

цесс деления синглетов не дает вклада в магнитный эффект на флуоресценции комплексов.

Мы предполагаем, что большая величина магнитной модуляции связана со значительным (> 30%) переносом заряда в возбужденном комплексе.

Скорость интеркомбинационного перехода между синглетным и триплетным состояниями комплекса увеличивается в магнитном поле из-за различия  $g$ -факторов парамагнитных ионов  $D^+$  и  $A^-$  [6]. Это увеличение приводит к тушению флуоресценции состояния, которое первоначально образуется при взаимодействии  $D^*$  и  $A$ . Вопрос о природе акцептора требует дальнейшего изучения. Установлено, что магниточувствительные возбужденные комплексы образуются в присутствии молекулярного кислорода, который либо сам является акцептором, либо образует акцепторные молекулы, взаимодействуя с молекулами кристалла.

#### Литература

- [1] Е. Л. Франкевич. ЖЭТФ, 50, 1226, 1966.
- [2] R. E. Merrifield. J. Chem. Phys., 48, 4318, 1968.
- [3] V. Ern, R. E. Merrifield. Phys. Rev. Lett., 21, 609, 1968.
- [4] M. Pore, N. E. Geacintov, F. Vogel. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 6, 83, 1969.
- [5] A. Weller. Pure and Appl. Chem., 26, 115, 1968.
- [6] B. A. Rusin, E. L. Frankovich. Phys. stat. sol., 33, 885, 1969.

Поступило в Редакцию 8 августа 1973 г.

УДК 535.34+541.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХРОМИЗМА СПИРОПИРАНОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ФОТОЛИЗА

В. А. Мурин, В. Ф. Манджиков,  
С. Г. Кузьмин и В. А. Барачевский

В связи с разработкой и перспективами применения органических фотохромных материалов на основе спиропиранов [1, 2] в последние годы значительное внимание уделяется исследованию фотохромизма этих соединений [2, 3]. Для исследования природы и взаимных превращений короткоживущих промежуточных продуктов фотохимических реакций применяется метод импульсного фотолиза [4-8].

В данной работе представлены первые результаты исследования фотохромизма растворов спиропиранов методом лазерного фотолиза [9], позволяющим изучать спектрально-кинетические характеристики фотопроцессов в наносекундном временном диапазоне.

Фотохромизм необезгаженных и вакуумированных растворов индолиновых спиропиранов в бензоле при комнатной температуре исследовался на установке, собранной по известной схеме [9]. Однако введение ряда усовершенствований позволило улучшить технические характеристики установки. Мощность импульсного излучения рубинового лазера ( $\lambda=694$  нм) длительностью 40 нсек. составляла 60 Мвт, а мощность активирующего УФ импульса излучения второй гармоники ( $\lambda=347$  нм) длительностью 30 нсек. — 2 Мвт. При измерении спектров поглощения в качестве зондирующего светового импульса, синхронизованного с фотоактивирующим импульсом, использовалось излучение лазерной искры, получаемой от сфокусированного излучения лазера либо в воде (длительность 40 нсек.), либо в воздухе (длительность 200 нсек.). Относительная ошибка в определении оптической плотности исследуемых растворов не превышала 20% во всем спектральном диапазоне. Измерение кинетики фотохромных превращений растворов спиропиранов через 300-450 нсек. после воздействия активирующего импульса проводилось на той же установке. Однако в качестве зондирующего источника использовалась импульсная лампа ИФП-800 с длительностью светового импульса 300 мксек. Регистрация изменения светопропускания растворов осуществлялась с помощью фотоумножителя ФЭУ-38, нагруженного на вход широкополосного усилителя УЗ-4, сигнал с которого подавался на осциллограф С1-11. Частотная полоса всего тракта находилась в диапазоне 10 кГц-100 МГц. Калибровка регистрирующей системы проводилась с помощью нейтральных светофильтров. Относительная ошибка не превышала 10%.

Результаты спектрально-кинетического исследования фотохромизма растворов одного из исследованных спиропиранов — 1,3,3-триметилиндолино-6'-нитро-8'-аллилбензопирилоспирана (СПП) — представлены на рис. 1 и 2.

В спектре поглощения фотоиндуцированной формы вакуумированного раствора СПП, полученного при длительности зондирующего импульса 40 нсек. в отличие от спектра исходной формы преобразованного раствора, наблюдается 4 отдельных полосы поглощения с максимумами при 440, 570, 570 и 605 нм (рис. 1, а, 1). Спектр поглощения фотоактивированного раствора, полученный при длительности зондирующего импульса 200 нсек., по сравнению с преобразованным спектром характеризуется размытием полос и возрастанием поглощения в области 480–680 нм с сохранением положения и интенсивности полосы поглощения при 440 нм (рис. 1, а, 2). В области 480–680 нм этот спектр приближается к спектру поглощения раствора, активированного источником постоянного УФ излучения (рис. 1, а, 3). В последнем спектре полоса поглощения при 440 нм отсутствует.

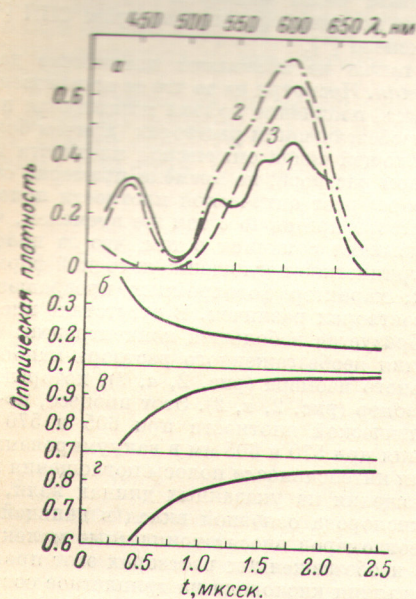


Рис. 1. Спектры поглощения и кинетика изменения фотоиндуцированного поглощения вакуумированного бензолного раствора СПП ( $C=3 \times 10^{-4}$  М,  $l=0.12$  см).

а — спектры поглощения раствора СПП, активированного УФ импульсом лазера, при длительности зондирующего импульса 40 нсек. (1), 200 нсек. (2) и активированного источником постоянного УФ излучения (лампа СВД-120) (3); б — изменение оптической плотности при 440 нм; в — то же при 570 нм; г — то же при 605 нм.

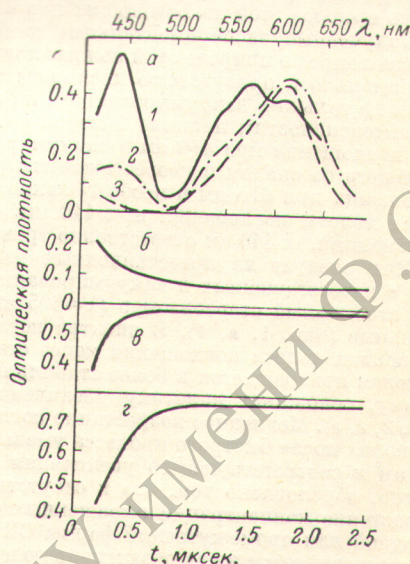


Рис. 2. Спектры поглощения и кинетика изменения фотоиндуцированного поглощения необезгаженного бензолного раствора СПП ( $C=2 \cdot 10^{-4}$  М,  $l=0.1$  см).

а — спектры поглощения раствора СПП, активированного УФ импульсом лазера, при длительности зондирующего импульса 40 нсек. (1), 200 нсек. (2) и активированного источником постоянного УФ излучения (лампа СВД-120) (3); б — изменение оптической плотности при 440 нм; в — то же при 570 нм; г — то же при 610 нм.

Исследование кинетики спектральных изменений через 300 нсек. после возбуждения свидетельствует о сложном характере фотохромных превращений. Исчезновение полосы поглощения при 440 нм (рис. 1, б) сопровождается увеличением поглощения при 570 нм (рис. 1, в) и при 605 нм (рис. 1, г). Анализ кинетических кривых показывает, что во всех трех случаях происходит по крайней мере два процесса. Быстрый спад полосы поглощения при 440 нм соответствует быстрому росту поглощения при 570 и 605 нм. Медленная составляющая уменьшения оптической плотности при 440 нм соответствует медленному росту поглощения при 570 и 605 нм.

Спектр поглощения фотоиндуцированной формы необезгаженного раствора СПП при длительности зондирующего импульса 40 нсек. имеет те же полосы поглощения, что и обезгаженный раствор (ср. 1 на рис. 1, а и 2, а), но отличается размытостью и перераспределением интенсивности полос поглощения в области 480–680 нм. В случае необезгаженного раствора наиболее интенсивна полоса поглощения с максимумом при 570 нм. Спектр поглощения фотоиндуцированной формы необезгаженного раствора, измеренный при длительности зондирующего импульса 200 нсек. (рис. 2, а, 2) в отличие от соответствующего спектра поглощения вакуумированного раствора, характеризуется существенным уменьшением интенсивности полосы поглощения при 440 нм. Как и в случае вакуумированного раствора, спектр поглощения в диапазоне 480–680 нм напоминает спектр поглощения окрашенной формы, индуцированной УФ излучением постоянного источника (рис. 2, а, 3).

Кинетика исчезновения полосы поглощения при 440 нм подчиняется экспоненциальной зависимости (рис. 2, б). Время обесцвечивания ( $\tau=220$  нсек.) совпадает с вре-

нем быстрой составляющей вакуумированного раствора. Увеличение поглощения при 610 нм (рис. 2, *в*) на начальном участке происходит быстрее, а затем совпадает с исчезновением полосы поглощения при 440 нм. Подобный характер имеет кинетика изменения поглощения при 570 нм.

Полученные результаты спектрально-кинетического исследования фотохромизма спиропиранов в растворе свидетельствуют о сложном характере взаимных превращений продуктов фотохимической реакции. Появление ряда полос поглощения в области 480–680 нм, как известно [3], обусловлено образованием стереоизомеров фотоиндуцированной окрашенной формы СПП. Из представленных результатов следует, что стереоизомеры образуются за времена менее  $10^{-7}$  сек. Появление полосы поглощения при 440 нм приписывалось образованию изомера, возникающему непосредственно после фотодиссоциации связи С–О в пирановой части молекулы [11] («X» — изомер [10]), или триплет-триплетному поглощению исходной формы молекулы СПП [4]. Однако природа этой полосы до сих пор не выяснена [5].

Полученные экспериментальные данные также не позволяют однозначно дать ответ на вопрос о природе этой полосы поглощения. Несмотря на то что ее исчезновение чувствительно к присутствию кислорода воздуха, появление полосы поглощения при 440 нм не только в вакуумированном, но и в необезгаженном растворах (причем большей интенсивности); наличие быстрой составляющей спада оптической плотности полосы поглощения при 440 нм в вакуумированном растворе, по времени примерно совпадающего со спадом в необезгаженном растворе; рост оптической плотности полосы поглощения при 610 нм в необезгаженном растворе примерно с тем же временем, что и спад полосы поглощения при 440 нм, — вызывают сомнения в том, что за полосу поглощения при 440 нм ответственно триплет-триплетное поглощение исходной формы.

Как следует из представленных данных, характер фотохромных превращений СПП в необезгаженных и вакуумированных растворах различен. В отсутствие кислорода стабильный стереоизомер ( $\lambda=605$  нм) образуется в большей концентрации, чем остальные (рис. 1, *а*, 1). В спектре поглощения необезгаженного раствора наиболее интенсивна полоса поглощения менее стабильного изомера (рис. 2, *а*, 1), который со временем превращается в более стабильный изомер (рис. 2, *а*, 2). Этот процесс, по-видимому, осложняет кинетику увеличения оптической плотности при 605 и 570 нм (рис. 2, *в*, *в*). Медленное возрастание поглощения при 570 и 605 нм в вакуумированных растворах после быстрого процесса уменьшения интенсивности полосы поглощения при 440 нм и соответствующего увеличения оптической плотности полосы поглощения при 440 нм обусловлено тем, что в отсутствие кислорода основной вклад в дальнейшее возрастание концентрации окрашенных стереоизомеров вносят триплетные молекулы исходной или промежуточной формы СПП. В необезгаженных растворах этот процесс не осуществляется из-за дезактивирующего влияния кислорода на триплетное состояние молекул. По нашему мнению, эти результаты свидетельствуют о различном характере фотохромных превращений СПП, протекающих с участием низших возбужденных синглетных и триплетных состояний.

Выяснению природы промежуточного продукта с полосой поглощения при 440 нм и первичных фотохромных превращений СПП посвящено дальнейшее исследование.

### Литература

- [1] G. H. Dorigon, A. F. Wiebe. Photochromism: Optical and Photographic Application. Focal Press, London, 1970.
- [2] «Photochromism», Ser. «Techniq. Chem.», vol. 111. Edit. by G. H. Brown. Interscience, J. Wiley & Sons, Inc., 1971.
- [3] Г. И. Лашков, М. В. Савостьянова, А. В. Шаблия, Т. А. Шахвердов. Сб. «Молекулярная фотоника». 292. Изд. «Наука», Л., 1970.
- [4] M. Mosse, J. C. Metras. J. Chim. Phys., 64, 691, 1967.
- [5] T. Bergovici, R. Heiligman-Rim, E. Fischer. Mol. Photochem., 1923, 1969.
- [6] Т. А. Шахвердов, А. В. Шаблия. Опт. и спектр., 24, 619, 1968.
- [7] Т. А. Шахвердов. ТЭХ, 4, 3, 1968.
- [8] E. Inoue, H. Kokado et al. Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1951, 1972.
- [9] J. R. Novak, M. W. Windsor. Proc. Royal Soc., A308, 95, 1968.
- [10] R. Heiligman-Rim, J. Hirshberg, E. Fischer. J. Phys. Chem., 66, 2470, 1962.
- [11] M. W. Windsor, R. S. Moore, J. R. Novak. Spectrochim. Acta, 18, 1364, 1962.

Поступило в Редакцию 28 августа 1973 г.