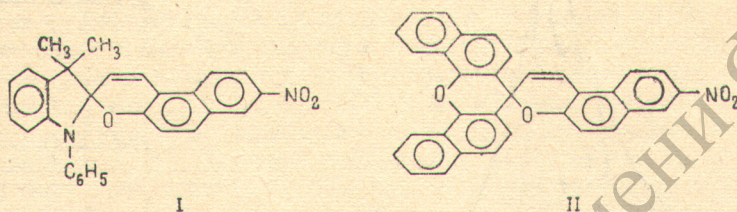


УЧАСТИЕ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В ПРОЦЕССАХ ФОТООКРАШИВАНИЯ РАСТВОРОВ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ СПИРОПИРАНОВ

Ю. П. Строкач, В. Ф. Манджиков, В. А. Барачевский,
Н. Д. Дмитриева и Р. М. Либерзон

В развитие ранее выполненных исследований фотохромизма спиропиранов методом лазерной наносекундной спектроскопии [1] в настоящей работе представлены результаты сравнительного изучения двух нитрозамещенных спиропиранов (СПП), индолинового и ксантенового с одинаковой пирановой частью.

Цель работы заключалась в выявлении влияния структуры 3,3'-диметил-1'-фенил-8-нитроспиро [(3Н-7,8-бензохромен)-3,2'-индолина] (I) и 8-нитроспиро [(3Н-7,8-бензохромен)-3,9'-(3',4',5',6'-дибензоксантина)] (II) на эффективность



их фотоокрашивания через возбужденное синглетное (S^*) и триплетное (T) состояния исходной формы.

Спектр фотоиндуцированного поглощения и кинетика регистрировались с помощью монохроматора ДМР-4, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-77 и осциллографа С8-2.

В качестве возбуждающего источника света использовался рубиновый лазер в режиме модулированной добротности с удвоением частоты на кристалле *KDP* ($\lambda=347$ нм, $\tau=20$ нс, $E=0.2$ Дж). Зондирование осуществлялось светом импульсной ксеноновой лампы ИФП-800 ($\tau=250$ мкс).

На рис. 1 представлены спектры фотоиндуцированного поглощения исследованных соединений. В случае СПП I сразу после лазерного возбуждения возникал спектр короткоживущего поглощения с максимумом при 520 нм (кривая 1), который спустя 1 мкс преобразовывался в полосу поглощения с максимумом при 580 нм (кривая 2). Последняя совпадала со спектром поглощения фотоиндуцированной окрашенной формы этого соединения. В отличие от этого соединения в спектре фотоиндуцированного поглощения раствора СПП II сразу после лазерного возбуждения появлялась полоса поглощения с максимумом около 570 нм (кривая 3), интенсивность которой в дальнейшем возрастала лишь незначительно.

Уменьшение интенсивности полос короткоживущего фотоиндуцированного поглощения СПП I со временем в области 400—500 и 650—850 нм (рис. 2, кривая 1) сопровождалось возрастанием оптической плотности при 580 нм (рис. 2, кривая 3). Насыщение раствора кислородом приводило к уменьшению оптической плотности и времени жизни полос короткоживущего фотоиндуцированного поглощения (рис. 2, кривая 2), а также к уменьшению оптической плотности фотоиндуцированного поглощения с максимумом при 580 нм и времени нарастания окраски (рис. 2, кривая 4). Противоположные эффекты наблюдались при насыщении раствора азотом.

Детальное исследование кинетики процессов фотоокрашивания раствора СПП II показало, что для этого соединения также наблюдалось короткоживущее фотоиндуцированное поглощение в области 420—450 нм (рис. 2, кривая 5). Исчезновение поглощения в указанной области спектра

приводило к соответствующему, хотя и незначительному в отличие от предыдущего соединения, возрастанию фотоиндуцированной оптической плотности в максимуме основной полосы поглощения (рис. 2, кривая 6). Наибольший вклад в поглощение при 570 нм обусловлен фотопроцессом, совпадающим по времени с длительностью лазерного импульса.

Исходя из экспериментальных результатов по влиянию кислорода на кинетику дезактивации короткоживущего фотоиндуцированного поглощения СПП I в бензоле, мы относим наблюдаемые полосы к $T-T$ -поглощению исходной формы этого соединения.

Наблюдаемое изменение кинетики дезактивации короткоживущего фотоиндуцированного поглощения растворов СПП I при насыщении их кислородом или азотом свидетельствует, с одной стороны, о том, что одним

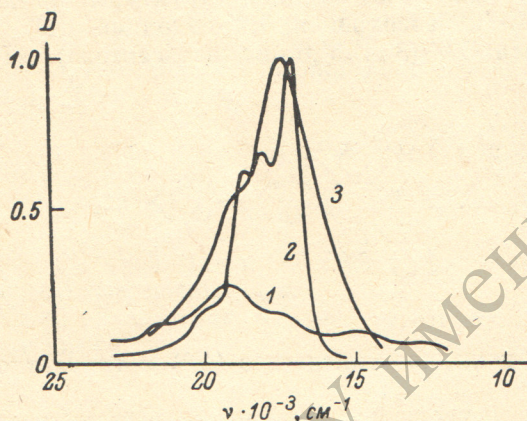


Рис. 1. Спектры фотоиндуцированного поглощения растворов СПП I и СПП II в бензоле при 25° С ($C \approx 5 \cdot 10^{-5}$ М) сразу после лазерного возбуждения СПП I (кривая 1), СПП II (кривая 3) и через 1 мкс после лазерного возбуждения СПП I (кривая 2).

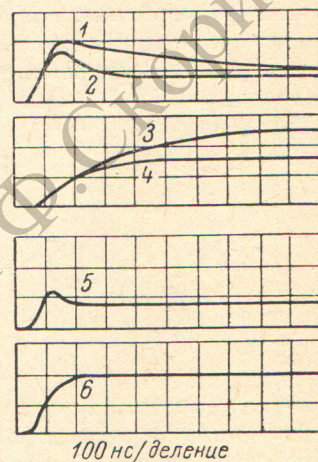


Рис. 2. Кинетика изменения пропускания растворов СПП I (кривые 1—4) и СПП II (кривые 5, 6) в бензоле при 25° С ($C \approx 5 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-4}$ М), $\lambda = 470$ нм (кривые 1, 2, 5) и в максимумах полос поглощения в области 570—580 нм (кривые 3, 4, 6).

Кривые 2, 4 относятся к растворам, насыщенным кислородом.

из путей дезактивации T -состояния исходной формы этого соединения является тушение T -состояний растворенным в бензоле кислородом. С другой стороны, поскольку время, в течение которого нарастала оптическая плотность фотоиндуцированной окрашенной формы В, определялось временем жизни T -состояний как для обычных, так и для растворов, насыщенных кислородом или азотом, то другим путем дезактивации T -состояний исходной формы СПП I является процесс фотоокрашивания через это состояние. Следовательно, константа скорости дезактивации T -состояний СПП I в бензоле определяется следующим соотношением:

$$K_T = k_{A_T \rightarrow A} + k_{A_T \rightarrow B}, \quad (1)$$

где $k_{A_T \rightarrow A}$ — константа скорости безызлучательной дезактивации T -состояния исходной формы A_T , а $k_{A_T \rightarrow B}$ — константа скорости окрашивания через это состояние.

Согласно полученным экспериментальным данным, константы скорости дезактивации T -состояний СПП I в бензоле при 25° С до и после насыщения раствора азотом равняются соответственно: $K_T = 2.8 \cdot 10^6$ с⁻¹ и $K_T^{N_2} = 1.0 \cdot 10^6$ с⁻¹. Константа скорости окрашивания через T -состояние для СПП I в бензоле удовлетворяет неравенству $k_{A_T \rightarrow B} \leq K_T^{N_2}$ и, следо-

вательно, не превышает величины $k_{A_T \rightarrow B} \leq 1.0 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Из полученных оценок для констант скоростей дезактивации T -состояний следует: $k_{A_T \rightarrow B}/K_T \leq 0.35$. Это означает, что процесс бимолекулярного тушения T -состояний кислородом эффективно конкурирует с процессом фотоокрашивания через T -состояние.

Поскольку $k_{A_T \rightarrow A} = k_{A_T \rightarrow A}^0 + k_{O_2}[O_2]$, где $k_{A_T \rightarrow A}^0$ — константа скорости мономолекулярного процесса дезактивации T -состояния исходной формы A_T , k_{O_2} — константа скорости процесса бимолекулярного тушения T -состояний кислородом, $[O_2]$ — концентрация растворенного кислорода, то в соответствии с соотношением (1) $K_T - K_T^{N_2} \leq k_{O_2}[O_2]$. Предполагая, что в бензоле при 25°C $[O_2] = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ [2], получаем $k_{O_2} \approx (1 \div 2) \times 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Эта оценка согласуется по порядку величины со значением диффузионно контролируемых констант скоростей тушения T -состояний кислородом в растворах и служит дополнительным доказательством в пользу предложенной интерпретации короткоживущего фотоиндуцированного поглощения СПП I.

Для растворов СПП II константа скорости дезактивации короткоживущего фотоиндуцированного поглощения $K_T \approx 2.5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ значительно больше константы скорости дезактивации T -состояния СПП I и, следовательно, выше константы скорости бимолекулярного тушения T -состояний этих соединений кислородом. На основании близости структур исходной формы соединений СПП I и СПП II мы считаем, что короткоживущее фотоиндуцированное поглощение и в случае СПП II связано с $T \rightarrow T$ -поглощением исходной формы этого соединения. В соответствии с соотношением (1) мы предполагаем, что высокая скорость дезактивации T -состояний СПП II обусловлена участием T -состояния этого соединения в фотохимической перестройке молекулы.

Соотношение между быстрой и медленной составляющими в нарастающей поглощения при 570 нм позволяет определить соотношение между квантовыми выходами окрашивания через S^* и T -состояния

$$\frac{\varphi_{A_S \rightarrow B}}{\varphi_{A_T \rightarrow B}} \approx \frac{D(0)}{D(\infty) - D(0)}, \quad (2)$$

где $\varphi_{A_S \rightarrow B}$ и $\varphi_{A_T \rightarrow B}$ — квантовые выходы окрашивания через S^* и T -состояния соответственно; $D(0)$ и $D(\infty)$ — оптические плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной формы В непосредственно после воздействия лазерного импульса и после полной дезактивации T -состояний соответственно (рис. 2, кривая б).

Из экспериментальных данных и приведенного выше соотношения (2) следует, что $\varphi_{A_S \rightarrow B}/\varphi_{A_T \rightarrow B} \approx 4$. Следовательно, в случае раствора СПП II фотоокрашивание с высокой эффективностью осуществляется через S^* -состояние, конкурируя с интеркомбинационной конверсией. В результате квантовый выход T -состояний, а следовательно, и квантовый выход окрашивания через T -состояние для СПП II значительно ниже, чем для СПП I.

Таким образом, представленные в настоящем сообщении результаты свидетельствуют о том, что характер электронной структуры левой части молекулы СПП оказывает существенное влияние на эффективность окрашивания этих соединений через S^* либо T -состояния исходной формы. Дальнейшие исследования направлены на выяснение причин наблюдаемого явления.

Литература

- [1] В. А. Барачевский. В кн.: Спектроскопия фотопревращений в молекулах. 182. «Наука», Л., 1977.
[2] D. V. Bent, D. Schulte-Frohlinde. J. Phys. Chem., 78, 451, 1974.

Поступило в Редакцию 26 января 1979 г.