

## 02 Фотохромные свойства и ГКР спектры индолинового спиропирана в нанокompозитных пленках на основе серебра

© С.А. Маскевич<sup>1,2</sup>, Г.Т. Василюк<sup>2</sup>, В.Ф. Аскирка<sup>2</sup>, Н.Д. Стрекаль<sup>2</sup>, Б.С. Лукьянов<sup>3,4</sup>, А.Г. Стариков<sup>3</sup>, А.А. Старикова<sup>3</sup>, М.Б. Лукьянова<sup>3</sup>, А.Д. Пугачев<sup>3</sup>, В.И. Минкин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет,  
Международный государственный экологический институт им. А.Д. Сахарова,  
220070 Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Гродненский государственный университет им. Я. Купалы,  
230023 Гродно, Беларусь

<sup>3</sup> Южный федеральный университет,  
344006 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>4</sup> Донской государственный технический университет,  
344000 Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: sergei.maskevich@gmail.com, vasilyuk@grsu.by

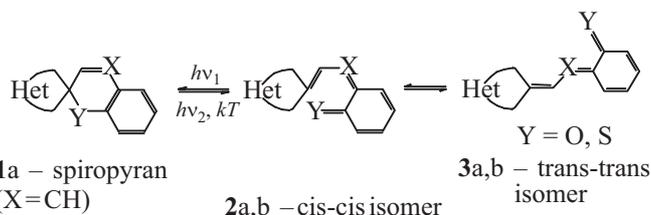
Поступила в редакцию 14.02.2018 г.

Методами спектрофотометрии, спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света и квантовой химии изучены структура и фотохромные превращения композитных металлоорганических наноструктурированных систем, состоящих из наночастиц Ag с оболочкой из молекул индолинового спиропирана (ИБСП), осажденных из растворов на наночастицы. Анализ экспериментальных данных показал, что изученные наноструктурированные системы обладают фотохромными свойствами, проявляющимися в обратимых фотоиндуцированных изменениях как электронных спектров поглощения, так и относительной интенсивности полос ГКР. Открытая форма ИБСП, образовавшаяся в металлоорганической наноструктурированной пленке в результате фотохромных превращений, имеет геометрию адсорбции, а возможно, и конформацию, отличную от той, что образуется в результате хемосорбции молекул ИБСП на коллоидах серебра.

DOI: 10.21883/OS.2018.06.46081.45-18

### Введение

В качестве базы для разработки перспективных устройств молекулярной электроники и фотоники рассматриваются фотохромные соединения, которые под действием света обратимо изменяют свои свойства и могут использоваться в качестве фотопереклюателей различного типа [1]. Важнейшими классами органических фотохромов остаются до сих пор спиропираны **1a** и спирооксазины **1b**, проявляющие фотохромные свойства как в растворах, так и в полимерных матрицах [2–4]:



**1a** – spiropyran

(X=CH)

**1b** – spiroxazine

(X=N)

**2a,b** – cis-cis isomer

**3a,b** – trans-trans isomer

Фотохимия этих соединений основывается на фотофизических процессах, связанных с электронным возбуждением пиранового или оксазинового фрагментов. Циклический бесцветный изомер **1**, поглощая УФ из-

лучение, превращается в окрашенный (открытый) изомер **2,3**, который под действием видимого излучения, поглощаемого им, снова превращается в исходный циклический изомер. Способность к проявлению фотохромных свойств и спектральные характеристики фотоиндуцированных форм зачастую зависят от строения гетероциклической (Het) части молекулы.

Многочисленные исследования механизма фотоокрашивания спиропиранов были обобщены в обзорах [5,6]. Однако вопрос об общем механизме фотоокрашивания не решен до сих пор, хотя в предлагаемых различными авторами схемах фотохромных превращений имеется много общего. Комплексный подход к изучению корреляции структуры и свойств заключается прежде всего в квантово-химическом анализе устойчивости спиропирановых структур и равновесия спиропиран–мероцианин.

Особый интерес представляет изучение фотохромизма в полимерных матрицах и в адсорбированном состоянии на границе раздела фаз, так как все современные фоточувствительные материалы, включая элементы оптической памяти, связаны с превращениями адсорбированных поверхностных слоев. Одним из наиболее эффективных методов, применяемых для исследований адсорбатов на металлической поверхности, является спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния

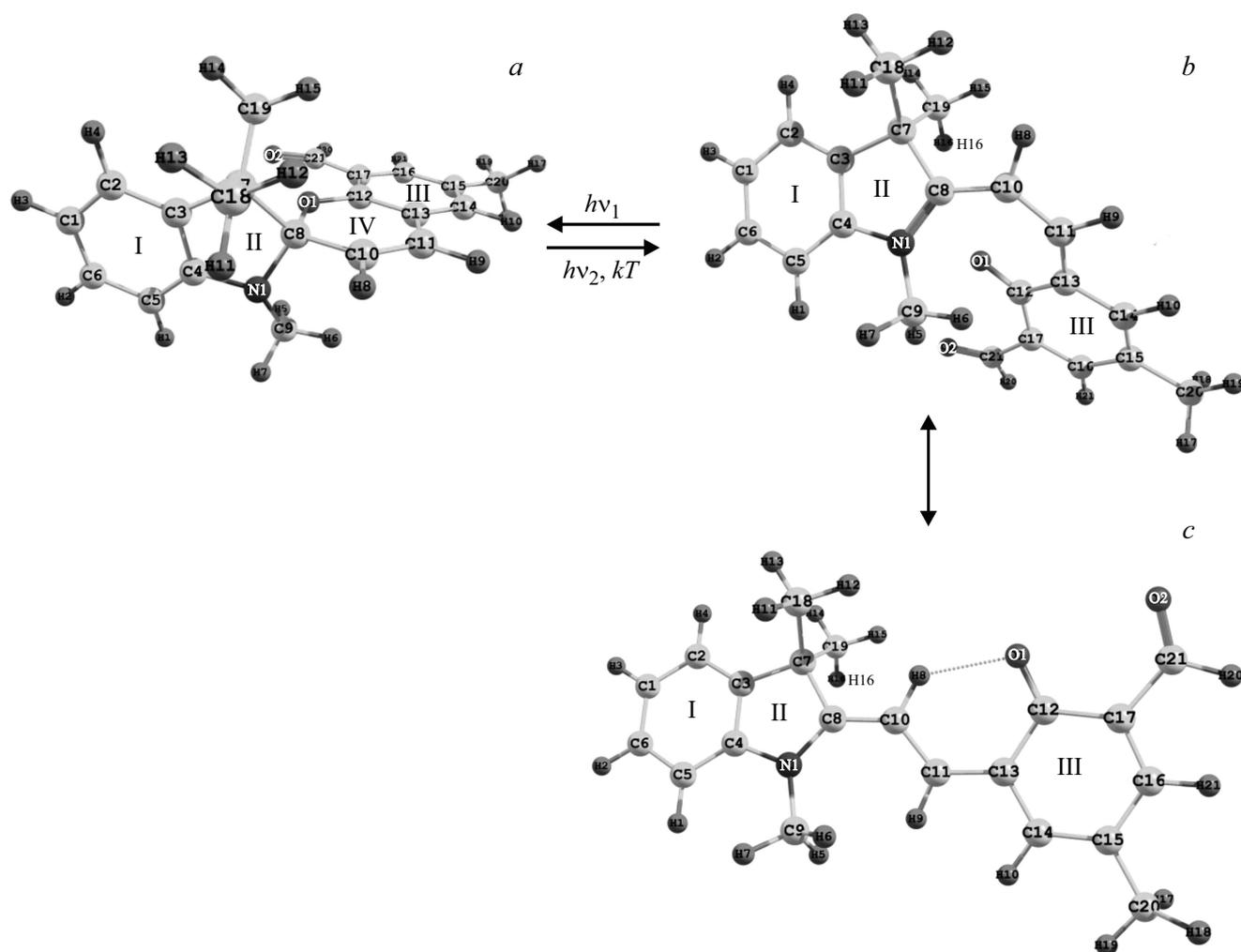


Рис. 1. Структурные формулы закрытой (а) и открытой (*цис-цис-* (b) и *транс-транс-* (c) изомеров) форм молекул ИБСП.

(ГКР) света [7]. Ранее [8–17] для отдельных соединений из классов спиропиранов и диарилэтенон были зарегистрированы, а в некоторых случаях и интерпретированы спектры резонансного КР (РКР) и ГКР в адсорбированном состоянии при различных условиях. При этом было зафиксировано проявление фотохромных свойств спиропиранов оксаинданового ряда и диарилэтенон, осажденных на пленки серебра.

Ранее некоторыми авторами ([18–20] и др.) была высказана гипотеза о повышении эффективности фотохимических процессов вблизи наноструктурированной поверхности металла и построены соответствующие теоретические модели. Позднее данная гипотеза была подтверждена экспериментально, например [21,22], для таких объектов как фотовольтаические ячейки и фотокаталитические системы. Это позволяет рассчитывать на повышение эффективности фотохромизма молекулярных систем вблизи наноструктурированной поверхности металла с плазмонными свойствами.

В настоящей работе методом спектроскопии ГКР света проведено исследование фотоиндуцированных изменений молекулярной структуры спироциклического соединения из класса спиропиранов (1,3,3,6'-тетраметил-8'-формил-спиро-индолин-2,2'-[2Н]-хромен) (ИБСП) (рис. 1), в твердофазных наноструктурированных фотохромных пленках (ТНФП) серебра, состоящих из наночастиц Ag с оболочкой из молекул ИБСП.

### Техника и методика эксперимента

Выбранные для исследования соединения были получены в Научно-исследовательском институте физической и органической химии Южного федерального университета (Ростов-на-Дону, РФ).

В настоящей работе использовали специальную технологию получения экспериментальных образцов на кварцевых подложках, содержащих ИБСП и наночастицы серебра. Смешивая цитратный гидрозолю серебра [23,24] и растворы спиропирана в ацетонитриле ( $H_3C-C\equiv N$ ), а

затем, нанося смесь методом послойного осаждения [25] на кварцевые подложки, мы получили нанокompозитные системы, представляющие собой достаточно однородные ТНФП, состоящие из наночастиц серебра с оболочкой из молекул ИБСП и растворителя, максимум плазмонной полосы поглощения которых расположен вблизи 428 nm.

Структура пленок контролировалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), а оптические характеристики — спектрофотометрически. Структура и фотопревращения фотохромных молекул, в том числе в составе нанокompозитных систем, контролировались путем регистрации спектров поглощения и вторичного излучения в дальнем поле.

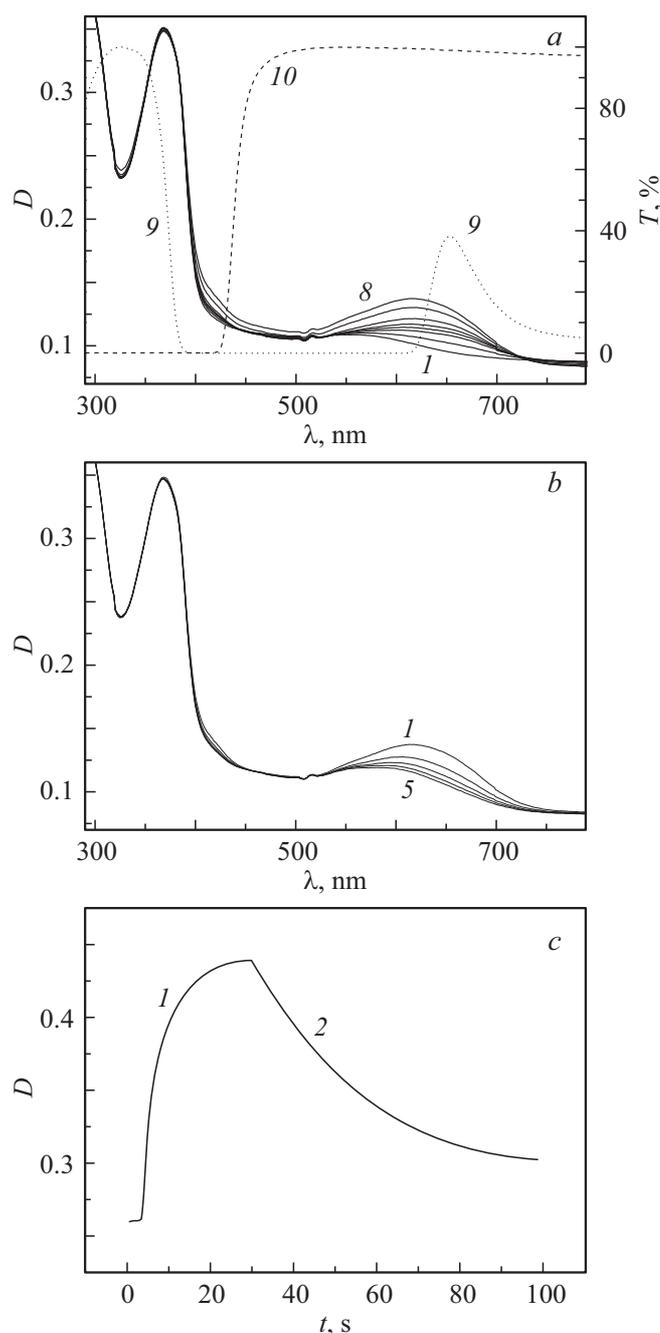
Для регистрации спектров вторичного излучения, в том числе и спектров ГКР, применялся спектрометр ДФС-52 (ЛОМО, РФ). В качестве источника возбуждения применялся аргоновый лазер Omnicrome-543 (Omnicrome, Канада). Плотность мощности лазерного излучения на образце составляла 5–10 мВт/мм<sup>2</sup>.

Для получения спектров поглощения исследуемых в работе объектов в ультрафиолетовой и видимой областях спектра применялись спектрофотометры SPECORD 200 (Carl Zeiss, Германия) и Cary 50 Bio (Varian, Нидерланды). При их регистрации не учитывалось возможное рассеяние и отражение от образца. Фотохимические эксперименты проводились с использованием осветителя LC-4 (Hamamatsu, Япония). Для выделения УФ составляющей излучения использовался светофильтр УФС-1. Облучение пленок видимым светом осуществлялось через светофильтр ЖС-16. Спектры пропускания указанных светофильтров представлены на рис. 2, а.

В настоящей работе все квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного пакета PC GAMESS 7.1.G (Firefly). Равновесная геометрия и колебательные спектры молекулы ИБСП рассчитаны с использованием теории функционала плотности (DFT), гибридного трехпараметрического обменного функционала Беке с корреляционным функционалом Ли–Янга–Парра (B3LYP). Расчет КР спектров молекул проводился методом *ab initio* с использованием базиса 6-31G (d, p).

## Обсуждение результатов

На рис. 2 для осажденного из метанольного раствора на кварцевой подложке ИБСП представлены спектры поглощения при различных дозах облучения УФ и видимым светом. В спектре регистрируются две полосы: одна в УФ области спектра с максимумом при 365 nm, а вторая — в видимой области с максимумом при 620 nm. Первая, как известно, связана с поглощением молекул ИБСП в циклической форме (рис. 1, а), а вторая — с поглощением молекул в открытой форме (рис. 1, б, в). В процессе облучения УФ светом интенсивность первой полосы поглощения несколько умень-



**Рис. 2.** Спектры поглощения пленки ИБСП, осажденного на кварцевой подложке из метанольного раствора, после фотооблучения с различным временем экспозиции: (а) через светофильтр УФС1 в течение 15 (2), 30 с (3), 1 (4), 2 (5), 3 (6), 5 (7), 10 min (8), до облучения (1), спектры пропускания светофильтров УФС1 (9) и ЖС-16 (10); (б) через светофильтр УФС1 (10 min) и затем через ЖС-16 в течение 15 (2), 30 с (3), 1 (4), 2 min (5); (с) кинетические кривые изменения оптической плотности ТНФП на длине волны 620 nm под действием УФ излучения (1) и видимого света (2).

шается, а интенсивность второй полосы одновременно увеличивается (рис. 2, а, кривые 2–8). Такие изменения свидетельствуют о том, что в адсорбционном слое под

действием УФ излучения происходят фотохромные превращения ИБСП и образуется открытая форма молекул (относительная концентрация молекул открытой формы увеличивается, а закрытой формы — уменьшается). Данные изменения являются обратимыми и под действием видимого света молекула ИБСП вновь циклизуется, о чем свидетельствуют спектры поглощения на рис. 2, *b*.

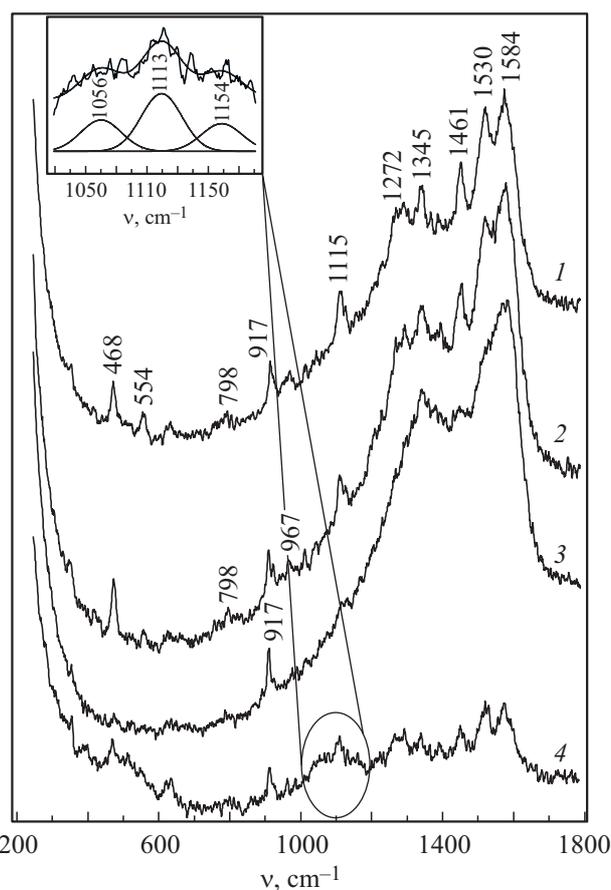
Анализируя детали спектров поглощения на рис. 2, *b*, отметим следующее. Полоса поглощения с максимумом при 620 nm, образовавшаяся в результате УФ облучения осажденного слоя ИБСП, неоднородно уширена. Спектральное положение данной полосы несколько зависит от времени экспозиции видимым светом. По мере увеличения времени экспозиции длинноволновая полоса поглощения не только уменьшается по интенсивности, но и смещается в коротковолновую сторону. Вполне вероятно, что это связано с наличием нескольких изомеров открытой формы ИБСП (рис. 1, *b, c*), которые после УФ облучения образца присутствуют в определенном соотношении в адсорбированном слое ИБСП, а также их агрегатов. По мере облучения видимым светом изомеры открытой формы ИБСП, поглощающие в относительно более длинноволновой области, фотоциклируются и тем самым „обесцвечиваются“.

Соединение ИБСП проявляет фотохромные свойства и в ТНФП на основе наночастиц серебра. Это иллюстрирует рис. 2, *c*, на котором представлены кривые, отражающие динамику фотоокрашивания образца под действием УФ излучения (кривая 1) и фотообесцвечивания под действием видимого света (кривая 2).

Для того чтобы оценить возможность существования различных изомеров открытой формы ИБСП в адсорбированном состоянии, проанализируем представленные на рис. 3 спектры ГКР ТНФП на основе цитратного золя серебра и ацетонитрильного раствора ИБСП. Для регистрации спектров ГКР использовалось лазерное излучение с длиной волны  $\lambda_b = 488$  nm. Данная длина волны соответствует минимальному поглощению как закрытой, так и открытой форм спиропирана (рис. 2), и поэтому влияние возбуждающего излучения на соотношение концентраций этих форм фотохрома в процессе регистрации спектров будет несущественным.

Частоты колебательных полос, проявляющихся в спектрах ГКР, и возможное их отнесение к типам колебаний, основанное на результатах квантово-химических расчетов, представлены в таблице.

Проявляющиеся в спектрах ГКР колебания принадлежат открытой форме молекул ИБСП. Об этом свидетельствует, например, относительно высокая интенсивность в спектрах ГКР полос в области 468 и 1115  $\text{cm}^{-1}$ , связанных отдельно с колебаниями индолинового (циклы I, II) или бензольного (цикл III) фрагментов. Отметим, что деформационные колебания в области 400–600  $\text{cm}^{-1}$  бензольного фрагмента активны и в спектрах ГКР спиропиранов оксаинданового ряда [11]. Относительно высокой интенсивностью выделяются полосы около 1272, 1530, 1584  $\text{cm}^{-1}$ , связанные с



**Рис. 3.** Спектры ГКР ТНФП на основе цитратного золя серебра и ацетонитрильного раствора ИБСП,  $\lambda_b = 488$  nm: до облучения (1), после облучения через светофильтр УФС1 в течение 6 min (2), после последующего облучения через светофильтр ЖС-16 в течение 20 min (3), после последующего облучения через светофильтр УФС-1 в течение 12 min (4), на вставке — разложение спектра ГКР в области 1050–1150  $\text{cm}^{-1}$  на полосы с использованием распределения Гаусса.

плоскими колебаниями циклов и диеновой цепи молекул открытой формы ИБСП, что указывает на эффективное взаимодействие обоих фрагментов (бензольного и индолинового) с наноструктурированной поверхностью серебра. Вероятно, фактором, определяющим интенсивность сигнала ГКР в целом, является зависящая от наличия поверхности активных групп и гетероатомов в молекулах эффективность взаимодействия поверхностных плазмонов с  $\pi$ -системой циклов ИБСП. При этом проявление (активность) той или иной колебательной моды в спектре связано с влиянием данного колебания на взаимодействие поверхностных плазмонов с молекулой в целом. В рамках такого [26] концептуального подхода понятна высокая интенсивность в спектрах ГКР ИБСП (рис. 3) полос 1115 и 1461  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленных колебаниями  $\text{CH}_3$ -групп. Данные колебания отражаются на величине интеграла перекрытия волновых функций  $\pi$ -электронов и осциллирующих свободных электронов коллоидов серебра.

Частоты полос спектров ГКР ИБСП в условиях, соответствующих рис. 3, и их отнесение к типам колебаний, сделанное на основе квантово-химических расчетов

Экспериментальные значения частот колебаний (в $\text{cm}^{-1}$ )		Расчетные значения частот колебаний (в $\text{cm}^{-1}$ ) и их отнесение	
Рис. 3 (2)	Рис. 3 (4)	<i>Цис-цис</i>	<i>Транс-транс</i>
468ср	468ср	452: $\delta$ (III), $\tau$ (III), $\delta$ ( $\text{C}_{12}\text{O}_1$ )	472: $\delta$ (III)
554сл	+	560: $\tau$ (III), $\delta$ ( $\text{C}_3\text{C}_7\text{C}_8$ )	554: $\delta$ (I,II), $\delta$ ( $\text{C}_4\text{C}_3\text{C}_7$ ), $\delta$ ( $\text{C}_3\text{C}_4\text{N}_1$ )
625сл	627ср	624: $\delta$ (I), $\delta$ (III), $\delta$ ( $\text{C}_{10}\text{C}_{11}\text{C}_{13}$ ), $\delta$ ( $\text{N}_1\text{C}_8\text{C}_{10}$ )	621: $\delta$ (I), $\delta$ (III), $\delta$ ( $\text{C}_{10}\text{C}_{11}\text{C}_{13}$ ), $\delta$ ( $\text{C}_8\text{N}_1\text{C}_9$ )
798сл	+	805: $\delta$ (I, II), $\tau$ (III); $\rho$ ( $\text{C}_{12}\text{O}_1$ )	803: $\delta$ (III), $\delta$ ( $\text{C}_{17}\text{C}_{12}\text{O}_1$ ); 818: $\delta$ (III), $\delta$ ( $\text{C}_{17}\text{C}_{12}\text{O}_1$ ), $\delta$ ( $\text{C}_{10}\text{C}_{11}\text{C}_{13}$ ), $\nu$ ( $\text{C}_{15}\text{C}_{20}$ )
917ср	916ср	$\nu$ (C–C) ацетонитрила	
967сл	+	978: $\delta$ (III), $\nu$ ( $\text{C}_{15}\text{C}_{20}$ ), $\delta$ ( $\text{C}_{14}\text{C}_{15}\text{C}_{16}$ )	978: $\delta$ (III), $\nu$ ( $\text{C}_{12}\text{C}_{13}$ ), $\nu$ ( $\text{C}_{15}\text{C}_{16}$ )
	1056сл	1054: $\delta$ (I, II), $\nu$ ( $\text{C}_9\text{N}_1$ ), $\nu$ ( $\text{C}_8\text{N}_1$ )	1053: $\delta$ (I)
1115ср	1113ср	1095: $\delta$ (I, II), $\rho$ ( $\text{C}_{9,18,19}\text{H}$ )	1064: $\delta$ (I), $\nu$ ( $\text{C}_9\text{N}_1$ ), $\delta$ ( $\text{C}_{12}\text{O}_1$ )
	1154сл	1160: $\delta$ (I, II), $\nu$ ( $\text{C}_4\text{N}_1$ )	1094: $\delta$ (I, II), $\rho$ ( $\text{C}_{9,18,19}\text{H}$ )
1234сл	1227сл	1234: $\delta$ (II), $\nu$ ( $\text{C}_7\text{C}_8$ ), $\nu$ ( $\text{C}_{10}\text{C}_{11}$ ), $\nu$ ( $\text{C}_4\text{N}_1$ )	1157: $\delta$ (I, II), $\nu$ ( $\text{C}_4\text{N}_1$ ), $\nu$ ( $\text{C}_3\text{C}_4$ )
1272сл	1270сл	1279: $\delta$ (I, II), $\delta$ (III), $\nu$ ( $\text{C}_9\text{N}_1$ );	1234: $\delta$ (II), $\nu$ ( $\text{C}_7\text{C}_8$ ), $\nu$ ( $\text{C}_{10}\text{C}_{11}$ ), $\nu$ ( $\text{C}_8\text{N}_1$ )
1303сл	1300сл	1294: $\delta$ (I, II), $\delta$ (III), $\nu$ ( $\text{C}_{17}\text{C}_{21}$ ), $\nu$ ( $\text{C}_{15}\text{C}_{20}$ )	1272: $\delta$ (I, II), $\nu$ ( $\text{C}_4\text{N}_1$ )
1345ср	1344ср	1348: $\delta$ (I, II), $\nu$ ( $\text{C}_9\text{N}_1$ )	1280: $\delta$ (II), $\delta$ (III)
+	1398сл	1399: $\delta$ (I, II), $\nu$ ( $\text{C}_4\text{N}_1$ )	1294: $\delta$ (CCH), $\nu$ ( $\text{C}_{10}\text{C}_{11}$ )
1461ср	1460ср	1464: $\delta$ (III), $\nu$ ( $\text{C}_{12}\text{C}_{17}$ ), $\nu$ ( $\text{C}_{15}\text{C}_{16}$ ), $\nu$ ( $\text{C}_{16}\text{C}_{17}$ ), $\delta$ ( $\text{C}_{21}\text{H}$ )	1335: $\delta$ (I, II), $\nu$ ( $\text{C}_4\text{N}_1$ )
1530с	1530с	1530: $\delta$ (III), $\nu$ ( $\text{C}_{14}\text{C}_{15}$ ), $\nu$ ( $\text{C}_{15}\text{C}_{16}$ ), $\nu$ ( $\text{C}_{16}\text{C}_{17}$ ), $\delta$ ( $\text{C}_9\text{H}$ )	1393: $\delta$ (I, II), $\nu$ ( $\text{C}_8\text{N}_1$ ); 1404: $\delta$ (I, II), $\nu$ ( $\text{C}_4\text{N}_1$ )
1584с	1584с	1580: $\delta$ (II, III), $\nu$ ( $\text{C}_8\text{N}_1$ ), $\nu$ ( $\text{C}_{12}\text{O}_1$ ), $\nu$ ( $\text{C}_{10}\text{C}_{11}$ ), $\nu$ ( $\text{C}_8\text{C}_{10}$ ), $\nu$ ( $\text{C}_{11}\text{C}_{13}$ )	1476: $\delta$ ( $\text{C}_9\text{H}$ )
			1530: $\delta$ (I, II), $\nu$ ( $\text{C}_4\text{N}_1$ ), $\nu$ ( $\text{C}_9\text{N}_1$ )
			1578: $\delta$ (II, III), $\nu$ ( $\text{C}_8\text{C}_{10}$ ), $\nu$ ( $\text{C}_8\text{N}_1$ ), $\nu$ ( $\text{C}_{10}\text{C}_{11}$ )

Примечание.  $\nu$  — валентные колебания,  $\delta$  — плоские деформационные колебания кольца или связи,  $\rho$  — неплоские деформационные колебания связи,  $\tau$  — неплоские деформационные колебания кольца, с — сильная интенсивность, ср — средняя интенсивность, сл — слабая интенсивность, + — достоверно детектируется очень слабая полоса.

Облучение данного образца УФ излучением не приводит к принципиальным видимым изменениям спектра ГКР (сравните кривые 1 и 2 на рис. 3). Можно лишь отметить некоторое улучшение после УФ облучения качества спектра в области  $1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ , проявляющееся в лучшем разрешении колебательных полос. После последующего облучения образца видимым светом, способным стимулировать реакцию циклизации молекул ИБСП, спектр ГКР претерпевает качественные изменения (сравните кривые 2 и 3 на рис. 3). Практически исчезают спектральные отличия, связанные с колебаниями отдельно хроменого и индолинового компонентов, что свидетельствует о том, что детектируемая методом ГКР открытая форма спиропирана практически отсутствует. Это может произойти как вследствие фотоциклизации молекул открытой формы, так и вследствие других их фотопревращений, например фоторазрушения. Спектр ГКР облученного через светофильтр ЖС-16 образца представляет собой практически только две широкие полосы в области  $1350$  и  $1590\text{ cm}^{-1}$  и одну узкую полосу

$917\text{ cm}^{-1}$ . Широкие полосы в области  $1350\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  часто присутствуют в спектрах ГКР [27]. Их связывают с колебаниями графитизированного углерода, образующегося на наноструктурированной поверхности серебра в результате фотохимических или электрохимических процессов. Полоса  $917\text{ cm}^{-1}$  характеристична для колебаний C–C-связи ацетонитрила [28], использованного в наших экспериментах в качестве растворителя.

Поэтому вероятно, что в результате фотооблучения ТНФП цитратного золь серебра сначала УФ, затем видимым светом в образце на поверхности коллоидов сформировалась матрица из растворителя и различных форм спиропирановых молекул и их агрегатов, содержащая также и молекулы спиропирана в циклической форме.

После последующего УФ облучения образца открытая форма молекул ИБСП снова детектируется (сравните кривые 4 и 1 на рис. 3). В спектре проявляются все характерные для открытой формы спиропирана полосы. В дальнейшем такую открытую форму молекул

ИБСП, образовавшуюся после предшествующей фотоциклизации исходной открытой (окрашенной) формы в составе композитной пленки серебра, будем обозначать ИБСП-н. Регистрируемый для ИБСП-н спектр ГКР (кривая 4) несколько отличается от исходного спектра (кривая 1). В данном спектре дополнительно проявляются колебательные полосы в области 1056 и 1154  $\text{cm}^{-1}$ , а полосы 554 и 967  $\text{cm}^{-1}$  в спектре ИБСП-н практически не проявляются. Исходя из квантово-химических расчетов, колебательные полосы 1056 и 1154  $\text{cm}^{-1}$  могут быть связаны с плоскими деформационными колебаниями индолинового фрагмента открытой формы молекул спиропирана (таблица). При этом для данных колебательных мод наиболее заметны изменения длин  $\text{CN}_1$ -связей. По этой причине можно сделать вывод, что особым активным центром взаимодействия молекул ИБСП-н с коллоидами серебра является гетероатом  $\text{N}_1$  индолинового фрагмента. Полоса 967  $\text{cm}^{-1}$  связана с колебательными модами, вызванными деформационными колебаниями цикла III как для *цис-цис*-, так и для *транс-транс*-изомеров. Поэтому наблюдаемые различия в спектрах ГКР открытых форм ИБСП и ИБСП-н в ТНФП цитратного золя серебра могут быть интерпретированы в рамках модели [26,27], учитывающей влияние геометрии адсорбции молекул на спектры ГКР. Непосредственных доказательств того, что при переходе от ИБСП к ИБСП-н изменяется относительная концентрация *цис-цис*- и *транс-транс*-изомеров методом спектроскопии ГКР мы не находим.

Анализируя более детально спектры ГКР ИБСП на рис. 3 с точки зрения принадлежности их полос к колебаниям *цис-цис*- или *транс-транс*-изомеров (таблица), видно, что все полосы могут быть связаны с колебаниями обоих изомеров. Иначе говоря, в спектрах ГКР нет колебательных полос, характеристичных только для *цис-цис*- или для *транс-транс*-изомеров. При этом для одних полос рассчитанные и экспериментальные значения частот колебаний лучше коррелируют для *цис-цис*-изомера (1345, 1461  $\text{cm}^{-1}$ ), а для других (468  $\text{cm}^{-1}$ ) для *транс-транс*-изомера.

## Заключение

Таким образом, результаты исследований спектров оптической плотности и ГКР, во-первых, указывают на то, что в адсорбированном состоянии в составе серебряной ТНФП молекулы ИБСП проявляют фотохромизм. Во-вторых, открытая форма ИБСП в ТНФП и в адсорбированном на кварцевом стекле состоянии характеризуется спектральной гетерогенностью, проявляющейся как при измерении спектров ГКР, так и при фотометрических измерениях. Вопрос о том, какие изомеры открытой формы ИБСП формируются в адсорбированном на коллоидах серебра состоянии и какие из них более фотоустойчивы, требует дальнейших специальных исследований. Наши дальнейшие экспериментальные и квантово-

химические исследования будут направлены на выявление особенностей фотохимических превращений ряда новых спиропирановых соединений, хемосорбированных на отдельных коллоидах и кластерах серебра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф16Р-213) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-53-00187 Бел\_а), а также проекта № 561525-EPP-1-2015-1-LV-EPPKA2-CBHE-JP-ERASMUS+.

## Список литературы

- [1] *Feringa B.L.* Molecular switches. Weinheim: Wiley, 2001.
- [2] *Duerr H., Bouas-Laurent H.* Photochromism. Molecules and systems. Amsterdam: Elsevier, 1990.
- [3] *Minkin V.I.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 2751–2776.
- [4] *Лукьянов Б.С., Лукьянова М.Б.* // Химия гетероциклических соединений. 2005. Т. 3. С. 323–338; *Lukyanov B.S., Lukyanova M.B.* // Chem. Heterocycl. Comp. 2005. V. 41. P. 281–311.
- [5] *Алдошин С.М.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1144–1178; *Aldoshin S.M.* // Russian Chem. Reviews. 1990. V. 59. P. 663–684.
- [6] *Холманский А.С., Дюмаев К.М.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 241–266; *Kholmanskii A.S., Dyumaev K.M.* // Russian Chem. Reviews. 1987. V. 56. P. 136–151.
- [7] *Schlucker S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 2–42.
- [8] *Yoda K., Ohzeki T., Yuzawa T., Takahashi H.* // Spectrochim. Acta A. 1989. V. 45. P. 855–862.
- [9] *Aubard J., Mbossa C., Bertinge J.P., Dubest R., Levi G., Boshet E., Guglielmetti R.* // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Sci. and Technology. 1994. V. 246. P. 275–278.
- [10] *Маскевич С.А., Василюк Г.Т., Гачко Г.А., Кивач Л.Н., Опарин Д.А.* // ЖПС. 1996. Т. 64. С. 86–92; *Maskevich S.A., Vasilyuk G.T., Gachko G.A., Kivach L.N., Oparin D.A.* // J. Appl. Spectrosc. 1996. V. 63. P. 67–70.
- [11] *Василюк Г.Т., Маскевич С.А., Подтынченко С.Г., Степура В.И., Лукьянов Б.С., Алексеенко Ю.С.* // ЖПС. 2002. Т. 69. С. 301–306; *Vasilyuk G.T., Maskevich S.A., Podtynchenko S.G., Stepuro V.I., Luk'yanov B.S., Alekseenko Yu.S.* // J. Appl. Spectrosc. 2002. V. 69. P. 344–350.
- [12] *Vasilyuk G.T., Maskevich S.A., German A.E., Sveklo I.F., Lukyanov B.S., Ageev L.A.* // High Energy Chem. 2009. V. 43. P. 521–526.
- [13] *Piantek M., Schulze G., Koch M.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 12729–12735.
- [14] *Morton S.M., Ewusi-Annan E., Jensen L.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 7424–7429.
- [15] *Yasukuni R., Boubekri R., Grand J., Felidj N., Maurel F., Metivier R., Nakatani K., Yu P., Aubard J.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 16063–16069.
- [16] *Spangenberg A., Metivier R., Yasukuni R., Shibata K., Brosseau A., Grand J., Aubard J., Yu P., Asahi T., Nakatani K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 670–678.
- [17] *Pijper T.C., Kudernac T., Browne W., Feringa B.L.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 17623–17632.

- [18] *Nitzan A., Brus L.E.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 5321–5322.
- [19] *Nitzan A., Brus L.E.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 2205–2214.
- [20] *Das P., Metiu H.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4680–4687.
- [21] *Ueno K., Misawa H.* // J. Photochem. and Photobiology C. 2013. V. 15. P. 31–52.
- [22] *Linic S., Aslam U., Boerigter C., Morabito M.* // Nature Materials. 2015. V. 14. P. 567–576.
- [23] *Lee P.C., Meisel D.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3391–3395.
- [24] *Lok C.N., Ho Chi.M., Chen R., He Q.Y., Yu W.Y., Sun H., Tam P.K.H., Chiu J.F., Che C.M.* // J. Biol. Inorg. Chem. 2007. V. 12. P. 527–534.
- [25] *Василюк Г.Т., Маскевич С.А., Аскирка В.Ф., Герман А.Е., Ярошевич А.А., Ясинский В.М., Свекло И.Ф., Барачевский В.А., Айт А.О., Кобелева О.И., Валова Т.М., Яровенко В.Н., Краюшкин М.М.* // ЖПС. 2017. Т. 84. № 4. С. 570–577; *Vasilyuk G.T., Askirka V.F., German A.E., Sveklo J.F., Yasinskii V.M., Yaroshevich A.A., Kobeleva O.I., Valova T.M., Ayt A.O., Barachevsky V.A., Yarovenko V.N., Krayushkin M.M., Maskevich S.A.* // J. Appl. Spectrosc. 2017. V. 84. N 4. P. 588–595.
- [26] *Маскевич С.А.* Автореф. докт. дис. Минск: БГУ, 1995. 32 с.
- [27] *Набиев И.Р., Ефремов Р.Г., Чуманов Г.Д.* // УФН. 1988. Т. 154. № 3. С. 459–496; *Nabiev I.R., Efremov R.G., Chumanov G.D.* // Sov. Phys. Usp. 1988. V. 31. P. 241–262.
- [28] *Эркабаев А.М., Попов С.Э., Бушкова О.В.* // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30. С. 26–48.