

УДК 544.523.2+544.526.2+544.527.22

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОТОХРОМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ 2,3-ДИАРИЛЦИКЛОПЕНТ-2-ЕН-1-ОНА

© 2015 г. В. В. Семионова¹, Е. М. Глебов^{1,2,*}, А. Б. Смоленцев¹, В. В. Королев¹, В. П. Гривин¹,
В. Ф. Плюснин^{1,2}, В. З. Ширинян³

¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

*E-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 16.10.2014 г.

Фотохимия недавно синтезированного 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-она) (диарилциклопентенон, 1A), являющегося характерным представителем фотохромных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов, исследована методами стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза. Измерены квантовые выходы прямой и обратной фотохимических реакций и молярный коэффициент поглощения закрытой формы. Устранены имевшиеся в литературе противоречия в значениях этих величин. В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу обнаружено образование триплетного состояния открытой формы 1A, измерены константы скорости реакций, приводящих к его гибели. Соединение 1A, подобно многим другим diarилциклопентенонам, характеризуется невысокой фотостабильностью. Несмотря на образование триплетов, фотодеградация 1A не связана с реакциями синглетного кислорода.

DOI: 10.7868/S0453881115030181

Органические фотохромные соединения представляют интерес в качестве активных компонентов различных фоточувствительных систем: оптических сред с нелинейным поглощением, систем оптической записи информации, оптических переключателей [1–4]. Фотохромные свойства diarилэтенов определяются переходами между бесцветной открытой формой и окрашенной закрытой формой (рис. 1). Как правило, переходы в обе стороны для diarилэтенов осуществляются фотохимически при отсутствии термической обратной реакции (фотохромизм Р-типа [5]). Диарилэтены относятся к наиболее перспективным классам органических фотохромов ввиду термической стабильности обоих изомеров, высокой фотостабильности и сохранению их фотохромных свойств в кристаллическом состоянии [2, 6–9]. Основным недостатком diarилэтенов является сложность их структурной модификации, что затрудняет изучение корреляций между химической структурой и оптическими свойствами [10].

Недавно были синтезированы соединения, принадлежащие к новому классу фотохромных diarилэтенов — 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-оны (ДАЦП) [11–19], свободные от указанного недостатка. ДАЦП по сравнению с другими diarилэтенами легко вступают в реакции, приводящие к модификации циклопентенонового кольца. В работе [17] описан синтез, спектральные и кинетические свойства семейства новых ДАЦП. В работе [18] были изучены флуоресцентные переключатели, созданные на основе этих соединений. К сожалению, большинство ДАЦП не обла-

дает высокой фотостабильностью [17]. Как правило, заметные изменения спектра поглощения закрытой формы происходили после десяти фотохимических циклов (хотя фотостабильность некоторых соединений была на два порядка выше). Причины низкой фотостабильности ДАЦП в работе [17] не обсуждались.

В настоящей работе методом лазерного импульсного фотолиза изучены первичные фотохимические процессы для одного из ДАЦП, описанных в публикациях [17, 18], а именно 2,3-бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-она), далее 1A (схема; закрытая (фотоиндуцированная) форма этого соединения обозначена как 1B). Цель работы — исследование возможного вклада реакций триплетно возбужденного состояния 1A в процессы фотодеградации ДАЦП. Кроме того, для количественного описания фотохромных процессов требовалось объяснить противоречия в литературных данных [17, 20], касающиеся характеристик фотоиндуцированной формы 1B.

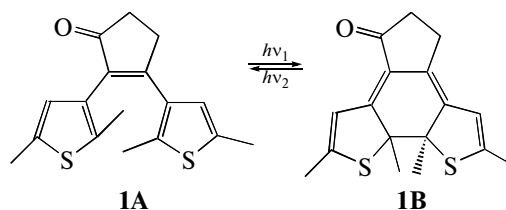


Схема. 2,3-Бис-(2,5-диметилтиофен-3-ил-циклопент-2-ен-1-он) в бесцветной (1A) и окрашенной (1B) формах как представитель diarилэтенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **1A** (схема) синтезировано по методике [17]. Растворы для фотохимических экспериментов готовили из спектрально чистого ацетонитрила (“Aldrich”). При необходимости из растворов удаляли кислород. Образцы для опытов по лазерному импульсному фотолизу обескислороживали посредством 20-минутного барботирования аргоном. Обескислороживание образцов для стационарного фотолиза осуществляли, проводя 5–6 циклов “замораживание (до 77 К)—откачка—размораживание”.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали на спектрофотометрах Agilent 8453 (“Agilent Technologies”, США) и Cary 50 (“Varian”, Австралия). При проведении стационарного фотолиза использовали ртутную лампу высокого давления с набором стеклянных фильтров для выделения нужной спектральной области или светоизлучающие диоды.

Квантовые выходы реакций закрытия (**1A** → **1B**) и раскрытия (**1B** → **1A**) кольца определяли спектрофотометрически, обрабатывая фотокинетические кривые по методике [21]. При измерении квантового выхода прямой реакции осуществляли возбуждение в области изобестической точки, обусловленной поглощением закрытой и открытой форм. Это позволило свести к минимуму влияние изменения доли поглощенного образцом света в ходе фотолиза. В фотокинетических экспериментах возбуждающий свет распространялся под прямым углом к направлению зондирующего света в кюветном отделении спектрофотометра Cary 50. Растворы в ходе облучения перемешивали магнитной мешалкой. Типичная концентрация вещества в фотокинетических экспериментах составляла 5×10^{-5} моль/л. Мощность светового потока, необходимую для вычисления квантового выхода, определяли с помощью измерителя мощности SOLO 2 (“Gentec”, Канада).

Установка лазерного импульсного фотолиза была описана в работе [22]. Возбуждение осуществляли излучением третьей или четвертой гармоник (355 и 266 нм соответственно) неодимового лазера LS-2137U (“Lotis III”, Беларусь). Длительность лазерного импульса составляла 5–6 нс, энергия импульса до 20 мДж, площадь облучаемого пятна на образце 0.07 см^2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фотохромизм и фотодеградация соединения 1

ЭСП соединения **1** в ацетонитриле, показанный на рис. 1а (кривая 1), совпадает со спектром, приведенным в работе [17]. Он состоит из двух полос с максимумами при 246 и 309 нм с моляр-

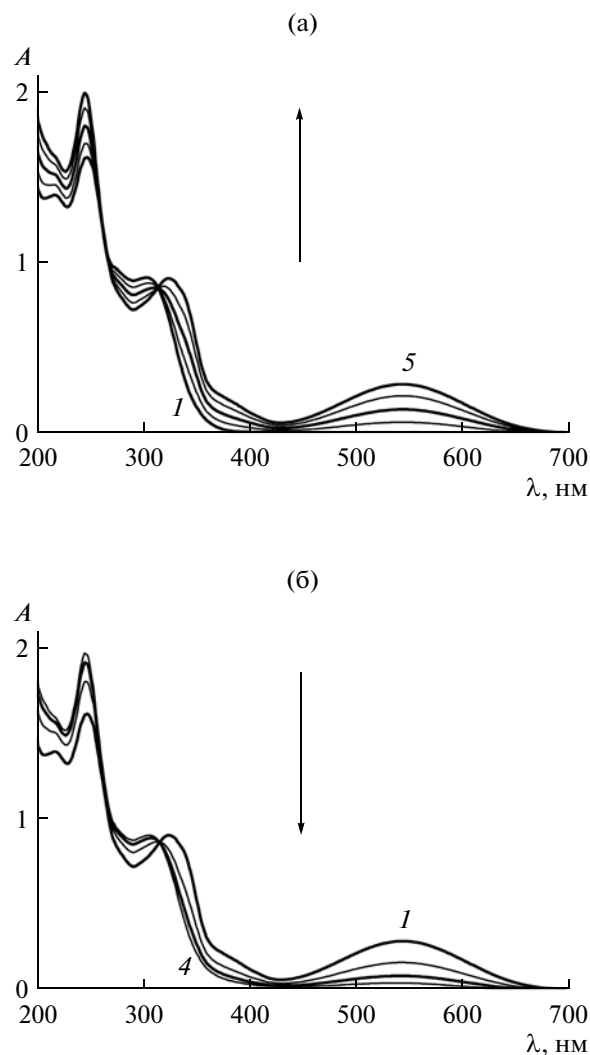


Рис. 1. Изменения ЭСП 1.0×10^{-4} М раствора соединения **1** в CH_3CN в ходе облучения (кювета 1 см, естественное содержание кислорода): (а) — фотоокрашивание в ходе облучения образца в области 313 нм, кривые 1–5 получены при временах облучения 0, 20, 60, 120 и 200 с соответственно; (б) — фотообесцвечивание в ходе фотолиза в области 546 нм, кривые 1–4 получены при временах облучения 0, 20, 60 и 120 с соответственно.

ными коэффициентами поглощения 1.9×10^4 и $8.6 \times 10^3 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответственно. Облучение в области 313 нм вызывает фотоокрашивание. Бесцветный исходный раствор **1A** при облучении приобретает фиолетовую окраску. В ходе фотолиза возникает полоса с максимумом при 547 нм (рис. 1а), при этом сохраняется изобестическая точка при длине волны 315 нм. Фотоокрашивание обусловлено образованием закрытой формы **1B** (схема) [17]. Облучение окрашенного образца в видимой спектральной области (530 нм), где

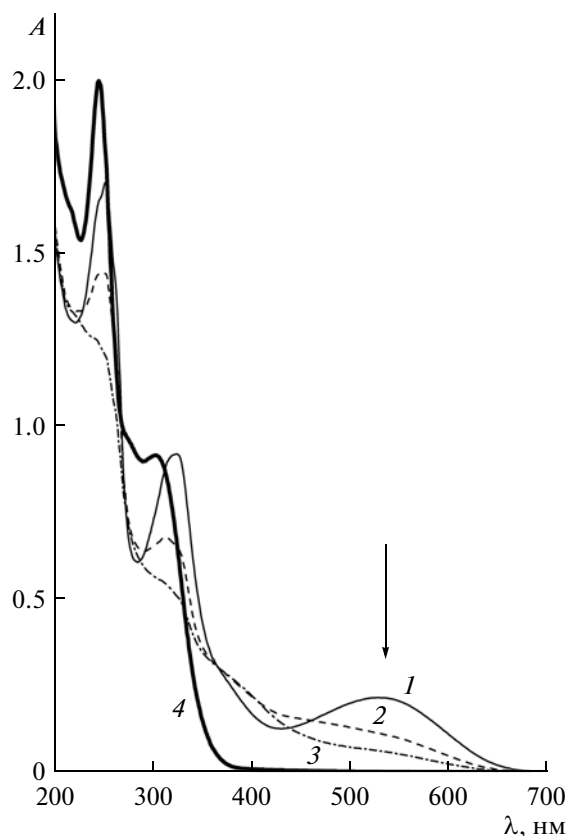


Рис. 2. Фотодеградация соединения **1** в CH_3CN , проявляющаяся в изменении УФ-спектра в ходе третьего фотохимического цикла (кювета 1 см, естественное содержание кислорода, начальная концентрация соединения **1** 1.0×10^{-4} моль/л, облучение образца, содержащего закрытую форму **1B** производили в области 546 нм). Кривые 1–3 соответствуют временам облучения 0, 60 и 100 с, кривая 4 – начальный спектр открытой формы **1A**.

свет поглощается только закрытой формой **1B**, приводит к восстановлению спектра соединения **1A**, причем указанная изобестическая точка сохраняется (рис. 1б).

Соединение **1** не обладает высокой фотостабильностью. После нескольких циклов “окрашивание–обесцвечивание” (313–546 нм) происходят необратимые изменения ЭСП. На рис. 2 показано, как изменяется спектр в ходе третьего цикла. Видно, что восстановление исходного спектра формы **1A** (кривая 4 на рис. 2) не является полным. Полоса с максимумом при 246 нм трансформируется в плечо, поглощение в области 270–330 нм существенно уменьшается, и появляется новая полоса в области 400 нм. Видимым проявлением фотодеградации является слабое светло-коричневое окрашивание раствора. По результатам экспериментов с обескислороженными образцами было определено, что скорость фотодеградации не зависит от содержания кислорода в растворе.

Квантовые выходы прямой и обратной реакций и молярный коэффициент поглощения закрытой формы

Квантовые выходы реакций закрытия (Φ_{AB}) и раскрытия цикла (Φ_{BA}) и молярный коэффициент поглощения (ϵ_{B}) закрытой формы в максимуме ее полосы поглощения (530 нм) для соединения **1** ранее были измерены в работах [17] и [20]. В работе [17] приведены следующие значения соответствующих величин: 0.27, 0.065 и 1.1×10^4 л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. В работе [20] были получены близкие значения квантовых выходов Φ_{AB} и Φ_{BA} (0.23 и 0.089), а значение ϵ_{B} сильно отличалось (4600 л моль $^{-1}$ см $^{-1}$). В работе [17] параметры определяли на основании спектрофотометрических данных с использованием формулы, фактически полученной в предположении о том, что закрытая форма не поглощает в УФ-области спектра (см. Дополнение). В нашем случае это заведомо не так. В работе [20] величину ϵ_{B} находили методом, который включал испарение облученного раствора и получение оптических и ЯМР-спектров остатка. Чтобы произвести выбор между двумя приведенными выше наборами параметров, мы определили Φ_{AB} , Φ_{BA} и ϵ_{B} методом УФ-спектроскопии.

В настоящей работе для спектрофотометрического определения квантовых выходов и молярного коэффициента поглощения закрытой формы использовали фотокинетический метод, описанный в публикации [21]. Этот метод применяли, в частности, для исследования фотохромизма диарилциклопентенонов [19]. Анализ кинетических кривых фотоокрашивания и фотообесцвечивания (рис. 3) производили, пользуясь следующими уравнениями [23]:

$$\frac{dA_{530}}{dt} = \Phi_{\text{AB}}\epsilon_{313}LC_0\epsilon_{530}LI_{313}F_{313} - (\Phi_{\text{AB}} + \Phi_{\text{BA}})\epsilon_{313}LI_{313}F_{313}A_{530}, \quad (1)$$

$$\frac{dA_{530}}{dt} = -\Phi_{\text{BA}}\epsilon_{530}LI_{530}(1 - 10^{-A_{530}}), \quad (2)$$

где ϵ_{313} – молярный коэффициент поглощения в области изобестической точки (313 нм), ϵ_{530} – молярный коэффициент поглощения закрытой формы при длине волны 530 нм, L – длина оптического пути, C_0 – начальная концентрация соединения **1**, I_{λ} – интенсивность падающего излучения, A_{λ} и $F_{\lambda} = (1 - 10^{-A_{\lambda}})/A_{\lambda}$ – поглощение и фотокинетический фактор при длине волны λ соответственно.

Уравнение (1) описывает рост поглощения в максимуме полосы закрытой формы (530 нм) при облучении образца в области изобестической точки. Обесцвечивание регистрировали при дли-

не волны 530 нм при облучении образца светом с той же длиной волны. В видимой области спектра поглощает только закрытая форма. Фотообесцвечивание описывается уравнением (2). Уравнения (1) и (2) получены в предположении, что квантовый выход обратной реакции не зависит от длины волны облучения, что, как правило, выполняется в случае диарилэтенов.

Уравнения (1) и (2) линейризовали путем построения зависимости производной $\frac{dA_{530}}{dt}$ от величины A_{530} при фотоокрашивании и от значения $(1 - 10^{-A_{530}})$ при фотообесцвечивании (рис. 3б, 3в). На основании параметров прямых находили величины Φ_{AB} , Φ_{BA} и ϵ_{530} . По тангенсу угла наклона прямой, полученной с помощью линейризованной формы уравнения (1), и точке отсечения на оси ординат определяли сумму квантовых выходов $\Phi_{AB} + \Phi_{BA}$ и произведение $\epsilon_{530}\Phi_{AB}$ соответственно, а по тангенсу угла наклона прямой, отвечающей уравнению (2), находили произведение $\epsilon_{530}\Phi_{BA}$. Искомые величины рассчитывали, решая соответствующую систему уравнений. Результаты трех независимых экспериментов усредняли. Так были получены значения Φ_{AB} , Φ_{BA} и ϵ_{530} , равные соответственно 0.30 ± 0.03 , 0.07 ± 0.01 и 4300 ± 200 л моль⁻¹ см⁻¹. Полученные величины квантовых выходов согласуются с данными [17] и [20]. Молярный коэффициент поглощения закрытой формы ϵ_{530} хорошо согласуется с данными [20], но в 2.5 раза меньше значения, приведенного в работе [17]. Причины расхождения рассмотрены в Дополнении.

Лазерный импульсный фотолиз соединения 1А

В опытах по лазерному импульсному фотолизу соединения 1А наблюдалось возникновение и исчезновение промежуточного поглощения. Характерное время появления промежуточного поглощения было меньше временного разрешения установки (50 нс). Характерное время его исчезновения зависело от присутствия в образце растворенного кислорода (рис. 4). Это указывает на то, что данный сигнал относится к триплетному состоянию открытой формы 1А.

При использовании образцов с естественным содержанием кислорода (2.4×10^{-3} моль/л в насыщенном воздухе СН₃CN при 298 К [24]) промежуточное поглощение убывает по кинетическому закону первого порядка с константой скорости $(4.5 \pm 0.5) \times 10^6$ с⁻¹. В предположении, что время жизни триплета 1А определяется его тушением кислородом, константа скорости тушения составляет $(1.9 \pm 0.2) \times 10^9$ л моль⁻¹ с⁻¹. Это на порядок величины меньше константы скорости диффузионно-

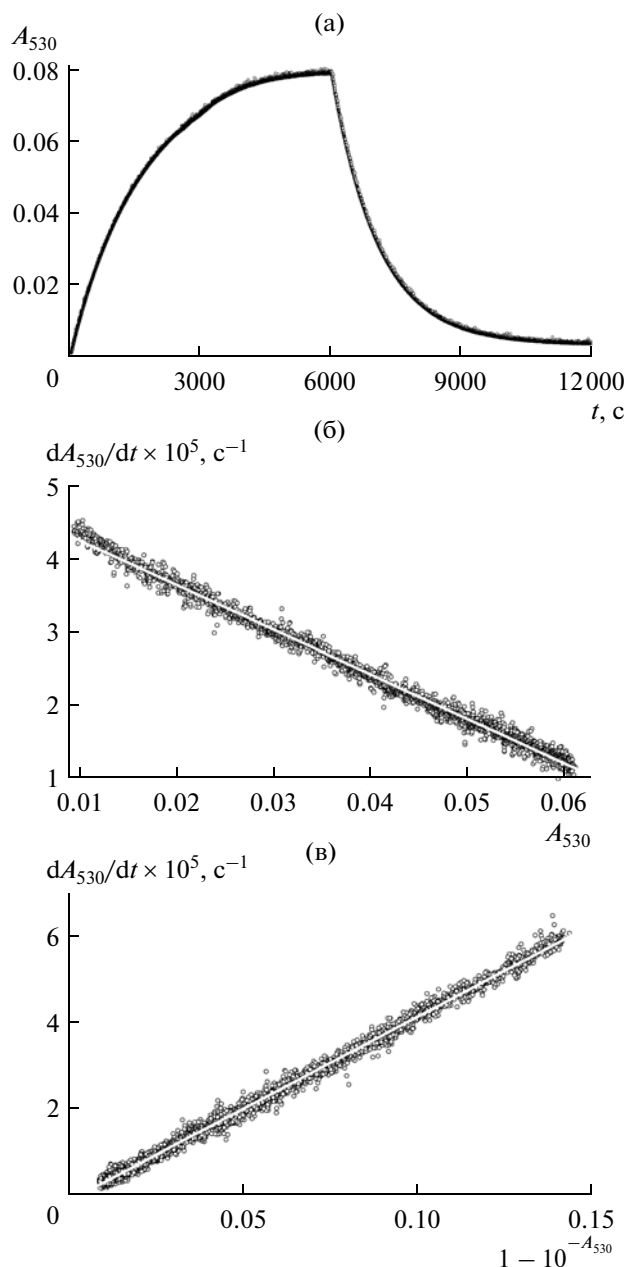


Рис. 3. Кинетический анализ фотохромных превращений соединения 1: (а) – фотокинетические кривые (530 нм) окрашивания и обесцвечивания (участок возрастания поглощения соответствует фотоокрашиванию при облучении длиной волны 313 нм, участок снижения поглощения – фотообесцвечиванию при облучении длиной волны 530 нм); (б) и (в) – анализ данных согласно уравнениям (1) и (2) соответственно. Точки – экспериментальные данные, белые линии внутри массива экспериментальных точек – аппроксимирующие прямые.

контролируемой реакции в ацетонитриле при комнатной температуре ($k_D = 1.9 \times 10^{10}$ л моль⁻¹ с⁻¹ [25]). Константы скорости порядка $0.1k_D$ типичны для процесса тушения триплетных состояний ароматических соединений кислородом [26].

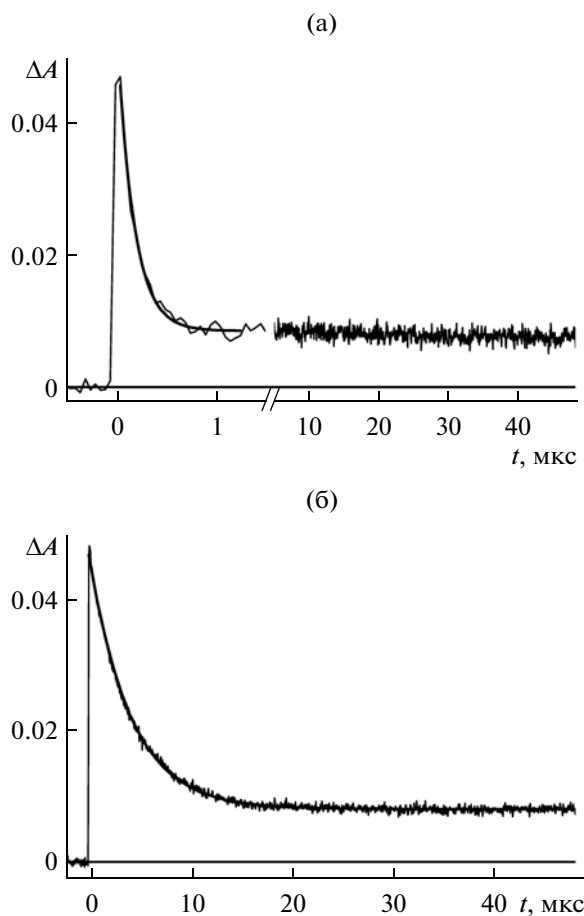


Рис. 4. Кинетические кривые при длине волны 440 нм, полученные при лазерном импульсном фотолизе (355 нм) соединения **1A** (2×10^{-4} моль/л в CH_3CN , кювета 1 см): (а) – раствор с естественным содержанием кислорода, (б) – деаэрированный раствор. Кривые с колебаниями (шумом) – эксперимент, гладкие кривые (без шума) – моноэкспоненциальная аппроксимация (в случае (б) обе кривые фактически совпадают).

В результате такого тушения происходит образование синглетного кислорода $\text{O}_2^*(^1\Delta_g)$ [27] с вероятностью от 0.25 до 1 [25, 28]. Время жизни синглетного кислорода в ацетонитриле зависит от природы сенсibilизатора, и его предельное значение при стремлении концентрации сенсibilизатора и интенсивности возбуждающего излучения к нулю составляет 80 мкс [29]. В нашем случае скорость фотодеструкции исходного соединения вообще не зависела от наличия кислорода в растворе. Это означает, что реакция между $\text{O}_2^*(^1\Delta_g)$ и **1A** (или **1B**) не вносит вклада в фотодеградацию.

После окончания быстрого процесса в кислородсодержащих растворах на кинетических кривых промежуточного поглощения сохраняется некоторая не зависящая от времени компонента (рис. 4а). Спектр этого остаточного поглощения,

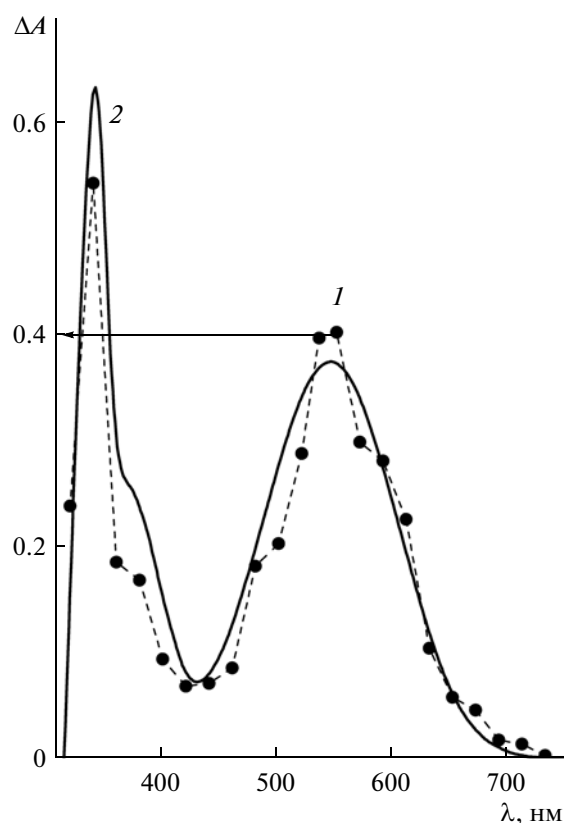


Рис. 5. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) соединения **1A** (2×10^{-4} моль/л в CH_3CN , кювета 1 см, естественное содержание кислорода): *1* – спектр промежуточного поглощения (экспериментальные точки и B-сплайн), записанный через 10 мкс после лазерного импульса (по окончании быстрого процесса, показанного на рис. 4а); *2* – нормированная разность спектров **1B** и **1A** в стационарных экспериментах.

приведенный на рис. 5 (кривая *1*), содержит полосы с максимумами в области 340 и 440–450 нм. Его форма удовлетворительно согласуется с разностью спектров поглощения закрытой и открытой форм соединения **1** (кривая *2* на рис. 5).

Согласно полученным экспериментальным данным, концентрация кислорода в растворе не влияет на выход закрытой формы. Следовательно, триплетное состояние **1A** не может быть предшественником закрытой формы **1B**. Таким образом, открытая форма **1A** переходит в закрытую форму **1B** с характерным временем, которое заведомо меньше временного разрешения экспериментальной установки (50 нс). Согласно результатам сверхбыстрых кинетических измерений для диарилэтенон, типичные времена процесса закрытия кольца лежат в интервале от 1 до 100 пс [30–33]. В нашем случае поглощение кванта света открытой формой **1A** инициирует параллельные процессы циклизации в закрытую форму **1B** и инттеркомбинационной конверсии.

В обескислороженных растворах триплетное состояние **1A** полностью исчезает за время около 30 мкс (рис. 4б). Спектры промежуточного поглощения, полученные через разное время после лазерного импульса, приведены на рис. 6а. Спектр, записанный после гибели триплетного состояния (кривая *б* на рис. 6а), совпадает с конечным спектром, снятым в кислородсодержащих растворах. Он соответствует закрытой форме **1B**. Вычитая кривую *б* из остальных спектров на рис. 6а, можно проследить эволюцию во времени спектра Т–Т-поглощения **1A** (рис. 6б). В спектре имеется максимум при длине волны 420 нм и плечо в области 550–650 нм.

Т–Т-поглощение убывает по кинетическому закону первого порядка (результат моноэкспоненциальной аппроксимации приведен на рис. 4б). Следовательно, Т–Т-аннигиляция не вносит заметного вклада в гибель триплетного состояния. Времена гибели триплетов, измеренные при разных длинах волн регистрации, совпадают в пределах точности эксперимента. Эффективная константа скорости гибели $k_1 = (2.4 \pm 0.4) \times 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Гибель триплетного состояния по кинетическому закону первого порядка может определяться различными процессами. Одним из них является тушение остаточным кислородом. Полагая, что константа скорости тушения триплетного состояния **1A** равна $1.9 \times 10^9 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (см. выше), и принимая во внимание тот факт, что концентрация остаточного кислорода в ацетонитриле после продувки аргоном не превышает 1% [25], эффективную константу скорости первого порядка этого процесса можно оценить величиной, не превышающей $5 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$. Таким образом, тушение остаточным кислородом может обеспечить гибель примерно 20% триплетов. Интеркомбинационная конверсия в исходное состояние и тушение примесями также могут быть ответственными за гибель триплетов **1A**.

Как правило, фотоциклизация диарилэтенон протекает через синглетное состояние [9, 34]. Обычно в случае образования триплетного состояния диарилэтена оно не переходит в закрытую форму [34]. Однако известны (хотя и редкие) исключения. Так, в работе [35] был зарегистрирован триплетный путь фотоциклизации для 1,2-бис(2-метилбензотиофен-3-ил)малеимида. В работе [36] сообщалось о фотоциклизации 1,2-бис(2-метил-3-бензотиенил)перфторциклопентена с использованием ксантона в качестве триплетного сенсibilизатора. В нашем случае триплетный механизм фотоциклизации не наблюдался, так же как и фотодеградация, вызванная синглетным кислородом, который образуется при тушении триплетного состояния **1A**.

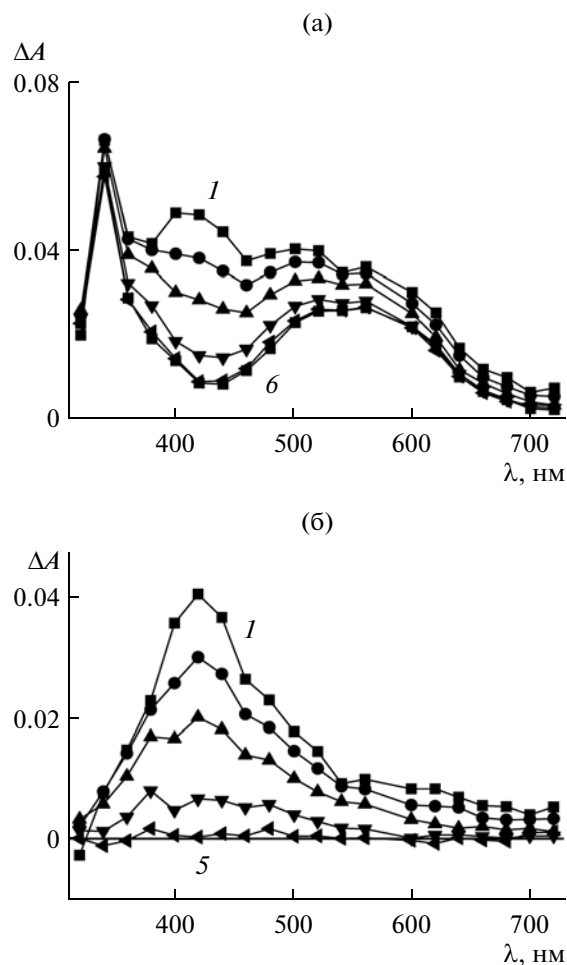


Рис. 6. Лазерный импульсный фотолиз (355 нм) соединения **1A** (2×10^{-4} моль/л в CH_3CN , кювета 1 см, обескислороженный раствор): (а) – спектры промежуточного поглощения 1–5, снятые через 0.4, 1.6, 3.2, 8, 18 и 40 мкс соответственно после лазерного импульса и спектр *б*, полученный после полного исчезновения триплетного состояния; (б) – дифференциальные спектры, полученные из кривых 1–5 вычитанием спектра *б*.

Итак, в настоящей работе методами стационарного и лазерного импульсного фотолиза исследована фотохимия синтезированного ранее фотохромного диарилциклопентенона **1A** [17] и решена проблема расхождения параметров фотохромного процесса, приведенных в работах [17] и [20]. С этой целью применяли метод анализа фотокинетических кривых фотохромных процессов, предложенный в работах [21, 23]. Найден молярный коэффициент экстинкции закрытой формы, который существенно отличается от величины, приведенной в работе [17], но совпадает с данными [20], где была использована трудоемкая процедура выделения закрытой формы диарилэтенон из облученных растворов. В целом следует отметить, что методы определения фотокинетических параметров диарилэтенон, основанные на выделении тем или иным способом окрашенной формы [37], несомненно, позволяют

получать надежные результаты, однако они весьма трудозатратны, особенно при проведении серийных измерений. Фотокинетический метод [21, 23] значительно проще аналитико-спектральной процедуры, описанной в публикации [20].

Соединение **1A**, как и ряд других диарилциклопентенонов, описанных в работе [17], обладает достаточно низкой устойчивостью к фотодеградации. Скорость фотодеградации **1A** не зависит от наличия кислорода в растворе. Это позволяет исключить механизм фотодеградации с участием синглетного кислорода, образующегося при тушении триплетного состояния **1A**, которое было зарегистрировано в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу. Определение состава продуктов и механизма фотодеградации ДАЦП требует дальнейшего исследования.

Работа поддержана РФФИ (гранты №№ 14-03-00212, 14-03-31061 и 14-03-31985).

ДОПОЛНЕНИЕ

В работе [17] квантовые выходы фотохромных реакций диарилциклопентенонов рассчитывали, используя следующее уравнение [38] (здесь исправлены две очевидные типографские ошибки, допущенные в уравнении (1) из работы [17]):

$$\varphi = \frac{6.022 \times 10^{20} \Delta D^{\text{ind}}}{\varepsilon_{\text{ind}} \Delta t L I_0 (1 - 10^{-(D_1^{\text{ir}} + D_2^{\text{ir}})/2})}. \quad (\text{Д1})$$

Здесь ΔD^{ind} – изменение поглощения фотопродукта в ходе облучения (использовалась длина волны, соответствующая максимуму поглощения закрытой формы в видимой области спектра, где открытая форма заведомо не поглощает), Δt – время облучения (с), I_0 – интенсивность падающего излучения (число фотонов в секунду на единицу площади, $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$), D_1^{ir} и D_2^{ir} – поглощение на длине волны возбуждения до и после облучения соответственно, L – длина оптического пути (см), ε_{ind} – молярный коэффициент экстинкции продукта фотохимической реакции ($\text{л моль}^{-1} \text{см}^{-1}$). Величину ε_{ind} вычисляли по формулам (Д2) и (Д3) [39], в которых исправлена типографская ошибка, допущенная в уравнении (2) из работы [17]:

$$\varepsilon_{\text{ind}} = \frac{D_2^{\text{ind}} + B D_1^{\text{ind}}}{C_0 L}, \quad (\text{Д2})$$

где

$$B = \frac{D_2^{\text{ind}} - D_1^{\text{ind}}}{D_1^{\text{in}} - D_2^{\text{in}}}. \quad (\text{Д3})$$

Здесь D_1^{in} и D_2^{in} – величины поглощения в максимуме полосы исходной формы до и после облучения соответственно, D_1^{ind} и D_2^{ind} – величины поглощения в максимуме полосы продукта до и после облучения соответственно, C_0 – начальная

концентрация исследуемого вещества. Подставляя (Д3) в (Д2), получаем

$$\varepsilon_{\text{ind}} = \frac{D_2^{\text{ind}} D_1^{\text{in}} - D_2^{\text{in}} D_1^{\text{ind}}}{C_0 L (D_1^{\text{in}} - D_2^{\text{in}})}. \quad (\text{Д4})$$

Предположения, использованные при выводе уравнений (Д2) и (Д3) и не обсуждавшиеся в работе [17], сводятся к следующему:

1) до облучения в растворе существует только исходная (бесцветная) форма;

2) исходная форма может поглощать свет в полосе поглощения фотоиндуцированной формы ($D_1^{\text{ind}} \neq 0$);

3) фотоиндуцированная форма не поглощает свет в максимуме полосы поглощения исходной формы.

Используя эти допущения, можно легко вывести уравнение (Д4). Если же продукт фотохимической реакции поглощает в области максимума полосы исходной формы, в задаче появляется новый параметр $\varepsilon_{\text{ind}}(\lambda_{\text{max}}^{\text{in}})$, который представляет собой молярный коэффициент экстинкции фотоиндуцированной формы на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения исходной формы. В случае диарилциклопентенонов этот параметр не является малым (см. рис. 1 в настоящей работе и рис. 1 в работе [17]). Более того, максимум полосы поглощения исходной формы в ближней УФ-области находится вблизи изобестической точки, обусловленной равенством молярных коэффициентов поглощения открытой и закрытой форм.

Исходя из приведенных соображений, мы использовали для вычисления квантовых выходов и молярного коэффициента поглощения закрытой формы фотокинетический метод, предложенный в работах [21, 23].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Crano J.C., Guglielmetti R.J.* Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. V. 1. N.Y. and London: Plenum Press, 1999. P. 2.
2. *Irie M.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 5. P. 1685.
3. Molecular Switches / Eds. Feringa B.L., Browne W.R. Wiley, 2011. 809 p.
4. *Alfimov M.V., Fedorova O.A., Gromov S.P.* // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 2003. V. 158. № 2–3. P. 183.
5. *Bouas-Laurent H., Durr H.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 4. P. 639.
6. *Tian H., Yang S.* // Chem. Soc. Rev. 2004. V. 33. № 2. P. 85.
7. *Irie M.* // Proc. Jpn. Acad. Ser. B. 2010. V. 86. № 5. P. 472.
8. *Yun C., You J., Kim J., Huh J., Kim E.* // J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev. 2009. V. 10. № 3. P. 111.

9. Будыка М.Ф. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 6. С. 477.
10. Krayushkin M.M., Kalik M.A. // *Advances in Heterocyclic Chemistry* / Ed. Katritzky A.V. 103. Oxford: Academic Press, 2011. P. 1.
11. Krayushkin M.M., Shirinian V.Z., Belen'kii L.I., Shadronov A.Yu., Martynkin A.Y., Uzhinov B.M. // *Mendeleev Commun.* 2002. V. 12. № 4. P. 141.
12. Краюшкин М.М., Ширинян В.З., Бельный Л.И., Шадронов А.Ю. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2002. № 8. С. 1396.
13. Shimkin A.A., Shirinian V.Z., Nikalin D.M., Krayushkin M.M., Pivina T.S., Troitsky N.A., Vorontsova L.G., Starikova Z.A. // *Eur. J. Org. Chem.* 2006. № 9. P. 2087.
14. Shirinian V.Z., Bezugliy S.O., Metelitsa A.V., Krayushkin M.M., Nikalin D.M., Minkin V.I. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2007. V. 189. № 2–3. P. 161.
15. Bezugliy S.O., Metelitsa A.V., Shirinian V.Z., Krayushkin M.M., Nikalin D.M., Minkin V.I. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2009. V. 206. № 2–3. P. 116.
16. Shirinian V.Z., Shimkin A.A., Mailian A.K., Tsyganov D.V., Popov L.D., Krayushkin M.M. // *Dyes Pigments.* 2009. V. 84. № 1. P. 19.
17. Shirinian V.Z., Shimkin A.A., Lonshakov D.V., Lvov A.G., Krayushkin M.M. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2012. V. 233. № 1. P. 1.
18. Lonshakov D.V., Shirinian V.Z., Lvov A.G., Nabatov B.V., Krayushkin M.M. // *Dyes Pigments.* 2013. V. 97. № 2. P. 311.
19. Micheau J.-C., Coudret C., Kobeleva O.I., Barachevsky V.A., Yarovenko V.N., Ivanov S.N., Lichitsky B.V., Krayushkin M.M. // *Dyes Pigments.* 2014. V. 106. № 1. P. 32.
20. Shirinian V.Z., Lvov A.G., Krayushkin M.M., Lubuzh E.D., Nabatov B.V. // *J. Org. Chem.* 2014. V. 79. № 8. P. 3440.
21. Cipolloni M., Ortica F., Bougdid L., Moustrou C., Mazzucato U., Favaro G. // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. № 21. P. 4765.
22. Pozdnyakov I.P., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Vorobyev D.Yu., Bazhin N.M., Pages S., Vauthey E. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2006. V. 181. № 1. P. 37.
23. Delbaere S., Vermeersch G., Micheau J.C. // *J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev.* 2011. V. 12. № 2. P. 74.
24. Franco C., Olmsted 3rd J. // *Talanta.* 1990. V. 37. P. 905.
25. Матвеева А.Г., Стась Д.В., Глебов Е.М., Гривин В.П., Королев В.В., Плюснин В.Ф., Резников В.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2010. № 4. С. 755.
26. Abdel-Shafi A.A., Worrall D.R. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 2005. V. 172. № 2. P. 170.
27. Gijzeman O.L.J., Kaufman F., Porter G. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1973. V. 69. № 4. P. 708.
28. Navaratnam S., Parsons B.J., Hughes J.L. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 1993. V. 73. № 2. P. 97.
29. Scurlock R.D., Ogilby P.R. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 1993. V. 72. № 1. P. 1.
30. Miyasaka H., Nobuto T., Itaya A., Tamai N., Irie M. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 269. № 3–4. P. 281.
31. Shim S., Eom I., Joo T., Kim E., Kim K.S. // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 37. P. 8910.
32. Ishibashi Yu., Mukaida M., Falkenstrom M., Miyasaka H., Kobatake S., Irie M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. № 15. P. 2640.
33. Ishibashi Yu., Umetsato T., Kobatake S., Irie M., Miyasaka H. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. № 7. P. 4862.
34. Ishibashi Yu., Fujiwara M., Umetsato T., Saito H., Kobatake S., Irie M., Miyasaka H. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. № 10. P. 4265.
35. Indelli M.T., Carli S., Ghirotti M., Chiorboli C., Ravaglia M., Garavelli M., Scandola F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 23. P. 7286.
36. Murata R., Yago T., Wakasa M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2011. V. 84. № 12. P. 1336.
37. Sumi T., Takagi Yu., Yagi A., Morimoto M., Irie M. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. № 30. P. 3928.
38. Santos A.R., Ballardini R., Belser P., Gandolfi M.T., Iyer V.M., Moggi L. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2009. V. 8. № 12. P. 1734.
39. Mikhailovskii Yu. K., Azarko V.A., Agabekov V.E. // *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 1994. V. 81. № 3. P. 211.