

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ФОТОХРОМИЗМ ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СПИРОПИРАНОВ

© 2019 г. Т. М. Валова^a, В. А. Барачевский^{a, b, *}, А. А. Хузин^c, А. Р. Туктаров^c

^a Центр фотохимии Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук, ул. Новаторов 7а/1, Москва, 119421 Россия

*e-mail: barva@photonics.ru

^b Межведомственный центр аналитических исследований при Президиуме Российской академии наук,
Москва, Россия

^c Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Уфа, Россия

Поступило в Редакцию 4 апреля 2019 г.

После доработки 4 апреля 2019 г.

Принято к печати 12 апреля 2019 г.

Спектрально-кинетическое исследование фотохромных функционализированных нитрозамещенных индолиновых спиропиранов в смешанном растворителе вода–ацетонитрил показало наличие отрицательного фотохромизма, обусловленного самоорганизацией фотохромных молекул с образованием водородных связей и протонных комплексов.

Ключевые слова: отрицательный фотохромизм, спектры поглощения, спиропираны, комплексы, водородная связь

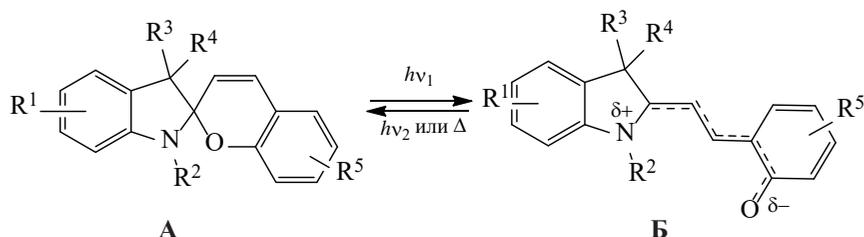
DOI: 10.1134/S0044460X19090099

В связи с поиском возможностей применения явления фотохромизма особое внимание обращается на фотохромные системы с обратным фотохромизмом, которые представляют интерес для создания фотохромных материалов различного назначения, в первую очередь для разработки многофункциональной одежды и камуфляжных покрытий с динамическим фотоиндуцированным изменением окраски [1, 2]. В настоящей работе в развитие ранее выполненных исследований [3–5] представлены результаты спектрально-кинети-

ческого исследования обратного фотохромизма функционализированных индолиновых нитрозамещенных спиропиранов.

Известно, что нитрозамещенные спиропираны обычно проявляют положительный фотохромизм [6]. При этом исходная бесцветная форма **A** под действием УФ излучения претерпевает обратимую фотодиссоциацию связи C–O и последующую темновую *цис/транс*-изомеризацию с образованием окрашенной мероцианиновой формы **B** (схема 1). Последняя спонтанно релаксирует в исходную

Схема 1.



Спектральные характеристики спиропиранов в растворе^a

Соединение	Растворитель	λ_{\max}^A , нм (D_{\max}^A)	λ_{\max}^B , нм (D_{\max}^B)	Светофильтр
1	CH ₃ CN	220 (0.48)	560 (0.68)	УФС-1
		245 (0.45)		
		265(0.38)		
		300(0.18)		
		340(0.21)		
	CH ₃ CN–H ₂ O (20 ч в темноте)	220(0.32)	510 (0.00)	ЖС-10
		–		
2	CH ₃ CN	220(0.53)	568(0,58)	УФС-1
		240(0.52)		
		265(0.4)		
		335(0.24)		
	CH ₃ CN–H ₂ O (20 ч в темноте)	245(0.45)	520(0,04)	ЖС-10
		270(0.37)		
		350(0.31)		
		520(0.11)		

^a λ_{\max}^A и λ_{\max}^B – максимумы полос поглощения исходной **A** и длинноволновой фотоиндуцированной форм **B** спиропиранов, соответственно; D_{\max}^A и D_{\max}^B – величины оптической плотности в максимумах полос поглощения форм **A** и **B** соответственно.

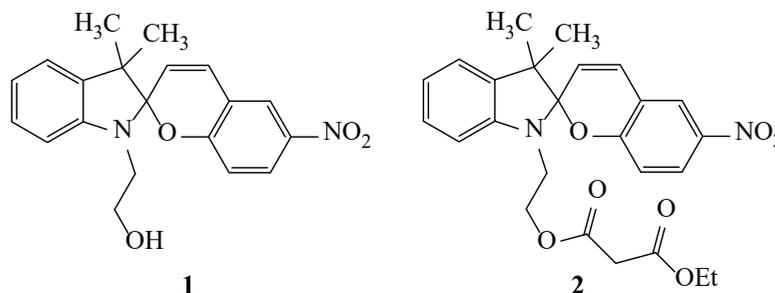
циклическую форму **A**. Этот процесс ускоряется под действием видимого излучения и при повышении температуры.

Объектами исследования служили индолиновые нитрозамещенные спиропираны **1** и **2** (схема 2). Из экспериментальных данных, представленных в таблице, видно, что соединение **1** в ацетонитриле проявляет положительный фотохромизм, пре-

вращаясь при облучении УФ светом из циклического бесцветного состояния (рис. 1, кривая 1) в окрашенную мероцианиновую форму (кривая 2) и возвращаясь после выключения света в исходное состояние (кривые 3–6).

Водно-ацетонитрильный раствор соединения **1** первоначально также был бесцветным, а спектр подобен исходному спектру поглощения в ацето-

Схема 2.



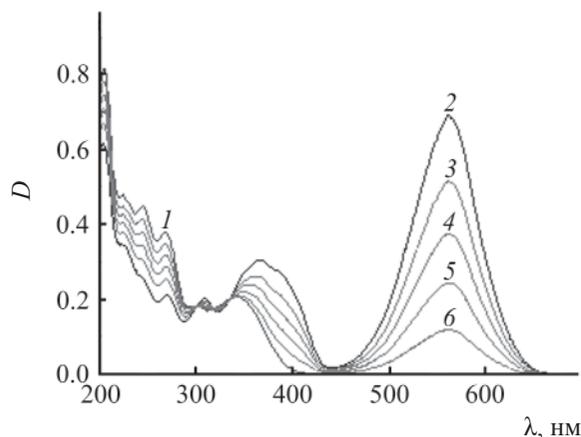


Рис. 1. Спектры поглощения соединения **1** в ацетонитриле до (*1*), после УФ облучения через светофильтр УФС-1 (*2*) и в процессе темновой релаксации (*3–6*).

нитриле. Однако спустя 20 ч хранения в темноте раствор окрашивался (рис. 2, кривая *1*) с появлением полосы поглощения мероцианиновой формы спиропирана, сдвинутой на 50 нм в коротковолновую область по сравнению с полосой поглощения в ацетонитриле (см. таблицу). Полученный окрашенный раствор проявлял обратный фотохромизм (рис. 2), однако возвращение исследуемого соединения в исходное состояние происходило в течение длительного времени, достигающего десятков часов (рис. 2, кривые *5, 6*). В процессе чередующегося фотообесцвечивания и темновой релаксации концентрация окрашенного продукта снижалась (ср. кривые *1, 3, 6*) с одновременным появлением полосы поглощения с максимумом при 410 нм.

Подобные темновые и фотоиндуцированные спектральные, но менее выраженные изменения проявляет и спиропиран **2** (см. таблицу).

Обращает на себя внимание тот факт, что смещение равновесия от циклической формы спиропирана к мероцианиновой структуре происходит в процессе длительного хранения растворов в темноте. Это, по-видимому, связано с самоорганизацией и структуризацией смешанного раствора. Гипсохромное смещение максимумов полос поглощения может свидетельствовать об образовании водородной связи между молекулами спиропиранов и воды. Наблюдаемое снижение концентрации мероцианиновой формы и появление новой полосы поглощения с максимумом при 410 нм в ходе чередующихся процессов фотообесцвечивания видимым светом и темновой релакса-

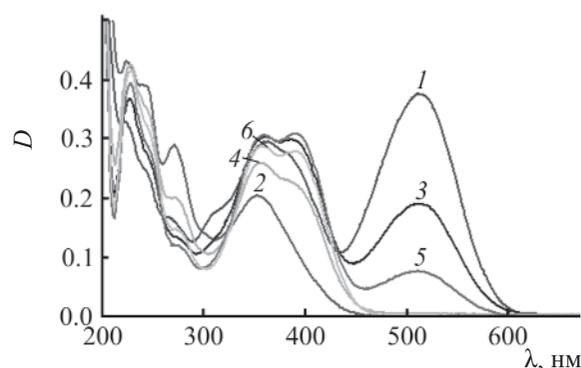


Рис. 2. Спектры поглощения соединения **1** в водно-ацетонитрильном растворе через 20 ч хранения в темноте (*1*), после облучения видимым светом через светофильтр ЖС-10 (*2, 4, 6*) и последующей темновой релаксации через 72 (*3*) и 96 ч (*5*).

ции может быть объяснено образованием слабо светочувствительных протонных комплексов.

Таким образом, в результате проведенного исследования впервые обнаружено и исследовано спектрально-кинетическим методом явление образования фотохромных систем с отрицательным фотохромизмом спиропиранов в водно-ацетонитрильных растворах. Выявленные особенности этого явления объяснены самоорганизацией фотохромных молекул в смешанном растворителе с участием водородных связей и образованием протонных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-[3',3'-Диметил-6-нитроспиро(хромен-2,2'-индол)-1'(3'*H*)-ил]этанол (1**)** получен по описанной в литературе методике [7]; его спектральные характеристики полностью соответствуют описанным ранее.

2-[3',3'-Диметил-6-нитроспиро(хромен-2,2'-индол)-1'(3'*H*)-ил]этил(этил)малонат (2**)**. К раствору спиропирана **1** (3.79 ммоль) в 30 мл безводного хлористого метилена последовательно добавляли этиловый эфир малоновой кислоты (3.79 ммоль), DCC (3.79 ммоль) и 4-диметиламинопиридин (0.379 ммоль). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч, затем фильтровали. Растворитель упаривали, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии (петролейный эфир–этилацетат, 5:1).

Спектрально-кинетические исследования выполнены в ацетонитриле (Aldrich) и его сме-

сях с бидистиллированной водой. Спектрально-кинетические характеристики растворов исследуемых соединений получены на спектрофотометре Cary 60 bio (Agilent Technologies) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 0.2 см, концентрация растворов составляла 2×10^{-4} М. Облучение проводили светом ксеноновой лампы L8253 осветителя LC-4 (Hamamatsu) с использованием для УФ облучения светофильтра УФС-1, а для облучения видимым светом – светофильтров ЖС-10 и ЖС-11.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках госзадания Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН (спектрально-кинетические исследования) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-33-20027, МК-3058.2018.3; синтез исследуемых соединений).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barachevsky V.A. // Rev. J. Chem. 2017. Vol. 7. N 3. P. 334. doi 10.1134/S2079978017030013
2. Aiken S., Edgar R.J.L., C.D. Gabbutt C.D., Heron B.M., Hobson P.A. // Dyes and Pigments. 2018. Vol. 149. P. 92. doi 10.1016/j.dyepig.2017.09.057
3. Барачевский В.А., Валова Т.М., Атабежан Л.С., Любимов А.В. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 6. С. 436; Barachevsky V.A., Valova T.M., Atabekyan L.S., Lubimov A.V. // High Energy Chem. 2017. Vol. 51. N 6. P. 415. doi 10.7868/S0023119717060023
4. Барачевский В.А., Валова Т.М. // Оптика и спектр. 2017. Т. 123. № 3. С. 377; Barachevsky V.A., Valova T.M. // Opt. Spectr. 2017. Vol. 123. N 3. P. 404. doi 10.1134/S0030400X17090065
5. Барачевский В.А. // Матер. 12 Всерос. науч. конф. «Технология и материалы для экстремальных условий», Москва, 2017. С. 171.
6. Photochromic Materials / Eds H. Tian, J. Zhang. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2016. 421 p.
7. Sakata T., Yan Y., Marriott G. // J. Org. Chem. 2005. Vol. 70. P. 2009. doi 10.1021/jo048207o

Negative Photochromism of Water–Acetonitrile Solutions of Functionalized Spiropyrans

T. M. Valova^a, V. A. Barachevsky^{a, b, *}, A. A. Khuzin^c, and A. R. Tuktarov^c

^a Photochemistry Center of the Federal Research Center “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences, ul. Novatorov 7a/1, Moscow, 119421 Russia

*e-mail: barva@photonics.ru

^b Interdepartmental Center for Analytical Research, the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^c Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

Received April 4, 2019; revised April 4, 2019; accepted April 12, 2019

A spectral-kinetic study of photochromic functionalized nitro-substituted indoline spiropyran in a water–acetonitrile mixed solvent showed the presence of negative photochromism due to the self-organization of photochromic molecules with the formation of hydrogen bonds and proton complexes.

Keywords: negative photochromism, absorption spectra, spiropyran, complexes, hydrogen bond