Том (А) XXI ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1979 № 9

УДК 541(64+14):547.81

ФОТОПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА СО СПИРОПИРАНОВ НА CBr_4 И ФОТООКРАШИВАНИЕ СПИРОПИРАНОВ В ПОЛИСТИРОЛЕ ПРИ 77° К

Холманский А. С., Зубков А. В.

Проведено исследование возможности фотоионизации спиропиранов и других доноров электрона в присутствии CBr_4 в матрице полистирола при 77° К. Установлено, что в ряде случаев при облучении светом образцов, содержащих добавку CBr_4, наблюдается появление в их спектре поглощения полосы с $\lambda_{макс}$=490 *нм*. Эта полоса приписана спектру поглощения анион-радикала CBr_4. Выяснено, что эффективность фотоионизации спиропиранов в присутствии CBr_4 зависит от их структуры. Установлено, что соотношение эффективностей фотоокрашивания спиропиранов и их фотоионизации в присутствии CBr_4, а также зависимость этого соотношения от структуры удовлетворительно согласуются с представлениями о механизме фотохромных превращений спиропиранов, в основе которого лежит фотохимический внутримолекулярный перенос заряда.

В фотохимических процессах окрашивания материалов на основе спиропиранов (СП) важную роль играют имеющиеся в полимерной матрице добавки акцепторов электрона [1]. В частности, введение в матрицу наряду со СП еще и CBr_4 значительно снижало эффективность окрашивания СП под действием света при 77° К, а при комнатных температурах приводило к возникновению новой светочувствительной системы [2], особенностью которой является связывание молекул окрашенной формы СП бромистым водородом, образующимся при облучении системы, в так называемую соль спиропирана. В работах [1, 3] было высказано предположение о том, что первичный фотохимический акт фотохромных превращений СП может представлять собой внутримолекулярный фотоперенос электрона из индолиновой части молекулы в ее бензопирановую часть, приводящий к разрыву связи $C_{спиро}-O$. Это предположение позволяло объяснить [1] снижение эффективности окрашивания СП в системе, содержащей помимо СП еще и добавку акцептора электрона, возможным процессом межмолекулярного переноса электрона с молекулы СП на молекулу акцептора электрона, конкурирующим с внутримолекулярным переносом электрона. Таким образом, более детальное исследование процессов, имеющих место при облучении светом системы СП+CBr_4 в полимерной матрице, представляет интерес как с точки зрения получения новых данных, касающихся механизма фотохромных превращений в СП, так и для выяснения механизма образования соли СП и HBr.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности фотопереноса электрона со спиропиранов на CBr_4, а также выяснению зависимости соотношения эффективностей процессов фотоионизации и фотоокрашивания СП от их структуры в матрице полистирола при 77° К.

Для исследований были выбраны следующие спиропираны: 1,3,3-триметилспиро-(индолино-2,2′-(2′H-1-нафтопиран)) ($СП_1$), т. пл. 180–181°; 1-фенил-3,3-диметил-6′-нитроспиро-(индолино-2,2′-(2′H-1-бензопиран)) ($СП_2$), т. пл. 146–148°; 1-фенил-3,3-

диметил-8′-нитроспиро-(индолино-2,2′-(2′Н-1-бензопиран)) ($СП_3$), т. пл. 171–172°, 1,3,3-триметил-6′-нитроспиро-(индолино-2,2′-(2′Н-1-бензопиран)) ($СП_4$), т. пл. 179–180° и 3,3-спироби-3Н-нафто-(2,1-в)-пиран ($СП_5$), т. пл. 251–252°.

В качестве модели индолиновой части было взято соединение * 1-фенил-2-метилен-3,3-диметилиндолин (ФИН), т. кип. 140° С/2 *тор*. В качестве доноров электрона использовали трифениламин (ТФА), т. пл. 126° С и поливинилкарбозол (ПВК), T_c=140–160° С. Акцептором электрона служил CBr_4, т. пл. 94–95° С. Пленки из суспензионного ПС с добавками получали по методике, описанной ранее [4]. Концентрации добавок варьировали в пределах 1–150 вес.%. Облучение образцов γ-лучами проводили на источнике Co^{60}. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре ЭПР «РЭ-1301», а спектры оптического поглощения – на спектрофотометре «VSU-2P». Освещение образцов проводилось непосредственно в резонаторе спектрометра (ртутная лампа «ДРШ-1000») или в измерительной ячейке спектрофотометра (ртутная лампа «ПРК-4»). Из спектров излучения указанных ламп выделялся свет в требуемом интервале длин волн с помощью стеклянных светофильтров. Например, для инициирующего излучения выделяли практически монохроматический свет с длинами волн, соответствующими линиям ртутного спектра λ 313,365 *нм*. Облучение образцов γ-лучами, светом и регистрацию оптического поглощения и спектров ЭПР проводили при 77° К.

При облучении светом λ=365 *нм* систем ПС+$СП_1$+CBr_4 и ПС+$СП_4$+CBr_4 в их спектре поглощения появляется широкая полоса с $\lambda_{макс}$=490 *нм* (рис. 1, *а*). Эта полоса исчезает под облучением образца светом λ>450 *нм*, в то время как освещение таким же светом образцов ПС+$СП_1$ и ПС+$СП_4$, предварительно облученных светом λ=365 *нм*, не приводит к существенным изменениям в их спектрах поглощения. В спектре поглощения отбеленного образца ПС+$СП_1$+CBr_4 наблюдается полоса, принадлежащая окрашенной форме $СП_1$; ее интенсивность существенно меньше интенсивности соответствующей полосы поглощения образца ПС+$СП_1$, облученного светом λ=365 при тех же условиях (рис. 1, *а*). В спектре поглощения образца ПС+$СП_2$+CBr_4, облученного светом λ=365 *нм*, отсутствует полоса с $\lambda_{макс}$=490 *нм*, полоса же с $\lambda_{макс}$=620 *нм* принадлежит в основном спектру поглощения окрашенной формы $СП_2$. Поскольку CBr_4 не поглощает свет λ=365 *нм*, то облучение этим светом системы ПС+CBr_4 не приводит к каким-либо изменениям в спектре поглощения образца. Однако при облучении светом λ=313 *нм* системы ПС+CBr_4 в спектре поглощения появляется полоса с $\lambda_{макс}$=490 *нм*, которая отбеливается светом не только λ>450 *нм*, но и λ=365 *нм*. Полоса поглощения с $\lambda_{макс}$=490 *нм* образуется также при облучении светом λ=365 *нм* систем ПС+ТФА+CBr_4, ПС+ПВК+CBr_4 и ПС+ФИН+CBr_4.

Для выяснения природы полосы поглощения с $\lambda_{макс}$=490 *нм* нами был проведен γ-радиолиз систем ПС+CBr_4, ПС+ТФА и ПС+ТФА+CBr_4. В отличие от спектра поглощения, который возникает при облучении системы ПС+ТФА+CBr_4 светом λ=365 *нм*, облучение ее γ-лучами приводит к появлению в спектре помимо полосы с $\lambda_{макс}$=490 *нм* еще полосы поглощения с $\lambda_{макс}$=660 *нм* (рис. 1, *б*). Спектр поглощения γ-облученной системы ПС+CBr_4 подобен спектру поглощения, возникающему при облучении ее светом. Спектр поглощения γ-облученного образца ПС+ТФА имеет полосу поглощения с $\lambda_{макс}$=660 *нм*, принадлежащую, как известно [5], к катион-радикалам $ТФА^{\cdot+}$. Спектры поглощения всех трех γ-облученных систем отбеливаются под действием света λ>450 *нм*. Сравнение интенсивностей полос с $\lambda_{макс}$ 490 и 660 *нм* в спектрах поглощения γ-облученных образцов ПС+CBr_4, ПС+ТФА и ПС+ТФА+CBr_4 показывает, что в случае последней системы интенсивности этих полос в 2–5 раз больше интенсивностей соответствующих полос поглощения двух первых образцов при пересчете оптических плотностей поглощения при λ=490, 660 *нм* к равным дозам облучения, равным толщинам пленок и равным концентрациям добавок. Поскольку полоса с $\lambda_{макс}$=660 *нм* принадлежит катион-радикалу $ТФА^{\cdot+}$, то исходя из факта симбатного увеличения интенсивностей полос

* Это соединение было синтезировано В. Д. Арсеновым, за что авторы выражают ему глубокую благодарность.

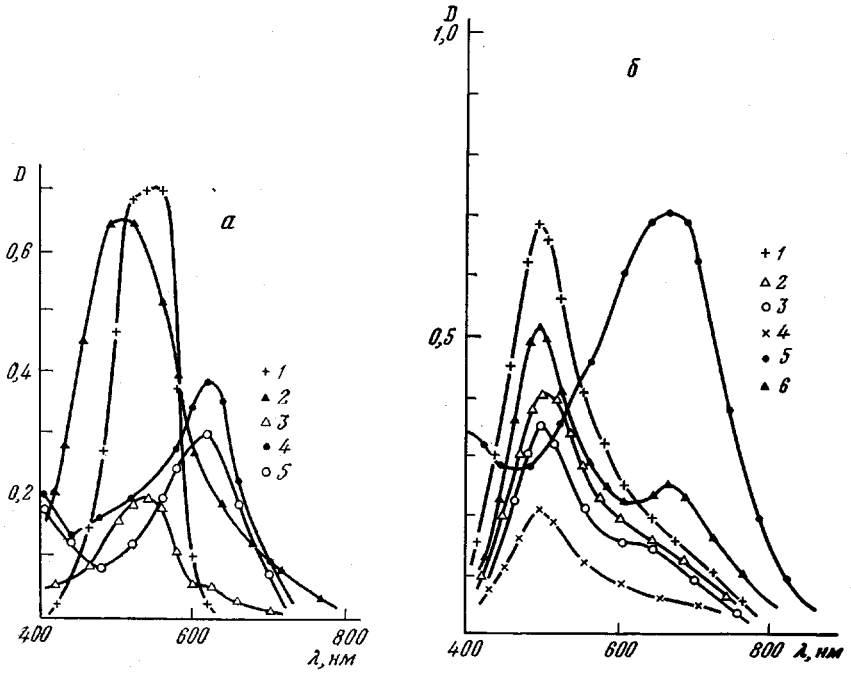

Рис. 1. Спектры поглощения образцов ПС с добавками, облученных светом и γ-лучами при 77° К

а: *1* — ПС+СП$_1$ (5 вес.%), $\lambda_{обл}$=365 *нм*; *2* — ПС+СП$_1$ (5 вес.%)+CBr$_4$ (50 вес.%), $\lambda_{обл}$=365 *нм*; *3* — тот же образец, отбеленный светом λ>450 *нм*; *4* — ПС+СП$_2$ (2 вес.%)+CBr$_4$ (150 вес.%), $\lambda_{обл}$=365 *нм*; *5* — тот же образец, отбеленный светом λ>450 *нм*; *б*: *1* — ПС+CBr$_4$ (1 вес.%), $\lambda_{обл}$=313 *нм*; *2* — ПС+ТФА (10 вес.%)+CBr$_4$ (10 вес.%), $\lambda_{обл}$=365 *нм*; *3* — ПС+ПВК (10 вес.%)+CBr$_4$ (10 вес.%), $\lambda_{обл}$=365 нм; *4* — ПС+CBr$_4$ (1 вес.%), *l*=0,2 *мм*, доза 0,6 *Мрад*; *5* — ПС+ТФА (1 вес.%), *l*=1,6 *мм*, доза 1,6 *Мрад*; *6* — ПС+ТФА (1 вес.%)+CBr$_4$ (1 вес.%), *l*=0,3 *мм*, доза 0,6 *Мрад*. *l* — Толщина образцов

с $\lambda_{макс}$=490 и 660 *нм* можно предположить, что полоса с $\lambda_{макс}$=490 *нм* принадлежит либо отрицательно заряженным частицам (наиболее вероятно анион-радикалам $CBr_4^{\cdot-}$), либо частицам, возникающим при распаде последних ($CBr_3^{\cdot}$, Br^-). Полосы поглощения Br^- лежат в более коротковолновой области [6], что касается спектров поглощения $CBr_3^{\cdot}$ и $CBr_4^{\cdot-}$, то о них можно, по-видимому, судить исходя из аналогии со спектрами $CCl_3^{\cdot}$ и $CCl_4^{\cdot-}$. Известно [7], что длинноволновая граница спектра поглощения $CCl_3^{\cdot}$ находится в области длин волн короче 360 *нм*, а спектр поглощения $CCl_4^{\cdot-}$ в изооктане имеет полосу с $\lambda_{макс}$=490 *нм* [8]. Поскольку CBr_4 и CCl_4 являются близкими по своим свойствам соединениями, облучение светом 280<λ<400 *нм* при 77° К пленки, приготовленной из раствора ПС в CCl_4 непосредственно перед облучением, и, следовательно, содержащей в себе CCl_4, приводило к появлению полосы поглощения со значением $\lambda_{макс}$, близким к 490 *нм*, то можно полагать, что полоса с $\lambda_{макс}$= =490 *нм* принадлежит спектру поглощения анион-радикала $CBr_4^{\cdot-}$.

Таким образом, наличие полосы с $\lambda_{макс}$=490 *нм* в спектрах поглощения облученных светом λ=365 *нм* систем ПС+СП$_1$+CBr$_4$, ПС+СП$_4$+CBr$_4$, ПС+ +ТФА+CBr$_4$, ПС+ПВК+CBr$_4$ и ПС+ФИН+CBr$_4$ свидетельствует о том, что происходит фотоперенос электрона с СП$_1$, СП$_4$, а также с ТФА, ПВК и ФИН на CBr$_4$, причем эффективность этого процесса в данных системах такова, что позволяет накапливаться анион-радикалам $CBr_4^{\cdot-}$ в концентрациях, достаточных для регистрации его спектра поглощения. Наблюдение нами анион-радикала $CBr_4^{\cdot-}$ в спектре облученной светом λ=365 *нм* системы ПС+ПВК+CBr$_4$ согласуется с предположением об участии ПВК в образовании анион-радикала $CBr_4^{\cdot-}$ — промежуточного про-

дукта в цепных реакциях, происходящих при облучении светом системы ПВК+СП+CBr_4 при комнатных температурах [2].

Поведение системы ПС+ФИН+CBr_4 под облучением как светом, так и γ-лучами было аналогично поведению системы ПС+ТФА+CBr_4; это позволило идентифицировать полосу с $\lambda_{макс}$=660 *нм*, наблюдаемую в спектре поглощения γ-облученного образца ПС+ФИН+CBr_4, как полосу поглощения катион-радикала ФИН$^{\cdot+}$. То, что в спектрах поглощения облученных светом систем ПС + ТФА + CBr_4 и ПС + ФИН + CBr_4 не наблюдались полосы, соответствующие катион-радикалам ТФА$^{\cdot+}$ и ФИН$^{\cdot+}$, в спектрах поглощения этих систем, облученных γ-лучами, объясняется, по-видимому, вторичным действием света на катион-радикалы. Однако перегиб в области λ=660 *нм* спектра поглощения образца ПС+ПВК+CBr_4, облученного светом λ=365 *нм* (рис. 1, *б*), указывает на наличие полосы, принадлежащей либо катион-радикалам ПВК$^{\cdot+}$, либо продуктам его фоторазложения. Выявление спектров поглощения катион-радикалов СП$^{\cdot+}$ в спектрах облученных светом образцов ПС+СП+CBr_4 затрудняется из-за вторичного действия света, а также из-за наложения на спектр полос поглощения, принадлежащих окрашенным формам СП. Отбеливание спектров образцов как облученных светом, так и γ-лучами под действием света λ>450 *нм* (или λ=365 *нм* в случае системы ПС+CBr_4) может быть объяснено исходя из того, что под действием видимого света происходит фоторазложение ион-радикалов, а также, возможно, имеет место рекомбинация ион-радикалов путем их миграции в матрице [4]. Тот факт, что ионизация доноров электрона идет при облучении светом с энергией кванта, меньшей чем потенциал ионизации донора, объясняется присутствием акцептора электрона [5].

Как отмечалось выше, облучение светом λ=365 *нм* образца ПС+$СП_2$+ +CBr_4 не приводит к появлению в его спектре поглощения полосы с $\lambda_{макс}$= =490 *нм*, т. е. можно сказать, что в системе ПС+$СП_2$+CBr_4 не происходит накопления анион-радикала $CBr_4^{\cdot-}$ в заметных концентрациях при облучении ее светом. Несмотря на это, о возможности фотоионизации $СП_2$ в присутствии CBr_4 свидетельствуют следующие факты: во-первых, относительно системы ПС+$СП_2$+акцептор электрона известно, что эффективность окрашивания снижается в присутствии в матрице в качестве акцептора электрона CBr_4 [1], если же акцептором электрона служит хлоранил, то, как показывают исследования методом ЭПР [9], происходит фотоперенос электрона с $СП_2$ на хлоранил; во-вторых, возникновение желтой окраски при размораживании предварительно облученного светом λ= =365 *нм* при 77° К образца ПС+$СП_2$+CBr_4 указывает на наличие в облученной системе ионов Br^-, которые при разогревании образца образуют бромистый водород; последний затем взаимодействует с $СП_2$, при этом получается соль $СП_2$ с характерной полосой поглощения с $\lambda_{макс}$=420 *нм*. Br^- в облученной светом λ=365 *нм* системе ПС+$СП_2$+CBr_4 может появляться вследствие либо самопроизвольного распада анион-радикала $CBr_4^{\cdot-}$, либо его фоторазложения под действием света λ=365 *нм*; в-третьих, исследования методом ЭПР фотолиза светом λ=365 *нм* при 77° К систем ПС+$СП_2$ и ПС+$СП_2$+CBr_4 показали, что при облучении первой системы не обнаруживается каких-либо парамагнитных центров; при облучении в тех же условиях второй системы был зарегистрирован сигнал ЭПР, представляющий собой бесструктурный синглет с полушириной линии ~13 *э*. Этот сигнал ЭПР представляет собой, по-видимому, суперпозицию сигналов от катион-радикалов СП$^{\cdot+}$, радикалов $CBr_3^{\cdot}$ и анион-радикалов $CBr_4^{\cdot-}$. На основании этих результатов можно сказать, что при облучении системы ПС+$СП_2$+CBr_4 светом λ=365 *нм* при 77° К происходит фотоперенос электрона с $СП_2$ на CBr_4, но анион-радикал $CBr_4^{\cdot-}$ не накапливается в концентрациях, достаточных для наблюдения его спектра поглощения, вследствие либо самопроизвольного его распада, либо фоторазложения. Фотоионизованный СП выбывает из процесса фотоокрашивания и под вто-

ричным воздействием света претерпевает, по-видимому, необратимые превращения, что и приводит к снижению эффективности фотоокрашивания образца.

Таким образом, считая, что полоса $\lambda_{макс}=490$ *нм* принадлежит анион-радикалам $CBr_4^{\cdot-}$, на основании наших результатов можно предположить, что при облучении системы ПС+СП+CBr_4 светом $\lambda=365$ *нм* в ней будут протекать следующие процессы:

$$СП + CBr_4 \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} СП^* + CBr_4 \begin{cases} \xrightarrow{k_{окр}} СП_{окр} + CBr_4 & (I) \\ \xrightarrow[k_{ион}]{} СП^{\cdot+} + CBr_4^{\cdot-} & (II) \end{cases}$$

$$СП^{\cdot+} + CBr_4^{\cdot-} \xrightarrow{h\nu} \begin{cases} СП + CBr_4 & (III) \\ \text{Продукты разложения} & (IV) \end{cases}$$

$$CBr_4^{\cdot-} \xrightarrow[kT]{h\nu} CBr_3^{\cdot} + Br^- \qquad (V)$$

Здесь $СП_{окр}$ — окрашенная форма СП, $k_{окр}$ — константа скорости реакции окрашивания, $k_{ион}$ — константа скорости реакции фотоионизации.

Поскольку эффективность процессов, приводящих к гибели $CBr_4^{\cdot-}$, по-видимому не зависит от того, какой СП используется в системе, то изменение скорости накопления $CBr_4^{\cdot-}$ в зависимости от структуры СП будет определяться в основном эффективностью реакции (II) и, следовательно, по скорости накопления $CBr_4^{\cdot-}$ можно оценивать эффективность фотоионизации СП. В том случае, когда при облучении системы ПС+СП+ +CBr_4 светом в ней не происходит накопления $CBr_4^{\cdot-}$, эффективность фотоионизации СП в присутствии CBr_4 можно оценить по степени снижения эффективности фотоокрашивания СП в присутствии CBr_4. Действительно, при наличии конкурирующей реакции фотоионизации СП, зависимость концентрации окрашенной формы СП от времени примет вид

$$[СП_{окр}] = \frac{k_{окр}\cdot[СП]_0}{k_{окр}+k_{ион}}\left[1-e^{-(k_{окр}+k_{ион})t}\right], \qquad (1)$$

где $[СП]_0$ — исходная концентрация спиропирана. Таким образом, из кинетических кривых окрашивания СП в присутствии CBr_4 и без него можно оценить величину $k_{ион}$ при известном значении $k_{окр}$. Для этого достаточно определить соотношение значений концентраций $СП_{окр}$ на стационарных участках кинетических кривых.

Так, например, присутствие в полимере CBr_4 в количестве 10 вес.% приводило к снижению эффективности окрашивания образцов, содержащих $СП_2$ или $СП_3$, приблизительно на 50% (рис. 2). Присутствие CBr_4 в том же количестве в образце ПС+$СП_4$+CBr_4 сказывалось на фотоокрашивании $СП_4$ только на начальном участке кинетической кривой окрашивания образца. Дальнейшее увеличение концентрации CBr_4 вплоть до 50 вес.% не приводило к существенному увеличению степени снижения эффективности окрашивания образцов с этими СП. Явление насыщения процесса снижения эффективности фотоокрашивания образцов ПС+$СП_2$+ +CBr_4 и ПС+$СП_3$+CBr_4 от концентрации CBr_4 характерно для процессов захвата электрона акцептором и не характерно для эффекта внешнего тяжелого атома [10]. Влиянием внешнего тяжелого атома на внутримолекулярные процессы деградации энергии электронного возбуждения СП нельзя объяснить также и тот факт, что добавка CBr_4 сказывается на фотоокрашивании СП более всего в начальные моменты времени, а в случае $СП_4$, когда кинетические кривые окрашивания образцов ПС+$СП_2$+CBr_4 и ПС+$СП_3$+CBr_4 выходят на стационарные участки, влияние CBr_4 на процесс фотоокрашивания $СП_4$ вообще становится не существенным (рис. 2).

Эти результаты, по-видимому, свидетельствуют о фотоионизационном механизме воздействия CBr_4 на фотоокрашивание СП. Влияние CBr_4 на процесс фотоокрашивания спиропиранов нельзя объяснить темновыми реакциями взаимодействия CBr_4 со СП, поскольку в темновых условиях в растворе этилацетата не происходит химического связывания CBr_4 со СП, находящимся как в исходной, так и в окрашенной форме.

Таким образом, из сравнения кинетических кривых окрашивания образцов ПС+СП+CBr_4 и ПС+СП мы получаем, что эффективности фотоионизации $СП_2$ и $СП_3$ сравнимы с их эффективностями фотоокрашивания, а для $СП_4$ первая существенно ниже второй. Эффективности фотоионизации $СП_1$ и $СП_5$ в присутствии CBr_4, оцененные по скорости нарастания оптической плотности поглощения при 490 *нм* в условиях полного поглощения света $\lambda=365$ *нм* образцами, оказались близкими по значению. Квантовые выходы окрашивания индолиновых СП в полистироле при

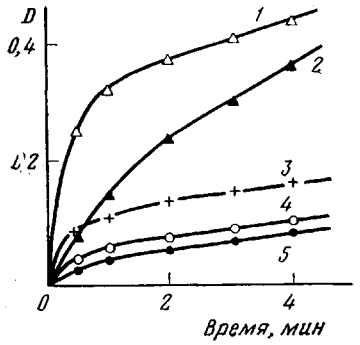

Рис. 2. Нарастание оптической плотности поглощения в максимумах полос поглощения окрашенных форм $СП_3$ и $СП_4$ (1 вес.%) под действием света $\lambda=365$ *нм* при 77° в пленках ПС с добавками:

1 — ПС+$СП_4$, $l=13$ *мкм*, $\lambda_{макс}=610$ *нм*; *2* — ПС+$СП_4$+CBr_4 (10 вес.%), $l=14$ *мкм*; *3* — ПС+$СП_3$, $l=13$ *мкм*, $\lambda_{макс}=650$ *нм*; *4* — ПС+$СП_3$+CBr_4 (10 вес.%), $l=13{,}5$ *мкм*; *5* — ПС+$СП_3$+CBr_4 (50 вес.%), $l=13{,}5$ *мкм*

77° К можно оценить, воспользовавшись значениями коэффициентов экстинкции окрашенных форм СП $\varepsilon_в^{\lambda_{макс}}$, определенными нами в растворе в этилацетате. Эти оценки были сделаны для образцов ПС с добавками СП в количестве 0,1 вес.% и такой толщины, что весь инициирующий свет поглощался образцом. В этом случае для $\varphi_{окр}$ справедливо:

$$\varphi_{окр}=\frac{\Delta D}{I_0\varepsilon_в^{\lambda_{макс}}\Delta t}, \qquad (2)$$

где ΔD — изменение оптической плотности при $\lambda_{макс}$ за время Δt, I_0 — интенсивность падающего света. Поскольку выражение (2) получается при пренебрежении световой реакцией обесцвечивания окрашенной формы СП (квантовый выход этой реакции на порядок меньше $\varphi_{окр}$ для подобных СП [11]), то для получения истинного значения $\varphi_{окр}$ необходимо экстраполировать отношение $\Delta D/\Delta t$ к начальному моменту времени. Для $СП_2$, $СП_3$ и $СП_4$ значения $\varepsilon_в^{\lambda_{макс}}$ в этилацетате равны $3{,}2\cdot10^4$, $4\cdot10^4$, $4{,}2\cdot10^4$ *л/моль·см* соответственно [12]. Для $СП_1$ в растворе этилацетата значение $\varepsilon_в^{50}$, определенное нами, равно $5{,}3\cdot10^4$ *л/моль·см*. Воспользовавшись этими значениями и формулой (2), мы получим следующие величины $\varphi_{окр}$ для $СП_1$ — $СП_4$ под действием света 365 и 313* *нм*: 0,02 (0,02); 0,06 (0,03); 0,03 (0,02) и 0,1 (0,05) соответственно. Величина $\varphi_{окр}^{335}$ для $СП_2$, определенная в приближении тонкого оптического слоя [12] в ПС при 77° К, также была близка к значению 0,06, а для $СП_4$ она удовлетворительно согласуется со значением $\varphi_{окр}^{365}=0{,}07$ [13], определенным в ПММА при 75° К, если учесть, что $\varphi_{окр}^{365}$ уменьшается с ростом полярности среды [11]. Сопоставляя значения $\varphi_{окр}^{365}$ и эффективности фотоионизации СП в присутствии CBr_4 под действием света $\lambda=365$ *нм*, мы получим следующий каче-

* Значения $\varphi_{окр}^{313}$ приведены в скобках.

ственный результат: чем выше эффективность фотоокрашивания СП, тем ниже эффективность его фотоионизации.

Полученные результаты можно объяснить на основании рассмотрения природы электронных переходов в СП и привлекая представления о механизме фотоокрашивания СП. Относительно природы электронных переходов в индолиновых СП известно, что фотохимически активный переход локализован в основном в бензопирановой части СП и имеет полосу поглощения в длинноволновой части спектра поглощения исходной формы СП [11, 13—15]. По своей природе фотохимически активный переход является в общем случае переходом типа $\pi l \rightarrow \pi^* \pi_n^*$ [12, 16] и представляет собой линейную комбинацию одноэлектронных переходов типа $\pi = \pi^*$, $l = \pi^*$ и $\pi = \pi_n^*$ [16] (в последних двух переходах электрон перемещается от гетероатома кислорода на бензопирановый цикл и с бинзопиранового цикла на орбиталь π_n^* электроноакцепторного заместителя соответственно). Возбуждение перехода $\pi l \rightarrow \pi^* \pi_n^*$ приводит к увеличению положительного заряда на гетероатоме кислорода и ослаблению связи $C_{спиро}$—O. Относительно последующего перераспределения энергии электронного возбуждения по колебательным степеням свободы молекулы известно [16], что энергия электронного возбуждения в первую очередь преобразуется в энергию активных внутримолекулярных колебаний, которая затем перераспределяется по другим колебательным степеням свободы молекулы и матрицы. Активные колебания представляют собой колебания, локализованные в определенных группах атомов (например, $>$C=O; —O—H) и являются, в частности, теми каналами, по которым осуществляется селективная фотодиссоциация в молекуле [16]. В случае СП активными колебаниями следует предположить колебания гетероатома кислорода. Это предположение согласуется с тем фактом, что возбуждение, например, асимметричных колебаний —C—O—C— приводит с большей вероятностью к разрыву связи $C_{спиро}$—O, чем возбуждение каких-либо других колебаний в возбужденном состоянии СП [17].

Таким образом механизм разрыва связи $C_{спиро}$—O можно представить в следующем виде: в результате электронного перехода в бензопирановой части СП происходит такое перераспределение электронной плотности, при котором в той или иной степени увеличивается положительный заряд на гетероатоме кислорода и связь $C_{спиро}$—O поляризуется; в последующем процессе деградации электронной энергии по колебательным степеням свободы с предпочтением частот, соответствующих активным колебаниям, происходит разрыв связи $C_{спиро}$—O. Интересно, что аналогичный механизм фотохимического разрыва соответствующей связи C—O можно предложить и для хроменов, которые, как известно [17], обладают фотохромизмом.

Такая трактовка механизма фотохимического разрыва связи $C_{спиро}$—O в спиропиранах позволяет объяснить зависимости эффективностей фотоокрашивания и фотоионизации СП от их структуры. Действительно, при наличии электроноакцепторного заместителя в бензопирановой части СП (нитрогруппы) увеличивается интенсивность фотохимически активного перехода, что приводит к увеличению эффективности фотоокрашивания $СП_2$, $СП_3$ и $СП_4$ по сравнению с $СП_1$ и соответственно уменьшает вероятность отщепления электрона от молекул этих СП с переносом его на CBr_4. Снижение величины $\varphi_{окр}^{313}$ по сравнению с $\varphi_{окр}^{365}$ для $СП_2$, $СП_3$ и $СП_4$ объясняется, вероятно, тем, что свет $\lambda = 313$ *нм* возбуждает в основном уже не фотохимически активный переход, максимум полосы поглощения которого находится для спиропиранов типа $СП_2$ в районе 350 *нм* [14]. На колебательных уровнях электронных состояний СП с большей энергией, чем энергия фотохимически активного состояния, будет также происходить разрыв связи $C_{спиро}$—O (об этом свидетельствует сильная конкуренция фотохимических процессов с внутренней конверсией в S_2^*-состоянии $СП_1$

[17]), в результате чего образуется сначала промежуточное состояние, из которого молекула может как вернуться в исходное состояние, так и образовать окрашенную форму СП [17]. По-видимому, при возбуждении не активных фотохимически переходов образование окрашенной формы СП идет с меньшей вероятностью ввиду отсутствия необходимого для стабилизации окрашенной формы перераспределения электронной плотности. Этим, вероятно, объясняется и тот факт, что $\varphi_{окр}^{313}$ и $\varphi_{окр}^{365}$ одинаково малы для $СП_1$ по сравнению с соответствующими величинами для СП с нитрогруппой, а именно тот и другой свет возбуждают в основном переходы $\pi-\pi^*$, поскольку относительный вклад $l\pi^*$-состояний для нафтопиранового цикла заметно снижается по сравнению с бензопирановым [16].

Равенство эффективностей фотоионизации $СП_1$ и $СП_5$ в присутствии CBr_4 свидетельствует, по-видимому, о том, что в $СП_1$ ионизуется нафтопирановый фрагмент молекулы. Поскольку процесс фотоокрашивания спиропиранов типа $СП_2$, $СП_3$, $СП_4$ осуществляется в основном через триплетное состояние как в растворе при комнатной температуре [14], так и в полимерной матрице в диапазоне от 300 до 75° К [13], то ввиду большого времени жизни триплетного состояния по сравнению с синглетным, а также на основании того, что полоса фотохимически активного перехода в этих СП заметно больше по своей интенсивности полосы в соответствующем хромене [14] (последнее свидетельствует о взаимодействии индолиновой и бензопирановой частей СП), можно предположить, что фотоионизация СП, содержащих нитрогруппу в бензопирановой части, в присутствии CBr_4 представляет собой отщепление электрона от гетероатома азота индолиновой части СП в его триплетном состоянии и перенос электрона на CBr_4.

Изложенным выше результатам не противоречит детализация перераспределения электронной плотности в результате возбуждения фотохимически активного перехода, предложенная ранее [1] и подразумевающая внутримолекулярный перенос электрона из индолиновой части СП в бензопирановую часть с нитрогруппой в качестве заместителя.

Авторы благодарят И. Г. Батехе за внимание к работе и обсуждение ее результатов, Е. А. Кузьмину за помощь при подготовке эксперимента.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов
и красителей

Поступила в редакцию
29 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. В. Зубков, А. С. Холманский,* Докл. АН СССР, *229*, 377, 1976.
2. *G. I. Smets, I. Thoen, A. Aerts,* J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1975, 51, 119.
3. *Д. Н. Шигорин,* Ж. физ. химии, *44*, 2681, 1970.
4. *А. Т. Корицкий, А. В. Зубков,* Химия высоких энергий, *2*, 544, 1968.
5. *А. Н. Теренин,* Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, «Наука», 1967.
6. *Н. М. Бажин, В. М. Бердников,* В сб. Свободно- радикальные состояния в химии, «Наука», 1972.
7. *R. V. C. Claridge, R. M. Tyer, I. E. Willard,* J. Phys. Chem., *71*, 352, 1967.
8. *Э. М. Косовер,* В сб. Новые проблемы физической органической химии, «Мир», 1969.
9. *А. В. Зубков, А. С. Холманский, А. Т. Корицкий,* Химия высоких энергий, *4*, 381, 1977.
10. *Х. С. Багдасарьян,* Двухквантовая фотохимия, «Наука», 1976.
11. *R. C. Bertelson,* Photochronism., ch. 2, N. Y., 1971.
12. *А. С. Холманский, А. В. Зубков,* Докл. АН СССР, *239*, 908, 1978.
13. *D. A. Reeves, F. Wilkinson,* J. Chem. Soc. Faraday Trans., *2*, 1381, 1973.
14. *P. Apprion, R. Giglielmetti, F. Garnier,* J. Photochem., *8*, 145, 1978.
15. *Г. И. Лашков, А. В. Шабля,* Изв. АН СССР, серия химич., *32*, 1569, 1968.
16. *Д. Н. Шигорин,* Ж. физ. химии, *51*, 1894, 1977.
17. *N. W. Tyer, Jr. R. S. Becher,* J. Amer. Chem. Soc., *92*, 1289, 1295, 1970.

PHOTOTRANSFER OF ELECTRON FROM SPIROPYRANES TO CBr_4 AND PHOTOCOLORATION OF SPIROPYRANES IN POLYSTYRENE AT 77° K

Kholmansky A. S., Zubkov A. V.

Summary

The investigation of a possibility of the photoionization of spiropyranes and another electron donors has been carried out in the presence of CBr_4 in a polystyrene matrix at 77° K. It has been found that in many cases of light irradiation of the specimens containing a CBr_4 additive the appearence in their spectrum a band with $\lambda_{max}=490$ nm is observed. This band is attributed to the CBr_4 anion-radical absorption spectrum. It has been found that efficiency of the photoionization of spiropyranes in the presence of CBr_4 depends on their structure. It has also been found that the relation of the photocoloration of spiropyranes and their photoionization in the presence of CBr_4, as well as the dependence of this relation on the structure of spiropyranes, are in a sufficient agreement with the views about the mechanism of spiropyrane photochrome transformations. The photochemical intramolecular transfer is the reason for the latter.