

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

1977

№ 5

УДК 541(64+148)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТООБЕСЦВЕЧИВАНИЯ СПИРОПИРАНОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

*Крюков А. Ю., Ермакова В. Д., Ванников А. В.,
Бешенко С. И., Меркулов Е. И.,
Лунин А. Ф., Черкашин М. И.*

Показано, что явление «обратного» фотохромизма наблюдается у индолиноспиропиранов, имеющих электронодонорный заместитель в положении 6' и заместители любого типа в положении 8' в полярных растворителях и полимерных матрицах. Квантовый выход фотообесцвечивания видимым светом возрастает с увеличением полярности матрицы и уменьшается с возрастанием содержания спиропирана. Методом скоростной спектроскопии подтверждено существование при фотовозбуждении стереоизомеров окрашенной формы.

В настоящее время спиропираны интенсивно изучают в связи с возможностью использования их для визуализации УФ-излучения [1, 2, 3]. До сих пор большинство работ по фотохромии спиропиранов посвящено исследованию прямого фотохромного процесса и повышению чувствительности их к УФ-излучению. Между тем явление «обратного» фотохромизма дает возможность исследовать спиропираны как соединения, чувствительные к видимому свету. Характеристики процесса обесцвечивания стабильной мероцианиновой формы под действием видимого света практически не изучены. В продолжение начатых исследований синтеза и свойств фотохромных полимеров в настоящей работе изучен процесс обесцвечивания в растворах и пленках стабильной окрашенной формы N-замещенных производных 3,3-диметил-6'-нитроспиро-(индолин-2,2'-[2Н-1]-бензопирана), имеющих электронодонорные и электроноакцепторные заместители в положении 8' в зависимости от полярности растворителей и полимерных матриц.

Синтез индолиноспиропиранов проводили по методу [4]. Для спектральных исследований приготавляли растворы, содержащие фотохрома 10^{-4} – 10^{-5} моль/л. Пленки готовили из раствора (10^{-3} моль/л) при медленном испарении растворителя с подложки (при применении ацетона, бензола – 12–20 час., ДМФ и ДМСО – 2–3 суток). Готовая пленка легко отделялась от подложки (стекло, кварц) при смачивании последней водой. При медленном испарении растворителя получались более однородные пленки. Толщина полученных таким образом пленок составляла 25–30 мкм.

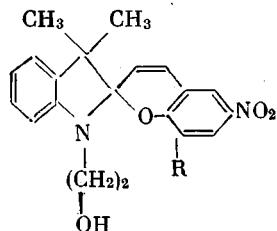
Запись стационарных спектров исследуемых образцов производили в спектральном интервале от 200 до 800 нм на регистрирующем спектрофотометре «Specord-UV-Vis». Время записи во всем спектральном интервале 2,5 мин. Кроме того, производили скоростные спектральные измерения на сверхскоростном приборе «Спектрофотометре 170», у которого минимальное время записи спектра в интервале длин волн от 450 до 750 нм составляет 35 мксек и разрешающая способность 2 нм. Запись спектров производили через фиксированные интервалы времени до полного обесцвечивания.

Характеристики процесса фотообесцвечивания окрашенных пленок спиропиранов изучали с помощью лампы накаливания мощностью 90 вт и оптической системы. Обесцвечивание производили с использованием интерференционных фильтров с узкими спектральными полосами пропускания ($\Delta\lambda \approx 10$ – 15 нм), соответствующими максимумам поглощения окрашенных форм. Измерение интенсивности световых потоков, падающих на исследуемые пленки, производили в абсолютных единицах прибором ИМО-2; она составляла от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ вт.

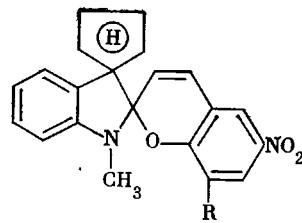
Термическое напыление спиропиранов осуществляли в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ tor при температуре 80–90° на кварцевую подложку. Толщина напыленных пленок составляла 0,5–0,7 мкм.

Введение электронодонорных и электроноакцепторных заместителей (OCH_3 , NO_2 , Br) в положении 8' молекулы индолиноспиропирана позволяет в полярных растворителях и в полимерных матрицах получить стабильную окрашенную форму. Существующее в спиропиранах термическое равновесие между неокрашенной (A) и окрашенной (B) формами в этом случае сдвинуто в сторону последней.

Под действием видимого излучения растворы и пленки таких соединений обесцвечиваются, а в отсутствие света самопроизвольно возвращаются в исходное состояние. В настоящей работе изучали 1-(β -оксиэтил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро-(индолин-2,2'-[2Н-1]-бензопиран) (I) и 1-(N-метил)-3-цикlopентил-6'-нитроспиро-(индолин-2,2'-[2Н-1]-бензопиран) (II) с различными заместителями в положении 8', имеющие следующие структурные формулы:



I : R=Br, NO₂, H, OCH₃.



(II) R=Br, NO₂,

Обычно влияние полярности среды на положение максимума поглощения окрашенной формы λ_{\max} индолиноспиропиранов исследуют в растворах. Изучение спектров поглощения пленок показало, что в более полярных матрицах также происходит сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область. В табл. 1 и 2 представлены λ_{\max} и стабильность окрашенной формы спиропиранов в растворах и полимерных матрицах. Принимали, что мероцианиновая форма стабильна, если пленки окрашены в равновесных условиях (знак +).

Из табл. 1 и 2 видно, что стабильную в темноте окрашенную форму удается получить только в полярной среде и при наличии в молекуле спиропирана в положении 8' заместителя любого типа. При R=H окрашенная форма является нестабильной вне зависимости от полярности среды.

В неполярных растворителях и полимерных матрицах (бензол, полистирол) равновесие сдвинуто в сторону неокрашенной формы. В этом случае растворы и пленки в исходном состоянии неокрашены и под действием УФ-излучения окрашиваются. В темноте они спонтанно переходят в исходную форму А за несколько десятков минут – растворы, за несколько часов – пленки. Нагревание ускоряет установление термического равновесия. Мероцианиновая форма, стабильная в полярных средах, имеет цвиттер-ионную структуру и характеризуется сильным отрицательным сольватохромизмом, что вызвано различным понижением уровней молекулы в основном и возбужденном состоянии вследствие изменения мезомерного состояния мероцианина из-за сольватации растворителем [5].

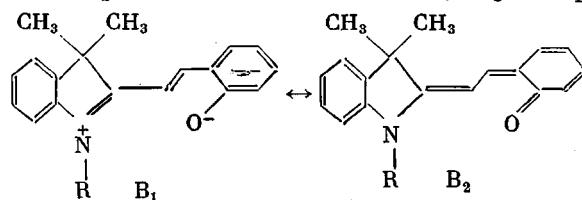


Таблица 1

Положение $\lambda_{\text{макс}}$ полосы поглощения мероцианиновой формы и стабильность окрашенной формы индолиноспиропиранов в зависимости от полярности растворителя

Растворитель	n_D^{20}	ϵ	E_t	$\lambda_{\text{макс}}$ длинноволновой полосы								Стабильность окрашенной формы спиропиранов *							
				R=NO ₂		R=Br		R=H	R=OCH ₃	R=NO ₂		R=Br		R=H	R=OCH ₃				
				I	II	I	II	I	I	I	II	I	II	I	I	I	I	I	I
Бензол	1,501	2,3	34,5	Нераство- рим	570	580	600	580	595		—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ацетон	1,359	21,5	42,2		540	543	563	565	572	593	+	+	+	+	+	—	—	—	—
ДМФ	1,430	37,6	43,8		540	537	560	660	570	593	+	+	+	+	+	—	—	+	+
ДМСО	1,4762	46,0	45,0		529	535	555	560	570	593	+	+	+	+	+	—	—	+	+
Этанол	1,362	27,8	51,9		515	520	535	540	545	565	+	+	+	+	+	—	—	+	+
Метанол	1,331	31,2	55,5		508	510	530	525	533	560	+	+	+	+	+	—	—	+	+

* + — стабильна, — — нестабильна.

Таблица 2

Положение $\lambda_{\text{макс}}$ полос поглощения мероцианиновой формы и стабильность окрашенной формы в зависимости от полярности полимерной матрицы

Полимерная матрица	n_D^{20}	ϵ	$\lambda_{\text{макс}}$ двух полос окрашенной формы					Стабильность окрашенной формы				
			II, R=NO ₂	I, R=Br	II, R=Br	I, R=H	I, R=OCH ₃	II, R=NO ₂	I, R=Br	II, R=Br	I, R=H	I, R=OCH ₃
Полистирол	1,59	2,6	575 (400)	580 (385)	600 (390)	580 (383)	595 (400)	—	—	—	—	—
ПММА	1,49	3,6	555 (390)	565 (397)	575 (387)	570 (395)	585 (395)	+	+	+	—	—
ПАН	1,50	6,5	535 (400)	545 (395)	550 (390)	550 (410)	575 —	+	+	+	—	+
ПВС	1,50	*	535 (400)	545 (390)	550 (390)	550 (405)	575 —	+	+	+	—	+

* Данные отсутствуют.

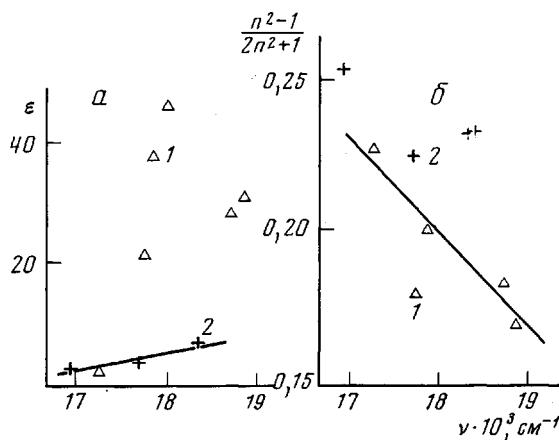


Рис. 1. Взаимосвязь положения максимума поглощения окрашенной формы I ($R=Br$) с диэлектрической проницаемостью (а) и коэффициентом преломления (б): 1 — пленки; 2 — растворы

Сольватохромный эффект обычно связан с взаимодействием с диполями полярных молекул среды, либо с дисперсионной составляющей сил универсальных межмолекулярных взаимодействий. В первом случае положение λ_{\max} определяется диэлектрической проницаемостью среды; во втором — смещение полосы поглощения симбатно показателю преломления.

Однако в данном случае не удается однозначно связать положение максимума с ϵ или n (рис. 1, а, б). Как видно из рис. 1 для жидкостей лучше выполняется зависимость λ_{\max} от коэффициента преломления, а для пленок — зависимость λ_{\max} от ϵ . Эти данные подтверждают тот факт, что при помощи отдельных физических констант среды нельзя удовлетворительно охарактеризовать влияние сольватирующей стабильности или полярности среды на положении λ_{\max} в силу сложности межмолекулярного взаимодействия [5]. Величина полярности растворителей по Димроту E_t является более универсальной мерой сольватирующей способности растворителя. С ростом E_t увеличивается величина гипсохромного смещения (табл. 1). Подобные параметры для полимерных матриц отсутствуют, однако можно сказать, что величина гипсохромного сдвига окрашенной формы может служить основой для эмпирического определения полярности полимеров.

В спектре поглощения растворов всех рассмотренных спиропиранов в ДМФ наблюдается полоса с $\lambda_{\max}=455 \text{ нм}$, интенсивность которой практически не изменяется при обесцвечивании. В работе [3] высказывается предположение о том, что эта полоса относится к комплексу спиропирана с растворителем; по-видимому, это комплекс неокрашенной формы с ДМФ. О том, что полоса с $\lambda_{\max}=455 \text{ нм}$ относится к неокрашенной форме, свидетельствует тот факт, что при воздействии света в этой полосе происходит появление окрашенной формы с λ_{\max} , представленными в табл. 1 (рис. 2).

Сравнения спектров поглощения исходных и обесцвеченных растворов (рис. 2) и пленок (рис. 3) подтверждает установленный ранее для растворов факт [6], что спектр окрашенной формы спиропиранов в видимой области характеризуется двумя полосами поглощения λ_{\max} и λ''_{\max} . Аналогичные полосы поглощения появляются у мероцианиновой формы в полимерной матрице.

Длинноволновая полоса поглощения $\lambda_{\text{макс}}$ приведена для различных растворителей и полимерных матриц в табл. 1 и 2, а коротковолновая $\lambda''_{\text{макс}}$ в области 380–400 нм для пленок, сливающаяся с полосой поглощения неокрашенной формы – в табл. 2. Отнесение этих полос поглощения к окрашенной форме подтверждается постоянным отношением оптических плотностей $\lambda_{\text{макс}}$ и $\lambda''_{\text{макс}}$ при обесцвечивании и при изменении концентрации спиропирана в растворах и пленках (рис. 4).

Электронодонорные заместители в положении 8' приводят к батохромному сдвигу $\lambda_{\text{макс}}$, а введение электроноакцепторных заместителей вызывает гипсохромный сдвиг (по сравнению со спиропираном при R=H),

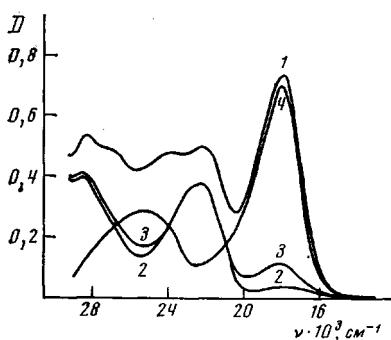


Рис. 2

Рис. 2. Спектры поглощения раствора I (R=Br) в ДМФ:

1 — исходный; 2 — после обесцвечивания светом 560 нм; 3 — после облучения светом в полосе 455 нм; 4 — разность между спектрами исходного окрашенного (1) и обесцвеченного (2) растворов

Рис. 3. Спектры поглощения пленки II с R=Br в поливиниловом спирте:

1 — исходный; 2 — обесцвеченный; 3 — разность между исходным и обесцвеченным

Рис. 4. Спектр поглощения окрашенной формы пленки I (R=Br) в ПВС в зависимости от времени облучения с $\lambda=400$ нм (указано стрелкой):

1 — исходный; 2 — через 5, 3 — через 10 мин

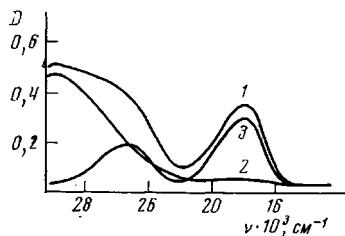


Рис. 3

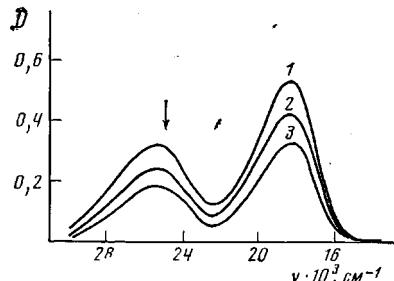


Рис. 4

согласуясь с представлением об изменении мезомерного состояния меропианина при введении заместителей [7]. Гипсохромный сдвиг увеличивается при повышении дипольного момента заместителя ($\mu_{\text{NO}_2}=4,01$; $\mu_{\text{Br}}=-1,57$).

В работе было изучено обесцвечивание пленок спиропиранов под действием видимого света по описанной выше методике. Процесс фотообесцвечивания можно описать уравнением

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{(I_0 - I)\Phi}{l}, \quad (1)$$

где c — концентрация окрашенной формы; $(I_0 - I)$ — интенсивность поглощенного света; Φ — квантовый выход фотообесцвечивания; l — толщина образца.

Решая дифференциальное уравнение (1) относительно Φ , получим выражение квантового выхода процесса фотообесцвечивания

$$\Phi = \frac{1}{\varepsilon_0 I_0 t} \lg \frac{10^{D_0} - 10^{D_{\text{мин}}}}{10^D - 10^{D_{\text{мин}}}}, \quad (2)$$

где D_0 — исходная оптическая плотность; D — оптическая плотность после обесцвечивания; D_{\min} — минимально достигаемая оптическая плотность; ε_0 — коэффициент экстинкции; I_0 — интенсивность падающего света; t — время действия света. Значение Φ равно сумме квантовых выходов перехода в форму А и необратимого фоторазложения φ_2 . Вклад φ_2 не превышает 5 % от Φ .

На основании последнего выражения были рассчитаны квантовые выходы фотообесцвечивания пленок с концентрацией фотохрома 1 %, характеризующиеся стабильной окрашенной формой (табл. 3).

Таблица 3
Значения квантового выхода фотообесцвечивания пленок

Матрица	Φ для спиропиранов			
	II		I	
	$R=NO_2$	$R=Br$	$R=Br$	$R=OCH_3$
ПММА	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$7,10 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	—
ПАН	$2,85 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	10^{-7}
ПВС	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	10^{-7}

В пленках, не окрашенных в исходном состоянии, не удается вычислить квантовый выход фотообесцвечивания, из-за наложения реакции темнового обесцвечивания.

Из табл. 3 видно, что в более полярных матрицах, где более стабильна окрашенная форма, квантовый выход обесцвечивания выше. Однако фотохимическое окрашивание в более полярных матрицах менее эффективно. Это свидетельствует о том, что переход как из формы А в В, так и из В в А происходит через одно и то же возбужденное состояние. Пленки спиропира I с $R=OCH_3$ практически не обесцвечиваются. Бесцветные в исходном состоянии пленки этого спиропира в ПС и ПММА окрашиваются с квантовым выходом, близким к единице, и обесцвечиваются затем только самопроизвольно в темноте. Окрашенные в исходном состоянии пленки ПАН и ПВС практически не являются фотохромными из-за низкой эффективности образования неокрашенной формы ($\Phi \approx 10^{-7}$).

По-видимому, в этом случае за счет наличия электронодонорной группы OCH_3 происходит химическая стабилизация окрашенной формы.

На квантовый выход фотообесцвечивания, кроме полярности матрицы, сильно влияет концентрация спиропира в пленках (рис. 5). Как видно из рисунка, чем выше концентрация, тем меньше значение квантового выхода, а пленки, полученные термическим напылением или высажденные из растворов спиропира, слабо чувствительны к действию света.

Уменьшение эффективности фотообесцвечивания при увеличении концентрации фотохрома в полимерной матрице может быть вызвано образованием различных ассоциатов окрашенных и бесцветных форм спиропира, существование которых подтверждалось ранее [8, 9]. Не только среда и строение молекулы спиропира влияют на квантовый выход обесцвечивания.

Ранее было показано [10], что полоса стабильной окрашенной формы имеет сложное строение и квантовые выходы обесцвечивания при действии монохроматического света в максимуме и на длинноволновом спаде полосы поглощения различны [9]. За окраску ответственны по крайней мере два стабильных стереоизомера, из которых один, поглощающий в длинноволновой области, характеризуется меньшим значением квантового выхода (в максимуме $\Phi = 1 \cdot 10^{-2}$ и на длинноволновом спаде $\Phi = 2,52 \cdot 10^{-3}$).

При записи в стационарных условиях форма спектра не зависит от времени и концентрации окрашенной формы. В этом случае при высвечивании монохроматическим светом одного из стереоизомеров к моменту записи спектра устанавливается нарушенное равновесие.

В настоящей работе были исследованы спектры поглощения пленок на скоростном спектрофотометре в процессе фотообесцвечивания при действии света от лампы ДКСШ-150 (рис. 6).

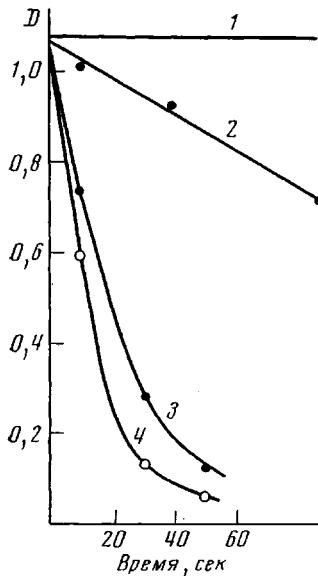


Рис. 5

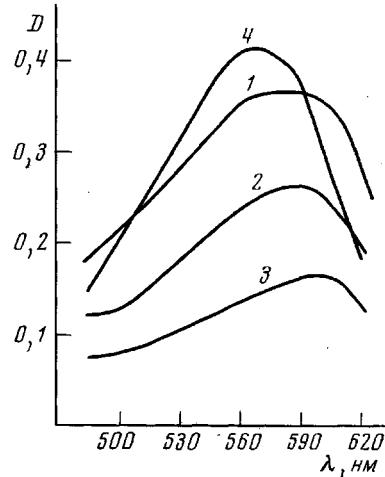


Рис. 6

Рис. 5. Изменения оптической плотности максимума полосы поглощения от времени при обесцвечивании пленок I ($R=Br$):
1 — напыленная пленка; 2 — пленка ПАН с 5%-ным содержанием спиропирана; 3 — 1, 4 — 0,5%

Рис. 6. Неравновесные спектры поглощения спиропирана I ($R=Br$) в пленке ПММА в процессе обесцвечивания:
1 — через 1 сек. после начала обесцвечивания; 2 — через 6 сек.; 3 — через 21 сек., 4 — стационарный спектр поглощения пленки

Как видно из рисунка, максимум полосы поглощения в соответствии со значениями квантовых выходов, приведенных выше, сдвинут в длинноволновую область по отношению к стационарному спектру. В этом случае неравновесный спектр окрашенной формы записывается за 1 мсек. Этот эксперимент является подтверждением наличия в системе, по крайней мере, двух стереоизомеров, характеризующих стабильную окрашенную форму, что хорошо коррелируется с ранее опубликованными данными [8].

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию

Институт электрохимии АН СССР

25 VI 1976

Московский институт нефтехимической и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

ЛИТЕРАТУРА

1. Photochromism. Technology of Chemistry, v. III, ed. G. H. Brown, New York, Wiley — Interscience, 1971.
2. В. А. Барачевский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 423, 1974.
3. Е. И. Меркулов, А. В. Ваников, Г. М. Чернов, В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2492.

4. В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 452.
 5. Х. Райхард, Растворители в органической химии, «Химия», 1973.
 6. М. А Гальберштамм, Л. М. Михеева, Н. Н. Самойлова, Химия гетероциклич. соед., 1972, 1534.
 7. А. И. Киприанов, Успехи химии, 29, 1336, 1960.
 8. В. Д. Арсенов, Диссертация, 1976.
 9. А. А. Parshutkin, V. A. Krongauz, Mol. Photochem., 6, 437, 1974.
 10. А. Ю. Крюков, А. В. Ванников, Б. Т. Ложкин, Е. И. Меркулов, С. И. Бешенко, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, Способы записи информации на бессеребряных носителях, вып. 8, «Вища школа», 1977.
-