

УДК 541(64+14)

**СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ
СПИРОПИРАНОВ С ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

Арсенов В. Д., Маревцев В. С., Черкашин М. Н.

Рассмотрена возможность замедления термической реакции обесцвечивания окрашенной формы индолиноспиропиранов с электронодонорными заместителями в хроменовой части молекулы при химическом связывании молекул фотохрома с главной или боковой полимерной цепью. Установлено, что в растворах скорость обесцвечивания уменьшается в 5–10 раз по сравнению с низкомолекулярными аналогами.

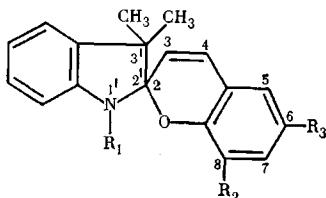
Неослабевающий интерес к фотохромным индолиноспиропиранам (СПП) обусловлен возможностью их широкого практического применения [1]. Однако существенным недостатком СПП является их низкая устойчивость к действию УФ-света. Как показано в работе [2], введение электронодонорных заместителей в бензопирановый фрагмент СПП увеличивает их фотостойкость, но при этом уменьшается квантовый выход фотокрашивания и ускоряется термическое обесцвечивание фотоиндуцированной формы по сравнению с СПП, имеющими электроноакцепторные заместители.

В настоящей работе изучена возможность замедления реакции темнового обесцвечивания окрашенной формы СПП с электронодонорными заместителями путем ковалентного присоединения молекул СПП к полимерной цепи.

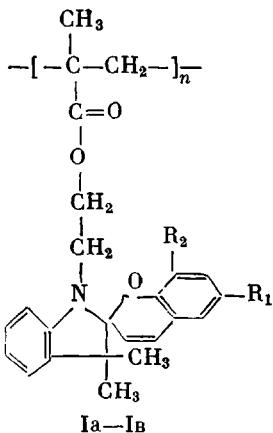
Исследованы гомополимеры Ia – Ib, полученные радикальной полимеризацией N-метакрилоилоксиэтильных СПП в присутствии ДАК по методу [3], и полиэфир II, синтезированный методом межфазной поликонденсации 4,4'-дифенилолпропана, хлорангидрида пимелиновой кислоты и диоксииндолиноспиропирана [4].

Таблица 1

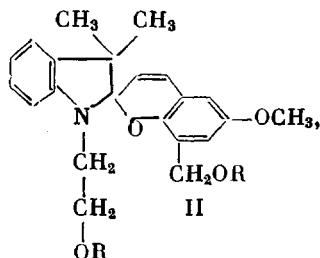
Обозначения и свойства 1'=R₁, 3',3'-диметил-6-R₃-8-R₂-спиро-(2H-1-бензопиран-2,2'-индолинов)



СПП	R ₁	R ₃	R ₂	T _{пл} °	R _f
IIIa	CH ₂ CH ₂ OCOC(CH ₃)=CH ₂	OCH ₃	H	58–60	—
IIIb		H	OCH ₃	103–103,5	0,85
IIIc		Br	H	104–105	0,65
IVa	CH ₂ CH ₂ OH	OCH ₃	H	74–75	0,45
IVb		H	OCH ₃	106–107	0,44
IVc		Br	H	118	0,56
V	CH ₃	OCH ₃	H	81	0,86
VI	CH ₂ CH ₂ OH	OCH ₃	CH ₂ OH	44–45	—



Для Ia $\text{R}_1=\text{OCH}_3$ и $\text{R}_2=\text{H}$; для Iб $\text{R}_1=\text{H}$ и $\text{R}_2=\text{OCH}_3$; для I в $\text{R}_1=\text{Br}$ и $\text{R}_2=\text{H}$.



где $\text{R}=-[\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-]_n-\text{H}$.

Полимеры I и II очищали двукратным переосаждением толуольных растворов в метанол. Выход полимеров 50–70%. Логарифмическое число вязкости соединений Ia – Ib в толуоле при 25° равно 8,6–9,3 мл/г. Для полимера II $[\eta]=0,21$ (тетрахлорэтан, 25°). Содержание спиропирановых фрагментов в полиэфире II, определенное по УФ-спектрам, составляет 3,2 мол. %.

Характеристики мономеров для полимеризации IIIa – IIIb, VI и модельных спиропиранов приведены в табл. 1.

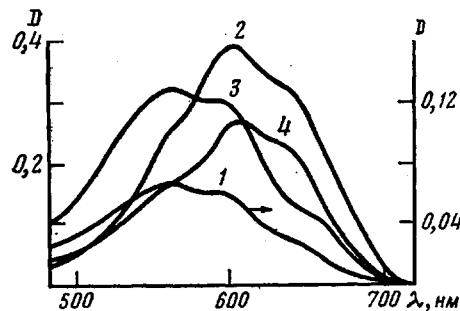
N-метакрилоилоксиэтильные СПП IIIa – IIIb синтезированы при ацилировании хлорангидридом метакриловой кислоты N-оксиэтильных СПП IVa – IVb по методу [5]. Мономер VI для поликонденсации, который служил и модельным соединением, а также СПП IVa – IVb и модельный СПП V, получены поликонденсацией при кипячении в спирте (3 ч) соответствующего индолинового основания с 1,5-кратным избытком замещенного салицилолового альдегида. СПП III – IV очищали на Al_2O_3 (элюент – бензол : эфир = 7 : 3); выход 60–70%. Чистоту СПП контролировали с помощью ТСХ на пластинах «Силуфол УФ-254» (элюент – бензол : эфир = 7 : 3). Значения R_f приведены в табл. 1.

Фотооблучение и измерения спектрально-кинетических характеристик растворов СПП в абсолютизированном толуоле, метаноле и этилацетате проводили по методике [6] в интервале концентраций спиропирановых звеньев $10^{-5} – 10^{-2}$ моль/л при 2–20°. При $C > 10^{-5}$ моль/л растворы перемешивали азотом, УФ-спектры СПП измеряли на спектрофотометре «SPECORD UV-VIS».

Фотохромное поведение растворов полимеров I и II в толуоле, заключающееся, как и для мономерных СПП, в превращении под действием УФ-света бесцветной спиропирановой формы А в окрашенную мероцианиновую форму В и обратном переходе в результате термической реакции, сравнивали с поведением модельных СПП V и VI соответственно.

Как видно из рис. 1, фотоиндуцированные спектры поглощения полимера Ia и модельного СПП V полностью идентичны друг другу и характеризуются полосами с $\lambda_{\max}=560, 600$ и 640 нм. Спектры поглощения окрашенной формы В для полимера II и СПП VI также не имеют различий. Аналогичные полосы 560, 600 и 640 нм наблюдаются и в фотоиндуцированных спектрах поглощения полимеров Iб и Iв в толуоле, а также полимера Ia и модели V в смеси толуол – метанол (табл. 2). Изменение полярности среды приводит лишь к перераспределению интенсивностей полос (рис. 1).

Рис. 1. Фотоиндуцированные спектры при 2° СПП V в толуоле и метаноле (1, 2) и гомополимеров Ia и Ib в толуоле (3, 4). Концентрация фотохромных звеньев $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л



Присоединение молекул СПП к полимерной цепи сказывается на скорости реакции темнового обесцвечивания окрашенной формы, которая в случае полимеров протекает медленнее по сравнению с модельными соединениями (табл. 2). Кроме того, при концентрации фотохромных звеньев выше 10^{-4} моль/л термическое обесцвечивание гомополимеров Ia—Ib в отличие от V не описывается кинетикой первого порядка (рис. 2), а подчиняется уравнению

$$D = D_1 \exp(-k_1 t) + D_2 \exp(-k_2 t),$$

где D — измеряемая оптическая плотность; D_1, D_2 — вклад составляющих реакции с константами k_1 и k_2 . Значение константы быстрой составляющей k_1 совпадает с константой скорости обесцвечивания разбавленных растворов полимеров. Значения k_2 приведены в скобках в табл. 2.

Полиэфир II во всем исследованном интервале концентраций обесцвечивается по реакции первого порядка, как и его модель VI.

Обнаруженная стабилизация окрашенной формы СПП в полимерах может быть связана с различными факторами; во-первых, со стерическими препятствиями макроцепи изомеризации мероцианиновой формы, включающей в себя значительную геометрическую перестройку молекулы и во-вторых, с внутри- и межмолекулярными взаимодействиями спиропирановых звеньев.

В полиэфире II, где взаимодействие молекул фотохрома затруднено из-за большого расстояния между спиропирановыми звеньями, стабилизация окрашенной формы определяется главным образом стерическим фактором. Влияние повышенной микрополярности внутри полимерного клубка, определяемой сложноэфирными группами полиэфира, сказывается

Таблица 2
Спектрально-кинетические характеристики растворов полимеров и СПП
в толуоле и смеси толуол — метанол при 2°

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{B}}$, нм	$c \cdot 10^2$, моль/л (метанол)	k , с ⁻¹
Ia	560, 600, 640 пл	— 0,75 6,0 81 760	0,25 (0,033) 0,24 0,25 0,17 0,09
	560, 605, 640 пл		—
	560 пл, 600, 640 пл		0,20 (0,031)
	560 пл, 600, 640 пл		0,07 (0,0023)
	560, 600, 640 пл		0,22
Ib	—	— 8,1 80	0,91
	—		0,89
	—		0,16
V	560 пл, 600, 640 пл	620 2488	0,06 0,03
VI	560 пл, 600, 640 пл	—	0,52
	560 пл, 600, 640 пл		0,51

* В этилацетате при 7°.

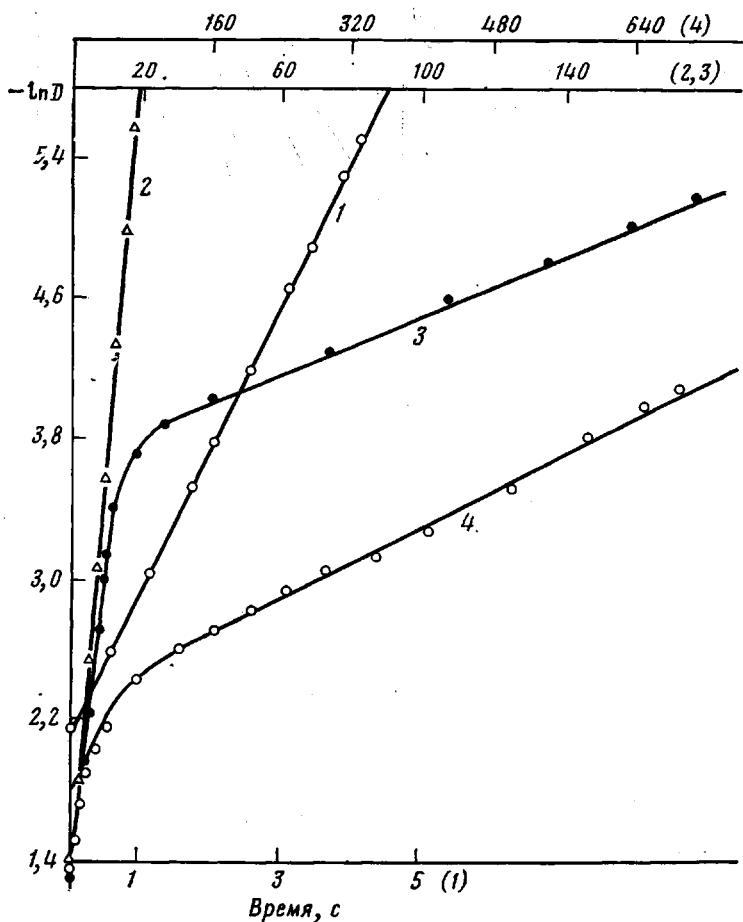


Рис. 2. Кинетические кривые термического обесцвечивания в толуоле при 2° СПП V (1) и гомополимеров Ia (2, 3) и Ib (4). $c \cdot 10^3 = 2000$ (1), 8 (2), 400 (3) и 60 моль/л (4)

незначительно, поскольку модельный СПП VI с высокополярными OH-группами даже в полярном этилацетате обесцвечивается быстрее, чем полиэфир II в толуоле (табл. 2).

Следует отметить, что в СПП VI существует дополнительная возможность стабилизации окрашенной формы за счет образования водородной связи

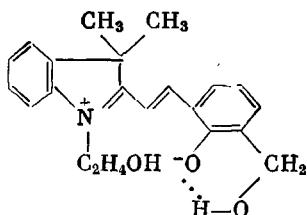


Таблица 3

Параметры термической реакции обесцвечивания СПП в этаноле при 17°

СПП	k , с ⁻¹	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	ΔS^\neq , э.е.
VI	0,15	78,8	+2,7
IVa	0,16	62,4	-11,0
V	0,14	59,9	-13,5

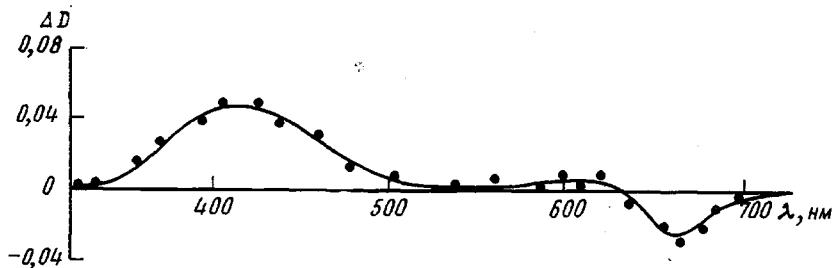


Рис. 3. Разностный фотоиндуцированный спектр I_b в толуоле при $c = 6 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Существование такого шестичленного цикла подтверждается большим значением энергии активации $E_{\text{ак}}$ реакции термического обесцвечивания окрашенной формы СПП VI по сравнению со СПП, не имеющими 8-CH₂OH-группу (табл. 3). Однако константа скорости обесцвечивания для VI такая же, как и для V и IVa, что связано с различными значениями ΔS^{\ddagger} для этих соединений.

В гомополимерах I_a–I_b форма В стабилизируется не только за счет стерического фактора, но и за счет взаимодействия между спиропирановыми фрагментами, на что указывает сложная кинетика обесцвечивания. Быструю составляющую обесцвечивания гомополимеров следует связать с пространственно затрудненной *цис-транс*-изомеризацией окрашенной формы, а медленную — с обесцвечиванием окрашенного состояния, возникающего при взаимодействии спиропирановых звеньев. Существование такого состояния подтверждается увеличением вклада медленной составляющей в области 400–500 нм и появлением новой полосы поглощения в этом спектральном интервале при увеличении концентрации раствора гомополимера. Появление такой полосы для соединения I_b показано на рис. 3. Таким образом, при повышенных концентрациях полимеров I_a–I_b действие УФ-света приводит к образованию нового окрашенного состояния, возникающего в результате межмолекулярного взаимодействия и поглощающего свет в области 400–500 нм. Добавка в толуольный раствор гомополимера полярных молекул метанола, способных препятствовать взаимодействию спиропирановых звеньев, приводит к исчезновению поглощения в области 400–500 нм, а реакция обесцвечивания в этом случае протекает по первому порядку независимо от концентрации полимера в растворе. Экспериментальные данные для гомополимера I_a представлены в табл. 2. Монотонное уменьшение константы скорости по мере увеличения концентрации метанола, по-видимому, связано с повышением общей полярности среды. Аналогичный эффект наблюдается и для модельного соединения V (табл. 2).

Рассмотренное замедление реакции обесцвечивания спиропиранов с электронодонорными заместителями при введении молекул фотохрома в полимерную цепь качественно согласуется с данными для гомополимеров СПП, содержащего в положении 6 электроноакцепторную NO-группу [7, 8], однако в последнем случае эффект более выражен. По-видимому, такое различие может быть связано с меньшим порядком связи 3–4 у мероцианиновой формы СПП с электронодонорными заместителями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.
2. Мурин В. А., Манджиков В. Ф., Барачевский В. А. Оптика и спектроскопия, 1977, т. 42, № 1, с. 9.
3. Арсенов В. Д., Ермакова В. Д., Черкашин М. И., Кисилица П. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 831.
4. Smets G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 10, p. 2223.
5. Арсенов В. Д., Ермакова В. Д., Черкашин М. И., Кисилица П. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 2, с. 452.

6. Арсенов В. Д., Черкашин М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 6, с. 1272.
7. Арсенов В. Д., Паршуткин А. А., Ермакова В. Д., Черкашин М. И., Кисилица П. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 47.
8. Гришина А. Д., Банников А. В. Успехи химии, 1979, т. 48, № 8, с. 1393.

Институт химической физики АН СССР
Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей

Поступила в редакцию

24.IV.1984

**SYNTHESIS AND PHOTOCROME PROPERTIES OF POLYMERS
OF SPIROPYRANES WITH ELECTRONODONOR SUBSTITUENTS**

Arsenov V. D., Marevtsev V. S., Cherkashin M. I.

S u m m a r y

The possibility of retardation of thermal decolouration of the coloured form of indolinospiropyranes having the electronodonor substituents in the chromene part of the molecule as a result of chemical binding of photochrome molecules with the main or side polymer chain is discussed. In solutions the rate of decolouration is decreased in 5-10 times comparing with low-molecular analogs.