

А. В. Метелица, Н. В. Волошин, Н. Е. Шелепин,
М. И. Княжанский, В. И. Минкин

ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

20*. ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОФАЗНЫХ ПЛЕНОК НОВЫХ ФОРМИЛЗАМЕЩЕННЫХ СПИРОПИРАНОВ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА

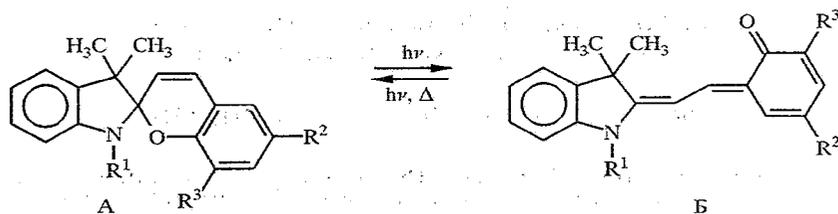
Синтезированы новые формилзамещенные спиропираны индолинового ряда. Термическим вакуумным напылением получены твердофазные аморфные пленки синтезированных спиропиранов, установлена их способность к фотохромным превращениям. Изучено влияние заместителей на спектральные свойства исходной и окрашенной форм твердофазных пленок спиропиранов. Показано, что кинетические характеристики фотохромных превращений этих соединений в твердофазных пленках существенно зависят от объема заместителей в индолиновом и бензопирановом фрагментах, а также их электроноактивных свойств в последнем. Наряду с обратимыми процессами в твердофазных пленках спиропиранов обнаружены необратимые фотореакции, ведущие к деградации фотохромной системы.

Среди органических фотохромов спиропираны известны как одни из наиболее эффективных соединений, в основе фотохромных свойств которых лежат фото- и термически обратимые реакции раскрытия пиранового цикла с образованием изомерных хиноидно-бетаиновых структур [2].

Получившие практическое применение спиропираны обладают, тем не менее, рядом существенных недостатков, связанных как с их внутренними особенностями (низкая фотоустойчивость), так и условиями использования (резкая зависимость квантового выхода и скорости обесцвечивания от природы растворителя или полимерной матрицы [3]). В настоящее время большое внимание уделяется поиску новых типов спиропиранов и исследованию их в условиях, обеспечивающих максимально эффективное использование фотохромных свойств. В связи с этим весьма перспективным использованием твердофазных аморфных пленок, получаемых термическим вакуумным напылением. Преимущество таких пленок обусловлено сравнительно простой методикой получения легко поддающихся исследованию оптически однородных образцов. С исследовательской точки зрения существенным фактором является также то, что аморфное строение исключает влияние плотной кристаллической упаковки и нивелирует сильные специфические межмолекулярные взаимодействия, характерные как для кристаллов, так и растворов (включая полимерные матрицы) и обуславливает зависимость спектральных и фотохромных свойств от легко модифицируемой молекулярной структуры. Тем не менее, информация о фотоиницируемых процессах в аморфных пленках спиропиранов, полученных вакуумным напылением, весьма ограничена [4—6]. Недавно было показано [7], что проявлению фотохромных свойств индолиновых спиропиранов в аморфных пленках благоприятствует наличие в 2Н-хроменовом фрагменте в положениях 6 и (или) 8 сильных электроноакцепторных групп. В связи с этим в настоящей работе методами стационарной спектроскопии и фотохимии проведено сравнительное исследование влияния молекулярной структуры новых индолиновых спиропиранов II—VII и спиропирана I на спектральные характеристики исходных А и окрашенных Б форм, кинетические характеристики

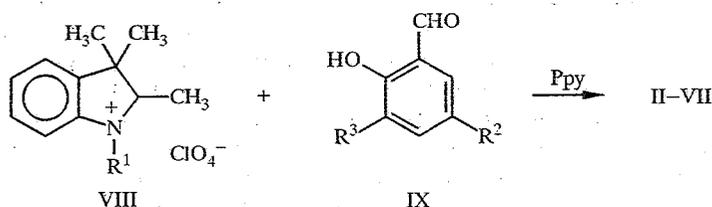
* Сообщение 19 см. [1].

фотоокрашивания и термообесцвечивания в пленках, полученных термическим вакуумным напылением.



I R¹ = R² = CH₃, R³ = H; II R¹ = R³ = CH₃, R² = CHO; III R¹ = R² = CH₃, R³ = CHO; IV R¹ = CH₂Ph, R² = CH₃, R³ = CHO; V R¹ = CH₂Ph, R² = OCH₃, R³ = CHO; VI R¹ = CH₃, R² = OCH₂Ph, R³ = CHO; VII R¹ = CH₂Ph, R² = OCH₂Ph, R³ = CHO

Спиропираны II—VII получены конденсацией перхлората 1-алкил-2,3,3-триметил-3Н-индолина VIII с замещенными салициловыми альдегидами IX в присутствии основания.



Электронные спектры поглощения твердофазных аморфных пленок исходных фотоокрашенных форм спиropиранов

Электронные спектры поглощения аморфных пленок соединений I—VII характеризуются наиболее длинноволновой полосой поглощения с максимумом в области 320...385 нм (таблица). Такая полоса типична для циклической структуры А с ортогональными слабо взаимодействующими гетареновым и 2Н-хроменовым фрагментами и связана с электронным переходом, который обусловлен переносом заряда от группы C_{спиро}—О на арильное кольцо 2Н-хроменового фрагмента [8].

Действительно, положения полос поглощения в спектрах спиropиранов с различными заместителями в индолиновом фрагменте практически одинаковы (например, соединения III и IV, VI и VII). В то же время введение заместителей в хроменовой фрагмент приводит к значительным (например, III и VI, IV и VII) сдвигам длинноволновой полосы поглощения в зависимости от природы заместителя. Следует также отметить, что в аморфных пленках не наблюдается полос, связанных с какими-либо агрегатами молекул спиropиранов. Вместе с тем отсутствие более длинноволновых полос свидетельствует также о том, что в исследуемых пленках не реализуется проявляющееся в ряде случаев для растворов спиropиранов в основном состоянии равновесие циклической А и мероцианиновой Б структур [2].

Из данных таблицы следует, что введение заместителей различной природы в хроменовую часть (соединения II—VII) смещает длинноволновую полосу батохромно. В связи с этим исследуемые соединения следует разделить на две группы. В первой группе (соединения II—IV) введение

Спектральные и кинетические характеристики
твёрдофазных плёнок спиропиранов I—VII

Соединение	$\lambda_{\text{max}}^A, \text{нм}$	$\lambda_{\text{max}}^B, \text{нм}$	$\lambda_{\text{max}}^B, \text{нм}$	η	$\tau, \text{с}$
I	320*	610	—	1	3,6
II	335*	584	485	0,33	640
III	366	635	488	0,94	82
IV	364	648	485	0,53	132
V	385	672	490	0,29	158
VI	381	651	485	0,55	108
VII	378	657	488	0,24	220

* Выраженный максимум наблюдается только в твёрдофазных плёнках, в растворах данный максимум проявляется в виде плеча.

одной акцепторной группы СНО смещает полосу поглощения на 15...45 нм в зависимости от положения заместителя.

Введение электронодонорного заместителя в положение 6 хромоновой части спиропирана во второй группе соединений (V—VII) приводит к резкому батохромному сдвигу полосы поглощения ($\Delta\lambda = 60...65$ нм, относительно спектра аморфной плёнки спиропирана I).

Окрашенная форма B, в отличие от исходной циклической A с двумя взаимно ортогональными фрагментами, представляет собой относительно уплощённую структуру с системой сопряжённых связей. Поэтому введение заместителей в любую из частей этой структуры заметно сказывается на положении длинноволновой полосы поглощения, ответственной за окраску (таблица).

При введении акцепторной группы СНО в положение 8 (соединение III) наблюдается существенное смещение полосы в длинноволновую сторону по сравнению со спектром спиропирана I.

Введение дополнительного донорного заместителя в положение 6 (соединения V, VI) приводит к дальнейшему батохромному смещению полосы поглощения. Присоединение группы CH_2Ph к атому азота действует как введение электронодонорного заместителя, дополнительно смещая полосу поглощения батохромно (ср. спиропираны III и IV, VI и VII, см. также соединение V). С другой стороны, введение группы СНО в положение 6 (соединение II) смещает полосу поглощения в коротковолновую сторону относительно соединения I.

Таким образом, спектральные характеристики твёрдофазных аморфных плёнок полностью определяются молекулярным строением исходной A и окрашенной B форм спиропиранов.

Эффективность реакции фотоокрашивания

Фотоокрашивание твёрдофазных аморфных плёнок спиропиранов I—VII происходит при облучении в длинноволновой полосе поглощения исходной циклической формы A молекулы спиропирана в результате появления полосы поглощения хиноидно-бетаиновой структуры B в видимой области спектра.

Полученные данные об относительных эффективностях фотопротекса образования окрашенной формы в плёнках спиропиранов I—VII представлены в таблице. При рассмотрении этих данных необходимо иметь в виду, что в твёрдофазных плёнках каждая молекула спиропирана находится в окружении, образующем «свободный объём», в границах которого происходят структурные эволюции данной молекулы. Для образования

окрашенной структуры типа Б необходимо осуществление как минимум двух стадий — разрыв связи $C_{\text{спиро}}-O$ и *цис-транс*-изомеризация. В условиях существования темновой реакции рециклизации затрудненность процесса *цис-транс*-изомеризации, вызываемая стерическим взаимодействием объемных заместителей R^1 и R^2 с окружением, приводит к снижению наблюдаемой эффективности фотоокрашивания. Поскольку изомеризация может произойти в результате поворотов одной части молекулы относительно другой, объемные заместители ($R^1, R^2 = CH_2Ph$) только в одном из фрагментов — индолиновом (соединение IV) или бензопирановом (соединение VI) не приводят к существенному различию в эффективности фотоокрашивания. В случае спиропирана VII, когда объемные заместители включены в обе части молекулы, эффективность фотоокрашивания наиболее низка.

Если стерические факторы оказывают преобладающее влияние на стадию *цис-транс*-изомеризации процесса формирования окрашенной структуры Б в аморфных пленках, то влияние электронных характеристик заместителей R^2, R^3 проявляется преимущественно на стадии разрыва связи $C_{\text{спиро}}-O$. Эффективность фотоокрашивания для всех изученных пленок формилзамещенных спиропиранов II—VII меньше, чем для незамещенного спиропирана I, так как формильная группа в положениях 6, 8 снижает эффективность фотоиницированного разрыва связи $C_{\text{спиро}}-O$. Наличие электронодонорной группы ONH_2 (соединение V) приводит к дополнительному снижению эффективности фотоокрашивания (в частности, по сравнению с соединением IV, отличающимся от спиропирана V заместителем $R^2 = CH_3$).

Время жизни и устойчивость окрашенных форм

Темновое обесцвечивание твердофазных аморфных пленок (падение интенсивности полосы поглощения окрашенной формы после прекращения облучения) происходит во всех случаях практически по экспоненциальному закону. Время жизни (τ) изменяется в пределах от нескольких до десятков тысяч секунд (табл.) при варьировании заместителей.

Процесс рециклизации включает стадию *транс-цис*-изомеризации, поэтому стерическое влияние объемных заместителей в обеих частях молекулы спиропирана на время жизни окрашенной формы имеет ту же природу, что и влияние на наблюдаемую эффективность фотоокрашивания. Объемные заместители, затрудняя *транс-цис*-изомеризацию, увеличивают время жизни окрашенной формы. Так, для спиропирана III с $R^1 = R^2 = CH_3$ время жизни составляет 82 с, а для соединений IV, V, VI с объемным заместителем ($R^1, R^2 = CH_2Ph$) в одном из фрагментов молекулы спиропирана — 132, 158, 108 с соответственно. В случае соединения VII с объемными заместителями в обеих частях спиропирана ($R^1 = R^2 = CH_2Ph$) время жизни равно 220 с.

В отличие от прямой фотореакции, где на эффективность фотоокрашивания оказывают существенное влияние стерические взаимодействия, темновое обесцвечивание в большей степени определяется электронными характеристиками заместителей R^2, R^3 , варьирование которых, по-видимому, приводит к изменению термодинамической устойчивости наиболее энергетически выгодных нециклических изомеров.

Как видно из представленных данных, время жизни формы Б увеличивается существенно в ряду I, III, II (таблица).

Таким образом, зависимость времени жизни окрашенной формы от природы заместителей определяется как внутримолекулярными электронными, так и межмолекулярными стерическими взаимодействиями в аморфной среде, которые приводят к кинетической стабилизации наиболее устойчивой *транс*-мероцианиновой структуры.

При длительном облучении ($t_{\text{обл}} > 10^4$ с) аморфные пленки спиропиранов I—VII утрачивают фотохромные свойства. При этом в пленках происходят необратимые изменения (фотодеградация), возможно, связанные с деструкцией молекул спиропиранов и приводящие к образованию термически устойчивого соединения В, характеризующегося поглощением с максимумом в области 485...490 нм (табл.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборе Unity-300 в растворе CDCl_3 . Твердофазные пленки спиропиранов I—VII получены термическим вакуумным напылением на установке ВУП-4 при остаточном давлении $2 \cdot 10^{-5}$ Торр. В качестве подложек использованы кварцевые пластинки. Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Specord M-40. Для проведения фотохимических исследований использован облучатель с ртутной лампой ДРШ-250 и набором светофильтров для выделения линий ртутного спектра. Кинетические кривые фотоокрашивания зарегистрированы на выбранной длине волны (в максимумах полос поглощения окрашенных форм спиропиранов I—VIII) непосредственно при облучении светом 313 нм на установке, собранной на базе спектрофотометра ИТАСНН PERKIN-ELMER 139. На этой же установке зарегистрированы кривые темного обесцвечивания.

Для оценки эффективности фотоокрашивания использован параметр η , представляющий собой отношение квантовых выходов исследуемого спиропирана Φ и эталонного спиропирана I', 3', 3', 6-тетраметилспиро [2Н-1-бензопиран-2,2'-индолина] Φ_1 :

$$\eta = \Phi / \Phi_1 \quad (1)$$

При низкотемпературных исследованиях (77 К) в стеклюющемся растворителе (изопентан—изопропиловый спирт, 4 : 1), когда процесс термической рециклизации отсутствует, было установлено, что фотохимическое обесцвечивание осуществляется за времена ($\tau_{1/2} \sim 10^4$ с) существенно более длительные, чем фотоокрашивание ($\tau_{1/2} \sim 10$ с), при сравнимых интенсивностях активирующего излучения. Кроме того, фотолит образцов проводится на длине волны 313 нм в области, где интенсивность перехода $S_0 \rightarrow S_2$ окрашенных форм спиропиранов ниже, чем в области 330...370 нм, где этот переход преимущественно локализован. Поэтому обратной фотореакцией при определении эффективности фотоокрашивания твердофазных аморфных пленок спиропиранов I—VII можно пренебречь.

По кривым фотоокрашивания пленок спиропиранов, зарегистрированным в максимумах поглощения окрашенных форм в одинаковых условиях облучения, $D = f(t_{\text{обл}})$ строят кривые $D/D_{\infty} = f(t_{\text{обл}})$, где D_{∞} — максимальное, равновесное значение оптической плотности, достигаемое при данных условиях облучения. Далее определяют тангенс угла наклона кривой $D/D_{\infty} = f(t_{\text{обл}})$ в начальный момент времени, который для рассматриваемой реакции типа $A \rightleftharpoons B$ представляет собой сумму констант скоростей прямой фотолитической ($k_{\text{ф}}$) и обратной термической (k_{Δ}). По кривым термообесцвечивания легко определить k_{Δ} и таким образом получить значение $k_{\text{ф}}$. С другой стороны, квантовый выход фотореакции по определению:

$$\Phi = (-d[A]/dt) / I_{\text{погл}} \quad (2)$$

где $[A]$ — концентрация исходного соединения, $I_{\text{погл}}$ — интенсивность поглощенного света.

$$I_{\text{погл}} = I_0(1 - 10^{-\varepsilon[A]l})S \quad (3)$$

здесь I_0 — интенсивность падающего излучения; ε — молярный коэффициент экстинкции на длине волны облучения; l — толщина поглощающего слоя; S — площадь поверхности на которую падает излучение. В том случае, когда оптическая плотность на длине волны облучения менее 0,1, можно записать:

$$I_{\text{погл}} = 2,303 I_0 \varepsilon[A]l S \quad (4)$$

для единицы объема, таким образом:

$$-d[A]/dt = 2,303 I_0 \Phi \epsilon [A] \quad (5)$$

или:

$$-d[A]/dt = k' \Phi [A] \quad (6)$$

где

$$k' \Phi = 2,303 I_0 \Phi \epsilon \quad (7)$$

В данном случае, когда процесс фотоокрашивания $A \rightleftharpoons B$ для пленок соединений I—VII осуществляется за времена порядка 10 с, а фотообесцвечивание и фотодеградация проявляются за время приблизительно 10^4 с, можно считать, что константа скорости накопления фотопродукта B равна константе скорости убыли исходного соединения (A)— $k_{\Phi} = k'$. И, таким образом, определив ϵ на длине волны облучения (313 нм), получают по уравнению (1) η . Значения молярных коэффициентов экстинкции для оценки эффективности фотореакции пленок соединений I—VII получают по спектрам поглощения растворов спиропиранов в толуоле.

В качестве адсорбента для препаративной хроматографии используют Al_2O_3 (нейтральная, II ст. акт. по Брокману).

Данные элементного анализа для синтезированных соединений на C, H и N соответствуют вычисленным.

1',3',3',6-Тетраметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] (I) синтезирован по методике, опубликованной в работе [9].

1',3',3',8-Тетраметил-6-формилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] (II, $C_{21}H_{21}NO_2$). Смесь 1,37 г (5 ммоль) перхлората VIII ($R^1 = CH_3$) и 0,82 г (5 ммоль) альдегида IX ($R^2 = CHO$, $R^3 = CH_3$) в 25 мл 2-пропанола нагревают до кипения, добавляют 0,43 г (5 ммоль) пиперидина и кипятят 1 ч. Реакционную смесь охлаждают, выливают в 30 мл воды и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают водой, сушат сульфатом натрия, эфир упаривают, остаток хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (2×40 мм, элюент $CHCl_3$). Выход 0,93 г (58%). $T_{пл}$ 145...146 °C (из гептана). Спектр ПМР: 1,14 (3H, с, 3'- CH_3), 1,22 (3H, с, 3'- CH_3), 1,96 (3H, с, 8- CH_3), 2,66 (3H, с, 1'- CH_3), 5,76 (1H, д, $J = 10$ Гц, 3-Н), 6,50...7,46 (7H, м, 4-Н, Наром), 9,81 м. д. (1H, с, 6-CHO).

1',3',3',6-Тетраметил-8-формилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] (III, $C_{21}H_{21}NO_2$). Получают аналогично спиропирану II из 1,37 г (5 ммоль) перхлората VIII ($R^1 = CH_3$) и 0,82 г (5 ммоль) альдегида IX ($R^2 = CH_3$, $R^3 = CHO$). Выход 0,89 г (56%). $T_{пл}$ 105...106 °C (из этанола). Спектр ПМР: 1,12 (3H, с, 3'- CH_3), 1,25 (3H, с, 3'- CH_3), 2,16 (3H, с, 6- CH_3), 2,68 (3H, с, 1'- CH_3), 5,78 (1H, д, $J = 10$ Гц, 3-Н), 6,49...7,42 (7H, м, 4-Н, Наром), 10,06 м. д. (1H, с, 8-CHO).

1'-Бензил-3',3',6-триметил-8-формилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] (IV, $C_{27}H_{25}NO_2$). Получают аналогично спиропирану II из 1,25 г (5 ммоль) перхлората VIII ($R^1 = CH_2Ph$) и 0,82 г (5 ммоль) альдегида IX ($R^2 = CH_3$, $R^3 = CHO$). Выход 1,05 г (53%). $T_{пл}$ 127...128 °C (из гептана). Спектр ПМР: 1,26 (3H, с, 3'- CH_3), 1,31 (3H, с, 3'- CH_3), 2,17 (3H, с, 6- CH_3), 4,13 (1H, д, $J = 15$ Гц, 1'- CH_2Ph), 4,52 (1H, д, $J = 15$ Гц, 1'- CH_2Ph), 5,79 (1H, д, $J = 10$ Гц, 3-Н), 6,21...7,38 (12H, м, 4-Н, Наром), 10,09 м. д. (1H, с, 8-CHO).

1'-Бензил-3',3'-диметил-6-метокси-8-формилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] (V, $C_{27}H_{25}NO_3$). Получают аналогично спиропирану II из 1,75 г (5 ммоль) перхлората VIII ($R^1 = CH_2Ph$) и 0,9 г (5 ммоль) альдегида IX ($R^2 = OCH_3$, $R^3 = CHO$). Выход 0,99 г (48%). $T_{пл}$ 161...162 °C (из гептана). Спектр ПМР: 1,26 (3H, с, 3'- CH_3), 1,32 (3H, с, 3'- CH_3), 3,72 (3H, с, 6-OCH₃), 4,13 (1H, д, $J = 15$ Гц, 1'- CH_2Ph), 4,51 (1H, д, $J = 15$ Гц, 1'- CH_2Ph), 5,83 (1H, д, $J = 10$ Гц, 3-Н), 6,21...7,22 (12H, м, 4-Н, Наром), 10,09 м. д. (1H, с, 8-CHO).

6-Бензилокси-1',3',3'-триметил-8-формилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] (VI, $C_{27}H_{25}NO_3$). Получают аналогично спиропирану II из 1,37 г (5 ммоль) перхлората VIII ($R^1 = CH_3$) и 1,28 г (5 ммоль) альдегида IX ($R^2 = OCH_2Ph$, $R^3 = CHO$). Выход 0,83 г (41%). $T_{пл}$ 47...48 °C (из гексана). Спектр ПМР: 1,12 (3H, с, 3'- CH_3), 1,26 (3H, с, 3'- CH_3), 2,70 (3H, с, 1'- CH_3), 4,98 (2H, с, 6-OCH₂Ph), 5,81 (1H, д, $J = 10$ Гц, 3-Н), 6,45...7,32 (12H, м, 4-Н, Наром), 10,08 м. д. (1H, с, 8-CHO).

1'-Бензил-6-бензилокси-3',3'-диметил-8-формилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин] (VII, $C_{33}H_{29}NO_3$). Получают аналогично спиропирану II из 1,75 г (5 ммоль) перхлората VIII ($R^1 = CH_2Ph$) и 1,28 г (5 ммоль) альдегида IX ($R^2 = OCH_2Ph$, $R^3 = CHO$). Выход 1,10 г (45%). $T_{пл}$

61...62 °С (из гексана). Спектр ПМР: 1,24 (3H, с, 3'-CH₃), 1,32 (3H, с, 3'-CH₃), 4,13 (1H, д, $J=15$ Гц, 1'-CH₂Ph), 4,52 (1H, д, $J=15$ Гц, 1'-CH₂Ph), 4,97 (2H, с, 6-OCH₂Ph), 5,84 (1H, д, $J=10$ Гц, 3-H), 6,24...7,37 (12H, м, 4-H, H_{аром}), 10,08 м. д. (1H, с, 8-CHO).

Настоящая работа выполнена при совместной поддержке Международного научного фонда и правительства Российской Федерации (грант RNG-300), а также Межвузовской научно-технической программы «Химия», раздел «Теоретическая и прикладная фотохимия».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукьянов Б. С., Иванов Н. Б., Ниворожкин Л. Е., Минкин В. И., Бородин Г. С. // ХГС. — 1995. — № 9. — С. 1253.
2. Gugliemetti R. // Photochromism Molecules and Systems / Ed. H. Durr and H. Bouas-Laurent. — Amsterdam: Elsevier, 1990. — P. 314.
3. Bertelson R. C. // Techniques in Chemistry / Ed. G. H. Brown — New York: Wiley, 1971. — P. 45.
4. Nakayama T., Shimizu I., Kakado H., Inone E. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1971. — Vol. 44. — P. 3203.
5. Yoshida T., Mivunaka A., Funakoshi N. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1986. — N 2. — P. 437.
6. Yoshida T., Mivunaka A., Funakoshi N. // Thin Solid Films. — 1986. — Vol. 162. — P. 343.
7. Minikin V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 1994. — Vol. 246.
8. Блок Р. В. // ЖФХ. — 1978. — Т. 52. — С. 1683.
9. Hinnen A., Audic C., Gantron R. // Bull. Soc. chim. France. — 1968. — N 5. — P. 2066.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного университета,
Ростов-на-Дону 344090

Поступило в редакцию 28.02.96