

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. ДЕИЧМЕЙСТЕР, И. И. ЛЕВКОЕВ, Э. Б. ЛИФШИЦ и С. В. НАТАНСОН

**О ПОЛОЖЕНИИ МАКСИМУМА ОЧУВСТВЛЕНИЯ  
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ  
ПОЛИМЕТИНМЕРОЦИАНИНАМИ**

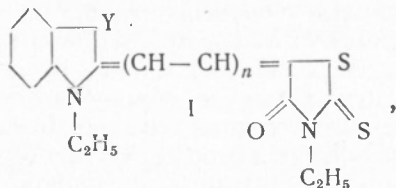
(Представлено академиком А. Н. Терениным 27 X 1953)

Максимумы очувствления сенсibilизированных галоидосеребряных фотографических эмульсий всегда смещены в длинноволновую область по сравнению с максимумами поглощения спиртовых растворов содержащихся в них оптических сенсibilизаторов. Этот батохромный сдвиг обычно составляет 25—45 м $\mu$  (1, 2), увеличиваясь лишь в случае некоторых поликарбоцианинов до 50—70 м $\mu$  (3), и объясняется изменением спектра поглощения красителя при его адсорбции на поверхности галогидного серебра (4, 5).

Указанное смещение полосы поглощения адсорбированного красителя обусловливается не столько повышенным коэффициентом преломления бромистого серебра по сравнению с этиловым спиртом (1) (2,2 против 1,36), но в основном, повидимому, изменением энергетического состояния молекул сенсibilизатора (3, 6, 7) в результате их электростатического взаимодействия с адсорбентом, поляризующего действия последнего и значительного влияния сил ван-дер-Ваальса\*.

При изучении сенсibilизирующих свойств мероцианинов производных 3-этилроданина нами было обнаружено, что максимумы очувствления некоторых красителей этого ряда с длинной полиметиновой цепью смещены в длинноволновую область по сравнению с максимумами поглощения их спиртовых растворов более резко, чем для цианинов. При этом изменение концентрации красителей в эмульсии не оказывало влияния на положение длинноволновой полосы очувствления, которую поэтому следует считать основной в спектре сенсibilизации.

В связи с этим нами были исследованы спектры очувствления ряда мероцианинов производных 3-этилроданина строения I, отличающихся длиной полиметиновой цепи и основностью азотистых гетероциклических остатков.



где Y = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, S или CH=CH; n = 1, 2 или 3.

Исследованные мероцианины подвергались тщательной очистке путем хроматографирования на окиси алюминия и не содержали даже следов солеобразных красителей (например, карбо- или поликарбоцианинов).

\* Правильнее было бы сравнивать положения максимумов сенсibilизации красителей и их поглощения в газообразном состоянии (3) или в неполярных растворителях, например гексане (8). Применение спиртовых растворов вызвано тем, что большинство сенсibilизаторов нерастворимо в этих растворителях и не может быть получено в газообразном состоянии.

Максимумы поглощения спиртовых растворов мероцианинов и максимумы очувствления сенсibilизированных ими бромидосеребряных эмульсий приведены в табл. 1.

Таблица 1

Гетероциклич. азотистый остаток	Число виниленовых групп <i>n</i>	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{сенсibilиз.}}$ в м $\mu$	$\lambda_{\text{макс.}}^{\text{поглощ.}}$ в м $\mu$	Батохромный сдвиг максимума сенсibilиз. в м $\mu$	Гипсохромное смещение в м $\mu$
3,3-диметилиндолин . . . . .	1	565	503	62	41
	2	680	574	106	49,5
	3	795	606	189	124
Бензтиазол . . . . .	1	580	524	56	26
	2	680	607	73	26,5
	3	800	636	164	102,5
Хинолин (2) . . . . .	1	600	568	32	6
	2	705	660	45	1,5
	3	800	687	113	79,5

Рассмотрение табл. 1 показывает, что удлинение полиметиновой цепи всех исследованных мероцианинов вызывает последовательный и примерно постоянный батохромный сдвиг максимума очувствления в среднем на 95—120 м $\mu$ . Максимумы же поглощения спиртовых растворов этих красителей при этом хотя и смещаются в длинноволновую область, но величина сдвигов уменьшается с длиной цепи (от 95 до 25 м $\mu$ ) и зависит от природы гетероциклических азотистых остатков.

Поэтому разница в положении максимумов сенсibilизации и поглощения для исследованных красителей не остается постоянной, а колеблется в пределах 32—189 м $\mu$ . При этом сдвиг максимума сенсibilизации возрастает по мере уменьшения основности гетероостатка и удлинения полиметиновой цепи красителей. Приведенные в табл. 1 величины гипсохромных смещений максимумов поглощения исследованных красителей в спиртовом растворе, характеризующие степень равномерности распределения в этих условиях электронной плотности вдоль полиметинового хромофора, также резко возрастают при удлинении цепи мероцианинов с остатками малой и средней основности — индолина и бензтиазола. Для красителей же с более основным остатком хинолина (2) удлинение цепи вначале вызывает уменьшение гипсохромного смещения (от 6 до 1,5 м $\mu$ ), которое затем вновь резко возрастает (до 79,5 м $\mu$ ).

Сопоставляя эти данные с величинами батохромных сдвигов максимумов сенсibilизации относительно максимумов поглощения спиртовых растворов красителей, видно, что эти сдвиги резко возрастают и становятся аномальными лишь в случае мероцианинов, характеризующихся в спиртовом растворе значительным гипсохромным смещением максимума абсорбции, в молекулах которых в этих условиях равномерность распределения электронной плотности вдоль полиметиновой цепи, очевидно, значительно нарушена.

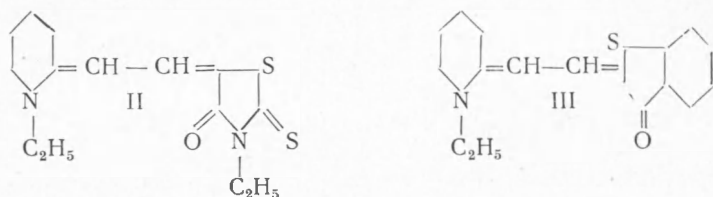
Так, для гексаметинмероцианинов производных индолина, бензтиазола и хинолина (2) гипсохромные смещения максимумов поглощения составляют 124,5, 102,5 и 79,5 м $\mu$ , а батохромные сдвиги максимумов сенсibilизации, соответственно, 189, 164 и 115 м $\mu$ .

Известно, что увеличение равномерности распределения электронной плотности вдоль цепи внутриионоидных красителей, сопровождающееся углублением окраски, может быть вызвано повышением полярности среды<sup>(11, 14)</sup>. Поэтому при адсорбции мероцианинов на поверхности поляр-

ного галоидного серебра электронные смещения от атома азота должны увеличиваться, обуславливая тем самым в малополярных соединениях более равномерное распределение электронной плотности вдоль полиметиновой цепи по сравнению со спиртовыми растворами и, соответственно, углубление окраски. Этим, вероятно, и объясняются большие величины батохромных сдвигов максимумов очувствления исследованных мероцианинов по сравнению с наблюдаемыми в ряду поликарбоцианинов.

Углубление окраски неионоидных красителей и появление (или исчезновение) ее у некоторых соединений при адсорбции на поверхностно-активных веществах, солях или глинах отмечалось рядом авторов и также связывалось с поляризующим влиянием этих адсорбентов (15-19). С вышеуказанной точки зрения, при значительном увеличении полярности мероцианинов (например, при увеличении основности азотистого гетероциклического остатка) различие в положениях максимумов сенсibilизации и поглощения их спиртовых растворов должно уменьшаться и максимум очувствления, возможно, даже может быть расположен в более коротковолновой области.

Как оказалось, у некоторых высокополярных диметинмероцианинов батохромный сдвиг максимума сенсibilизации, действительно, значительно уменьшается. Так, в случае мероцианинов с остатком пиридина (2) для производного 3-этилроданина (II) этот сдвиг равен лишь 18 м $\mu$  ( $\lambda_{\text{макс}}$  поглощения 542 м $\mu$ ,  $\lambda_{\text{макс}}$  сенсibilизации 560 м $\mu$ ), а для производного тионафтенона (3) (III) положения максимумов сенсibilизации и поглощения совпадают (555 м $\mu$ ).



Эти данные подтверждают, таким образом, высказанное предположение о весьма большом влиянии поляризующего действия бромистого серебра на величину смещения максимума сенсibilизации исследованных мероцианинов по отношению к максимуму поглощения их в спиртовых растворах.

В связи с этим можно предполагать, что в случае солеобразных красителей, например цианинов, сдвиг максимума сенсibilизации также в основном обуславливается поляризующим действием адсорбента.

Всесоюзный научно-исследовательский  
кинофотоинститут

Поступило  
20 X 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. W. Vogel, Ber., 7, 976 (1874).
- <sup>2</sup> A. Hübl, Edere. Handb., 19, 183 (1905).
- <sup>3</sup> S. E. Sheppard, J. Chem. Phys., 9, 96 (1941).
- <sup>4</sup> С. В. Натансон, Nature, 140, 177 (1937); ЖФХ, 11, 157 (1938).
- <sup>5</sup> J. Learmakers, В. Н. Carroll, С. J. Staud, J. Chem. Phys., 5, 878 (1937); J. Learmakers, ibid., 5, 889 (1937).
- <sup>6</sup> J. H. de Voer, Zs. Phys. Chem., 18, 49 (1932).
- <sup>7</sup> А. Н. Теренин, ЖФХ, 6, 189 (1935).
- <sup>8</sup> А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947, стр. 84.
- <sup>9</sup> А. И. Киприанов, Г. Т. Пилюгин, Уч. зап. ХГУ, 10, 104 (1937).
- <sup>10</sup> А. И. Киприанов, Докл. АН УССР, № 12, 3 (1940).
- <sup>11</sup> А. И. Киприанов, В. Е. Петрунькин, Докл. АН УССР, № 27 (1939); ЖОХ, 10, 613 (1940).
- <sup>12</sup> S. E. Sheppard, P. T. Newsome, H. R. Brigham, J. Am. Chem. Soc., 64, 2923 (1942).
- <sup>13</sup> И. И. Левкоев, Н. Н. Свешников, Э. Б. Лифшиц, ДАН, 74, 275 (1950).
- <sup>14</sup> L. G. S. Brooker, G. H. Keyes et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 5332 (1951).
- <sup>15</sup> W. Deutsch, Zs. Phys. Chem., (A) 136, 353 (1928).
- <sup>16</sup> E. Weitz, F. Schmidt, Ber., 72, 1740, 2099 (1939).
- <sup>17</sup> E. Weitz, Angew. Chem., 54, 64 (1940).
- <sup>18</sup> J. H. de Voer, J. F. Custers, Zs. Phys. Chem., (B) 25, 238 (1934).
- <sup>19</sup> Н. Е. Веденеева, ЖФХ, 21, 881 (1947); Н. Е. Веденеева, М. А. Ратеев, ДАН, 71, 141 (1950).