

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 5, с. 857–861

УДК 541(14+127+64)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОТОХРОМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЗОСОЕДИНЕНИЙ В ПОЛИМЕРАХ

© 2000 г. С. Ю. Гребенкин, Б. В. Большаков

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, Институтская, 3

Поступила в редакцию 17.02.99 г.

Принята в печать 30.12.99 г.

Исследована *цис*-*транс*-изомеризация ряда азосоединений в матрицах ПММА и ПС. В обоих полимерах кинетика превращения зависит от длины волны света, под действием которого получены *цис*-изомеры в полимерной матрице. Во всех случаях использование более коротковолнового света приводит к образованию более реакционноспособных *цис*-изомеров.

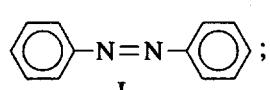
Фотохромные материалы привлекают широкое внимание исследователей в связи с возможностью их использования в различных областях техники [1]. Растворы азобензола и его аналогов в аморфных полимерах являются типичными примерами фотохромных материалов. Спектры оптического поглощения *цис*- и *транс*-форм азосоединений сильно различаются. Термодинамически стабильной при комнатной температуре является *транс*-форма. Облучение светом приводит к *транс*-*цис*-изомеризации азосоединений в жидкой и в твердой фазах. Обратное превращение в *транс*-форму протекает как самопроизвольно в темноте, так и под действием света [2].

Время восстановления оптической плотности фотохромной системы после световой экспозиции является ее важной характеристикой. Ранее нами обнаружено, что кинетика темновой *цис*-*транс*-изомеризации 1,1'-азонафталина в ПММА зависит от длины волны света, используемого для получения *цис*-изомера этого соединения из *транс*-изомера [3]. *Цис*-изомеры, появившиеся под действием более коротковолнового света (405 нм), реагируют быстрее, чем *цис*-изомеры, полученные под действием длинноволнового света (546 нм). Показано, что все обнаруженные кинетические закономерности можно количественно объяснить в предположении, что имеется два ансамбля молекул 1,1'-азонафталина в ПММА. Один ансамбль образуют молекулы 1,1'-азонафталина, которые могут переходить в *цис*-форму под действием света с длиной волн 546 и 405 нм.

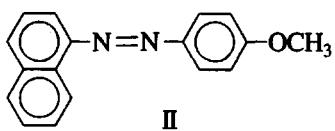
Другой ансамбль включает молекулы, которые не могут переходить в *цис*-форму под действием света с длиной волны 546 нм, но могут делать это под действием света с длиной волны 405 нм. Молекулы из второго ансамбля, переведенные в *цис*-форму при 405 нм, превращаются в *транс*-изомеры быстрее, чем *цис*-изомеры из первого ансамбля. Принадлежность данной молекулы азонафталина к тому или другому ансамблю определяется структурой ее матричного окружения и не меняется в ходе реакции. Таким образом, под действием длинноволнового света образуются только *цис*-молекулы из первого ("медленного") ансамбля, под действием коротковолнового света – как более реакционноспособные *цис*-изомеры из второго ("быстрого") ансамбля, так и менее реакционноспособные – из первого.

Насколько нам известно, в настоящее время это единственный пример зависимости кинетики обратной реакции от длины волны света, использовавшегося для проведения прямой реакции. Цель настоящей работы – выяснение вопроса о том, имеет ли место обнаруженный эффект в случае других азосоединений и в случае использования других полимеров. Для этого исследовали кинетику *цис*-*транс*-изомеризации в ПММА следующих азосоединений, молекулы которых существенно отличаются по размеру:

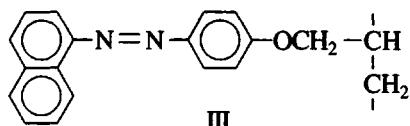
азобензол



1-нафтил-*n*-азометоксибензол, изомеризацию которого исследовали также в ПС



и соединение, являющееся сополимером метилметакрилата и 1-нафтил-*n*-азовинилоксибензола со следующим фрагментом в главной цепи:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы получали полимеризацией перегнанного ММА в ампуле диаметром 12 мм, используя в качестве инициатора пероксид бензоила. Перед полимеризацией азосоединение растворяли в ММА. Полимеризацию проводили при 358 К в течение 2–3 ч.

Использовали промышленный азобензол квалификации ч. Азосоединения II и III синтезировали в соответствии со стандартными методами [4]. Среднее значение длины цепи соединения III – 750, каждая макромолекула III содержала одну азогруппу.

Из полученной полимерной формы вырезали параллелепипед, который помещали в термостатируемую ячейку, установленную в кюветном отделении спектрофотометра "Specord UV-VIS". Температуру поддерживали с точностью ± 0.3 К. Облучение образцов светом проводили непосредственно в кюветном отделении спектрофотометра.

Для получения обогащенных *цис*-изомером образцов с азобензолом использовали свет с длиной волны 365 нм, в случае остальных соединений – свет с длиной волны 405 нм. Свет с длиной волны 365 нм применяли в экспериментах с азобензолом ввиду того, что спектр азобензола смещен в область более коротких длин волн по сравнению со спектрами других соединений, так что значение длины волны 405 нм приходится на $n - \pi^*$ -полосу поглощения *цис*-изомера. Поэтому при 405 нм не происходит значительного превращения азобензола в *цис*-форму. В случае других соединений значение длины волны 405 нм приходится на $n - \pi^*$ -полосу поглощения *транс*-изомера. Свет с длиной волны 546 нм поглощается преимущественно *цис*-изомером в случае всех соединений.

В качестве источника света использовали ртутную лампу ДРШ-500. Необходимые линии ее спектра выделяли с помощью стеклянных светофильтров. Интенсивность света на длине волны 546 нм составляла $(7.5 \pm 0.5) \times 10^{16} \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$.

Оптические спектры поглощения исследуемых соединений имеют характерный для азосоединений вид [5, 6]. Спектр соединения II приведен в работе [3]. Спектр соединения III существенно не отличается от спектра соединения II. Относительное содержание изомеров соединений II и III определяли по оптической плотности образцов при 382 нм – длине волны максимума поглощения $n - \pi^*$ -полосы *транс*-изомера. В случае азобензола соответствующие измерения проводили на длине волны 330 нм. Оптическая плотность на длине волны регистрации кинетики составляла для всех образцов величину ~1.2.

Фотостационарные доли *цис*-изомера использованных соединений в ПММА равны следующим значениям. Азобензол: 0.45 и 0.15 при освещении светом с длиной волн 365 и 546 нм; соединение II: 0.8 и 0.11 – 405 и 546 нм. Фотостационарные концентрации изомеров соединения III не измерялись.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в виде полулогарифмических аноморфоз приведены кинетические кривые темновой *цис*-*транс*-изомеризации соединений I–III после облучения образцов светом с различной длиной волны. Облучение велось до достижения фоторавновесия: светом с длиной волны 365 и 405 нм – в течение ~5 мин, 546 нм – в течение ~20 мин. Видно, что темновая изомеризация не подчиняется экспоненциальному кинетическому закону. Степень отклонения от него зависит от соединения и длины волны света, использовавшегося для получения *цис*-изомера. Неэкспоненциальность кинетики обусловлена тем, что молекулы данного азосоединения, имея разную структуру матричного окружения, характеризуются различными константами скорости изомеризации [7–9]. В зависимости от длины волны (рис. 1) образуется разный набор *цис*-изомеров. Как и в случае азонафталина [3], применение более коротковолнового света приводит к получению более реакционноспособных *цис*-частиц, так что обратная реакция за любое заданное время протекает на большую глубину, чем в случае использования света с большей длиной волны.

Итак, распределение по константам скорости темновой изомеризации *цис*-изомеров всех изученных соединений зависит от длины волны света,

под действием которого они получены. Использование более коротковолнового света приводит к образованию в среднем более реакционноспособных *цис*-изомеров. Как видно из рис. 1, эффект имеет место для всех трех соединений.

Являются ли *цис*-изомеры, полученные с помощью более коротковолнового света, более реакционноспособными также и в обратном превращении под действием света? Чтобы ответить на этот вопрос, мы исследовали кинетику установления фоторавновесной концентрации изомеров под действием света с длиной волны 546 нм в двух ситуациях, отличающихся величиной и способом создания начального соотношения *цис*- и *транс*-изомеров. Начальный состав изомеров формировали одним из следующих двух способов.

Первый способ состоял в трехчасовом отжиге образцов при 85°C и последующем охлаждении их до температуры реакции. Азосоединение при этом полностью переходит в *транс*-форму.

Второй способ состоял в трехчасовом отжиге при 85°C, охлаждении образцов до температуры реакции и последующем облучении светом 365 нм в случае азобензола или 405 нм в случае остальных соединений. Облучение вели в течение ~5 мин до достижения фотостационарной концентрации изомеров. Затем образцы облучали светом 546 нм и регистрировали кинетику фотоизомеризации. Температура образцов во время облучения поддерживалась такой, что обратной термической реакцией можно было пренебречь.

При облучении светом 546 нм образцов, полученных первым способом, концентрация *транс*-изомера уменьшается до фотостационарного значения; если образцы получены вторым способом – увеличивается до той же величины. Специально было проверено, что в жидким MMA, как и следовало ожидать, вид кинетических кривых установления фоторавновесия под действием света с длиной волны 546 нм не зависит от того, первым или вторым способом получены образцы.

В твердом полимере, как видно из рис. 2, это не так. Если образец получен вторым способом, реакция за фиксированное время протекает на большую глубину. Таким образом, фоторавновесие при 546 нм устанавливается с большей скоростью, если в реакции принимают участие *цис*-изомеры, полученные под действием коротковолнового света – 365 нм в случае азобензола и 405 нм в случае остальных соединений.

Время установления фотостационарной концентрации зависит от скорости как прямой, так и обратной фотопреакции. Большая скорость уста-

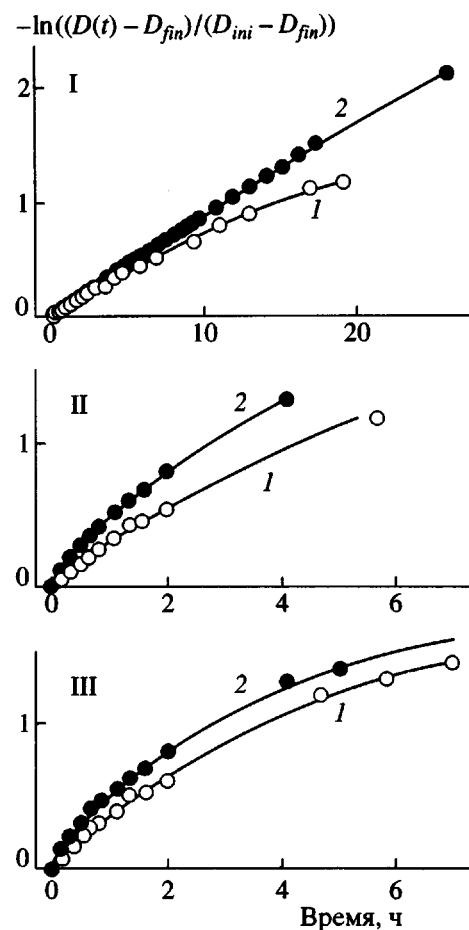


Рис. 1. Зависимость кинетики темновой *цис*-*транс*-изомеризации азосоединений I–III в ПММА от способа получения *цис*-изомера. *цис*-Изомер получен под действием света с длиной волны 546 нм (1) и 405 или 365 нм (2) (азобензол). Температура проведения реакции 323 (I) и 293 К (II, III). $D(t)$, D_{ini} , D_{fin} – соответственно текущая, начальная и конечная оптические плотности образца на длине волны измерения.

новления фоторавновесия в образцах второго типа может быть объяснена тем, что *цис*-изомеры, полученные под действием коротковолнового света, более реакционноспособны в фотопреакции.

На рис. 3 представлены результаты экспериментов, аналогичных описанным выше, для соединения II в матрице ПС. Видно, что в матрице ПС нелинейность полулогарифмических анаморфоз также наблюдается.

Полученные результаты находятся в соответствии с ранее предложенной моделью [3]. Под действием коротковолнового света в полимерной матрице образуется большее процентное содержание наиболее реакционных *цис*-изомеров. Повидимому, это молекулы, которые появляются в напряженной конфигурации и поэтому быстрее

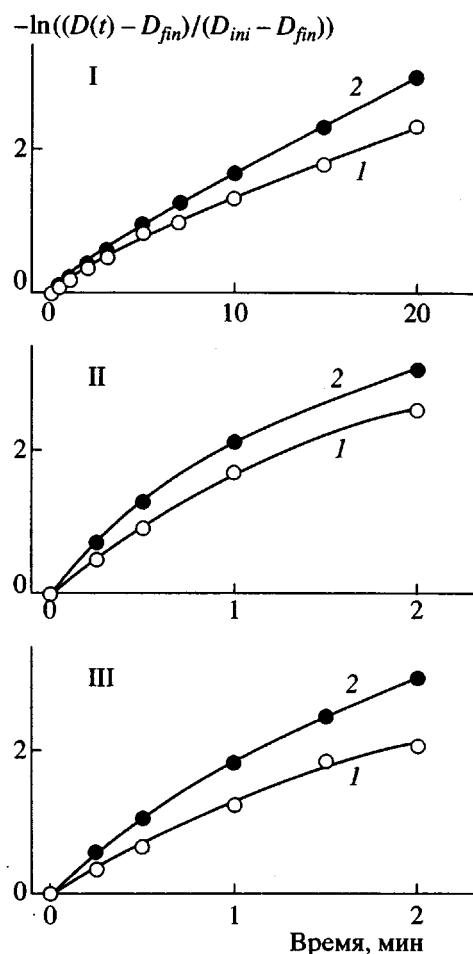


Рис. 2. Зависимость кинетики достижения фотостационарного содержания изомеров соединений I–III при 293 К в ПММА под действием света с длиной волны 546 нм. Начальное содержание цис-изомера равно нулю (1) и фоторавновесному значению под действием света с длиной волны 405 или 365 нм (в случае азобензола) (2).

испытывают обратное превращение. Данные о более быстром цис-транс-превращении цис-изомеров азосоединений, образованных в “напряженной” конфигурации, приводились ранее [10, 11]. Появление таких молекул требует, по-видимому, значительных затрат энергии и, возможно, какой-то перестройки окружения. Дополнительные энергетические затраты могут быть покрыты только за счет избыточной энергии фотона, выделяющейся в матрицу. Предположения о кратковременном увеличении молекулярной подвижности вблизи поглотившей фотон частицы делались и ранее [12]. В результате локальной перестройки уменьшаются стерические препятствия на пути транс-цис-изомеризации. По-видимому, в случае поглощения молекулой фотона при 546 нм выделяемой в матрицу энергии недостаточно, чтобы

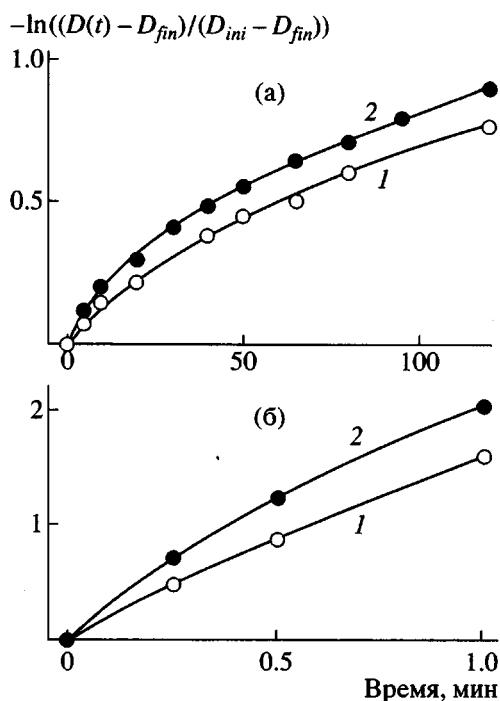


Рис. 3. Зависимость кинетики темновой цис-транс-изомеризации соединения II при 293 К в ПС от способа получения цис-изомера (а); цис-изомер получен под действием света с длиной волны 546 (1) и 405 нм (2) и кинетики достижения фотостационарного содержания изомеров соединения II при 293 К в ПС под действием света с длиной волны 546 нм (б). Начальное содержание цис-изомера равно нулю (1) и фоторавновесному значению – под действием света с длиной волны 405 нм (2).

устранить препятствия на пути транс-цис-изомеризации части молекул. Если же используется свет 405 нм, то эти препятствия частично устраняются. Из-за того, что препятствия устраняются не полностью, цис-изомер образуется в “напряженной” конфигурации.

Таким образом, использование света с длиной волны 405 нм приводит к появлению цис-частиц, характеризующихся иным набором структур их локального окружения, нежели при использовании для этой цели света с длиной волны 546 нм. В этом наборе содержится больше цис-частиц, характеризующихся более высокими константами скорости обратного превращения. Зависимости кинетики темновой цис-транс-изомеризации и кинетики достижения фоторавновесия под действием света с длиной волны 546 нм от способа получения образца имеют место в случае азосоединений разного молекулярного размера и обеих исследованных полимерных матриц. По всей видимости, это явление носит общий характер для цис-транс-изомеризации в аморфных полимерах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. *Фотохромизм и его применение*. М.: Химия, 1977.
2. Zimmerman G., Chow L., Paik U. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 14. P. 3528.
3. Grebenkin S.Yu., Bol'shakov B.V. // Chem. Phys. 1998. V. 234. P. 239.
4. Общий практикум по органической химии / Под ред. Коста А.Н. М.: Мир, 1965.
5. Быстрицкая Е.В., Карпович Т.С., Карпухин О.Н. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 3. С. 632.
6. Priest W.J., Sifain M.M. // J. Polym. Sci. A-1. 1971. V. 9. № 11. P. 3161.
7. Лебедев Я.С. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 6. С. 1367.
8. Карпухин О.Н. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 6. С. 1119.
9. Кутыркин В.А., Мардалейшвили И.Р., Карпухин О.Н., Анисимов В.М. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 6. С. 1310.
10. Horie K., Mita I. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 88. P. 79.
11. Mita I., Horie K., Hirao K. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 2. P. 558.
12. Pergushov V.I., Bormot'ko O.N., Gurman V.S. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 51. № 2. P. 269.

**Kinetics Behavior of Photochromic Transformations
of Azo Compounds in Polymers**

S. Yu. Grebenkin and B. V. Bol'shakov

*Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
Institutskaya 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

Abstract—The *cis-trans* isomerization of some azo compounds was studied in the PMMA and poly(styrene) matrices. In both polymers, the kinetics of transformation depends on the wavelength of light used to obtain *cis* isomers in the polymer matrix. In all cases, a shorter wavelength light generates more reactive *cis* molecules.