

УДК 541.14+543.42

ОДНО- И ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СПИРОПИРАНА ИНДОЛИНОВОГО РЯДА

© 2023 г. Л. С. Атабекян^а, *, А. К. Чибисов^а, Т. А. Святославская^а,
Н. Л. Святославский^а, В. П. Маркелов^а

^а Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
ул. Новаторов 7а, кор. 1, Москва, 119421 Россия

*E-mail: levat51@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 19.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Методом лазерной кинетической спектроскопии (лазерного фотолиза) с одно- и двухимпульсным возбуждением исследованы фотопревращения 6-нитро-8-метокси-замещенного спиропирана индолинового ряда в ацетонитриле. Установлена роль триплетного состояния в кинетике фотоокрашивания спиропирана. Показано, что фотохромные превращения спиропирана происходят с участием нестабильных *транс*-изомеров (конформеров) открытой мероцианиновой формы спиропирана. Приводятся данные по кинетике превращения *транс*-изомеров.

Ключевые слова: спиропиран, лазерный фотолиз, триплетное состояние, *цис-транс* изомеризация, двухимпульсное фотовозбуждение

DOI: 10.31857/S0023119323050017, **EDN:** LXROTJ

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что спиропираны принадлежат к числу фотохромных соединений, обратимо изменяющих окраску при УФ-облучении [1–4]. Исследование фотопревращений спиропиранов представляет интерес в связи с перспективой их практического использования в качестве фотохромных материалов [5–9]. Ранее было показано, что под действием УФ-света происходит образование из исходной бесцветной (закрытой) формы (А) спиропирана окрашенной (открытой) мероцианиновой формы (В), поглощающей в полосе с максимумом 550–620 нм в зависимости от природы растворителя [9–12]. По данным лазерной кинетической спектроскопии фотореакция нитро-замещенных спиропиранов протекает с участием триплетного состояния и за несколько микросекунд приводит к образованию мероцианиновой формы [10, 13, 14]. Мероцианиновая форма спиропирана является *транс*-изомером, и согласно расчетам максимально возможное число *транс*-изомеров спиропирана равно четырем [15–18]. Реакция фотоокрашивания может протекать через ряд взаимнопревращающихся *транс*-изомеров [19–25]. В связи с этим представляется важным исследова-

ние превращения *транс*-изомеров спиропирана при лазерном возбуждении. Для этой цели нами применен метод двухимпульсного лазерного возбуждения [26–28], при котором под действием первого УФ-импульса происходит образование открытой мероцианиновой формы спиропирана, тогда как второй лазерный импульс, задержанный относительно первого, возбуждает мероцианиновую форму в видимой области спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения спектров поглощения и кинетики превращения промежуточных продуктов фотореакции проводили на установке импульсного лазерного фотолиза, в режимах одно- и двухимпульсного возбуждения. В качестве источников лазерного излучения применяли неодимовые лазеры на иттрий-алюминиевом гранате (Nd-YAG) марки Solar. В качестве первого источника фотовозбуждения использовали лазер Solar LQ529A ($\lambda = 355$ нм, энергия в импульсе 70 мДж), в качестве второго – лазер LQ129 ($\lambda = 532$ нм, энергия в импульсе 150 мДж). Длительность импульса составляла 10 нс. Система синхронизации позволяла осуществлять запуск двух импульсов с регули-

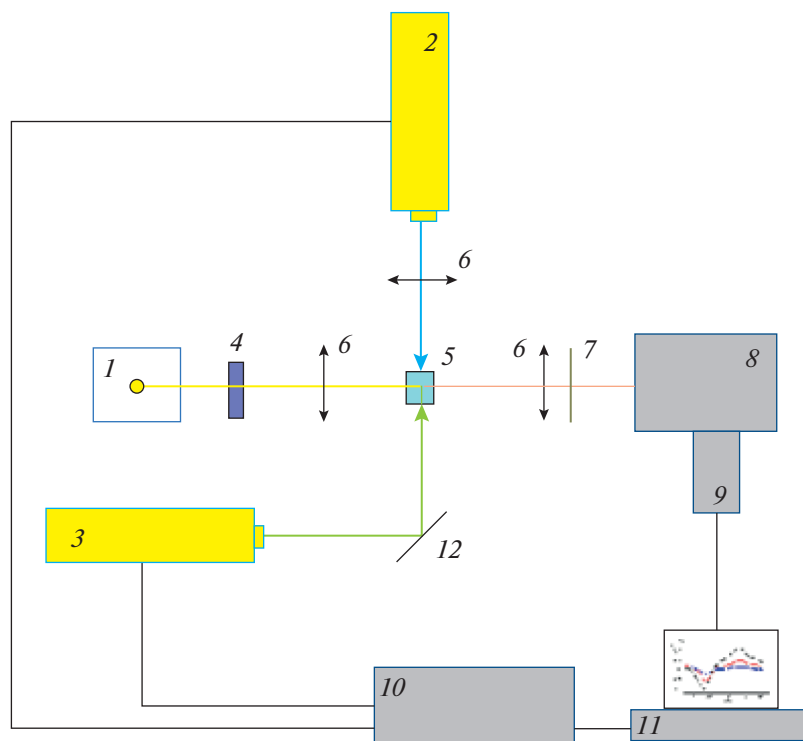


Рис. 1. Схема лазерной кинетической установки. 1 — источник зондирующего света (ксеноновая лампа — 150 Вт); 2 — лазерный излучатель LQ529B (355 нм); 3 — лазерный излучатель LQ129 (532 нм); 4 — электрический затвор (шторка); 5 — кювета с исследуемым раствором; 6 — оптические линзы; 7 — светофильтр; 8 — монохроматор МДР6; 9 — фотумножитель ФЭУ-84; 10 — блок автоматического управления; 11 — аппаратура регистрации сигнала (компьютер со встроенной платой-осциллографом Bordo-211); 12 — поворотное зеркало.

руемой задержкой в интервале 500 нс—500 мкс. Система спектральной регистрации промежуточных продуктов фотореакции включала зондирующий источник света — ксеноновая лампа Osram-150 с блоком питания (Applied Photophysics), двойной монохроматор МДР-6, приемник излучения ФЭУ-84, цифровой осциллограф (плата Bordo-211) и персональный компьютер (рис. 1).

Растворенный кислород удаляли путем барботирования раствора аргонem в течение 25 мин. Все измерения проводили при комнатной температуре. В качестве растворителя использовали ацетонитрил (MeCN, “ос.ч.”, сорт 0, “Криохром”). Все измерения проводили при комнатной температуре в кварцевой кювете $1 \times 1 \times 4$ см. В работе использовали спиропиран индолинового ряда (1',3',3'-триметил-6-нитро-8-метоксиспиро [2H-1-бензопиран-2,2'-(2H) индол]) (СП). Концентрация СП в растворе составляла 1×10^{-4} моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При лазерном (одноимпульсным) УФ-возбуждении СП наблюдали изменения в спектре поглощения, которые связаны с образованием открытой, мероцианиновой, формы СП. На рис. 2 приведены спектры, характеризующие изменения фотоиндуцированного поглощения обескислороженного раствора СП, измеренные через 20 и 260 мкс после окончания лазерного импульса.

На рис. 3 приведены кинетические кривые изменения фотоиндуцированного поглощения СП. Увеличение поглощения при $\lambda = 630$ нм (рис. 3а) симбатно уменьшению поглощения при $\lambda = 470$ нм, которое следует отнести к триплет-триплетному (Т-Т) поглощению промежуточного *цис*-цисоидного изомера СП ($^3X^*$) [17]. В пользу этого свидетельствуют кинетические кривые изменения поглощения, измеренные при $\lambda = 470$ нм в отсутствие и в присутствии кислорода воздуха (вставка, рис. 3б). Таким образом, кинетическая кривая 1, приведенная на рис. 3а, характеризует образование

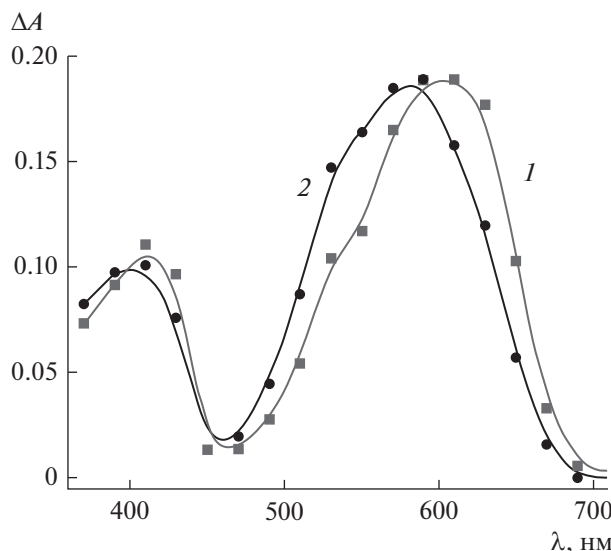
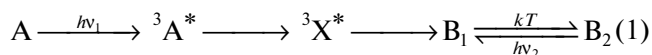


Рис. 2. Разностный спектр поглощения обескислороженного раствора СП, измеренный через 20 (1) и 260 (2) мкс после окончания лазерного импульса. Концентрация СП— 1×10^{-4} моль/л.

окрашенной мероцианиновой формы спиропирана, протекающей через триплетное состояние *цис-цисоидного* изомера ($^3X^*$). На вставке рис. 3б приведен спектр Т-Т поглощения *цис-цисоидного* изомера.

Кинетические кривые приведенные на рис. 4 свидетельствуют о симбатном изменении фотоиндуцированного поглощения при $\lambda = 630$ и 550 нм. Уменьшение поглощения при $\lambda = 630$ нм сопровождается увеличением поглощения при $\lambda = 550$ нм, что можно интерпретировать как переход *транс*-изомера B_1 в *транс*-изомер B_2 [17, 24]. Процесс перехода описывается экспоненциальной зависимостью с константой скорости $k = 1.5 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$ и не зависит от концентрации кислорода воздуха в растворе.

Таким образом реакцию фотоокрашивания с образованием *транс*-изомеров СП можно представить в виде схемы:



Константа скорости перехода ${}^3A^* \rightarrow {}^3X^*$ равна 10^8 – 10^{10} с^{-1} [10], в зависимости от структуры спиропирана и ее значение практически не зависит от концентрации кислорода воздуха в растворе.

При двухимпульсном лазерном возбуждении раствора наблюдаются изменения поглощения, приведенные на рис. 5.

Первый импульс ($\lambda_1 = 355$ нм) возбуждает исходную, закрытую форму (а). Вторым импульсом ($\lambda_2 = 530$ нм) возбуждает открытую, *транс*-форму (б).

Изменение поглощения раствора СП, наблюдаемые при возбуждении *транс*-изомера ($h\nu_2$), можно интерпретировать как фотопревращение *транс*-изомера B_2 в *транс*-изомер B_1 с последующей обратной темновой реакцией, приводящей к образованию B_2 . В пользу этого свидетельствует, во-первых, тот факт, что кинетика этого превращения также описывается экспоненциальной зависимостью с той же величиной константы скорости $k = 1.5 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$, а, во-вторых, сходство разностных спектров изменения оптической плотности (рис. 6), измеренных по кинетическим кривым, аналогичным приведенным на рис. 5. Представленные на рис. 6 спектры поглощения являются разностью оптических плотностей, измеренных к моментам времени 20 и 270 мкс (рис. 6а), 500 и 750 мкс (рис. 6б) после окончания первого лазерного импульса. Таким образом, разностные спектры фотоиндуцированного поглощения, представленные на рис. 2, могут быть отнесены к *транс*-изомерам B_1 (1) и B_2 (2) мероцианиновой формы СП.

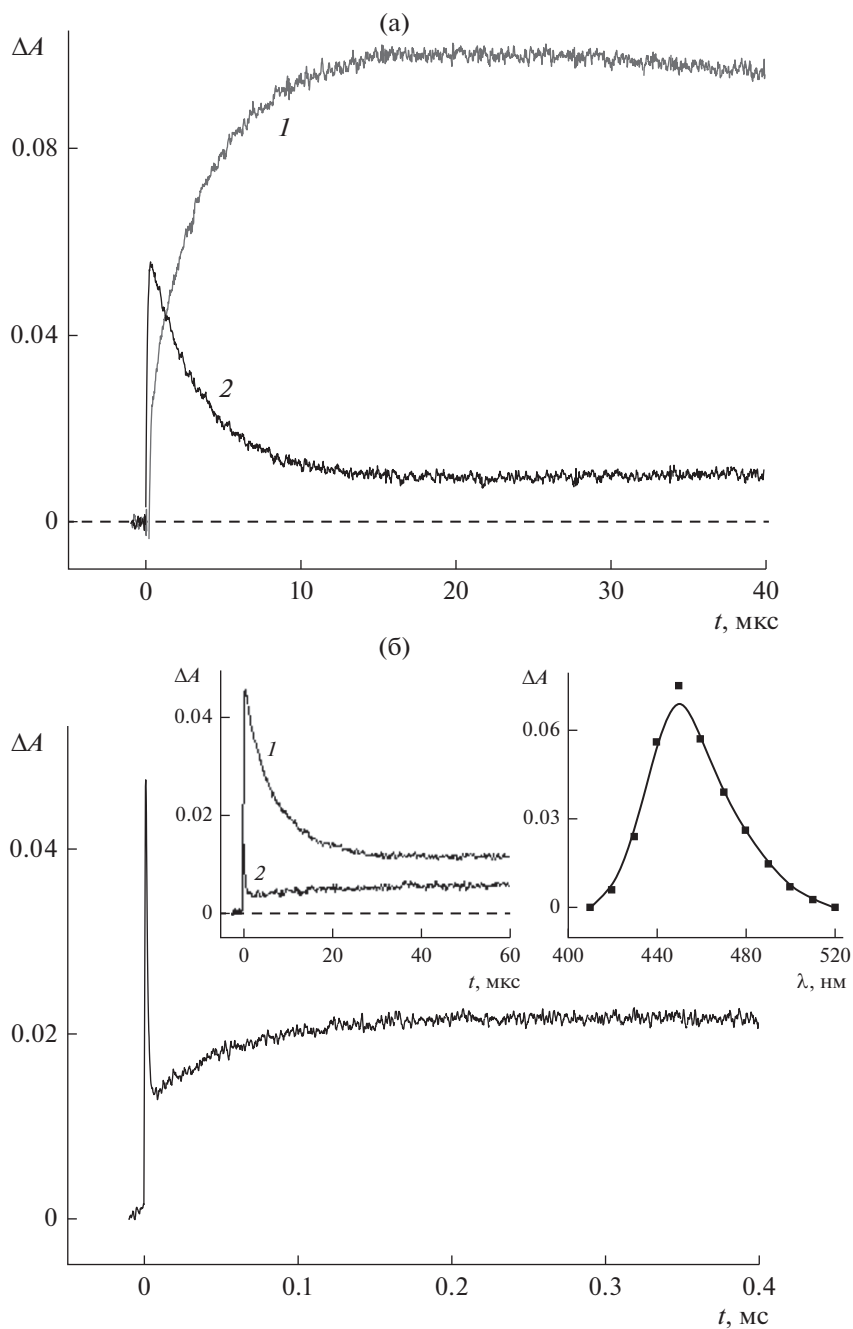


Рис. 3. Кинетические кривые фотоиндуцированного изменения поглощения обескислороженного раствора СП при: (а) $\lambda = 630$ (1) и 470 нм (2); (б) $\lambda = 470$ нм. На вставках – кинетические кривые фотоиндуцированного изменения поглощения обескислороженного (1) и воздушнонасыщенного (2) раствора и спектр триплет-триплетного поглощения СП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование метода двухимпульсного возбуждения позволило наблюдать за превращениями *транс*-изомеров открытой формы СП.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному за-

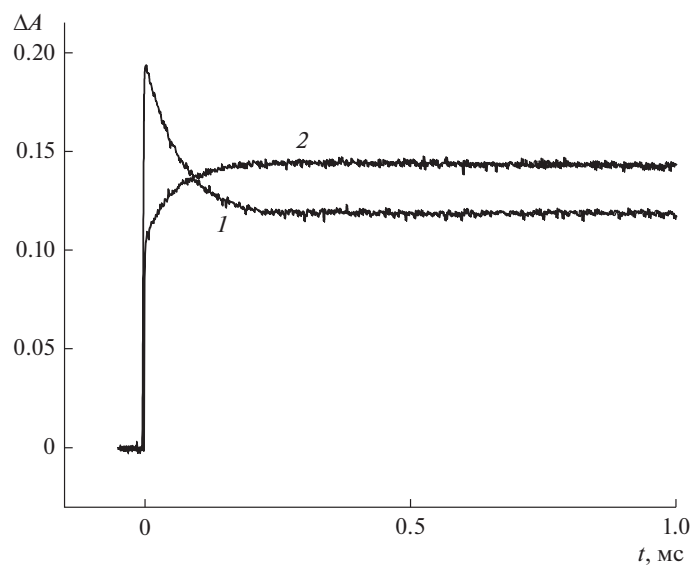


Рис. 4. Кинетические кривые изменения фотоиндуцированного поглощения обескислороженного раствора СП (а) при $\lambda = 550$ (1) и 630 нм (2).

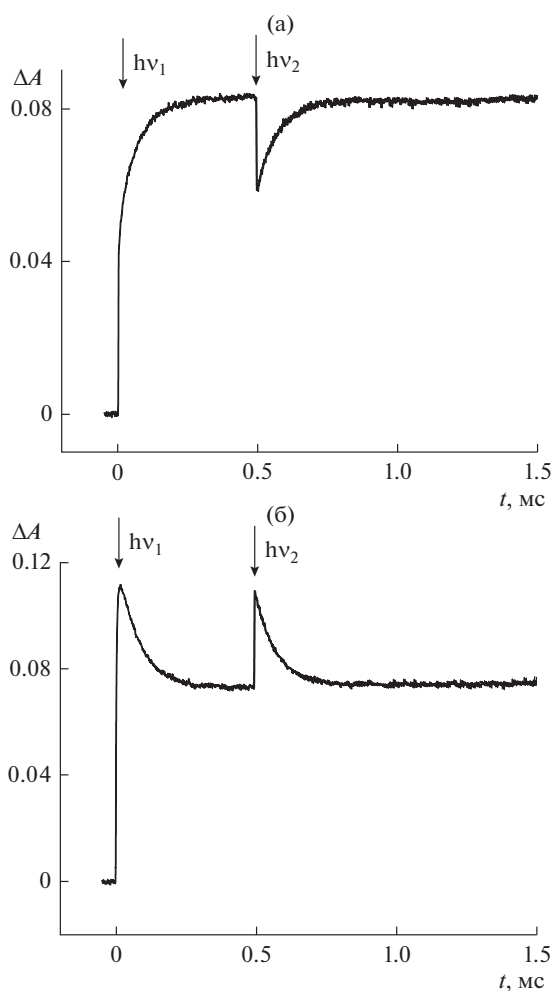


Рис. 5. Кинетические кривые фотоиндуцированного изменения поглощения обескислороженного раствора СП при двухимпульсном возбуждении. $\lambda = 530$ нм (а) и 630 нм (б).

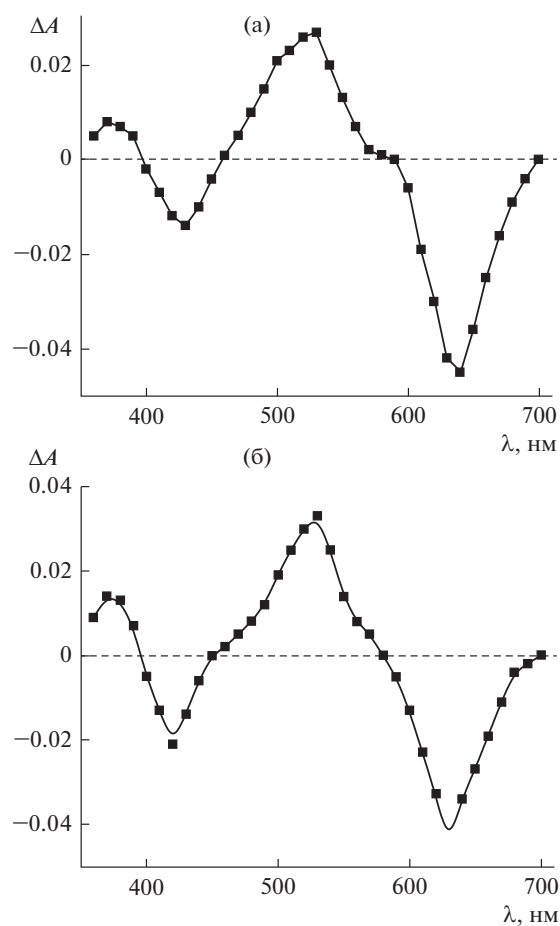


Рис. 6. Разность спектров изменения поглощения, измеренных к моментам времени 20 и 270 мкс (а) и 500 и 750 мкс (б) после окончания первого лазерного импульса.

данию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части спектрально-кинетических исследований и Российского научного фонда (проект № 22-13-00064) в части спектральных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photochromism. Ed. Brown G.H. N.Y.: Wiley-Intersciences, 1971. 853 p.
2. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. // Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977. 278 с.
3. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol. 1: Main Photochromic Families. Eds. Crano J.C. and Guglielmetti R.J. N.Y.: Plenum, 1999. 378 p.
4. Photochromism: Molecules and Systems. Ed. Durr H., Bouas-Laurent H. N.Y. and L.: Elsevier, 2003. 1218 p.
5. Bercovic G., Krongauz V., Weiss V. // Chem. Rew. 2000. V. 100. № 5. P. 1741.
6. Kawata S., Kawata Y. // Chem. Rew. 2000. V. 100. № 5. P. 1777.
7. Zhu M.-Q., Zhu L., Han J.J., Wu W., Hurst J.K., Li A.D.Q. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 4303.
8. Xie X., Mistlberger G., Bakker E. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 16929.
9. Poscik A., Wandelt B. // Synthetic Metals. 2009. V. 159. P. 723.
10. Дюмаев А.С., Холманский К.М. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 2. С. 241.
11. Gorner H. // Chemical Physics 1997. V. 222. P. 315.
12. Chibisov A.K., Gorner H. // Chemical Physics. 1998. V. 237. P. 425.
13. Gorner H., Atabekyan L.S., Chibisov A.K. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260. P. 59.
14. Kalisky Y., Orlowski T.E., Williams D.J. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 26. P. 5333.
15. Abe Y., Nakao R., Horii T., Okada S., Irie M. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1996. V. 95. P. 209.
16. Ernsting N.P., Arthen-Engeland T. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5502.
17. Futami Y., Chin M.L.S., Kudoh S., Takayanagi M., Nakat M. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 370. P. 460.
18. Kubinyi M., Varga O., Baranyai P., Kallay M., Mizsei R., Tarkanyi G., Vidoczy T. // J. Molec. Struct. 2011. V. 1000. P. 77.
19. Лашков Г.И., Севостьянова М.В., Шабля А.В., Шахвердов Т.А. // Молекулярная фотоника / Под ред. Красновского А.А. и др. Л.: Наука, 1970. С. 299.
20. Атабекян Л.С., Чибисов А.К. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. № 4. С. 651.
21. Takahashi H., Murakawa H., Sakaino Y., Ohzeki T., Abe J., Yamada O. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1988. V. 45. P. 233.
22. Атабекян Л.С., Чибисов А.К., Гузельметти Р., Самат А. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 2. С. 133.
23. Атабекян Л.С. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 6. С. 437.
24. Wohl C.J., Kuciauskas D. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 22186.
25. Minkin V. // Chemical Reviews. 2004. V. 104. № 5. P. 2751.
26. Scaiano J.C., Tanner M., Weir D. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4396.
27. Advances in photochemistry. V. 29. Wiley-Interscience. 2007. P. 111.
28. Yamaji M. // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 711.