

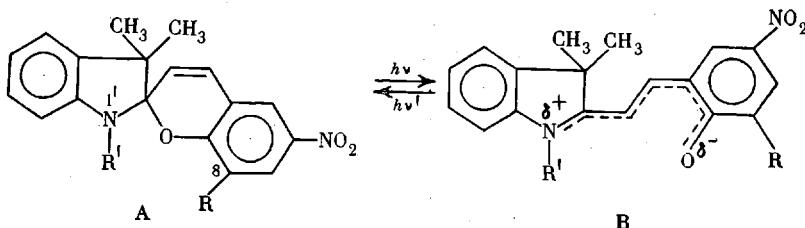
УДК 541(64+14)

ОСОБЕННОСТИ ФОТОХРОМИЗМА ИНДОЛИНОСПИРОПИРАНОВ
В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

*Арсенов В.Д., Мальцев С.Д., Маревцев В.С.,
Черкашин М.И., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П.,
Платэ Н.А.*

Исследованы фотохромные свойства индолиноспиропиранов, растворенных в поли-*n*-алкилметакрилатах, имеющих различную длину алкильного заместителя. В полигексилметакрилате обнаружен сильный гипсохромный сдвиг фотоиндуцированного спектра, а также замедление фотохимических и термического процессов. Изучение поляризованной люминесценции показало существование в полигексилметакрилате *транс*-изомера окрашенной формы спиропирана, отличающегося от обнаруженного в других поли-*n*-алкилметакрилатах. Для объяснения полученного результата привлекаются модельные представления о фотоокрашивании в полимерных средах, и найденное аномальное поведение интерпретируется особенностью высокоэластического состояния гребнеобразных полимеров.

При растворении в полимерной матрице фотохромные спиропираны, обратимая реакция которых заключается в переходе бесцветной спиропирановой формы А в окрашенную мероцианиновую В проявляют ряд особенностей, связанных с физическим состоянием полимера [1]. Ниже тем-



пературы стеклования T_g , отклонение термической реакции обесцвечивания от кинетики первого порядка, обычно наблюдаемое в растворе, и замедление скорости фотопроцессов связываются с высокой вязкостью полимера и с неравновесной природой стеклообразного состояния [2]. Более детальное изучение температурной зависимости термической реакции позволило предложить спиропираны в качестве фотохромных зондов динамики макромолекул [3]. При размораживании сегментальной подвижности с переходом в высокоэластическое состояние полимера скорости всех процессов резко увеличиваются [1], что представляет существенный интерес для разработки фотохромных материалов с необходимыми для практики характеристиками [4].

В настоящей работе в качестве матрицы изучены поли-*n*-алкилметакрилаты (ПМА-*n*), где *n* — содержание атомов углерода в боковых цепях ($n=1-10$), представляющие собой ряд полимеров, в которых при комнатной температуре реализуются как стеклообразное, так и высокоэластическое состояния. Особенности строения молекулярного движения в таких системах, связанные с возможностью кристаллизации боковых алкильных цепей таких гребнеобразных полимеров [5], должны накладывать отпечаток на фотохромизм спиропиранов.

В качестве фотохромных спиропиранов использовали 3',3'-диметил-6-нитроспиро-(2Н-1-бензоиран-2'-индолины) вышеприведенной формулы с заместителями 1'-метил- (I, т. пл. 177–178°), 1'-октил-8-бром- (II, 131–132°), 1'-метил-8-метокси- (III, 161°).

и 1'-фенил- (IV, 143–145°), полученные по методу [6]. Метиловый (92°/760 тор), бутиловый (157°/760 тор), гексиловый (76°/7 тор), октиловый (101°/8 тор) и дециловый (144°/14 тор) эфиры изомасляной кислоты синтезировали по реакции Шоттена – Баумана [7] и дополнительно очищали на колонке с Al_2O_3 (рН 9–10). Полимерными матрицами служили поли- n -алкилметакрилаты со следующими алкильными заместителями: метил-(ПММА), бутил-(ПМА-4), гексил-(ПМА-6), октил-(ПМА-8), децил-(ПМА-10) и сополимеры MMA с МА-6 или МА-8. Концентрация спиропирана в растворе алкилизобутиратов составляла $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в полимерной матрице – 0,4–1,0 вес.%. Полимерные пленки толщиной 16–40 мкм готовили из растворов в толуоле или дихлорэтане медленным испарением растворителя и дальнейшим высушиванием при $40^\circ/30$ тор в течение 3 сут. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» и на приборе «VSU-2Р» с дополнительным монохроматором ДМР-4, позволяющим вести непрерывную регистрацию спектров при облучении. Для облучения использовали лампу ДРШ-500 и светофильтр УФС-6. Исследование поляризованной флуоресценции окрашенной формы спиропиранов

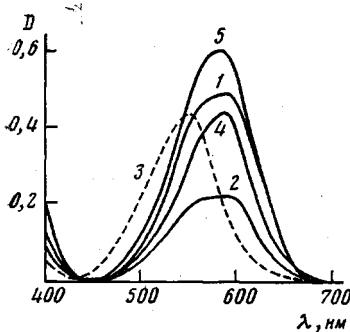


Рис. 1

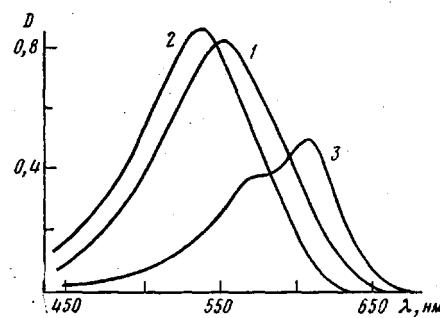


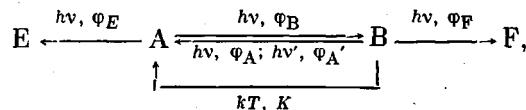
Рис. 2

Рис. 1. Фотоиндукционные спектры спиропирана I в ПМА-10 (1), ПМА-6 (3), ПМА-8 (4) и в ПММА непосредственно после засветки (5), а также в ПМА-10 через 8 мин после выключения лампы (2)

Рис. 2. Фотоиндукционные спектры спиропирана I в ПМА-6, окрашенного при 296 К и записанного при 296 (1) и 77 К (2), а также окрашенного и записанного при 77 К (3)

проводили на спектрофлуориметре JY3 по методу [8]. Ошибка в величине квантового выхода составляла 25%, в измерении константы термической реакции – не более 5%. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Спектры поглощения формы В спиропирана I в ПМА- n имеют сложную структуру, характеризующуюся максимумом ~590 и плечом ~550 нм (рис. 1). В ПМА-6 наблюдается аномальное перераспределение максимума и плеча, которые находятся соответственно при 554 и 590 нм. Аномалия поведения спиропирана I в ПМА-6 подтверждается значениями квантового выхода фотоокрашивания Φ_E , фотообесцвечивания под действием УФ-света Φ_A и видимого света Φ_A' , квантового выхода фоторазрушения спиропирана из исходной формы Φ_B и окрашенной Φ_F , которые определены согласно методу [9] в соответствии со схемой



а также величиной константы термического обесцвечивания K (табл. 1).

В растворах алкилизобутиратов в толуоле спектр формы В сохраняет сложную структуру, определяемую максимумом 590 и плечом 550 нм. Полуширина полосы поглощения $\Delta\lambda_{1/2}$ остается постоянной, равной 80–85 нм. При переходе от метилового к бутиловому эфиру изомасляной кислоты максимум 583 нм монотонно сдвигается до 595 нм, а плечо – от 550 до 560 нм. Константа скорости K в алкилизобутиратах меняется мало и находится в пределах $3,3\text{--}3,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Сравнение поведения спиропирана I в модельных изобутиратах и в ПМА- n показывает, что необычный гипсохромный сдвиг фотоиндуцированного спектра в ПМА-6 не связан с сольватохромизмом формы В.

Таблица 1

Фотоиндуцированные спектры, характеристики фотохимических и термической реакций спиропирана I в гребнеобразных полимерах

Полимер	T_c , К	$\lambda_{\text{макс}}^{\Phi}$, нм	φ_B	$\varphi_A + \varphi_E$	φ_C	$\Sigma\varphi$	$\varphi_A + \varphi_F$	$K \cdot 10^4$, с^{-1}
ПММА	378	588	0,3	0,3	0,1	0,7	0,02	12,1,0
ПМА-4	300	550 (плечо), 590	0,5	0,3	0,1	0,9	0,02	5,4
ПМА-6	268	554, 596 (плечо)	0,5	0,1	0,2	0,8	0,05	1,4
ПМА-8	253	550 (плечо), 592	0,8	0,3	0,2	1,3	0,04	19
ПМА-10	223	550 (плечо), 592	0,9	0,3	0,15	1,3	0,01	10
MMA+35% MA-8	—	550 (плечо), 592	0,4	0,3	0,1	0,8	0,01	10
MMA+60% MA-8	—	550 (плечо), 592	0,5	0,3	0,2	1,0	0,01	15
MMA+70% MA-8	—	550 (плечо), 592	0,6	0,3	0,2	1,1	0,01	18

Таблица 2

Спектральные и поляризационные характеристики флуоресценции окрашенной формы спиропирана I в поли-*n*-алкилметакрилатах

Матрица	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	λ_I	λ_{II}	P_I	P_{II}	α , град
		возбуждение, нм		%		
ПМА-4	610	580	370	38	10	46
ПМА-6	590	560	375	36	0	57
ПМА-8	620	590	370	41	20	41
ПМА-10	615	590	380	42	12	45

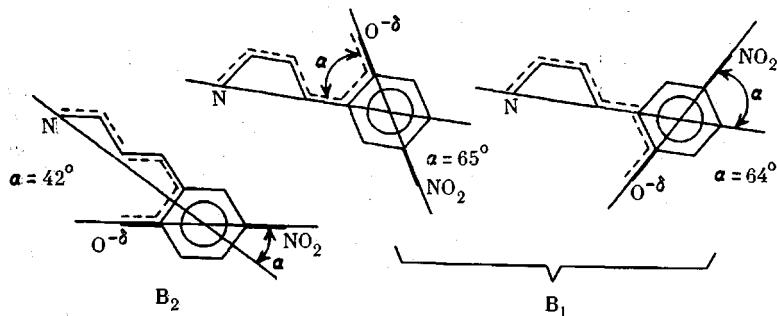
Аномальное поведение спиропиранов в ПМА-6 нельзя связать и с влиянием возможных примесей (спирт, кислота), что следует из ниже приведенных фактов. В присутствии даже следов кислоты форма В спиропирана образует желтую соль, а добавление гексилового спирта в пленку ПММА до 12 вес.% приводит к постепенному сдвигу максимума поглощения от 588 до 568 нм. В ряду спиртов метиловый — гексиловый — дециловый единственная полоса поглощения формы В с $\Delta\lambda_{\text{в.}}=92$ нм также постепенно сдвигается от 530 до 556 нм с изменением K от $9,2 \cdot 10^{-5}$ до $1,2 \cdot 10^{-3}$ с^{-1} . Вместе с тем химический анализ ПМА-6 на присутствие OH-групп [10] дает отрицательный результат.

Ассоциация и комплексообразование формы В в ПМА-6, наблюдаемые ранее для других систем [11], также вряд ли возможны, так как спектральное поведение раствора ПМА-6 и спиропирана I в этилацетате в зависимости от содержания спиропирана (10^{-5} — 10^{-2} моль/л) и полимера (1—13 вес.%) не меняется. Максимум фотоиндуцированного поглощения и плечо спектра остаются при 582 и 553 нм, а величины $\Delta\lambda_{\text{в.}}$ ПМА-*n*, составляющие 86—92 нм, за исключением ПМА-10 (105 нм), лишь незначительно отличаются от соответствующих величин модельных растворов.

Вместе с рассмотренным выше наблюдаемое резкое спектральное изменение пленки ПМА-6 — спиропиран I в результате облучения при 77 К (рис. 2), уширение спектра и трансформация интенсивностей плеча 550 и максимума 590 нм образца ПМА-10 в течение термической реакции (рис. 1), по-видимому, могут свидетельствовать о существовании в ПМА-*n* различных изомеров формы В [12].

Этот вывод подтверждается данными по степени поляризации флуоресценции P фотоиндуцированной формы I в ПМА-*n* при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения λ_I и коротковолновой λ_{II} . Ранее было показано [8], что в стеклообразных полимерных пленках при комнатной температуре в результате фотоокрашивания образуется наиболее стабильный стереоизомер окрашенной формы B_2 , для которого угол α между направлениями осцилляторов электронных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ равен 42° . Как видно из табл. 2, изомер B_2 обнаруживается во всех изученных полимерах ПМА-*n*, за исключением ПМА-6. В последнем слу-

чае данные поляризованной флуоресценции приводят к значению $\alpha=57^\circ$. Этот результат предполагает существование в ПМА-6 другого изомера B_1 , возможные структурные формулы которого представлены ниже, где также показана структурная формула изомера B_2 .



Однозначный выбор структуры изомера B_1 невозможен ввиду близости значений углов α . Расхождение экспериментального и теоретического значений α для B_1 , по-видимому, связано с тем, что в ПМА-6 наряду с основным изомером B_1 образуется в виде примеси изомер B_2 .

Необычный гипсохромный сдвиг фотоиндуцированного спектра в ПМА-6 найден и для спиропиранов II, III, а в случае спиропирана IV дополнительно и в ПМА-8, причем его величина, как видно из табл. 3, связана с размером молекулы спиропирана.

Таблица 3

Максимумы фотоиндуцированного спектра спиропиранов
в поли-*n*-алкилметакриатах

Матрица	$\lambda_{\text{макс}}$, нм			
	I	II	III	IV
ПМА-6	554	558	570	570
ПМА-8	592	590	576	570
Этанол *	532	533	555	559
Толуол *	598	600	590	610

* Значения $\lambda_{\text{макс}}$ взяты из работы [12].

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. В процессе образования пленки молекулы спиропиранов располагаются по микрополостям, совокупность которых составляет свободный объем полимера. Остающийся после размещения фотохромной молекулы незаполненный объем микрополости ΔV_1 является недостаточным для геометрической перестройки образующегося при УФ-облучении *цис*-изомера в *транс*-изомер. Дополнительная возможность для изомеризации возникает в результате релаксации избыточно поглощенной энергии света (~ 240 кДж/моль) в непосредственное полимерное микроокружение спиропирана с повышением колебательной подвижности ближайших участков макроцепей и их перестройкой. Образующийся свободный объем ΔV_2 в совокупности с ΔV_1 обеспечивает стерическую возможность *цис-транс*-изомеризации с первоначальным появлением менее развернутого и устойчивого изомера B_1 . Дальнейшая *транс-транс*-изомеризация приводит к наиболее стабильному изомеру B_2 при условии, что объем $\Delta V_1 + \Delta V_2$ является достаточным для такой реакции. Величины ΔV_1 и ΔV_2 зависят от гибкости макромолекул. ΔV_1 является наибольшим для полимеров с подвижными макроцепями. В то же время ΔV_2 будет наименьшим вследствие быстрого рассеивания энергии по объему образца. Локализация поглощенной энергии и перестройка микроокружения фотохромного зонда в случае *цис-транс*-изомеризации азобензола в ПММА показана в работе [13].

Такая интерпретация в случае образования неустойчивого изомера B_1 приводит к экстремальным значениям ΔV_1 и ΔV_2 и, следовательно, к максимальной подвижности макромолекул ПМА-6. Существование в ПМА-8 и ПМА-10 для спиропиранов I–III стабильного изомера B_2 приводит к предположению о явно выраженной тенденции к кристаллизации боковых алкильных заместителей в гребнеобразных полимерах с 8–10 углеродными атомами в алкильной группе [5].

Введение в ПМА-8 спиропира IV с объемным фенильным заместителем, не оказывающим заметного влияния на изомеризацию, снижает величину $\Delta V_1 + \Delta V_2$ за счет понижения ΔV_1 , и как следствие проявляется тот же самый (что и в ПМА-6) изомер B_1 .

По-видимому, в изученной системе ПМА-*n* – спиропиран основной изомер находится в равновесии с другим, так как при разложении фотоиндуцированного спектра спиропира I на гауссовые компоненты [14] соотношение коротковолновой (550 нм) и длинноволновой (590 нм) компонент в растворе модельных изобутиратов остается постоянным (1 : 2), а при переходе от ПММА к ПМА-10 вклад полосы 550 нм постепенно увеличивается от 30 до 50% и для ПМА-6 составляет 75–95%. Аналогичный качественный анализ содержания изомера B_1 в сополимерах МА-8 или МА-6 с 20–30% ММА показывает, что вклад коротковолновой полосы уменьшается до 40 и 65% соответственно. Такое спектральное перераспределение в сополимерах и их фотохимические параметры (табл. 1) в соответствии с предлагаемой интерпретацией отражают изменение жесткости макромолекул полимеров.

Таким образом, найденная аномалия фотохромных свойств спиропиранов в ПМА-*n* связана как с высокоэластическим состоянием полимеров, в котором при комнатной температуре находится ПМА-6, так и с тенденцией к упорядочению боковых заместителей, заметно выраженной уже для ПМА-8. Возникновение окрашенного изомера B_1 или B_2 в зависимости от жесткости макромолекул и размера заместителей спиропира определяет фотохромные свойства системы на основе гребнеобразных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермакова В. Д., Ванников А. В., Гришина А. Д., Крюков А. Ю., Черкашин М. И. Успехи научн. фотограф., 1978, т. 19, с. 75.
2. Kryszezki M., Nadolski B., North A. M., Pethrick R. A. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1980, v. 76, № 4, p. 351.
3. Eisenbach C. D. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1980, v. 84, № 7, p. 680.
4. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.
5. Платов Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкые кристаллы. М.: Химия, 1980.
6. Арсенов В. Д., Ермакова В. Д., Черкашин М. И., Кисилица П. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 2, с. 422.
7. Morris B. J. Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., 1949, v. 54, № 3, p. 303.
8. Мареевцев В. С., Ермакова В. Д., Бешенко С. И., Линский В. А., Градюшко А. Г., Черкашин М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 1, с. 94.
9. Арсенов В. Д., Паршуткин А. А., Ермакова В. Д., Черкашин М. И., Кисилица П. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 47.
10. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Клейна Г. М.: Изд-во иностр. лит., т. 1, с. 200.
11. Krongauz V. A. Isr. J. Chem., 1979, v. 18, № 3–4, p. 304.
12. Bertelson R. Photochromism. Tech. Chem. / Ed. Brown A. N. Y.: Wiley-Intercience, 1971, v. 3.
13. Блюменфельд Л. А., Черняковская К. А., Черняковский Ф. П. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, № 8, с. 2118.
14. Спектрометрические методы в химии комплексных соединений / Под ред. Вдовенко В. М. М.-Л.: Химия, 1964, с. 6, 102.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей

27.IV.1981

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

**FEATURES OF PHOTOCHROMISM OF INDOLINOSPIRANES
IN COMB-LIKE POLYMERS**

*Arsenov V. D., Mal'tsev S. D., Marevtsev V. S.,
Cherkashin M. I., Freidzon Ya. S., Shibaev V. P.,
Plate N. A.*

S u m m a r y

The photochromic properties of indolinospiranes dissolved in poly-*n*-alkylmethacrylates having various length of alkyl substituent have been studied. In polyhexyl methacrylate the strong hypsochromic shift of photoinduced spectrum as well as the retardation of photochemical and thermal processes were found. The study of polarized luminescence showed the existence of *trans*-isomer of colored form of spiropirane in polyhexyl methacrylate differing from that observed in other poly-*n*-alkylmethacrylates. To explain this result the model of photocoloring in polymer media is applied, and observed anomalous behaviour is related with the feature of rubber-like state of comb-like polymers.