

Фотохромные свойства фенантролинаннелированного спирооксазина в твердом состоянии

В. Ф. Плюснин,^{a,b} Е. М. Глебов,^{a,b*} В. П. Гривин,^{a,b} В. В. Королев,^{a,b}
А. В. Метелица,^c Н. А. Волошин,^c В. И. Минкин^{a,b}

^aИнститут химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук,
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3.

^bНовосибирский государственный университет,
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

E-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

^cНаучно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
Российская Федерация, 344104 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2

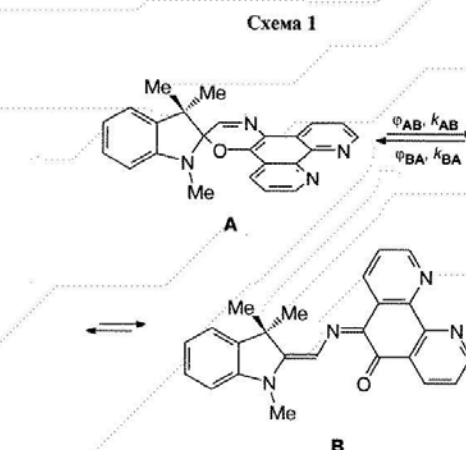
Обнаружены фотохромные превращения фенантролинаннелированного спирооксазина в поликристаллических порошках и твердофазных пленках, полученных из растворов испарением растворителя. Методом стационарной абсорбционной спектроскопии и наносекундного лазерного импульсного фотолиза изучены спектрально-кинетиические свойства твердофазных пленок. Механизм фотоиницированных реакций твердофазных образцов фенантролинаннелированного спирооксазина включает взаимные превращения различных трансoidных изомеров мероцианиновой формы.

Ключевые слова: фотохимия, фотохромизм, лазерный импульсный фотолиз, спектрофотометрия.

Органические фотохромные соединения могут быть использованы при разработке различных фоточувствительных систем: оптических сред с нелинейным поглощением, систем оптической записи информации, оптических переключателей. Особый интерес вызывают соединения, сохраняющие способность к фотохромным превращениям в твердых пленках или кристаллическом состоянии. Такие соединения активно исследуются в течение последнего десятилетия (см. обзоры^{1,2} и ссылки в них). Обнаружены фотохромные превращения как в поликристаллических пленках, так и в монокристаллах диарилэтанов^{3,4}, производных салицилового альдегида^{1,5}, арилгидразидов⁶, фульгидов⁷, хроменов⁸.

Спиропираны и спирооксазины (схема 1) относятся к наиболее широко исследованным классам фотохромных соединений. Фотохромные превращения в этом случае обусловлены переходами между закрытой спиро-формой А и открытой мероцианиновой формой В. Как правило, спиропираны и спирооксазины не проявляют фотохимическую активность в микрокристаллических порошках и монокристаллах⁹. Это объясняется тем, что фотопревращения, обусловленные разрывом связи между спиро-атомом углерода и атомом кислорода с последующей изомеризацией молекулы, требуют большого свободного объема.

В литературе однако описано несколько примеров проявления способности спиропиранов и спирооксазинов к фотохромным превращениям в поли- и монокристаллическом состоянии. Такими свой-



ствами обладают кристаллы солей спиропиранов⁹⁻¹¹ и спирооксазинов¹², включающие пиридиновый фрагмент. В этом случае возможность фотоизомеризации, по-видимому, определяется особенностью строения этих соединений в твердом состоянии. Кристаллическая структура, образованная катионными слоями, разделенными отдельными иодид-ионами, обеспечивает достаточный объем для фотопревращений. Известно также несколько примеров проявления фотохромных превращений для спиросоединений, не являющихся солями. В работе¹³ обнаружены фотохромные свойства монокристаллов *N*-(*n*-пропил)-нитроспиропирана. В работе¹⁴ сообщается о фотохромных превращениях спирооксазина, содержащего

азагомоадамантильную группу. Свободный объем, необходимый для реакции фотоизомеризации, обеспечивается либо наличием полостей в кристаллической упаковке¹³, либо большим размером одной из функциональных групп¹⁴. Недавно был обнаружен фотохромизм двух спирооксазинов и двух нафтопиранов достаточно сложного строения в поликристаллическом состоянии¹⁵. Интересным эффектом является образование короткоживущей (характерное время жизни порядка нескольких наносекунд) неплюской фотоокрашенной формы при облучении фемтосекундными лазерными импульсами микрокристаллических порошков спирооксазинов, не проявляющих фотохромных свойств в условиях стационарного облучения^{16–19}.

В настоящей работе обнаружены и изучены фотохромные превращения фенантролинаннелированного 3,3'-триметилспиро[индолин-2,2'-бипиридо-[3,2-f]-[2,3-h][1,4]бензоксазина] (SPO1)²⁰ в поликристаллическом состоянии (см. схему 1).

Экспериментальная часть

Спирооксазин SPO1 синтезирован по методике, описанной в работе²¹. Полученные стандартным способом спирооксазины представляли собой поликристаллический порошок^{20,21}. В работе использовали образцы трех типов. Образцы первого типа — порошок SPO1, помещенный между двумя полированными кварцевыми пластинами. Наличие микрокристаллов приводит к рассеянию света и росту фоновой оптической плотности образца, существенно возрастающей в УФ-области спектра. Образцы второго типа — порошок SPO1, запрессованный в таблетку с КВг диаметром 8 мм и толщиной 1 мм. Оптическое качество таблеток также было не очень высоким (оптическая плотность, обусловленная рассеянием света, составляла ~1).

Более качественные образцы третьего типа в виде пленок готовили из растворов SPO1. В качестве растворителя использовали пропан-2-ол («Aldrich»). Пленки на кварцевых подложках получали испарением растворителя на воздухе при комнатной температуре. Затем образцы помещали в эксикатор и выдерживали 3–5 ч при давлении ~0.1 Торр для удаления остатков растворителя и воды. Толщина пленок, рассчитанная по известному количеству спирооксазина и площади пленки, составляла ~100 нм. Относительная неоднородность оптического поглощения вдоль пленки площадью ~3 см² не превышала 30%, при этом фоновое рассеяние света было значительно меньше, чем в образцах первого и второго типов. Фазовый состав пленок не был определен, они могли быть как поликристаллическими, так и аморфными. Возможным вариантом является наличие в таких образцах как поликристаллической, так и аморфной фазы.

Образцы облучали светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-500 с набором стеклянных фильтров для выделения излучения с нужной длиной волны. Квантовые выходы фотолиза в твердом состоянии оценивались для образцов третьего типа в предположении об однородности толщины пленки, полученной испарением растворителя, по формуле

$$\Phi_{\text{solid}} = [(dD/dt)_{\text{solid}} \cdot S \cdot N_A] / [I_0 \cdot \epsilon_{\text{solid}} \cdot (1 - 10^{-D_{\text{ex}}})], \quad (1)$$

где $(dD/dt)_{\text{solid}}$ — скорость изменения оптической плотности пленочного образца при малых глубинах превраще-

ния, S — площадь пленки, D_{ex} — оптическая плотность образца на длине волны возбуждения, ϵ_{solid} — молярный коэффициент поглощения SPO1 на длине волны регистрации (в максимуме полосы поглощения В-формы), I_0 — число квантов возбуждения в единицу времени, N_A — число Авогадро. В расчетах полагалось, что молярный коэффициент поглощения В-формы в пленке совпадает со значением этой величины в неполярном растворителе (толуол, $\epsilon_B = 5.2 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot (\text{моль} \cdot \text{см})^{-1}$ (см. лит.²⁰)). Отметим, что величины молярных коэффициентов поглощения В-формы SPO1 в разных растворителях (полярных и неполярных) различаются не более чем на 10% (см. лит.²⁰). Для измерения интенсивности падающего на образцы света использовали растворы спирооксазинов в спиртах с известными значениями квантовых выходов²⁰. Кроме того, контроль за интенсивностью света проводили с помощью системы фирмы Gentec-EO (Канада) с монитором SOLO-2 и фотодиодной измерительной головкой PH100-SiUV. Мощность излучения ртутной линии на 365 нм была в диапазоне $10\text{--}30 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ($1.8\text{--}5.5 \cdot 10^{16}$ квантов $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$). Точность измерения квантовых выходов для пленочных образцов оценивали по разбросу данных для серии из пяти образцов.

Оптические спектры пленочных образцов записывали на спектрофотометре «Agilent 8453» (Agilent Technologies). Диодная линейка этого спектрофотометра позволяет регистрировать спектры в области 190–1100 нм в течение нескольких секунд, что существенно при изучении быстрых фотохромных превращений. Для контроля однородности пленочных образцов использовали спектрофотометр «Specord UV-Vis» («Carl Zeiss»), имеющий узкий зондирующий пучок света (ширина ~0.8 мм). Для регистрации спектров дисперсных порошковых образцов первого типа использовали спектрофотометр UV 4000 (Ocean Optics). Небольшая величина диаметра зондирующего светового пучка (~3 мм) этого прибора и возможность накопления до 100 спектральных кривых позволяли регистрировать спектры порошковых образцов первого типа с удовлетворительным качеством.

Лазерный импульсный фотолиз растворов проводили на установке с возбуждением неодимовым лазером (третья гармоника 355 нм, длительность импульса 7 нс, энергия $0.3\text{--}1.5 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$)²². Возбуждающий и зондирующий пучки света попадали на образец под небольшим углом (~2°). В экспериментах регистрировали кинетические кривые на разных длинах волн зондирования. Для измерения энергии лазерного импульса использовали пирозлектрическую измерительную головку QE25SP-H-MV фирмы Gentec-EO.

В экспериментах по импульсному фотолизу пленок каждый лазерный импульс должен попадать на необлученный участок образца, поскольку за один импульс происходит существенное уменьшение содержания А-формы спирооксазина. Для улучшения отношения сигнал/шум накапливались кинетические кривые после 5–10 лазерных импульсов на разных участках пленки. Неоднородность толщины и начальной оптической плотности пленки на длине волны лазерного излучения (355 нм) приводит к варьированию величины сигнала промежуточного поглощения. Для учета этой неоднородности использовали перенормировку сигналов по внутреннему стандарту, которым являлось поглощение в интервале 40–50 мкс. После этого времени изменение оптической плотности не происходит, и спектр соответствует спектру В-формы, возникающему при стационарном облучении. Этот спектр и использовали для перенормировки сигналов и определения спектра на коротких временах, например, сразу после лазерного импульса.

Обсуждение полученных результатов

1. Стационарный фотолиз SPO1 в твердой фазе.

Спирооксазин SPO1 при комнатной температуре представляет собой смесь изомеров закрытой и открытой форм (см. схему 1). В-Форма имеет интенсивное поглощение в видимой области спектра. В УФ-области спектра интенсивные полосы поглощения имеют обе формы. Для растворов SPO1 в метаноле и этаноле было определено равновесное содержание В-формы²⁰, которое при 300 К составляет ~7%. При переходе от растворов к твердым пленкам вид ЭСП существенно не меняется. Это позволяет считать, что процентное содержание В-формы в исходных пленочных образцах близко к ее процентному содержанию в растворах (~7%). Переходы между А- и В-формами спирооксазинов в обоих направлениях могут происходить как термически, так и под действием света. Спектральные параметры и константы скорости фотохромных превращений SPO1 в метаноле приведены в таблице 1. Соответствующие величины для растворов SPO1 в метаноле и пропан-2-оле близки между собой. Спектры поглощения В-формы SPO1 в пропан-2-оле и в пленке (образец третьего типа) показаны на рисунке 1 (кривые 1 и 2). Особенности спектра В-формы спирооксазина в пленке являются сдвиг максимума полосы длинноволнового поглощения В-формы с 595 до 605 нм, рост относительной интенсивности плеча на 570 нм и уширение полос.

Облучение пленок SPO1 в УФ-области в начальной стадии процесса инициирует в основном переход $A \rightarrow B$ из-за большего содержания А-формы. На рисунке 2, а представлено изменение оптических спектров при облучении пленки светом с длиной волны 365 нм. Оптическая плотность полосы В-формы при 605 нм возрастает от величины 0.2, которая отвечаетначальному равновесному содержанию этой формы (7%), до 0.83 при длительном облучении. Таким образом, максимальное содержание В-формы при использованной интенсивности излучения может быть доведено до ~30%, что отвечает новому фотоэкви-

Таблица 1. Содержание В-формы, положение максимума (λ_{\max}) и коэффициент экстинкции (ϵ_B) длинноволновой полосы поглощения В-формы SPO1, квантовые выходы (ϕ) фотолиза А- и В-форм (облучение на 365 и 546 нм соответственно) и кинетические параметры темновых реакций изомеризации спирооксазина SPO1 в метанольном растворе при 298 К (см. лит.^{18,20})

| Параметр | Значение |
|--|----------|
| В-форма (%) | 7.0 |
| $\lambda_{\max}/\text{нм}$ | 595 |
| $\epsilon_B^{\max}/\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | 57700 |
| ϕ_{AB} | 0.24 |
| ϕ_{BA} | 0.022 |
| $k_{AB}/\text{с}^{-1}$ | 0.011 |
| $k_{BA}/\text{с}^{-1}$ | 0.15 |
| $E_{AB}/\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 85.7 |
| $E_{BA}/\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ | 77.5 |

нальному состоянию. Оно определяется конкуренцией фотохимических и темновых процессов в обоих направлениях ($A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$).

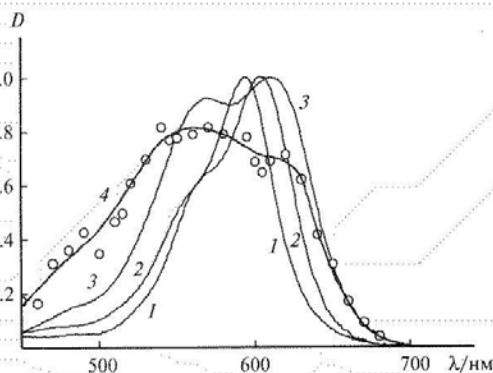


Рис. 1. Форма длинноволновой полосы поглощения В-формы SPO1: 1 — пропан-2-ол; 2 — пленка (образец третьего типа); 3 — пленка после УФ-облучения; 4 — спектр, появляющийся в пленке после лазерного импульса (50 нс).

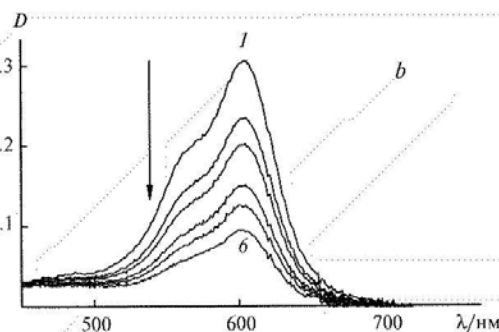
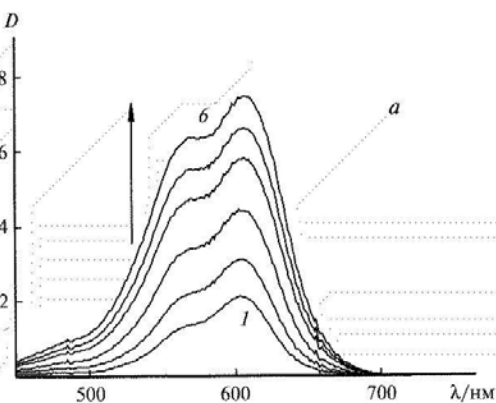


Рис. 2. Изменение спектра поглощения пленки SPO1 (образец третьего типа) при облучении: а — фотопревращение $A \rightarrow B$ в пленке толщиной ~100 нм, фотолиз на длине волны 365 нм в течение 0 (1), 30 (2), 70 (3), 130 (4), 200 (5), 300 с (6); б — фотопревращение $B \rightarrow A$ (толщина пленки ~150 нм); фотолиз на длинах волн 546 и 578 нм в течение 0 (1); 30 (2); 60 (3); 150 (4); 300 (5); 600 с (6).

Содержание В-формы можно не только увеличить (при УФ-облучении пленки, см. рис. 2, *a*), но и уменьшить (облучением пленки в видимой области спектра). На рисунке 2, *b* показано уменьшение интенсивности полосы поглощения В-формы при облучении образца светом линий ртутной лампы с длинами волн 546 и 578 нм. В этом случае облучение позволяет в фотостационарном состоянии понизить содержание В-формы с начальных 7 до ~2.5%.

На рисунке 3 показаны изменения оптических спектров поглощения при фотохромных превращениях для порошковых образцов первого типа. Как и в случае пленок, наблюдаются реакции фотоизомеризации SPO1 в обоих направлениях ($A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$). Для порошков в фотостационарном состоянии содержание В-формы также возрастает до величины >20%. Начальные квантовые выходы фотопревращений для обоих типов образцов близки. Если в случае пленочных образцов (см. рис. 2) можно было бы предположить, что фотохромным превращениям подвергаются молекулы, находящиеся только в аморф-

ной фазе, то эксперимент с порошковыми образцами доказывает возможность фотопревращений SPO1 именно в поликристаллическом состоянии. Для SPO1 в таблетке с КВг фотохромные реакции в обоих направлениях протекают со скоростями и степенями превращений, близкими к значениям для пленочных и порошковых образцов.

2. Квантовый выход фотохромных превращений SPO1 в твердой фазе. Хорошая оптическая однородность и отсутствие значительного рассеяния света пленочных образцов позволили провести количественные измерения параметров фотохромных процессов для SPO1 в твердом состоянии. Были измерены квантовые выходы прямой ($A \rightarrow B$) и обратной ($B \rightarrow A$) реакций. Определены константы скорости при различных температурах и проведена оценка энергии активации термической реакции $B \rightarrow A$.

Квантовый выход прямой реакции для пленочных образцов SPO1 при облучении светом с длиной волны 365 нм оказался равным $(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ (298 К), что на два порядка меньше, чем в спиртовых растворах (см. табл. 1). Квантовый выход обратной фотореакции при облучении В-формы в области 546 нм составляет величину $(2.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$, что на три порядка меньше по сравнению со спиртовыми растворами. Эти квантовые выходы измерены по начальным углам наклона кинетических кривых накопления или исчезновения поглощения В-формы и относятся к молекулам, имеющим максимальную способность к фотохромным превращениям. Существует, по-видимому, широкое распределение по величинам квантовых выходов, а значительная часть молекул твердой фазы не участвует в этих превращениях. Фотоллиз SPO1 в порошковых образцах и в КВг показал, что квантовые выходы реакций в обоих направлениях близки к квантовым выходам для высушенных пленок.

3. Кинетика термической релаксации В-формы. Характерные времена жизни В-формы в поликристаллическом состоянии существенно превышают соответствующие значения для растворов. Неэкспоненциальные кинетические кривые, соответствующие термической обратной реакции $B \rightarrow A$ при различных температурах, приведены на рисунке 4 (начальные амплитуды нормированы на единицу). Затянутая кинетика реакций в твердой фазе связана с неоднородностью локального окружения реагентов.

Существуют различные подходы к описанию кинетики химических превращений в твердой фазе. Одним из таких подходов является использование эмпирического уравнения Кольрауша—Вильямса—Уоттса (KWW)²³, когда изменение концентрации реагента определяется выражением

$$c(t) = c_0 e^{-(t/\tau)^\beta}, \quad (2)$$

где τ — усредненное характерное время процесса, а параметр β лежит в диапазоне 0—1 (см. лит.²⁴). Экспериментальные кинетические кривые (см. рис. 4) могут быть удовлетворительно описаны уравнением KWW с параметром $\beta \approx 0.5$.

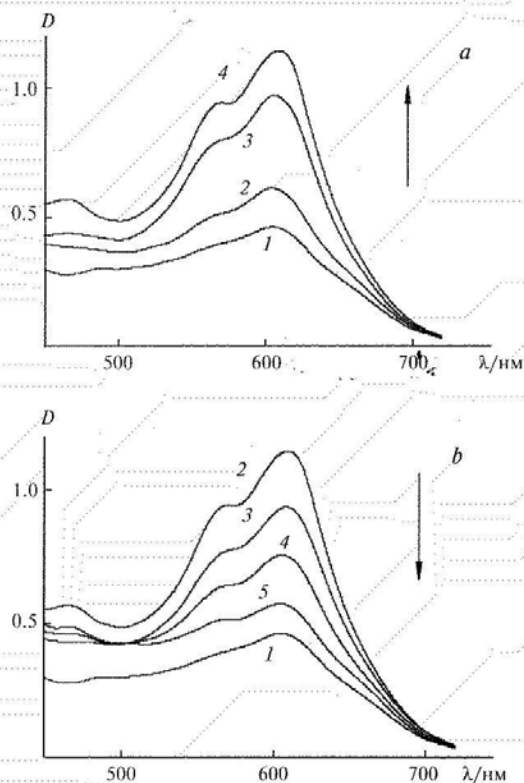


Рис. 3. Изменение оптического спектра поглощения поликристаллического порошкового образца SPO1 (образец первого типа) при облучении: *a* — фотопревращение $A \rightarrow B$, фотолиз на длине волны 365 нм в течение 0 (*1*); 30 (*2*); 600 (*3*); 1500 с (*4*); *b* — фотопревращение $B \rightarrow A$, фотолиз на длине волны 365 нм в течение 0 (*1*) и 1500 с (*2*); фотолиз на длинах волн 546 и 578 нм в течение 10 (*3*); 80 (*4*); 360 с (*5*).

Применяется и другой способ обработки экспериментальных кинетических данных — представление суммарной кинетики набором экспоненциальных кривых с различными временами и амплитудами. В самом упрощенном варианте можно использовать две или три экспоненты. Полученные времена в этом случае будут определять интервал изменения характерных времен при различном локальном окружении. Кинетика темнового процесса $B \rightarrow A$ для SPO1 в пленке была обработана по уравнению

$$c(t) = c_1 e^{-t/\tau_1} + c_2 e^{-t/\tau_2} + c_0, \quad (3)$$

где c_0 — слагаемое, которое фактически соответствует третьей экспоненте с бесконечным временем и относится к молекулам, не участвующим в превращениях. Это уравнение также хорошо описывает экспериментальные кинетические кривые (см. сплошные кривые на рисунке 4) с параметрами, представленными в таблице 2. Эта обработка показывает, что имеются молекулы В-формы, которые в твердой пленке переходят в А-форму за времена порядка 150 с, однако количество таких молекул при комнатной температуре составляет ~5%. Примерно 25% молекул претерпевают превращение за ~3000 с, а большая часть (~70%) не может перейти в А-форму за время регистрации.

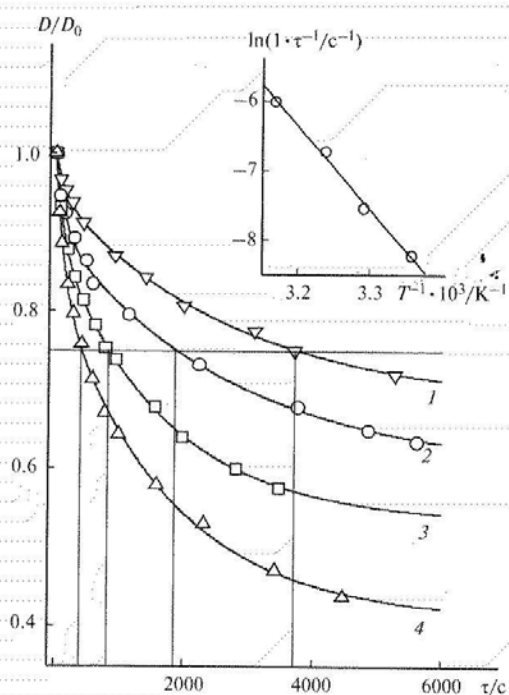


Рис. 4. Кинетические кривые (605 нм) обратной термической реакции $B \rightarrow A$ в пленках SPO-1 (толщина ~100 нм) при 298 (1), 304 (2), 309 (3) и 316 К (4). Сплошные кривые — обработка по формуле (3) с параметрами, представленными в таблице 2. Кривые нормированы на D_0 — увеличение оптической плотности после облучения. На вставке представлена зависимость логарифма ($1/\tau$) от обратной температуры, где τ — время уменьшения отношения $D_0/D(t)$ на 25% (горизонтальная линия на основном рисунке).

Увеличение температуры не сильно изменяет характерные времена экспонент (см. табл. 2), однако приводит к существенному сдвигу числа молекул в область с более короткими временами превращений. Так, например, рост температуры на 18° приводит к увеличению количества молекул более чем в 3 раза (до 17%) при времени превращения 100—150 с. Примерно 42% переходят в А-форму за ~2000 с, а количество неактивных молекул уменьшается почти в 2 раза (до 41%). Таким образом, спектр характерных времен превращений $B \rightarrow A$ для SPO1 в пленке лежит в интервале 10^2 — 10^5 с. В растворах такое превращение для В-формы SPO1 занимает меньше 10 с (см. табл. 1).

Для оценки влияния температуры на скорость термической реакции $B \rightarrow A$ сравнивали продолжительность протекания реакции на определенную глубину. Результат приведен на рисунке 4 (см. вставку), где $1/\tau$ — обратное время уменьшения поглощения для полосы В-формы (605 нм) на 25%. Оцененная таким образом энергия активации реакции изомеризации $B \rightarrow A$ для пленочных образцов составляет 98 ± 6 кДж·моль⁻¹, что превышает характерные значения для жидких растворов (77.5 кДж·моль⁻¹, см. табл. 1).

Времена термических превращений $B \rightarrow A$ для порошковых образцов и для SPO1 в таблетке с КВг сопоставимы с временами для пленочных образцов. Эти результаты и близость квантовых выходов фотохромных превращений для всех типов образцов указывают на то, что пленки, полученные высушиванием раствора, скорее всего имеют поликристаллическое строение.

4. Лазерный импульсный фотолиз SPO1 в твердой фазе. Ранее в экспериментах по наносекундному лазерному импульсному фотолизу (308 нм) SPO1 в жидком растворе (метанол) было показано, что открытая форма образуется за время действия лазерного импульса (15 нс)²². Небольшие (на уровне нескольких процентов) изменения полосы поглощения В-формы во временном интервале несколько десятков микросекунд были объяснены установлением равновесия между изомерами В-формы. Аналогичные малые спектральные изменения в микросекундном временном диапазоне наблюдались и при фотолизе других спирооксазинов в жидких растворах^{25,26}.

Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) пленочных образцов показал, что формирование поглощения В-формы также происходит за время дей-

Таблица 2. Результаты обработки нормированных кинетических кривых реакции $B \rightarrow A$ для SPO1 при различных температурах (см. рис. 3) с помощью уравнения $D(t) = D_0 + D_1 e^{t/\tau_1} + D_2 e^{t/\tau_2}$

| T/K | D_0 | D_1 | τ_1/c | D_2 | τ_2/c |
|-------|-------|-------|------------|-------|------------|
| 297.9 | 0.682 | 0.052 | 156 | 0.266 | 2800 |
| 303.8 | 0.596 | 0.096 | 162 | 0.308 | 2810 |
| 308.8 | 0.534 | 0.108 | 119 | 0.358 | 1700 |
| 315.7 | 0.410 | 0.166 | 139 | 0.424 | 1750 |

ствия лазерного импульса (~ 7 нс). Во временном диапазоне до 20 мкс происходит изменение формы полосы. Примеры кинетических кривых приведены на рисунке 5. Спектры промежуточного поглощения приведены на рисунке 1. Кривая 4 представляет собой спектр промежуточного поглощения, возникающий сразу после лазерного импульса. Через 20 мкс после импульса оптическая плотность перестает изменяться, спектр приобретает вид, совпадающий со стационарным спектром В-формы в пленке (рис. 1, кривая 3).

В спектре, возникающем сразу после лазерного импульса, поглощение в области 470–530 нм имеет более высокую интенсивность, а поглощение в области 570–630 нм — меньшую интенсивность по сравнению со стационарным спектром. На рисунке 1 представлены также спектры поглощения В-формы SPO1 в растворе пропан-2-ола (кривая 1) и в пленке без облучения (кривая 2). Видно, что спектр В-формы, возникший в результате фотолиза (кривые 3 и 4), существенно шире стационарного спектра (кривая 2), при этом максимальная ширина и искажение формы достигаются сразу после лазерного импульса. Зарегистрированное в импульсных экспериментах неравновесное поглощение в области 470–530 нм уменьшается по интенсивности за 2–5 мкс, а поглощение в районе 560–640 нм за это же время увеличивается (рис. 5).

В области 600–610 нм кинетика появления дополнительного поглощения неэкспоненциальна, однако удовлетворительно может быть аппроксимирована с использованием двух экспонент с характерными временами 0.5–1 и 5–7 мкс. Таким образом, существует достаточно широкое распределение молекул по временам формирования стационарного спектра В-формы. В интервале 470–520 нм, где поглощение уменьшается со временем, сигнал значительно сла-

бее, поэтому шумы позволяют только оценивать характерные времена (в одноэкспоненциальном приближении), которые лежат в том же диапазоне 2–5 мкс (см. рис. 5).

Наблюдаемые кинетические кривые промежуточного поглощения в твердофазных образцах могут определяться различными факторами. Мы обсудим влияние трех возможных факторов:

- установление равновесия между различными изомерами В-формы;
- процессы агрегации различного типа между молекулами В-формы или молекулами В- и А-формы SPO1;
- отвод тепла от области пленки, локально разогретой лазерным импульсом.

В качестве наиболее вероятного объяснения особенностей фотолиза SPO1 в твердофазных пленках, проявляющихся как в стационарных, так и в импульсных экспериментах, мы рассматриваем процесс установления равновесия между изомерами открытой формы.

цис-транс-Изомеризация относительно трех связей $C=C-N=C$, соединяющих два фрагмента мероцианиновой формы, приводит к возможности существования восьми изомеров открытой формы²⁷. Из них большей термодинамической стабильностью обладают транс-формы²⁸. В растворах при нормальных условиях мероцианиновые изомеры спируксазинов существуют, как правило, в наиболее стабильной ТТС-форме²⁸. Однако за счет стабилизиру-

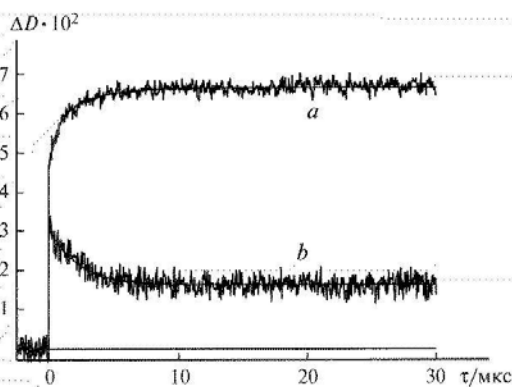
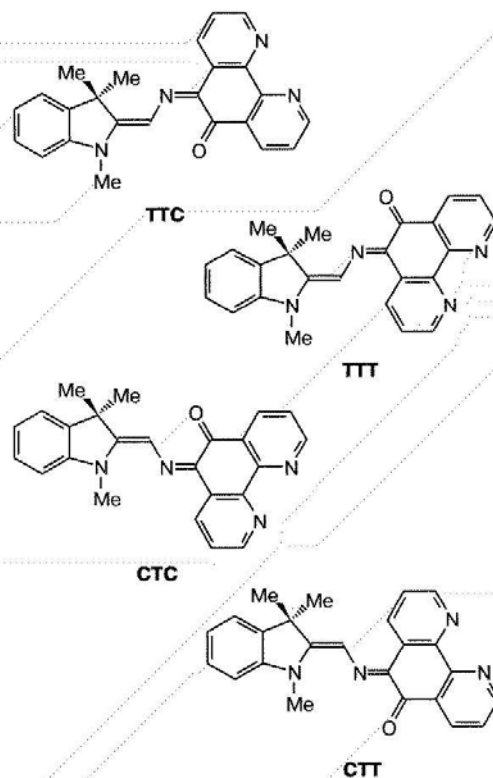


Рис. 5. Кинетические кривые появления поглощения В-формы на 610 (а) и 510 нм (b) при лазерном импульсном фотолизе (355 нм) пленки SPO1 (толщина ~ 100 нм). Сплошные кривые — аппроксимация по уравнению $\Delta D(t) = \Delta D_0 + A_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + A_2(1 - e^{-t/\tau_2})$ для кинетики (а) с параметрами $\Delta D_0 = 0.0473$, $A_1 = 0.016$, $A_2 = 0.00383$, $\tau_1 = 1.05$, $\tau_2 = 6.7$ мкс, аппроксимация по уравнению $\Delta D(t) = \Delta D_\infty + A_1 e^{-t/\tau_1}$ для кинетики (b) с параметрами $\Delta D_\infty = 0.0162$, $A_1 = 0.0147$, $\tau_1 = 2.3$ мкс.



юшего влияния сольватного окружения при низкой температуре или кристаллической решетки возможно наряду с ТТС наблюдать в стационарном состоянии и другие трансонидные изомеры, например, СТС-конфигурации²⁷. Цисонидные (неплоские) изомеры открытой формы термически нестабильны. Обычно в литературе они ассоциируются с X-изомерами Фишера^{29,30} — промежуточными продуктами фотолиза спирозоединений, образующимися в результате разрыва спиро-связи.

Ширина полосы поглощения В-формы, появляющейся при УФ-облучении пленки SPO1 (см. рис. 2, а) возрастает по сравнению с начальной шириной (в пленке до облучения) в результате сдвига максимума с 605 до 610 нм и увеличения относительной интенсивности плеча на 575 нм. Анализ данных литературы показывает, что во всех случаях, когда спирозоединения проявляют фотохромную активность в кристаллическом состоянии, длинноволновая полоса поглощения фотоиндуцированной В-формы значительно уширена и искажена по сравнению со спектром в растворе^{10–12,14}. Эти изменения спектра могут быть связаны с перераспределением относительного вклада различных изомеров В-формы либо с изменением геометрии изомеров при стабилизации в твердой фазе. Распределение по изомерам открытой формы, возникшим в результате фотолиза, может существенно отличаться от равновесного.

В жидких растворах поглощение В-формы спирооксазинов и спиропиранов появляется, как правило, за время 1–10 пс^{17,27,31–36}. Обычно предполагается, что за этим процессом в течение 10–1000 пс следует установление равновесия между различными изомерами В-формы^{23,32}. Авторы работы³⁷ проанализировали вероятность образования различных изомеров В-формы BIPS (1',3',3'-триметилспиро-[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]) и оценили внутреннюю температуру молекулы при УФ-возбуждении. Полученная величина (~900 К) позволила авторам предположить реализацию случайного возникновения (рулеточная модель) любого из восьми изомеров В-формы³⁷. Характерное время жизни неплоских цисонидных изомеров, возникающих при фотовозбуждении спиропиранов и спирооксазинов, в поликристаллическом состоянии составляет несколько наносекунд^{16–18}.

В результате локального плавления микрокристалла SPO1 под действием лазерного импульса может возникнуть широкое распределение молекул В-формы по плоским трансонидным изомерным формам. Эффект неравновесного распределения по изомерным формам проявляется в спектрах промежуточного поглощения и кинетике образования поглощения В-формы в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу (см. рис. 1 и 5). Действительно, форма полосы поглощения, возникающего сразу после лазерного импульса (см. рис. 1, спектр 4), отличается от формы, которая зарегистрирована при стационарном УФ-облучении (см. рис. 1, спектр 3). Отметим, что спектральные изменения, наблюдаемые в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу, не

могут быть приписаны образованию цисонидных изомеров открытой формы (X-изомеров). Согласно данным работы^{16–18} время жизни X-изомеров в поликристаллах спирооксазинов составляет несколько наносекунд, и нет оснований полагать, что в нашем случае это время сдвигается в микросекундный диапазон.

В качестве альтернативного объяснения особенностей фотолиза в твердофазных пленках можно было бы предположить, что наблюдаемые спектральные изменения в той или иной степени определяются процессами агрегации различного типа между молекулами мероцианиновой формы или между молекулами спиро-формы и мероцианиновой формы. Эта возможность представляется нам маловероятной по следующим причинам.

Во-первых, известно, что процессы фотоиндуцированной агрегации (включая образование J-агрегатов и H-агрегатов) весьма характерны для нитрозамещенных спирозоединений^{38,39}. Вероятно, это связано с участием в процессах агрегации триплетного состояния закрытой формы³⁹. Именно для нитрозамещенных спиропиранов квантовый выход интеркомбинационной конверсии является достаточно высоким, в то время как для большинства остальных спирозоединений возбуждение в триплет экспериментально не наблюдается, равно как и образование агрегатов. В случае спиронафтооксазинов никаких данных, указывающих на образование триплетов закрытой формы, не зафиксировано в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу в жидких растворах и замороженных матрицах²².

Во-вторых, приведены данные экспериментов по стационарному фотолизу SPO1 в различных растворителях, в том числе неполярных (гексан, толуол)²⁰. Результаты этой работы не дают оснований считать, что при повышении концентрации открытой формы в ходе фотолиза происходят спектральные изменения, которые можно было бы приписать образованию ассоциатов.

В-третьих, можно было бы думать, что образованию ассоциатов в твердофазных пленках способствует проведение экспериментов при повышенных температурах. Однако повышение температуры проведения фотолиза до 50 °С приводит только к ускорению обратной реакции (см. рис. 4).

Дополнительным процессом, который может влиять на поведение твердофазной пленки после лазерного импульса, является релаксация локального разогрева. Согласно данным работ^{16–18} продолжительность этой релаксации лежит в микросекундном диапазоне. Поэтому мы не можем исключить возможность того, что кинетические кривые, представленные на рисунке 5, определяются не только скоростью внутримолекулярных переходов, но и скоростью отвода тепла от локально разогретой области.

Таким образом, нами обнаружено проявление фотохромной активности фенантролинанелированного спирооксазина SPO1 в поликристаллическом состоянии. Можно предположить, что свободный объем,

необходимый для фотоизомеризации, обеспечивается за счет достаточно большого размера оксаинового фрагмента молекулы SPO1. Эта ситуация аналогична описанной ранее¹⁴ фотохромной реакции спирооксаина, содержащего азагомаадамантильную группу. Результаты этой работы, наряду с другими данными¹⁵, дают основание полагать, что фотохромизм спирооксаинов в кристаллическом состоянии представляет собой не столь редкое явление, как считалось ранее. Особый интерес представляет поиск соединений этого класса, в монокристаллах которых молекулы сохранили бы способность к фотохромным превращениям.

Авторы выражают искреннюю благодарность рецензентам журнала «Известия Академии наук. Серия химическая».

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-03-00313, № 09-03-00283 и № 07-02-91016-АФ).

Список литературы

1. E. Hadjoudis, I. M. Mavridis, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 579.
2. K. Amimoto, T. Kawato, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2005, **6**, 207.
3. S. Kobatake, Y. Tamada, K. Uchida, N. Kato, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 2380.
4. M. Morimoto, S. Kobatake, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11080.
5. J. Harada, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 5809.
6. Ю. Н. Семенов, В. А. Смирнов, С. М. Алдошин, Б. Г. Рогачев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2001, 2359 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2008, **50**, 2471].
7. S. Kobatake, M. Irie, *Chem. Lett.*, 2004, **33**, 904.
8. J. Hobbey, V. Malatesta, R. Millini, W. Giroladini, L. Wis, M. Goto, M. Kishimoto, H. Fukumura, *Chem. Commun.*, 2000, **14**, 1339.
9. С. М. Алдошин, Л. А. Никонова, В. А. Смирнов, Г. В. Шилов, Н. К. Нагасва, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, 2050 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2005, **55**, 2113].
10. S. Benard, P. Yu, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 48.
11. S. Benard, E. Riviere, P. Yu, K. Nakatani, J. F. Delouis, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 159.
12. S. Benard, P. Yu, *Chem. Commun.*, 2000, 65.
13. O. Godsi, U. Peskin, M. Kapon, E. Natan, Y. Eichen, *Chem. Commun.*, 2001, 2132.
14. D. G. Patel, J. B. Benedict, R. A. Kopelman, N. L. Frank, *Chem. Commun.*, 2005, 2208.
15. M. R. di Nunzio, P. L. Gentili, A. Romani, G. Favaro, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 6123.
16. M. Suzuki, T. Asahi, H. Masuhara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 185.
17. T. Asahi, M. Suzuki, H. Masuhara, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 2335.
18. M. Suzuki, T. Asahi, H. Masuhara, *Chem. Phys. Chem.*, 2005, **6**, 2396.
19. M. Suzuki, T. Asahi, H. Masuhara, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, **178**, 170.
20. A. V. Metelitsa, J. C. Micheau, N. A. Voloshin, E. N. Voloshina, V. I. Minkin, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 8417.
21. R. F. Khairutdinov, K. Giertz, J. K. Hurst, E. N. Voloshina, N. A. Voloshin, V. I. Minkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12707.
22. E. M. Glebov, D. Yu. Vorobyev, V. P. Grivin, V. F. Plyusnin, A. V. Metelitsa, N. A. Voloshin, V. I. Minkin, J. C. Micheau, *Chem. Phys.*, 2006, **323**, 490.
23. G. Williams, D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, 1970, **66**, 80.
24. V. A. Tolkatheev, *J. Mol. Liq.*, 2000, **86**, 37.
25. A. Kellmann, F. Tübel, R. Dubest, P. Levoir, J. Aubard, E. Pottier, R. Guglielmetti, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1989, **49**, 63.
26. A. K. Chibisov, H. Gerner, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 5211.
27. F. Wilkinson, D. R. Worrall, J. Hobbey, L. Jansen, S. L. Williams, A. J. Langley, P. Matousek, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**, 1331.
28. F. Maurel, J. Aubard, M. Rajzmann, R. Guglielmetti, A. Samat, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2002, 1307.
29. R. Heiligman-Rim, Y. Hirshberg, E. Fischer, *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 2464.
30. R. Heiligman-Rim, Y. Hirshberg, E. Fischer, *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 2470.
31. N. P. Ernstring, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **159**, 526.
32. N. Tamai, H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **191**, 189.
33. S. A. Antipin, A. N. Petrukhin, F. E. Gostev, V. S. Marevtsev, A. A. Titov, V. A. Barachevsky, Yu. P. Strokach, O. M. Sarkisov, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **331**, 378.
34. T. Haupt, T. Zimmermann, R. Hermann, O. Brede, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 6904.
35. N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1875.
36. S. Aramaki, G. H. Atkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **114**, 438.
37. N. P. Ernstring, T. Arthen-Engeland, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 5502.
38. В. А. Барачевский, П. Е. Карпов, *Химия высоких энергий*, 2007, **41**, 226 [*High Energy Chem. (Engl. Transl.)*, 2007, **41**].
39. Y. Kalisky, D. Williams, *Macromolecules*, 1984, **17**, 292.

Поступила в редакцию 9 февраля 2010;
после доработки — 11 октября 2010