

УДК 544.164.032.6

Фотохромизм 6'-цианозамещенных спироафтооксазинов в твердой фазе

Е. М. ГЛЕБОВ^{1,2}, А. Б. СМОЛЕНЦЕВ¹, В. В. КОРОЛЕВ^{1,2}, В. Ф. ПЛЮСНИН^{1,2}, А. В. МЕТЕЛИЦА³, Н. А. ВОЛОШИН³, В. И. МИНКИН³¹Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН,
ул. Институтская, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)³НИИ физической и органической химии
Южного Федерального Университета,
проспект Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344104 (Россия)

Аннотация

Для трех 6'-цианозамещенных спироафтооксазинов (SNO) обнаружены фотохромные свойства в пленках, полученных из расплавов. Определены квантовые выходы прямой и обратной фотохимических реакций. В отличие от фенантролинсодержащих спирооксазинов поликристаллы SNO не обладают фотохромными свойствами.

Ключевые слова: фотохимия, фотохромизм, квантовый выход, спирооксазины, поликристаллические пленки

ВВЕДЕНИЕ

Органические фотохромные соединения перспективны для создания различных фоточувствительных систем: оптических сред с нелинейным поглощением, систем оптической записи информации, оптических переключателей [1]. Особый интерес представляют соединения, сохраняющие фотохромные свойства в кристаллическом состоянии [1, 2]. Основное преимущество кристаллических фотохромов заключается в повышенной устойчивости к фотодеградации, обусловленной, как правило, реакциями с участием молекул растворителя (или полимерной матрицы). Лишь немногие соединения сохраняют фотохромные свойства в монокристаллическом или поликристаллическом состоянии. К таким классам соединений относятся диарилэтены [3, 4], производные салицилальдегидов [1, 5], арилгидразиды [6], фульгиды [7] и некоторые хромены [8].

Спиропираны и спирооксазины относятся к одному из основных классов органических

фотохромов. До недавнего времени считалось, что они не фотоактивны в кристаллическом состоянии [9]. Это объяснялось отсутствием свободного объема, необходимого для изомеризации. Исключениями считались кристаллы солей, включающие пиридиниевый фрагмент [9–11], либо соединения с очень большим размером одной из функциональных групп, имеющие полости в кристаллической упаковке [12]. Однако недавно опубликованные результаты [13, 14] позволили предположить, что фотохромизм спирооксазинов в кристаллическом состоянии – явление не столь редкое, как считалось ранее. В продолжение исследований, начатых в [14], в настоящей работе изучены спиросоединения, фотоактивные в поликристаллическом состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучена фотохимия трех 6'-цианозамещенных спироафтооксазинов (SNO1, SNO2 и SNO3) с заместителями различной длины

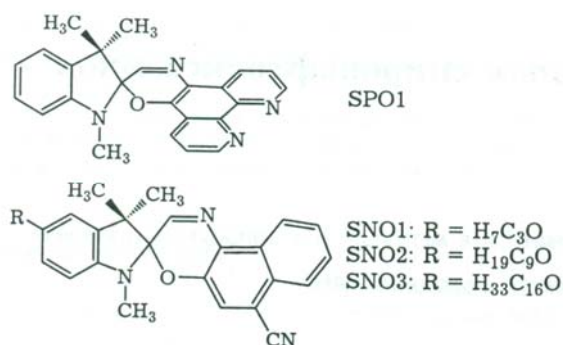


Схема 1.

в положении 5 индолиновой части молекулы (схема 1). Синтез и физико-химические свойства SNO описаны в работах [15, 16]. Фотохромизм растворов SNO в метаноле и толуоле описан в [16]; заметной фотодеградация соединений на протяжении нескольких десятков циклов не происходило. Spiroоксазины SNO представляют собой поликристаллические порошки. Фотохимию этих соединений в твердой фазе сопоставляли с фотохимией фенантролинсодержащего спирооксазина SPO1 (см. схему 1), свойства которого исследованы в [14].

В работе использовались образцы трех типов. Образцы первого типа представляли собой порошок SNO, помещенный между двумя полированными кварцевыми пластинами. Наличие микрокристаллов приводит к рассеянию света и росту фоновой оптической плотности образца, существенно возрастающей в УФ-области спектра. Образцы второго типа в виде пленок готовились из растворов SNO. В качестве растворителей использовали ацетонитрил и изопропанол (Aldrich). Пленки на кварцевых подложках получали испарением растворителя на воздухе при комнатной температуре. Затем образцы помещали в эксикатор и выдерживали при давлении около 0.1 Торр в течение 3–5 ч для удаления остат-

ков растворителя и воды. Образцы третьего типа готовились из расплавов SNO и представляли собой прозрачные пленки. Фазовый состав пленочных образцов второго и третьего типа не определен. Теоретически, они могли быть как поликристаллическими, так и аморфными; не исключено, что в этих образцах присутствуют обе фазы. Относительная неоднородность оптического поглощения вдоль пленки площадью около 3 см² для образцов второго и третьего типов не превышала 30 и 10 % соответственно. Для количественных измерений использовались наиболее качественные по оптическим свойствам образцы третьего типа.

Образцы облучались светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-500 с набором стеклянных фильтров для выделения излучения с нужной длиной волны или лазерными диодами (Sensor Electronic Technology, Inc., USA). Квантовые выходы фотолиза в твердом состоянии оценивались по методике, описанной в работе [14]. УФ-спектры поглощения записывались на спектрофотометре Agilent 8453 (Agilent Technologies), кинетические кривые термических реакций регистрировались с использованием кинетической моды этого прибора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фотохромные превращения спирооксазинов и близких по строению спиропиранов обусловлены переходами (схема 2) между закрытой спироформой (А) и открытой мероцианиновой формой (В). В закрытой форме индолиновая и оксазиновая части молекулы почти перпендикулярны друг другу и не образуют сопряженных связей. Молекула в открытой форме имеет практически плоскую геометрию и единую сопряженную π-электронную систему. В соответствии со строени-

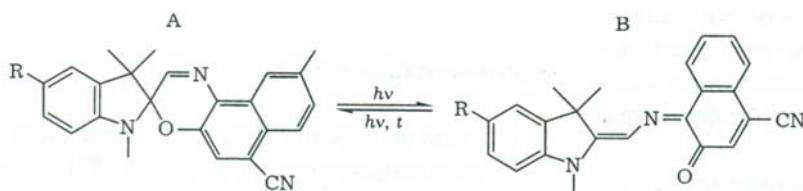


Схема 2.

ем закрытая форма имеет поглощение только в УФ-области спектра, а открытая форма имеет очень интенсивное поглощение в видимой области спектра (коэффициент экстинкции $\sim 50\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Как правило, облучение спирооксазинов в УФ-области спектра приводит к окрашиванию образцов в синий цвет вследствие фотохимической реакции: $A \rightarrow B$. Обратная реакция ($B \rightarrow A$) происходит как термически, так и фотохимически.

Как правило, спирооксазины представляют собой равновесную смесь открытой и закрытой форм. Для SNO равновесие при комнатной температуре сильно смещено в сторону закрытой формы: содержание изомеров открытой формы составляет менее 0.5% [16]. Для изученного в работе [14] спирооксазина SPO1 образцы всех трех типов были фотоактивными. При этом принципиально важное значение имеет фотохромизм образцов первого типа (порошков), поскольку они заведомо поликристаллические, в то время как пленочные образцы могли включать аморфную фазу.

Для 6'-цианозамещенных спиронафтооксазинов ситуация оказалась принципиально иной. Образцы SNO первого и второго типа вообще не проявляют фотохромных свойств. В то же время образцы третьего типа, полученные затвердеванием расплавов, оказались фотохромными.

На рис. 1 показаны спектральные изменения, происходящие в ходе прямой ($A \rightarrow B$) и обратной ($B \rightarrow A$) фотохимических реакций. Видно, что облучение пленок SPO1 в УФ-области в начальной стадии процесса инициирует в основном переход $A \rightarrow B$ (см. рис. 1, а). При продолжительном облучении становится существенной фотохимическая реакция $B \rightarrow A$, что приводит к достижению фотостационарного состояния. Квантовый выход прямой реакции определялся по начальному участку фотокинетических кривых. Термическая реакция $B \rightarrow A$ протекает медленно, поэтому можно определить квантовые выходы обратной реакции при возбуждении в полосу поглощения В-формы. Для этого фотолизом в УФ-области накапливалась достаточно большая концентрация В-формы, после чего определялся квантовый выход ее фотолиза при облучении видимым светом. Квантовые выходы прямых и обратных реакций для образцов третьего типа

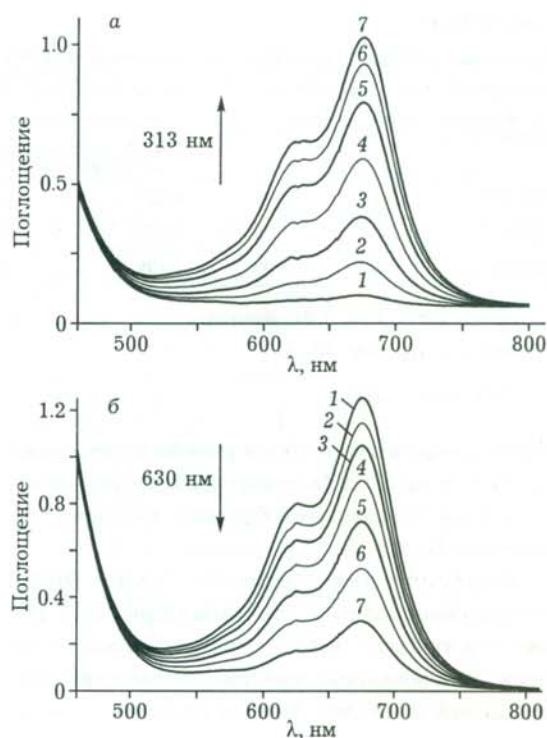


Рис. 1. Спектральные изменения при фотолизе образца SNO1 по реакциям $A \rightarrow B$ (а) и $B \rightarrow A$ (б): а – облучение в области 313 нм; продолжительность, с: 0 (1), 8 (2), 25 (3), 60 (4), 120 (5), 180 (6), 240 (7); б – облучение А-формы в области 313 (1) и 630 нм (2–7); продолжительность облучения, с: 120 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), 90 (5), 180 (6), 600 (7).

приведены в табл. 1. Для сравнения здесь же указаны значения квантовых выходов прямого фотолиза в растворах (толуол).

Наблюдаемое поведение пленок, по всей вероятности, обусловлено отличием в фазовом составе образцов первого, второго и третьего типов. Образцы второго типа, полученные испарением растворителя из растворов, поликристаллические и, подобно образцам первого типа, не обладают фотохимической активностью. Фотохимически активные образцы третьего типа, полученные охлаждением расплава, представляют собой переохлажденную жидкость или стекло. Температура стеклования $T_{ст} \approx 0.67T_{пл}$ [17].

В табл. 1 приведены данные по температурам плавления и стеклования SNO, определенные нами в [15]. Видно, что пленки из наиболее тугоплавкого спирооксазина SNO1 аморфные, в то время как пленки SNO2 и

ТАБЛИЦА 1

Квантовые выходы прямой (313 нм) и обратной (630 нм) фотохимических реакций и параметры термической реакции $B \rightarrow A$ (аппроксимация по уравнению (1)) для SNO (образцы 3-го типа)

Образцы	$T_{пл}^*$, °C	$T_{стт}$, °C	$\Phi_{A \rightarrow B}$		D_1	τ_1 , с	A_2	τ_2 , с
			толуол (313 нм)**	313 нм / 630 нм				
SNO1	160	27	0.13	0.012 / 0.08	0.62	$4.1 \cdot 10^3$	0.27	$1.3 \cdot 10^5$
SNO2	135	0	0.13	0.082 / 0.033	0.68	230	Н. д.	Н. д.
SNO3	85	-33	0.135	0.076 / 0.027	0.61	130	Н. д.	Н. д.

Примечание. Н. д. – нет данных.

*По данным [15].

**По данным [16].

SNO3 представляют собой вязкие переохлажденные жидкости. Это подтверждается кинетическим поведением обратной термической реакции $B \rightarrow A$.

Кинетические кривые для SNO1 неэкспоненциальны, что характерно для реакций в твердой фазе. Существуют различные подходы к описанию кинетики химических превращений в твердой фазе, и один из них свя-

зан с использованием полиэкспоненциальной функции:

$$D(\lambda, t) = \sum D_i(\lambda) \exp(-t / \tau_i) + D_{кон} \quad (1)$$

где $D(\lambda, t)$ – изменяющееся во времени значение оптической плотности в полосе поглощения В-формы; $D_i(\lambda)$ и τ_i – амплитудный фактор и характерное время для i -го члена разложения соответственно; $D_{кон}$ – конечная оптическая плотность. Экспериментальные кинетические кривые для образцов, полученных из расплавов SNO1 (рис. 2), могут быть удовлетворительно описаны биэкспоненциальными функциями. Значения параметров соответствующих экспонент приведены в табл. 1. Для SNO2 и SNO3, представляющих собой вязкие жидкости, кинетические кривые экспоненциальные (см. табл. 1). При этом значения времени жизни В-формы близки к значениям, характерным для жидких растворов [15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие фотохромизма спиросоединений в твердой фазе может в значительной степени зависеть от способа приготовления образцов. В отличие от аморфных пленок, для поликристаллов фотохромизм наблюдается редко. По кинетическим и фотохимическим параметрам аморфные пленки подобны растворам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-03-00283-а, 11-03-00268-а) и Программы ОХНМ РАН 5.1. 2009–2011 гг. (грант № 5.1.9).

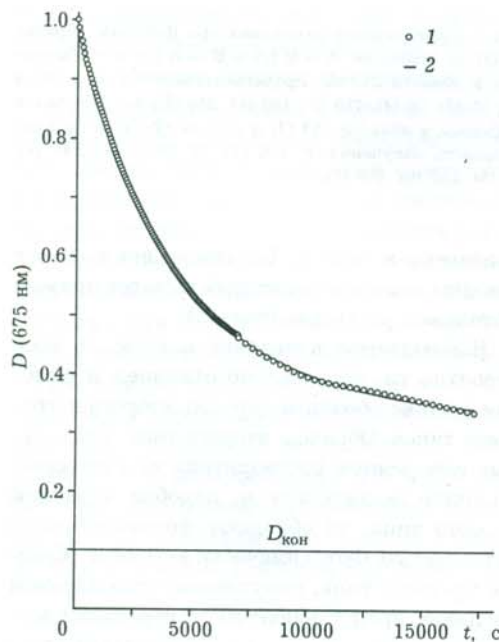


Рис. 2. Кинетика термической реакции $B \rightarrow A$ для SNO1 (образец 3-го типа): 1 – экспериментальная кривая, 2 – аппроксимация по уравнению (1) с параметрами, приведенными в табл. 1; горизонтальная линия соответствует равновесному значению оптической плотности $D_{кон}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Hadjoudis E., Mavridis I. M. // *Chem. Soc. Rev.* 2004. Vol. 33, No. 9. P. 579–588.
- 2 Amimoto K., Kawato T. // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2005. Vol. 6, No. 4. P. 207–226.
- 3 Kobatake S., Tamada Y., Uchida K., Kato N., Irie M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121, No. 11. P. 2380–2386.
- 4 Morimoto M., Kobatake S., Irie M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, No. 36. P. 11080–11087.
- 5 Harada J., Uekusa H., Ohashi Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121, No. 24. P. 5809–5810.
- 6 Семенов Ю. Н., Смирнов В. А., Алдошин С. М., Пора-чев Е. Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. Т. 12, С. 2359–2361. [Semenov Y. N., Smirnov V. A., Aldoshin S. M., Rogachev B. G. // *Russ. Chem. Bull.* 2001. Vol. 50, No. 12. P. 2471–2472 (Engl. Transl.).]
- 7 Kobatake S., Irie M. // *Chem. Lett.* 2004. Vol. 33, No. 7. P. 904–905.
- 8 Hobley J., Malatesta V., Millini R., Giroladini W., Wis L., Goto M., Kishimoto M., Fukumura H. // *Chem. Commun.* 2000. No. 14. P. 1339–1340.
- 9 Алдошин С. М., Никонова Л. А., Смирнов В. А., Ши-лов Г. В., Нараева Н. К. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. № 9. С. 2050–2055 [Aldoshin S. M., Nikonova L. A., Smirnov V. A., Shilov G. V., Nagaeva N. K. // *Russ. Chem. Bull.* 2005. Vol. 54, No. 9. P. 2113–2118 (Engl. Transl.).]
- 10 Benard S., Yu P. // *Adv. Mater.* 2000. Vol. 12, No. 1. P. 48–50.
- 11 Benard S., Yu P. // *Chem. Commun.* 2000. No. 1. P. 65–66.
- 12 Patel D. G., Benedict J. B., Kopelman R. A., Frank N. L. // *Chem. Commun.* 2005. Vol. 17. P. 2208–2210.
- 13 Di Nunzio M. R., Gentili P. L., Romani A., Favaro G. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114, No. 13. P. 6123–6131.
- 14 Плюснин В. Ф., Глебов Е. М., Гривин В. П., Королев В. В., Метелица А. В., Волошин Н. А., Минкин В. И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. № 1. С. 119–126 [Russ. Chem. Bull. 2011. Vol. 60, No. 1. P. 124–131 (Engl. Transl.).]
- 15 Волошин Н. А., Метелица А. В., Мишо Ж. К., Воло-шина Е. Н., Безуглый С. О., Шелепин Н. Е., Минкин В. И., Ткачев В. В., Сафоклов Б. Б., Алдошин С. М. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. № 9. С. 1929–1937 [Voloshin N. A., Metelitsa A. V., Micheau J. C., Voloshina E. N., Besugly S. O., Shelepin N. E., Minkin V. I., Safoklov B. B., Aldoshin S. M. // *Russ. Chem. Bull.* 2003. Vol. 52, No. 9. P. 2038–2047 (Engl. Transl.).]
- 16 Metelitsa A. V., Micheau J. C., Besugly S. O., Gaeva E. B., Voloshin N. A., Voloshina E. N., Samat A., Minkin V. I. // *Int. J. Photoenergy.* 2004. Vol. 6, No. 4. P. 199–204.
- 17 Lee W. A., Knight G. J. // *British Polymer J.* 1970. Vol. 2, No. 1. P. 73–80.