

А.Н. Теренин

**Фотохимия красителей и родственных
органических соединений**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
А11

А11 **А.Н. Теренин**
Фотохимия красителей и родственных органических соединений / А.Н. Теренин – М.: Книга по Требованию, 2024. – 358 с.

ISBN 978-5-458-37560-3

Выцветание красителей, фотосинтез в растениях и сенсбилизация фотопленки к инфракрасным лучам — общеизвестны. Между тем мы еще далеки от понимания этих явлений, а следовательно лишены возможности сознательно управлять ими. В соответствии с поставленной задачей при составлении книги были, главным образом, использованы работы теоретического направления, имевшие целью выяснить механизм данного явления.

ISBN 978-5-458-37560-3

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразия соединений органической химии красители выделяются интенсивным поглощением видимого света. Последнее сообщает им те яркие цвета, которые послужили причиной их широкого использования с давних времен для крашения. Однако значение красителей не исчерпывается их эстетическим применением. Свет есть энергия, а, следовательно, красители представляют собой мощные приемники радиации, превращающие ее в иные формы.

На продуктивном использовании природными красителями энергии света основана возможность жизни на земле. Действительно, от него зависит ассимиляция растениями углерода из углекислоты атмосферы и чувствительность глаза к свету. Активное поведение красителя на свету по отношению к окрашенному объекту проявляется в ряде явлений. С ним связано очувствление фотографической эмульсии к излучению, нормально на нее не действующему. Оно вызывает механическое разрушение окрашенного объекта и приводит к разложению живой клетки.

Краситель сам испытывает разрушающее действие света, что приводит к его выцветанию. Техника использовала это явление для цветной фотографии, но в больших масштабах изыскивает меры к его предотвращению.

Внимание физиков привлекали в красителях оптические явления, не связанные с их химическим изменением, как например испускание света флуоресценции, избирательное поглощение и отражение, аномальная дисперсия. Эпизодически красители применялись также в опытах по фотоэлектричеству. За последнее десятилетие большие успехи сделала теория цветности окрашенных соединений и красителей.

Несмотря на разнообразие отраслей знания и техники, занимающихся красителями и использующих их на практике, мы не имеем до настоящего времени достаточно полной глубокой теоретической трактовки физических и химических процес-

сов, идущих в них под действием света. Причиной такого состояния этой важной области являются: сложность молекулярного строения красителя, разнообразие его физико-химических состояний, усложняющее участие среды в фотореакциях и, наконец, многообразие путей превращения красителя, создающее запутанное протекание фотореакции в реальных условиях.

Совершенно ясно, что проблема фотохимии красителей вступила в настоящее время в такую стадию, когда требуется систематизация громадного и разнообразного фактического материала и его обобщение с точки зрения современных представлений. Такое подведение итогов послужит отправным моментом для постановки методически новых изысканий принципиального характера, важность которых для практики не требует дополнительного обоснования.

Данная книга является попыткой дать обзор теоретических основ фотохимии красителей^{1, 1)}

Для понимания фотореакций в красителях необходимо также рассмотреть действие света на более простые окрашенные соединения и даже некоторые бесцветные циклические соединения, поглощающие ультрафиолетовую радиацию. Поэтому термин молекула красителя используется нами иногда в расширенном смысле, включающем цветные органические соединения, а не только такие из них, которые применяются для окрашивания, т. е. способны фиксироваться на волокне, и которым собственно прилежено наименование „краситель“. Последний признак для фотохимии красителей является важным, но все же побочным фактором. Существенное значение имеет то обстоятельство, что большинство красителей представляет собой молекулярные ионы. С этим связано не только резкое возрастание поглощения света красителем, по сравнению с цветными соединениями, но и его физико-химическое поведение в растворах, своеобразии которого следует учитывать при рассмотрении фотопроцессов.

Мы намеренно не затрагиваем в этой книге два обширных раздела фотохимии красителей, относящихся к фотобиологии, а именно: фотосинтез в растениях и фотодинамическое действие на живую клетку. Включение их значительно увеличило бы и без того возросший против первоначального намерения объем книги. Кроме того, по этим разделам имеются современные монографии.²⁾

1) Цифры петитом без скобки относятся к литературе в конце книги.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

*ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В КРАСИТЕЛЯХ*

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА

1. Цвет и спектр поглощения

Воспринимаемый нами цвет окрашенных объектов есть результат избирательного поглощения красителем определенных участков в непрерывном спектре падающего белого света. Только в редких случаях наблюдаемый цвет обусловлен избирательным отражением от поверхности красителя, присутствующего в большой концентрации, например в виде кристалликов.

Поглощение света лучше наблюдать после его прохождения через однородные окрашенные среды — растворы и пленки, где оно не осложнено многократными внутренними преломлениями и отражениями, присущими объектам с дисперсной структурой, например тканям.

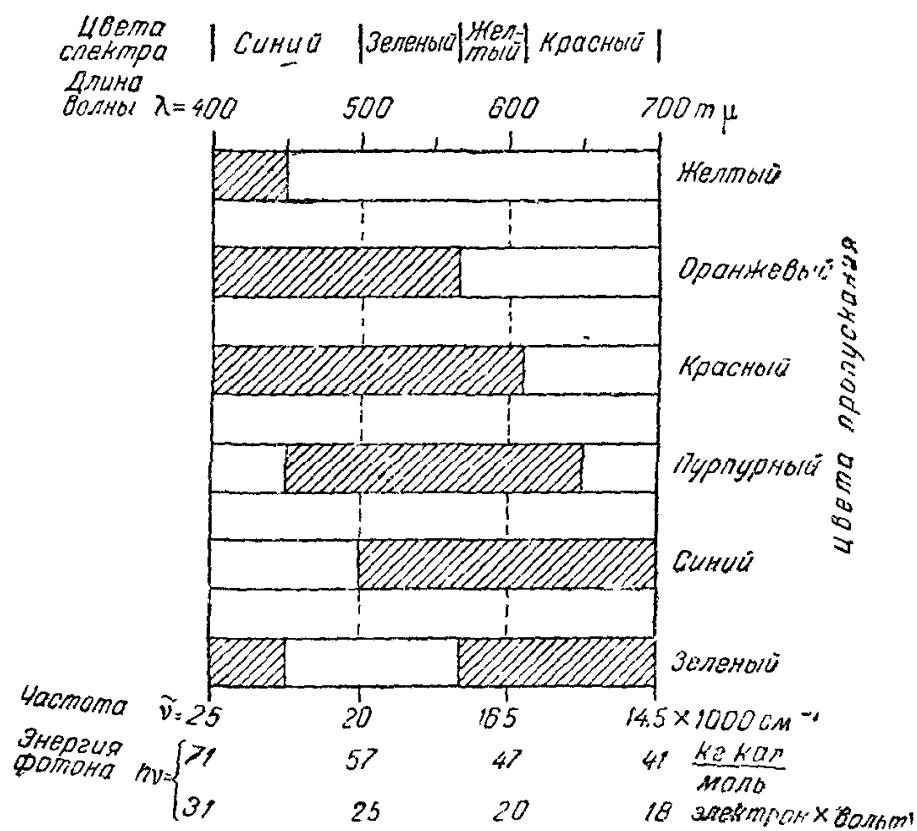
В зависимости от положения в спектре участка избирательного поглощения, глаз ощущает тот или иной цвет как результат совместного действия всех остальных, пропущенных красителем областей видимого спектра.

На фиг. 1 заштрихованы различные участки спектра, не пропускаемые каким-либо красителем; воспринимаемые при этом глазом цвета указаны на фигуре для каждого случая справа. Они являются дополнительными к поглощенному цвету в том смысле, что при совместном их действии глаз испытывает ощущение белого света. Из сказанного явствует, что цвет, возникающий после прохождения белого света через окрашенное тело, как правило, не есть чистый спектральный, а смешанный.

Ощущение одного и того же смешанного цвета можно создать самым разнообразным сочетанием поглощаемых и пропускаемых участков спектра. Поэтому для однозначной характеристики поглощения света красителем нельзя ограничиться

указанием на цвет последнего, а необходимо привести положение, а также вид его полосы поглощения в спектре.

Полосы поглощения красителей не имеют столь резко очерченных границ, какие изображены на фиг. 1. В действительности имеется преобладающий максимум поглощения, спадающего в обе стороны, т. е. некоторое распределение поглощения по длинам волн, характерное для каждого краси-



Фиг. 1. Цвет и спектр поглощения.

теля. Для локализации максимума поглощения в „односторонних“ полосах, лежащих на краях видимого спектра (фиг. 1), необходимо распространение наблюдений на смежные невидимые области — ультрафиолетовую для красителей желтого цвета, инфракрасную — для сине-зеленых красителей. Красители коричневого и черного оттенка отличаются нерезкой полосой поглощения, захватывающей широкое протяжение длин волн.³

Как следует из фиг. 1, последовательное смещение полосы поглощения от фиолетового конца видимого спектра к красному вызывает следующую последовательность воспринимаемых нами цветов:

желтый → оранжевый → красный → пурпурный → синий → синезеленый.

Такое чередование цветов получило в химии красителей укоренившееся название „углубления“ цвета, а обратная последовательность — „повышения“ цвета. Структурные изменения или действия среды, вызывающие „углубление“ цвета красителя, называют батохромными причинами, а приводящие к повышению первоначального цвета — гипсохромными (по-гречески „бáтос“ — глубина, „гѳпсос“ — высота, „хрóма“ — цвет).

Из предыдущего явствует, что батохромный эффект вызывается смещением полосы поглощения в сторону длинных волн, а гипсохромный — в сторону коротких.

Кроме смещения, полоса поглощения красителя может испытать усиление (гиперхромный эффект) или ослабление (гипохромный эффект), с сопутствующими изменениями насыщенности или даже оттенка цвета (по-гречески „гипér“ — над; „гипó“ — под).

Сопоставим здесь обозначения и единицы измерения величин, которые характеризуют положение в спектре.

λ ($m\mu$): длина волны монохроматического света, выраженная в миллимикронах ($1 m\mu = 10^{-7} \text{ см} = 10 \text{ \AA}$); в видимом спектре λ меняется от 400 до 760 $m\mu$ (фиг. 1).

ν (сек.⁻¹ или $\frac{1}{\text{сек.}}$): частота колебания света в секунду, связанная с длиной волны соотношением $\nu\lambda = c$, где c — скорость света $= 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{см}}{\text{сек.}}$, если λ выражена в $m\mu$, это соотношение принимает вид: $\nu\lambda_{m\mu} = 3 \cdot 10^{17} \frac{m\mu}{\text{сек.}}$.

Частоты колебания имеют для видимого света порядок величины 10^{15} сек.⁻¹. Если за единицу частоты колебания принять 1 френель ($1 f = 10^{12}$ сек.⁻¹), то в этих единицах частоты колебания выражаются трехзначными числами.

$\tilde{\nu}$ (см.⁻¹ или $\frac{1}{\text{см}}$): число волн λ в 1 см или „волновая“ частота (волновое число), определяемая соотношением $\tilde{\nu}\lambda_{\text{см}} = 1$ или, в миллимикронах:

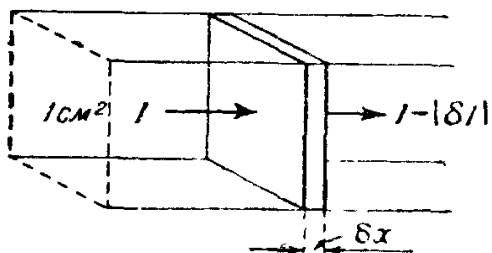
$$\tilde{\nu}\lambda_{m\mu} = 10^7.$$

Величины $\tilde{\nu}$ выражаются пятизначными числами (фиг. 1). В старых работах встречается $\hat{\nu}$, выраженное в мм.⁻¹, которое в 10 раз меньше $\tilde{\nu}$, выраженного в см.⁻¹.

2. Законы поглощения света

Пусть в весьма тонкий слой однородной окрашенной среды вступает поток монохроматической световой энергии с длиной волны λ , поглощаемой красителем (фиг. 2). Если через каждый см^2 поверхности слоя вступает ежесекундно I эрг, то световой поток равен $I \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \text{сек.}}$. После прохождения слоя, имеющего толщину δx см, поток уменьшается в результате поглощения на положительную величину $|\delta I|$, представляющую собой энергию, поглощаемую ежесекундно в этом слое.

Допуская, что ослабление потока определяется только числом поглощающих частиц — молекул, находящихся на его



Фиг. 2. Поглощение светового потока в тонком слое.

пути, и не зависит от абсолютной величины потока, а также от взаимного влияния молекул, можно получить два основных закона поглощения, подтвержденных опытом:

1) Каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной окрашенной среды поглощает определенную долю входящего в него потока радиации: закон Буге (1729) — Ламберта (1760).

2) Поглощение данным тонким слоем пропорционально числу окрашенных молекул, в нем содержащихся, а следовательно, также числу их в единице объема среды, т. е. их концентрации: закон Бэра (1852).

Первую закономерность можно сформулировать как независимость поглощательной способности молекул от энергии светового потока I . Строгое соблюдение этого закона было показано Вавиловым (1920) посредством опыта, при котором поток изменялся от крайне малого значения до очень большого, а именно с 10^{-11} до $10^8 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \text{сек.}}$, т. е. при изменении потока в 10^{19} раз!⁴

Напротив, закон Бэра, утверждающий независимость поглощательной способности молекул от их сближения при увеличении концентрации, для красителей обычно нарушается и может рассматриваться лишь как правило, справедливое только при достаточном разведении раствора.

Выразим концентрацию красителя числом n его молекул в 1 см^3 . В таком случае, в заштрихованном на фиг. 2 объеме

слоя, равном δx см³, находится $n \delta x$ молекул красителя. Поглощаемая в этом объеме доля светового потока есть $\frac{|\delta I|}{I} = \frac{-\delta I}{I}$, где $|\delta I|$ есть абсолютное значение величины, на которую уменьшается поток, а δI — сама, отрицательная, величина изменения потока ($\delta I < 0$). Согласно приведенным двум законам поглощения, эта доля пропорциональна числу молекул, находящихся в объеме, т. е.

$$-\frac{\delta I}{I} = k n \delta x: \text{ закон Ламберта-Бэра,} \quad (1)$$

где коэффициент пропорциональности k называется молекулярным коэффициентом поглощения. Он зависит, разумеется, от примененной длины волны и представляет собой константу, характеризующую поглощательную способность молекулы для данной длины волны.

В формуле (1) слева от знака равенства стоит отвлеченное число. Поэтому k измеряется единицей, размерность которой обратна размерности произведения $n \delta x$ или $\frac{1}{\text{см}^3} \cdot \text{см}$, т. е. k измеряется в см².

Обратимся к вопросу измерения молекулярной константы k , важность которой явствует из последующего изложения.

Выше мы намеренно рассматривали поглощение в очень тонком слое для выяснения сущности явления. В действительности всегда имеют дело с окрашенным слоем конечной толщины l см, поглощение в котором настолько велико, что для него выражение (1) непосредственно неприменимо. Однако такой слой может быть мысленно разложен на ряд тонких слоев, последовательно проходимых светом, для каждого из которых справедлива формула (1). Перепишем последнюю в виде $\delta \log I = -K \delta x$ и проинтегрируем это выражение от начальной величины светового потока I_0 , вошедшего в слой при значении координаты $x = 0$, до конечного его значения I_l после прохождения слоя, когда координата $x = l$. Получаем

$$\log I_l - \log I_0 = -Kl \text{ или } \log \frac{I_l}{I_0} = -Kl,$$

откуда следует обычное выражение закона Буге-Ламберта для слоя конечной толщины l :

$$\frac{I_l}{I_0} = e^{-Kl}, \quad (2)$$

где e — основание натуральных логарифмов (\log).

По закону Бэра константа K пропорциональна концентрации красителя; $K = kn$.

Отношение величины потока, вышедшего из слоя l к вошедшему I_0 , носит название „пропускания“ слоя T :

$$T = \frac{I_l}{I_0} = e^{-knl}. \quad (3)$$

Энергия светового потока, поглощенная слоем A , равная $I_0 - I_l$, получается из выражения (3) вычитанием обеих его половин из 1:

$$A = I_0 - I_l = I_0(1 - e^{-knl}). \quad (4)$$

Концентрацию растворенного вещества принято в химии выражать числом c грамм-молей в 1 литре раствора; при этом, вместо молекулярного коэффициента поглощения k , необходимо соответственно пользоваться новым молярным коэффициентом поглощения ϵ , который удовлетворяет условию:

$$\epsilon c = kn = K. \quad (4')$$

Отсюда получаем обычное выражение закона Ламберта-Бэра:

$$\frac{I_l}{I} = e^{-\epsilon cl}. \quad (5)$$

Численное соотношение между обоими коэффициентами получается равным:

$$\frac{\epsilon}{k} = \frac{n}{c} = \frac{6.06 \cdot 10^{23} c}{1000 c} \approx 6 \cdot 10^{20}$$

или

$$k = 1.6 \cdot 10^{-21} \epsilon. \quad (6)$$

На практике, для большего удобства, пользуются десятичными логарифмами и закон Ламберта-Бэра представляют в следующей форме:

$$\frac{I_l}{I_0} = 10^{-\epsilon_{10} cl}$$

или

$$\log_{10} I_0 - \log_{10} I_l = \epsilon_{10} cl, \quad (7)$$

где ϵ_{10} — десятичный „молярный“ коэффициент поглощения принято называть коэффициентом погашения (экстинкции). Он связан с предыдущим соотношением: $\epsilon_{10} = 0.43 \epsilon$ и следовательно:

$$k = 1.6 \cdot 10^{-21} \epsilon \approx 7 \cdot 10^{-22} \epsilon_{10}. \quad (8)$$