

Литература

- [1] W. Hampf, H. J. Neusser, E. W. Schlag. Chem. Phys. Lett., 46, 406, 1977.
- [2] M. J. Robey, E. W. Schlag. Chem. Phys., 30, 9, 1978.
- [3] W. M. Friedrich, W. M. McClain. Chem. Phys. Lett., 32, 541, 1975.
- [4] J. C. Brand, D. R. Vasudev. Chem. Phys., 37, 211, 1979.
- [5] A. J. Twarowski, D. S. Kliger. Chem. Phys., 20, 253, 1977.
- [6] C. K. N. Patel, A. C. Tam. Nature, 280, 304, 1979.
- [7] Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. 562, 567. ИЛ, М., 1969.
- [8] R. B. Cundall, S. McD. Ogilvie. Organic molecular Photophysics, 2, 65, Ed. by J.-B. Birks, London, New-York, Toronto, Sydney, 1965.
- [9] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, И. О. Старобогатов. Опт. и спектр., 42, 82, 1977.
- [10] Т. К. Разумова, И. О. Старобогатов. Опт. и спектр., 42, 489, 1977.
- [11] И. О. Старобогатов. Опт. и спектр., 42, 304, 1977.
- [12] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, И. О. Старобогатов. Квантов. электрон., 2, 1588, 1975.
- [13] Оптико-акустический измеритель энергии излучения импульсных лазеров. Квантов. электрон., 6, 430, 1979.
- [14] М. М. Кусаков, Н. Н. Шиманко, М. В. Шижкина. Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводородов. Изд. АН СССР, М., 1963.
- [15] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970.
- [16] Т. Н. Смирнова, Е. А. Тихонов, М. Т. Шпак. Письма ЖЭТФ, 29, 453, 1979.

Поступило в Редакцию 47 марта 1980 г.

УДК 535.37+539.194

ЗАВИСИМОСТЬ ПУТЕЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ФОТОХРОМНЫХ СПИРОПИРАНОВ В РАСТВОРАХ ОТ ИХ СТРУКТУРЫ

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

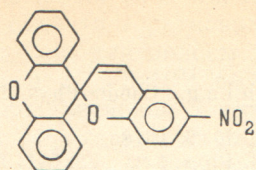
Ранее нами была обнаружена зависимость процессов фотоокрашивания фотохромных спиропиранов (СПП) с одинаковым пирановым циклом через T - и S^* -состояния от их структуры [1]. Установлено, что в случае индолинового СПП процесс фотоокрашивания протекает через T -состояние, а для соответствующего ксантенового производного в основном через S^* -состояние.

В настоящем сообщении приводятся экспериментальные данные по влиянию структуры ряда фотохромных СПП на пути дезактивации энергии их фотовозбуждения.

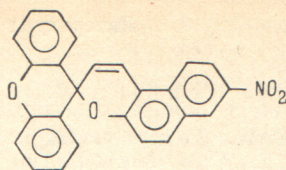
Исследовались спектрально-кинетические характеристики растворов 6-нитроспиро[2Н-хромен-2,9'-ксантена] (СПП I) и 8-нитроспиро[3Н-7,8-бензохромен]-3,9'-ксантена] (СПП II) [2] в сравнении с фотохромными свойствами 3',3'-диметил-1'-фенил-6-нитроспиро[2Н-хромен-2,2'-индолина] (СПП III) и 3',3'-диметил-1'-фенил-8-нитроспиро[3Н-7,8-бензохромен]-3,2'-индолина] (СПП IV) [1].

Флуоресценция раствора исследованных соединений регистрировалась с помощью кинетической установки, которая состояла из монохроматора ДМР-4, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-77 и осциллографа С1-75.

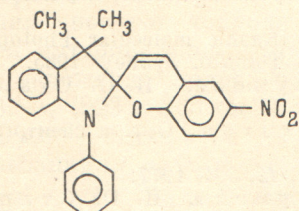
Источником фотовозбуждения служила вторая гармоника излучения рубинового лазера ($\lambda=347$ нм, $\tau=20$ нс, $E \approx 0.2$ Дж). Кинетика возник-



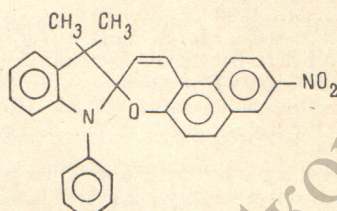
СПП I



СПП II



СПП III



СПП IV

новения фотоиндуцированного поглощения измерялась на той же установке. При этом зондирование осуществлялось светом импульсной ксеноновой лампы ИФП-800 ($\tau = 250$ нс).

В качестве растворителей использовались бензол, ацетонитрил, циклогексан, ацетон, а также смесь двух последних растворителей с различным процентным соотношением компонент.

Исследуемые растворы имели одинаковую оптическую плотность на длине волны возбуждения.

Возбуждение растворов СПП I–СПП IV ультрафиолетовым (УФ) лазерным импульсом вызывает фотоокрашивание при комнатной температуре. Время жизни долгоживущего стереоизомера окрашенной формы этих соединений в бензоле составляет 0,25 с, 10 с, 5 с, 2,5 с соответственно.

Растворы СПП I и СПП III при комнатной температуре не люминесцируют как в неполярном циклогексане, так и в полярном ацетоне. В отличие от этого растворы СПП II и СПП IV в ацетоне либо ацетонитриле обнаруживают люминесценцию, интенсивность которой выше для СПП II. В циклогексане люминесценция этих соединений значительно менее интенсивна.

Взаимное расположение спектров поглощения и люминесценции растворов СПП II и СПП IV в ацетоне, а также оценка времени жизни наблюдаемой люминесценции позволяют отнести ее к флуоресценции исходной формы этих соединений.

Полученные данные согласуются с результатами ранее выполненного исследования [3], в соответствии с которым взаимное расположение S^* - и T -уровней $n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -типа для нитрозамещенных СПП таково, что в случае бензопирановых соединений СПП I и СПП III флуоресценция должна полностью отсутствовать, тогда как в случае нафтопирановых соединений СПП II и СПП IV она может наблюдаться. При этом отсутствие флуоресценции для бензопирановых соединений связывалось с высокой скоростью интеркомбинационной конверсии в T -состояние исходной формы.

С целью выяснения роли T -состояния в процессах фотоокрашивания СПП в условиях импульсного облучения их растворов излучением второй гармоники рубинового лазера нами было предпринято исследование кинетики этих процессов.

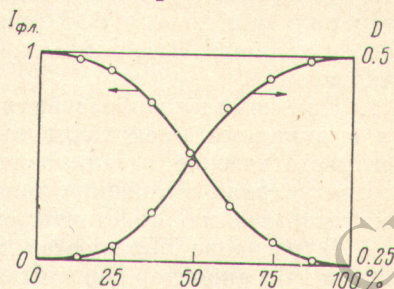
Полученные результаты свидетельствуют о том, что в разрешаемом установкой временном диапазоне ($\tau \sim 50$ нс) при температурах в интервале $+20 \div -80^\circ \text{C}$ растворы как СПП I, так и СПП II не обнаруживают короткоживущего фотоиндуцированного поглощения, которое может быть обусловлено переходами между T -уровнями. Фотоиндуцированная окрашенная форма этих соединений возникает за время лазерного излучения. Следовательно, T -состояние исходной формы СПП I и СПП II практи-

чески не принимает участия в процессах фотоокрашивания, что согласуется с ранее полученными результатами для одного из нитрозамещенных СПП ксантенового ряда [1].

В случае растворов СПП I, несмотря на благоприятное для заселения T -состояния расположение S^* - и T -уровней, скорость фотоокрашивания через S^* -состояние, по-видимому, значительно выше, чем скорость интеркомбинационной конверсии в T -состояние.

Процесс фотоокрашивания СПП II через S^* -состояние эффективно конкурирует с флуоресценцией. На рисунке представлена зависимость интенсивности флуоресценции и эффективности окрашивания СПП II от соотношения составляющих в бинарном растворителе. Как видно из этого рисунка, уменьшение полярности растворителя приводит к зна-

Зависимость интенсивности флуоресценции и эффективности окрашивания СПП I от полярности растворителя (относительного содержания циклогексана в бинарном растворителе циклогексан+ацетон).



чительному увеличению эффективности окрашивания и к соответствующему уменьшению квантового выхода флуоресценции.

В случае индолиновых СПП III и СПП IV интеркомбинационная конверсия в T -состояние конкурирует с флуоресценцией. В результате этого под действием лазерного УФ излучения эффективно заселяется T -состояние исходной формы этих соединений. Деактивация T -состояний сопровождается возникновением окрашенной формы. Результаты исследования кинетики этих процессов однозначно свидетельствуют о том, что окрашивание индолиновых СПП III и СПП IV осуществляется через триплетное состояние исходной формы [1].

Таким образом фотохимический процесс окрашивания ксантеновых спиропиранов СПП I и СПП II осуществляется через S^* -состояние, эффективно конкурируя с интеркомбинационной конверсией в T -состояние СПП I, или с флуоресценцией — в случае СПП II, в то время как окрашивание индолиновых спиропиранов СПП III и СПП IV осуществляется через T -состояние. Разные пути окрашивания индолиновых и ксантеновых спиропиранов являются результатом различий в электронной структуре левого гетероцикла этих соединений. По-видимому, в случае ксантеновых спиропиранов реализуется более низкий потенциальный барьер, разделяющий S^* -состояния исходной формы и фотоиндуцированной неплоской конфигурации молекулы с разомкнутой C—O-связью пиранового гетероцикла, чем в случае соответствующих индолиновых производных.

Литература

- [1] Ю. П. Строкач, В. Ф. Манджиков, В. А. Барачевский, И. Д. Дмитриева, Р. М. Либерзон. Опт. и спектр., 7, 997, 1979.
- [2] И. Д. Дмитриева, И. Л. Белайц, Р. М. Либерзон, Т. Д. Платонова, Ю. Е. Герасименко. ЖОрХ, 11, 1319, 1975.
- [3] И. Л. Белайц, Т. Д. Платонова. Опт. и спектр., 35, 248, 1973.

Поступило в Редакцию 17 марта 1980 г.