

УДК 541(127+64+14):543.422

© 1990 г. Д. А. Топчиев

ФОТОХРОМИЗМ СПИРОПИРАНОВ В ПОЛИМЕРНЫХ СРЕДАХ. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Обзор

Обсуждены результаты систематических исследований процессов фотохромных превращений соединений ряда спиропиранов (в широком диапазоне химической природы последних) в полимерных средах: в растворах полимеров, в полимерных пленках, полимерных стеклах. Установлены основные закономерности и выявлены специфические особенности рассматриваемых фотоизомеризационных процессов, протекающих в полимерных средах, и высказаны соображения о возможных путях эффективного регулирования спектрально-кинетических характеристик этих процессов. Такие возможности, в частности, открываются в случае использования описанного в обзоре метода структурной модификации полимерной матрицы, а также при целенаправленном использовании слабых взаимодействий (по типу Н-комплексов) между молекулами фотохромных спиропиранов и различными протонодонорными соединениями, входящими в качестве механических добавок в состав полимерной матрицы или раствора полимера, а также с протонодонорными группами, химически связанными со звеньями полимерных цепей. Обнаруженные в настоящей работе эффекты и намеченные направления поиска могут, по-видимому, оказаться перспективными путями для эффективного регулирования фотохромных свойств спиропиранов в полимерных средах и создания полимерных фотохромных материалов с заданными свойствами.

Разработка новых светочувствительных полимерных материалов с требуемым набором свойств представляется в настоящее время достаточно актуальной научно-технической задачей. Для достижения заметного прогресса в этом направлении необходимо, естественно, проведение систематических и детальных исследований спектрально-кинетических свойств светочувствительных соединений различной природы (в том числе фотохромных соединений) в полимерных средах — растворах, пленках, органических стеклах, гелях, композициях.

Вместе с тем одного этого, по-видимому, недостаточно: возникает также и чисто «полимерная» задача — конструирование средствами химии ВМС полимерной компоненты светочувствительной системы (в частности, полимерной матрицы) с необходимым для каждого конкретного случая химическим составом и структурой химических звеньев полимерной цепи, физико-механическими свойствами и надмолекулярной структурой. Последнее должно быть существенным при создании полимерных фотохромных систем различного назначения, в особенности в случае использования таких соединений, фотохромизм которых связан с осуществлением фотоизомеризационных превращений [1]. (Следует напомнить, что в основе фотохромизма лежит внутримолекулярная обратимая фотохимическая реакция, в результате которой изменяется окраска раствора фотохромного соединения.)

Необходимо подчеркнуть здесь, что, хотя в настоящий момент тезис об очевидности хороших перспектив практического использования полимерных фотохромных материалов в разных сферах техники, медицины,

науки [2, 3] не вызывает серьезных возражений, на пути реализации этих возможностей возникают существенные затруднения и ограничения, связанные со спецификой полимерного состояния [4–7]. Главным, по всей вероятности, является то обстоятельство, что в случае достаточно жесткой полимерной матрицы в значительной степени лимитируются возможности фотоизомеризационных превращений, что связано с сегментальной подвижностью макромолекул [3, 8]. Следствием действия этого фактора может быть появление, по сравнению с жидкими растворами спиропиранов (СПП), таких эффектов, как значительное падение скорости темнового обесцвечивания фотоактивированной формы фотохромных соединений (большие времена релаксации), отклонение реакции темнового обесцвечивания от закона первого порядка (появление «поликонстантности»), а также заметное снижение светочувствительности и эффективности фотоокрашивания — очень важных характеристик фоточувствительных систем [9, 10]. Преодоление указанных ограничений позволит облегчить задачи достижения оптимальных характеристик конкретных полимерных фотохромных материалов, в частности используемых в качестве светофильтров с переменной оптической плотностью, и вместе с тем является достаточно интересной самостоятельной научной задачей.

В последние 10 лет мы подробно исследовали возможности регулирования фотохромизма СПП (в основном соединений ряда бензоспиропиранов) в полимерсодержащих системах. Основные результаты этих исследований суммированы в настоящей работе.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА КИНЕТИКУ ТЕМНОВОГО ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ СПИРОПИРАНОВ

Исследовано влияние химической природы СПП на скорость реакции темнового обесцвечивания в модельных жидкых растворах мономера — метилметакрилата (ММА) и в твердой полимерной матрице (ПММА) [11–15]. При этом СПП вводили в полимерную матрицу не в виде химически связанных с макромолекулами полимерной матрицы соединений, а путем их предварительного растворения в исходном мономере. Полимерные образцы в виде органических стекол получали радикальной полимеризацией MMA, содержащего СПП. Полимеризацию вели до полного исчерпания мономера.

Кинетику темнового обесцвечивания измеряли по изменению оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения фотоактивированной формы. В табл. 1 приведены структурные формулы использованных в настоящем исследовании спиропиранов: это СПП индолинового, бензоксазольного и фenantридинового ряда.

Во всех исследованных случаях кинетика гибели окрашенных форм СПП в полимере, как уже отмечалось выше, значительно отклоняется от закона первого порядка (рис. 1).

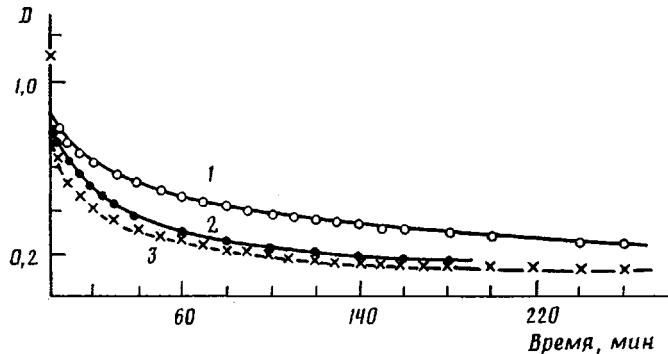


Рис. 1. Кинетика обесцвечивания нитрозамещенных СПП в матрице ПММА ($c=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 20°. 1: ФСПП – 6'-NO₂; 2: БоСПП – 6'-NO₂, 1-CH₃; 3: ИСПП – 6'-NO₂

Фотохромные соединения

Таблица I

Структурная формула	Соединение, №	Заместитель R			
		1	6'	7'	8'
 ISPP	1	CH ₃	—	—	—
	2	CH ₃	NO ₂	—	—
	3	CH ₃	NO ₂	—	OCH ₃
	4	(CH ₂) ₂ OH	NO ₂	—	OCH ₃
	5	C ₆ H ₅	NO ₂	—	OCH ₃
	6	CH ₃	OCH ₃	—	—
	7	CH ₃	Cl	OCH ₃	—
	8	CH ₃	Cl	OCH ₃	—
 BoCSP	9	CH ₃	—	—	—
	10	CH ₃	NO ₂	—	—
 FSP	11	CH ₃	—	—	—
	12	CH ₃	OCH ₃	—	—
	13	CH ₃	COOH	OCH ₃	—
	14	CH ₃	NO ₂	—	—
	15	CH ₃	NO ₂	—	—

Согласно существующим представлениям, это обусловлено неоднородностью структуры полимерной матрицы и, следовательно, различной для разных молекул СПП степенью стерических затруднений при повороте фрагментов мероцианиновой формы, необходимом для принятия той конфигурации (*цис*-псисоидной), из которой непосредственно происходит замыкание хроменового цикла молекулы СПП, а также «проявление» в этих условиях разных изомерных структур мероцианиновой формы [16, 17–19, 21]. Следует указать в связи с этим, что реакция обесцвечивания фотоактивированной формы СПП является двухстадийным процессом: первая стадия – изомеризация *транс*-мероцианиновой структуры (которая может быть отражена суперпозицией биполярной (B₁) и хиноидной (B₂) мезомерных структур) в *цис*-изомер (X) с наиболее приятной для замыкания конфигурацией; вторая стадия представляет собой реакцию замыкания цикла (нуклеофильное присоединение феноятного кислорода O[−]):

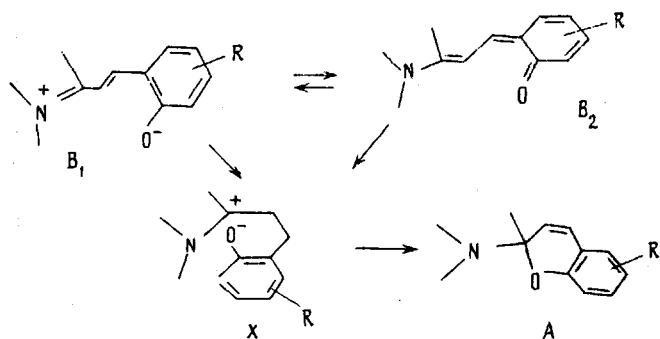


Таблица 2

Константы скорости реакции темнового обесцвечивания СПП
($c=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в растворах (ММА) и в полимерной матрице (ПММА), 20°

СПП	Соединение, №	$k_{t,0}, \text{с}^{-1}$	$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{с}^{-1}$
		MMA	ПММА	
ИСПП	1	1,0±0,2	—	—
	2	(2,3±0,05)·10 ⁻²	(7,9±1,0)·10 ⁻⁴	(6,1±0,4)·10 ⁻⁵
	2 *	—	(1,4±0,4)·10 ⁻³	(1,9±0,5)·10 ⁻⁴
	3 *	(4,8±0,1)·10 ⁻²	(3,1±0,06)·10 ⁻³	(4,5±0,42)·10 ⁻⁴
	4 *	(3,9±0,1)·10 ⁻²	(5,3±0,15)·10 ⁻³	(8,1±1,0)·10 ⁻⁴
	5 *	(9,3±0,3)·10 ⁻²	(7,2±0,2)·10 ⁻³	(9,4±1,2)·10 ⁻⁴
	6 **	5,5±0,6	0,56±0,007	0,13±0,01
	7 **	3,1±0,32	0,5±0,005	0,1±0,01
	8 **	1,1±0,15	0,40±0,005	0,10±0,01
БоСПП	9	510±55	—	—
	10	(6,8±0,34)·10 ⁻³	(7,3±0,7)·10 ⁻⁴	(6,0±0,7)·10 ⁻⁵
ФСПП	11	140±16	3,5±0,4	0,8±0,1
	12	380±40	3,5±0,4	0,8±0,1
	13	49±5,0	3,5±0,4	0,8±0,1
	14	1,2±0,15	—	—
	15	(2,4±0,06)·10 ⁻³	(7,1±1,0)·10 ⁻⁴	(5,0±0,3)·10 ⁻⁵

* Кинетика обесцвечивания ИСПП в ПММА измерена до 70% превращения (B→A).

** [СПП]= $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (в ПММА-матрице).

Экспериментальные кинетические кривые обесцвечивания твердых растворов СПП в ПММА, т. е. зависимости фотоиндуцированной оптической плотности D от времени, анализировали, принимая во внимание только две константы скорости реакции темнового обесцвечивания в соответствии с уравнением

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

где A_1 и A_2 — доли молекул, изомеризующихся с константами k_1 и k_2 соответственно [18, 19]; т. е. рассматривали быструю и медленную составляющие кинетики. В большинстве случаев быстрая компонента относилась к более чем 80% фотоокрашенных молекул СПП.

Полученные таким способом константы скорости реакций темнового обесцвечивания для исследованных СПП сопоставлены в табл. 2.

Из приведенных данных кинетических измерений следует, что, варьируя природу гетероциклической части молекулы СПП, а также природу заместителей в бензопирановой и гетероциклической частях молекулы СПП, можно в достаточно широком диапазоне регулировать значения константы скорости темнового обесцвечивания СПП ($k_{t,0}$) в жидком мономере (ММА), протекающего по закону первого порядка (табл. 2).

Отметим, в частности, что замедление скорости реакции обесцвечивания при переходе от ИСПП₂ к БоСПП₁₀ в основном связано с возрастанием основности гетероциклической части СПП. Вместе с тем ускорение реакции обесцвечивания при переходе от ИСПП₁ к ФСПП₁₁ обусловлено меньшим изменением энергии сопряжения в гетероциклической части молекулы ФСПП при размыкании пиранового кольца.

При рассмотрении данных по кинетике темнового обесцвечивания выбранных СПП в жидких растворах MMA следует подчеркнуть также следующее: анализ экспериментальных результатов по влиянию природы заместителей в хроменовой части молекулы фенантридиновых спиропиранов на константу $k_{t,0}$ в ряду соединений ФСПП₁₁—ФСПП₁₄ (табл. 2), для которых, как известно, характерен преимущественный вклад хиноидной структуры, позволяет выявить индуктивное влияние заместителей на величины зарядов на реакционных центрах. Вместе с тем, как показано, отсутствует строгая количественная корреляция значений $k_{t,0}$ и констант

заместителей в уравнении Гаммета, что в данном случае может быть связано с наложением эффекта сопряжения. Последнее особенно сильно выражено в случае заместителей, находящихся в мета-положении по отношению к кислороду хроменового гетероцикла (ФСПП_{13}). Показательно, что для ряда ИСПП, имеющих структуру, аналогичную указанному ряду ФСПП ($\text{ИСПП}_{1,6-8}$), эффект сопряжения приобретает уже доминирующую роль, и в ряду указанных ИСПП наблюдаются лишь весьма малые различия в значениях $k_{t,o}$.

Как видно из табл. 2, при переходе от жидких растворов СПП в ММА к их растворам в твердых полимерных матрицах ПММА наблюдается в общем случае драматическое снижение значений констант скорости обесцвечивания — до двух порядков (при сравнении значений $k_{t,o}$ с k_1 , т. е. с «быстрой» кинетической составляющей). Указанным выше кинетическим эффектам при переходе от жидких растворов СПП к их растворам в твердых полимерных матрицах сопутствует и существенное понижение квантовых выходов рассматриваемых фотоизомеризационных процессов. Характерно также, что в отличие от жидких растворов ММА, в полимерной матрице в ряду ФСПП_{11-13} константы k_1 , как видно, практически постоянны и, таким образом, отсутствует какое-либо индуктивное влияние заместителей на кинетику темнового обесцвечивания указанных СПП в жесткой матрице ПММА.

В ряду нитрозамещенных СПП (2, 10, 15), различающихся по природе гетероцикла, т. е. в ряду ИСПП-6'-NO₄, ФСПП-6'-NO₂, БоСПП-6'-NO₂, для которых в жидких растворах ММА наблюдалось значительное влияние природы гетероцикла на кинетику обесцвечивания — значительное различие в константах $k_{t,o}$ ($k_{t,o,\text{испп}}=2,3 \cdot 10^{-2}$, $k_{t,o,\text{фспп}}=24,0 \cdot 10^{-2}$, $k_{t,o,\text{боспп}}=68,0 \cdot 10^{-2}$), в полимерной матрице такое влияние практически отсутствует ($k_{1,\text{испп}}=7,9 \cdot 10^{-4}$, $k_{1,\text{фспп}}=7,1 \cdot 10^{-4}$, $k_{1,\text{боспп}}=7,1 \cdot 10^{-4}$).

Итак, становится очевидным, что в случае протекания фотохромных превращений обсуждаемых СПП в жесткой полимерной матрице в процессах темнового обесцвечивания фотоактивированной формы СПП именно стадия *транс-цис-изомеризации* становится лимитирующей. Эта стадия связана с наибольшим преодолением сопротивления среды (сегментальная подвижность макромолекул) при повороте фрагментов фотоактивированной формы в твердой фазе. Вместе с тем проведенные кинетические измерения в ряду СПП как в жидких (ММА), так и в твердых растворах ПММА, позволяют сделать вывод о том, что наблюдаемые различия в скоростях обесцвечивания исследованной группы СПП связаны с различным вкладом резонансных структур мероцианина — хиноидной и биполярной.

На основании анализа совокупности полученных кинетических данных можно, по-видимому, сформулировать следующие соображения, касающиеся возможностей регулирования свойств исследуемых СПП в полимерных матрицах.

1. Возможности регулирования кинетики темнового обесцвечивания СПП в полимерных матрицах только за счет варьирования химической природы фотохромного СПП существенно ограничены.

2. Применительно к полимерным фотохромным системам на основе нитрозамещенных СПП (которые в ряду СПП характеризуются сравнительно высокими значениями квантовых выходов фотоиндуцированной окрашенной формы, а также резким разнесением спектров поглощения исходной и фотоиндуцированной форм) в плане решения конкретных проблем в области прикладного фотохромизма весьма актуальными представляются постановка и решение следующей исследовательской задачи: изыскание возможностей синтеза полимерных фотохромных систем с сравнительно высокими скоростями темнового обесцвечивания — например, со значениями констант скоростей обесцвечивания порядка $k_1 \cdot 10^{-2}$ (20°). Таким образом, требуются поиски способов, приводящих к уменьшению времени жизни окрашенной мероцианиновой формы в полимерной матрице.

3. В случае полимерных фотохромных систем на основе быстрорелаксирующих СПП с электронодонорными заместителями (фотопревращение

которых осуществляется в основном только через синглетное возбужденное состояние, что способствует заметному повышению обратимости фотохромного цикла, увеличению «цикличности» и, следовательно, ресурсов фотохромизма), актуальной задачей является осуществление эффективной стабилизации фотоиндуцированной формы таких СПП — достижение сравнительно невысоких скоростей обесцвечивания ($k \sim 10^{-2}$, 20°).

4. Применительно к СПП различной природы, по-видимому, наиболее общей задачей, особенно важной, впрочем, в случае нитрозамещенных СПП, является нахождение возможностей повышения устойчивости этих фотохромных соединений к необратимым деструктивным фотохимическим и термическим реакциям.

Высказанные соображения и постановка сформулированных выше задач стимулировали проведение систематических исследований в указанных направлениях, основные результаты которых приведены ниже в соответствующих разделах.

НАПРАВЛЕННАЯ СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОХРОМНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Одним из возможных путей эффективного регулирования скоростей обесцвечивания молекул СПП, а также и некоторых других фотохромных соединений, для которых фотохромные превращения связаны со стадией изомеризации, является разработанный нами путь структурной модификации полимерной матрицы. Идея такого подхода, предложенная в свое время В. А. Кабановым, оказалась весьма плодотворной. Конструирование заданной надмолекулярной структуры матрицы полимера (большая часть исследований по понятным причинам была связана с полимеризацией ММА) можно осуществить посредством введения в исходные мономерные смеси, содержащие СПП, высококипящих, практически инертных по отношению к фотохромному соединению пластифицирующих добавок различной природы: диметиловый эфир диэтиленгликоля — диглим (ДГ), ди(2-этилгексоат)триэтиленгликоля (ТЭГ), ди(2-этилгексил)фталат (ДОФ), этиллаурат (ЭЛ) и некоторых других в концентрациях 0—35 вес. % и последующей радикальной полимеризации до практически полного исчерпания мономера. Принципиально важно при этом, что вплоть до сравнительно высокого содержания выбранных пластификаторов в полимерном продукте реакции, в частности в ПММА, не наблюдается нарушения оптической прозрачности полимерного образца.

Получена обширная информация по кинетике обесцвечивания СПП различной природы в модифицированных подобным образом ПММА, полиметакрилате, ПС и др. При этом обнаружены значительные и весьма нетривиальные кинетические эффекты.

Применительно к индолиновым СПП (ИСПП₂₋₅) наиболее важные кинетические результаты сводятся к следующему: при увеличении содержания пластификатора, «включенного» в полимерную матрицу ПММА, обнаруживается резкое и нелинейное возрастание констант темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы СПП с симбатным возрастанием значений $D_{\text{фот}}^{\text{в}}$ оптической плотности фотоактивированной формы СПП, причем темп этого возрастания существенно зависит от природы пластификатора.

В качестве примера рассмотрим рис. 2, на котором приведены зависимости скорости обесцвечивания ИСПП, в образцах ПММА, модифицированных с помощью различных пластификаторов, от содержания пластификатора в полимерной матрице.

Следует указать на очень резкий рост константы скорости обесцвечивания в случае использования ТЭГ. Далее весьма показательно также, что уже при достижении содержания в матрице ПММА 5% ЭЛ, 20% ТЭГ и 30% ДОФ реакция темнового обесцвечивания СПП, как и в жидкких растворах, описывается кинетическим уравнением первого порядка. При этом константы обесцвечивания принимают значения, близкие к значе-

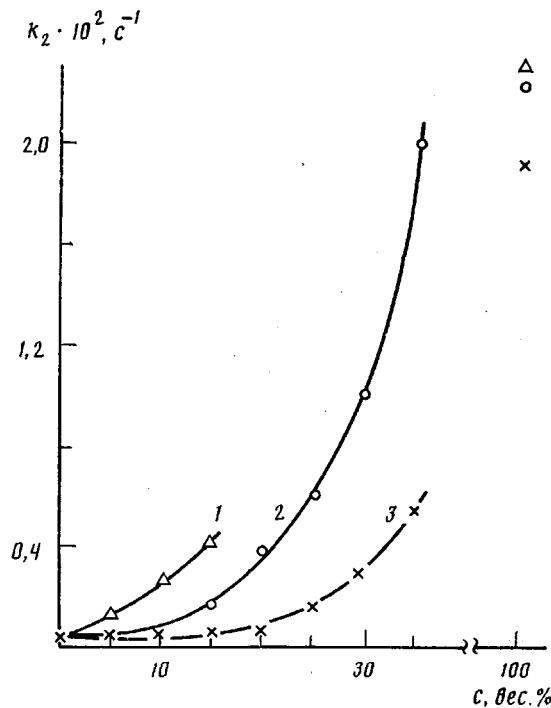


Рис. 2. Зависимости константы скорости обесцвечивания ИСПП ($R_1=CH_3$, $R_2=OCH_3$, $R_3=NO_2$, 20°) от концентрации пластификатора ЭЛ (1), ТЭГ (2) и ДОФ (3)

ниям $k_{t,0}$, наблюдаемым в жидкких растворах СПП в соответствующем пластификаторе. Как видно из рис. 2, это очень четко проявляется в случае ТЭГ. При этом максимум длинноволновой полосы поглощения $\lambda_{\text{макс}}^B$ закономерно смещается в направлении коротковолновой части спектра с ростом содержания ТЭГ в образце ПММА и при достижении концентрации ТЭГ в матрице ~ 20 вес. % становится идентичным $\lambda_{\text{макс}}^B$ данного СПП в жидкоком растворе ТЭГ.

Здесь, по-видимому, необходим некоторый комментарий. Дело в том, что, как правило, кинетические измерения проводили при 20° , т. е. при температуре, значительно более низкой, чем температура α -релаксационного перехода соответствующего пластифицированного полимерного образца (выше которой, согласно литературным данным, как правило, рассматриваемые реакции темнового обесцвечивания СПП описываются уравнением первого порядка). Поэтому наблюдаемое резкое возрастание скорости обесцвечивания трудно объяснить лишь некоторым возрастанием сегментальной подвижности макромолекул за счет ослабления сил межмолекулярного взаимодействия при пластификации и некотором разрывании глобулярной структуры ПММА.

Для объяснения совокупности полученных экспериментальных данных была выдвинута гипотеза, которая заключается в том, что в результате указанной пластификации происходит и определенное изменение надмолекулярной структуры ПММА. Имеется в виду возможность образования в процессе полимеризации областей (зон) микронеоднородности, что связано с выделением молекул пластификатора в отдельную микрофазу. При этом размер таких зон должен быть соизмерим с размерами областей микронеоднородностей в структуре ПММА, которые в свою очередь должны быть меньше длины волны падающего света. В таком случае обсуждаемые кинетические эффекты могут быть обусловлены миграцией фотохромных молекул в ходе полимеризации в зоны с повышенной концентрацией молекул пластификатора. Эта гипотеза получила экспериментальные подтверждения в ходе специально проведенного комплексного исследования с использованием методов электронной

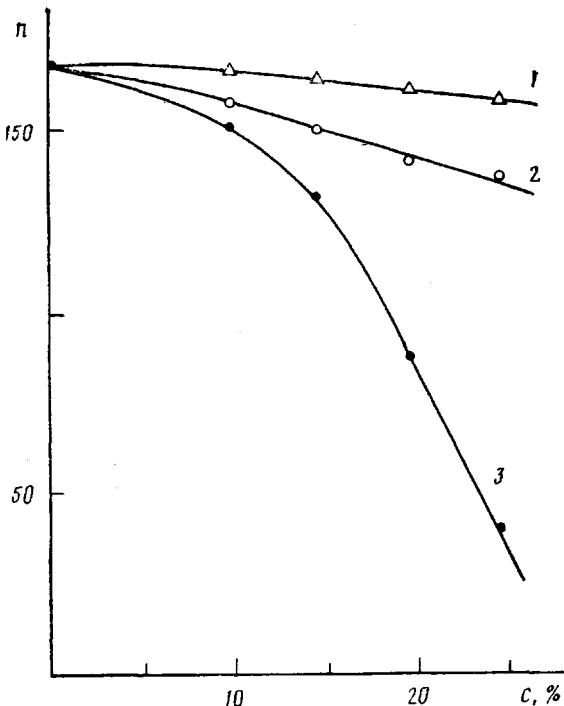


Рис. 3. Количество зерновых элементов структуры n на единицу поверхности образцов в зависимости от концентрации пластификатора ЭЛ (1), ДОФ (2) и ТЭГ (3)

микроскопии и динамической механической спектроскопии [20]. Электронная микроскопия, в частности, позволила зафиксировать генезис микрогетерогенности по мере увеличения содержания пластификатора в полимерном образце ПММА. Характер проявления этого процесса различен и зависит от природы пластификатора.

Объекты для электронно-микроскопического исследования готовили методом реплик со сколов образцов ПММА в жидким азоте и с поверхностей после ультрамикротомирования. Поверхности сколов и срезы толщиной 50–100 нм предварительно подвергали травлению в ВЧ-плазме кислорода на модифицированной установке кислородного травления типа ПТК-1, затем оттеняли платиной под углом 18–20° и углеродом при круговом вращении образцов. При этом исходили из того, что формирование рельефа поверхности обусловлено различной скоростью травления элементов структуры ПММА, отличающихся друг от друга локальной плотностью и визуализирующихся как зерновые и межзерновые фрагменты поверхности [22]. Подготовленные объекты просматривали в электронном микроскопе при увеличении $(1\text{--}5)\cdot 10^4$ в режиме высокого контраста.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что все изученные образцы ПММА, как непластифицированные, так и пластифицированные ДОФ, ТЭГ и ЭЛ, имеют зернистую структуру. Размеры зерен, имеющих форму глобул, в основном находятся в интервале 10–50 нм, реже встречаются глобулы больших размеров – до 100 нм включительно.

Точное измерение диаметров зерен и их распределения по размерам в данном случае неинформативно, так как ошибки измерений, обусловленные методическими причинами, превышают возможное изменение их диаметра при введении пластификаторов. Поэтому в настоящей работе путем статистической обработки большого числа микрофотографий рассчитывали среднее количество зерен, приходящееся на единицу поверхности объектов, равную $0,5 \times 0,5$ мкм.

Для статистической обработки каждого объекта брали не менее 10 снимков, полученных с различных участков поверхности объекта. Число частиц со всей площади реплики подсчитывали визуально при одном и том же общем увеличении 100 000.

При общей тенденции к некоторому уменьшению количества зерен на единицу поверхности n с увеличением концентрации пластификатора в матрице в случае ПММА + ТЭГ, для которого, как показано выше, ха-

рактерны значительные кинетические эффекты при обесцвечивании СПП (как видно из рис. 3), в диапазоне концентраций пластификатора $c_n = -5\text{--}10\%$ параметр n уменьшается значительно резче, чем в случае других пластификаторов. Еще значительнее уменьшается плотность упаковки зерен при последующем увеличении содержания ТЭГ до 25%, и количество элементов структуры типа зерен существенно уменьшается.

Указанные особенности морфологии пластифицированных образцов ПММА отчетливо коррелируют с положением и интенсивностью релаксационных переходов на кривых температурной зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ (рис. 4). (Эту зависимость оценивали на основании результатов динамических измерений в режиме вынужденных перезонансных колебаний при частоте 1 c^{-1} с помощью спектрометра ДХП [23].)

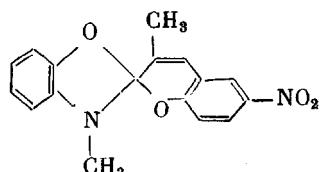
Существенно, в частности, что анализ полученных зависимостей $\tan \delta - T$ позволил кроме идентификации главного α -релаксационного максимума, соответствующего температуре стеклования системы T_c , обнаружить также при определенном содержании пластификатора в образце ПММА, появление плеча нового релаксационного перехода (β -максимума). Это, по всей вероятности, обусловлено тенденцией к выделению молекул пластификатора в отдельную фазу. В случае ДОФ появление этого β -максимума отмечено лишь при его содержании в полимерной матрице $\sim 25\%$, в то время как в случае ПММА, пластифицированного ТЭГ, появление указанного плеча обнаружено уже начиная с содержания ТЭГ $\sim 12\%$ (рис. 4). Именно для этой области концентраций ТЭГ в ПММА отмечено резкое уменьшение количества зерен на единицу поверхности образца на соответствующей зависимости n от c_n и начало резкого нелинейного нарастания с концентрацией ТЭГ значений констант обесцвечивания (рис. 2 и 3).

Итак, совокупность полученных данных свидетельствует о том, что в пластифицированных по разработанному методу системах происходит образование зон микрогетерогенности — зон, обогащенных пластификатором, в котором растворены молекулы СПП. Это обуславливает относительно высокие значения k_{t_0} СПП, причем концентрационные границы появления указанной микрогетерогенности зависят от природы пластификатора.

Описанный метод структурной модификации представляется достаточно перспективным для регулирования кинетических параметров фотохромизма в полимерных средах. Как будет показано ниже, в ряде систем весьма эффективной также оказывается комбинация этого метода с использованием специфических взаимодействий молекул СПП с низкомолекулярными соединениями, входящими в состав исходных мономерных смесей, а также со звеньями полимерных цепей.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРОТОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ ТЕМНОВОГО ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ СПИРОПИРАНОВ

Фотохромизм нитрозамещенных бензоксазольных СПП. При исследовании кинетических особенностей реакции обесцвечивания БоСПП [11] (табл. 1, соединение 10) со структурой



в жидких органических растворителях обнаружены кинетические эффекты ряда протонодонорных соединений (C₂H₅OH, CH₃COOH, HCl и др.) (рис. 5).

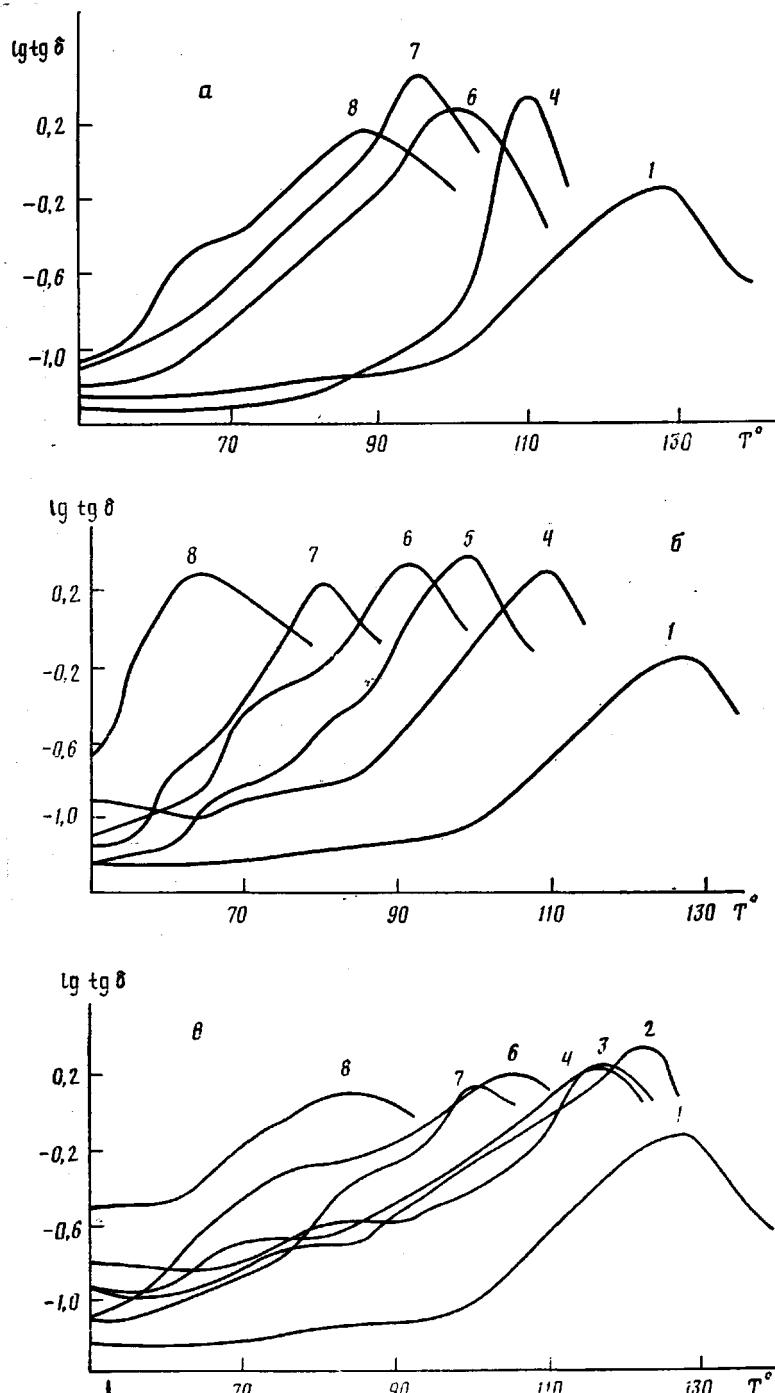


Рис. 4. Зависимости тангенса угла механических потерь от температуры для образцов ПММА, пластифицированных ДОФ (а), ТЭГ (б), ЭЛ (в), при содержании пластификатора 0 (1), 5 (2), 7,5 (3), 10 (4), 12,5 (5), 15 (6), 20 (7) и 25% (8)

Значительное ускорение реакции обесцвечивания, как показано, имеет место при введении протонодонорных соединений как в необлученные растворы БоСПП, так и в фотоактивированные.

Основные кинетические результаты, полученные при изучении описываемой реакции, сводятся к следующему.

Во всех изученных случаях кинетика указанных реакций темнового обесцвечивания фотоактивированной формы БоСПП₁₀ описывается уравнением

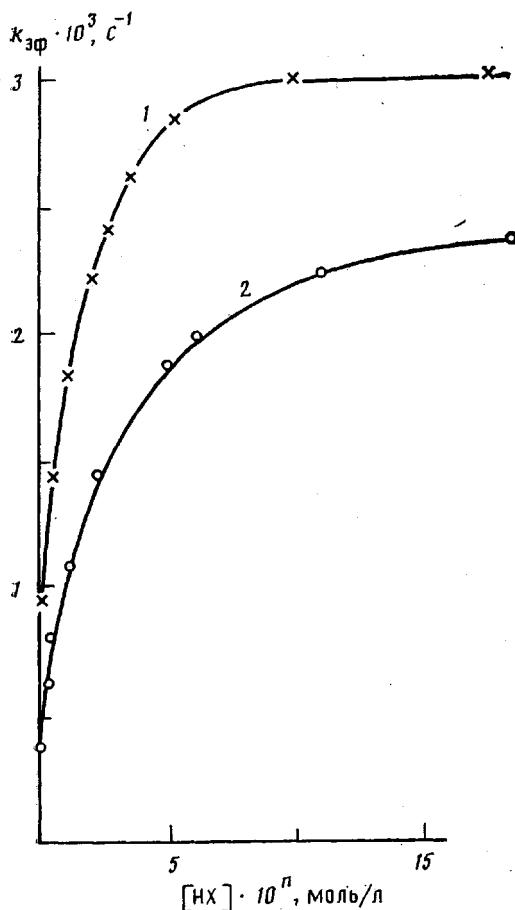


Рис. 5. Зависимость константы скорости $k_{3\phi}$ темнового обесцвечивания БоСПП ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) от концентрации протонодонора: 1 — CH_3COOH , $n=2$, диглим, 10° ; 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $n=1$, ацетон, 15°

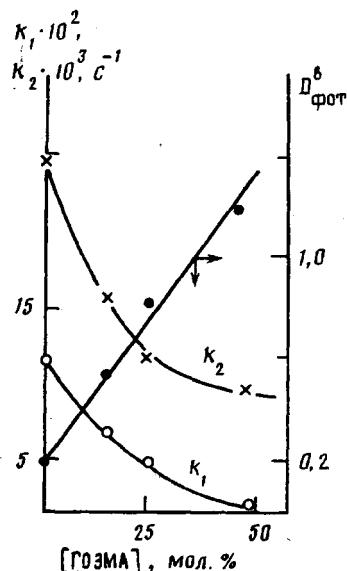


Рис. 6. Зависимость k_1 , k_2 , D_0^B от концентрации ГОЭМА в сополимере ММА — ГОЭМА для ИСПП₆ ($c = 1$ вес. %), 10°

иением первого порядка

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_{3\phi}[B],$$

где $[B]$ — концентрация окрашенной мероцианиновой формы.

При увеличении исходной концентрации протонодонорных соединений в растворах эффективная константа скорости значительно возрастает и достигает предельного значения (рис. 5).

При достижении определенной концентрации протонодонора равновесие ($B \rightleftharpoons A$) полностью сдвигается в сторону неокрашенной формы А, и фотохромный эффект исчезает. При этом спектр поглощения раствора БоСПП становится идентичным спектру БоСПП как в аprotонном метилциклогексане, так и в уксусной кислоте.

Характерно, что добавление эквимольных количеств HCl в окрашенные растворы исследуемого БоСПП (причем как в полярных, так и в неполярных растворителях) приводит к мгновенному обесцвечиванию раствора. Однако при последующем повторном облучении окрашивания этого раствора БоСПП уже не происходит. Вместе с тем в данном случае не обнаружено образования солеобразной формы БоСПП — продукта взаимодействия мероцианиновой формы СПП с кислотой — типа BH^+ , которая обычно (например, в случае индолиновых нитрозамещенных СПП) поглощает в видимой части спектра.

С учетом следующих экспериментально установленных фактов (во-первых, вероятность протекания термической реакции $A \rightarrow B$ пренебре-

Таблица 3

Константы $k_{t.o}$, $k_{t.o}^*$, K_p , рассчитанные по уравнению (4) и определенные экспериментально независимым способом

Растворитель (протонодонор)	pK_a (HX)	T°	$k_{t.o} \cdot 10^4$, c^{-1}	$k_{t.o}^* \cdot 10^4$, c^{-1}		K_p^{**} , л/моль	
				расчет	эксперимент *	расчет	эксперимент *
Ацетон	17,0	15	3,6±0,07	26,0	25,5±2,5	0,49±0,05	0,53±0,08
Дигли́м	4,5	10	9,1±0,3	25,0	30±2,0	63,0±6,2	70,0±8,0

* $k_{\text{эфф}}$ для области концентраций CH_3COOH ($5 \cdot 10^{-2}$ — $17 \cdot 10^{-2}$ моль/л) соответствует участку насыщения на кривой зависимости $k_{\text{эфф}}$ от концентрации CH_3COOH (рис. 5).

** K_p определяли независимым способом по уравнению

$$K_p = \frac{[B]_0 - [\bar{B}]}{[\bar{B}] \{ [HX]_0 - ([B]_0 - [\bar{B}]) \}},$$

где $[B]_0$ — начальная концентрация формы B; $[\bar{B}]$ — равновесная концентрация формы B.

жимо мала, во-вторых, закрытая неокрашенная форма A не взаимодействует с протонодонором) совокупность полученных экспериментальных данных была рассмотрена в рамках следующей кинетической схемы:



Решение системы соответствующих дифференциальных уравнений приводит к выражению

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_{t.o} + k_{t.o}^* K_p [HX]_0}{1 + K_p [HX]_0}, \quad (4)$$

которое удовлетворяет следующим условиям:

$$\text{при } K_p [HX]_0 \gg 1 \quad k_{\text{эфф}} \approx k_{t.o}^*, \quad (5)$$

$$\text{при } [HX]_0 \rightarrow 0 \quad k_{\text{эфф}} \rightarrow k_{t.o}. \quad (6)$$

Обработка экспериментальных данных (рис. 5) в координатах уравнения (4) позволила определить значения $k_{t.o}^*$ и K_p , которые удовлетворительно согласуются со значениями $k_{t.o}^*$ и K_p , экспериментально определенными независимым способом (табл. 3). Это свидетельствует о справедливости проведенного кинетического описания реакции.

Совокупность полученных экспериментальных данных: снижение энергии активации реакции в присутствии протонодонора (табл. 4), соответствующее по порядку величины энергии водородного связывания; значение энталпии комплексообразования, рассчитанное из температурной зависимости константы равновесия (для случая добавок CH_3COOH $\Delta H = 40 \pm 5$ кДж/моль); факт гипсокромного смещения $\lambda_{\text{макс}}$ длинноволновой полосы поглощения продукта взаимодействия ($B \cdot HX$) в органическом растворителе по сравнению с λ мероцианиновой формы B — свидетельствует, по нашему мнению, о том, что продуктом взаимодействия мероцианиновой формы B с протонодонором является H-комплекс.

Учитывая, что в рассматриваемой нами системе в присутствии HCl не обнаружено признаков солеобразования типа BH^+ , а также то, что при достаточно высоких концентрациях протонодоноров фотохромный эффект исчезает, были рассмотрены и проанализированы возможности

Таблица 4

Влияние модификации ПММА на кинетические характеристики реакции обесцвечивания БоСПП ($c=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в сравнении с данными для растворов ($c=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 20°

Среда	$\lambda_{\text{макс}}^*$, нм	$k_1 \cdot 10^3$, с^{-1}	k_1 , (ПММА)	E_{α_1} , ккал/моль	$k_2 \cdot 10^3$, с^{-1}	k_2 , (ПММА)	E_{α_2} , ккал/моль
ПММА + ДГ [ДГ] = 0 вес. % [ДГ] = 20 вес. %	532	1,1	1,0	$21,8 \pm 2,5$	0,18	1,0	$22,2 \pm 2,5$
	550	5,1	4,6	$19,9 \pm 1,9$	1,6	8,8	$20,8 \pm 1,7$
ПММА + CH_3COOH ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) [ДГ] = 0 вес. % [ДГ] = 20 вес. %	505	11,6	10,4	$14,6 \pm 1,6$	1,1	5,7	$13,8 \pm 1,4$
	515	27,6	25,0	—	6,4	35,0	$14,4 \pm 1,7$
Жидкий раствор СПП в ДГ [CH_3COOH] = 0 вес. % [CH_3COOH] = $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л	556	—	—	—	3,8	—	$21,2 \pm 2,0$
	507	—	—	—	9,0	—	$14,0 \pm 1,7$

участия в указанном водородном связывании как оксазольного кислорода, так и атома кислорода хроменовой части СПП.

Принимая во внимание имеющиеся в литературе данные, касающиеся изменения основности гетероциклической части молекулы СПП при переходе от ИСПП к БоСПП, учитывая наличие у исследуемого БоСПП заместителя в α -положении по отношению к спироуглеродному атому, а также то, что в случае ИСПП взаимодействие кислорода хроменового гетероцикла с HCl способствует поляризации и последующему разрыву связи C_2-O , можно заключить, что участие кислорода оксазольного гетероцикла в обсуждаемом комплексообразовании существенно более вероятно.

Описываемый кинетический эффект протонодоноров в реакции обесцвечивания БоСПП_{10} в жидкких растворах отчетливо обнаруживается и в полимерных средах. Введение добавок уксусной кислоты ($c=5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в матрицу ПММА (посредством введения добавок CH_3COOH в исходные мономерные смеси и последующей полимеризации MMA до исчерпания мономера) приводит к существенному (на ~1 порядок) росту значений констант темнового обесцвечивания k_1 и k_2 (табл. 4). Важно, что в данном случае этого удается достигнуть без понижения температуры стеклования полимерной матрицы.

С целью получения полимерных фотохромных систем (на основе ПММА и БоСПП_{10}) с еще более высокими скоростями темнового обесцвечивания были исследованы возможности сочетания описанных выше кинетических эффектов протонодоноров с разработанной структурной модификацией полимерной матрицы, описанной выше в настоящей статье. В результате предпринятых работ были синтезированы полимерные системы на основе ПММА, пластифицированные по описанному выше способу с помощью ДГ и содержащие одновременно малые добавки CH_3COOH .

Оказалось (табл. 4), что при содержании в таких полимерных матрицах 20 вес. % ДГ и $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л CH_3COOH обнаруживается ярко выраженный синергетический кинетический эффект. Константы темнового обеспечения возрастают, как видно, в ~30 раз (при прочих равных условиях) и попадают в диапазон значений (~ 10^{-2} с^{-1}), что, по существу, и было, как указывали в первом разделе, одной из целей проводимых исследований.

Наблюдаемые необычно высокие для полимерных матриц значения скоростей темнового обесцвечивания являются, по всей видимости, результатом «концентрирования» в зонах, обогащенных молекулами плас-

Таблица 5

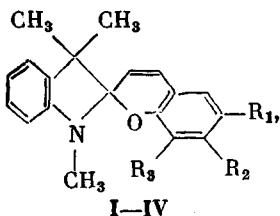
Константы скоростей темнового обесцвечивания ДИСПП в различных растворителях
([ДИСПП]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 20°)

Растворитель	k (с ⁻¹) в ДИСПП			
	I	II	III	IV
Ацетон ($\epsilon^{20}=21,40$)	—	—	—	1,9
MMA ($\epsilon^{20}=2,60$)	4,5	3,1	1,1	5,5
Этилацетат	3,7	—	—	—
Толуол ($\epsilon^{20}=2,38$)	3,8	1,8	1,3	3,8
Изопропиловый спирт	—	—	—	0,12
ПЭГ ($M=300$)	0,1	0,2	0,2	0,2
Толуол+фенол ($c_{\text{фен}}=1 \cdot 10^{-1}$ моль/л)	0,9	0,4	0,2	1,1
MMA+фенол ($c_{\text{фен}}=1 \cdot 10^{-1}$ моль/л)	1,4	1,2	0,6	2,5
MMA+CH ₃ COOH ($c=0,1$ моль/л)	—	—	—	3,4

тификатора, как молекул БоСПП, так и молекул протонодонорных соединений.

Кинетика обесцвечивания быстрорелаксирующих индолиновых СПП в присутствии протонодоноров. Исследованы возможности регулирования скоростей темнового обесцвечивания быстрорелаксирующих индолиновых СПП, содержащих электронодонорные заместители в хроменовой части молекулы СПП (ДИСПП) в жидкых растворах и в полимерных средах [12–15].

Были выбраны четыре индолиновые спиропирана ряда ДИСПП



а именно: I–R₁=OCH₃, R₂=H, R₃=H; II–R₁=H, R₂=OCH₃, R₃=H; III–R₁=Cl, R₂=OCH₃, R₃=H; IV–R₁=H, R₂=H, R₃=OCH₃.

Как отмечалось в первом разделе, принципиально важной задачей применительно к проблеме разработки полимерных фотохромных систем на основе рассматриваемой группы индолиновых СПП, является изыскание возможностей для эффективной стабилизации фотоиндуцированной формы таких СПП.

В табл. 5 приведены результаты кинетических измерений в ходе реакции темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы выбранных ДИСПП в различных жидкых растворителях. Для всех исследованных систем в выбранных условиях (в интервале концентрации ([ДИСПП]= $=1 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}$ моль/л; 10–35°) реакция темнового обесцвечивания строго подчиняется закону первого порядка. Укажем также, что наблюдаемое изменение константы скорости реакции согласуется с изменением индуктивного влияния метоксигруппы в *пара*- и *мета*-положении по отношению к заряженному атому кислорода O[−] в хроменовой части молекулы. Таким образом, электронное влияние заместителей на константы скорости обесцвечивания здесь вполне удовлетворительно описывается гамметтской зависимостью.

Последнее представляется вполне естественным по следующим соображениям. Напомним, что реакция темнового обесцвечивания мероцианиновой формы СПП является двустадийным процессом



где стадия (I) – изомеризация мероцианиновой формы в цис-цисоидный изомер с наиболее благоприятной для замыкания конфигурацией (с максимальным сближением O^- со спироатомом углерода), а стадия (II) – собственно реакция замыкания («захлопывание» цикла) как нуклеофильное присоединение O^- . В жидких растворах скорость обесцвечивания СПП, не содержащих в хроменовой части нитрогруппу, определяется в основном скоростью стадии замыкания – стадии (II), так как порядок связи, вокруг которой осуществляется поворот фрагментов мероцианиновой цепочки, близок к единичному (одинарному) и практически одинаков для всех подобных соединений ряда СПП. В связи с этим константы скорости для СПП рассматриваемого ряда с различными заместителями определяются непосредственно только степенью делокализации зарядов δ^+ и δ^- и, следовательно, должны определяться гамметовскими параметрами заместителей.

Как видно из табл. 5, увеличение полярности растворителя (например, при переходе от толуола к ацетону) приводит к существенному понижению константы скорости темнового обесцвечивания, т. е. к стабилизации фотоиндуцированной формы исследуемых ДИСПП.

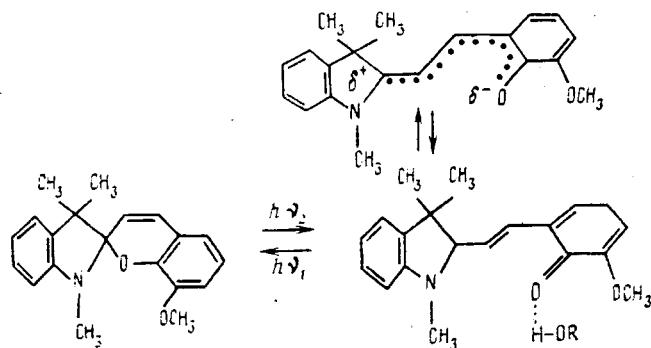
Вместе с тем видно, что наибольший эффект стабилизации фотоиндуцированной формы достигается в растворах, содержащих протонодонорные группы. С учетом дополнительных проведенных исследований обратим внимание на следующие экспериментальные факты.

Скорость реакции значительно снижается в протонодонорных растворителях, а также в малополярных растворителях (толуол, ТЭГ, ММА) в присутствии малых добавок протонодонора, когда полярность раствора при этом практически не изменяется.

Добавление протонодоноров приводит к возрастанию энергии активации при сохранении мономолекулярного характера реакции.

В присутствии протонодоноров наблюдается размытие электроноколебательной структуры полосы поглощения фотоиндуцированной формы и ее батохромный сдвиг, чего не бывает в случае аprotонных растворителей.

Предлагаемое нами объяснение совокупности приведенных результатов заключается в том, что отмеченная стабилизация фотоиндуцированной формы ДИСПП достигается за счет водородного связывания протонодонорной группы с фенолятным атомом кислорода O^- хроменового фрагмента фотоиндуцированной открытой формы ИСПП согласно схеме



В пользу справедливости приведенной схемы свидетельствует целый ряд полученных экспериментальных данных. В их числе – факт батохромного смещения максимума полосы поглощения окрашенной формы и размытие ее электроноколебательной структуры при введении протонодонорных соединений, что согласуется с представлениями о хиноидной структуре окрашенной формы СПП этого типа [24]. Вместе с тем обнаруженные различия в значениях энергии активации процесса темнового обесцвечивания в присутствии и в отсутствие протонодоноров ($\Delta E_a \approx \approx 6-8$ ккал/моль) по порядку величины соответствуют энергии водородного связывания.

Таблица 6

Константы скоростей темнового обесцвечивания ДИСПП в растворах ММА
([ДИСПП]= $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и в матрице ПММА ([ДИСПП]=1 вес. %, 20°)

ДИСПП	k (ММА), с^{-1}	$k \cdot 10^2$, с^{-1} (ПММА)		ДИСПП	k (ММА), с^{-1}	$k \cdot 10^2$, с^{-1} (ПММА)	
		k_1	k_2			k_1	k_2
I	4,5	25	1,6	III	1,1	5	0,3
	3,1	12	0,7			30	0,4
II				IV	5,5		

Описанные выше эффекты были использованы для разработки путей эффективной стабилизации фотоиндуцированной формы рассматриваемых индолиновых СПП в полимерных матрицах — полимерных стеклах на основе ПММА. Отметим, что, как и в случае нитрозамещенных индолиновых СПП, скорость темнового обесцвечивания в полимерной матрице (при $T \ll T_c$) резко снижается по сравнению со скоростью в жидких растворах. При этом кинетика реакций отклоняется от закона первого порядка.

Проведенное предварительно исследование спектров поглощения, а также кинетики темнового обесцвечивания обсуждаемых ДИСПП в полимерных стеклах ПММА показало, что при изменении концентрации ДИСПП в матрице ПММА от 0,01 до 1,0 вес.% положение максимума полосы поглощения фотоиндуцированной формы, а также значение констант скорости обесцвечивания практически не изменяются. Это служит указанием на отсутствие ассоциатов молекул ДИСПП (в окрашенной форме) в указанном диапазоне концентраций ДИСПП.

Для описания кинетики темнового обесцвечивания ДИСПП в полимерной матрице, так же как и в случае других СПП, использовали простейший метод анализа, т. е. только две константы скорости, характеризующие быстрый k_1 и медленный k_2 процессы обесцвечивания (табл. 6). Погрешность при определении этих констант не превышала 15 %. При этом быстрая составляющая характеризует во всех случаях обесцвечивание ~80 % молекул ДИСПП, находящихся в фотоиндуцированном состоянии.

В табл. 6 приведены полученные значения констант обесцвечивания рассматриваемых СПП в матрице ПММА. В соответствии с указанными ранее соображениями в полимерной матрице чисто электронное влияние заместителей в СПП указанного ряда на константы скорости обесцвечивания даже приблизительно не описывается гамметовской зависимостью.

Итак, при переходе от жидких растворов (ММА) к твердой матрице ПММА скорость темнового обесцвечивания рассматриваемых ИСПП существенно снижается. Однако, как оказалось, дополнительную стабилизацию фотоиндуцированной формы этих быстрорелаксирующих ДИСПП можно осуществить посредством модификации матрицы ПММА (в ходе полимеризации ММА) с помощью протонодонорных олигомеров, например олигомеров полизиленгликоля, посредством их введения в исходные мономерные смеси. В табл. 7 приведены полученные результаты кинетических исследований.

Как видно из табл. 7, при введении ПЭГ в матрицу ПММА заметно снижается скорость темнового обесцвечивания (в разной степени для различных ДИСПП) и проявляется тенденция к падению значений константы скорости с ростом содержания ПЭГ в полимерной матрице, т. е. этим путем можно добиться дополнительной и весьма существенной стабилизации фотоиндуцированной формы данных СПП в полимерной матрице в соответствии со сформулированной выше задачей.

Как и следовало ожидать, при увеличении содержания ПЭГ в ПММА наблюдается батохромное смещение полосы поглощения фотоиндуцированной формы ДИСПП (как и в жидких неполярных средах при добавлении протонодоноров). Вместе с тем рассмотрение полученных кинети-

Таблица 7

Константы скорости ($k \cdot 10^2$, с^{-1}) темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы ДИСПП в полимерной матрице ПММА
(ДИСПП=1%, 20°, $M_{\text{ПЭГ}}=1500$)

Содержание ПЭГ в ПММА, вес. %	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	T_c
	ДИСПП-I		ДИСПП-II		ДИСПП-III		ДИСПП-IV		
0	25	1,6	12	0,7	5,0	0,3	30	0,4	116
5	—	—	—	—	—	—	20	0,4	105
15	2	0,7	4	0,5	4,1	0,2	9	0,3	90
15	—	—	—	—	—	—	40	3,0	65

ческих данных позволяет выявить и другую тенденцию. Введение в полимерную матрицу ПЭГ и увеличение его содержания в матрице ПММА, естественно, приводят к весьма ощутимому снижению температуры стеклования полимерного образца (табл. 7) и, следовательно, способствуют возрастанию в этом направлении сегментальной подвижности полимерных цепей. Это, как указано выше, облегчает протекание изомеризационных процессов, лежащих в основе реакции темнового обесцвечивания ДИСПП. Следовательно, по мере возрастания содержания ПЭГ в полимерной матрице на процесс темнового обесцвечивания влияют два фактора, действующих в противоположных направлениях: стабилизирующее действие ОН-группы и снижение температуры стеклования, обуславливающее ускорение этого процесса.

Этим обстоятельством, по-видимому, можно объяснить трудность достижения достаточно малых скоростей обесцвечивания выбранных ДИСПП при использовании описываемого метода. Как видно из табл. 7, действие второго фактора особенно рельефно выражено в случае ДИСПП-IV и полимерной матрицы ПММА, содержащей 25 вес. % ПЭГ. В этом случае T_c матрицы драматически падает от 116° (ПММА) до $T_c=65^\circ$, а константа скорости реакции обесцвечивания при этом достигает значения $k=0,4 \text{ с}^{-1}$, т. е. скорость этой реакции сильно возрастает и даже превышает скорость реакции в немодифицированных ПММА.

С учетом сказанного целесообразно исследовать возможность эффективной стабилизации окрашенной формы быстрорелаксирующих ИСПП в твердых полимерных матрицах с использованием описанных эффектов протонодоноров, но без ухудшения при этом физико-механических свойств матрицы, т. е. без заметного снижения температуры стеклования полимерного образца. С этой целью были синтезированы сополимеры MMA с гидроксиэтилметакрилатом (ГОЭМА) разного мольного состава (посредством радикальной сополимеризации указанных сомономеров до полного исчерпания мономеров при введении ДИСПП в исходные мономерные смеси).

Как известно, T_c этих сополимеров очень мало зависит от их мольного состава и близка к T_c для ПММА. Как видно из рис. 6, в случае ДИСПП-I показана возможность значительного замедления скорости обесцвечивания фотоокрашенной формы этого СПП даже в достаточно жесткой полимерной матрице — непластифицированных полимерных стеклах на основе сополимеров MMA и ГОЭМА. Принципиально важно то обстоятельство, что с ростом мольного содержания в сополимере звеньев ГОЭМА, содержащего протонодонорные группы, значительно возрастает значение фотоиндуцированной оптической плотности $D_{\text{Фот}}^B$, т. е. светочувствительность. Следовательно, в данном случае в процессы фотоокрашивания вовлекаются и такие молекулы ДИСПП-I, для которых стадия изомеризации в ПММА-матрице в исследуемых условиях затруднена.

Совокупность полученных кинетических данных, отражающих поведение всех четырех ДИСПП в сополимерной матрице в ходе реакции обесцвечивания, приведена в табл. 8. Видно, что в случае ДИСПП-IV введение в макромолекулы сополимера даже небольшой доли (5%) хими-

Таблица 8

Константы скорости реакции темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы ДИСПП (ДИСПП-I-IV) в жестких полимерных матрицах ([ДИСПП]-I-III=0,1 вес.%, [ДИСПП]-IV=1 вес.%, 20°; константы скоростей $k \cdot 10^2$, с^{-1})

Состав сополимерной матрицы, мол. %	T_c	k_1	k_2	$D_{\text{фот}}^B$	k_1	k_2	$D_{\text{фот}}^B$		
		ДИСПП-I				ДИСПП-II			
ПММА	116	25	1,6	0,3	12,0	0,7	0,2		
MMA : МАК=95 : 5	-	-	-	-	-	-	-		
MMA : ГОЭМА=95 : 5	-	20	0,4	-	6,3	0,3	-		
MMA : ГОЭМА=85 : 15	116	15	0,3	0,5	2,3	0,3	-		
MMA : ГОЭМА=70 : 30	-	12	0,3	0,8	-	-	-		
MMA : ГОЭМА=50 : 50	108	6	0,2	1,2	2,0	0,1	1,3		
MMA : ГОЭМА : DMAЭМА=80 : 15 : 5	-	-	-	-	-	-	-		
MMA : DMAЭМА=95 : 5	-	-	-	-	-	-	-		

Состав сополимерной матрицы, мол. %	T_c	k_1	k_2	$D_{\text{фот}}^B$	k_1	k_2	$D_{\text{фот}}^B$		
		ДИСПП-III				ДИСПП-IV			
ПММА	116	5,0	0,3	0,2	30	0,4	-		
MMA : МАК=95 : 5	-	-	-	-	12	0,4	-		
MMA : ГОЭМА=95 : 5	-	2,9	0,3	-	10	0,4	-		
MMA : ГОЭМА=85 : 15	116	1,4	0,2	-	1,0	0,2	-		
MMA : ГОЭМА=70 : 30	-	1,0	0,2	0,6	0,8	0,09	-		
MMA : ГОЭМА=50 : 50	108	-	-	-	0,6	0,03	-		
MMA : ГОЭМА : DMAЭМА=80 : 15 : 5	-	-	-	-	5,0	0,3	-		
MMA : DMAЭМА=95 : 5	-	-	-	-	25,0	0,4	-		

ческих звеньев, содержащих протонодонорные группы (звенья МАК или ГОЭМА), приводит к существенному кинетическому эффекту: k_1 уменьшается в ~ 3 раза. При введении в ПММА небольшого количества (5 вес.%) звеньев, содержащих протоноакцепторные группы, в случае сополимера MMA и диметиламиноэтилметакрилата (DMAЭМА) мольного состава 95 : 5 наблюдается лишь очень малое изменение значений констант k_1 и k_2 по сравнению с гомополимером ПММА. Дальнейшее возрастание содержания звеньев ГОЭМА в сополимере до 50 мол. % приводит к впечатляющему снижению скорости темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы ДИСПП-IV: константа k_1 падает в 50 раз (и это при практически постоянной T_c полимерного стекла). В меньшей степени этот эффект проявляется в случае ДИСПП-I-III, хотя и в этих системах возрастание содержания ГОЭМА в сополимере сопровождается значительным падением константы скорости обесцвечивания.

Одновременно со стабилизацией фотоиндуцированной формы исследуемых ДИСПП в сополимерной матрице, т. е. с увеличением мольной доли протонодонорных химических звеньев в сополимере, во всех случаях существенно возрастает фотоиндуцированная оптическая плотность, т. е. заметно возрастает фоточувствительность рассмотренных сополимерных стекол.

В плане получения дополнительной информации о механизме стабилизирующего действия протонодонорных групп, реализуемого, как было предположено нами, посредством водородного связывания, интерес представляют полученные данные о конкурентном влиянии третичных амино-групп, звенья которых были специально введены в макромолекулы сополимеров MMA и ГОЭМА. Для этой цели были получены тройные сополимеры: MMA с ГОЭМА и DMAЭМА мольного состава MMA : ГОЭМА : DMAЭМА=80 : 15 : 5, т. е. сополимеры, содержащие 5 мол. % звеньев аминоэфира.

Результаты соответствующих кинетических измерений (табл. 8) свидетельствуют о дестабилизирующем (фотоиндуцирующей) форму ДИСПП-IV) действии третичных аминогрупп, химически связанных с макромолекулами. Они в существенной мере препятствуют указанному выше водородному связыванию — образованию Н-комплексов фотоиндукционной формы ДИСПП с протонодонорами.

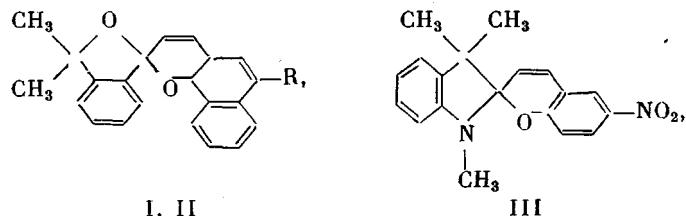
В рассматриваемом случае — в случае тройного сополимера — это приводит к возрастанию k_t , в 5 раз по сравнению со случаем бинарного сополимера ММА и ГОЭМА близкого состава, не содержащего звеньев ДМАЭМА. Здесь необходимо упомянуть еще об одном наблюдении: исследование фотохромизма рассматриваемых ДИСПП в сополимерах ММА и ГОЭМА с высоким содержанием звеньев ГОЭМА ($\geq 50\%$), а также в гомополимерной матрице ПГОЭМА свидетельствует о том, что в указанном диапазоне составов происходит смещение равновесия в сторону окрашенной формы ДИСПП уже с основным состоянием, т. е. в результате полимеризации получаются окрашенные сополимерные стекла в отсутствие УФ-света, причем интенсивность окраски увеличивается с ростом содержания звеньев ГОЭМА, т. е. при переходе к гомополимеру ПГОЭМА. Это позволяет получать полимерные фотохромные системы с выраженным обратным фотохромизмом.

В заключение этого раздела отметим, что полученные данные свидетельствуют о достаточно широких возможностях для регулирования кинетики реакции темнового обесцвечивания фотоиндукционной формы быстрорелаксирующих ДИСПП, а также о возможности существенного повышения светочувствительности этих СПП в условиях жесткой полимерной матрицы без заметного ухудшения других свойств таких полимерных фотохромных систем.

О возможности повышения фотостабильности спиропиранов. Как отмечалось выше, проблема повышения устойчивости фотохромных соединений класса СПП к необратимым фотохимическим процессам является одной из наиболее актуальных в рассматриваемой области исследований. Вместе с тем, хотя этой проблеме уделялось достаточно большое внимание исследователей [25–36], до настоящего времени заметного прогресса здесь не было достигнуто.

В последние годы мы обратились к исследованию возможностей фотостабилизации нескольких СПП различной природы в жидких и твердых (полимерных матрицах) средах с помощью добавок в исходные фотохромные системы малых количеств специфических реагентов — стабильных радикалов, а также соединений, являющихся тушителями триплетных состояний [37].

Были выбраны следующие соединения класса СПП: дигидроизобензофурановые СПП (I, II) и индолиновый нитрозамещенный СПП (III)



где $R=H$ (I) и NO_2 (II).

При измерении кинетики темнового обесцвечивания фотоиндукционной формы выбранных СПП в различных жидких растворителях: ММА, органические растворители показано, что в соответствии с ожиданиями процесс этот в случае СПП-II описывается кинетикой первого порядка (аналогичная информация касательно СПП-III была уже приведена выше). В случае же СПП-I обнаружена более сложная картина, кинетика уже не описывается законом первого порядка даже в жидких растворах, что обусловлено необходимостью учета в данном случае участия в процессе двух изомеров [38]. Найдено, что в жидких растворах константа скорости $k_{t,0}$ уменьшается в ряду СПП-I (по быстрой составляющей),

Таблица 9

Константы фоторазложения K_p и время жизни τ -состояния исходной формы τ СПП в жидких и твердых растворах СПП ($c=10^{-4}$ моль/л), 20°

СПП+добавка	$K_p \cdot 10^4$, с ⁻¹		$\tau \cdot 10^6$, с		$K_p \cdot 10^4$, с ⁻¹		$\tau \cdot 10^6$, с		$K_p \cdot 10^5$, с ⁻¹	$\tau \cdot 10^6$, с ⁻¹
	$K_p^{O_2}$	K_p^{Ar}	τ^{O_2}	τ^{Ar}	$K_p^{O_2}$	K_p^{Ar}	τ^{O_2}	τ^{Ar}		
	ММА				бензол				ПММА	
СПП-I	1,40	1,10	—	—	1,80	1,50	—	—	1,90	—
СПП-I+10 ⁻⁴ моль/л НР	0,72	0,68	—	—	0,87	0,81	—	—	—	—
СПП-I+10 ⁻³ моль/л НР	0,50	0,45	—	—	0,75	0,68	—	—	—	—
СПП-I+10 ⁻² моль/л НР	0,50	0,44	—	—	0,67	0,61	—	—	0,44	—
СПП-II	15	12,0	0,10	0,18	Быстро	0,12	0,14	7,0	—	—
СПП-II+10 ⁻⁴ моль/л НР	8	7,7	0,10	—	4,3	3,9	—	—	—	—
СПП-II+10 ⁻³ моль/л НР	5,5	5,3	0,09	—	3,8	3,3	—	—	—	—
СПП-II+10 ⁻² моль/л НР	5	4,7	0,08	0,10	3,4	3,0	0,09	0,11	2,6	—
СПП-III	12	4,8	0,23	2,22	2,0	0,97	0,28	1,19	12,0	2,86
СПП-III+10 ⁻⁴ моль/л НР	4,7	3,7	0,22	1,38	1,3	0,83	0,26	1,14	—	—
СПП-III+10 ⁻³ моль/л НР	3,1	2,3	0,19	0,4	1,0	0,79	0,24	1,05	—	—
СПП-III+10 ⁻² моль/л НР	2,3	2,0	0,14	0,26	0,8	0,72	0,15	0,32	5,2	0,31
СПП-III	12	4,8	0,23	2,22	—	—	—	—	—	2,86
СПП-III+10 ⁻⁴ моль/л ферроцена	3,8	2,7	0,22	1,67	—	—	—	—	—	—
СПП-III+10 ⁻³ моль/л ферроцена	3,7	1,9	0,09	0,25	—	—	—	—	—	—
СПП-III+10 ⁻² моль/л ферроцена	1,3	0,78	0,03	0,07	—	—	—	—	3,8	0,12

СПП-III, СПП-II. Вместе с тем для всех трех указанных СПП в полимерной матрице ПММА по понятным причинам, отмеченным выше, процесс темнового обесцвечивания является поликонстантным и в простейшем случае кинетического анализа может быть охарактеризован «быстрой» и «медленной» константами.

При введении в исследуемые жидкие фотохромные растворы выбранных СПП нитроксильных свободных радикалов (НР) — (2,2,6,6-тетраметил-4-оксициперидил-1-оксила) — константа скорости темнового обесцвечивания заметно возрастает и закономерно повышается с увеличением концентрации вводимого НР (для интервала концентрации [НР]=10⁻⁴—10⁻² моль/л).

Эти факты, по нашему мнению, свидетельствуют о возможности специфического взаимодействия вводимых радикалов с фотоиндуцированной формой выбранных СПП. Далее было проведено систематическое исследование кинетики реакции фоторазложения СПП в растворах ММА, бензола, а также в полимерных пленках ПММА. Кинетику реакции фоторазложения измеряли по убыли оптической плотности фотоиндуцированной формы СПП. Плотность мощности активирующего УФ-излучения составляла 64 мВт/см², за исключением случаев облучения пленок ПММА, содержащих СПП-I (40 мВт/см²), растворов СПП-III и ферроцена, пленок ПММА с СПП-II и с СПП-III (25 мВт/см²). Во всех случаях зависимость константы фоторазложения от интенсивности активирующего излучения имеет линейный характер.

Полученные результаты приведены в табл. 9. Как видно, в жидких растворах СПП (без добавок НР) наблюдается уменьшение константы скорости фоторазложения в ряду СПП-II, СПП-III, СПП-I. Выше было указано, что именно в этом ряду СПП наблюдалось увеличение скорости темнового обесцвечивания и, следовательно, уменьшение времени жизни фотоиндуцированной формы СПП. В связи с этим естественно допустить, что фоторазложение СПП в жидких растворах, по крайней мере в сущест-

венной степени, определяется фотодеградацией фотоиндуцированной формы СПП под действием УФ-активизирующего излучения, поглощающегося этой формой.

Предварительная продувка жидких растворов СПП аргоном, содержащим кислород воздуха, приводит, как видно из табл. 9, к некоторому сравнительно небольшому снижению эффективности фоторазложения СПП. Данный экспериментальный факт, по-видимому, свидетельствует об участии кислорода воздуха в реакциях необратимой фотодеструкции СПП. Важно, что введение в раствор СПП добавок НР приводит к значительно-му снижению констант скорости реакции фоторазложения. Из анализа данных табл. 9 следует, что увеличение концентрации НР в растворе во всех случаях сопровождается уменьшением скорости фоторазложения, и минимальные значения констант наблюдаются в растворах, в которых концентрация НР на 2 порядка превышает концентрацию СПП.

В целом, как видно, наибольшая фотостойкость СПП наблюдается в бескислороженных растворах СПП, содержащих максимальную концентрацию НР (10^{-2} моль/л). Весьма существенно, что введение НР в состав фотохромной полимерной пленки ПММА также позволяет существенно повысить фотостойкость всех исследуемых СПП в полимерной матрице.

Другим обсуждаемым аспектом проблемы увеличения фотостойкости СПП является возможность влиять на время жизни триплетного состояния исходной неокрашенной формы нитрозамещенных СПП. Показано, что к увеличению светостойкости нитрозамещенных СПП (СПП-III) приводит добавление ферроцена в их растворы (табл. 9). Известно, что ферроцен является типичным тушителем триплетных T -состояний [39]. Полученные результаты дают основание полагать, что по крайней мере частично повышение светостойкости фотохромных растворов обусловлено сокращением времени жизни T -состояний их исходной формы. Это в общем согласуется с существующими представлениями об участии T -состояний в реакциях фоторазложения нитрозамещенных СПП [27]. Согласно этим представлениям, фотодеструкция СПП может быть результатом гомолитического разрыва связи С – О в пирановом цикле с образованием радикальных фотопродуктов.

В табл. 9 приведены также значения времени жизни T -состояний исходной формы нитрозамещенного индолинового СПП, определенные из значений констант дезактивации T -состояний, и зависимость этого параметра от концентрации НР и от концентрации ферроцена. Введение НР как в растворы нитрозамещенных СПП, так и в состав полимерных пленок, как видно, заметно сокращает время жизни T -состояний. Одновременно происходит увеличение фотостойкости фотохромных систем.

Еще более существенное влияние на время жизни T -состояний нитрозамещенных СПП, как можно видеть, оказывает введение ферроцена.

Анализ совокупности изложенных в настоящем разделе результатов позволяет сформулировать следующие основные выводы: из числа исследованных СПП наибольшей светостойкостью обладают незамещенные (не содержащие нитрогрупп) дигидроизобензофuranовые СПП, которые характеризуются наименьшими временами жизни фотоиндуцированной формы и фотопревращения которых происходят в основном с участием S -состояний.

Нитрозамещенные СПП в большей степени подвержены фоторазложению, что может быть связано с осуществлением фотохромных превращений через T -состояние исходной формы СПП, а также со сравнительно продолжительными временами жизни фотоиндуцированной формы этих СПП. Наиболее универсальным средством, позволяющим значительно повысить светостойкость всех исследованных СПП (как СПП, содержащих нитрогруппу, так и не содержащих ее), является введение в растворы СПП или в состав полимерной фотохромной матрицы стабильных нитроксильных радикалов. Светостойкость всех исследованных СПП в растворах в ММА и бензole заметно повышается при бескислороживании этих растворов, что подчеркивает возможность участия кислорода воздуха в реакциях необратимых превращений выбранных СПП. Установлено, что вве-

дение в жидкие и твердые полимерные фотохромные системы на основе рассматриваемых СПП стабильных радикалов (НР) и ферроцена снижает время жизни T -состояний и одновременно существенно повышает их светостойкость.

Представляется, что обнаруженные в настоящем разделе исследований эффекты и намеченные направления поиска могут со временем оказаться одним из возможных и вполне реальных путей эффективного повышения светостойкости органических фотохромных материалов на основе СПП.

Инициатором и одним из руководителей цикла исследований, результаты которых суммированы в представленном обзоре, является академик В. А. Кабанов, которого автор благодарит за очень ценные советы и замечания, высказанные им во время многочисленных обсуждений, а также за постоянное внимание к этим работам.

Основными исполнителями исследований, обсуждаемых в разделах данного обзора, являлись сотрудники и аспиранты ИНХС АН СССР: Н. И. Попова, А. С. Шашков, Т. Г. Мурзабекова, Г. М. Семякина, И. А. Литвинов, Ю. Г. Яновский, а также сотрудники ряда других институтов: В. А. Барачевский, В. А. Кузьмин, Я. Н. Малкин, Э. Р. Захс, Н. М. Пржиялговская, В. Ф. Манджиков, внесшие большой творческий вклад в становление нового направления исследований в области фотохромных полимерных систем, рассматриваемого в настоящей работе.

Список литературы

1. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. // Фотохромизм и его применение. М., 1977.
2. Bertelson R. C. // Photochromism./Ed. by Brown G. H. N. Y., 1971. P. 49, 397.
3. Лашков Г. И., Шабли А. В. // Молекулярная фotonика. Л., 1970. С. 299.
4. Gardlund L. G., Laverty J. J. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1969. V. 7. № 10. P. 719.
5. Verborgt J., Smets G. // J. Polymer Sci. A-1. 1974. V. 12. № 11. P. 2541.
6. Гальберштам М. А., Хромова О. Р. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 9. С. 2331.
7. Priest W. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 11. P. 3161.
8. Быстрицкая Е. В., Карпович Т. С., Карпухин О. Н. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 6. С. 632.
9. Анисимов В. И. Дис ... канд. хим. наук. М.: Московский физико-технический ин-т, 1976. С. 96.
10. Малкин Я. Н. Дис ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1978. С. 86.
11. Малкин Я. Н., Попова Н. И., Шашков А. С., Бабаев С. Н., Кузьмин В. А., Топчев Д. А., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 2. С. 384.
12. Семякина Г. М., Самедова Т. Г., Попова Н. И., Захс Э. Р., Малкин Я. Н., Мартынова В. П., Барачевский В. А., Топчев Д. А., Кабанов В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 1277.
13. Topchiev D. A., Kabanov V. A., Barachevsky V. A., Semyakina G. M., Murzabekova T. G. // IUPAC Polymer Chem. Meet. Book of Abstrs. Leuven (Belgium), 1984. P. 111.
14. Семякина Г. М., Мурзабекова Т. Г., Пржиялговская Н. М., Манакова И. В., Барачевский В. А., Топчев Д. А., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2313.
15. Семякина Г. М., Самедова Т. Г., Попова Н. И., Барачевский В. А., Топчев Д. А., Кабанов В. А. // Электронника органических материалов/Под ред. Овчинникова А. А. М., 1985. С. 313.
16. Gardlund Z. G., Laverty J. J. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1966. V. 7. № 8. P. 719.
17. Eisenbach C. D. // Ber. Bunsengess. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 680.
18. Smets G., de Blauwe F. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 39. № 1. P. 225.
19. Kryszewski M., Lapienis D., Nadolski B. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 10. P. 2423.
20. Шашков А. С., Дышлевский Ю. Н., Воронина Т. А., Попова Н. И., Литвинов И. А., Яновский Ю. Г., Топчев Д. А., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2505.
21. Smets G. // Advances Polymer Sci. 1983. V. 50. P. 17.
22. Шиммель Г. // Методика электронной микроскопии. М., 1971. С. 111.
23. Ульянов Л. П., Яновский Ю. Г., Неймарк В. М., Сергеенков С. И. // Завод. лаб. 1973. Т. 39. № 11. С. 1402.
24. Мурик В. А., Манджиков В. Ф., Барачевский В. А. // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 42. С. 79.
25. Fruit P., Gautron R., Audic C. // Bull. Soc. Chim. France. 1968. № 5. P. 2237.
26. Gaude D., Gautron R. // Bull. Soc. Chim. France. 1968. № 8. P. 3190.
27. Gautron R. // Bull. Soc. Chim. France. 1968. № 8. P. 3200.
28. Arnaud J., Niclause M., Wippler C. // J. Chim. phys. et phys.-chim. biol. 1968. V. 65. № 11/12. P. 2150.
29. Gautron R. // Bull. Soc. chim. France. 1970. № 12. P. 4255.
30. Джапаридзе К. Г., Гомелаури Э. С., Майсурадзе Д. П. // Сообщ. АН ГССР. 1969. Т. 55. № 2. С. 301.

31. Джапаридзе К. Г., Гомелаури Э. С. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1976. № 2. С. 136.
32. Платонова Т. Д., Белайц И. Л., Барачевский В. А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 3. С. 799.
33. Ванников А. В., Ложкин Б. Т., Чуркин А. В., Шашлов Б. А. // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 5. С. 477.
34. Gaude D., Le Baccon M., Guglielmetti R., Gautron R. // Bull. Soc. chim. France. 1979. № 9/10. Р. 489.
35. Gaude D., Gautron R., Guglielmetti R., Duffy J. // Bull. Soc. chim. France. 1981. № 1/2. Р. 11.
36. Чуркин А. В., Ложкин Б. Т., Ванников А. В., Шашлов Б. А. // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1981. Т. 26. № 1. С. 41.
37. Семякина Г. М., Строкач Ю. П., Манджиков В. Ф., Барачевский В. А., Топчев Д. А., Локшин В. А., Трофимов Н. С., Шелепин Н. Е., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 6. С. 1445.
38. Мурик В. А., Барачевский В. А., Волошин М. А. // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 46. С. 1027.
39. Farmilo A., Wiekinson F. // J. Chem. Phys. Letters. 1975. V. 34. P. 575.

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

D. A. Topchiev

PHOTOCHROMISM OF SPIROPYRANES IN POLYMER MEDIA: SOME FEATURES AND POSSIBILITIES OF REGULATION OF SPECTRAL-KINETIC CHARACTERISTICS

S u m m a r y

Results of systematic studies of photochromic transformation of spiropyranes (in the wide range of their chemical nature) in polymer media – solutions, films, glasses – are discussed. The main regularities and peculiarities of these photoisomerization processes are established and possible ways of the effective regulation of their spectral-kinetic characteristics are proposed. In particular such possibilities are provided by the method of structural modification of a polymer matrix and target-oriented using of weak interactions (of the H-complexes type) between molecules of photochromic spiropyranes and various protono-donor compounds included into the polymer matrix or polymer solution as mechanical additives or protono-donor groups chemically bound with units of a polymer chain. Discovered effects and proposed directions of researchs can be perspective ways to the effective regulation of photochromic properties of spiropyranes in polymer media and creation of polymer photochromic-materials with the given properties.