

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. И. ДИЛУНГ и Б. Я. ДАИН

**ТЕМНОВЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛЕНОК
ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С КИСЛОРОДОМ
И ВЛАГОЙ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 9 II 1954)

Для понимания сложных процессов, осуществляющихся при фотохимическом выцветании красителей на тканях, чрезвычайно важно раздельное изучение влияния на краситель кислорода и влаги — этих основных факторов среды. Такое изучение легче всего осуществить на твердых пленках красителей. Спектры поглощения таких пленок, весьма чувствительные к самым незначительным внешним влияниям, могут быть при этом с успехом использованы для выявления взаимодействия красителя с компонентами среды.

Используя этот метод при исследовании поведения двух трифенилметановых красителей — кристаллического фиолетового и малахитового зеленого, удалось показать, что молекулы этих красителей, находясь на твердой поверхности, уже в темновых условиях вступают во взаимодействие с парами воды даже при незначительной влажности. Образующиеся при этом лабильные ассоциаты красителей с водой, устойчивые во влажной атмосфере, будучи активированы квантами света, легко вступают во взаимодействие с кислородом. Таким образом, удается расчленить роль кислорода и влаги в сложных процессах фотохимического выцветания красителей.

Твердые пленки красителей получались путем сливания на предварительно тщательно очищенные и слегка нагретые стеклянные пластинки концентрированных спиртовых растворов. После быстрого испарения растворителя на стекле образовывались прозрачные и совершенно равномерные слои красителей, легко подвергавшиеся фотометрированию. Покрытые пленками пластинки вводились в стеклянные пробирки, присоединявшиеся к высоковакуумной установке. Устройство и расположение частей последней позволяли вводить в реакционный объем, где находились стеклянные пластинки, тщательно высушенный воздух, а также пары воды различного давления. После проведения каждой из этих операций реакционные сосуды отпаивались от установки, и заключенные в них пленки подвергались фотометрированию на фотоэлектрическом спектрофотометре. Такая методика работы давала возможность проследить за изменениями в спектрах, зависящими от условий среды.

Как известно ⁽¹⁾, нанесение красителей в виде твердых пленок на стекло или кварц приводит к довольно значительным изменениям их спектров поглощения. В основе этих деформаций спектров лежат, повидимому, самые разнообразные причины, которые совершенно не выяснены. Они, однако, представляют значительный интерес в связи с важным вопросом о происхождении побочных максимумов в спектрах поглощения соответствующих растворов. Дело в том, что эти побочные максимумы

часто особенно отчетливо выступают в спектрах пленок при одновременном снижении основных максимумов. Рис. 1 иллюстрирует эти отличия в спектрах спиртового раствора и пленки, нанесенной из спиртового раствора, на примере кристаллического фиолетового. Как видно из этого рисунка, в спектре пленки особенно резко выступает максимум у 540 м μ , соответствующий по своему положению побочному максимуму спиртового раствора. Одновременно значительно снижен основной максимум у 590 м μ , характерный для раствора. Появление коротковолнового максимума удастся констатировать также в спектре пленки малахитового зеленого.

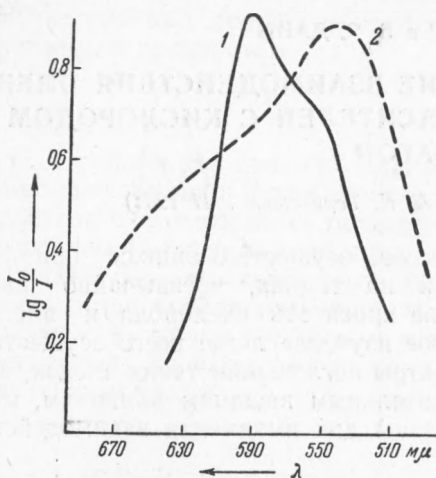


Рис. 1. Спектральные кривые поглощения кристаллического фиолетового. 1—в спиртовом растворе, 2—в виде твердых пленок на стекле, нанесенных из спиртового раствора

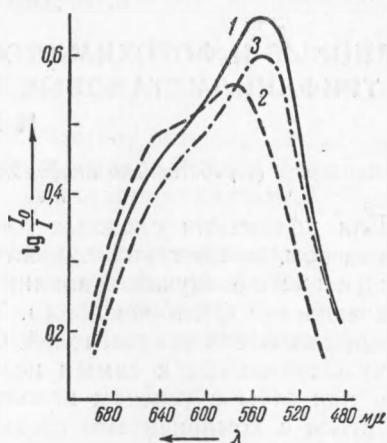


Рис. 2. Кривые поглощения пленки кристаллического фиолетового на стекле. 1—на воздухе, 2—в вакууме, 3—после введения в вакуум паров воды

Как следует, однако, из описанных ниже опытов, образование этих коротковолновых максимумов является результатом действия на пленки атмосферной влаги. Откачка реакционного объема с одновременным его прогревом до 70° приводит сразу к глубоким изменениям в спектрах пленок. Характерный для пленок кристаллического фиолетового максимум у 540 м μ исчезает. Одновременно наблюдается некоторое расширение полосы поглощения. Аналогичные деформации претерпевает спектр малахитового зеленого. Полностью исчезает коротковолновая полоса поглощения у 590 м μ , выступающая отчетливо у пленки в обычных условиях, и остается лишь одна полоса с максимумом у 660 м μ . Наблюдающиеся изменения в спектрах поглощения настолько значительны, что в случае кристаллического фиолетового они сказываются отчетливо в изменениях цвета пленок, видимых на-глаз без специальных измерений.

Достижаемое в результате откачки состояние пленок вполне устойчиво и сохраняется в вакуумных условиях в течение ряда суток. Попытки регенерировать исходное состояние путем впуска в реакционное пространство тщательно высушенного воздуха не приводят к положительным результатам. Однако введение паров воды сразу регенерирует спектр, характерный для пленок в обычном состоянии и содержащий соответствующие коротковолновые максимумы. Результаты описанных опытов иллюстрируются рис. 2 и 3.

Как видно из приведенных данных, после введения в реакционный объем паров воды регенерация исходного спектра оказывается неполной, хотя характер кривых и положения максимумов совпадают с первоначальным спектром. Это объясняется некоторым испарением красителя,

происходящим в вакуумных условиях. Действительно, как это следует из данных отдельных опытов, степень регенерации спектра зависит от температуры, при которой происходит откачка, и при высоких температурах оказывается весьма незначительной.

Описанные опыты однозначно говорят о том, что в твердой пленке красителя в обычных условиях влажного воздуха содержатся ассоциаты молекул красителя с водой. Эти ассоциаты являются носителями поглощения в коротковолновых полосах, возникающих в спектрах пленок. Связь молекул красителей с водой в этих ассоциатах достаточно лабильна, о чем свидетельствует легкое их разрушение при откачке. С другой стороны, связи эти устанавливаются довольно легко. Отдельные опыты

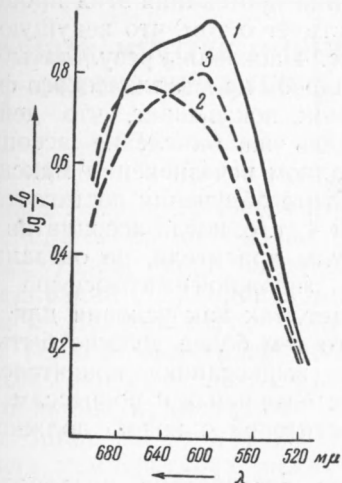


Рис. 3. Кривые поглощения пленки малахитового зеленого на стекле. 1 — на воздухе, 2 — в вакууме, 3 — после введения в вакуум паров воды

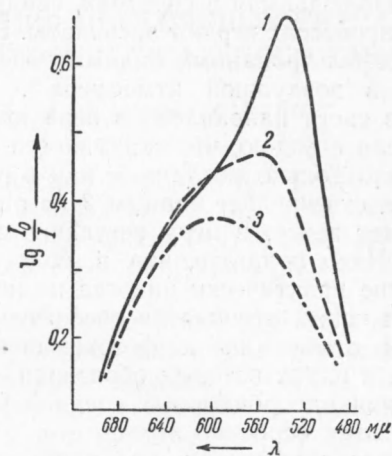


Рис. 4. Кривые поглощения пленки кристаллического фиолетового на стекле. 1 — до облучения, 2 — после 2-часового облучения на воздухе 1000-ваттной лампой, 3 — после 5-часового облучения

показали, что сообщение реакционного пространства с воздухом при обычной влажности приводит немедленно к регенерации спектра, характерного для пленок. Надо полагать, что мы имеем здесь дело с водородными связями, на что дают некоторое указание небольшие энергетические разницы между соответствующими максимумами (4—5 ккал/моль). С другой стороны, связи в этих ассоциатах отличны от обычных гидратационных связей, о чем свидетельствует тот факт, что в спектре водных растворов соответствующие коротковолновые максимумы выражены очень слабо. Надо полагать, что возникновение ассоциатов связано с адсорбцией паров воды на твердой пленке красителя и происходит лишь в тех случаях, когда имеются в наличии соответствующие для этого условия.

Существенные данные для понимания процессов фотовыцветания этих красителей были получены при облучении пленок видимым светом (1000-ваттной лампой). В воздушной атмосфере пленки обоих исследованных красителей чувствительны к свету и подвергаются обесцвечиванию. Чувствительность к свету и склонность к выцветанию сохраняются даже в том случае, когда реакционный объем подвергается глубокой откачке высоковакуумным насосом при одновременном прогреве реакционного объема до 80—90°. Тут безусловно играют роль те следы кислорода, которые остаются в объеме или адсорбированы на стекле даже в этих условиях глубокого вакуума. Об этом говорит тот факт, что при более тщательной очистке системы от кислорода и влаги удается все же

получить пленки, практически инертные к свету. Это достигалось путем многократно повторявшихся последовательных операций промывки всей системы тщательно очищенным и высушенным азотом и длительной глубокой откачки и тренировки системы при температуре 80—90°. Если в хорошо откачанную систему ввести пары воды, то ее инертность к свету сохраняется. Наличие кислорода оказывается, таким образом, совершенно необходимым условием осуществления процесса фотовыцветания.

Анализ полученных данных выявляет, однако, и другие важные детали, относящиеся к этим процессам. Оказывается, что способностью к фотохимическому окислению обладают как ассоциаты красителей с водою, так и не связанные с водою молекулы красителей (состояние, отвечающее кривым 2 на рис. 2 и 3). Однако картина протекания этих процессов, легко наблюдаемая в спектрах, свидетельствует о том, что ведущую роль в этих процессах играют ассоциаты. На рис. 4 показаны результаты облучения нефильтрованным видимым светом пленок кристаллического фиолетового в воздушной атмосфере*. Рисунок показывает, что действие квантов света направлено в первую очередь на окисление ассоциатов красителя с водою, что сказывается на полном исчезновении максимума у 540 мμ. Только после того как в результате облучения достигается состояние, отвечающее кривым 2 на рис. 3 и 4, т. е. когда ассоциатов в системе нет вовсе, в игру вступают молекулы красителя, не связанные с водою. Надо полагать, что в воздушной (влажной) атмосфере такое состояние практически никогда не наступает, так как условия для образования новых ассоциатов обеспечены. Это тем более должно быть верным по отношению к фотохимическому выцветанию красителей на тканях, в парах которых образование чувствительных к процессам фотоокисления адсорбционных соединений красителей с водою должно осуществляться особенно легко.

Вопрос о причинах преимущественного воздействия кислорода на ассоциаты «краситель — вода» требует специального исследования. Как было отмечено выше, эти ассоциаты в отсутствие кислорода не подвергаются реальному фотохимическим изменениям. Эти изменения отмечаются только тогда, когда в системе появляется кислород. Следует, однако, полагать, что поглощение света ассоциатами уже сразу вызывает в них такие изменения, которые в дальнейшем облегчают перенос электронов от них к кислороду. Это следует, в частности, из данных А. Т. Вартапяна (¹), показавшего, что пары воды подавляют фотопроводимость твердых пленок красителей в результате захвата электронов.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук СССР

Поступило
2 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Т. Вартапян, ЖТФ, 20, 847 (1950); ЖФХ, 27, 272 (1953).

* Точно такие же результаты получены с малахитовым зеленым.