

5. Г.Л. Шарипов, Р.Х. Гайнетдинов, А.М. Абдрахманов // Изв. АН, сер. хим. – 2003. – № 9. – с. 1866.
6. K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Clint, Jr. // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – **108**. – p. 5641.
7. P. Günther, W. Zeil, U. Grisar, E. Heim // Z. Electrochem. B. – 1957. – **61**. – p. 188.
8. T.J. Matula, R.A. Roy, P.D. Mourad, W. B. McNamara III, K.S. Suslick // Phys Rev. Lett. – 1995. – **75**. – p. 2602.
9. D.F. Gaitan, A.A. Atchley, S.D. Lewia, J.T. Carlson, X.K. Maruyama, M. Moran, D. Sweider // Phys. Rev. E. – 1996. – **54**. – p. 525.
10. R. Hiller, S.J. Putterman, B.P. Barber // Phys. Rev. Lett.. – 1992. – **69**. – p. 1182.
11. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н.С. Полуэктов, Л.И. Кононенко, Н.П. Ефрюшина, С.В. Бельтюкова. – Киев: Наукова думка. – 1989. – 256 с.
12. Г.Л. Шарипов // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – **85**. – с. 559.
13. А.Г. Светашев, М.П. Цвирко // Оптика и спектроскопия. – 1981. – **51**. – с. 1034.

УДК 544.52

ФОТОХРОМИЗМ СПИРОНАФТООКСАЗИНОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ¹

Е.М. Глебов^{а,б}, В.В. Королев^{а,б}, В.П. Гривин^{а,б}, В.Ф. Плюсин^{а,б},
А.В. Метелица^в, Н.А. Волошин^в, В.И. Минкин^в

^а*Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск*

^б*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск*

^в*Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного Федерального Университета, г. Ростов-на-Дону*

Органические фотохромные соединения могут быть использованы при разработке фоточувствительных систем: оптических сред с нелинейным поглощением, систем оптической записи информации, оптических переключателей. Особый интерес вызывают соединения, сохраняющие способность к фотохромным превращениям в кристаллическом состоянии [1, 2]. Для технологических приложений важно отсутствие побочных фотохимических реакций, приводящих к деградации исходных соединений. Квантовые выходы таких реакций минимальны именно для кристаллических фотохромов. Как правило, фотохромизмом в кристаллическом состоянии обладают соединения, реакции которых, не требуют большого свободного объема: диарилэтены [3], производные салицилальдегидов [1], фульгиды [4].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 08-03-00313, 09-03-00283 и 07-02-91016-АФ).

Спиропираны и спирооксазины относятся к наиболее широко исследованным классам фотохромных соединений. Фотохромные превращения в этом случае обусловлены переходами между закрытой спироформой А и открытой мероцианиновой формой В (рис. 1). Как правило, эти соединения не проявляют фотохимическую активность в микрокристаллических порошках и монокристаллах [5]. Причина заключается в том, что фотопревращения, обусловленные разрывом связи между спиро-атомом углерода и атомом кислорода с последующей изомеризацией молекулы, требуют наличия большого свободного объема, отсутствующего в твердой фазе. Однако известен ряд исключительных случаев, когда спирооксазины демонстрируют фотохромные превращения в кристаллическом состоянии. Свободный объем, необходимый для реакции фотоизомеризации, может обеспечиваться либо наличием полостей в кристаллической упаковке [6, 7], либо большим размером одной из функциональных групп [8].

В настоящей работе обнаружены и изучены фотохромные превращения фенантролинсодержащего спирооксазина (SPO, рис. 1) и 6'-цианозамещенных спирооксазинов (SNO, рис. 1). Синтез и физико-химические свойства этих соединений описаны в [9] и [10].

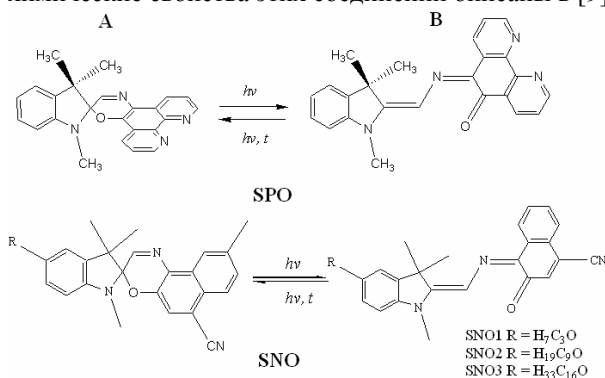


Рис. 1. Закрытая спиро-форма (А) и открытая мероцианиновая форма (В) спирооксазинов SPO и SNO.

SPO и SNO демонстрируют фотохромизм в поликристаллическом состоянии. В работе использовались образцы трех типов. Образцы первого типа представляли собой порошок, 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 представляли собой порошок, запрессованный в таблетку КВг. Оптическое качество таблеток также было не очень высоким. Более качественные образцы третьего типа в виде пленок готовились из растворов.

В качестве растворителя использовали изопропанол (Aldrich). Пленки на кварцевых подложках получали испарением растворителя на воздухе при комнатной температуре. Затем образцы помещали в эксикатор и выдерживали при давлении около 0.1 Торр в течение нескольких часов для удаления остатков растворителя и воды. Толщина пленок составляла около 100 нм. Относительная неоднородность оптического поглощения вдоль пленки не превышала 30%, при этом фоновое рассеяние света было значительно меньше, чем в образцах первого и второго типов. Образцы 1-го и 2-го типов представляли собой поликристаллы. 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.

УФ-спектры образцов третьего типа (пленочных) записывались на спектрофотометре Agilent 8453 (Agilent Technologies). Дюдная линейка прибора позволяет регистрировать спектры в течение нескольких секунд, что существенно при изучении быстрых фотопревращений. Для регистрации спектров дисперсных образцов первого и второго типов использовался спектрофотометр USB 2000 (Ocean Optics). Малая (~3 мм) величина диаметра зондирующего пучка этого прибора и возможность накопления до 100 спектральных кривых позволяли снимать спектры дисперсных образцов с удовлетворительным качеством. Для облучения использовалась ртутная лампа высокого давления с набором стеклянных фильтров для выделения излучения с нужной длиной волны.

Фотохромизм был обнаружен в образцах всех типов. Фотохимическая активность заведомо поликристаллических образцов первого и второго типа доказывает наличие фотохромизма SPO и SNO в поликристаллическом состоянии. Хорошее оптическое качество образцов третьего типа позволило провести количественные измерения.

На рис. 2 показан пример спектральных изменений в результате облучения образцов SPO третьего типа. Облучение в области ближнего ультрафиолета инициирует переход А → В (рис. 2а). Характерное время жизни В-формы в поликристаллическом состоянии на несколько порядков величины превышает соответствующее значение для растворов. Обратная реакция В → А может протекать как термически, так и фотохимически при облучении видимым светом. Рис. 2б демонстрирует изменения поглощения при фотолизе В-формы в области 546-578 нм.

Квантовый выход прямой реакции А → В для пленочных образцов (третьего типа) SPO при облучении светом с длиной волны 365 нм оказался равным $(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ (298 К), что на два порядка меньше, чем в

спиртовых растворах. Квантовый выход обратной фотохимической реакции $B \rightarrow A$ при облучении В-формы в области 546 нм составляет $(2.5 \pm 0.7) \times 10^{-5}$, что на три порядка меньше по сравнению со спиртовыми растворами. Квантовые выходы прямой и обратной реакций для SNO имеют тот же порядок величины.

Характерные времена жизни В-формы в поликристаллическом состоянии существенно превышают соответствующие значения для растворов. Кинетические кривые обратной термической реакции $B \rightarrow A$ не являются экспоненциальными. Это типично для химических реакций в твердой фазе. Экспериментальные кривые могут быть формально описаны либо набором экспоненциальных функций (не менее трех) с характерными временами от нескольких сотен секунд до часов, либо традиционным для твердофазной кинетики эмпирическим уравнением Кольрауша-Вильямса-Уоттса (KWW [11])

$$c(t) = c_0 e^{-(t/\tau)^\beta} \quad (1)$$

Уравнение KWW (1) с параметром $\beta \approx 0.5$ удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Для оценки влияния температуры на скорость термической обратной реакции $B \rightarrow A$ сравнивались времена прохождения реакции на определенную глубину (25%). Оцененная таким образом эффективная энергия активации реакции изомеризации $B \rightarrow A$ для пленочных образцов составляет 98 ± 6 кДж/моль, что несколько превышает характерные значения для жидких растворов (77.5 кДж/моль).

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу (АИГ- Nd^{3+} лазер, длина волны возбуждения 355 нм, длительность импульса 5–6 нс) SPO зарегистрированы кинетические кривые промежуточного поглощения в микросекундном временном диапазоне (рис. 3). Конечный спектр промежуточного поглощения соответствует равновесному спектру открытой формы. По всей вероятности, наблюдаемый процесс представляет собой установление равновесия между различными изомерами от-

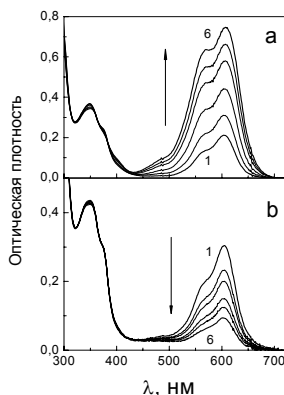


Рис. 2. Изменение спектра поглощения пленки SPO (образец типа 3) при облучении. **a** – фотопревращение $A \rightarrow B$ в пленке толщиной ~ 100 нм; 1–6 – фотолиз на длине волны 365 нм в течение 0; 30; 70; 130; 200; 300 с соответственно. **b** – фотопревращение $B \rightarrow A$ (толщина пленки ~ 150 нм); 1–6 – фотолиз линиями 546 и 578 нм в течение 0; 30; 60; 150; 300; 600 с соответственно.

крытой формы SPO. Основным результатом работы является обнаружение фотоактивности SPO в поликристаллическом состоянии, что представляет собой достаточно редкое явление для спиро-оксазинов. Можно предположить, что свободный объем, необходимый для протекания фото-химической реакции, обеспечивается за счет достаточно большого размера оксазинового фрагмента молекулы SPO1. Если это так, то ситуация аналогична описанной в [8] фотохромной реакции спирооксазина, содержащего азагомоадамантильную группу. Можно предположить, что активная часть молекулы, участвующая в фотохромных превращениях, находится на поверхности микрокристаллов, составляющих пленку или порошковый образец. При характерном линейном размере монокристалла $R \sim 10$ нм доля таких молекул в поверхностном слое толщиной $\Delta R \sim 1$ нм может составлять около 30% ($\sim 3 \Delta R/R$).

Таким образом, фенантролинсодержащие спирооксазины перспективны с точки зрения поисков проявлений фотохромизма в твердом состоянии. Особый интерес представляет поиск фотохромизма монокристаллов соединений этого класса.

Литература

1. Hadjoudis, E., Mavridis, I. M. Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: structural aspects. // *Chem. Soc. Rev.* – 2004. – V. 33, P. 579–588.
2. Amimoto, K., Kawato, T. Photochromism of organic compounds in the crystal state. // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* – 2005. – V. 6. – P. 207–226.
3. Kobatake, S., Tamada, Y., Uchida, K., Kato, N., Irie, M. Photochromism of 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluoro-cyclopentene in a single crystalline phase. // *J. Am. Chem. Soc.*: 1999. – V. 121. – P. 2380–2386.
4. Kobatake, S., Irie, M. Photochromism of furylfulgide in a single-crystalline phase. // *Chem. Lett.* – 2004. - V. 33. - P. 904–905.
5. Алдошин, С.М., Никонова, Л.А., Смирнов, В.А., Шилов, Г.В., Нагаева, Н.К. Структура и фотохромные свойства монокристаллов соли спиро[индолинпиранопиридиния]. // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2005. – № 9. – С. 2050–2055.
6. Godsi, O., Peskin, U., Kapon, M., Natan, E., Eichen, Y. Site effects in controlling the chemical reactivity in crystals: solid-state photochromism of *N*-(*n*-propyl)nitrospiropyran. // *Chem. Commun.* – 2001. – № 20. – P. 2132–2133.
7. Di Nunzio, M.R., Gentili, P.L., Romani, A., Favaro, G. Photochromism and thermochromism of some spirooxazines and naphthopyrans in the solid state and in polymeric film. // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 6123–6131.
8. Patel, D.G., Benedict, J.B., Kopelman, R.A., Frank, N.L. Photochromism of a spirooxazine in

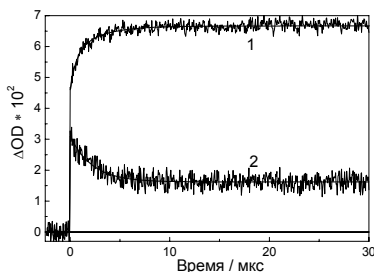


Рис. 3. Кинетические кривые появления поглощения В-формы на 610 (1) и 510 нм (2) при лазерном импульсном фотолизе (355 нм) пленки SPO (толщина ~ 100 нм).

- the single crystalline phase. // *Chem. Commun.* – 2005. – № 17. – P. 2208–2209.
9. Metelitsa, A.V., Micheau, J.C., Voloshin, N.A., Voloshina, E.N., Minkin, V.I. Kinetic and thermodynamic investigations of the photochromism and solvatochromism of semipermanent merocyanines. // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – P. 8417–8422.
10. Волошин, Н.А., Метелица, А.В., Мишо, Ж.К., Волошина, Е.Н., Безуглый, С.О., Шелепин, Н.Е., Минкин, В.И., Ткачев, В.В., Сафоклов, Б.Б., Алдошин, С.М. Сообщение 2. Синтез, строение и фотохромные свойства б'-цианозамещенных спироафтооксазинов. // *Изв. АН Сер. Хим.* – 2003. – № 9. – С. 1929–1937.
11. Williams, G., Watts, D.C. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. // *Trans. Faraday Soc.* – 1970. – V. 66. – P. 80–85.

УДК 538.956.406:547.42

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ. ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЁТ

В.И. Журавлёв, Т.М. Усачёва

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, г. Москва, Россия, zhura-061@yandex.ru*

Настоящий цикл работ – продолжение исследований многоатомных спиртов и их растворов, а также молекулярных механизмов процессов перестройки её в ходе теплового движения. Диолы, как известно, относятся к числу жидкостей, молекулы которых могут принимать участие в образовании сетчатых структур. Благодаря наличию в молекуле двух гидроксильных групп, бутандиолы способны к образованию межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей, что может приводить к широкому разнообразию существующих в жидкости ассоциатов, в том числе и обладающих пространственной сеточной структурой. Развитие молекулярной теории жидких систем опирается на фундаментальные исследования их структуры, природы межмолекулярных взаимодействий, динамических процессов, протекающих в жидкостях при тепловом движении молекул. В свою очередь, понимание молекулярной природы макроскопических свойств жидкостей и растворов нуждается в целом ряде экспериментальных данных об их структуре.

В предыдущих наших сообщениях [1,2] было показано, что в области слабых полей комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon^*(\omega)$ определяется с помощью функции релаксации дипольной поляризации $\alpha(t)$, которая описывает уменьшение поляризации диэлектрика со временем, если внешнее поле мгновенно исчезает. Была показана взаимосвязь $\varepsilon^*(\omega)$ и $\alpha(t)$ и сделан вывод уравнений Дебая. В табл. 1 – 3 впервые