

УДК 541(64+14)

ФОТОХРОМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ
ИНДОЛИНОСПИРОПИРАНА*В. Д. Арсенов, А. А. Паршуткин, В. Д. Ермакова,
М. И. Черкашин, П. П. Кислицца*

Изучены спектральные, кинетические и фотохимические свойства растворов сополимеров индолиноспиропирана с различными винильными сомономерами. Показано, что увеличение полярности растворителя, объема бокового заместителя сомомера и концентрации фотохрома в полимере приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения окрашенной формы сополимеров, уменьшению константы скорости темновой реакции обесцвечивания и квантовых выходов фотоокрашивания, фотообесцвечивания и фоторазложения. Такое поведение сополимеров объясняется полярным и стерическим влиянием полимерной цепи на фотохромные свойства спиропирана.

В последние годы появился ряд работ по синтезу и изучению нового класса фотохромных материалов — полимеров, содержащих связанные с макромолекулой фотохромные группы [1–6]. Интерес к изучению таких полимеров связан с возможностью управления фотохромными характеристиками материала путем изменения структуры и ориентации полимера.

В продолжение начатых исследований синтеза и свойств фотохромных сополимеров 1-(β -метакрилоилоксиэтил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро (индолин-2,2'[2Н-1]бензопирана) (Ф) [1–3] в настоящей работе изучено влияние полярности растворителя, строения сомомера и концентрации Ф в полимерной цепи на фотохромные свойства спиропирана. Такая постановка задачи обусловлена как недостаточностью данных о свойствах полимеров со спиропирановыми звеньями, так и ограниченным выбором сомономеров (стирол (Ст), метилметакрилат (ММА)), применяющихся в синтезе сополимеров [4–6].

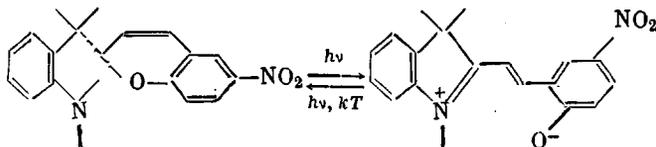
Синтез Ф, модельного спиропирана-1-(β -изобутироилоксиэтил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро (индолин-2,2'[2Н-1]бензопирана) (М) и сополимеров Ф со стиролом (Ст), 2-винилнафталином (ВН), 9-винилантраценом (ВА), 4-винилпиридином (ВП), акрилонитрилом (АН), 1-метакрилоилоксиэтил-*о*-карбораном (МК), 2-метокси-5-метакрилоилбензальдегидом (МБ) и монометакриловым эфиром этиленгликоля (МЭ), гомополимера Ф (ГФ) описан в работах [1, 2].

Полученные гомо- и сополимеры имеют молекулярную массу в пределах $(2-10) \cdot 10^5$ и являются по существу олигомерами.

Спектральные и кинетические измерения растворов сополимеров и М в этаноле, ДМФ и толуоле ($10^{-5}-10^{-4}$ моль фотохромных звеньев/л) проводили при -20 – $+50^\circ$ на спектрометрах SP-700 С «Unicum» и VSU-2Р. Растворители очищали по методам [7]. Возбуждение УФ- и видимым светом растворов осуществляли лампами ДРШ-250 и ДРШ-1000. Спектральные области с $\lambda_{\text{max}}=313, 546$ и 579 нм выделяли стеклянными светофильтрами. Интенсивность падающего света в УФ-области, измеренная с помощью ферриоксалатного актинометра, составляла $(0,9-2,7) \cdot 10^{-6}$ эйнштейн/л·сек, а в видимой области с помощью соли Рейнике [8] — $(5,1-19,6) \cdot 10^{-6}$ эйнштейн/л·сек.

При УФ-облучении растворов сополимеров и М в видимой области спектра возникает интенсивная полоса поглощения, обусловленная переходом исходной формы спиропирана с некопланарной конфигурацией в

копланарную мероцианиновую структуру, образующуюся в результате разрыва связи С—О (рис. 1)



Положение максимума этой полосы $\lambda_{\text{макс}}$ не зависит от продолжительности облучения, интенсивности возбуждающего света и совпадает с максимумом поглощения окрашенной формы, возникающей термическим путем [1].

Увеличение полярности растворителя вызывает гипсохромный сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ сополимеров и М, причем в одном и том же

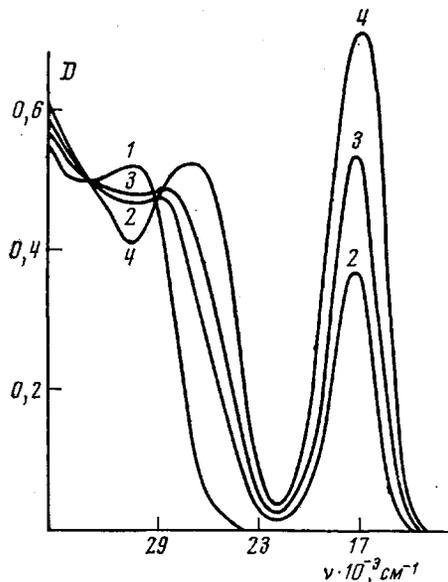


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения гомополимера Ф в толуоле при 18° ($c = 2 \cdot 10^{-3}\%$):

1 — исходный раствор; 2 — после облучения в течение 1, 3 — 2, 4 — 3 мин.

Рис. 2. Кинетические кривые темнового обесцвечивания растворов полимеров и сополимеров в толуоле:

1 — М; 2 — Ст — Ф (I), 3 — Ст — Ф (II), 4 — сополимер ВН — Ф (20°, концентрация указана в таблице)

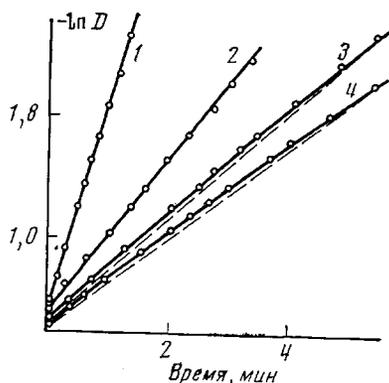


Рис. 2

растворителе $\lambda_{\text{макс}}$ сополимера отличается от М. Величина сдвига между $\lambda_{\text{макс}}$ сополимеров и М (таблица) показывает, что только электронодонорные (пиридин) и объемные электроноакцепторные (карборан) заместители в полярных растворителях (этанол, ДМФ) приводят к батохромному сдвигу, в то время как другие заместители (бензальдегидная, нитрильная и оксигруппы) вызывают гипсохромный сдвиг.

В толуоле величина гипсохромного сдвига $\lambda_{\text{макс}}$ для сополимеров со Ст (I) и ВН с близкой концентрацией Ф в макромолекуле различается незначительно. У сополимеров ВА—Ф и Ст—Ф (II) с более высоким содержанием Ф в полимере $\Delta\lambda$ увеличивается. Наиболее сильный сдвиг наблюдается у ГФ, содержащего только спиропирановые звенья. Это свидетельствует об определяющем влиянии концентрации фотохромных групп на положение $\lambda_{\text{макс}}$. Значения $\lambda_{\text{макс}}$ ГФ в толуоле и ДМФ в отличие от М мало зависят от растворителя (таблица).

Сильная зависимость от полярности растворителя, строения сомономера и содержания Ф в сополимере наблюдается и для реакции темнового обесцвечивания сополимеров и М (таблица).

Спектральные, кинетические и фотохимические параметры растворов сополимеров и модельного соединения *

Опыт, №	Соединение	[Ф] мол. %	c · 10 ³	λ _{макс.} н.м	k · 10 ³ , сек ⁻¹ (°)	E _a , ккал/моль	ΔS [‡] , э. ед.	φ _В	φ _А	φ _С	φ'А	φ'Ф
1	М	100	1,2	546	0,59	22,8	4,6	0,15	0,07	0,008	0,08	<0,004
2	МЭ-Ф	2,3	12,0	545	0,47	23,6	7,0	0,10	0,11	0,008	0,09	<0,005
3	МК-Ф	2,5	18,0	556	0,65	21,6	0,6	0,04	0,15	0,009	0,08	<0,006
4	ВП-Ф	2,1	30,0	549	0,32	24,4	8,9	0,08	0,11	0,008	0,07	<0,003
5	М	100	1,4	574	1,90	21,6	2,8	0,10	0,01	0,009	0,02	<0,003
6	АН-Ф	2,5	16,0	564	1,20	22,7	5,4	0,05	0,02	0,002	0,02	—
7	МБ-Ф	3,2	91,0	568	2,10	19,3	-5,0	0,06	0,10	0,030	0,07	<0,009
8	ГФ	100	2,0	569	1,60	25,6	10,5	0,05	0,04	0,008	0,04	—
9	М	100	1,4	610	26,0	14,4	-16,3	1,0	0,90	0,006	—	—
10	Ст-Ф (I)	2,6	14,0	602	8,30	16,7	-10,9	0,90	0,80	0,055	—	—
11	Ст-Ф (II)	14,3	4,6	592	5,40	17,1	-10,3	0,80	0,50	0,05	—	—
12	ВН-Ф	2,0	9,7	603	4,80	18,1	-7,4	0,90	0,90	0,06	—	—
13	ВА-Ф	45,5	1,3	581	0,49	31,8	35,4	<0,50	>0,20	>0,04	<0,002	<0,000K
14	ГФ	100	1,6	573	0,31	33,1	38,6	<0,4	>0,2	>0,03	<0,001	—

* В опытах 1—4 растворитель этанол, 5—8—ДМФ, 9—14—толуол. Ошибка в определении φ_В, φ_А, φ_С составляла 20%, погрешность для φ' и φ'' — 40%.

Реакция обесцвечивания для М в этаноле, ДМФ и толуоле описывается уравнением первого порядка. С увеличением полярности растворителя константа скорости *k* уменьшается, энергия активации *E_a* и энтропия реакции Δ*S[‡]* увеличиваются.

Кинетика темнового обесцвечивания сополимеров сильно зависит от полярности растворителя.

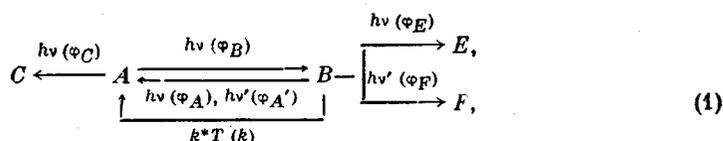
В этаноле и ДМФ сополимеры обесцвечиваются по реакции первого порядка с величиной *k*, меньшей, чем у М, что вызвано одновременным ростом *E_a* и Δ*S[‡]*. Аномальное поведение наблюдается для сополимеров с МК и МБ, значения *k* которых выше, чем у М. В толуоле кинетика темновой реакции обесцвечивания отклоняется от уравнения первого порядка (рис. 2, кривая 3). Для сополимеров со стиролом и ВН отклонение наблюдается во всем временном интервале. Математическая обработка кинетических данных по уравнению первого порядка МНК приводит к ошибке ±20%, в то время как погрешность для *k* модельного соединения составляет ±3%. У полимеров ГФ и ВА-Ф отклонения выражаются в более быстром обесцвечивании растворов полимеров на начальном участке кривой. В ДМФ реакция обесцвечивания полимеров ВА-Ф и ГФ также отличается от кинетики первого порядка, но характер отклонения такой же, как у сополимеров с Ст и ВН. Величины *k* по сравнению с М уменьшаются в сополимерах на 1—2 порядка, что вызвано необычно высокими значениями *E_a* и Δ*S[‡]*.

Влияние природы сомономера на темновую реакцию, особенно заметное в толуоле, проявляется в уменьшении *k* с ростом размера сомономера в ряду Ст-Ф(I) > ВН-Ф. Аналогичный эффект наблюдается при увеличении содержания Ф в макроцепи Ст-Ф от 2,6 до 14,3 мол.%. Зависимость *k* от концентрации Ф также подтверждается сильным замедлением скорости реакции у ГФ и сополимеров ВА-Ф с содержанием Ф 45,5 мол.%.

В этаноле и ДМФ влияние сомономера выражено слабо. Однако для сомономеров, имеющих размер, сопоставимый с размером Ф (МК, МБ), величина *k* повышается. Наоборот, заметное уменьшение *k* найдено для сильнополярных и небольших по объему заместителей (ВП и АН).

Квантовые выходы фотоокрашивания φ_В, фотообесцвечивания φ_А, фоторазложения φ_С спиропирана под действием УФ-света *hν* и фотообесцвечивания

чивания φ_A' , фоторазложения φ_F под действием видимого света $h\nu'$ определяли по схеме 1, подтвержденной для сополимеров методами, аналогичными [6, 9]



где k^* — константа Больцмана.

Квантовые выходы фотопроцессов, индуцируемых УФ-светом, находили графическим методом из уравнений (2) и (3) [6].

$$\ln \left| 1 - \frac{D^B}{D_{\text{стац}}^B} \right| = [I_0 f(D') \varepsilon_A' l' (\varphi_A + \varphi_B) + k] t \quad (2)$$

$$\frac{dD^B}{dt}(t \rightarrow 0) = I_0 \varphi_B \varepsilon_B f(D') D' l, \quad (3)$$

где $D' = \varepsilon_A' l' [A] + \varepsilon_B' l' [B]$; l и l' — толщина образца в направлении зондирующего света и облучения соответственно, ε_A' и ε_B' — молярные коэффициенты экстинкции бесцветной и окрашенной форм в области облучения; $f(D') = (1 - 10^{-D'})/D'$, так как в области 313 нм спиропиран имеет изобестическую точку, $D_{\text{стац}}$ — оптическая плотность в фотостационарном состоянии.

Квантовый выход φ_C оценивали по величине $D_{\text{стац}}^B$ в двух последовательных фотохромных циклах при 20°, причем второй цикл проводили после предварительного УФ-облучения при 50° в течение времени $t_{\text{обл}}$, когда окрашивания не происходило и единственной реакцией было разложение из формы А.

$$\ln(D_{\text{стац I}}^B / D_{\text{стац II}}^B) = I_0 f(D') \varepsilon_A' l \varphi_C t_{\text{обл}} \quad (4)$$

Квантовые выходы φ_A' и φ_F оценивали по уравнению [6]

$$\lg(10^{D^B} - 1) = -I_0 \varepsilon_B l (\varphi_A' + \varphi_F) t + \text{const} \quad (5)$$

Верхнюю границу величины $\varepsilon_B(\varphi_F)$ определяли из значения $D_{\text{стац I}}^B$ после первого цикла окрашивания и $D_{\text{стац II}}^B$ после обесцвечивания видимым светом в течение $t_{\text{обл}}$ и повторного окрашивания по уравнению

$$\lg \frac{10^{D_{\text{стац I}}^B} - 1}{10^{D_{\text{стац II}}^B} - 1} \geq I_0 \varepsilon_B \varphi_F l t_{\text{обл}} \quad (6)$$

Коэффициент экстинкции ε_B определяли из кинетических измерений следующим образом. Поскольку сумма $\varphi_A + \varphi_B$ в толуоле для М равна 1,95, то принимали $\varphi_B = 1,0$ и из величины $\varepsilon_B \varphi_B$ находили $\varepsilon_B = 4,2 \cdot 10^4$ л/моль·см. ε_B в этаноле и ДМФ, определенные в предположении совпадения квантовых выходов φ_A и φ_A' по формуле

$$\varepsilon_B = \frac{\varphi_B \varepsilon_B + \varphi_A' \varepsilon_B}{\varphi_A + \varphi_B} \quad (7)$$

составили $3,4 \cdot 10^4$ и $3,8 \cdot 10^4$ л/моль·см соответственно. Предполагали, что значения ε_B для М и сополимеров в одном и том же растворителе различаются незначительно.

Сопоставление квантовых выходов фотопроцессов для сополимеров и М (таблица) показывает, что при переходе от толуола к ДМФ и этанолу параметры фотореакций, индуцируемых УФ-светом, существенно снижаются. Наоборот, квантовые выходы фотореакций, вызываемых видимым светом, повышаются.

В толуоле квантовые выходы Φ_B , Φ_A и Φ_C сополимеров меньше, чем у M , и изменяются в последовательности $M > \text{Ст} - \Phi(I) \approx \text{ВН} - \Phi > \text{Ст} - \Phi(II) > \text{ВА} - \Phi > \text{ГФ}$. Приведенный порядок совпадает с порядком расположения сополимеров по размеру бокового заместителя сомономера и указывает на затруднение реакций фотоизомеризации и фоторазрушения с ростом стерических препятствий в макромолекулах полимера. Увеличение содержания Φ в сополимере $\text{Ст} - \Phi$ также приводит к снижению всех квантовых выходов. Минимальные значения Φ_B , Φ_A и Φ_C найдены для ГФ и $\text{ВА} - \Phi$. Облучение видимым светом сополимеров и M в толуоле практически не катализирует реакций обесцвечивания и фоторазрушения, что указывает на нечувствительность окрашенной формы, существующей в толуоле, к видимому свету.

В ДМФ и этаноле квантовый выход фотоокрашивания у M выше, чем у сополимеров. Обратная зависимость наблюдается для Φ_A . Величина Φ_B в этаноле уменьшается в ряду $M > \text{МЭ} - \Phi > \text{ВП} - \Phi > \text{МК} - \Phi$; в том же порядке происходит увеличение Φ_A . В ДМФ величина Φ_B не зависит от природы сомономера, однако Φ_A снижается в ряду $\text{МБ} - \Phi > \text{ГФ} > \text{АН} - \Phi > M$.

Приведенные ряды расположения сополимеров по величинам квантовых выходов показывают, что в полярных растворителях уменьшение Φ_B и одновременный рост Φ_A происходят при увеличении размера сомономера. На этот эффект, по-видимому, накладывается полярное влияние сомономера, так как Φ_C принимает минимальную величину для сополимеров $\text{АН} - \Phi$ и наиболее высокое значение для $\text{МБ} - \Phi$.

Квантовый выход фотообесцвечивания Φ_A' не зависит от длины волны видимого света (546 и 579 нм) и в ДМФ и этаноле мало отличается от Φ_A . Можно предположить, что аналогичная независимость от длины волны облучения будет наблюдаться для квантовых выходов фоторазложения Φ_E и Φ_F , т. е. $\Phi_E \approx \Phi_F$. Тогда побочные реакции в сополимерах и M в ДМФ и этаноле идут с большей эффективностью из неокрашенной формы. В толуоле $\Phi_A \gg \Phi_A'$, поэтому сделать какое-либо предположение об эффективности реакций фоторазложения невозможно.

Значения Φ_A' и Φ_F в полярных растворителях на порядок выше, чем в толуоле, что указывает на значительную чувствительность к видимому свету окрашенной формы, существующей в ДМФ и этаноле.

Приведенные спектрально-кинетические и фотохимические данные свидетельствуют о значительной зависимости свойств сополимеров в растворе от полярности растворителя. В сильнополярных растворителях (ДМФ, этанол) из-за сильного взаимодействия с мероцианиновой формой спиропирана полярное и стерическое влияние сомономера выражено значительно слабее.

Небольшое изменение кинетических и фотохимических параметров обусловлено слабым полярным и стерическим влиянием макромолекулы на окрашенную форму. Конкурирующее взаимодействие растворителя и сомономера с мероцианиновой формой приводит к уменьшению вклада более полярных молекул этанола и ДМФ в сольватную оболочку формы B сополимеров с МК и МБ, приводя к батохромному сдвигу и увеличению k . С другой стороны, введение фотохрома в полимерную цепь приводит к значительному взаимодействию сомономера с мероцианиновой формой, что отражается в гипсохромном сдвиге сополимеров $\text{МЭ} - \Phi$, $\text{АН} - \Phi$ и ГФ , и уменьшению значений k по сравнению с M .

У сополимера $\text{ВП} - \Phi$ значительное понижение k , несмотря на батохромный сдвиг λ_{max} , свидетельствует об определяющем влиянии пространственных препятствий полимера на скорость темновой реакции. Уменьшение величины Φ_B и увеличение Φ_A объясняется, по-видимому, значительным затруднением изомеризации спиропирана в сополимере. В то же время специфическое влияние сомономера особенно сказывается на величинах квантовых выходов — Φ_B резко уменьшается, а Φ_A — увеличивается в сопо-

лимерах МК — Ф, ВП — Ф, МБ — Ф. Сополимер с МБ, кроме того, оказывается весьма нестойким к действию УФ-облучения (φ_c).

Качественно поведение сополимеров в полярных растворителях (этанол, ДМФ) по сравнению с модельным соединением можно сформулировать следующим образом: пространственное и полярное влияние полимерной цепи может приводить как к гипсохромному, так и к батохромному сдвигу λ_{\max} , уменьшению или увеличению скорости термической изомери-

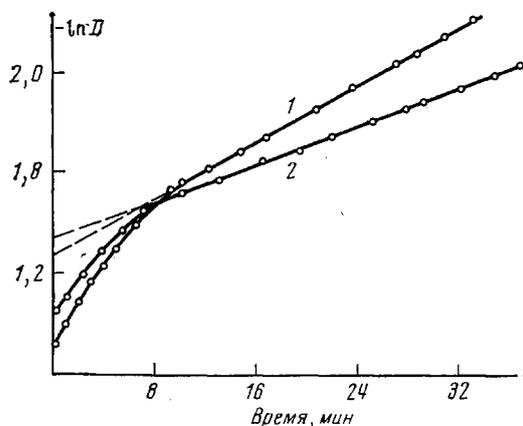


Рис. 3. Кинетические кривые темного обесцвечивания полимеров и сополимеров в толуоле при 20°:
1 — сополимер ВА — Ф; 2 — ГФ (концентрация растворов указана в таблице)

зации; однако квантовый выход фотоокрашивания уменьшается, фотообесцвечивания φ_A и фоторазрушения φ_c увеличивается, а φ_A' и φ_F остаются практически неизменными.

В неполярных растворителях (толуол) сольватация молекулами растворителя полярной мероцианиновой формы является минимальной, а близкое расположение спиропирановых единиц в сополимере благоприятствует взаимодействию бесцветной и мероцианиновой форм спиропирана, что подтверждается сильным гипсохромным эффектом при увеличении содержания Ф в полимере. Влияние объема бокового заместителя сомономер (сополимеры Ст — Ф(I) и ВН — Ф) на λ_{\max} является минимальным. Сильным полярным взаимодействием форм А и В объясняется в основном уменьшение k темновой реакции и квантовых выходов всех фотореакций сополимеров. Определенный вклад в этот эффект вносит ограничение подвижности Ф за счет прикрепления к полимерной цепи и увеличения пространственных препятствий полимера с ростом размера сомомера. Фотохимическое поведение сополимеров в толуоле в отличие от этанола и ДМФ характеризуется затруднением протекания всех фотореакций (одновременное уменьшение φ_B , φ_A , φ_c). Это связано, по-видимому, с различием окрашенной формы, существующей в полярных и неполярных растворителях (таблица, см. φ_A').

Сильным взаимодействием окрашенной и бесцветной форм объясняется, по-видимому, аномальная кинетика темновой реакции сополимеров в толуоле. Поскольку сополимеры представляют собой набор макромолекул с различной молекулярной массой и содержанием Ф, то раствор сополимера содержит фотохромы различной природы (например, схема 8), характеризующиеся различными свойствами. Это предположение, принимая во внимание высокую чувствительность мероцианиновой формы к полярности соседнего звена, объясняет кинетическое поведение сополимеров с различной концентрацией спиропирановых звеньев. У ГФ вследствие низкой молекулярной массы ($M_n = 1600$) вклад концевых звеньев является доста-

точно высоким, чтобы в первом приближении считать полимер состоящим из двух типов мероцианиновых молекул: фотохромов с одним и двумя соседними спиропирановыми звеньями (схема 8, тип 4).

1. Ф — Ф — Сономер — Сономер
 2. Ф — Сономер — Ф — Сономер
- (8)
3. Ф — Сономер — Сономер — Ф
 4. Ф — Ф — Ф — Ф

Тогда представление термического обесцвечивания ГФ в виде двух параллельных реакций первого порядка подтверждает это предположение (рис. 3). Аналогичные рассуждения справедливы для сополимера ВА — Ф, M_n которых также $< 2 \cdot 10^3$ (схема 8, тип 1–3, рис. 3). В пользу предложенного механизма свидетельствуют данные флеш-фотолиза сополимеров [10] о том, что образующиеся при фотовозбуждении растворов различные стереоизомеры окрашенной формы, которые могли бы быть ответственны за аномальную темную реакцию, в секундной области времен обесцвечиваются независимым путем, но с близкими скоростями, вследствие выравнивания макромолекулой их относительной термической стабильности.

Таким образом, отличие поведения сополимеров и модельного спиропирана в неполярных растворителях (толуол) — гипсохромный сдвиг λ_{\max} , уменьшение k темновой реакции, эффективности всех фотореакций, отклонение темновой реакции от кинетики первого порядка с ростом содержания Ф в сополимере и размера бокового заместителя сомономера — обусловлено сильным полярным взаимодействием окрашенной и бесцветной форм спиропирана, а также значительными пространственными препятствиями полимерной цепи.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 452, 2489.
2. В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Высокомолек. соед., А18, 831, 1976.
3. Е. И. Меркулов, А. В. Ванников, Г. М. Чернов, В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2492.
4. J. Verborgt, G. Smets, J. Polymer Sci., Polymer Chem., 12, 2511, 1974.
5. М. Kikuchi, Т. Kakurai, Т. Noguchi, Nippon Kagaku Kaishi, 8, 1323, 1972.
6. Н. С. Кардаш, В. А. Кронгауз, Е. Л. Зайцева, А. В. Мовшович, Высокомолек. соед., А16, 390, 1974.
7. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
8. E. Wegner, A. W. Adamson, J. Amer. Chem. Soc., 88, 394, 1966.
9. А. А. Паршуткин, В. П. Базов, В. А. Кронгауз, Химия высоких энергий, 4, 131, 1970.
10. Е. И. Меркулов, А. В. Ванников, Г. М. Чернов, В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 706.