	18	925—990
890	5318 М	890	940	1	18	940—1020

ния η на 1,5 порядка достигается за счет присоединения к гетероциклам в положении R заместителей, препятствующих фотоизомеризации и снижающих вероятность безызлучательных переходов [17].

Кроме того, необходим выбор гетероциклов А и А' с минимальной величиной интерконверсии k_{ST} . На величину k_{ST} оказывают влияние анионы: ПМК с анионами перхлората генерируют эффективнее, чем иодиды или бромиды. Однако это влияние не очень существенно, так как в полярных растворителях молекулы ПМК диссоциированы на ионы.

Гораздо сильнее на величину k_{ST} влияет тип концевых заместителей (гетероциклов) в соответствии с эмпирическим правилом [23]: скорость интерконверсии повышается, если π -электроны гетероциклов могут образовывать «спелю». В ряду бензидолининовых, бензоксазолиновых, бензтиазолиновых и хинолиновых гетероциклов относительная величина k_{ST} меняется приблизительно как 1,5 : 2,5 : 4 : 10 [24]. Поэтому ПМК с хинолиновыми ядрами наименее пригодны для использования в лазерах с продолжительным или непрерывным циклом генерации. Индолининовые и бензидолининовые красители имеют близкие к оптимальным характеристики.

3. Природа радикала Y, внедренного в мезо-положение полиметиновой цепи, оказывает существенное влияние на вероятность фотоизомерных превращений. Исследования, проведенные на ряде бензидолининовых дикарбондианиновых красителей ($Y = H, C_6H_5, Cl, CH_3, O(CH_2)_2OH$), показали, что «эффективный радиус» заместителя Y (т. е. минимальное расстояние, на которое могут сближаться атомы и атомные группы без нарушения плоскостности системы) влияет на вероятность образования *цис*-изомерной формы [25]. Для красителей с $Y = CH_3, O(CH_2)_2OH$, где Y имеет наибольший «эффективный радиус», спектры наведенного поглощения фотоизомеров перекрываются с контуром усиления исходной *транс*-формы, что снижает коэффициент усиления. Для этанольного раствора ПМК с $Y = O(CH_2)_2OH$ при комнатной температуре измеренное время жизни неравновесной *цис*-формы, образующейся через первое возбужденное состояние *транс*-формы, равно 1,6 мсек. Вероятность перешагивания с ее ростом.

Возможно получение генерации на образующемся стереоизомере, если квантовые выходы фотоизомеризации и флуоресценции изомера достаточно велики.

Процесс фотоизомеризации ПМК с заместителями в цепи сопряжения, характеризующимися большими «эффективными радиусами», положен в основу работы пассивных модуляторов добротности рубиновых лазеров наносекундной длительности [26].

Одним из возможных путей получения фотостойких красителей для модуляции в области 1000—1500 нм является выбор структурных элементов А и А', обеспечивающих электронное поглощение в этой области при $n = 3$. Полиметиновые красители производные бенз[с, d]индола обеспечивают весьма большое значение $\lambda_{A,A'} \approx 300$ нм. Кольцевые π -системы этих гетероциклов повышают значение k_{ST} столь сильно, что даже для $n = 3$ время жизни возбужденного

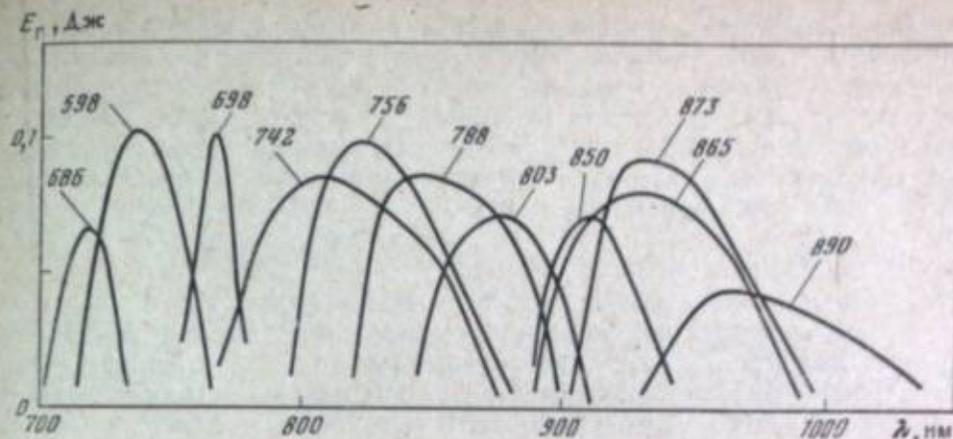


Рис. 6. Зависимость выходной энергии от длины волны генерации
цифры у кривых — номера ПМК

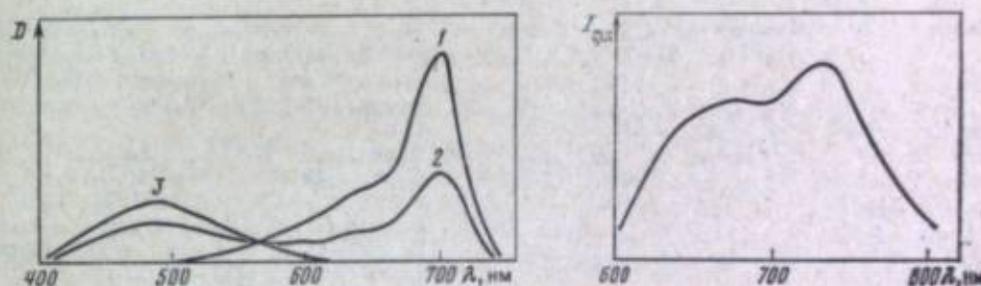


Рис. 7. Спектры поглощения монокаатионной (1), протонированной (2) и равновесной смеси двух форм (3) красителя ПМК 700

Рис. 8. Спектр флуоресценции протонированной формы красителя ПМК 700

состояния лежит во временном интервале 4—8 псек. Это позволило использовать данную серию ПМК для получения импульсов нано- и пикосекундной длительности в лазерах на Nd^{3+} :Ce улучшенными по сравнению с красителем № 3955 параметрами [27, 28].

Проведенные исследования позволили нам совместно с Институтом органической химии АН УССР и Госнихимфотопроектом (Москва) создать группу красителей для лазеров ближней ИК-области спектра (700—1000 нм), наиболее полно удовлетворяющих требованиям к активным и пассивным средам и отличающихся технологичностью и простотой синтеза (см. таблицу.) На рис. 6 представлены частотные зависимости выходной энергии, полученные в лазере на красителях серии «Колорит» (разработка Института физики АН УССР) [29].

Одним из новых направлений в применении полиметиновых красителей, позволяющих расширить спектральный диапазон перестройки лазеров, является использование в их растворах фотопротолитических реакций, т. е. реакций отрыва (депротонирование) и присоединения (протоноирование) протонов. Эффективность использования протолитически неравновесных форм связана с реализацией четырехуровневой активной среды, обеспечивающей низкий порог генерации.

Фотопротолитические реакции характерны для органических соединений, кислотно-основные свойства которых в возбужденном состоянии отличаются от кислотно-основных свойств в основном состоянии за счет изменения распределения π -электронной плотности при возбуждении. В работе [30] на примере нового ряда ПМК с сильно основными гетероциклами исследованы фотофизические процессы, сопровождающие протолитические реакции.

На рис. 7 для одного из исследованных красителей ПМК 700 представлены спектры поглощения исходной монокаатионной формы и протонированной, образующейся при увеличении кислотности растворителя. При промежуточных

В. П. Шерстюк

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ФОТОСТРУКТУРИРУЮЩИХСЯ
И ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ
С УЧЕТОМ ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕАКЦИЙ
В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

значениях кислотности растворителя в равновесии существуют обе протолитические формы, о чем свидетельствует наличие изобестической точки. Возбуждение молекул протонированной формы ПМК 700 приводит к возникновению широкополосной флуоресценции, связанной с излучательными переходами в протонированной и депротонированной формах (рис. 8). Были определены основные константы, характеризующие протекание протолитических реакций: квантовый выход депротонирования $\eta_d = 0,47 \pm 0,09$; константа депротонирования $k_d = (2 \pm 0,5) \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$; константа протонирования $k_p = (1,2 \pm 0,4) \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$.

Использование протолитически неравновесных форм ПМК позволяет с помощью двух-трех красителей перекрыть спектральный диапазон 650—1000 нм, т. е. область, для перекрытия которой, как показано ранее, требуется 9—10 красителей. Однако энергетические характеристики лазеров с использованием протолитических реакций в растворах ПМК еще уступают обычным системам. Поэтому необходимы дальнейшие исследования по оптимизации структуры и улучшению спектрально-генерационных параметров указанных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kafalas P., Masters J. I., Murray M. E.— J. Appl. Phys., 1964, vol. 35, p. 2349—2353.
2. Тихонов Е. А., Шпак М. Т.— Укр. физ. журн., 1966, т. 5, с. 567—569.
3. De Maria A. J., Stetser D. A., Heynau H.— Appl. Phys. Lett., 1966, vol. 8, p. 174—176.
4. Sorokin P. P., Lankard J. R.— IBM J. Res. and Develop., 1966, vol. 10, p. 162—163.
5. Schäfer F. P., Schmidt W., Volze J.— Appl. Phys. Lett., 1966, vol. 9, p. 306—309.
6. Степанов Б. И., Рубинов А. И., Мостовников В. А.— Письма в ЖЭТФ, 1967, т. 5, с. 144—148.
7. Тихонов Е. А., Шпак М. Т. Нелинейные оптические явления в органических соединениях. Киев: Наук. думка, 1979, с. 383.
8. Heritsen H. J.— Appl. Phys. Lett., 1967, vol. 10, p. 239—241.
9. Romanek K. M., Hildebrand O., Goldel E.— Opt. Commun., 1977, vol. 21, p. 16—18.
10. Wang G.— Opt. Commun., 1974, vol. 10, p. 149—153.
11. Webb J. P., Webster F. G., Plourde B. E.— Eastman Org. Chem. Bull., 1974, vol. 46, N 3.
12. Chandra S., Tareuchi N., Hartman S. R.— Appl. Phys. Lett., 1972, vol. 21, p. 144—146.
13. Героть К. Ф., Забелло Е. И., Малюгина И. И., Тихонов Е. А.— Квантовая электрон., 1977, т. 4, с. 678—680.
14. Ильчишин И. П., Тихонов Е. А., Шпак М. Т.— Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 336—339.
15. Тихонов Е. А., Пржонская О. В., Шпак М. Т.— Квантовая электрон., 1976, т. 10, с. 92—108.
16. Ващук В. И., Безродный В. И., Тихонов Е. А.— Журн. техн. физики, 1978, т. 48, с. 151—159.
17. Пржонская О. В., Тихонов Е. А.— Оптика и спектроскопия, 1978, т. 44, с. 480—485.
18. Пржонская О. В., Тихонов Е. А., Шпак М. Т.— Оптимизация активных сред на основе полиметинных красителей для лазеров в ближней ИК-области: Препр. ИФ АН УССР, № 10, Киев, 1978, 43 с.
19. Альперович М. А., Дядюша Г. Г., Пржонская О. В. и др.— Квантовая электрон., 1979, т. 6, с. 1231—1236.
20. Наровлянская Н. М., Пржонская О. В., Тихонов Е. А.— Журн. техн. физики, 1979, т. 49, с. 1678—1682.
21. Киприанов А. И., Фридман С. Г., Пупко Л. С.— Сб. науч. работ Ин-та органической химии АН УССР, 1947, № 13, с. 40—67.
22. А. с. № 568318 (СССР). Активная лазерная среда/Дядюша Г. Г., Зубаровский В. М., Морейко О. В. и др. Заявл. 18.06.75, № 2157563/25; Оpubл. в Б. И., 1978, № 31; МКИ Н 01, 3/20.
23. Лазеры на красителях/Под ред. Ф. П. Шефера. М.: Мир, 1976, с. 329.
24. Romanek K. M., Hildebrand O.— Laser Focus, 1977, vol. 13, N 8, p. 50—52.
25. Пржонская О. В., Ильчишин И. П., Тихонов Е. А., Славинский Ю. Л.— Квантовая электрон., 1979, т. 6, с. 31—37.
26. Заявка № 2541210/18—25 (СССР). Рабочая среда для пассивного жидкостного модулятора добротности/Пржонская О. В., Мелничук М. В., Наровлянская Н. М. и др. Заявл. 04.11.77, положительное решение от 30.03.78; МКИ Н 01s, 3/10.
27. А. с. № 613692 (СССР). Рабочая среда для пассивных жидкостных модуляторов добротности резонаторов лазеров/Безродный В. И., Михайленко Ф. А., Понеза Е. А. и др. Заявл. 29.12.75, № 2305268/18—25; Оpubл. в Б. И., 1979, № 2; МКИ Н 01s, 3/113.
28. Безродный В. И., Понеза Е. А., Тихонов Е. А.— Квантовая электрон., 1978, т. 5, с. 68—74.
29. Смирнова Т. Н., Тихонов Е. А.— Оптимальные режимы генерации лазеров на красителях с направленной накачкой: Препр. ИФ АН УССР, Киев, 1980, № 5.
30. Михайленко Ф. А., Морейко О. В., Пржонская О. В., Тихонов Е. А.— Квантовая электрон., 1980, т. 7, с. 572—576.

Из анализа связи между фотографическими характеристиками светочувствительных материалов и физико-химическими свойствами исходных фотоактивных веществ, проведенного Алфимовым и сотр. [1—3], следует, что для оценки предельных свойств фотографических материалов необходимо учитывать энергетические и кинетические ограничения первичной фотохимической реакции, лежащей в основе получения изображения. При этом важным фактором является тип первичного фотопроцесса, например фотоперенос электрона или фотодиссоциация, в ряде случаев определяющие граничные условия.

Для переноса электрона при бимолекулярных реакциях необходим контакт реагентов. При этом возможны два случая: расстояние между донором и акцептором в фотоувствительном материале достаточно мало, т. е. для переноса электрона не требуется их сближение; процесс является диффузионно-контролируемым. Наряду с этим перенос электрона возможен, когда реагирующие частицы находятся на большом расстоянии друг от друга. В этом случае может реализовываться туннельный эффект [4]. Имеется ряд данных, что туннельные переносы электрона осуществляются и с участием электронно-возбужденных молекул [4, 5].

Отдать предпочтение какому-либо из механизмов в реальных светочувствительных материалах, в том числе для фотоструктурирующихся систем полимерное связующее—соль хромовой кислоты, очень трудно. Можно предполагать, что молекулы бихромата (или хромата) образуют комплекс с макромолекулярными лигандами, например, по амино-, карбоксильным или оксигруппам желатины. Действительно, известно, что хромовая кислота может образовывать комплексы с различными соединениями, и в частности со спиртами и карбоновыми кислотами [6]. В растворах и пленках хромированного поливинилового спирта имеются, по-видимому, комплексы такого типа, о чем свидетельствуют также длинноволновые сдвиги максимумов полос поглощения хроматов [7].

Тем не менее процесс фотопереноса электрона вполне может осуществляться и при некотором отдалении реагирующих компонент. Кроме того, для предотвращения обратного процесса необходимо расхождение прореагировавших частиц. Об этом говорит, в частности, малая вероятность рекомбинации нонрадикалов и свободных радикалов, образующихся в первичном фотоакте при проведении процесса в полимерной матрице.

В большинстве светочувствительных материалов, в том числе в хромированных коллоидах (ХК) и фотополимеризующихся (ФП) системах, фотоактивная компонента распределяется в вязкой полимерной среде, что и определяет ограниченную подвижность частиц, участвующих в реакциях. Важной особенностью твердых полимеров является неоднородность их как среды, так как полимер состоит из кристаллической и аморфной фаз. Растворение и взаимодействие реагентов происходит преимущественно в аморфной фазе, которая в полимерных матрицах описываются часто полихроматической кинетикой и присущим ей спектром кинетических констант. Такие особенности среды, безусловно, влияют на физические процессы, протекающие в ней, например диф-

фузию [8, 9]. В случае реакций, описываемых полихроматической кинетикой, экспериментальные кинетические кривые удовлетворительно спрямляются в координатах

$$[A]/[A_0] = [\ln(k_{\max}/k_{\min})]^{-1} [-\ln(1,76 k_{\min}) - \ln t], \quad (1)$$

где $[A]/[A_0]$ — относительная концентрация; k — константы скорости, сек^{-1} ; t — время, сек.

Такая форма кинетической кривой объясняется, если предположить, что процесс протекает по реакции первого или второго порядка, величина константы скорости которой имеет широкое распределение, ограниченное сверху k_{\max} , а снизу k_{\min} . Значение k_{\max} должно быть ограничено величиной кинетической константы химической реакции, а k_{\min} — величиной константы поступательной диффузии в системе [9—11]. Такие формально-кинетические особенности объясняются структурной неоднородностью матрицы и, как следствие, наличием распределения по расстояниям между реагирующими частицами или вообще распределения некоторого параметра кинетической неэквивалентности реагирующих частиц [8—11].

Из уравнения (1) при построении графика можно определить величины k_{\max} и k_{\min} , экстраполируя линейный участок до пересечения с линиями $[A]/[A_0] = 0$ и $[A]/[A_0] = 1$. Ординате $[A]/[A_0] = 1$ соответствует значение абсциссы $\ln t_1$, а ординате $[A]/[A_0] = 0$ — $\ln t_2$. Тогда

$$k_{\min} = [1,76 \exp(\ln t_2)]^{-1} = [1,76 \exp(2,302 \lg t_2)]^{-1}, \quad (2)$$

$$k_{\max} = k_{\min} \exp(\ln t_2 - \ln t_1) = k_{\min} \exp[2,302(\lg t_2 - \lg t_1)]. \quad (3)$$

Значение k_{\max} можно также определить, зная k_{\min} и коэффициент контрастности γ :

$$k_{\max} = k_{\min} \exp(2,302/\gamma). \quad (4)$$

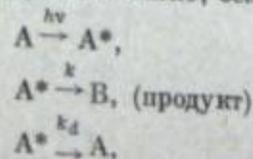
Линейная зависимость между $[A]/[A_0]$ и $\ln t$ выполняется при $t \ll 1/k_{\min}$ и $t \gg 1/k_{\max}$. Отметим, что полулогарифмическая зависимость в широком временном интервале характерна также для процессов туннелирования [4].

В фотохимических реакциях, протекающих в полимерах, в частности, в пленках ХК- и ФП-композиций [6, 12, 13], наблюдаются более сложные кинетические закономерности, чем для соответствующих реакций в растворах, что является следствием особенностей протекания реакций в твердой полимерной матрице. Вполне допустимо, что предельные фотографические характеристики этих материалов также определенным образом связаны со свойствами полимерной среды.

Известно, что фотографические свойства определяются из характеристической кривой [14]. Наиболее часто характеристическая кривая строится в виде зависимости оптической плотности, почернения, дифракционной эффективности или другого отклика (D) на действие света от логарифма экспозиции. Предпринимались попытки аналитически описать характеристические кривые [15], однако строгого теоретического обоснования в построении характеристической кривой в полулогарифмической системе координат нет [14—16].

Мы исходили из того, что описанные выше особенности протекания химических реакций в твердых полимерных матрицах могут быть привлечены для объяснения необычной кинетики фотографического процесса, т. е. фотохимическая стадия фотографического процесса может быть охарактеризована набором констант скоростей. В таком случае оценка предельных характеристик фотографического материала, например красной границы чувствительности или энергетической светочувствительности, приведет к некоторому разбросу значений, что связано с наличием набора констант скоростей элементарных стадий.

Действительно, если представить фотопроект в общем виде [1, 2]



то квантовый выход образования фотопродукта определяется соотношением констант скоростей фотохимической реакции и процесса дезактивации (как излучательной, так и безызлучательной):

$$q_B = k/(k + k_d).$$

Как следует из сказанного, и в случае химической реакции (k), и в случае физического процесса (k_d) в твердой полимерной матрице будет существовать дисперсия констант скоростей.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ

Проанализируем данные по спектральному распределению фотографических характеристик фотополимеризующихся (ФП) композиций [17—19] с учетом формально-кинетических особенностей реакций в полимерной среде. Для ФП-систем, содержащих изоцианаты, фотографические свойства можно определять по характеристическим кривым, построенным на основании данных об изменении интенсивности полосы колебаний изоцианатной ($\nu = 2275 \text{ см}^{-1}$) (рис. 1) и уретановых ($\nu = 1540 \text{ см}^{-1}$) групп, валентных колебаний этиленовых связей ($\nu = 1650 \text{ см}^{-1}$) или же по толщине заполимеризованного слоя [18]. При этом наблюдается хорошая корреляция между фотографическими характеристиками, полученными методом измерения толщины заполимеризованного слоя, и методом ИК-спектроскопии по изменению концентрации изоцианатных групп [18, 19]. Данные по спектральному распределению светочувствительности и контрастности ФП-композиций, определенные по изменению концентрации изоцианатных групп, приведены в табл. 1 [19].

Максимум чувствительности находится, как и следовало ожидать, в области $\lambda = 365 \text{ нм}$ ($70 \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{см}^2$). Это значение определено по периоду полупревращения ($S_{0,5}$). Коэффициент контрастности также максимален при $\lambda = 365 \text{ нм}$. Поэтому неожиданным оказался тот факт, что светочувствительность, определенная по экспозиции, необходимой для 10%-ного превращения ($S_{0,1}$), имеет существенно другое спектральное распределение (она максимальна в области $\lambda = 404 \text{ нм}$ и составляет $17 \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{см}^2$).

Для анализа причины такого расхождения в распределении значений $S_{0,5}$ и $S_{0,1}$ используем модель полихроматической кинетики [см. уравнение (1)]. Кинетические кривые, отражающие уменьшение концентрации изоцианатных групп, хорошо спрямляются в системе координат концентрация—логарифм экспозиции (см. рис. 1). Полулогарифмические анаморфозы идентичны характеристическим кривым [19]. Эффективные константы скорости, определяемые с помощью выражения $k = 2,302/[\ln(k_{\max}/k_{\min})]$, соответствуют коэффициентам контрастности γ . В представленных полихроматической кинетики они определяются шириной распределения k_{\max} и k_{\min} , значения которых (табл. 2) можно найти из выражений (2)—(4), полученных экстраполяцией линейных участков характеристических кривых в пределах $c_{\text{отн}} = 0$ и $c_{\text{отн}} = 1$.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что кинетические константы фотохимических процессов, идущих под действием монохроматического света различной длины волны, существенно различаются. Это сказывается прежде всего на величине $\ln(k_{\max}/k_{\min})$, которая связана с фотографической шириной соотношением

$$\Delta H = \frac{\ln(k_{\max}/k_{\min})}{2,302}. \quad (5)$$

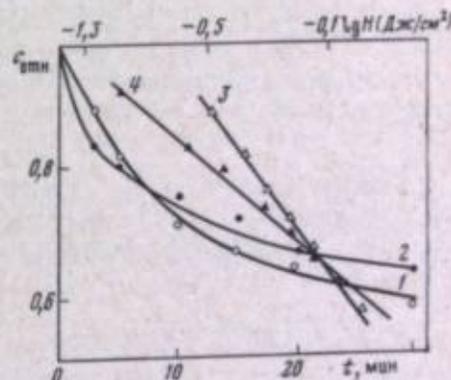


Рис. 1. Кинетика изменения относительной концентрации изоцианатных групп (1, 2) и их полулогарифмические анаморфозы (3, 4) в ходе облучения ФП-композиции

Облучение светом с λ , нм: 1, 2 — 365; 3, 4 — 404

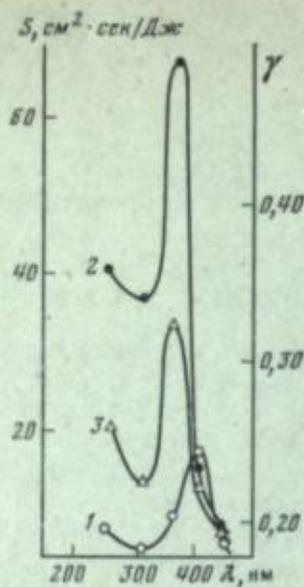


Рис. 2. Спектральное распределение светочувствительности $S_{0.1}$ (1), $S_{0.5}$ (2) и коэффициентов контрастности γ (3)

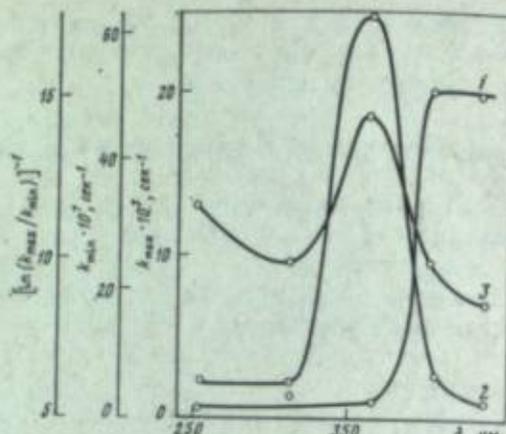


Рис. 3. Спектральное распределение кинетических констант k_{max} (1), k_{min} (2) и $[\ln(k_{max}/k_{min})]^{-1}$ (3)

В спектральной области, для которой коэффициент контрастности наибольший, ФП-материал имеет соответственно меньшую фотографическую широту, поскольку коэффициент контрастности обратно пропорционален величине $\ln(k_{max}/k_{min})$:

$$\gamma = \frac{2,302}{\ln(k_{max}/k_{min})} = \frac{1}{\Delta H} = k. \quad (6)$$

Обращает на себя внимание тот факт, что светочувствительность $S_{0.5}$, определенная по периоду полупревращения, коррелирует с величиной k_{min} . Максимум спектрального распределения $S_{0.5}$ и k_{min} находится в области $\lambda = 365$ нм (рис. 2). В то же время, величина светочувствительности $S_{0.1}$ коррелирует с величиной k_{max} . Если максимум спектрального распределения k_{min} находится в области $\lambda = 365$ нм, то максимумы спектрального распределения k_{max} соответствуют $\lambda = 404$ и 436 нм (рис. 3). По-видимому, соотношение k_{max} и k_{min} и сравнительно высокое значение k_{max} для $\lambda = 404$ нм и определяет большее значение $S_{0.1}$ для этой спектральной области. В этом заключается формально-кинетическая основа такого распределения $S_{0.1}$ (см. рис. 2). Нужно однако, сказать, что физический смысл этого явления не совсем ясен. В исследованных композициях в качестве фотоактивной компоненты использовали метиловый эфир бензоина, в результате фотодиссоциации которого образуются

Таблица 1

Спектральное распределение светочувствительности и контрастности фотополимеризующихся композиций

λ , нм	$S_{0.1}$, Длс ⁻¹ ·см ²	$S_{0.5}$, Длс ⁻¹ ·см ²	γ
436	7,94	8,0	0,192
404	16,9	15,3	0,220
365	9,2	69,2	0,328
313	4,1	37,8	0,225
253	7,6	41,0	0,265

Таблица 2

Спектральное распределение k_{max} , k_{min} и $\ln(k_{max}/k_{min})$

λ , нм	$k_{min} \cdot 10^7$, сек ⁻¹	$k_{max} \cdot 10^7$, сек ⁻¹	$[\ln(k_{max}/k_{min})]^{-1} \cdot 10^4$
436	1,20	19,30	8,34
404	5,71	20,00	9,56
365	61,11	6,82	14,25
313	4,72	13,1	9,77
253	5,15	3,05	11,51

лирует с величиной k_{max} . Если максимум спектрального распределения k_{min} находится в области $\lambda = 365$ нм, то максимумы спектрального распределения k_{max} соответствуют $\lambda = 404$ и 436 нм (рис. 3). По-видимому, соотношение k_{max} и k_{min} и сравнительно высокое значение k_{max} для $\lambda = 404$ нм и определяет большее значение $S_{0.1}$ для этой спектральной области. В этом заключается формально-кинетическая основа такого распределения $S_{0.1}$ (см. рис. 2). Нужно однако, сказать, что физический смысл этого явления не совсем ясен. В исследованных композициях в качестве фотоактивной компоненты использовали метиловый эфир бензоина, в результате фотодиссоциации которого образуются

свободные радикалы. Последние взаимодействуют с полимеризируемой фракцией полимера, изоцианатами и растворенными в ФП-композиции веществами. Можно предположить, что причина необычного распределения $S_{0.1}$ соотношением констант скоростей взаимодействия свободных радикалов с различными их акцепторами.

Полученные результаты представляют влияние при снятии фотографических характеристик фотополимеризующихся композиций. Тем не менее, для реальных полимерных светочувствительных систем характерен тот же факт имеющегося широкого распределения кинетических констант.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМИРОВАННЫХ ЖЕЛАТИН

Как отмечалось выше, для слоев хромированных желатин, тем не менее, для фотополимеризующихся систем, простая кинетика фотографического процесса не наблюдается. В последние годы показано [23, 24], что механизм получения фотографического изображения весьма сложен. При действии света на сухой слой ХК происходит фотохимическое окисление с образованием соединений пятивалентного хрома, которые ответственны за формирование скрытого изображения. В присутствии воды тетрагидратов комплекс хрома(V) легко переходит в октаэдрические комплексы гексавалентного хрома с окисленными функциональными группами полимера. Это приводит к тому, что в процессе проявления водой рельефное изображение формируется в результате вымывания необлученных участков и структурирования облученных мест, происходящего вследствие трансформации соединений хрома(V) в комплексы хрома(III). Поэтому фотографические свойства ХК можно оценивать как по выходу хрома(III) и связанному с ним изменению толщины или оптической плотности проявленного задубленного слоя, так и по выходу хрома(V).

Задача объективной оценки фотографических свойств ХК на различных этапах получения изображения весьма актуальна, поскольку в последние годы вновь возрос интерес к ХК, в частности, к фотографическому материалу желатина-соли хромовой кислоты, в связи с применением его в голографии [23, 24, 25].

В работе [26] изучено влияние химической модификации желатина на свойства соответствующих ХК. Были исследованы фотографические свойства химически модифицированные формы: ацетилованная (АЖ), метилированная (МЖ), фталоилированная (ФЖ) и фенилгидроксилированная (ФНЖ) желатин, — и определены фотографические характеристики хромированных слоев соответствующих желатин на стадии образования скрытого изображения.

В результате фотовосстановления хрома(VI) в матрице желатина получают информацию в виде кинетических кривых образования соединений хрома(V) (рис. 4), по которым трудно объективно оценить фотографические свойства соответствующих систем. Не представляется возможным также однозначно определить, замена каких функциональных групп в макромолекулах желатина приводит к существенному изменению светочувствительности и контрастности.

Характеристические кривые в координатах концентрации хрома(V) — экспозитив экспозиции с явно выраженным примолотным участком, трудно построить только для случаев АЖ и МЖ (рис. 5). Можно предположить, что в случае хромированных желатинах фотовосстановление соли хромовой кислоты может быть описано полихроматической кинетикой.

Исходя из предположения, что изменение химической природы желатина, а как следствие, и ее структуры может приводить к изменению механизма процесса фотовосстановления в твердой матрице, в работе [26] предпринята попытка спрямить кинетические кривые (см. рис. 4) с использованием модели диффузионно-контролируемой реакции (модели Уейта) [14, 27]. В соответствии с этой моделью кинетические кривые должим спрямить в координатах $(1/[A] - 1/[A_0])/t$, $1/\sqrt{t}$ по уравнениям

$$1/[A] - 1/[A_0] = at + b\sqrt{t},$$

$$\frac{1/[A] - 1/[A_0]}{t} = a + b\frac{1}{\sqrt{t}},$$

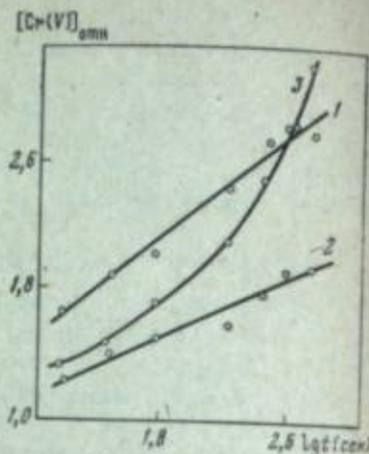
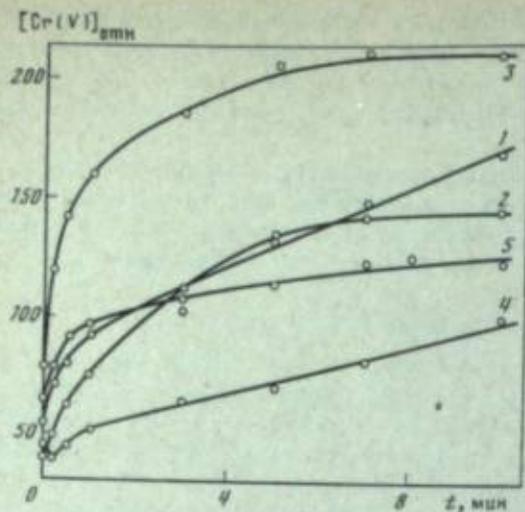


Рис. 4. Кинетика фотовосстановления хромата аммония в хром(V) в матрицах желатин. Желатин: 1 — исходная; 2 — фталонированная; 3 — ацетилированная; 4 — фенилкарбамонированная; 5 — метилированная.

Рис. 5. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых образования хрома(V) в ацетилированной (1) и метилированной (2) желатинах и характеристическая кривая хромированной исходной желатин (3).

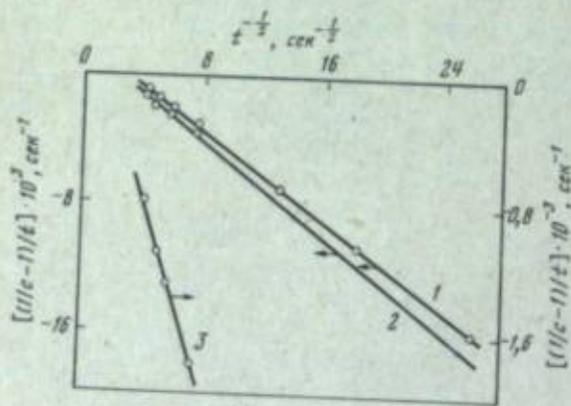


Рис. 6. Спрямление в соответствии с моделью диффузионно-контролируемой реакции кинетических кривых образования хрома(V) в слоях желатин. Желатин: 1 — исходная; 2 — фталонированная; 3 — фенилкарбамонированная.

где a и b — величины, связанные с радиусом клетки и коэффициентом диффузии [11].

Кинетические кривые образования хрома(V) в слоях ХК на основе немодифицированной исходной желатин (ИЖ), ФТЖ и ФКЖ спрямлены в указанной системе координат (рис. 6). Для остальных исследованных желатин спрямление кинетических кривых наблюдалось для области больших экспозиций. Таким образом, в представлениях модели Уейта можно сравнить ХК на основе всех желатин. Следует отметить также, что все кинетические кривые удовлетворительно спрямлялись в области малых экспозиций в полулогарифмических координатах.

Для практического применения хромированных коллоидов важно знать фотографические свойства в случае как малых, так и больших экспозиций. Поэтому из обычных характеристических кривых, построенных для начальных участков кинетических кривых, найдены величины коэффициентов контрастности и светочувствительности, а также фотографической широты. Светочувствительность определяли по экспозиции, необходимой для роста концентрации хрома(V) на 50% относительно соответствующей концентрации хрома(V) до облучения (относительная концентрация 1,5) (табл. 3).

В случае спрямления экспериментальных кинетических кривых в полулогарифмических координатах [см. уравнение (8)] коэффициенты контрастности

Таблица 3
Фотографические свойства светлых групп коллоидов желатин

Желатин	Контрастность				Светочувствительность			
	γ	$\gamma_{отн}$	b	$k_{мин}$	$t_{0,50}$	$t_{0,50}$	$t_{0,50}$	$t_{0,50}$
Исходная	0,69	1,00	5,42	1,60	3,6	1,60	1,60	1,60
Фталонл-	1,15	1,67	6,98	1,27	4,6	2,24	2,24	1,60
Ацетил-	0,81	1,17	5,98	1,10	3,9	2,47	1,60	1,24
Фенилкарбамонл-	0,68	0,98	3,00	0,56	0,5	0,13	0,50	0,38
Метил-	0,45	0,65	3,70	0,58	5,5	0,44	0,84	0,58

Таблица 4

Кинетические данные фотовосстановления хрома(VI) в хром(V) в фотографической широте (расчетные и экспериментальные данные) соответствующих хромированных коллоидов

Желатин	$lg t$ при $c=1$	$k_{мин} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_{max} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_{max}^{1/2} \cdot \text{мин}$	$\Delta H_{50} = (k_{max} - k_{мин})$	$\Delta H_{50} \cdot \text{сек}^{-1}$
Исходная	0,74	0,103	2,90	28,10	1,44	1,20
Фталонл-	0,9	0,568	4,205	7,40	0,87	0,73
Ацетил-	0,32	0,272	4,714	17,33	1,24	1,46
Фенилкарбамонл-	1,55	0,016	0,470	29,5	1,47	1,33
Метил-	0,66	0,124	20,70	166,6	2,22	1,52

Примечание. ΔH_{50} находили как проекцию прямолинейного участка характеристической кривой на ось $lg t$ (t в сек).

коррелировали с величиной b , а светочувствительность определялась как величина, обратная экспозиции, необходимой для получения относительной концентрации хрома(V) $c_{отн} = 2,0$. Эти экспозиции вычисляли по формуле

$$t_{c_{отн}} = \left[-\frac{b}{2a} + \frac{b^2}{4a^2} - \sqrt{\frac{1/c_{отн} - 1/c_0}{a}} \right]^2 \quad (9)$$

При глубине фотовосстановления до $c_{отн} = 2,0$ формула (9) принимает вид

$$t_{2,0} = \left[\sqrt{b^2/4a^2 + 1/2a} - b/2a \right]^2 \quad (10)$$

где a — отрезок, отсекаемый на оси $(1/[A] - 1/[A_0])/t$ при экстраполяции прямой по уравнению (8) (см. рис. 6); b — величина тангенса угла наклона этой прямой относительно оси $t^{-1/2}$.

Для хромированных коллоидов на основе фотографической желатин и ее химически модифицированных вариантов таким способом определены относительные значения контрастности и светочувствительности для степеней превращения, соответствующих росту концентрации фотохимически генерированного хрома(V) в 1,5 и 2,0 раза по отношению к исходной темновой концентрации (вуали).

Как следует из табл. 3, изменение химической природы функциональных групп в желатине может привести как к уменьшению, так и к увеличению контрастности и светочувствительности. При этом наряду с контрастностью меняется и фотографическая широта, предельное значение которой определяется из выражений (5) и (6). Приведенные в табл. 4 расчетные и экспериментальные значения ΔH показывают, что предельные значения фотографической широты определяются эффективной константой скорости или коэффициентом контрастности при построении характеристической кривой с использованием относительной концентрации соединения, ответственного за фотографическое изображение. В табл. 4 приведены также значения $k_{мин}$ и k_{max} , рассчитанные из выражений (2) и (3).

Полученные результаты [26] дают основание считать, что светочувствительность хромированной или бихромированной желатины можно изменить максимум в 2—3 раза путем химического модифицирования желатины. Поэтому предельная светочувствительность таких систем должна быть одного порядка независимо от природы желатины. Этот вывод сделан на основании результатов, полученных на первичной фотохимической стадии фотографического процесса без этапа усиления, и поэтому не может касаться всего процесса в целом.

Рассмотренные данные показывают, что в реальных фотографических материалах на скорость фотохимических процессов, лежащих в основе формирования изображения, существенное влияние оказывают неоднородность и жесткость полимерной матрицы как среды, что проявляется в необычных закономерностях кинетики процесса. Они выражаются прежде всего в наличии распределения кинетических констант, что необходимо учитывать при оценке предельных характеристик фотографических материалов.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору И. И. Дилунгу за советы и внимание при написании данной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

- Алфимов М. В., Якушева О. Б.— Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 152—168.
- Алфимов М. В., Якушева О. Б.— Успехи химии, 1979, т. 48, с. 585—611.
- Алфимов М. В., Назаров В. Б., Якушева О. Б.— Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 229—238.
- Замараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф.— Успехи химии, 1978, т. 48, с. 992—1017.
- Садовский Н. А., Кузьмин М. Г.— Докл. АН СССР, 1975, т. 222, с. 1380—1383.
- Beattie J. K., Haight G. P.— In: Inorganic reaction mechanism/Pt 2/Ed. J. O. Edwards. N. Y.; L.: Intersci. publ., 1972, p. 93—145.
- Лялецкая О. А., Мазур Л. Е., Дилунг И. И., Шерстюк В. П.— Укр. хим. журн., 1980, т. 46, с. 18—23.
- Якимченко О. Е., Лебедев Я. С.— Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1018—1047.
- Карпухин О. Н.— Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1119—1143.
- Михайлов А. И., Лебедев Я. С., Бубен Н. Я.— Кинетика и катализ, 1965, т. 6, вып. 1, с. 48—55.
- Радциг В. А.— Высокомолекуляр. соединения, 1976, т. А18, с. 1899—1918.
- Гранчак В. М., Викторова Т. И., Шерстюк В. П., Дилунг И. И.— Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. Б21, с. 437—441.
- Шерстюк В. П.— Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 65—76.
- Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса/Пер. с англ.; Под ред. А. Л. Картужанского, В. Н. Синцова. Л.: Химия, 1973. 576 с.
- Фризер Х. Фотографическая регистрация информации/Пер. с нем. под ред. К. В. Вендровского. М.: Мир, 1978. 670 с.
- Neblette C. V. Neblette's handbook of photography and reprography. 11th ed./Ed. J. M. Sturge. N. Y.: N. Y. E. a. Van Nostrand Reinold Co, 1977, p. 165.
- Матюшова В. Г., Шевчук А. В., Матюшов В. Ф., Трешут В. М.— Пласт. массы, 1977, № 6, с. 13—15.
- Матюшова В. Г., Шерстюк В. П., Доценко В. П.— Пласт. массы, 1979, № 6, с. 16—18.
- Доценко В. П., Дилунг И. И., Шерстюк В. П.— В кн.: Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев: Вища школа, 1981, вып. 12, с. 82—85; Доценко В. П., Шерстюк В. П., Дилунг И. И.— В кн.: Предельные свойства фотографических регистрирующих сред (Черноголовка, 1979): Тез. докл. М.: Госнихимфотопроект, 1979, с. 53—55.
- Матюшова В. Г., Доценко В. П., Шерстюк В. П., Дилунг И. И.— Укр. хим. журн., 1979, т. 45, с. 953—956.
- Бригинец В. Н., Мазур Л. Е., Дилунг И. И., Шерстюк В. П.— Полиграфия, 1975, № 12, с. 26—27.
- Шерстюк В. П., Мазур Л. Е.— В кн.: Третье Всесоюз. совещ. по фотохимии (Ростов-н/Д, 1977): Тез. докл. М.: Изд-во МГУ, 1977, с. 173.
- Шерстюк В. П., Мазур Л. Е., Карачунская Л. М.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, с. 40—43.
- Shankoff T. A.— Appl. Opt., 1968, vol. 10, p. 2101—2105.
- Akagi M.— Photogr. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 248—250.
- Шерстюк В. П., Мазур Л. Е., Дилунг И. И.— В кн.: Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев: Вища школа, 1981, вып. 12, с. 76—81; Шерстюк В. П., Мазур Л. Е.— В кн.: Предельные свойства фотографических регистрирующих сред (Черноголовка, 1979): Тез. докл. М.: Госнихимфотопроект, 1979, с. 62—63.
- Waite T. R.— Phys. Rev., 1957, vol. 107, p. 463—470.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

I. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

- А. Ф. Вомле. Синтез поликарбоданинов и их превращения 5
- А. И. Толмачев, Ю. Л. Сломинский, М. А. Кудинова. Синтез полиметиновых красителей, поглощающих в ближней ИК-области спектра 12
- С. М. Макин, А. И. Помогаев. Ацетали и еноловые эфиры в синтезе цианиновых красителей и их предшественников 27
- Л. М. Язупольский, Э. В. Лифшиц, А. Я. Ильяченко, В. И. Троицкая. Фторсодержащие цианиновые красители 44
- Г. Г. Дядюша, А. Д. Качковский. Теория цветности полиметиновых красителей 55
- М. А. Альперович, Р. Д. Райхина, В. Г. Хесин. Химические превращения полиметиновых красителей в основном электронном состоянии 65
- В. И. Адаева, М. А. Альперович. Ионные равновесия цианиновых красителей в органических растворителях 84
- В. А. Кузьмин. Фотохимия полиметиновых красителей 90

II. СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ

- Э. Б. Лифшиц, Д. Я. Шагалова, Э. Ф. Климзо. Основные направления изучения процесса спектральной сенсibilизации галогенсеребряных эмульсий 103
- В. М. Белоус, В. И. Толстобров, Б. И. Шапиро. Люминесцентные исследования взаимодействия спектральных сенсibilизаторов с примесными центрами галогенсеребряных фотографических эмульсий 125
- И. А. Акимов, К. Б. Демидов. Исследование природы связи между спектральной и химической сенсibilизацией 133
- Б. И. Шапиро, Л. Я. Капалун, Л. Г. Куркина. Исследование эффективности акцептирования фотоэлектронов и дырок в процессах химической и спектральной сенсibilизации особомелкозернистых галогенсеребряных эмульсий 142
- Э. Ф. Климзо, Э. Н. Сергеева, И. И. Кононенко, М. А. Альперович, Б. И. Шапиро. О взаимодействии поликарбоданинов с компонентами фотографической галогенсеребряной эмульсии 150
- Ю. П. Смирнов, П. В. Мейклар. Влияние адсорбции красителей различных классов на физические свойства эмульсионных микрокристаллов 156

Б. М. Румянцев, Е. И. Балабанов, Л. В. Семенова, Г. Н. Юдина, Л. А. Мельничук.
Исследование первичных фотофизических процессов сенсибилизированной фотоге-
нерации носителей тока в поли-N-винилкарбазоле и поли-N-эноксипропилкарбазоле 161

III. ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ В ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНИКЕ

В. И. Малышев. Применение полиметиновых красителей в квантовой электронике 177
О. В. Пржонская, Е. А. Тихонов. Полиметиновые красители для генерации и модуля-
ции лазерного излучения 192

IV. ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ

В. П. Шерстюк. Определение фотографических свойств фотоструктурирующихся
и фотополимеризующихся материалов с учетом формально-кинетических особенностей
реакций в полимерной матрице 201

УДК 547.712

Божко А. Ф. Синтез поликарбонильных и их превращения. — В кн.: Успехи научной фотографии.
М.: Наука, 1984, т. 22.

Приведен обзор методов синтеза поликарбонильных красителей, ориентированных при
использовании разнообразных фотографических материалов для селективного селективного
излучения в ближней ИК-области спектра.

УДК 547.789.812.818 : 541.651 : 668.82

Тозмачев А. И., Сломинский Ю. Л., Кудрякова М. А. Синтез селективных
красителей, поглощающих в ближней ИК-области спектра. — В кн.: Успехи научной фотографии.
М.: Наука, 1984, т. 22.

В обзоре приведены разнообразные схемы синтеза полиметиновых красителей, селективные
в ближней ИК-области спектра и обладающих специфическим комплексом свойств, в том числе
высокой интенсивностью и селективностью поглощения. Полиметиновые красители находят широкое
применение как в химико-фотографической промышленности, так и в лазерной технике.
Табл. 2. Библиогр. 52 назв.

УДК 547.441 + 547.37

Манин С. М., Помогаев А. И. Ацетали и эноловые эфиры в синтезе цианиновых красителей
и их предшественников. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22.

В обзоре рассмотрены методы синтеза цианиновых красителей и их предшественников, осно-
ванных на химических превращениях ацеталей и эноловых эфиров.

УДК 547.712 + 77.021.133

Ягупольский Л. М., Лифшиц Э. Б., Ильченко А. Л., Троицкая Н. И.
Фторсодержащие цианиновые красители. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984,
т. 22.

Обсуждаются результаты систематического изучения алканов атомов фтора в фторсодержащих
заместителей в гетероостатках и полиметиновой цепи на окраску и фотографическую эффективность
основных типов полиметиновых красителей.
Табл. 6. Библиогр. 87 назв.

УДК 541.65 : 667.862

Дядюша Г. Г., Качковский А. Д. Теория цветности полиметиновых красителей. —
В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22.

Дано квантовохимическое рассмотрение взаимосвязи цветности и окислительно-восстанови-
тельных свойств симметричных и несимметричных полиметиновых красителей. Рассмотрены формулы
для положения максимума полосы поглощения симметричных полиметиновых красителей. Для
вычисления параметров ядер — эффективной длины L и экстремальности Φ — использован
метод, основанный на применении теории графов.
Табл. 1. Ил. 1. Библиогр. 43 назв.

УДК 77.021.133 : 547.712 : 543.5

Альперович М. А., Райхина Р. Д., Хески В. Г. Химические превращения циани-
новых красителей в основном электронном состоянии. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.:
Наука, 1984, т. 22.

Рассмотрены некоторые реакции цианиновых красителей, обусловленные особенностями их
электронного строения. Показана возможность термической гетеролитической диссоциации цианинов
по С—С-связям полиметиновой цепи и присоединения по винил-молочу гидроксиметилации
растворителей. Полученные экспериментальные результаты сопоставлены с данными квантовохимиче-
ских расчетов.
Табл. 3. Ил. 3. Библиогр. 40 назв.

УДК 541.132

Авдеева В. И., Альперович М. А. Новые равновесия цианиновых красителей в органи-
ческих растворителях. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22.

Приведены результаты исследований новых равновесий поликарбонильных красителей
в органических растворителях с различной диэлектрической проницаемостью. Показано, что ци-
аниновые красители в растворах могут находиться в виде различных ионных форм. Составные ионные
равновесия цианиновых красителей в органических растворителях определяются диэлектрической
проницаемостью растворителя, природой катиона и аниона красителя.
Табл. 4. Ил. 7. Библиогр. 18 назв.

УДК 541.14 : 547.712

Кузьмин В. А. Фотохимия полиметиновых красителей. — В кн.: Успехи научной фотографии.
М.: Наука, 1984, т. 22.

Рассмотрены вопросы кинетики быстрых фотохимических реакций с участием полиметиновых
красителей и родственных соединений, содержащих систему сопряженных связей.
Табл. 1. Библиогр. 65 назв.

УДК 547.712 + 77.012.133

Лифшиц Э. Б., Шагалова Д. Я., Климов Э. Ф. Основные направления изучения процесса спектральной сенсibilизации галогеносеребряных эмульсий. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22.

Статья представляет собой обзор работ, посвященных исследованию спектральной сенсibilизации галогеносеребряных эмульсий полиметиновыми красителями и выявлению зависимостей их фотографического действия от строения и условий применения. Табл. 14. Ил. 8. Библиогр. 86 назв.

УДК 771.534.21 : 77.01 : 535.37

Белоус В. М., Толстобров В. И., Шапиро Б. И. Люминесцентные исследования взаимодействия спектральных сенсibilизаторов с примесными центрами галогеносеребряных фотографических эмульсий. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22.

В обзоре обсуждается уменьшение интенсивности люминесценции (Ag_2S)_n-кластеров при использовании для возбуждения света из области поглощения J-агрегатов цианиновых красителей. Этот эффект связан с рассмотренным эффектом антирезонанса Фано. Показано, что антирезонанс является информативным методом исследования взаимодействия спектральных сенсibilизаторов с примесными центрами, образующимися в процессе химического созревания эмульсии. Установлено, что суперсенсibilизирующее действие 5-метил-7-оксис-1,3,4-триазинидолицина связано с образованием изоляционной прослойки между примесными серебро-серебряными центрами и красителем, приводящей к ослаблению окислительного действия дырок красителя по отношению к фотографически активным центрам. Ил. 9. Библиогр. 30 назв.

УДК 535.215; 541.147; 771.534.2 : 772.93

Акимов И. А., Демидов К. Б. Исследование природы связи между спектральной и химической сенсibilизацией. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22.

На основании исследований энергетических спектров локальных состояний по всей ширине запрещенной зоны в $AgHal$, ZnO и ZnS показано, что для получения в фотопроводнике высокой эффективности спектральной сенсibilизации красителем в нем путем предварительной химической сенсibilизации должны быть созданы глубокие и мелкие донорные центры с плотностью порядка 10^{17} — 10^{19} см⁻³. Найден, что адсорбированные молекулы красителя — спектрального сенсibilизатора — обогащают хвосты плотностей локальных состояний в S- и V-зон, а молекулы красителя — фотографического десенсibilизатора — увеличивают плотность состояний вблизи запрещенной зоны, т. е. первые являются одновременно и химическими сенсibilизаторами, а вторые — химическими десенсibilизаторами. Ил. 8. Библиогр. 31 назв.

УДК 771.534.13 : 771.534.21

Шапиро Б. И., Каплуш Л. Я., Куркина Л. Г. Исследование эффективности акцентирования фотоэлектронов и дырок в процессах химической и спектральной сенсibilизации особомелкозернистых галогеносеребряных эмульсий. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22.

Для оценки предельной светочувствительности особомелкозернистых эмульсий методом конкурентных реакций изучен вклад в чувствительность акцентирования электронов и дырок, образующихся при фотовозбуждении $AgHal$ или спектральной сенсibilизатора, продуктами химической сенсibilизации — сернистой (S) и сернисто-золотой (S + Au) сенсibilизации. Кроме того, изучена химическая сенсibilизация красителями.

Сформулировано правило для эффективной химической сенсibilизации особомелкозернистых эмульсий красителями, единое для различных видов химической сенсibilизации. На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что традиционная сернисто-золотая сенсibilизация особомелкозернистых эмульсий не обеспечивает достижения предельных величин светочувствительности и имеется некоторый «запас» или по собственной, так и по дополнительной светочувствительности. Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. 24 назв.

УДК 547.712

Климов Э. Ф., Сергеева Э. Н., Кононенко И. И., Альперович М. А., Шапиро Б. И. О взаимодействии поликарбонильных с компонентами фотографической галогеносеребряной эмульсии. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22.

Проведено исследование спектров поглощения и стабильности трипентакарбонильных красителей в водно-спиртовых, в водно-мелативных растворах и в особомелкозернистой $AgBr(J)$ -эмульсии в зависимости от величины рАг и присутствия суперсенсibilизатора — ди(п-анилин)фенилфосфина. Установлено, что уменьшение рАг, а также введение суперсенсibilизатора увеличивает интенсивность поглощения и стабильность трипентакарбонильных, адсорбированных на микрокристаллах $AgHal$ в молекулярном состоянии, за счет уменьшения их взаимодействия с водой и мелативным суперсенсibilизатором и при понижении рАг эмульсии. Табл. 2. Ил. 6. Библиогр. 7 назв.

77.01 : 771.534.21

Смирнов Ю. П., Мейклар П. В. Влияние адсорбции красителей различных классов на физические свойства эмульсионных микрокристаллов. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22.

Методом синхронного и последовательного наложения импульсов электрического поля и света изучено влияние адсорбции цианиновых красителей различного строения на ионную проводимость после адсорбции красителей. Показано, что в зависимости от строения красителей ионная проводимость, а также внутренние электрические поля либо мало изменяются, либо мало изменяются. Кроме того, красители вызывают заметные изменения распределения светочувствительности и глубины

микрокристаллов, не подвергнутых химической сенсibilизации. Дано объяснение наблюдаемых эффектов. Ил. 6. Библиогр. 12 назв.

УДК 721.534.13; 678 : 746.522

Румянцев Б. М., Балабанов Е. И., Семенова Л. В., Юдина Г. И., Мельничук Л. А. Исследование первичных фотофизических процессов сенсibilизированной фотогенерации носителей тона в поли-N-винилкарбазоле и поли-N-опоксипропилкарбазоле. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22.

Показано, что максимальная эффективность фотогенерации на стадии первичных фотофизических процессов определяется конкуренцией безызлучательного переноса энергии от возбужденной молекулы сенсibilизатора к центру генерации и безызлучательного переноса на ассоциаты. Обнаружено, что в слоях высокомолекулярных полимеров пространственное распределение молекул сенсibilизатора отличается значительной неоднородностью, приводящей к интенсивной миграции энергии возбуждения при самых низких концентрациях сенсibilизатора, а также и усилению образования ассоциатов. При этом ассоциаты из-за повышения уровня возбуждения становятся активными во всех фотофизических процессах (флуоресценция, фотогенерация). Ил. 20. Библиогр. 20 назв.

УДК 621.373.826.038.824

Малышев В. И. Применение полиметиновых красителей в квантовой электронике. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22.

Статья содержит краткий обзор работ по применению полиметиновых красителей в квантовой электронике, в том числе в качестве модуляторов добротности и твердотельных лазерах, генерирующих гигантские импульсы, в лазерах, генерирующих пикосекундные импульсы, и в качестве «равнано» в многокаскадных лазерных усилителях. Ил. 11. Библиогр. 37 назв.

УДК 621.373.826.038.824

Пронская О. В., Тихонов Е. А. Полиметиновые красители для генерации и модуляции лазерного излучения. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22.

Представлены результаты работ по созданию оптимальных структур молекул полиметиновых красителей, используемых в качестве активных сред лазеров для спектрального диапазона 710—1000 нм. На основании теоретической модели активной среды проанализированы требования, которым должны удовлетворять такие красители. Экспериментально изучены взаимосвязи структурных, спектральных и генерационных характеристик, позволяющая приближать краситель к модели. Приведен перечень красителей, наиболее полно удовлетворяющих требованиям лазеростроения. Табл. 1. Ил. 8. Библиогр. 30 назв.

УДК 773.9

Шерстюк В. П. Определение фотографических свойств фотоструктурирующихся и фотоматериализующихся материалов с учетом формально-кинетических особенностей реакций в полимерной матрице. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1984, т. 22.

Для слоев желатин и ряда химически модифицированных желатин, сенсibilизированных солями хромовой кислоты, а также для изоцианатсодержащих фотополимеризующихся полимеров найдено распределение эффективных кинетических констант и определены фотографические свойства на аморфной кинетической кривой, спрямленных в соответствии с уравнением диффузионно-контролируемой реакции и ступенчатой кинетики. Высказано суждение, что построение кинетической кривой в полулогарифмической системе координат может быть теоретически обосновано применением модели ступенчатой кинетики. Табл. 4. Ил. 6. Библиогр. 27 назв.

20 36