

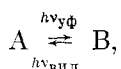
В. А. КУЗЬМИН, Я. Н. МАЛКИН, Г. Г. ДЯДЮША, Ф. А. МИХАЙЛЕНКО

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРОТКОЖИВУЩИХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ
ПРОДУКТОВ ПРИ ФОТООКРАШИВАНИИ РАСТВОРОВ
СПИРОПИРАНОВ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 20 III 1975)

Исследованию явления фотохромизма посвящено большое число работ, что обусловлено практическим применением фотохромных систем для регистрации и хранения информации, в голографии, для защиты от светового излучения, а также для создания систем с регулируемым пропусканием (¹⁻³). Многочисленные работы в этой области направлены на поиски промежуточных продуктов, являющихся предшественниками открытых форм спиропиранов, а также на изучение связи структуры фотохромных систем с их спектрально-кинетическими свойствами, что дает возможность осуществить направленный синтез новых фотохромных систем.

Для наиболее изученного класса фотохромных систем — спиропиранов фотохромный процесс можно описать следующей схемой:



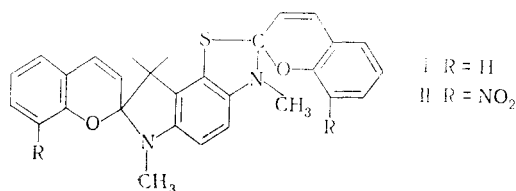
где А представляет собой закрытую, а В — фотоиндуцированную открытую форму спиропирановой молекулы.

Из сравнения пространственной структуры спиропирановой и мероцианиновой молекул можно видеть, что образование мероцианиновой формы при поглощении молекулой спиропирана кванта света включает три стадии (⁵): 1) разрыв связи С—О, 2) поворот гетероциклической и пирановой частей молекулы друг относительно друга на 90° и образование компланарной структуры, 3) изменение гибридизации спироатома углерода от sp^3 , соответствующей спиропирановой структуре, до sp^2 , соответствующей мероцианиновой конфигурации с системой сопряженных связей.

Как известно (⁵), мероцианиновая форма спиропирана может существовать в виде нескольких стереоизомеров относительно двух двойных связей, имеющих в мероцианиновой цепочке. Естественно предположить, что сразу после разрыва С—О-связи образуется стереоизомер, еще сохраняющий конфигурацию закрытой спиропирановой формы (⁴). Такой стереоизомер должен иметь спектр поглощения, значительно сдвинутый в коротковолновую область по сравнению со спектром мероцианиновой формы. В работе (⁶) было обнаружено поглощение промежуточного продукта в районе 430 нм, приписываемое так называемой цис-цисоидной форме спиропирана, однако кинетических доказательств участия цис-цисоидной формы в образовании окрашенной конфигурации спиропирана дано не было. Промежуточные продукты, предшествующие образованию открытой формы, были зарегистрированы при 77° К (¹⁰) и были идентифицированы как триплет закрытой формы (⁵).

Согласно результатам, полученным в последнее время методом лазерного импульсного фотоллиза (^{7, 11}) фотоокрашиванию и фотообесцвечиванию предшествуют различные промежуточные продукты, однако малое время жизни этих промежуточных продуктов ($\tau_e = 1 \cdot 10^{-7}$ сек.) препятствует выявлению их роли в процессе фотоокрашивания.

Настоящая работа посвящена изучению процессов, протекающих непосредственно после поглощения света молекулой спиропирана, и идентификации промежуточных продуктов, предшествующих фотораскрытию и фотозамыканию пиранового цикла бензтиазольной части молекулы бисспиропиранов I и II.



Наличие второго хромофора в молекуле позволяет в данном случае судить о степени превращения в окрашенную форму, поскольку спектры поглощения мероцианиновой молекулы с одним и двумя раскрытыми пирановыми кольцами существенно различаются. Используемые растворители толуол и пропанол очищались согласно стандартным методикам ⁽⁸⁾.

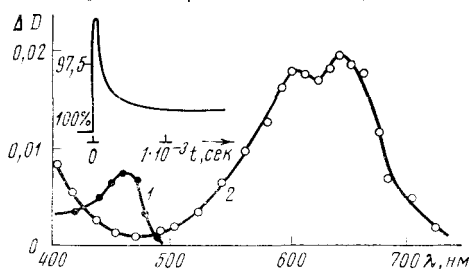
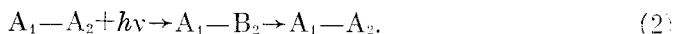
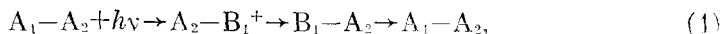


Рис. 1. Спектры поглощения изомеров окрашенной формы при импульсном облучении соединения II в толуоле при комнатной температуре: 1 — короткоживущий промежуточный продукт через $\tau = 1 \cdot 10^{-4}$ сек. после вспышки, 2 — фотоиндуцированная мероцианиновая форма через $\tau = 2 \cdot 10^{-2}$ сек. после вспышки; на врезке — осциллограмма изменения оптической плотности при λ 480 нм

продукт ($\tau=2,1 \cdot 10^{-4}$ сек.) с максимумом спектра поглощения в районе 490 нм (форма $B_1^* - A_2$) (рис. 1)

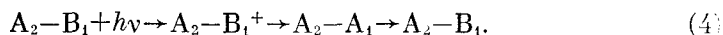


Специальными опытами с индолиновыми бисспиропиранами показано, что образование короткоживущего промежуточного продукта предшествует образованию открытой формы именно бензтиазольного (а не индолинового) спиропирана.

При повышении температуры толуольного раствора до 80°С происходит термическое раскрытие пиранового кольца бензтиазольного спиропирана и установление равновесия:



При облучении этого раствора при 80° С (форма А₂—В₁) видимым светом ($\lambda \geq 520$ нм) наблюдаются следующие процессы:



На рис. 2 приведен спектр выпцветания окрашенной формы A_2-B_4 . На этом же рисунке приведены осциллограммы изменения оптической плотности.

обусловленные возникновением и гибелью промежуточных продуктов. Из приведенных осциллограмм видно, что гибель короткоживущего промежуточного продукта происходит симбатно накоплению закрытой формы спиропирана. Наблюдаемое при облучении видимым светом выцветание полосы поглощения красителя изменяется дальше по закону 1-го порядка (см. рис. 2б и 2г осциллограммы рис. 2) с константой $K_4 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$, измеренной в спектральном диапазоне $430 \leq \lambda \leq 650 \text{ нм}$. Постоянство константы K_4 во всем спектре доказывает, что из короткоживущего продукта

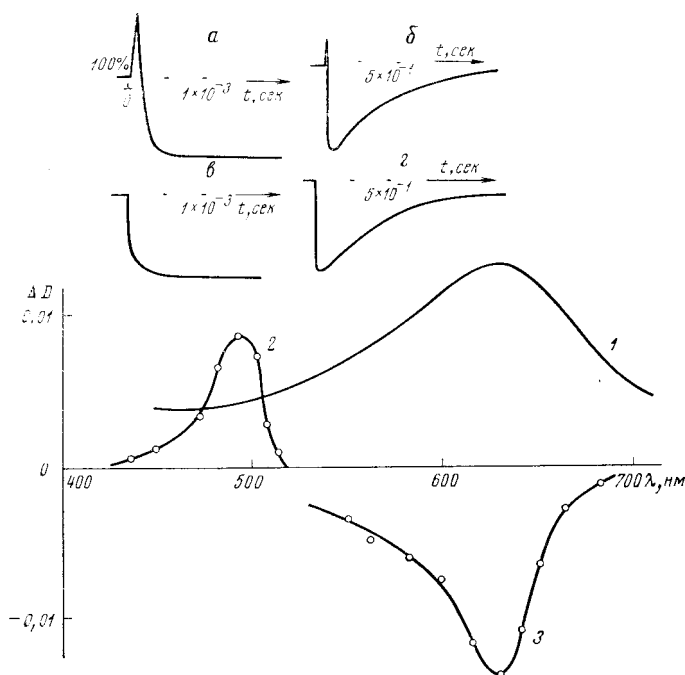


Рис. 2. Спектры поглощения изомеров окрашенной формы при фотообесцвечивании раствора соединения II в толуоле при 80°C . 1 — спектр поглощения раствора при 80° (форма A_2-B_1); 2 — короткоживущий промежуточный продукт через $\tau = 1 \cdot 10^{-4} \text{ сек}$. после вспышки; 3 — спектр выцветания мероцианиновой формы. а, б, в, г — осциллограммы: а, б — $\lambda 480 \text{ нм}$; в, г — $\lambda 680 \text{ нм}$

($A_2-B_1^*$) образуется именно закрытая форма (A_1-A_2), которая уже с указанной константой K_4 возвращается в исходное состояние (A_2-B_1). При облучении этого же раствора при 80° у.-ф. светом наблюдается образование формы A_2-B_1 (из формы A_1-A_2), т. е. картина, аналогичная описанной при температуре 20° (см. рис. 1). Таким образом, фоторавновесие $A_1-A_2 \rightleftharpoons A_2-B_1$ может смещаться как вправо, так и влево в зависимости от спектрального состава облучающего света. Проведенные эксперименты доказывают, что в неполярных растворителях образование открытой и закрытой форм бензтиазольного спиропирана предшествует образованию состояния $A_2-B_1^+$.

В случае раствора соединения II в пропанолe равновесие (3) устанавливается уже при комнатной температуре (рис. 3). При облучении этого раствора при 20° у.-ф. светом фотораскрытию цикла также предшествует образование короткоживущего промежуточного продукта, т. е. в данном случае, по-видимому, осуществляется последовательность процессов, аналогичная (1). Таким образом и фотоокрашивание и фотообесцвечивание для бензтиазольного спиропирана в полярных и неполярных растворителях происходят через некоторые промежуточные продукты. Полагаем, что эти промежуточные продукты представляют собой стереоизомеры меро-

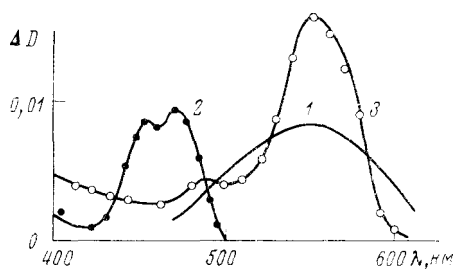


Рис. 3. Спектры поглощения изомеров окрашенной формы при фотоокрашивании раствора соединения II в пропанол при 20°С: 1 — спектр поглощения раствора соединения II при 20°С (форма А₂—В₁); 2 — спектр короткоживущего промежуточного продукта через $\tau = 1 \cdot 10^{-4}$ сек. после вспышки; 3 — спектр фотоиндуцированной мероцианиновой формы через $\tau = 2 \cdot 10^{-2}$ сек. после вспышки

ми через образование промежуточных соединений. Подобие полученных спектров поглощения промежуточных продуктов при фотоокрашивании и фотообесцвечивании можно объяснить из тех соображений, что положение, которое должна принять мероцианиновая форма перед замыканием цикла, должно быть близким со структурой, которая образуется сразу после разрыва С—О-связи.

Детальное выяснение роли подобных процессов, происходящих сразу после поглощения света фотохромным веществом, помогает связать свойства фотохромных систем с их структурой.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Институт органической химии
Академии наук УССР
Киев

Поступило
20 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Photochromism, Ed. G. H. Brown, N. Y., Interscience, 1971. ² Photochromism Optical and Photographic Application, London, 1970. ³ E. Fischer, Fortschr. Chem. Forch., v. 7, 605 (1967). ⁴ Г. И. Лашков, М. В. Савостьянова и др., Сб.: Молекулярная фотоника, Л., «Наука», 1970, стр. 299. ⁵ R. Heiligman-Rim, J. Hirshberg, E. Fischer, J. Phys. Chem., v. 66, 2470 (1962). ⁶ T. Bercovici, R. Heiligman-Rim, E. Fischer, Mol. Phot., v. 1, 23 (1969). ⁷ В. А. Мурин, В. Ф. Манджиков, В. А. Барачевский, Тез. II Всесоюз. совещ. по фотохимии, Сухуми, 1974, стр. 153. ⁸ А. Вайсбергер, Э. Проксауэр и др., Органические растворители, М., 1958. ⁹ В. А. Кузьмин, И. В. Худяков, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 206, 1154 (1972). ¹⁰ M. Mosse, J. C. Metras, J. Chim. Phys., v. 64, 691 (1967). ¹¹ В. А. Мурин, В. Ф. Манджиков, В. А. Барачевский, Оптика и спектроскопия, т. 37, 1174 (1974).

цианиновой формы по следующим причинам.

Константа гибели короткоживущего промежуточного продукта уменьшается в 2—3 раза при переходе от толуола к спирту, что характерно для мероцианиновых форм спиропиранов.

Спектр поглощения промежуточного продукта сдвигается гипсохромно при переходе от толуола к спирту, что говорит об отрицательной сольватохромии, также свойственной для биполярной мероцианиновой формы (⁴).

Ранее считалось, что как фотоокрашивание, так и фотообесцвечивание — это процессы, происходящие непосредственно при поглощении света спиропираном (⁴). В данной работе показано, что и фотоокрашивание и фотообесцвечивание являются сложными процессами, протекающими