

УДК 541.143

ФОТОХИМИЯ И ФОТОФИЗИКА СПИРОПИРАНОВ

Холманский А. С., Дюмаев К. М.

Обобщены и проанализированы результаты исследований структуры и природы электронных состояний спиропиранов (СП) и продуктов их фотохромных превращений, а также механизма разрыва связи $C_{спиро}-O$ и образования окрашенной формы СП. Проанализированы механизмы α -разрыва и диссоциации связи, которые позволяют удовлетворительно объяснить зависимость квантового выхода реакции фотоокрашивания от структуры СП, природы матрицы и температуры. Обсуждены перспективы использования фотохромных СП.

Библиография — 179 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	241
II. Природа электронных состояний спиропиранов и продуктов их фотохромных превращений	245
III. Механизм реакции фотоокрашивания	251
IV. Перспективы использования фотохромных спиропиранов	261

I. ВВЕДЕНИЕ

Фотохромные СП привлекают пристальное внимание исследователей. Благодаря своим уникальным свойствам они находят все более широкое применение. Служит этому и то, что фотохромные свойства СП проявляются практически в любой матрице — в собственной (в кристаллическом или аморфном состоянии), в растворах, в полимерах, причем условия, в которых находятся эти матрицы, могут варьироваться в широких диапазонах по температуре, вязкости, внешнему давлению, напряженности электрического и магнитного полей. Это дает возможность использовать СП в качестве тестовых объектов при исследовании свойств среды и механизмов ее влияния на внутримолекулярные фотофизические и фотохимические процессы.

Спиропираны уже сейчас применяются для изготовления полимерных фотохромных материалов многократного использования или светофильтров переменной плотности [1—9], однако их использование в этих целях имеет ограниченный характер ввиду низкой светочувствительности фотоматериалов и недостаточной цикличности процессов записи и стирания информации. По-видимому, в будущем СП будут применяться и в других, не менее важных областях. Например, имеются сообщения о возможности их использования в качестве фоторегуляторов ионной проводимости мембран [10], модуляторов интенсивности флуоресценции монослоев [11, 12] и т. п. Можно предположить, что в недалеком будущем они могут быть использованы в качестве элементов электронных схем, действующих на молекулярном уровне [13, 14].

Со времени опубликования обзора [15] появилось значительное число работ по исследованию фотохромных превращений СП и их структуры. Достаточно большой объем накопленного материала, а главное, его важность для понимания фотохимии и фотофизики СП настоятельно требуют критического анализа и обобщения всей совокупности имеющихся результатов.

В настоящем обзоре, как и в [15], при анализе результатов исследования первичных фотохимических процессов в зависимости от структу-

Таблица 1

Структуры спиропиранов и квантовые выходы реакций фотоокрашивания

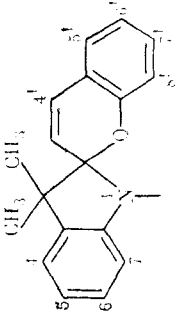
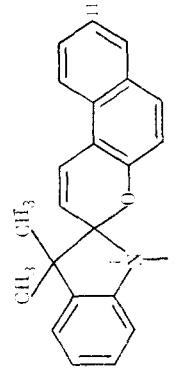
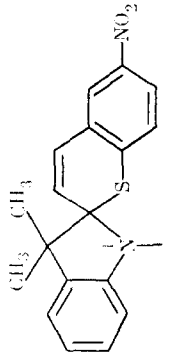
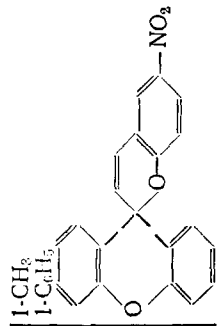
СП	Структура СП и заместители	Растворитель	Φ_{313}	Φ_{365}	Ссылки
					
СП ₁	1-CH ₃	гс, т	0,4	—	[6, 15]
СП ₂	1-CH ₃ -6'-Br	т	0,03	—	[22]
СП ₃	1-CA ₃ -6'-NO ₂	т	—	0,76	[20, 21]
»	»	за	0,40	0,60	[20, 21]
СП ₄	1-CH ₃ -6'-NO ₂ -8'-OCH ₃	т	—	0,59	[21, 23]
»	»	д, за	0,30	0,45	[6, 15]
СП ₅	1-C ₆ H ₅ -6'-NO ₂ -8'-OCH ₃	за	0,10	0,45	[15, 26]
СП ₆	1-CH ₃ -6'-NO ₂ -8'-C ₆ H ₅	за	—	0,55	[26]
СП ₇	1-C ₆ H ₅ -6'-NO ₂ -8'-Br	за	—	0,45	[26]
СП ₈	1-C ₆ H ₅ -8'-NO ₂	за	—	0,43	[26]
СП ₉	1-CH ₃ -6'-Cl-8'-NO ₂	за	—	0,05	[26]
СП ₁₀	1-CH ₃ -4,5-бензо-6'-NO ₂	за	—	0,025	[26]
СП ₁₁	1-CH ₃ -5-NO ₂	гп	—	0,56	[21, 25]
СП ₁₂	1-CH ₃ -5-NO ₂ -6'-OCH ₃	гп	—	0,60	[21, 25]
»	»	т	0,36	0,33	[21, 25]
»	»	за	—	0,58	[6]
СП ₁₃	1-CH ₃ -5',7'-дихлор-6'-NO ₂	д	0,47	0,55	[6]
»	»	т	0,45	—	[9]
СП ₁₄	1-CH ₃ -6'-NO ₂ -8'-Br	т	—	0,24	[9]
СП ₁₅	1-CH ₃ -5-CH ₃ CO-6'-NO ₂ -8'-OCH ₃	—	—	—	—
СП ₁₆	1-C ₂ H ₄ OH-6'-NO ₂	—	—	—	—
СП ₁₇	1-C ₂ H ₄ -O-CO-C ₃ H ₅ -6'-NO ₂	—	—	—	—
СП ₁₈	1-C ₁₈ H ₃₈ -6'-NO ₂	—	—	—	—
СП ₁₉	1-C ₄ H ₉ -6'-NO ₂	—	—	—	—
СП ₂₀	1-C ₂ H ₄ -2-O-CO-CH(CH ₃) ₂ -NO ₂	—	—	—	—
					
СП ₂₁	1-CH ₃	т	0,07	0,27	[22]
»	»	млг	0,06	—	[6]
СП ₂₂	1-CH ₃ -11'-NO ₂	т	—	0,60	[27]
СП ₂₃	1-C ₆ H ₅ -11'-NO ₂	т	—	0,08	[27]
					
СП ₂₄	1-CH ₃	т	—	~0,2	[34]
СП ₂₅	1-C ₆ H ₅	т	—	~0,3	[34]
СП ₂₆	1-C ₆ H ₅ -11'-NO ₂	т	—	≤0,1	[21]
					

Таблица 1 (окончание)

СП	Структура СП и заместители	Растворитель	Φ_{313}	Φ_{365}	Ссылки
СП ₂₇		т	0,45	0,45	[22]
СП ₂₈	11'-NO ₂ -СП ₂₇	т	—	0,08	[27]
СП ₂₉		т	0,55	0,07	[22]
СП ₃₀	11,11'-ди-NO ₂ -СП ₂₉	д	—	0,59	[6]
СП ₃₁		т	—	0,03	[31]
СП ₃₂	7'-OCH ₃ -СП ₁	т	0,03	—	[35]
СП ₃₃	7'-NO ₂ -СП ₁	эа	—	0,17	[26]
СП ₃₄		тип	0,30	0,25	[33]
СП ₃₅		тип	0,60	0,03	[33]
СП ₃₆	11'-NO ₂ -СП ₃₅	тип	—	0,40	[33]
СП ₃₇		тип	0,55	0,12	[33]
СП ₃₈	6'-NO ₂ -СП ₃₇	тип	—	0,40	[33]

Обозначения: т — толуол, д — диоксан, эа — этилацетат, гс — гексан, мцг — метилциклогексан, гп — гептан, тип — смесь толуол:изопентан (1:1).

ры СП и от внешних условий, СП рассматриваются как представители определенного класса органических молекул, обладающих гетероатомами и относящихся по орбитальной классификации электронных состояний к (сплн)-типу [16—19].

Анализ экспериментальных результатов показывает, что фотохимическая активность СП и их люминесцентные характеристики определяются положением энергетических уровней и орбитальной природой низших электронно-возбужденных состояний. Кроме того, для понимания механизма фотодиссоциации связи в СП необходимо учитывать степень участия электронов гетероатомов в формировании электронно-возбужденных состояний, а также взаимодействие электронных орбиталей взаимно ортогональных гетероциклов как в основном, так и в возбужденном состояниях.

Реакцию фотоокрашивания СП в общем виде можно представить схемой [6, 15]:



где A — бесцветная исходная спироформа СП, A^* — ее электронно-возбужденное состояние, X — *цис*-цисоидный изомер окрашенной формы,

Таблица 2

Длины диссоциирующих связей (r) в спиропиранах и энергия активации (E_a) термической реакции разрыва связи

СП	$r, \text{\AA}$	$E_a^*, \text{ ккал/моль}$	Ссылки
СП ₁	—	10	[35]
СП ₂	—	9,3	[35]
СП ₃	1,486	12	[35, 39]
СП ₈	1,492	7,6	[35, 36]
СП ₉	1,497	8,5	[35, 37]
СП ₁₁	1,453	13	[35, 38]
СП ₁₄	1,495	—	[38]
СП ₂₁	—	7,8	[35]
СП ₂₂	—	8,0	[35]
СП ₂₃	1,462	9,4	[35, 38]
СП ₂₅	1,487	—	[40]
СП ₂₇	—	7,4	[35]
СП ₃₂	1,471	6,1	[35, 38]
СП ₃₃	—	6,0	[35]
СП ₃₄	1,454	15	[35, 41]
СП ₃₅ , СП ₃₆	—	8,1	[35]
СП ₃₇	1,444	—	[38]
СП ₃₈	1,465	—	[38]

* Величины E_a определены в собственной матрице — расплав или аморфное застеклованное состояние СП.

Таблица 3

Квантовые выходы Φ_{365} для спиропиранов в различных средах *

Среда **	Спиропиран					
	СП ₃	СП ₁₂	СП ₁₃	СП ₂₁	СП ₂₂	СП ₂₇
Толуол (2,38)	0,76	0,60	0,55	0,27	0,60	0,45
Диоксан	—	—	0,58	—	—	—
CCl ₄	0,73	—	—	—	—	—
Этилацетат (6,02)	0,60	0,33	—	—	—	—
Пропанол-1 (20,1)	0,14	0,06	—	—	—	—
Этанол (24,3)	0,12; 0,01 (77 K)	—	0,31	0,30	0,05	0,5
Ацетонитрил (36,2)	0,06	0,05	0,107; 0,43***	—	—	—
Диметилформамид (36,7)	0,10	0,08	—	0,2	—	—
Полистирол	0,7; 0,1 (77 K)	0	—	0,02 (77 K)	0,3	0,2 (77 K)
Полиметилметакрилат	0,31; 0,07 (77 K)	0	—	—	—	—

* За исключением специально оговоренных случаев температура близка к комнатной. Величины Φ_{365} для СП₁₃ взяты из [6], для СП₃ в пма при комнатной температуре — из [29], остальные — из [22, 24].

** В скобках указана диэлектрическая проницаемость ϵ .

*** Квантовый выход сенсibilизированной реакции окрашивания.

возникающей после разрыва связи и сохраняющей еще ортогональность гетероциклов, B — плоская окрашенная форма СП, ϕ — квантовый выход процесса образования B -формы, а ϕ_p — квантовый выход разрыва связи. На схеме (1) не показаны реакции рекомбинации фотопродуктов с переходом в исходное состояние, а также возможный путь образования B -формы без формирования промежуточного X -изомера.

Химические структуры рассматриваемых в обзоре СП представлены в табл. 1 и 2. В табл. 1 приведены также известные величины квантовых выходов реакции окрашивания СП под действием света с $\lambda=313$ и 365 нм (Φ_{313} и Φ_{365} соответственно). Величины ϕ определены в слабополярных растворителях при температурах, близких к комнатной. Общее число исследованных СП, для которых известны значения ϕ , значительно больше (см. [6, 9, 15, 20—35]); в табл. 1 включены только некоторые СП с характерными структурами и заместителями. Величины ϕ в различных матрицах (для некоторых СП) представлены в табл. 3.

II. ПРИРОДА ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ СПИРОПИРАНОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ФОТОХРОМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

1. Структура СП и их фотопродуктов

К настоящему времени с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) исследована структура более десятка СП [36—41], в том числе структура окрашенной формы [38]. Из данных РСА следует, что практически во всех исследованных СП угол между гетероциклами равен 90° . Однако сами гетероциклы неплоские — угол излома плоскостей индолинового цикла по линии $C(3)-N(1)$ равен $23-30^\circ$, а угол излома бензопиранового по линии $C(3')-O(1')$ равен $11-17^\circ$ [38], в зависимости от заместителей в циклах.

Интересно сопоставить длину диссоциирующей связи r с величинами энергии активации E_a термической реакции разрыва связи в СП и квантовым выходом реакции фотоокрашивания (см. табл. 1, 2). Значения E_a для всех СП за исключением $СП_{32}$ и $СП_{33}$ коррелируют с величиной r : как правило, с увеличением r значение E_a падает. Введение заместителей в 7'-положение, приводит к стабилизации окрашенной формы СП и снижению E_a вследствие сопряжения орбиталей заместителя с π -орбиталью центрального атома углерода [7, 35, 38]. Корреляция величин E_a и r является следствием того, что разрыв связи в термической реакции происходит через основное электронное состояние колебательно возбужденного СП.

В то же время между величинами ϕ и r корреляция отсутствует. Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что фотодиссоциация связи в СП происходит через электронно-возбужденные состояния СП, орбитальной природой которых и определяется механизм и величина ϕ реакции фотоокрашивания СП. Поэтому при прогнозировании фотохимической активности СП по данным РСА необходимо учитывать те факторы, которые могут сказаться на орбитальной природе возбужденного состояния, на интенсивности электронного перехода, а также на эффективности взаимодействия электронов разных гетероциклов в возбужденном состоянии. Такими факторами в первую очередь являются ориентация нитрогруппы относительно плоскости бензольного кольца и других заместителей, пространственная ориентация l -орбиталей гетероатомов и диссоциирующей связи, а также самих гетероциклов.

Поскольку пирановый цикл в СП близок плоскому и угол $C-O-C$ равен 119° [36—38], то можно полагать, что валентные орбитали гетероатома кислорода sp^2 -гибридизованы.

В индолиновом цикле СП атом азота несколько выступает из плоскости, проведенной через связанные с ним атомы углерода (в частности, для $СП_{11}$ на $0,26 \text{ \AA}$ [38]). Валентные углы между связями $N-C$ в $СП_{11}$ составляют $121,4^\circ$, $119,9^\circ$ и $108,8^\circ$ [38]. Эти данные позволяют предполагать sp^2 -гибридизацию и атомных орбиталей азота, хотя она несколько искажена в силу стерических факторов. Об этом же свидетельствует сопоставление структурных и спектрально-люминесцентных характеристик СП и ароматических аминов, в которых атом азота sp^2 -гибридизован [42]. Действительно, для СП с нитрогруппой в индолиновом цикле ($СП_{11}$) значения $\lambda_{\text{макс}} = 375 \text{ нм}$ и $\epsilon_{375} = 1,8 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ [21, 25] первой полосы поглощения практически совпадают с соответствующими значениями для n -нитроанилина и n -нитридиметиланилина (376 нм и $1,6 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$, 388 нм и $1,8 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ соответственно [43]). Отметим, что совпадение спектров и времени затухания фосфоресценции $СП_{11}$ и нитроанилина [44] также свидетельствует о близости электронных структур T_1 -состояний этих соединений.

Для определения структуры окрашенной формы СП помимо РСА привлекали методы ИК-спектроскопии [7, 45], спектроскопии комбинационного рассеяния [46] и фотоэлектронной спектроскопии [47]. Изучению структуры и свойств окрашенной формы и ее изомеров посвящены также работы [9, 48—58], включающие, например, поляризационные

измерения [51—54], измерения дипольных моментов окрашенных молекул [56, 57] и квантовохимические расчеты [58].

2. Спектрально-люминесцентные характеристики СП

Исследование орбитальной природы электронно-возбужденных состояний имело целью прежде всего выяснение степени участия электронов гетероатомов в формировании электронной структуры низших возбужденных состояний (π, π^*)-типа.

Орбитальную природу низших электронно-возбужденных состояний СП и их энергию определяют на основании исследования спектров поглощения и люминесценции с использованием теории сольватохромии [59, 60]. Для качественного обоснования привлекались также методы квантовохимических расчетов СП или соединений, моделирующих фрагменты СП [8, 58, 61—63]. С помощью таких расчетов и теории сольватохромии была проведена оценка величин зарядов на гетероатомах в возбужденных состояниях. С этой целью изучали также процесс дезактивации триплетного фотохимически активного (ФХА) состояния СП различными тушителями и прежде всего донорами электрона. Оптические спектры поглощения некоторых характерных СП приведены в [5, 21, 22, 26, 27, 64—69].

Электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$ -типа в СП, не имеющих нитрогруппы, можно представить как линейную комбинацию одноэлектронных переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ -типа (в ароматической системе) и $I \rightarrow \pi^*$ -типа (переход электрона от гетероатома на π^* -орбиталь ароматической системы) и обозначить $\pi I \rightarrow \pi^*$ [15, 18, 19].

В работе [61] методом ППДП рассчитаны электронные переходы и распределение электронной плотности в S_0 -, S_1 - и T_1 -состояниях СП₁. Рассчитанные энергии переходов, а также отнесение первого перехода в бензопирановом цикле к $\pi \rightarrow \pi^*$ -типу качественно согласуются с экспериментальными данными. Перераспределение электронной плотности в S_1 - и T_1 -состояниях приводит к возникновению положительного заряда на кислороде (0,07), азоте (0,03) и спироуглероде (0,017) относительно состояния S_0 . Эти результаты согласуются с отнесением низших S_1 - и T_2 -состояний к ($\pi I, \pi^*$) или для краткости L -типу.

Основываясь на результатах теоретических расчетов [8, 61, 63], можно полагать, что величина положительного заряда на гетероатоме СП, в S_1 - и T_1 -состояниях составляет $\sim 0,1$. Отметим, что величиной заряда на гетероатоме определяется вклад (I, π^*)-конфигурации в возбужденное состояние молекулы [63].

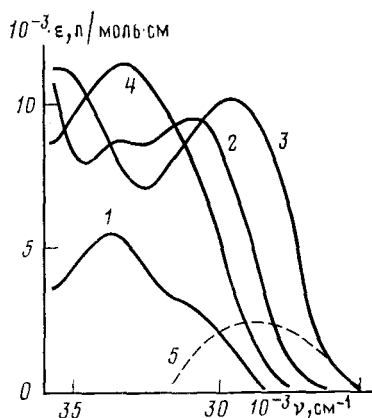
Введение электронодонорного заместителя в гетероцикл СП приводит к появлению дополнительной полосы поглощения, обусловленной переходом с переносом заряда (ПЗ) от электронодонорного заместителя на π^* -орбиталь π -системы [22]. При этом уменьшается вклад (I, π^*)-конфигурации, и в результате величина положительного заряда на гетероатоме кислорода в возбужденном состоянии снижается по сравнению с соответствующей величиной для СП₁ [23, 55].

Первый переход в незамещенных СП с нафтопирановым циклом (СП₂₁, СП₂₇, СП₂₉) также относится к переходам $\pi I \rightarrow \pi^*$ -типа [22]. Это подтверждается сольватохромными исследованиями и наличием в спектре поглощения полос, относящихся к валентным ($1290\text{--}1350\text{ см}^{-1}$) и деформационным ($450\text{--}500\text{ см}^{-1}$) колебаниям группы СОС [22, 64, 65].

Поскольку из теоретических расчетов известно [18, 19, 63], что вклад (I, π^*)-конфигурации в возбужденное состояние падает при удлинении цепи π -сопряжения, можно полагать, что в случае СП с нафтопирановым циклом величина положительного заряда на гетероатоме кислорода будет меньше, чем в случае СП₁.

Введение в любой из фрагментов СП нитрогруппы приводит к появлению низкоэнергетичного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ -типа, который является переходом с внутримолекулярным ПЗ [15, 21, 26, 27, 30, 48, 66—69]. Спиropyран с нитрогруппой в бензопирановом цикле (А) можно обозначить

Рис. 1. Спектры поглощения СП в изопентане: 1 — СП₁, 2 — СП₃, 3 — СП₄, 4 — СП₃₄, 5 — разница между спектрами поглощения СП₄ и 6-нитро-8-метокси-2Н-хромена (МА) [68]



ДСА, где Д — гетероцикл с достаточно низким потенциалом ионизации I (индолиновый, ксантеновый, бензтиазольный и др.), С — спироуглерод. Известно [70], что в молекулах типа ДСА, в которых Д- и А-фрагменты разделены тремя σ -связями, помимо локального $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в А-фрагменте сверхсопряжение через систему σ -связей обуславливает переход с ПЗ от Д- к А-фрагменту:



Положение и интенсивность полос поглощения, отвечающих переходам в А-фрагменте и (2), определяются значением I для Д-фрагмента и сродством к электрону (ϵ_A) для А-фрагмента, а также энергией взаимодействия (ДСА*)- и (Д⁺СА⁻)*-конфигураций [70].

В СП взаимодействие π -электронов Д- и А-циклов вследствие спиро-конъюгации [62] и сверхсопряжение n -, σ - и π -орбиталей неплоских Д- и А-циклов в основном состоянии спиропирана также может приводить к возникновению перехода типа (2) [61].

Действительно, сравнение спектров поглощения СП с различными Д-циклами со спектром молекулы, моделирующей А-цикл (МА), приведенных в работах [68, 69], позволяет выявить у СП дополнительную полосу поглощения, положение (ν_M^{DA}) которой зависит от структуры Д-цикла, а значение коэффициента экстинкции (ϵ) в 2—3 раза меньше, чем для полосы перехода в А-цикле. Величина ν_M^{DA} для индолиновых

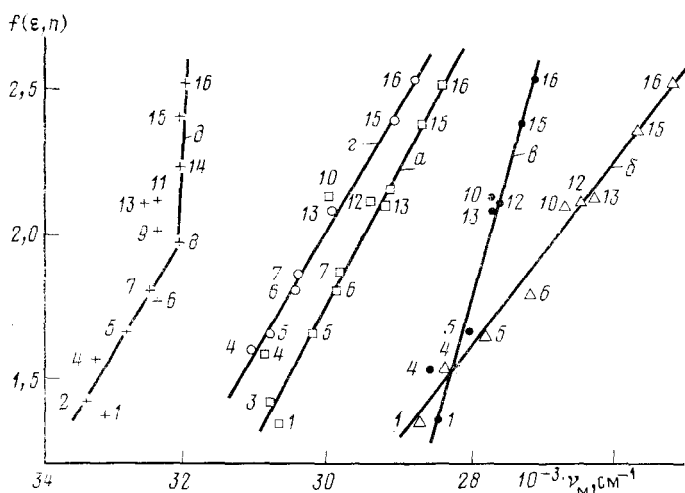


Рис. 2. Зависимость положения максимумов первых полос поглощения СП₃ (а), СП₁₁ (б), СП₂₄ (в), СП₂₆ (г), СП₃₄ (д) от функции универсальных взаимодействий $f(\epsilon, n)$; 1 — гексан, 2 — изопентан, 3 — циклогексан, 4 — гептан, 5 — ССl₄, 6 — бензол, 7 — толуол, 8 — хлороформ, 9 — тетрагидрофуран, 10 — этанол, 11 — метанол, 12 — ацетон, 13 — ацетонитрил, 14 — хлорбензол, 15 — диметилформамид, 16 — диметилсульфоксид [66, 67]

Таблица 4

Орбитальная природа, величина заряда на гетероатоме (q), время жизни (τ_T) и константа тушения трифениламином триплетного состояния спиропирана (k_q^{TFA}) в толуоле [23, 27, 55, 66]

СП	Состояние	τ_T , с	k_q^{TFA} , л/моль·с	q , e
СП ₁	L	10^{-8}	$6 \cdot 10^8$	$\sim 0,1$
СП ₂	L	—	$< 6 \cdot 10^8$	$< 0,1$
СП ₃	N	10^{-9}	$4 \cdot 10^9$	0,4
СП ₇	N	$6 \cdot 10^{-10}$	—	—
СП ₁₂	N	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^8$	0,4
СП ₂₂	L	$< 10^{-8}$	—	$\leq 0,1$
СП ₂₂	$(\pi, \pi^* \pi_n^*)$	10^{-6}	$3 \cdot 10^7$	$\leq 0,1$
СП ₂₄	—	—	—	0,2
СП ₂₆	N	—	—	0,4
СП ₂₈	L	$6 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^8$	$\leq 0,1$
СП ₃₆	$(\pi, \pi^* \pi_n^*)$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	10^8	$\leq 0,1$
СП ₃₈	$(\pi, \pi^* \pi_n^*)$	$2 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^7$	$\leq 0,1$

СП близка к ν_m^A полосы $\pi-\pi^*$ -перехода с ПЗ в А-цикле, который обозначается $\pi l-\pi^* \pi_n^*$ [15, 16, 21, 26], где π_n^* -орбиталь нитрогруппы, а l -орбиталь гетероатома, сопряженная с π -системой бензольного цикла [42] (см. рис. 1). Первая полоса поглощения этих СП представляет собой, следовательно, суперпозицию полос поглощения перехода с ПЗ в А-цикле и перехода (2). Поскольку значение J для Д-цикла СП₃₄ больше J для Д-цикла СП₃ [70], то частота ν_m^{DA} для СП₃₄ должна быть больше, чем для СП₃. Поэтому, очевидно, значение ν_m первой полосы поглощения СП₃₄ больше, чем ν_m для СП₃ (см. рис. 1).

Энергия высокополярных (π, π^*) -состояний (ДСА*) и $(D^+CA)^*$ спиропирана уменьшается в результате универсальных взаимодействий с растворителем, причем существенно в большей степени, чем энергия основного состояния СП [59, 60]. При этом, если молекула не имеет обособленных орбиталей, зависимость ν_m от диэлектрической проницаемости и показателя преломления описывается известной [59] функцией универсальных взаимодействий $f(\epsilon, n)$. Данная зависимость для характерных СП представлена на рис. 2 (по данным [15, 66, 67]). Из качественного и количественного анализа этих зависимостей можно определить орбитальную природу электронного перехода и изменение дипольного момента молекулы в этом переходе. В частности, в случае СП₃₄ наличие излома на зависимости ν_m от $f(\epsilon, n)$ при $f \approx 2$ свидетельствует об участии электронов обособленной n -орбитали кислорода оксаинданового цикла в переходе (2). Специфические взаимодействия высокополярных и ОН-содержащих молекул растворителя с n -орбиталью СП₃₄ приводят к снижению основного уровня СП₃₄. В результате суммирования эффектов универсальных и специфических взаимодействий ν_m практически не меняется при $f > 2$, в то время как при $f < 2$ зависимость ν_m от $f(\epsilon, n)$ для СП₃₄ имеет практически такой же наклон, что и для СП₃, СП₄, СП₂₈ и МА (см. рис. 2, [69]). Этот результат свидетельствует о близости изменения дипольного момента СП при возбуждении перехода в А-цикле и перехода (2).

Однако эта величина заметно меняется при замене гетероатома кислорода в А-цикле на азот (СП₁₁) и серу (СП₂₄) (см. рис. 2). Очевидно, вследствие изменения значений J для Д-цикла и ϵ_A для А-цикла СП₁₁ и СП₂₄, переход (2) у этих СП имеет существенно большую энергию, чем переход в А-фрагменте [68, 70]. Исходя из зависимостей ν_m от $f(\epsilon, n)$ можно оценить значения зарядов на гетероатомах в ДСА*-состояниях (π, π^*) -типа [21, 66], которые для краткости обозначены как состояния N -типа (см. табл. 4).

В случае СП с нафтопирановым циклом, содержащим нитрогруппу, первым электронным переходом является переход $\pi-\pi^* \pi_n^*$ -типа [27].

При его возбуждении участие l -электрона маловероятно [18, 27], и заряд на нитрогруппу переносится в основном с нафталинового цикла.

Все СП с нитрогруппой при 77 К обладают фосфоресценцией [6, 21, 27, 66]. Кроме того, обнаружена флуоресценция СП₁₀ в жидком растворе при комнатной температуре [71]. Спектр фосфоресценции СП₃ имеет колебательную структуру. Из ее анализа, проведенного в работах [72, 73], следует, что в спектре проявляются валентные (симметричные) и деформационные колебания нитрогруппы. Значения частот этих колебаний заметно отличаются для СП и МА [68]. Частота 0—0-перехода (ν_{00}) в случаях фосфоресценции СП с нитрогруппой в бензопирановом цикле может быть как больше, так и меньше ν_{00} фосфоресценции соответствующего нитрохромена в зависимости от структуры Д [68, 69]. Например, для СП типа СП₃, СП₄ величина ν_{00} выше на ~ 700 см⁻¹, чем для фосфоресценции соответствующего МА, и квантовый выход (Φ_f) фосфоресценции СП в три раза превышает таковой для МА [69]. Эти различия, по-видимому, обусловлены взаимодействием близко расположенных уровней (ДСА*) и (Д⁺СА-)* синглетных и триплетных состояний СП.

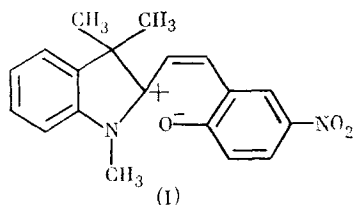
Положение 0—0-полосы в спектре фосфоресценции спиропиранов с нитрогруппой практически не зависит от природы растворителя [6, 29, 48, 72, 73]. В то же время в случае СП₂ эта полоса гипсохромно смещается на ~ 2000 см⁻¹ при замене неполярной матрицы на полярную или гидроксилсодержащую [29, 48]. Время жизни фосфоресценции СП, обладающих нитрогруппой, и соответствующих нитрохроменов колеблется в пределах от $\sim 0,03$ до 0,3 с. Спектр возбуждения фосфоресценции СП₃ совпадает со спектром поглощения в пределах первой полосы поглощения в растворителях типа петролейного эфира, пропанола и тетрагидрофурана [30, 72]. Эти результаты позволяют отнести фосфоресцентное состояние СП с нитрогруппой в бензопирановом цикле к ³N-типу, а в случае СП₂ к ³L-типу.

Высокие значения константы интеркомбинационной инверсии (K_{ST}) для СП с нитрогруппой обусловлены наличием промежуточных ^{1,3}(n, π^*)-уровней нитрогруппы, из которых по крайней мере один расположен между ^{1,3}N-уровнями [15, 66, 68, 74, 75]. Величина K_{ST} в таком случае может достигать значений $\sim 10^{11}$ с⁻¹ [16—18, 74]. Из анализа экспериментальных данных для нитроанизолюв, нитрозамещенного эпоксииндана, нитронафталинов [76—78] и из теоретических расчетов следует, что энергия ¹(n, π^*)-уровня для СП с нитрогруппой составляет $\sim 27\,500$ см⁻¹, а ³(n, π^*)-уровня — 23 500—24 500 см⁻¹.

Флуоресценция спиронафтопиранов СП₂₂, СП₂₃ и СП₂₈ происходит из ¹(π, π, π^*)-состояния, причем наличие одновременно флуоресценции и фосфоресценции свидетельствует о том, что ^{1,3}(n, π^*)-уровни нитрогруппы расположены выше уровня энергии (π, π^*, π^*)-состояния [27, 79, 80]. Резкое различие интенсивностей флуоресценции и фосфоресценции СП₂₂, СП₂₃ и СП₂₈ свидетельствует о различном расположении у них ³L- и ³(π, π^*, π, π^*)-уровней и соответственно о различной природе фосфоресцентных состояний.

В случае СП без нитрогруппы (СП₁, СП₂₁) наблюдается только флуоресценция [65, 81, 82]. Однако можно полагать, что низший триплетный уровень СП₁ имеет энергию, близкую к энергии фосфоресцентного уровня СП₂.

Относительно спектрально-люминесцентных характеристик фотопродуктов СП известно следующее. Окрашенная форма (В) обладает только интенсивной флуоресценцией [6, 7, 15, 30, 49]. В работе [73] при исследовании реакции фотоокрашивания СП₃ при $T \leq 4,2$ К, которая устанавливается на стадии образования *цис*-инсоидного изомера Х выявлена полоса фосфоресценции Х-изомера (при $\sim 15\,000$ см⁻¹ в триметилпентане и *n*-гексане). Образование этого изомера подтверждено методом оптически детектируемого магнитного резонанса, использование которого, наряду с теоретическими расчетами, позволило изучить структуру Х-изомера и представить ее в следующем виде:



Исследованием реакции фотоокрашивания СП при низких температурах и в собственной матрице установлено, что *цис*-цисоидному изомеру *В*-формы таких СП, как СП₃ или спиронафтопираны с нитрогруппой и без нее, соответствует полоса поглощения, близкая по частоте к полосе поглощения термодинамически более стабильного *транс*-изомера *В*-формы [6, 35, 49, 50, 54, 80].

3. Спектрально-кинетические исследования фотохромных превращений спиропиранов

Для выяснения орбитальной природы и энергии ФХА-состояния СП, а также для установления схемы реакции фотоокрашивания, плодотворными оказались спектрально-кинетические исследования фотохромных превращений СП, проводимые как в фотостационарных условиях, так и с помощью импульсных (главным образом, лазерных) методов. Мы не будем останавливаться на большом числе работ по кинетике превращений окрашенной формы СП, в которых исследуется влияние структуры СП и природы матрицы на величину константы скорости темнового обесцвечивания *В*-формы [54, 83—89] и на процессы ассоциирования молекул СП как в *А*-, так и в *В*-формах [74, 83, 90—97]. Эффекты ассоциирования существенно усложняют картину фотохромных превращений СП, особенно в алифатических растворителях и при больших концентрациях СП, однако не сказываются заметным образом на первичных внутримолекулярных фотофизических и фотохимических процессах в достаточно большом диапазоне концентраций СП (10^{-6} — 10^{-4} М) [97] в слабополярных растворителях.

Проанализируем в первую очередь результаты исследования тушения реакции фотоокрашивания СП различными тушителями в фотостационарных условиях. Эти исследования проводили для выяснения вопроса об участии триплетного состояния СП в реакции фотоокрашивания и для установления его орбитальной природы.

В опытах по тушению реакции фотоокрашивания молекулами с низкой энергией *T*-состояния (антрацен и др.) и донорами электрона получены следующие результаты. Реакция фотоокрашивания СП, обладающих нитрогруппой в индолиновом и нафтопирановом циклах, в слабополярных растворителях идет через триплетное состояние на 100%, а СП с нитрогруппой в бензопирановом цикле — не менее, чем на 70% [23, 27, 29, 98, 99]. Результаты оценки времен жизни низших триплетных состояний СП (в том числе ФХА) приведены в табл. 4. Тушение реакции фотоокрашивания СП донорами электрона обусловлено дезактивацией триплетного состояния в результате переноса электрона в триплетном эксиплексе между СП и донором электрона [23, 99, 100—102].

Константа скорости тушения (k_q) зависит от I донора электрона и ϵ_A спиропирана в возбужденном состоянии. Например, для тетраметил-*n*-фенилендиаминна (ТМПФ) она близка к константе скорости диффузии независимо от структуры СП [23]. Из сопоставления величин k_q для одного и того же донора электрона, обладающего более высоким I , чем ТМПФ, сделаны заключения об орбитальной природе дезактивируемого триплетного состояния различных СП. Эти данные для случая, когда тушителем служил трифениламин, приведены в табл. 4, из которой следует, что $k_q^{T^{\Phi A}}$ коррелирует с величиной q . Значением положительного заряда q на гетероатоме определяются вклад (I, π^*)-конфигурации в *T*-

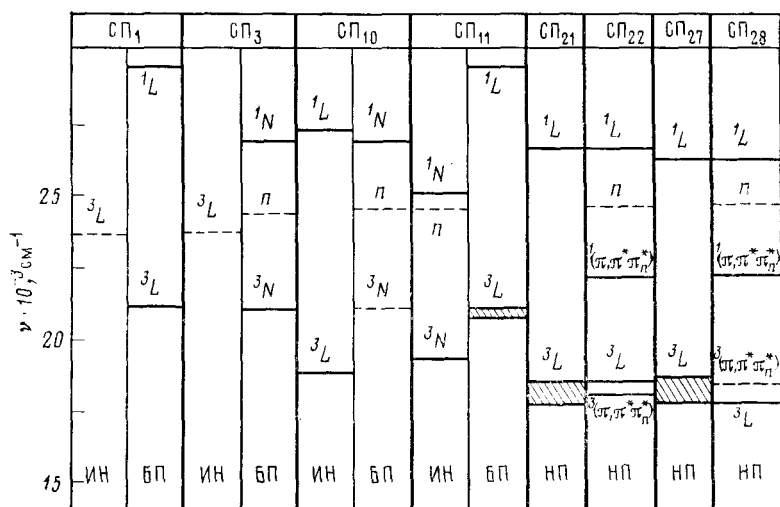


Рис. 3. Диаграммы энергетических уровней некоторых СП; ИН — ин-долиновый, БП — бензопирановый, НП — нафтопирановый циклы СП [66]

состоянии СП соответствующей природы и величина ϵ_A . Отрицательный заряд в этом случае локализован на нитрогруппе и обеспечивает, например, эффективное образование комплексов с водородной связью между протонодонорной добавкой и СП или другим нитроароматическим соединением в возбужденном состоянии [6, 76, 103, 104].

Малые значения τ_r (см. табл. 4) обусловлены быстрой внутримолекулярной дезактивацией триплетного состояния за счет протекания реакции образования окрашенной формы. Этим же, очевидно, объясняется отсутствие влияния добавок кислорода и циклооктатетраена [15, 71] на величину ϕ при концентрациях добавок $\sim 10^{-3}$ и 10^{-2} М соответственно. Таких концентраций недостаточно для наблюдения заметного эффекта влияния тушителя на реакцию фотоокрашивания СП с нитрогруппой в бензопирановом цикле [23, 102].

Таким образом, экспериментальные исследования показывают, что как синглетное (в случае СП без нитрогруппы), так и триплетное (для СП с нитрогруппой) ФХА-состояния должны включать определенный вклад (I, π^*) -конфигураций. Этим вкладом определяется величина положительного заряда на гетероатомах Д- и А-циклов, а от последних, как будет показано ниже, в свою очередь зависят механизм и эффективность разрыва связи $C_{спиро}-O$. Вероятность заселения уровней ФХА-состояний существенно зависит от взаимного расположения электронных уровней СП. Данные [15, 22, 27, 29, 68, 105—107] о расположении электронных уровней различных фрагментов молекулы СП позволяют построить диаграммы нижних электронных уровней для СП с некоторыми характерными структурами и заместителями (см. рис. 3 [66]). На диаграмме предполагаемое расположение не наблюдаемых экспериментально уровней обозначено пунктиром. Уровни $1,3(n\pi^*)$ -типа условно представлены одним уровнем, обозначенным n , то же самое относится и к уровням (D^+CA^-) - и $(D^+CA^-)^*$ -состояний СП₃, которые представлены одним уровнем N .

III. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ФОТООКРАШИВАНИЯ

Основным вопросом механизма фотодиссоциации связи $C_{спиро}-O$ и образования формы B является вопрос о том, каким образом перераспределение электронной плотности, возникающее при возбуждении π -электронной системы СП, обеспечивает ослабление σ -связи $C_{спиро}-O$ и какую роль при разрыве связи играет колебательное возбуждение молекулы СП.

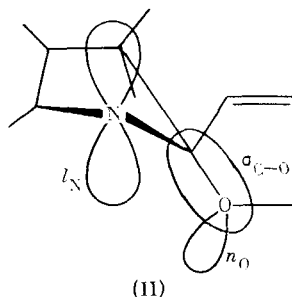
Внутримолекулярные фотофизические и фотохимические процессы однозначно определяются орбитальной природой электронно-возбужденного состояния СП, задающего то первоначальное перераспределение электронной плотности, которое регулирует как механизм взаимодействия электронов σ -связи $C_{спиро}-O$ с другими электронами молекулы, так и механизм возбуждения тех или иных колебаний в молекуле. В свою очередь, орбитальная природа электронно-возбужденного состояния СП обусловлена его молекулярной структурой. Поэтому выяснение механизма фотодиссоциации связи позволяет непосредственно связать эффективность фотоокрашивания СП с их структурой, т. е. дает возможность проведения целенаправленного синтеза СП с заданными фотохромными свойствами.

1. Механизм α -разрыва связи $C_{спиро}-O$

Квантовые выходы реакции фотоокрашивания СП с нитрогруппой в индолиновом цикле достаточно высоки и сравнимы с величинами ϕ для СП с нитрогруппой в бензопирановом цикле (см. табл. 1). В то же время энергия электронного возбуждения этих СП при облучении их светом с длиной волны, соответствующей первой полосе поглощения, полностью локализуется в индолиновом фрагменте, независимо от типа заместителя в бензопирановом цикле (см. рис. 3 [21, 25]).

Для СП с аналогичным расположением уровней, но с иной орбитальной природой низшего триплетного состояния значения ϕ существенно меньше, чем для СП типа $СП_3$ (ср. с $СП_{10}$ на рис. 3 и в табл. 1). Главное различие орбитальной природы низших триплетных состояний этих СП заключается в значительно большей величине положительного заряда на гетероатоме азота в 3N -состоянии СП типа $СП_{11}$, чем в 3L -состояниях СП типа $СП_{10}$.

На основании данных о структуре СП (см. гл. II) их центральную часть можно представить в следующем виде:



Здесь ось l -орбитали кислорода перпендикулярна плоскости рисунка. Из рентгеноструктурных данных по СП следует, что пространственный угол между l_N -орбиталью и σ_{C-O} -связью составляет $10-30^\circ$. Учитывая их близкое расположение друг к другу, можно предполагать наличие взаимодействия электронов этих орбиталей. В основном состоянии СП данное взаимодействие называют аномерным эффектом [21, 108]. Суть его заключается в смещении l_N -орбитали и вакантной разрыхляющей орбитали σ_{C-O}^* . В результате этого взаимодействия связь $C_{спиро}-O$ ослабляется уже в основном состоянии [36—41].

Обсудим теперь орбитальную природу триплетного ФХА-состояния N -типа $СП_{11}$. Как следует из главы II, спектрально-люминесцентные характеристики СП с нитрогруппой в индолиновом цикле практически совпадают с соответствующими характеристиками n -нитроанилинов и близки к характеристикам n -циано- N,N' -диметиланилина [109]. Для последнего соединения известно [110], что дипольные моменты молекулы в 1N -состоянии («b») и в бирадикальном состоянии «скрученной» конфигурации («a») практически одинаковы. Это позволяет представить структуру предшественника состояния «a» — франк-кондоновское со-

стояние «*b*» — также в виде бирадикала, у которого неспаренные электроны локализованы на атоме азота и CN-группе.

Учитывая эти данные и используя одноэлектронное приближение, франк-кондоновское состояние *N*-типа СП₁₁, имеющее значительный положительный заряд на атоме азота, также можно представить в виде бирадикала. Следовательно, *l_N*-орбиталь в ^{4,3}*N*-состояниях СП₁₁ будет иметь радикальный характер, и это приведет к обменно-взаимодействию электронов *l_N*- и σ_{C-O}-орбиталей, которое лежит в основе механизма α-разрыва связей (реакция Норриша типа I [19, 20, 100]). Согласно этому механизму, диссоциируют колебательно-возбужденные катион-радикалы аминов и различные карбонильные соединения [19, 100, 111—113]. В случае СП типа СП₁₁ для разрыва связи C_{спиро}—O по α-механизму необходимо также колебательное возбуждение спироузла (II) [113]. При этом наиболее эффективны низкоэнергетические деформационные колебания одного гетероцикла относительно другого, при которых уменьшается пространственный угол между осями *l_N*- и σ_{C-O}-орбиталей. Менее эффективны в этом отношении крутильные колебания гетероциклов, однако их возбуждение может резко увеличивать вероятность безызлучательной релаксации электронно-возбужденного состояния СП [114] с образованием *B*-формы.

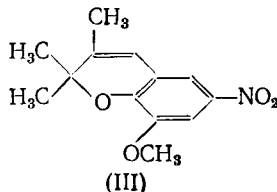
Наряду с разрывом связи C—O по аналогичному механизму может происходить и разрыв связи C_{спиро}—C(3') в СП с нитрогруппой в индолиновом цикле. Можно предположить, что эта реакция обеспечивает необратимый фотораспад данных СП, имеющих существенно меньшую светостойкость по сравнению с СП с нитрогруппой в бензопирановом цикле [115].

Эффективность разрыва связи C_{спиро}—O по α-механизму полностью определяется электронной структурой индолинового цикла в ³*N*-состоянии. Введение различных заместителей в бензопирановый фрагмент СП, содержащих нитрогруппу в индолиновом цикле, практически не сказывается на величине φ [21, 25, 102].

Поскольку ацетатная группа, так же, как и нитрогруппа, является электроноакцепторным заместителем, введение ее в положение 5 приводит к тому, что нижнее триплетное состояние становится высокополярным состоянием с ПЗ. Как следует из [9, 89], расположение электронных уровней СП₁₅ аналогично СП₁₁. Учитывая эти данные, и для СП₁₅ следует предположить механизм α-разрыва связи C_{спиро}—O, которым объясняется достаточно высокое значение φ₃₆₅ для этого СП (0,24) по сравнению с φ₃₆₅ для СП₁₀ (см. табл. 1).

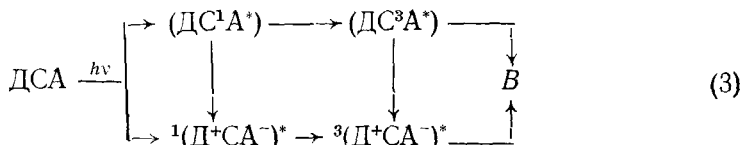
Таким образом, хорошо известный в фотохимии органических соединений механизм α-разрыва позволяет объяснить высокую эффективность расщепления связи C_{спиро}—O и образования *B*-формы СП с электроноакцепторным заместителем в индолиновом цикле.

Рассмотрим механизм фотодиссоциации связи в индолиновых СП с нитрогруппой в бензопирановом цикле и СП с другими Д- и А-циклами (ксантоновым, оксанидановым и т. п.). Предварительно отметим, что разрыв связи в МА:



на 80% происходит через *T*-состояние *N*-типа, и квантовый выход *B*-формы (III) составляет 0,7 [116]. На основании этого можно считать, что (ДС³А*)-состояние СП также будет ФХА-состоянием. Кроме того, в случае индолиновых СП с нитрогруппой в бензопирановом цикле в (Д⁺СА⁻)*-состояниях положительный заряд локализуется на атоме азота Д-цикла [28, 117, 118], а отрицательный на нитрогруппе [103, 118,

119]. Следовательно, электронная структура данных состояний обеспечит разрыв связи по α -механизму. Таким образом, высокие значения ϕ спиропиранов типа СП₃ обусловлены тем, что оба низших 3N -состояния (ДСА*)- и (Д⁺СА⁻)*-типов являются ФХА-состояниями, и реакция фотокрашивания идет по схеме:



Вероятность разрыва связи при возбуждении ФХА-состояний СП определяется величиной заряда q на атомах кислорода и азота. Последняя, в свою очередь, зависит от изменения дипольного момента молекулы, которое для переходов с внутримолекулярными ПЗ коррелирует с величиной дипольного момента перехода $|M|$ [15].

Величина $|M|$ связана с экспериментально определяемыми характеристиками полосы ПЗ соотношением [120]:

$$|M| = 0,0958 (\Delta\nu_{1/2} \epsilon_M \nu_M^{-1})^{1/2} \quad (4)$$

где $\Delta\nu_{1/2}$ — полуширина полосы ПЗ. Считая, что ϕ пропорционально q , с помощью (4) можно получить связь величины ϕ с интенсивностью первой полосы поглощения СП с нитрогруппой.

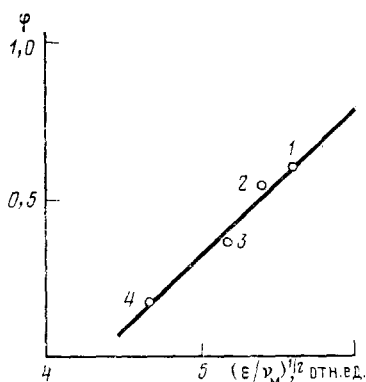


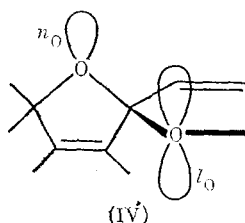
Рис. 4. Зависимость ϕ от $(\epsilon/\nu_M)^{1/2}$ для разных спиропиранов: 1 — СП₃, 2 — СП₆, 3 — СП₃₃, 4 — СП₈ (значения ϵ и ν_M из [15])

На рис. 4 представлена зависимость ϕ от $(\epsilon_M \nu_M^{-1})^{1/2}$ для ряда СП. Тот факт, что она линейна, свидетельствует о правильности сделанных в [15, 21, 102] предположений относительно зависимости механизма фотодиссоциации связи в СП от его структуры.

Наличие перехода (2) и соответствующих ему состояний (Д⁺СА⁻)* в СП типа СП₃ позволяет легко объяснить зависимость от структуры СП вероятности их фотоионизации в присутствии внешнего акцептора электрона [28, 117, 121, 122]. Схема (3) также может быть успешно использована для объяснения внутри- и межмолекулярных фотохимических процессов, которые происходят при облучении УФ-светом монокристалла СП₈ при

77 К [123, 124], поскольку ключевым моментом в этих работах было предположение об образовании состояний $^3(\text{Д}^+\text{СА}^-)^*$ путем туннельного перехода электрона между Д- и А-циклами в (ДСА*)-состоянии СП. Орбитальная природа (ДСА*)-состояния обеспечит с соответствующей вероятностью α -разрыв связи $\text{С}_{\text{спиро}}-\text{N}$, который может лежать в основе необратимого фотораспада СП типа СП₃.

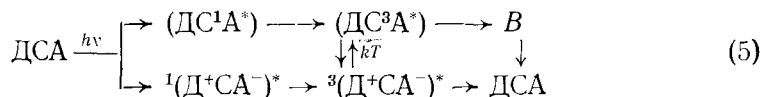
На основании данных РСА о структуре СП₃₄ его спироузел можно представить в следующем виде:



При возбуждении (Д⁺СА⁻)*-состояний в СП₃₄ положительный заряд локализуется на атоме кислорода оксаинданового цикла, и его n_O -орбиталь приобретает радикальный характер (см. гл. II). Поскольку n_O -ор-

биталь почти ортогональна σ -орбитали связи $C_{спиро}-O$ (см. структуру (IV)), обменное взаимодействие между электронами этих орбиталей маловероятно. Вследствие этого $(D^+CA^-)^*$ -состояния $СП_{34}$ не будут ФХА-состояниями. Снижение ϕ для $СП_{34}$ по сравнению с ϕ для $СП_3$ (см. табл. 1) и зависимость ϕ для $СП_{34}$ от температуры [33] свидетельствует о том, что уровни ${}^1, {}^3(D^+CA^-)^*$ -состояний лежат ниже уровней ФХА-состояний $(ДСА^*)$ -типа.

Аналогично [27] для $СП_{34}$ можно написать следующую схему:



Разница в энергии (ΔE) $(ДС^3A^*)$ - и ${}^3(D^+CA^-)^*$ -состояний $СП_{34}$ близка к энергии активации (E_a) реакции фотоокрашивания [27], и ее оценку можно сделать из сопоставления известных значений E_a для других СП. Значение E_a для $СП_{34}$ будет больше, чем для $СП_3$ ($\sim 0,04$ эВ [29]), но меньше, чем для $СП_{23}$, $СП_{36}$ ($\sim 0,15$ эВ [27]), поскольку для $СП_{34}$ $\phi=0$ при 77 К и не меняется заметным образом в диапазоне 180—250 К [33]. Следовательно, для $\Delta E \simeq E_a$ справедлива оценка $0,04 < \Delta E < 0,15$ эВ. При столь малом значении ΔE ФХА-состояние $(ДС^3A^*)$ эффективно заселяется термическим путем.

Структура ксантенового цикла также не обеспечивает условий, необходимых для разрыва связи по α -механизму в $(D^+CA^-)^*$ -состояниях [21, 102]. Более существенное снижение ϕ для $СП_{26}$ по сравнению с $СП_3$ (см. табл. 1) обусловлено, по-видимому, возрастанием ΔE в такой степени, что термическое заселение ФХА-состояния $(ДС^3A^*)$ -типа становится маловероятным и оно практически полностью дезактивируется за счет перехода $(ДС^3A^*) \rightarrow {}^3(D^+CA^-)^* \rightarrow ДСА$.

В СП типа $СП_{24}$ валентные орбитали атома серы sp^3 -гибридизованы [40], что приводит к снижению степени их сопряжения с π -системой бензольного цикла и уменьшению величины q в 1N -состоянии (см. табл. 4). Значения I индолинового и бензопиранового циклов будут близкими [70]. На основании этих данных можно предположить, что уровни $(D^+CA^-)^*$ -состояний располагаются выше соответствующих уровней $(ДС^3A^*)$ -состояний, и α -разрыв связи $C_{спиро}-S$ маловероятен; поэтому реакция фотоокрашивания данных СП с довольно высоким значением ϕ протекает через $(ДС^1A^*)$ -состояние [34, 40] по механизму преддиссоциации (см. ниже). Таким образом, используя известные [15, 21, 24, 26, 70, 125, 126] закономерности изменения интенсивности и энергии переходов с ПЗ (внутри нитросодержащего цикла и между ортогональными циклами) от структуры СП и природы матрицы, а также привлекая механизм α -разрыва, можно успешно объяснить и прогнозировать фотохимическую активность СП.

2. Роль колебательного возбуждения и механизм преддиссоциации связи в СП

Исследования по влиянию колебательного возбуждения электронно-возбужденного состояния на кинетику фотохимической реакции представляют несомненный интерес. Для СП с нитрогруппой реакции фотоокрашивания идет в основном через образование триплетного состояния; колебательное возбуждение ФХА-состояния необходимо для обеспечения эффективного взаимодействия орбиталей ортогональных циклов, лежащего в основе механизма α -разрыва. На это колебательное возбуждение может затрачиваться энергия электронного возбуждения, равная разности энергий S_1 - и T_1 -уровней (5000—6000 $см^{-1}$) [16, 66]. Указанное возбуждение необходимо также для того, чтобы атомы, связь между которыми разрывается, могли разойтись на достаточное расстояние, избежав рекомбинации [19].

Спиропираны с нафтопирановым гетероциклом (СПН), так же, как и их бензопирановые аналоги, характеризуются высокими значениями

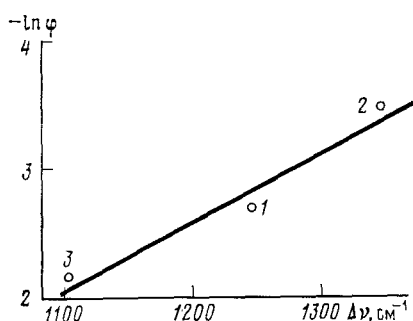


Рис. 5. Зависимость $-\ln \phi$ от $\Delta \nu$ для спиропиранов: 1 — СП₂₉, 2 — СП₃₅, 3 — СП₃₇ (значения ϕ и ν из [22, 33])

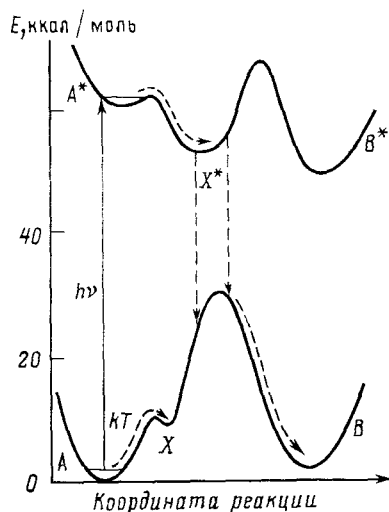


Рис. 6. Поверхности потенциальной энергии основного и электронно-возбужденного состояний и путей реакций термо- и фотоокрашивания СП [35]

ϕ (см. табл. 1). Однако удлинение π -системы приводит к изменению расположения и орбитальной природы низших электронно-возбужденных состояний СПН (см. табл. 3), вследствие чего изменяются и их фотофизические и фотохимические свойства. В частности, для СПН, не имеющих нитрогруппы, величина ϕ очень слабо зависит от природы растворителя и от структуры второго гетероцикла (см. табл. 1, 3). Это является следствием протекания реакции фотоокрашивания данных спиропиранов через синглетное состояние по механизму, отличному от механизма α -разрыва [22, 24, 27]. В работе [22] установлено, что для разрыва связи $C_{спиро}-O$ в 1L -состоянии необходимо возбуждение СПН хотя бы на первый колебательный уровень данного состояния. При этом колебания по своей природе являются колебаниями группы CO_2 (см. гл. II), и их возбуждение способствует безызлучательному переходу $A^* \rightarrow X$. Этот же переход, очевидно, ответственен за уменьшение вдвое интенсивности флуоресценции СП₂₁ при увеличении частоты возбуждающего света от значения, равного ν_{00} , до величины $\nu = \nu_{00} + 500 \text{ cm}^{-1}$ [65]. В согласии с этим величина ϕ стремится к нулю при возбуждении СПН светом с частотой ν , близкой к частоте ν_{00} [22].

При облучении светом с $\lambda = 365 \text{ nm}$ ($\nu_{365} = 27400 \text{ cm}^{-1}$) спиропиранов СП₂₉, СП₃₅ и СП₃₇ энергия кванта света меньше энергии $0 \rightarrow 0$ -перехода ($h\nu_{00}$), частоту которого можно определить из спектров поглощения. Для СП₃₅, СП₂₉ и СП₃₇ она равна 28750, 28640 и 28500 cm^{-1} соответственно [22, 33]. Реакция фотоокрашивания в данном случае происходит вследствие того, что свет с $\lambda = 365 \text{ nm}$ поглощают молекулы СПН, колебательно и вращательно возбужденные в основном электронном состоянии. Следовательно, ϕ_{365} для этих СП должен быть пропорционален числу таких молекул n^* , которое будет определяться распределением Больцмана $n^* = n \cdot \exp[-(\Delta \nu / kT)]$, где $\Delta \nu = \nu_{00} - \nu_{365}$.

Таким образом, $\ln \phi$ должен быть прямо пропорционален $\Delta \nu$. На рис. 5 представлена зависимость $-\ln \phi$ от $\Delta \nu$ для ряда СПН, из тангенса угла наклона которой можно определить значение T . Оно оказалось равным $(250 \pm 10) \text{ K}$, т. е. практически совпало с температурой, при которой определяли величину ϕ_{365} для этих СП [22, 33]. Полученный результат является дополнительным подтверждением того, что реакция фотоокрашивания СПН без нитрогруппы происходит через 1L -состояние колебательно-возбужденной молекулы СПН. При этом свет с $\lambda = 313 \text{ nm}$ возбуждает либо более высокие колебательные уровни S_1 -со-

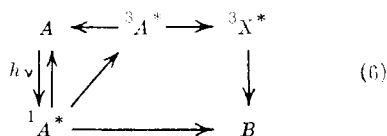
состояния, либо S_2 -состояние. В обоих случаях достигается максимальное значение $\phi \sim 0,6$ (см. табл. 1). Из температурной зависимости величины ϕ для СПН с нитрогруппой следует, что E_a реакция фотоокрашивания превышает значение ΔE , равное разности энергий ФХА-состояния 3L -типа и низшего $^3(\pi, \pi^*; \pi_n^*)$ -состояния, на величину $\sim 600 \text{ см}^{-1}$, близкую к значению частоты первого колебательного кванта [27].

Эти результаты позволили предположить [22, 35], что разрыв связи в СПН идет по механизму преддиссоциации. Роль диссоциативного уровня при этом играет электронный уровень *цис*-*цис*-ондного изомера X , который пересекает уровень ФХА-состояния вблизи его первого колебательного уровня. Образование X -изомера приводит к изомеризационному механизму деградации энергии электронного возбуждения в колебательную [6, 127, 128]. На основании изложенных результатов и привлекаемая данные [6, 7, 35], по величинам E_a прямой и обратной термических реакций образования окрашенной формы СП можно представить пути фото- и термореакций образования X -изомера и B -формы в виде кривых потенциальных энергий и переходов между ними (см. рис. 6).

3. Природа короткоживущих продуктов, возникающих при импульсном фотолизе или радиоллизе спиропиранов. Схема реакции фотоокрашивания

Исследованию реакции (1) методом импульсной кинетической спектроскопии (особенно лазерной) посвящено большое число работ [55, 74, 90, 99, 116, 128—141]. Временное разрешение импульсных установок в настоящее время уже доведено до пикосекундных значений [74, 97, 132, 140]. Полученные в этих исследованиях величины $\lambda_{\text{макс}}$, характеризующие поглощение короткоживущих продуктов, и их времена жизни представлены в табл. 5. Особенно большое число работ посвящено СП с нитрогруппой. Для СП₁, СП₂ и хроменов установлено [15, 55, 81, 91, 128], что реакция фотоокрашивания протекает через 1A -состояние. В спектрах фотопродуктов обнаруживаются полосы поглощения только окрашенной формы, но не короткоживущих продуктов, по крайней мере, в диапазоне времени $\geq 10^{-7} \text{ с}$. Спектр $T \rightarrow T$ -поглощения СП₁ получен путем сенсibilизированного заселения T_1 -уровня по $T \rightarrow T$ -механизму передачи энергии [128].

В работах [116, 141] с помощью импульсного лазерного фотолиза исследована реакция фотоокрашивания нитрохромена (III) и 3,3'-диметилпиперидинового СП с бензопирановым циклом (III). Для (III) предложена следующая схема процессов, аналогичная схеме (1):



Спектры поглощения состояний 3A , 3X и B близки и различить их можно только кинетически, пользуясь различием времени их жизни, составляющим 80 нс, 400 нс и 0,1 с соответственно. Квантовые выходы образования B через 1A и через 3A относятся как 1 : 4, в сумме составляя величину 0,7 при квантовом выходе состояния 3A , равном 0,7.

Схема (6) справедлива и для пиперидинового СП, с той лишь разницей, что из-за стерических факторов реакция останавливается на стадии образования X -, а не B -изомера.

Реакция образования окрашенной формы СП с нитрогруппой при импульсном радиоллизе в бензоле идет по схеме, подобной (6), точнее по ее «триплетному каналу» [55, 139]:

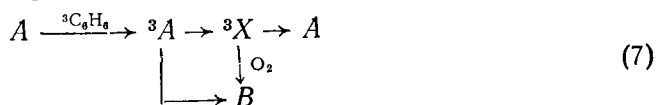


Таблица 5

Спектрально-кинетические характеристики короткоживущих продуктов фотолиза и радиолiza спиропиранов

СП	Метод получения	Δt , с	Матрица	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	τ , с	Ссылки
СП ₁	л.ф.	10^{-8}	цг	480	$6 \cdot 10^{-7}$	[128]
СП ₃	ф.ф.	10^{-5}	т	440	$5 \cdot 10^{-4}$	[129]
	ф.ф.	10^{-6}	мцг	430	10^{-3}	[130]
	л.ф.	10^{-8}	мцг	430	$1,5 \cdot 10^{-7}$	[96]
	л.ф.	10^{-8}	мр	430, 600	$2,5 \cdot 10^{-7}$	[96]
	л.ф.	10^{-9}	т	430	10^{-8}	[131]
	л.ф.	10^{-9}	э	430, 570	$10^{-8}; 10^{-7}$	[131]
	л.ф.	10^{-9}	пмма	460	—	[131]
	л.ф.	10^{-11}	т, э	430, 580	$10^{-9}—10^{-8}$	[132]
СП ₄	ф.ф.	10^{-4}	т	445	$5 \cdot 10^{-4}$	[129]
	ф.ф.	10^{-6}	т	440	10^{-5}	[99]
	ф.ф.	10^{-6}	ээ	480—520	0,2	[133]
	л.ф.	10^{-9}	т	420	$10^{-8}; 10^{-6}$	[131]
	л.ф.	10^{-9}	э	440, 470	—	[131]
	л.ф.	10^{-9}	пмма	470	—	[131]
	л.ф.	10^{-9}	пмма	470	—	[131]
СП ₅	ф.ф.	10^{-6}	пмма	470, 530	0,2	[133, 134]
СП ₆	л.ф.	10^{-8}	б	440	$2 \cdot 10^{-7}$	[137]
	л.ф.	10^{-8}	э	445	$3 \cdot 10^{-7}$	[137]
	л.ф.	10^{-8}	ан	460	$9 \cdot 10^{-7}$	[137]
	л.ф.	10^{-9}	т, э	450	10^{-7}	[131]
СП ₇	л.ф.	10^{-8}	б	450	$5 \cdot 10^{-6}$	[135]
	л.ф.	10^{-8}	лпг	450	$3 \cdot 10^{-5}$	[135]
	л.ф.	10^{-8}	мр	450	$2 \cdot 10^{-6}$	[135]
СП ₁₆	н.р.	10^{-8}	б	430	$2 \cdot 10^{-6}$	[139]
СП ₁₇	л.ф.	10^{-9}	т	440	10^{-6}	[97]
	л.ф.	10^{-9}	ан	440	$10^{-8}; 10^{-6}$	[97]
СП ₂₀	л.ф.	10^{-11}	б	440	10^{-8}	[140]
СП ₂₃	л.ф.	10^{-8}	б	470, 530	10^{-6}	[138]
Нитрохро- мен III	л.ф.	10^{-8}	т	330, 520	$8 \cdot 10^{-8};$ $4 \cdot 10^{-7}$	[116]

Обозначения: ф. ф. — флеш-фотолиз, л. ф. — лазерный фотолиз, н. р. — импульсный радиоллиз; Δt — временное разрешение метода, цг — циклогексан, мцг — метилциклогексан, т — толуол, э — этанол, ээ — смесь этанол:эфир (2:1), б — бензол, ан — ацетонитрил, лпг — полипропиленгликоль, мр — мицеллярный раствор, пмма — полиметилметакрилат.

Время жизни состояния 3A составляет $\leq 10^{-8}$ с, а 3X — $2 \cdot 10^{-6}$ с (в отсутствие кислорода). Присутствие кислорода воздуха ускоряет реакцию $^3X \rightarrow B$, увеличивая тем самым выход B .

В работе [99] методом импульсного флеш-фотолиза, с привлечением результатов исследования тушения реакции фотоокрашивания в фотостационарных опытах изучено влияние различных тушителей (кислорода, ТМФФ, трифениламина) на кинетику спада и интенсивность короткоживущей полосы поглощения при 440 нм раствора СП₄ в толуоле. Это поглощение исчезало с константой скорости $\geq 10^5$ с⁻¹ и не возникало в присутствии O₂. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс фотолиза СП₄ идет по схеме, аналогичной схемам (6) и (7), и полоса поглощения при 440 нм представляет собой суперпозицию полос поглощения двух фотопродуктов СП — 3A и 3X [99]. При этом кислород дезактивирует 3X , а донор электрона — 3A .

Таким образом, на основании результатов работ [4, 99, 116, 139, 141], с учетом того, что при фотостационарном окрашивании СП с нитрогруппой реакция проходит в основном через триплетное состояние, можно предположить, что для СП, обладающих нитрогруппой, как и для (III), справедлива схема (6) с той лишь разницей, что дезактивация состояния 3X кислородом в случае СП приводит к образованию *B*-формы, а в случае (III) — исходной формы нитрохромена [116].

С этой точки зрения проанализируем другие работы, посвященные исследованию реакции фотоокрашивания методом импульсного лазерного фотоллиза. Короткоживущие спектры СП₃ и СП₂₀ возникают уже за время $\sim 10^{-11}$ с [132, 140], причем исчезновение полос при 580 и 440 нм в начальные моменты времени происходит по одному и тому же закону с характеристическим временем в диапазоне 10^{-9} — 10^{-8} с в зависимости от растворителя (толуол, этанол). Отсюда следует, что эти две полосы принадлежат одному и тому же продукту. Авторы работы [132] по аналогии с [130, 137, 142] и на основании высокой скорости возникновения, полосу при 440 нм относят к $S_0 \rightarrow S_1^*$ -поглощению *X*-изомера, полагая, что он образуется из 1A -состояния. Хотя такая реакция и может давать определенный вклад ($\leq 20\%$) в образование *X*-изомера и *B*-формы [97, 116, 141], однако более предпочтительно приписать данную полосу суммарному поглощению СП и *X*-изомера в *T*-состояниях (3A и 3X соответственно). Такое отнесение позволяет объяснить отмеченную в [132, 137, 140, 142] биэкспоненциальную кинетику спада поглощения короткоживущих продуктов, характеризуемую двумя временами τ_1 и τ_2 , а также влияния на нее присутствия кислорода. Быструю и медленную составляющую кинетики спада разумно отнести к поглощениям 3A - и 3X -состояний соответственно. Величина τ_1 для 3A -состояния при этом составит 10^{-9} — 10^{-8} с, а τ_2 для 3X -состояния $\sim 10^{-7}$ с. Величина τ_1 для 3A -состояния хорошо согласуется с ее имеющимися оценками (см. табл. 4 и [139, 143, 144]). При таких величинах τ_1 и τ_2 и малой концентрации O_2 ($\sim 10^{-3}$ М) процесс тушения, скорость которого определяется диффузией, может оказать заметное влияние только на медленную составляющую спада поглощения короткоживущих продуктов, т. е. на величину τ_2 для 3X -состояния. Действительно, отмечается неизменность τ_1 и уменьшение τ_2 при одновременном увеличении выхода *B*-формы в присутствии O_2 [137, 139, 142]. Неудивительна и высокая скорость образования 3A , поскольку для нитроароматических соединений K_{st} имеет порядок $\geq 10^{11}$ с⁻¹. Например, для нитроанизолов максимальная интенсивность *T*—*T*-поглощения достигается уже за $\sim 10^{-11}$ с [76]. Этому же способствует и высокий квантовый выход (0,6—0,7) образования триплетных состояний нитроароматических соединений [76, 78, 145].

Из анализа спектров поглощения короткоживущих продуктов [131, 132, 140] можно заключить, что в случае СП, как и в случае (III), коэффициенты экстинкции 3A - и 3X -состояний и положения полос поглощения близки. В области 570—610 нм картина изменения короткоживущего спектра может усложняться вследствие наложения полосы поглощения *B*-формы.

В случае СП₄ и СП₅ отнесение полосы при 440 нм к *T*—*T*-поглощению в ПММА [131] согласуется с данными работы [133], в которой установлено совпадение времен жизни фосфоресценции и короткоживущего поглощения СП₅ при 77 К. Из характера изменения спектра короткоживущих продуктов СП₄ со временем [131] можно заключить, что полоса при 420 нм представляет собой суперпозицию полос поглощения двух продуктов с заметно различающимися временами жизни — порядка 10^{-8} и 10^{-6} с, что качественно согласуется с результатами работы [99].

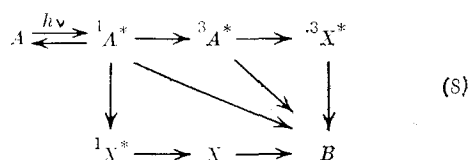
Биэкспоненциальную кинетику спада поглощения при 440 нм наблюдали для СП₁₇ в ацетонитриле [97]; более короткоживущее поглощение авторы отнесли к $S_0 \rightarrow S_1$ -поглощению *X*-изомера, поскольку снижение интенсивности поглощения при 440 нм не сопровождалось ее увеличени-

ем в области поглощения *B*-формы (500—600 нм). Однако, как отмечалось выше, неизменность интенсивности поглощения в области 500—600 нм, которая наблюдалась и в других работах [116, 139, 146] может быть обусловлена тем, что спад поглощения 3A , а затем и 3X компенсируется возрастанием поглощения *B*-формы.

В работе [97] установлено, что поглощение СП₁₇ при $\lambda=530$ нм увеличивается с характеристическим временем $2,7 \cdot 10^{-10}$ с (в метилциклогексане) независимо от начальной концентрации СП (последний факт указывает на то, что ассоциирование молекул СП не сказывается на первичных фотопроцессах в молекуле). Это возрастание было приписано реакции $^1A \rightarrow B$, которая в случае СП с нитрогруппой, как и в случае (III), может давать незначительный вклад в образование *B*-формы.

Подытоживая обсуждение результатов, полученных с помощью импульсной кинетической спектроскопии, можно заключить, что на установках с временным разрешением $\leq 10^{-8}$ с удастся кинетически зафиксировать образование двух продуктов, причем на время жизни более короткоживущего продукта кислород не оказывает заметного влияния. На импульсных лазерных установках с временным разрешением $\geq 10^{-7}$ с выявляется, как правило, один короткоживущий продукт, время жизни которого зависит от присутствия O_2 . Наиболее вероятным представляется отнесение этих продуктов к 3A - и 3X -состояниям СП и *X*-изомера соответственно.

Таким образом, на основании проведенного анализа с учетом данных главы II и предыдущего пункта настоящей главы, можно написать следующую общую схему реакции фотоокрашивания СП:



На схеме не показаны реакции рекомбинации возбужденных состояний A^* и X^* в *A*, а также вполне возможные переходы $^1X \rightarrow ^3X$ и $^3X \rightarrow X$ и обратная темновая реакция $B \rightarrow A$.

Протекание реакции фотоокрашивания по тому или иному каналу определяется структурой СП и внешними условиями. Для СП с нитрогруппой реакция в основном проходит по триплетному каналу, а без нитрогруппы — по синглетному. Причем с учетом того, что реакция разрыва связи в 3A -состоянии СП₃ имеет активационный барьер 0,04 эВ [29], путь фотореакции СП типа СП₃ также может быть представлен переходами, изображенными на рис. 6.

Результаты исследования кинетики превращений фотопродуктов СП и данные об их временах жизни позволяют оценить константы скорости переходов между ними. Константа скорости интеркомбинационного перехода для СП с нитрогруппой в слабополярном растворителе имеет значения $\geq 10^{11}$ с⁻¹ (переходы типа $^1A \rightarrow ^3A$ и, по-видимому, $^1X \rightarrow ^3X$) [74]. Константа скорости перехода $^3A \rightarrow ^3X$ или *B*, как и перехода $^1A \rightarrow B$, имеет величину 10^8 — 10^{10} с⁻¹ [97] в зависимости от структуры СП. Переход $^3X \rightarrow B(X)$ в отсутствие кислорода характеризуется константой скорости 10^5 — 10^7 с⁻¹. Это относится к СП, у которых *T*-состояние является фотохимически активным. Если *T*-состояние фотохимически неактивно, его время жизни возрастает до 10^{-6} с (СП₂₂, СП₂₃). Переходы между изомерами *B*, в том числе переход $X \rightarrow B(A)$, происходят с константой скорости $\sim 10^7$ с⁻¹ [137] при комнатной температуре. Поскольку переходы $X \rightarrow A(B)$ могут иметь активационные барьеры (см. рис. 6 и [6, 35]), то с понижением температуры процесс фотоокрашивания может останавливаться на стадии образования *X*-изомера, что и наблюдалось в работах [35, 40, 73, 80].

IV. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФОТОХРОМНЫХ СП В НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

Основное применение фотохромные СП находят при изготовлении различных средств регистрации и обработки оптической информации, а также фильтров переменной оптической плотности [5, 7, 9]. Ежегодно в этой области патентуется более двух десятков светочувствительных композиций или фотоматериалов, в которых ту или иную роль играют СП. Помимо использования их как цветообразующих компонентов (в фотохромных и свободнорадикальных фотоматериалах чувствительность до 10^{-4} Дж/см² [4, 147—149]), СП вводят также в качестве спектральных сенсibilizаторов в диазотипные, фотополимерные и электрофотографические фотоматериалы [7]. Фотохромные материалы на основе СП характеризуются высокой разрешающей способностью (до 10^4 мм⁻¹), возможностью записи и считывания в реальном масштабе времени; светочувствительность фотохромных материалов к УФ-свету составляет 0,05 Дж/см² при перепаде оптической плотности, равном 1, а к ИК-излучению 1—2 Дж/см² [4, 5]. Число циклов записи и стирания на фотохромном материале колеблется от десятков до тысяч в зависимости от перепада оптической плотности и типа материала [5].

Совершенствование фотохромных материалов на основе СП осуществляется в направлениях повышения их цикличности, светочувствительности, создания многоцветных фотохромных систем и материалов, позволяющих регулировать срок хранения записанной на них информации. Для решения последней задачи наряду с изменением структуры СП, приводящим к увеличению активационного барьера термической реакции обесцвечивания [150, 151], исследуют влияние полимера на характеристики фотохромных превращений и возможность стабилизации окрашенной формы путем подбора соответствующего полимера или химического связывания с ним СП [32, 84, 86, 151—153].

Светочувствительность фотоматериалов на основе СП, в которых изображение регистрируется на флуоресценции окрашенной формы СП, достигает 10^{-5} Дж/см² [4, 7]. Материалы подобного типа в настоящее время также интенсивно исследуются и совершенствуются.

Остановимся более подробно на использовании СП в качестве регуляторов различных физико-химических процессов, управляемых с помощью света. Основным свойством СП, позволяющим использовать их в этой области, является резкое различие физико-химических характеристик окрашенной и бесцветной форм. Окрашенная форма СП с нитрогруппой является высокополярным мероцианиновым красителем и обладает, следовательно, всем разнообразием свойств, присущих данному классу красителей.

В работах [10, 154] исследована возможность фотоконтроля разности потенциалов на поверхности мембраны с помощью СП. Для этого используют свойство окрашенной формы СП, находящейся на поверхности мембраны, эффективно реагировать с протоном с образованием положительно заряженного продукта. Таким образом регулируют величину поверхностного заряда на мембране, а значит, и разность потенциалов.

Весьма привлекательной является возможность использования СП для исследования фоторегулирования ионного транспорта через биологические мембраны [154—156]. В этих работах исследованы возможности фотоконтроля с помощью СП переноса сквозь жидкие мембраны солей металлов (KCl, NaCl) и аминокислот. С применением СП, используя фотохромные свойства его солянокислой соли, можно контролировать светом электропроводность жидких растворов [157].

Перспективной является возможность фоторегулирования и исследования химической активности биологических молекул путем введения в их состав СП. Так, проведены интересные исследования фотоконтроля химической активности модифицированной спиропираном α -амилазы [158—161]. В основе механизма влияния СП на химическую активность

соединений лежит изменение распределения электронной плотности в молекуле под действием зарядов высокополярной формы *B*. Этим же свойством окрашенной формы определяется возможность использования СП в качестве поверхностно-активного вещества, способного менять поверхностное натяжение на границе двух жидкостей [162, 163], а также регулировать с помощью света гидрофильность поверхности полимера [164—166].

Особый интерес представляет использование СП в качестве светочувствительных добавок в пленках и монослоях Лэнгмюра — Блоджетт [11, 13, 14, 167—169]. Для этих целей применяют СП, модифицированные введением в индолиновый или бензопирановый фрагмент длинной насыщенной углеводородной цепочки (как, например, в СП₁₈).

Таким образом можно модулировать светом флуоресценцию, а также исследовать механизм переноса энергии и электрона между слоями, регулируя расстояние между ними с помощью промежуточных мультислоев, состоящих из разного числа монослоев, не содержащих примеси (например, толщина слоя из арахидата кадмия составляет 25 Å [169]).

Высокие скорости внутримолекулярных обратимых фотохимических процессов в СП (см. гл. III) позволяют надеяться, что использование СП в мультислоях различной структуры в сочетании с соответствующей лазерной импульсной техникой поможет создать прерыватели или модуляторы световых или электрических сигналов, которые срабатывают за время $\sim 10^{-11}$ с.

Поскольку СП проявляют фотохромные свойства, будучи адсорбированными на твердых поверхностях [5—8], представляет несомненный интерес введение их в качестве примесных светочувствительных соединений в упорядоченные монослои, изготовленные путем хемосорбции некоторых соединений на твердых поверхностях, в том числе на ориентированных полимерах [170—172].

Введение СП в жидкокристаллические материалы и создание молекул с жидкокристаллическими свойствами на основе СП позволяет расширить круг применения последних [48, 173—175]. Приготовление фотохромных композиций в виде мицеллярных растворов или использование СП, обладающих амфифильными свойствами, дает возможность визуализировать поток жидкости, в который добавлен СП [176, 177], и привлечь для исследования различных вопросов гидродинамики жидкостей метод импульсного фотолиза.

В работах [178, 179] предложено использовать СП как аналитические реагенты на ионы ряда металлов, поскольку последние образуют с *B*-формой интенсивно окрашенные хелатные комплексы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алфимов М. В., Якушева О. Б. Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1978, т. 19, с. 152.
2. Delzenne G. A. Adv. in Photochem., 1979, v. 11, p. 1.
3. Jacobson R. E. J. Photogr. Sci., 1983, v. 31, p. 1.
4. Несеребряные фотографические процессы/Под ред. Картужанского А. Л. Л.: Химия, 1984.
5. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.
6. Bertelson R. C. In: Photochromism. N. Y.: Wiley Intersci., 1971, ch. 2.
7. Джапаридзе К. Г. Спирохромены. Тбилиси: Мецниереба, 1979.
8. Органические фотохромы/Под ред. Ельцова А. В. Л.: Химия, 1982.
9. Гальберштам М. А. Дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. Ростов: РГУ, 1981.
10. Kato S., Aizawa M., Suzuki S. J. Membrane Sci., 1976, v. 1, p. 289; 1977, v. 2, p. 39.
11. Polymeropoulos E. E., Mobius D. Ber. Bunsenges phys. Chem., 1979, B. 83, S. 1215.
12. Van Voorhis J., Cartmell J., Hsien P. Y. J. Colloid Interface Sci., 1970, v. 33, p. 8.

13. Ando E., Yazaki M., Morimoto K., Nakahara H., Fukuda K. Int. Symp. on Future Electron Devices — Bioelectronic and Molecular Electronic Devices. (FED BED/MED SYMPOSIUM). Tokyo, 1985, p. 47.
14. Рамбиди Н. Г., Замалин В. М. Молекулярная микроэлектроника: перспективы и надежды. М.: Знание, 1985.
15. Холманский А. С., Зубков А. В., Дюмаев К. М. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 569.
16. Шигорин Д. Н. Журн. физ. химии, 1970, т. 44, с. 2681; 1977, т. 51, с. 1894; 1980, т. 54, с. 1905, 1936; 1983, т. 57, с. 822.
17. Шигорин Д. Н., Плотников В. Г. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 121.
18. Плотников В. Г. Успехи химии, 1980, т. 59, с. 327.
19. Шигорин Д. Н., Плотников В. Г., Потапов В. К. Журн. физ. химии, 1966, т. 40, с. 192.
20. Калверт Дж., Питс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968.
21. Холманский А. С., Дюмаев К. М. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, с. 704.
22. Холманский А. С. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, с. 689, 1014.
23. Холманский А. С., Дюмаев К. М. Хим. физика, 1982, с. 1211.
24. Холманский А. С., Тарасов В. Ф. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, с. 2877.
25. Холманский А. С., Друшляк А. Г., Арсенов В. Д. Химия высоких энергий, 1982, т. 16, с. 473.
26. Холманский А. С., Зубков А. В. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 908.
27. Холманский А. С., Тарасов В. Ф., Дюмаев К. М. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, с. 2659.
28. Холманский А. С., Зубков А. В. Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 21А, с. 1999.
29. Reeves D. A., Wilkinson F. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1973, v. 9, p. 138.
30. Лашков Г. И., Севостьянова М. В., Шабля А. В., Шахвердов Т. А. В сб.: Молекулярная фотоника. Л.: Наука, 1970, с. 299.
31. Кузьмин В. А. Дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. М.: МГУ, 1979.
32. Арсенов В. Д., Паршуткин А. А., Ермакова В. Д., Черкашин М. И., Кисилица П. П. Высокомолекуляр. соединения, 1977, т. 19А, с. 47.
33. Холманский А. С., Локишин В. А. Журн. физ. химии, в печати.
34. Холманский А. С., Малкин Я. Н. Там же, 1986, т. 60, с. 2522.
35. Холманский А. С., Вениаминова Г. И., Савина Е. В., Локишин В. А., Рамбиди Н. Г. Теорет. и эксперим. химия, 1987, в печати.
36. Шибаева Р. П., Розенберг Л. П., Холманский А. С., Зубков А. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, с. 1374.
37. Шибаева Р. П., Лобковская Р. М. Журн. структ. химии, 1979, т. 20, с. 369.
38. Алдошин С. М. Автореферат дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук, М.: Ин-т химической физики АН СССР, 1986.
39. Симкин Б. Я., Макаров С. П., Фурманова Н. Г., Караев К. М., Минкин В. И. Химия гетероцикл. соединений, 1984, с. 747.
40. Алдошин С. М., Холманский А. С., Атовмян Л. О. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, с. 576.
41. Караев К. Ш., Фурманова Н. Г., Белов Н. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, с. 338; 1981, т. 260, с. 1122.
42. Ромм Н. П., Гурьянова Е. Н. Успехи химии, 1986, т. 55, с. 225.
43. Suzuki H. Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules. N. Y.: Wiley Intersci., 1967.
44. Wolleben J., Testa A. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 429.
45. McArdle C., Blair H., Barraud A., Rannidel-Teixier A. Thin Solid Films, 1983, v. 99, p. 181.
46. Albert J., Anbard J. J. Raman Spectrosc., 1983, v. 14, p. 83.
47. Delamar M., Anbard J., Albert J., Dubois J. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1983, v. 28, p. 289.
48. Лашков Г. И., Шабля А. В. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1968, т. 32, с. 1569.
49. Маревцев В. С., Зайченко Н. Л., Ермакова В. Д., Бешенко С. И., Линский В. А., Градюшко А. Т., Черкашин М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2272.
50. Маревцев В. С., Градюшко А. Т., Ермакова В. Д., Минский В. А., Черкашин М. И. Там же, 1981, с. 1249.
51. Shaupe O. Cahiers de Physique, 1954, v. 8, N. 50—52.
52. Heiligman-Rim R., Hirshbeig Y., Fisher E. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 2465, 2470.
53. Маревцев В. С., Градюшко А. Т., Хамчуков Ю. Д., Ермакова В. Д., Линский В. А., Черкашин М. И. Журн. прикл. спектроскопии, 1981, т. 35, с. 925.
54. Маревцев В. С., Бешенко С. И., Ермакова В. Д., Ванников А. В., Черкашин М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 993.
55. Холманский А. С., Чудаков В. М., Пикаев А. К. Хим. физика, 1986, с. 1329.
56. Le Benze A., Botrell A., Samat A., Guglielmetti R. J. Mol. Struct., 1977, v. 40, p. 77.
57. Le Benze A., Samat A., Botrell A., Apprion A., Guglielmetti R. J. Chim. Phys., 1978, v. 75, p. 46—267.
58. Лисютенко В. Н., Барачевский В. А. Теорет. и эксперим. химия, 1981, т. 17, с. 485.
59. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972.
60. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967.

61. *Tinland B., Guglielmetti R., Calvert O.* Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 665.
62. *Simmons H. E., Fukunaga T.* J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5208.
63. *Комаров В. М., Плотников В. Г.* Теорет. и эксперим. химия, 1974, т. 10, с. 62.
64. *Becker R. C., Odan E., Balke O. J.* Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 239.
65. *Tyer N. W., Becker R. C.* J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 1289, 1295.
66. *Холманский А. С., Кунавин Н. И., Зубков А. В., Дюмаев К. М.* Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 2794.
67. *Холманский А. С.* Там же, в печати.
68. *Appriou P., Guglielmetti R., Garnier F. J.* Photochem., 1978, v. 8, p. 145.
69. *Appriou P., Brelivert J., Trebaut C., Botrell A., Le Benze A.* Ibid., 1976, v. 6, p. 47.
70. *Pasman P., Verhoeven J., Devoer Th.* Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 2827.
71. *Козьменко М. В., Кузьмин М. Г.* Хим. физика, 1983, с. 1486.
72. *Хамчуков Ю. Д., Градюшко А. Т., Маревцев В. С., Ермакова В. Д., Любимов А. В., Минский В. А., Градюшко М. И.* Журн. прикл. спектроскопии, 1983, т. 38, с. 577.
73. *Gehrtz M., Brauchle C., Voiland J. J.* Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 2094.
74. *Lenoble C., Becker R. C.* J. Phys. Chem., 1986, v. 96, p. 62.
75. *Белайц И. Л., Платонова Т. Д.* Оптика и спектроскопия, 1973, т. 35, с. 218.
76. *Varga C., Plantenga E., Huizer A. J.* Photochem., 1984, v. 24, p. 133.
77. *Холманский А. С., Золн В. М.* Хим. физика, 1985, с. 1206.
78. *Capellos C., Sarganarayana K.* Int. J. Chem. Kinet., 1976, v. 8, p. 527, 541.
79. *Нурмухаметов Р. Н.* Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
80. *Холманский А. С., Кунавин Н. И.* Журн. физ. химии, 1984, т. 58, с. 991.
81. *Дворников А. С., Малкин Я. Н., Кузьмин В. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 390, 1520.
82. *Дворников А. С., Малкин Я. Н., Межерецкий В. В., Жуковская О. Н., Ревинский Ю. В., Кузьмин В. А.* Там же, с. 2014.
83. *Арсенов В. Д., Паршуткин А. А., Маревцев В. С., Черкашин М. И.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 1976, 1984, 1987.
84. *Kruszewski M., Vadolski B., Iuholf R.* Macromol. Chem., 1982, v. 183, p. 1257.
85. *Семякина Г. М., Самедова Т. Г., Попова Н. И., Закс Э. Р., Малкин Я. Н., Мартынова В. П., Барачевский В. А., Топчиев Д. А., Кабанов В. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 1277.
86. *Арсенов В. Д., Мальцев С. Д., Маревцев В. С., Черкашин М. И., Фрейдзон Я. С., Шибанов В. П., Платэ Н. А.* Высокомолекуляр. соединения, 1982, т. 24А, с. 2298.
87. *Арсенов В. Д., Черкашин М. И.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1268, 1272.
88. *Гальберштам М. А., Бондаренко Е. М., Лаврищева Л. П., Бобылева Г. К., Пржиляковская Н. М.* Химия гетероцикл. соединений, 1982, с. 352, 1220, 1363.
89. *Гальберштам М. А., Бондаренко Е. М., Хролова О. Р., Бобылева Г. К., Подъячев Ю. Б., Пржиляковская Н. М., Суворов Н. Н.* Там же, 1979, с. 1654.
90. *Kalinsky Y., Williams D.* Chem. Phys. Letters, 1982, v. 86, p. 100; 1982, v. 91, p. 77.
91. *Krongaus V.* Isr. J. Chem., 1979, v. 18, p. 304.
92. *Meredith G. R., Williams D., Fishman S., Goldburt E., Krongaus V.* Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 1983, v. 233, p. 135.
93. *Meredith G., Krongaus V., Williams D.* Chem. Phys. Letters, 1982, v. 87, p. 289.
94. *Krongaus V., Parshutkin A.* Photochem. Photobiol., 1972, v. 15, p. 503.
95. *Parshutkin A., Krongaus V.* Mol. Photochem., 1974, v. 6, p. 437.
96. *Krongaus V., Kiwi I., Gratzel M. J.* Photochem., 1980, v. 13, p. 89.
97. *Kalinsky Y., Orlowski T. E., Williams D. J.* Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 5333.
98. *Willson D., Drickamer H. J.* Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 3649.
99. *Холманский А. С., Малкин Я. Н., Кузьмин В. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 2124.
100. *Балтрон Дж., Коил Дж.* Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.
101. *Чибисов А. К.* Успехи химии, 1981, т. 60, с. 1169.
102. *Kholmansky A. S., Dumaev K. M.* J. Photochem., 1985, v. 31, p. 307.
103. *Холманский А. С.* Журн. физ. химии, 1986, т. 60, с. 2026.
104. *Холманский А. С., Тарасов В. Ф.* Тезисы докл. V Всесоюз. совещ. по фотохимии. Суздаль, 1984, с. 71.
105. *Белайц И. Л., Платонова Т. Д., Барачевский В. А.* Журн. физ. химии, 1980, т. 49, с. 1125.
106. *Дмитриева Н. Д., Белайц И. Л., Либерзон Р. М., Платонова Т. Д., Герасименко Ю. Е.* Журн. орган. химии, 1975, т. 11, с. 1319.
107. *Kuzmin V. A., Malkin Ya. N., Zahks E. R.* Photogr. Sci. Eng., 1979, v. 23, p. 20.
108. *Зефиоров А. С., Шехтман Н. М.* Успехи химии, 1971, т. 40, с. 593.
109. *Малкин Я. Н., Кузьмин В. А.* Там же, 1985, т. 54, с. 1761.
110. *Wang Y.* Chem. Phys. Letters, 1985, v. 116, p. 286.
111. *Dephy C. H., Capman O. L.* Molecular Reactions and Photochemistry. New Jersey: Wiley Intersci., 1972.
112. *Житнева Г. П., Пишжецкий С. Я.* В сб.: Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1980, с. 85.
113. *Холманский А. С., Глоризов И. П., Мамаев В. М., Дюмаев К. М.* Журн. физ. химии, 1985, т. 59, с. 934.
114. *Блок В. Р.* Там же, 1978, т. 52, с. 1683.
115. *Платонова Т. Д., Белайц И. Л., Барачевский В. А.* Там же, 1980, т. 54, с. 799.

116. Kellman A., Lindqvist L., Monti S., Guglielmetty R. J. Photochem., 1983, v. 21, p. 223.
117. Зубков А. В., Холманский А. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, с. 377.
118. Холманский А. С., Чудаков В. М., Тарасов В. Ф. Журн. физ. химии, 1985, т. 59, с. 644.
119. Чудаков В. М., Карташева Л. И., Макианова Н. П., Комаров П. И., Пикаев А. К. Химия высоких энергий, 1981, т. 15, с. 63; 1982, т. 16, с. 401.
120. Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Кучерук Л. В., Кремер Е. Д., Кочетков К. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 1392.
121. Ванников А. В., Гришина А. Д. Фотохимические реакции полимерных допормно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984.
122. Зубков А. В., Холманский А. С., Корицкий А. Т. Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 381.
123. Зубков А. В. Докл. АН СССР, 1974, т. 216, с. 1095.
124. Холманский А. С., Зубков А. В., Пармон В. Н., Дюмаев К. М. Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 236.
125. Шагин В. А., Сидоркин В. Ф., Усов В. А., Воронков М. Г. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, с. 383.
126. Kao I., Radom L. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 760.
127. Robinson G., Frosch R. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 1187.
128. Мурин В. А., Манджиков В. Ф., Барачевский В. А. Оптика и спектроскопия, 1976, т. 40, с. 1084.
129. Mosse M., Metras J. C. J. Chem. Phys., 1967, v. 64, p. 691.
130. Bercevic T., Helligman-Rim R., Fisher E. Mol. Photochem., 1969, v. 1, p. 23.
131. Кузьмин С. Г., Барачевский В. А., Манджиков В. Ф. Тезисы докл. XIV Междунар. конгресса по высокоскоростной фотографии и фотонике. М., 1980, с. 354.
132. Крысанов С. А., Алфимов М. В. Докл. АН СССР, 1983, т. 172, с. 406.
133. Шахвердов Т. А. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1968, т. 32, с. 1564.
134. Шахвердов Т. А., Шабля А. В. Оптика и спектроскопия, 1968, т. 24, с. 619.
135. Строкач Ю. П., Манджиков В. А., Барачевский В. А. Хим. физика, 1982, с. 1144; 1983, с. 700.
136. Lenoble C., Becker R. S. J. Photochem., 1986, v. 33, p. 187.
137. Мурин В. А., Манджиков В. Ф., Барачевский В. А. Оптика и спектроскопия, 1974, т. 37, с. 378.
138. Строкач Ю. П., Манджиков В. Ф., Барачевский В. А., Дмитриева Н. Д., Либерзон Р. М. Там же, 1979, т. 47, с. 997; 1980, т. 49, с. 1195.
139. Ванников А. В., Крюков А. Ю. Химия высоких энергий, 1978, с. 334, 504.
140. Krysanov S., Al'fimov M. V. Chem. Phys. Letters, 1982, v. 91, p. 77.
141. Kellman A., Lindqvist L., Monti S., Guglielmetti R. J. Photochem., 1985, v. 28, p. 547.
142. Мурин В. А., Манджиков В. Ф., Барачевский В. А. Оптика и спектроскопия, 1974, т. 37, с. 1174.
143. Лашков Г. И., Ермолаев В. Л., Шабля А. В. Там же, 1966, т. 21, с. 546.
144. Лашков Г. И., Шабля А. В. Там же, 1965, т. 19, с. 821.
145. Hurley R., Testa A. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4330; 1967, v. 89, p. 6917; 1968, v. 90, p. 1949.
146. Крюков А. Ю., Ванников А. В., Бешенко С. И., Ермакова В. Д., Лукин А. Ф., Черкашин М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 323.
147. Smets G., Thoen J., Acets A. J. Polymer Sci., 1975, p. 119.
148. Холманский А. С., Кузьмина Е. А., Тарасов В. Ф. Журн. физ. химии, 1984, т. 58, с. 2095.
149. Холманский А. С., Нефедов В. А., Дюмаев К. М. А. с. СССР 1113773 (1984); Б. И., 1984, № 34, с. 137.
150. Vaccon M., Garnier F., Guglielmetti R. Bull. Soc. chim. France, 1979, p. 315.
151. Арсенов В. Д., Ермакова В. Д., Черкашин М. И., Кислица П. П. Высокомолекуляр. соединения, 1976, т. 18А, с. 83.
152. Ермакова В. Д., Ванников А. В., Гришина А. Д., Крюков А. Ю., Черкашин М. И. Успехи научной фотографии, 1978, т. 19, с. 75.
153. Smets G., Bracken J., Irl M. Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, p. 1979.
154. Bellobono I., Giovanardi S., Marcandalli B., Calgari S., Nosari D. Polym. Photochem., 1984, v. 4, p. 59.
155. Sunamoto J., Iwamoto K., Mohr Y., Kominato T. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5502.
156. Shimidzu T., Yoshikawa M. J. Membrane Sci., 1983, v. 13, p. 1.
157. Nakayama T., Shimizu S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 2244.
158. Karube I., Yamazaki M., Matsuo K. M., Suzuki S. Chem. Letters, 1983, p. 691.
159. Namba K., Suzuki S. Ibid., 1975, p. 947.
160. Aizawa M., Namba K., Suzuki S. Arch. Biochem. Biophys., 1977, v. 182, p. 305; v. 186, p. 41.
161. Karube I., Nakamoto Y., Suzuki S. Biochem. Biophys. Acta, 1976, v. 445, p. 774.
162. Van Voorhis J., Carlmett J., Hsien P. J. Colloid Interface Sci., 1970, v. 33, p. 8.
163. McArdle C., Blair H. Colloid Polymer Sci., 1984, v. 262, p. 481.
164. Gruler H., Vilanova R., Roudeliez F. Phys. Rev. Letters, 1980, v. 44, p. 590.
165. Irie M., Hoyashi K., Menji A. Polym. Photochem., 1981, v. 1, p. 233.
166. Megishi N., Iida I., Ishihara K., Shinohara J. Macromol. Chem. Rapid. Commun., 1981, v. 2, p. 617.
167. Holden D., Ringsdorf H., Debbauwe V., Smets G. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 716.
168. Morin M., Leblanc R., Guda M. Canad. J. Chem., 1980, v. 58, p. 2038.

169. Блинов Л. М. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 1263.
170. Netzer L., Iscovici R., Sagiv J. Thin Solid Films, 1983, v. 99, p. 235.
171. Sagiv J. Isr. J. Chem., 1979, v. 18, p. 339, 346.
172. Netzer L., Sagiv J. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 674.
173. Schmuriger B., Bourdon J. J. Chim. Phys. Physicochim., 1976, v. 73, p. 795.
174. Otruba J., Weiss R. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, v. 8, p. 165.
175. Shvartsman F., Krongaus V. Nature, 1984, v. 309, p. 608.
176. D'Arco A., Charmet J., Cloitre M. Rev. Phys. Appl., 1982, v. 17, p. 89.
177. Строкач Ю. П. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т химической физики АН СССР, 1985.
178. Атабекян А. С., Ройтман Г. П., Чибисов А. К. Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 389.
179. Атабекян А. С., Астафьев П. Н., Ройтман Г. П., Романовская Г. И., Чибисов А. К. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 1913.

ВНИЦ по изучению свойств поверхности и вакуума,
Москва