

УДК 541(14+64):539.2

**ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЕ СОПОЛИМЕРЫ
СО СПИРОПИРАНОВЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ:
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЗВЕНЬЕВ КРАСИТЕЛЯ
НА ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА¹**

© 2000 г. А. Ю. Бобровский, Н. И. Бойко, В. П. Шибаев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы*

Поступила в редакцию 05.03.99 г.

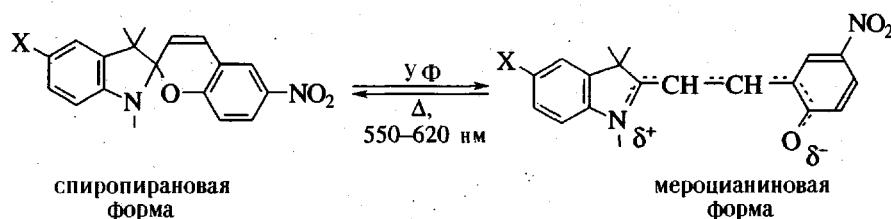
Принята в печать 22.04.99 г.

Синтезированы два новых фотохромных спиропирановых акриловых мономера, различающиеся длиной гибкой метиленовой связью и числом бензольных колец. Сополимеризацией полученных мономеров с нематогенным и хиральным мономерами были синтезированы две серии тройных холестерических сополимеров с различным содержанием спиропирановых фоточувствительных боковых звеньев. Эти сополимеры обладают селективным отражением света в видимой области спектра. Воздействие УФ-света на планарно-ориентированные пленки сополимеров приводит к образованию мероцианиновой формы красителя, максимум поглощения которой совпадает с пиком селективного отражения света. Выявлены кинетические закономерности фотооптического поведения сополимеров при разных температурах, изучено влияние структуры фоточувствительных боковых звеньев на кинетику перехода из спиропирановой в мероцианиновую форму и обратно.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время пристальное внимание исследователей сосредоточено на синтезе и исследовании фотохромных ЖК-полимеров [1, 2]. Интерес к такого рода системам обусловлен прежде всего возможностью их использования для записи и хранения информации.

Обширным классом фотохромных соединений являются производные спиропирана [1, 3–5]. Эти соединения характеризуются значительным фотохромизмом: воздействие УФ-света приводит к появлению дополнительного интенсивного пика поглощения в видимой области (550–630 нм). Наблюдаемые изменения связаны с переходом спироформы таких соединений в мероцианиновую [2–4]:



Данный процесс термически и фотохимически обратим, что позволяет использовать такие соединения в различных устройствах для отображе-

ния информации с возможностью многократной “перезаписи”.

Существует большое число работ посвященных исследованию фоточувствительных полимеров со спиропирановыми и спирооксазиновыми группами [1, 6–8]. Однако необходимо отметить, что несмотря на достаточно интенсивное исследование полимерных ЖК-систем этого класса, в

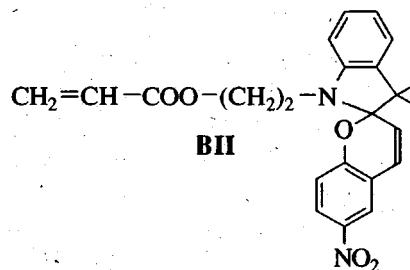
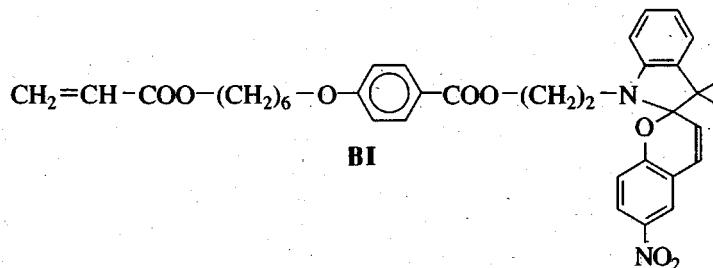
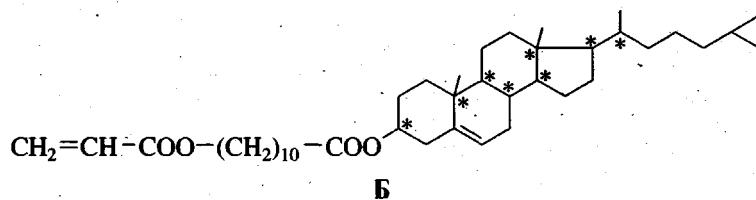
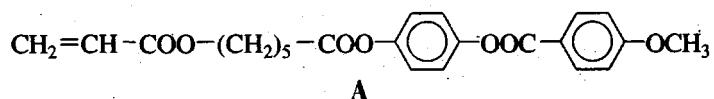
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33820), фонда INTAS (грант. 96-922), Международной соросовской программы образования в области точных наук (грант а98-2199) и программы “Университеты России” (грант 5177).

литературе практически отсутствуют данные, касающиеся холестерических полимеров, содержащих такие фотохромные группы.

В наших предыдущих работах [9, 10] были получены и исследованы тройные холестерические сополимеры со спиропирановыми боковыми звеньями. При этом соотношение звеньев в сополимерах подбиралось таким образом, чтобы пик поглощения образующейся в ходе облучения мероцианиновой формы перекрывался с пиком селективного отражения планарно-ориентированных образцов сополимеров. Было показано, что такие сополиме-

ры могут быть использованы для обратимой записи информации на цветном (селективно отражающем свет) фоне [9].

Однако остается открытм вопрос о влиянии структуры боковых спиропирановых звеньев на фото- и термохромные свойства холестерических сополимеров. Для ответа на этот вопрос мы синтезировали тройные сополимеры на основе фенилбензоатного (А), холестеринсодержащего (Б) и двух спиропирановых мономеров (В I и В II), формулы которых приведены ниже.



Как видно, в мономере В I фотохромная группировка значительно удалена от акриловой группировки при помощи развязки в шесть метиленовых звеньев и дополнительного бензольного кольца; в случае мономера В II спиропирановый фрагмент соединен с акриловой группой посредством очень короткой (два метиленовых звена) развязки.

С целью получения пика селективного отражения света, совпадающего с пиком поглощения мероцианиновой формы, содержание холестериновых звеньев во всех сополимерах было одинаковым и составляло 30 мол.% [9, 10].

Таким образом, настоящая работа посвящена выявлению влияния структуры спиропирановых

боковых фрагментов на фото- и термохромные свойства хирально-фотохромных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров

Холестеринсодержащий, нематогенный мономер и фотохромный мономер 1'-(4-(6-акрилоилоксигекс-1-илокси)-бензоилэтил)-3',3-диметил-6-нитро-спиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-индолин] (В I) синтезировали согласно методикам, описанным в работах [9–12]. Ниже представлена методика синтеза фотохромного мономера 1'-(1-(акрилоилоксигекс-1-илокси)-3',3-диметил-6-нитро-спиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-индолина] (В II).

К раствору 2.87 ммоля 1'-(1-гидроксиэтил)-3,3'-диметил-6-нитро-спиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-индолина], 4.31 ммоля триэтиламина и 0.43 ммоля N,N'-диметиламинопиридина в 10 мл свежеперегнанного ТГФ медленно, по каплям добавляли 4.31 ммоля акрилоилхлорида. Смесь перемешивали в течение 3 дней. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ТГФ и к фильтрату добавляли 50 мл диэтилового эфира. Раствор промывали водой; затем экстракт сушили безводным сульфатом магния. После удаления растворителя на роторном испарителе продукт очищали при помощи колоночной хроматографии (элюент толуол : этилацетат = 10 : 1). Выход: 70%, $T_{\text{пп}} = 108\text{--}110^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (cm^{-1}): 2950, 2889, 2860 (CH_2), 1720 (CO), 1645, 1635 (C=C), 1608, 1588 (C-C в Ar), 1514, 1336 (NO_2), 1265 (COC).

Таблица 1. Термические свойства холестерических сополимеров и фотохромных гомополимеров

X	Y	Z	Серия	T_c , $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{пп}}$, $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{пп}}$, Дж/г
0	0.30	0.70	—	28	121	1.0
0.10	0.30	0.60	I	35	85	0.8
			II	40	94	0.7
0.20	0.30	0.50	I	37	64	0.3
			II	43	68	—
1.00	0	0	I	59	—	—
			II	98	—	—

Примечание: X, Y, Z – содержание спиропирановых, холестериновых и фенилбензоатных звеньев соответственно (мол. доли); сополимеры серии I получены сополимеризацией холестеринового и фенилбензоатного мономеров со спиропирановым мономером В I, сополимеры серии II – с мономером В II.

Полимеризация

Сополимеры получали радикальной полимеризацией мономеров в их 10%-ных растворах в бензоле в присутствии 1% (в расчете на мономерную смесь) инициатора ДАК.

Очистку полученных полимеров от низкомолекулярных примесей проводили многократным переосаждением метанолом из их растворов в бензоле, а также длительным промыванием кипящим метанолом.

Образцы полимеров сушили в вакууме при температуре изотропного расплава в течение 3–4 ч. Выход полимеризации после очистки образцов составлял 70–80%. Состав сополимеров принимали равным составу исходной мономерной смеси.

Физико-химические исследования

ИК-спектры записывали на приборе "Bruker WP-200" в области 4000–400 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с КBr.

Текстурные исследования выполняли с использованием поляризационного микроскопа "ЛОМО Р-112", оборудованного нагревательным столиком с микропроцессорной установкой "Mettler FP-86", регулирующей скорость изменения температуры. Наблюдения вели в скрещенных поляризаторах.

Калориметрические исследования проводили на термосистеме "Mettler TA-4000". Скорость изменения температуры составляла 10 град/мин. Образцы готовили в виде таблеток массой 10–20 мг. Для расчета тепловых эффектов использовали микропроцессор со стандартной программой.

Спектры поглощения и селективного отражения света исследовали при помощи спектрофотометра "Hitachi U-3400". Для изучения температурной зависимости селективного отражения света использовали специально сконструированную кювету, совмещенную с термостатируемой ячейкой "Mettler FP-80", позволяющей поддерживать температуру исследуемого образца с точностью 0.1 $^{\circ}\text{C}$. Образцы полимеров готовили в виде тонких пленок между кварцевыми стеклами. Планарную текстуру сополимеров получали путем механического сдвига тонкого слоя сополимеров между кварцевыми стеклами. Перед снятием спектров образцы отжигали при соответствующих температурах выше T_c .

Исследование фотохромных свойств сополимеров

Фотохимические исследования проводили при помощи специально оборудованной установки с использованием УФ-лазера (337 нм) "ILGI-503". Во время облучения постоянную температуру образцов поддерживали при помощи нагревательной ячейки "Mettler FP-80". Интенсивность УФ-излучения, измеренная при помощи измерителя мощности лазерного излучения ИМО-2Н, составляла 66.1 мВт/см².

Фотохимию образцов сополимеров исследовали, облучая пленки толщиной 20 мкм, через определенные промежутки времени записывая спектры поглощения сополимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовое поведение и оптические свойства сополимеров

Рассматривая фазовое поведение полученных тройных сополимеров, необходимо прежде всего отметить, что оба спиропирановых гомополимера аморфны. Сополимеры с 10 и 20 мол.% спиропирановых звеньев образуют холестерическую мезофазу, причем немезоморфный характер звеньев красителя ведет к снижению температур просветления и теплот изотропизации при увеличении содержания их в сополимере (табл. 1).

Сополимеры обеих серий с 10 мол.% спиропирановых звеньев обладают селективным отражением света в видимой области. Из рис. 1 следует, что в обоих случаях при понижении температуры в образцах наблюдается раскрутка спирали (максимум селективного отражения света сдвигается в длинноволновую область спектра). Как было показано в ряде предыдущих работ [12–15], такое поведение связано с наличием флуктуаций смектического порядка в системе. Увеличение доли немезоморфных спиропирановых звеньев до 20 мол.% в сополимерах приводит к дефектности планарной текстуры, что в свою очередь не позволяет зафиксировать селективное отражение света в таких образцах.

Фото- и термохромизм холестерических сополимеров

Воздействие УФ-света на планарно-ориентированные пленки сополимеров приводит к росту оптической плотности D в области длины волн 550–600 нм (рис. 2, максимум около 585 нм). Если до облучения ненулевое значение D было связано с наличием селективного отражения света, то в

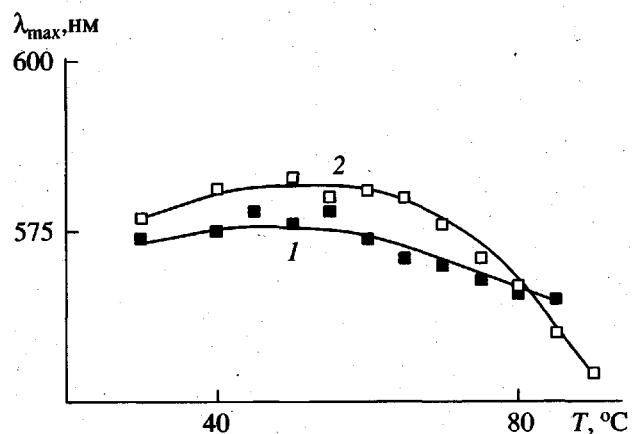


Рис. 1. Температурные зависимости длины волны максимума селективного отражения света для сополимеров серий I (1) и II (2) содержащих 10 мол.% спиропирановых звеньев.

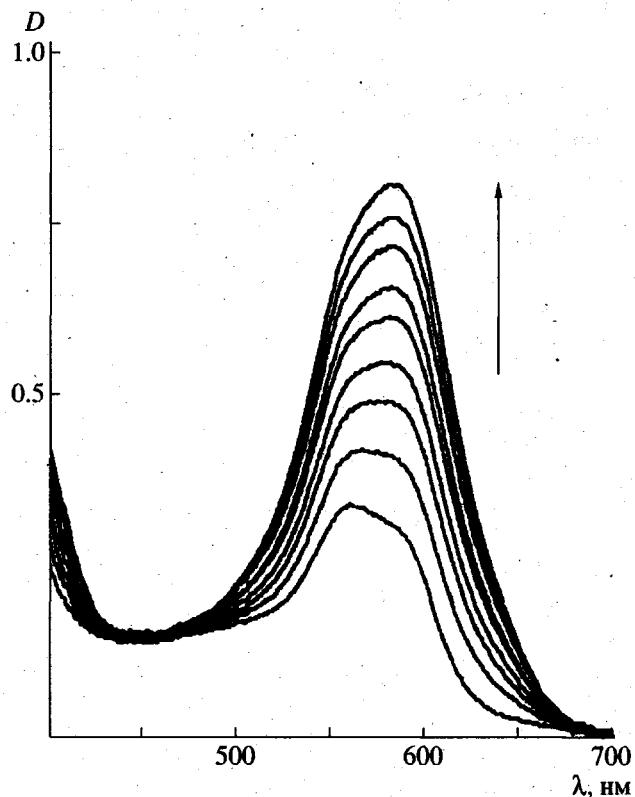


Рис. 2. Изменение спектров поглощения в ходе УФ-облучения для сополимера серии I с 10 мол.% спиропирановых групп. Спектры записывали каждые 10 с облучения, температура образца 25°C. Стрелка указывает направление изменения поглощения. Нижний спектр соответствует пику селективного отражения света до облучения, верхний – после облучения в течение 80 с.

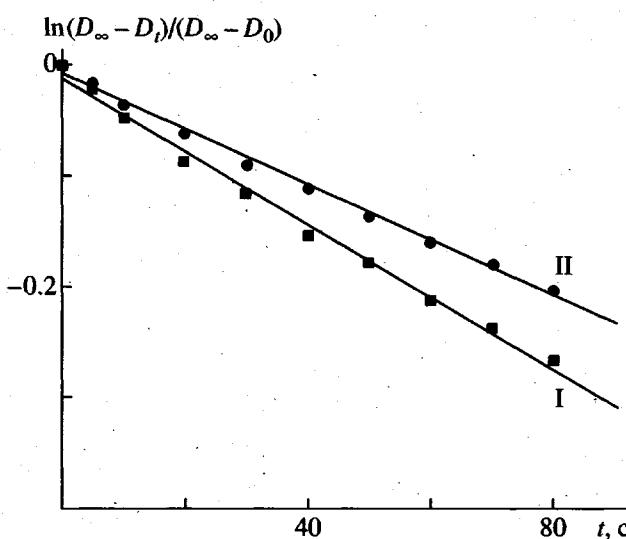


Рис. 3. Кинетические кривые изменения поглощения при облучении пленок сополимеров серии I и II (10 мол.% спиропирановых звеньев) в координатах кинетики реакции первого порядка.

ходе облучения рост поглощения связан с образованием мероцианиновой формы [3–8].

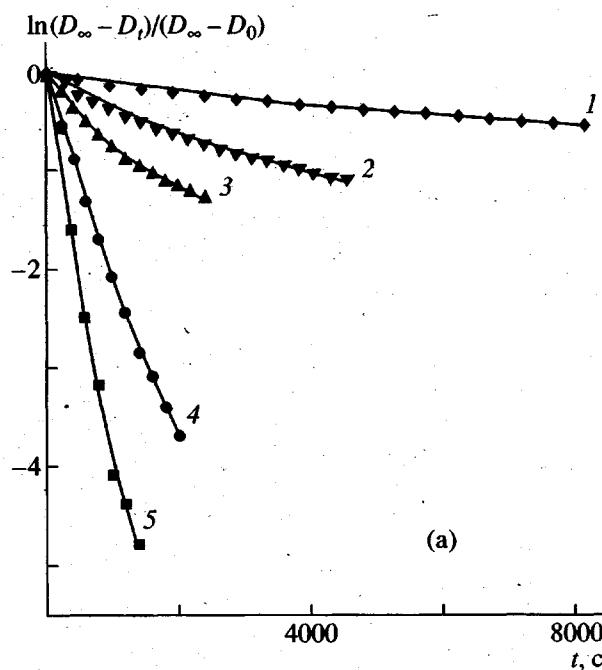
Анализ начальных участков кинетических кривых перехода спиропирановой формы в мероцианиновую (рис. 3) позволил оценить для сополимеров константы скорости k фотопроцесса по

уравнению кинетики реакции первого порядка в интегральной форме [16]:

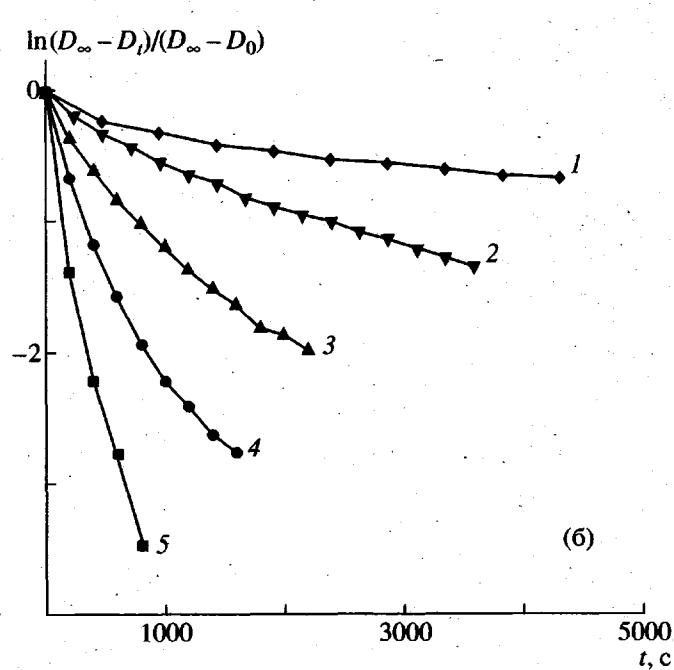
$$\ln \frac{D_{\infty} - D_t}{D_{\infty} - D_0} = -kt, \quad (1)$$

где D_0 , D_t и D_{∞} – начальное значение оптической плотности в момент времени t и после достижения фотостационарного состояния, соответственно. Значения констант скорости прямого процесса (при фиксированной мощности лазера и при 25°C) оказались равными около $3.27 \pm 0.09 \text{ с}^{-1}$ в случае сополимера серии I и $2.47 \pm 0.06 \text{ с}^{-1}$ в случае сополимера II, содержащих 10 мол.% спиропирановых звеньев. Таким образом, чем дальше фотокромный фрагмент в боковом звене сополимера удален от полимерной цепи, тем больше скорость его перехода в мероцианиновую форму под действием УФ-света.

Данный фотопроцесс термически обратим. Мы исследовали кинетику обратной реакции для сополимеров различного состава и для гомополимеров с боковыми спиропирановыми группами. Для этого полимерные пленки облучали в течение фиксированного времени (20 с), после чего отжигали при разных температурах, снимая одновременно спектры поглощения. Как видно из рис. 4, кинетические зависимости в координатах уравнения (1) в общем случае нелинейны, что связано с образованием в ходе облучения димеров мероцианиновой формы [7].



(а)



(б)

Рис. 4. Кинетические кривые термического перехода мероцианиновой формы в спиропирановую для сополимеров серии I (а) и II (б) с 10 мол.% спиропирановых групп при 30 (1), 35 (2), 40 (3), 45 (4) и 50°C (5).

Таблица 2. Значения периода полупревращения и констант скорости обратного перехода из мероцианиновой формы в спиропирановую при разных температурах для сopolимеров с 10 мол. % спиропирановых звеньев

$T, ^\circ\text{C}$	Серия	$t_{1/2}, \text{с}$	$k \times 10^3, \text{с}^{-1}$
30	I	11500 (~3.2 ч)	0.06 ± 0.002
	II	2480 (~40 мин)	0.28 ± 0.05
35	I	3140	0.22 ± 0.009
	II	1330	0.52 ± 0.03
40	I	1350	0.51 ± 0.030
	II	502	1.38 ± 0.12
45	I	380	1.82 ± 0.050
	II	292	2.37 ± 0.18
50	I	190	3.60 ± 0.210
	II	167	4.16 ± 0.45

Тем не менее, анализ начальных участков зависимостей (рис. 4) позволил рассчитать константы скорости и периоды полупревращения для обратного процесса при разных температурах (табл. 2). Следует отметить, что константы скорости для сopolимеров серии II оказываются больше, т.е. скорость перехода в исходную спиропирановую форму в случае сopolимеров с "короткими" звеньями красителя всегда выше.

Построение температурных зависимостей констант скорости в координатах уравнения Арениуса (рис. 5) позволило оценить энергии активации E_a термического перехода для сopolимеров. Полученные значения приведены в табл. 3. Легко заметить, что в случае сopolимеров серии II значения E_a несколько меньше, т.е. энергетический барьер для обратного термического перехода в спиропирановую форму в случае сopolимеров с более короткими звеньями красителя ниже.

Таким образом, удлинение гибкой развязки и введение дополнительного бензольного кольца в боковых спиропирановых группах приводит к заметной стабилизации мероцианиновой формы, образующейся в ходе облучения хирально-фоточromных сopolимеров.

Не исключено, что большую роль в стабилизации более полярной мероцианиновой формы, обладающей значительным дипольным моментом, играют взаимодействия типа диполь-индукционный диполь [17]. Полярная мероцианиновая форма взаимодействует с легко поляризуемыми нематогенными фенилбензоатными звеньями, и в случае сopolимеров серии I наблюдаются более благоприятные условия для такого контакта

Таблица 3. Энергии активации для обратного термического процесса

X	Серия	$E_a, \text{кДж/моль}$
0.10	I	167.6 ± 8.4
	II	112.0 ± 6.3
0.20	I	145.0 ± 18.0
	II	104.1 ± 6.3
1.00	I	164.7 ± 10.9
	II	135.0 ± 7.9

(рис. 6). Не исключена также возможность агрегации мероцианиновых звеньев, что неоднократно наблюдалось в работах [6, 7, 18]. Естественно, что в случае сopolимеров I вероятность ее намного выше, так как звенья красителя за счет длинной развязки имеют большую "автономию".

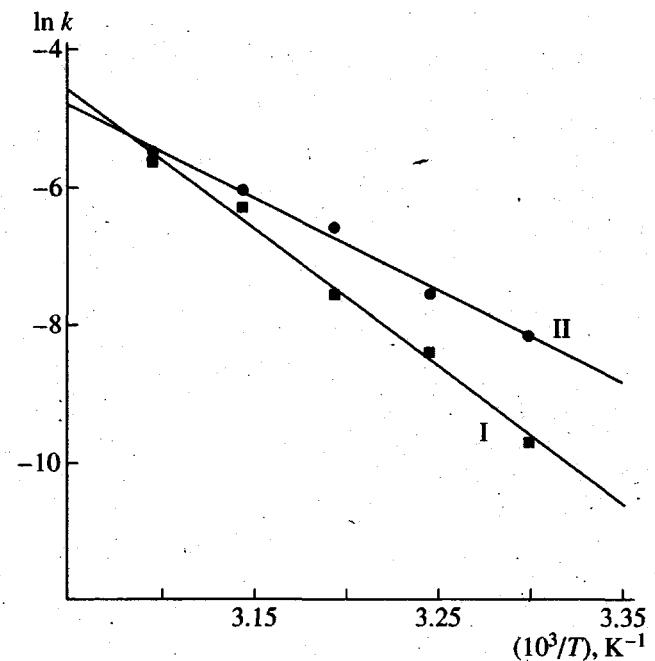


Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости термического процесса перехода мероцианиновой формы в спиропирановую от обратной температуры для сopolимеров серий I и II с 20 мол. % звеньев красителя.

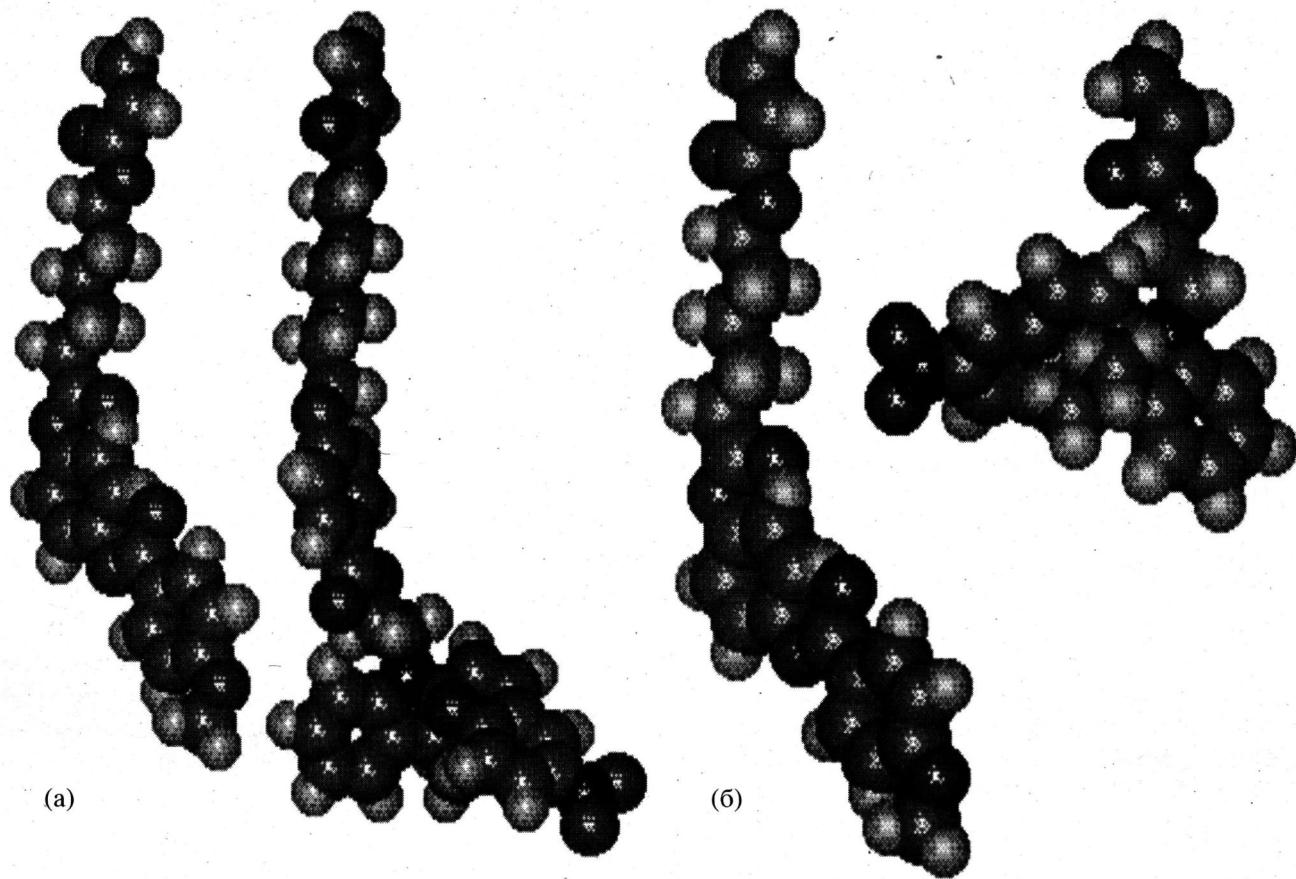


Рис. 6. Модели Бригглеба–Стюарта мономерных звеньев сополимеров серии I (а) и II (б). Слева нематогенные звенья, справа – спирориановые.

В связи с этим для сополимеров серии I скорость прямого процесса выше, а обратного – ниже. Однако для выяснения истинных причин такого поведения необходимы дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Applied Photochromic Polymer Systems / Ed. by C.B. McArdle Glasgow; London: Blackie, 1992.
- Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. by Shibaev V.P. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
- Bertelson R. // Photochromism / Ed. by Brown G.H. New York: Wiley, 1971. V. 45.
- Flannery J.B. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 21. P. 5660.
- Hirshberg Y., Fischer E. // J. Chem. Soc. 1953. P. 629.
- Natarajan L.V., Bunning T.J., Kim S.Y. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 25. P. 7248.
- Yitzchaik S., Cabrera I., Buchholtz F., Krongauz V. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 3. P. 707.
- Shragina L., Buchholtz F., Yitzchaik S., Krongauz V. // Liq. Cryst. 1990. V. 7. № 5. P. 643.
- Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V. P. // Adv. Mater. (in press).
- Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. (in press).
- Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1464.
- Бойко Н.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1987.
- Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
- Shibaev V.P., Freidzon Ya.S. // Side Chain Liquid Crystalline Polymers / Ed. by McArdle C.B. New York: Blackie, 1989.
- Бобровский А.Ю., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 798.
- Курс физической химии / Под ред. Герасимова Я.И. М.: Химия, 1966.
- Blakemore J.S. Solid State Physics. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1985.
- Goldbur E., Shvartsman F., Fishman S., Krongauz V. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 6. P. 1225.

Cholesteric Copolymers with Spiropyran Side Groups: Effect of the Dye Structure on Photo- and Thermotropic Properties

A. Yu. Bobrovskii, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—Two new photochromic spiropyran acrylic monomers differing by the length of a flexible methylene spacer and the number of benzene rings were synthesized. Copolymerization of these monomers with a nematicogenic and a chiral monomers yielded two series of ternary cholesteric copolymers with a variable content of spiropyran photosensitive side units. These copolymers exhibit a selective light reflection in the visible spectral region. Under the action of UV radiation, the copolymer films with planar orientation form a merocyanine form of the dye whose absorption maximum coincides with the maximum of selective light reflection. The kinetic laws of the photooptical behavior of copolymers at various temperatures were studied. The effect of the structure of photosensitive side units on the kinetics of transition from the spiropyran form to the merocyanine one and vice versa was investigated.