

УДК 541(64+127+14)

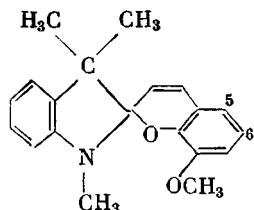
**О ВОЗМОЖНОСТИ ЭФФЕКТИВНОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ
КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ТЕМНОВОГО ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ
ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ФОРМЫ ИНДОЛИНОВОГО
СПИРОПИРАНА В ПОЛИМЕРНЫХ СРЕДАХ**

**Семякина Г. М., Мурзабекова Т. Г., Пржиялговская Н. М.,
Манакова И. В., Барачевский В. А., Топчиев Д. А., Кабанов В. А.**

В результате исследования кинетических особенностей реакции темнового обесцвечивания фотоиндукционной формы фотохромного индолинового спиропирана с электронодонорным заместителем в хроменовой части молекулы ($8-\text{OCH}_3$) в растворах и полимерных матрицах различной природы установлено, что скорость темнового обесцвечивания может быть существенно понижена путем введения в растворы или полимерные среды протонодонорных соединений. Показано, что наиболее эффективным способом регулирования скорости темновой релаксации исследованных спиропиранов в полимерной матрице является ее химическая модификация с помощью введения в макромолекулы звеньев протонодонорных сомономеров.

Известно, что в случае спиропиранов с электронодонорными заместителями в хроменовой части молекулы (ДСПП) фотоокрашивание происходит в основном через синглетное возбужденное состояние [1], поэтому фотодеструктивные процессы для них менее существенны, чем для нитрозамещенных индолиновых спиропиранов [2]. Это обуславливает заметное увеличение цикличности их фотоиндукционного окрашивания. Отметим, однако, что для практического применения полимерных фотохромных материалов (ПФМ) на их основе необходимо преодолеть серьезные трудности, связанные, в частности, с недостаточным временем жизни фотоиндукционной окрашенной формы ДСПП.

В настоящей работе исследовали возможность регулирования в растворах и полимерных матрицах скорости темнового обесцвечивания фотоиндукционной формы ДСПП следующей структуры:



В качестве растворителей использовали толуол, ацетон, ММА, изопропиловый спирт, ПЭГ-300 квалификации х. ч. после дополнительной очистки.

Образцы сополимеров получали методом радикальной сополимеризации [3] с использованием ММА и оксиэтилметакрилата (ОЭМА), метакриловой кислоты (МАК), N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА), которые также подвергали дополнительной очистке путем перегонки.

Спектрально-кинетические исследования проводили на спектрофотометрах «VSU 2-P» и «Specord UV-VIS», а также на установке импульсного фотолиза с микросекундным временным разрешением. Фотоактивацию растворов и образцов ПФМ осуществляли излучением ртутной лампы ДРШ-500 (в стационарном режиме) и импульсной лампы ИФП-800 (в импульсном режиме) через стеклянный светофильтр, выделяющий излучение с $\lambda_{\text{макс}}=313$ нм. Изменения фотоиндукционной оптической плотности во времени регистрировали в максимуме полосы поглощения фотоиндукционной формы ДСПП.

В табл. 1 приведены результаты кинетического исследования реакции темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы ДСПП в различных растворителях.

Для всех исследованных растворов в выбранных условиях (концентрацию ДСПП варьировали в пределах $c=10^{-5}-10^{-3}$ моль/л, скорость реакции темнового обесцвечивания подчиняется закону первого порядка).

Увеличение полярности растворителя при переходе от толуола к ацетону приводит к значительному снижению константы скорости темнового обесцвечивания ДСПП, т. е. к стабилизации фотоиндуцированной формы этого соединения. Однако, как и в случае ранее исследованных ДСПП с заместителями 6-OCH₃:7-OCH₃:6-Cl+7-OCH₃, [3], наибольший эффект стабилизации фотоиндуцированной формы достигается в растворителях, содержащих протонодонорные группы. Это обусловлено, согласно существующим представлениям, стабилизацией фотоиндуцированной формы ДСПП за счет водородного связывания протонодонорной группы растворителя с фенолятным атомом кислорода хроменового фрагмента фотоиндуцированной открытой формы ДСПП.

Как видно из табл. 1, минимальное значение константы скорости реакции темнового обесцвечивания ДСПП достигается в изопропиловом спирте и ПЭГ-300. Понижение константы наблюдается и после введения в слабополярные растворы ДСПП в толуоле и ММА протонодонорных соединений (фенола, уксусной кислоты) в незначительных количествах, когда полярность раствора практически не меняется. Этот эффект был использован нами для разработки путей эффективной стабилизации фотоиндуцированной формы ДСПП в полимерной матрице. С этой целью был специально синтезирован ряд образцов новых ПФМ на основе ДСПП и сополимеров ММА с ОЭМА и МАК, различающихся содержанием протонодонорных групп, а также с использованием полимерной матрицы ПММА, содержащей механические добавки ПЭГ-1500. Результаты кинетических исследований полученных образцов ПФМ приведены в табл. 2.

При переходе от жидкого раствора ДСПП в мономере к твердому раствору в полимере скорость реакции темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы спиропиранов, как и в известных из литературы слу-

Таблица 1
Константы скорости реакции темнового обесцвечивания фотоиндуцированной
формы ДСПП
([ДСПП]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 22°)

Добавка	Значения k , с ⁻¹				
	толуол ($\epsilon^{20}=2,38$)	ММА ($\epsilon^{20}=2,6$)	ацетон ($\epsilon^{20}=21,4$)	ПЭГ-300	изопропиловый спирт
Фенол ($c=0,1$ моль/л)	3,8	5,5	1,9	0,2	0,12
Уксусная кислота ($c=0,1$ моль/л)	1,1	2,5	—	—	—
	—	3,4	—	—	—

Таблица 2
Константы скорости реакции темнового обесцвечивания фотоиндуцированной
формы ДСПП в полимерных матрицах
([ДСПП]=0,1 вес.%, 15°)

Состав матрицы, вес.%	$k_1 \cdot 10^2$, с ⁻¹	$k_2 \cdot 10^2$, с ⁻¹	T , °C
ПММА	30,0	0,40	116
MMA : MAK = 95 : 5	12,0	0,4	—
MMA : ОЭМА = 95 : 5	10,0	0,4	—
MMA : ОЭМА = 85 : 15	1,0	0,2	116
MMA : ОЭМА = 70 : 30	0,8	0,09	—
MMA : ОЭМА = 50 : 50	0,6	0,03	108
MMA : ОЭМА : DMAЭМА = 80 : 15 : 5	5,0	0,30	—
MMA : DMAЭМА = 95 : 5	25,0	0,40	—

чаях [4], существенно понижается, причем кинетика этого процесса отклоняется от закона первого порядка.

В настоящем исследовании был использован простейший способ анализа кинетической кривой зависимости fotoиндукционной оптической плотности D в максимуме полосы поглощения окрашенной формы ДСПП от времени, в котором рассматривали только две константы скорости реакции темнового обесцвечивания в соответствии с уравнением

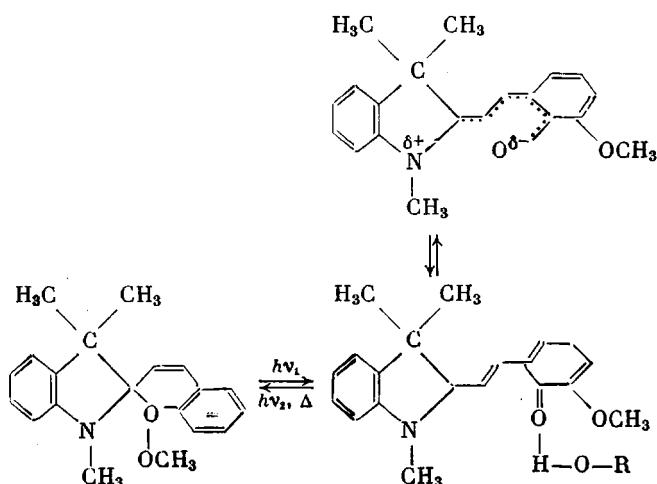
$$D = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t)$$

Для исследуемого ДСПП получены следующие константы (15°):

$$k_{\text{ММА}} = 3,0; k_1^{\text{ПММА}} = 0,3; k_2^{\text{ПММА}} = 0,004 \text{ с}^{-1}$$

Следует отметить, что для всех исследованных ПФМ быстрая составляющая кинетики, характеризуемая константой k_1 , определяет темновое обесцвечивание 90% фотоокрашенных молекул ДСПП. По этой причине при дальнейшем обсуждении использовали только значения констант быстрой составляющей кинетического процесса.

Анализ данных табл. 2 позволяет сделать однозначный вывод о том, что в жесткой матрице ПММА после введения в макромолекулы даже небольшого количества (5 вес.%) протонодонорных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) удается более чем в 3 раза понизить скорость темнового обесцвечивания fotoиндукционной формы ДСПП, т. е. осуществить дополнительную стабилизацию fotoиндукционной формы спиропирана



Существенно, что при последующем увеличении содержания звеньев ОЭМА в сополимере до 50% наблюдается дальнейшее понижение константы скорости темнового обесцвечивания более чем в 50 раз по сравнению с ПММА. При указанном изменении химического состава полимерной матрицы температура ее стеклования практически не изменяется, т. е. предложенный способ стабилизации fotoиндукционной формы ДСПП в жесткой полимерной матрице открывает сравнительно широкие возможности для регулирования кинетики реакции темнового обесцвечивания fotoиндукционной формы ДСПП без заметного ухудшения других свойств ПФМ этого типа.

В плане выявления механизма описанного стабилизирующего эффекта протонодонорных групп представляют интерес данные о конкурентном влиянии аминогрупп (специально введенных в макромолекулы указанных сополимеров) на отмеченное слабое взаимодействие функциональных групп fotoхромного спиропирана и полимерной матрицы. Для этой цели был синтезирован тройной сополимер ММА, ОЭМА и ДМАЭМА с весовым соотношением 80 : 15 : 5, т. е. содержащий 5 вес.% звеньев третичного аминосоединения.

Таблица 3

**Константы скорости реакции темнового обесцвечивания
фотоиндуцированной формы ДСПП в полимерных матрицах ПММА
с добавлением ПЭГ-1500**

Состав матрицы ПФМ, вес.%	$k_1 \cdot 10^2$, с ⁻¹	$k_2 \cdot 10^2$, с ⁻¹	T°c
ПММА	30,0	0,4	116
ПММА + ПЭГ-1500 (5)	20,0	0,4	—
ПММА + ПЭГ-1500 (15)	9,0	0,3	90
ПММА + ПЭГ-1500 (25)	40,0	3,0	65

Результаты кинетических измерений (табл. 2) свидетельствуют о стабилизирующем действии третичных аминогрупп, препятствующих слабому взаимодействию молекул ДСПП в фотоиндуцированной форме с протонодонорными группами звеньев макромолекул сополимера. Так, для образцов ПФМ с содержанием 5 вес.% ДМАЭМА константа скорости темнового обесцвечивания ДСПП возрастает в 5 раз по сравнению с аналогичным образцом, не содержащим звеньев ДМАЭМА.

Из табл. 3 следует, что стабилизация фотоиндуцированной формы исследуемого ДСПП в матрице ПММА может достигаться также путем ее модификации с помощью механической добавки ПЭГ-1500. Как видно, при увеличении содержания ПЭГ-1500 в полимерной матрице от 5 до 15 вес.% заметно снижается константа скорости реакции темнового обесцвечивания ДСПП. Однако в отличие от сополимеров ММА и ОЭМА, это снижение менее значительно. Этот факт вполне объясним, так как нами показано, что при увеличении содержания ПЭГ-1500 в матрице ПММА одновременно и снижается температура стеклования образцов. Последнее, как известно, облегчает протекание изомеризационных процессов, лежащих в основе реакции темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы ДСПП, и приводит к возрастанию констант скоростей реакции темнового обесцвечивания ДСПП. В случае значительного падения температуры стеклования исследуемых полимерных образцов, например при добавлении в ПММА 25 вес.% ПЭГ-1500, константа скорости темнового обесцвечивания ДСПП даже возрастает и достигает значения $k=0,4$ с⁻¹, т. е. превышает скорость темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы ДСПП в исходном ПММА.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что путем введения протонодонорных соединений в полимерную матрицу (в виде механических добавок или химической модификации) скорость темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы ДСПП может быть существенно понижена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мурин В. А., Манджиков В. Ф., Барачевский В. А. Оптика и спектроскопия, 1977, т. 42, № 1, с. 79.
2. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1970, с. 280.
3. Семякина Г. М., Самедова Т. Г., Попова Н. И., Захс Э. Р., Малкин Я. Н., Мартынова В. П., Барачевский В. А., Топчиев Д. А., Кабанов В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, № 6, с. 1277.
4. Gardlund L. G., Laverty J. J. Polymer Letters, 1969, v. 7, p. 719.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
26.III.1985.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

ON THE POSSIBILITY TO REGULATE THE KINETICS OF DARK
DECOLOURATION OF PHOTOINDUCED FORM OF INDOLINE
SPIROPYRANE IN POLYMER MEDIA

Semyakina G. M., Murzabekova T. G., Przhalyalgovskaya N. M.,
Manakova I. V., Barachevskii V. A., Topchiev D. A., Kabanov V. A.

S u m m a r y

Kinetic features of dark decolouration of the photoinduced form of photochromic indoline spirospyrane having the electron-donor substituent in the chromene part of the molecule $\delta\text{-OCH}_3$ in solutions and polymer matrices of various nature have been studied. The rate of this process can be essentially decreased by introducing of protonodonor compounds into solutions or polymer media. The most effective method of regulation of the rate of dark relaxation of spirospyranes under study in the polymer matrix is shown to be its chemical modification by introducing of protonodonor comonomers into the macromolecule units.