

## СЕНСИБІЛІЗАЦІЯ СВІТЛОЧУТЛИВОСТІ СОЛЕЙ ДІАЗОНІЮ

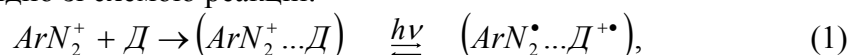
Н.П.Кондратенко, П.О.Кондратенко

(Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

Вища атестаційна комісія України)

В роботі проведені експериментальні і теоретична дослідження сенсibilізованого фотолізу солей діазонію в рідких і твердих розчинах. Знайдена величини квантових виходів сенсibilізованого фотолізу солей діазонію в залежності від природи розчинника, барвника (сенсibilізатора) та замісника в пара-положенні катіона фенілдіазонію. Показано, що ефект сенсibilізації присутній в рідких розчинах та пластифікованих полімерних шарах і відсутній в твердих полімерних розчинах. Проведені квантово-хімічні розрахунки, які дозволили описати експериментальні результати при умові, що дисоціація відновленого катіона діазонію здійснюється з нетермалізованого стану. Термалізація відновленого катіона відбувається в твердих розчинах, що зумовлює повне гальмування процесу дисоціації.

В останні три десятиліття з'явилося кілька десятків наукових праць, присвячених вивченню сенсibilізації фотолізу солей діазонію (СД) [1-5], в яких були закладені основи світлочутливості сенсibilізованих діазотипних матеріалів. В цих роботах було показано, що сенсibilізація фотолізу СД здійснюється за рахунок переносу електрона від сенсibilізатора до катіона діазонію (КД), об'єднаних електростатичними силами в асоціат, згідно зі схемою реакцій:



де Ar - арильний фрагмент КД, D - донор електрона (сенсibilізатор), RH – розчинник.

Наявність асоціації КД з молекулою сенсibilізатора підтверджується спостереженням смуг поглинання з переносом заряду [2], залежністю ефективності сенсibilізації від діелектричної сталої розчинника [6], а також залежністю оптичної густини в спектрі поглинання барвника від концентрації СД [5]. Ці результати дозволили авторам праці [7] знайти величини енергій спорідненості КД до електрона при різних замісниках в фенільному фрагменті КД. Виявилось, що величина енергії спорідненості КД до електрона закономірно збільшується зі збільшенням  $\sigma^+$ - константи Гамета (від 4,5 еВ для пара-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- до 6,5 еВ для пара-NO<sub>2</sub>-фенілдіазонію). Зрозуміло, що для існування фотопереносу електрона від молекули сенсibilізатора на КД необхідно, щоб потенціал іонізації збудженої молекули ( $I_G^* = I_G - h\nu$ ) був меншим за енергію спорідненості КД до електрона ( $E_A$ ), в той час як потенціал  $I_G$  повинен бути більшим  $E_A$ , щоб в темнових умовах перенос електрона не відбувався. Такі співвідношення обмежують вибір сенсibilізатора.

Наші дослідження показали, що ефективними сенсibilізаторами фотолізу СД (ми вивчали пара-заміщені борфториду фенілдіазонію - ФД) можуть виступати барвники, зокрема, ксантенові, тіазинові, оксазинові, поліметинові тощо. В той же час ароматичні сполуки (поліацени) виявились нездатними забезпечити сенсibilізацію СД.

Оскільки енергія спорідненості КД до електрона залежить від природи замісника, то, як показали дослідження (табл.1), ефективність сенсibilізації закономірно зростає зі збільшенням  $\sigma^+$ - константи (константи Гамета) замісника [8].

Як правило, оптична густина в області поглинання барвника падає в процесі сенсibilізованого фотолізу СД у відповідності до реакції (1). Такий ефект спостерігається

не тільки у водних розчинах, а і в етанолі чи ацетоні. І лише в формаміді ( $\text{H}_2\text{NCHO}$ ) пониження концентрації барвника відсутнє внаслідок утворення активного радикалу розчинника ( $\text{R}^\bullet = \text{H}_2\text{NC}^\bullet\text{O}$ ). Більше того, активність цього радикалу виявилась достатньою для відновлення всіх КД, крім *p*- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -ФД, що дозволило реалізувати ланцюгову реакцію дисоціації цих КД:



В інших розчинниках активність радикалу  $\text{R}^\bullet$  виявилась низькою.

Таблиця 1. Квантові виходи сенсibiliзації фотодисоціації водних розчинів (рН=6,0) солей діазонію.

Барвник	СД	<i>p</i> - $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -ФД	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O}$ -ФД	<i>p</i> -Br-ФД
Флуоресцеїн		$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,25	0,34
Еозин		$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,18	1,37
Бенгальський рожевий		$4,6 \cdot 10^{-2}$	0,29	0,27

Виходячи з наведених даних, можна було чекати, що ефект сенсibiliзації буде існувати як в рідкому, так і твердому розчиннику, і не повинен залежати від температури. Проте, з проведених нами досліджень УФ-спектрів поглинання та спектрів ЕПР опромінених розчинів виявилось, що в заморожених розчинах (вода, етанол, ацетон, формамід, діметилформамід) фотоперенос електрона від молекули сенсibiliзатора до КД відсутній.

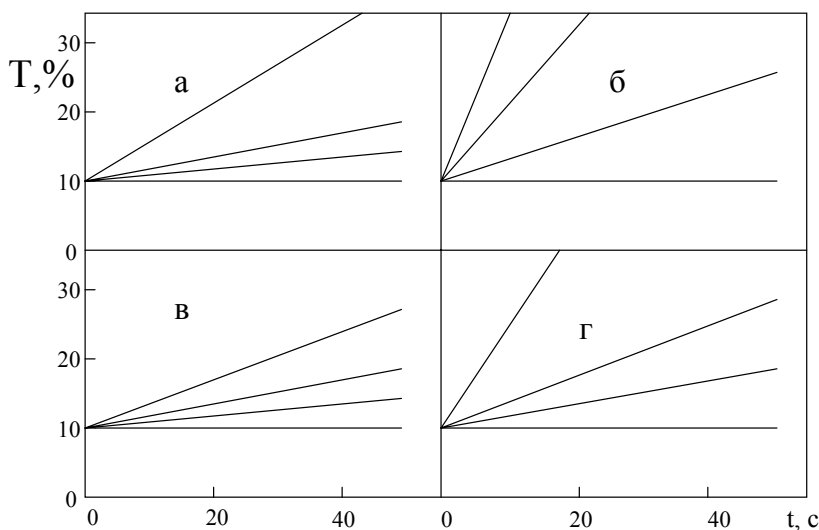


Рис.1. Кінетика сенсibiliзованого еозином фотолізу  $\text{H}_3\text{CO-Ph-N}_2^+$  при різних концентраціях пластифікатора (ПЕГ): 0%, 10%, 30%, 42% в різних полімерних матрицях: а) – СММ, б) – ПВА, в) – ПВЕ, г) – ПВП.

З іншого боку, дослідження сенсibiliзованого фотолізу СД в полімерних шарах показали, що при кімнатній температурі в твердому полімерному розчині реакція фотопереносу електрона відсутня і відсутній ефект сенсibiliзації СД (рис.1). З рис.1 випливає, що введення пластифікатора (поліетиленгліколю - ПЕГ) в полімерний шар забезпечує протікання реакцій сенсibiliзованого фотолізу СД, причому швидкість реакції (швидкість зміни пропускання  $T$  розчину в області смуги поглинання СД (313 нм) –  $dT/dt$  при малих часах пропорціональна швидкості сенсibiliзованого фотолізу СД –  $d[\text{СД}]/dt$ ) зростає зі збільшенням вмісту пластифікатора в шарі. Залежність швидкості

сенсibiliзованого фотолізу СД від природи полімерної матриці пояснюється тим, що ПЕГ по-різному пластифікує їх. Найкраще пластифікація виявилась у випадку полівінілацетату (ПВА) та полівінілпіролідону (ПВП), гірше для кополімеру метилметакрилату з метакриловою кислотою (СММ) та полівінілетилацетату (ПВЕ). Практично у всіх випадках пластифікований полімер нагадує гель. Таким чином, ефективність сенсibiliзованого фотолізу СД збільшується при зменшенні жорсткості полімерного розчинника.

Для з'ясування такого впливу полімерного розчинника на швидкість сенсibiliзованого фотолізу СД в роботі проведені квантово-хімічні розрахунки (з використанням методів MNDO та AM1 [9]) енергетичної поверхні електронної системи КД та його відновленої форми ( $\text{ArN}_2^{\bullet}$ ) в залежності від довжини дисоціюючого зв'язку  $r_{\text{C-N}}$ . Розрахунки проведені для оптимізованої геометрії КД, після чого вводився надлишковий електрон і задавалась довжина дисоціюючого C-N-зв'язку. Результати таких розрахунків наведені на рис.2. Ці розрахунки показали, що при переносі електрона на КД його геометрія виявляється нерівноважною: лінійна структура групи C-N-N повинна замінитись на зігнуту, причому величина кута  $\angle \text{CNN}$  залежить як від природи замісника в пара-положенні ФД, так і від довжини C-N-зв'язку (див. вставки на рис.2).

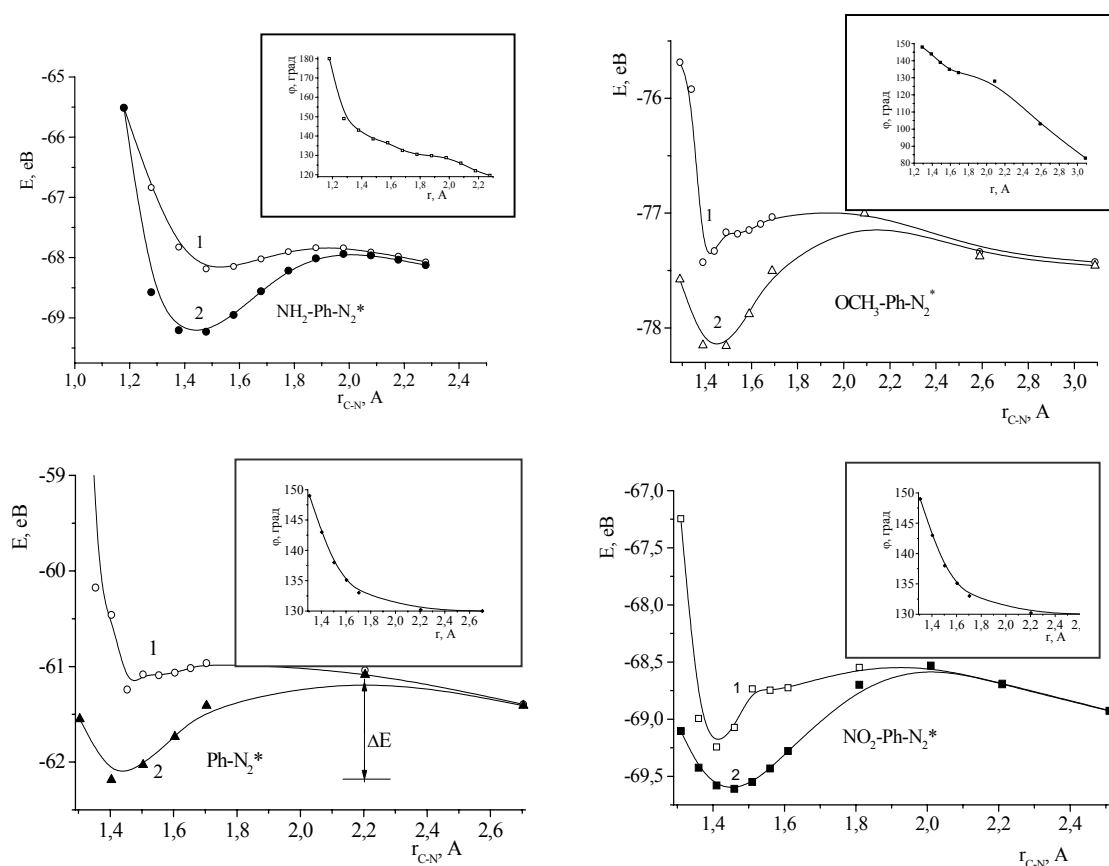


Рис. 2. Криві потенціальних поверхонь для відновлених катіонів p-заміщених фенілдіазонію з лінійною (1) та оптимізованою (2) геометрією. На вставках - залежність величини  $\angle \text{C-N-N}$  від довжини C-N-зв'язку в оптимізованій геометрії радикалу.

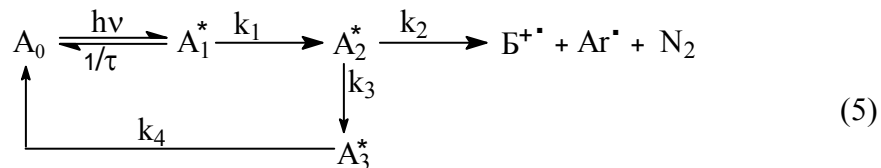
Оскільки при переносі електрона на КД утворюється радикал з лінійною структурою групи C-N-N, можливе протікання реакції розриву C-N-зв'язку безпосередньо з такого стану ( $\text{ArN}_2^{\bullet}$ )\*, а також реакції термалізації до рівноважної геометрії  $\text{ArN}_2^{\bullet}$ . Можливість дисоціації радикала з нетермалізованого (гарячого) стану впливає з того, що

потенціальний бар'єр для видовження С-Н-зв'язку у всіх випадках невисокий, а ймовірність утворення стану з енергією, вищою бар'єру, велика, оскільки в багатьох миттєвих випадках  $E_A > I_G^*$ .

Наявність інших молекул поблизу радикалу  $(ArN_2^\bullet)^*$  при існуванні взаємодії між ними приведе до термалізації в стан  $ArN_2^\bullet$ . Останнє означає, що геометрія радикалу зміниться до рівноважної, а надлишок енергії перейде в теплову енергію системи молекул. Ймовірність термалізації повинна зростати з появою стеричних ускладнень, викликаних жорсткістю полімерної матриці. А це, в свою чергу, стане на заваді видовження С-Н-зв'язку і дисоціації  $ArN_2^\bullet$ .

Як видно з рис.2, величина бар'єра, який існує на перешкоді дисоціації  $ArN_2^\bullet$ , близька до 1 еВ, що є достатньою величиною для повного гальмування дисоціації при кімнатній температурі. В такому разі слід чекати повернення електрона на окислену молекулу барвника.

Отже, повна схема процесів сенсibiliзованого фотолізу СД буде мати вигляд:



де  $A_0 = (B \dots ArN_2^+)$  – асоціат в основному стані,

$A_1^* = (B^* \dots ArN_2^+)$  – асоціат зі збудженою молекулою барвника,

$A_2^* = (B^{*\bullet} \dots (ArN_2^\bullet)^*)$  – асоціат після утворення  $ArN_2^\bullet$  в гарячому стані,

$A_3^* = (B^{*\bullet} \dots ArN_2^\bullet)$  – асоціат після термалізації  $ArN_2^\bullet$ .

В цьому випадку кінетика сенсibiliзованого фотолізу СД матиме вигляд:

$$\frac{d[Ar^\bullet]}{dt} = - \frac{d[A_0]}{dt} = \frac{k_2}{k_2 + k_3} \frac{k_1 \tau}{1 + k_1 \tau} \varepsilon[A_0] I_0 = \varphi_1 \varphi_2 \varepsilon[A_0] I_0, \quad (6)$$

де  $\varphi_1 = \frac{k_1 \tau}{1 + k_1 \tau}$  – квантовий вихід фотопереносу електрона від  $B^*$  на КД в асоціаті,

$\varphi_2 = \frac{k_2}{k_2 + k_3}$  – квантовий вихід дисоціації  $(ArN_2^\bullet)^*$  в асоціаті.

Для одного і того ж КД в певному розчиннику величина  $\varphi_2$  буде незалежною від природи сенсibiliзатора. Отже, відмінність квантового виходу сенсibiliзованого фотолізу СД при використанні різних барвників зумовлена лише величиною  $\varphi_1$ , яка залежить від співвідношення  $I_G^*$  та  $E_A$ . Саме цим і зумовлена мала величина квантового виходу сенсibiliзованого фотолізу п- $(C_2H_5)_2N$ -ФД барвниками і, зокрема, флуоресцеїном (табл.1).

В схемі процесів (5) кількість окислених (обезбарвлених) молекул барвника та зруйнованих КД однакова, що спричинює необхідність вводити ці компоненти в однакових концентраціях. Цей факт обмежує використання сенсibiliзованих діазоматеріалів лише записом контрастного зображення, оскільки напівтонове зображення буде мати великий фон поглинання барвника. Позбутися фону можна лише шляхом суттєвого зменшення концентрації барвника і використання розчинників (пластифікаторів), здатних відновлювати окислені молекули барвника та вести радикально-ланцюговий процес.

Таким чином, проведені в даній роботі експериментальні та теоретичні дослідження сенсibiliзованого фотолізу СД дозволили встановити, що:

- 1) реакція фотопереносу електрона від збудженої молекули барвника на КД забезпечує протікання сенсibilізованого фотолізу СД в рідких розчинах і не забезпечує в полімерних шарах;
- 2) пластифікація полімерного шару спричинює виникнення реакції сенсibilізованого фотолізу СД, причому швидкість реакції зростає при підвищенні вмісту пластифікатора;
- 3) квантово-хімічні розрахунки відновленого КД показали, що фотоперенос електрона приводить до утворення  $\text{AgN}_2^\bullet$  в гарячому стані; термалізованому стану  $\text{AgN}_2^\bullet$  відповідає геометрія зі зламаною С-N-N-групою;
- 4) дисоціація  $\text{AgN}_2^\bullet$  можлива лише з гарячого стану; термалізація  $\text{AgN}_2^\bullet$  приводить до повної зупинки реакції дисоціації  $\text{AgN}_2^\bullet$ , натомість проявляється реакція зворотного переносу електрона на молекулу окисненого барвника;
- 5) реакція сенсibilізованого фотолізу СД буде протікати лише в тому випадку, коли енергія іонізації молекул барвника в збудженому стані ( $I_G^* = I_G - h\nu$ ) буде меншою енергії спорідненості КД до електрона; величина останньої лежить в межах від 4,5 еВ (для п-( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>N-ФД) до 6,5 еВ (для п- $\text{NO}_2$ -ФД).

### Література.

- [1]. Becker H.G.O. Grundlagen der Lichtempfindlichkeit und spektralen Sensibilisierung von Diazosystemen./J.Signal AM. 1975. Bd.3, H.5, S.381-394.
- [2]. Becker H.G.O., Schukat G., Kuzmin M.G. Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe von Aryldiazoniumsalzen und ihre Photilyse./J.für prakt.Chemie.-1975. Bd.317, H.2. S.229-240.
- [3]. Makrae P.E., Wright T.R. Xanthene-dye photo-sensitized decomposition of a diazonium salt.-J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1974, №3. P.898-899.
- [4]. И.П.Жарков, П.А.Кондратенко. Определение квантового выхода сенсibilизированной красителями фотодиссоциации солей диазония./ Теор. и эксперим.химия. 1979, т.15, №6. С.723-726.
- [5]. И.П.Жарков, П.А.Кондратенко. О природе взаимодействия соли диазония с молекулами эозина в растворах. / Укр.физич.журнал. 1983, т.28, №6. С.861-865.
- [6]. П.А.Кондратенко. Роль электростатического взаимодействия в процессах комплексообразования. / Теор.и эксп.химия. 1986.Т.22, №5. С.591-596.
- [7]. В.В.Кампар, В.Р.Кокарс, О.Я.Нейланд и др. Комплексы с переносом заряда катионов арилдиазония. / Ж.научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1977, т.22, №4. С. 302-304.
- [8]. А.Гордон, Р.Форд. Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541 с.
- [9]. M.J.S.Dewar, E.G.Zoebisch, E.F.Healy, J.J.P.Stewart. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. / J.Am.Chem.Soc. 1985. V.107. P.3902-3909.

# **СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ**

Н.П.Кондратенко, П.А.Кондратенко  
(Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
Высшая аттестационная комиссия Украины)

В работе проведены экспериментальные и теоретическая исследования сенсibilизированного фотолиза солей диазония в жидких и твердых растворах. Найдены величины квантовых выходов сенсibilизированного фотолиза солей диазония в зависимости от природы растворителя, красителя (сенсibilизатора) и заместителя в пара-положении катиона фенилдиазония. Показано, что эффект сенсibilизации присутствует в жидких растворах и пластифицированных полимерных слоях и отсутствует в твердых полимерных растворах. Проведены квантово-химические расчеты, которые позволили описать экспериментальные результаты при условии, что диссоциация восстановленного катиона диазония осуществляется с нетермализованного состояния. В твердых растворах осуществляется термализация восстановленного катиона, что обуславливает полное торможение процесса диссоциации.

## **SENSITIZATION OF DIAZONIUM SALTS PHOTONSENSITIVITY**

N.P.Kondratenko, P.O.Kondratenko  
(Taras Shevchenko Kiev national university,  
Supreme certifying commission of Ukraine)

In this work was made experimental and theoretical investigations of sensitized photolysis of diazonium salts in liquid and solid solutions. The quantities of quantum yields of sensitized photolysis of diazonium salts are retrieved depending on a nature of a solvent, dye (sensitizer) and substitute in a para-position of benzene diazonium cation. It is shown, that the effect of sensitization is present at liquid solutions and plasticized polymeric layers and is absent in solid polymeric solutions. The quantum-chemical calculations are made which have allowed to describe experimental results provided that the dissociation of the reduced cation of diazonium is carried out from nonthermalized state. In solid solutions the thermalization of the reduced cation is carried out, that causes complete inhibiting action of dissociation process.