

Наблюдаемую зависимость положения  $^1\pi\pi^*$ -полосы для замещенных ацетиленовых кетонов мы объясняем различием донорно-акцепторных свойств заместителей возле группы  $>C=O$ .

### Литература

- [1] В. Л. Ермолаев. Опт. и спектр., 1, 523, 1956.
- [2] F. Z. Dögg. Electrochem., 61, 950, 1957.
- [3] Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин. ЖФХ, 40, 1154, 1966.
- [4] В. И. Герко, Н. П. Коваленко, В. А. Смирнов, М. В. Алфимов, М. И. Бардамова, И. Л. Котляревский. Опт. и спектр., 41, 220, 1976.
- [5] H. Hartmann, E. Logentz. Z. Naturforsch., 7a, 360, 1952.
- [6] M. Zander. Ber. Bunsenges., Phys. Chem., 71, 424, 1967.
- [7] Р. Н. Нурмухаметов. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. «Химия», М., 1971.
- [8] И. Л. Белайц, Н. И. Кунавин, Р. Н. Нурмухаметов, А. Е. Подорольская. Опт. и спектр., 38, 908, 1975.
- [9] M. V. Alfimov, I. G. Batekha, Yu. B. Sheck, V. I. Gerko. Spectrochim. Acta, 27A, 320, 1971.
- [10] В. И. Герко, М. В. Алфимов, Л. С. Попов, Н. П. Коваленко. ДАН СССР, 230, 125, 1976.

Поступило в Редакцию 10 августа 1977 г.

УДК 541.6+535.212]: 539.19

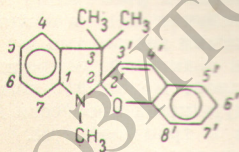
## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХРОМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СПИРОПИРАНОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКОЙ ХРОНОГРАФИИ

С. Г. Кузьмин, В. Ф. Манджиков и В. А. Бараческий

В развитие ранее выполненных исследований фотохромизма спиропиранов методом лазерного фотолиза [1] в данной работе для измерения спектрально-кинетических характеристик фотохромных превращений указанных соединений в зависимости от временного диапазона впервые применен метод электронно-оптической хронографии [2].

Цель работы заключалась в сравнительном исследовании фотохромных реакций индоловых спиропиранов в жидких и твердых (полимерных) растворах во временном интервале 20–300 нс.

Объектами исследования служили жидкие и твердые растворы индоловых спиропиранов общей формулы



СПИ I — 6' — NO<sub>2</sub>  
 СПИ II — 6' — NO<sub>2</sub>, 8' — OCH<sub>3</sub>  
 СПИ III — 6' — NO<sub>2</sub>, 8' — CH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub>

В качестве растворителей использовались абсолютный этанол и обезвоженный толуол. Концентрация спиропиранов в растворах составляла  $C=2 \cdot 10^{-4}$  М. Обескислородивание растворов достигалось барботированием азота в течение 10 мин. Полимерным связующим служил полиметилметакрилат (ПММА). Концентрация спиропиранов в полимерных пленках толщиной 15 мкм составляла 5% (масс).

Спектры поглощения исследуемых систем регистрировались на установке лазерного фотолиза с применением в качестве фоторегистратора электронно-оптического преобразователя типа УМИ-93 [3]. Техническое временное разрешение установки составляет  $10^{-11}$  с. Реализуемое временное разрешение в данном исследовании ограничивалось длительностью возбуждающего лазерного импульса второй гармоники рубинового лазера ( $\lambda=347$  нм) в режиме модулированной добротности и составляло  $2 \cdot 10^{-8}$  с. Из сравнения кривых на рис. 1, а для толуольного раствора СПИ I видно, что в указанном временном диапазоне происходит сложное преобразование спектров поглощения фотоиндуцированной формы. При этом интенсивность коротковолновой полосы в области 440 нм, которая, как предполагается [1], обусловлена поглощением цис-изомера, уменьшается. Одновременно возрастает по-

глощение в области 500—570 нм, в которой расположены полосы короткоживущего и термически стабильного транс-стереоизомеров. Наблюдаемые смещения максимума сложной полосы поглощения в коротковолновую сторону можно объяснить значительной концентрацией коротковолнового короткоживущего стереоизомера. Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах фотоиндуцированной формы СПП II и СПП III в толуоле при тех же условиях. Эти результаты согласуются с ранее полученными данными [1], однако зарегистрированные в данной работе спектры благодаря применению ЭОПа не имеют ярко выраженной структуры, обусловленной регистрацией суммарного спектра на фотопленке с помощью традиционной спектрографической методики. Более отчетливо структура полосы поглощения фотоиндуцированной формы СПП I проявляется в спектре этанольного раствора, измеренном через 20 нс после воздействия лазерного импульса возбуждения (рис. 1, б). Сравнение кривых на этом рисунке показывает, что, помимо исчезновения полосы при 440 нм, наблюдается уменьшение интенсивности длинноволнового края основной полосы, обусловленное снижением концентрации наиболее короткоживущего транс-изомера [4]. Таким образом, увеличение поглощения в области 540—580 нм, которое приписывается стабильным транс-изомерам

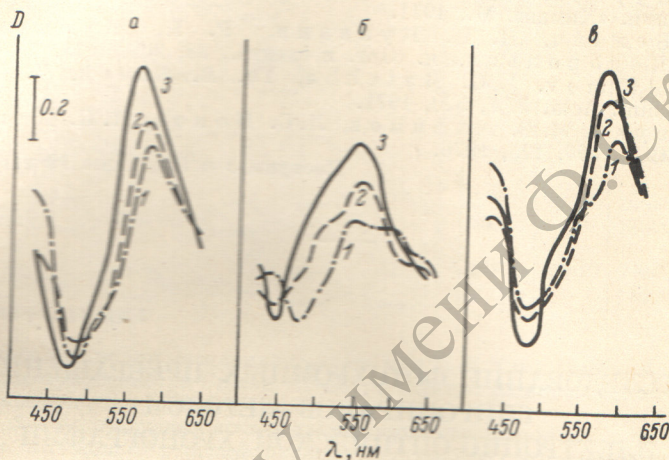


Рис. 1. Спектры поглощения фотоиндуцированной формы СПП I в толуоле (а), в этаноле (б), в обескислороженном толуоле (в) через 20 (1), 150 (2), 300 нс (3) после возбуждения.

окрашенной формы [4] как в толуоле, так и в спирте обусловлено превращением короткоживущих цис-цисоидных и транс-стереоизомеров в более стабильные изомеры. Для растворов всех исследованных спиропиранов, барботированных азотом, обнаружено необычное изменение интенсивности коротковолновой полосы поглощения при 440 нм: через 150 нс она уменьшается, а через 300 нс возрастает, как в случае раствора СПП I (рис. 1, в). В дальнейшем, как известно [1], интенсивность ее снова падает.

Обнаруженное в барботированных растворах спиропиранов увеличение концентрации короткоживущих транс-изомеров и различие в поведении полосы поглощения цис-цисоидного изомера по сравнению с необескислороженными растворами мы связываем с возрастанием роли *T*-состояния исходной формы в реакции фотоокрашивания исследованных нитрозамещенных индолиновых спиропиранов. Необычное изменение интенсивности полосы поглощения можно объяснить конкуренцией процессов выхода цис-цисоидного изомера из *T*-состояния и его перехода в транс-изомеры.

Можно предположить, что в твердых полимерных растворах спиропиранов в силу жесткости полимерной матрицы вклад этих изомеров в увеличение концентрации стабильного транс-изомера будет менее значительным. На рис. 2, а приведены спектры поглощения фотоиндуцированной формы СПП I в ПММА. В общих чертах механизмы фотоокрашивания спиропиранов в растворах и полимерных матрицах, судя по данным проведенного спектрально-кинетического исследования, являются сходными. Основное различие заключается в снижении концентрации в полимерных матрицах, являющихся сродом короткоживущего транс-изомера, поглощающего в области 500—550 нм, что подтверждается отсутствием смещения максимума длинноволновой полосы поглощения спиропирана в полимерной матрице (ср. кривые на рис. 1, а и 2, а). Это можно объяснить тем, что структура СПП I обуславливает эффективное превращение этого транс-изомера в исходную форму, вследствие чего уменьшается выход стабильного транс-изомера. Строение СПП III более благоприятно для стабилизации этого изомера, что проявляется в появлении перегиба в спектре поглощения (рис. 2, б).

В случае СПП II интенсивность полосы при 440 нм выше (рис. 2, в). Это свидетельствует о большей эффективности образования цисоидных изомеров СПП II в той же полимерной матрице, причем увеличение концентрации цис-цисоидного изомера и, по-видимому, короткоживущих транс-изомеров (рис. 2, в) происходит за счет уменьше-

ния концентрации стабильного изомера (ср. кривые на рис. 2), что, как мы полагаем, связано с образованием указанных продуктов из одного и того же возбужденного состояния. Однако и в случае этого спиропирана поглощение в области 500—600 нм незначительно.

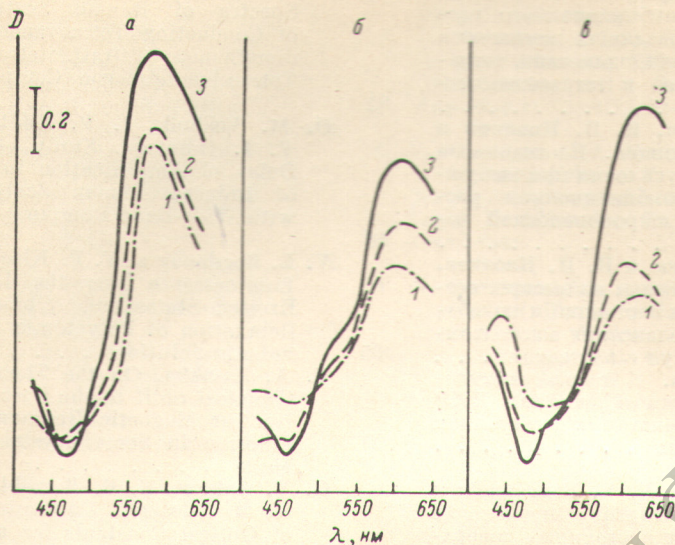


Рис. 2. Спектры поглощения фотоиндуцированной формы спиропиранов СПП I (а), СПП III (б), СПП II (е) в ПММА через 20 (1), 150 (2), 300 нс (3) после возбуждения.

Таким образом, полимерная матрица по сравнению с растворителем способствует дезактивации изомеров в исходную бесцветную форму, что, по-видимому, является одной из причин снижения квантового выхода окрашенной формы спиропиранов при переходе от раствора к полимерной матрице [6].

#### Литература

- [1] В. А. Мурин, В. Ф. Манджиков, С. Г. Кузьмин, В. А. Барачевский. *Опт. и спектр.*, 37, 378, 1971; В. А. Мурин, В. Ф. Манджиков, В. А. Барачевский. *Опт. и спектр.*, 37, 1174, 1974; 40, 2184, 1976; 42, 79, 1977.
- [2] J. R. Novak, M. W. Windzorg. *Proc. Royal Soc.*, A200, 95, 1968.
- [3] М. М. Бутслов. *Успехи научной фотографии*, 6, 76, 1968.
- [4] Photochromism, ser. *Technic Chem.*, vol. III. Ed. by G. H. Brown Interscience, J. Wiley and Sons, Inc. 833, 1971.
- [5] Н. С. Кардаш, В. А. Кронгауз, Е. Л. Зайцева, А. В. Мезенвич. *Высокомолек. соед.*, A16, 390, 1974.

Поступило в Редакцию 26 августа 1977 г.