

УДК 541(49+64+14)

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЗАКРАУНСОДЕРЖАЩЕГО СТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ¹

© 2002 г. И. Р. Насимова*, Е. Н. Ушаков**, Е. Е. Махаева*, О. А. Федорова***,
С. П. Громов***, М. В. Алфимов***, А. Р. Хохлов*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

**Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.

***Центр фотохимии Российской академии наук
117421 Москва, ул. Новаторов, 7а

Поступила в редакцию 28.03.2002 г.
Принята в печать 15.05.2002 г.

Исследовано влияние полимерной матрицы нейтрального геля поли-N-винилкапролактама на комплексообразование и фотохимическое поведение стирилового красителя, содержащего фрагмент N-фенилаза-18-краун-6-эфира. Показано, что иммобилизация красителя в полимерную матрицу в ацетонитрильном растворе слабо влияет на спектр поглощения красителя. Конформационное состояние субцепей полимерной матрицы при иммобилизации красителя не изменяется. Добавление перхлората бария к системе полимер–краситель–ацетонитрил приводит к сильному набуханию полимерного геля. Полимерная сетка препятствует образованию комплекса между краун-эфирным фрагментом красителя и катионом бария, по-видимому, из-за взаимодействия Ba^{2+} с одной или несколькими группами $\text{C}=\text{O}$ поли-N-винилкапролактама. Высокая степень превращения иммобилизованного красителя в форму металлокомплекса может быть достигнута при относительно высоких концентрациях соли металла, когда мольное соотношение $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и звеньев винилкапролактама приближается к единице. Показано, что краситель как в геле, так и в сухих пленках поли-N-винилкапролактама подвергается обратимой транс-цис-фотоизомеризации и темновой (термической) цис-транс-изомеризации.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяют исследованиям фотохимических и фотофизических свойств молекул в полимерных средах, поскольку фоточувствительные системы на основе полимеров находят применение в устройствах, способных регистрировать и запоминать оптическую информацию [1]. С этой точки зрения несомненный интерес вызывают слабо спицые полимерные гели. Известно, что полимерные гели обладают хорошими абсорбционными свойствами и способны образовывать комплексы с различными органическими соединениями, в том числе и с красителями [2–4]. Кроме того, изменение внешних условий приводит к конформационным изменениям

ям в цепях сетки, происходящим без разрушения геля. Таким образом, полимерный гель может выступать в роли контейнера, несущего в себе вещество с определенными свойствами, например молекулы красителей.

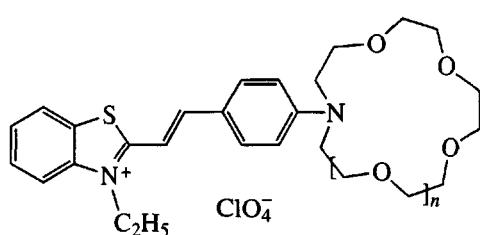
Привлекательными объектами для исследования в полимерных средах являются краунсодержащие стириловые красители [5]. Они проявляют фотохромизм и обладают рядом других интересных свойств. Например, могут действовать как селективные хромо- и флуороионофоры, а также как фотоуправляемые комплексоны, поскольку способны подвергаться обратимой реакции геометрической фотоизомеризации. Свойства этих красителей можно достаточно легко регулировать путем модификации либо краун-эфирной группы, либо фотохромного фрагмента.

Настоящая работа посвящена изучению влияния полимерной матрицы на комплексообразова-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 2001-0267) и NWO (грант 047.009019).

E-mail: nasimova@polly.phys.msu.su (Насимова Ирина Рашитовна).

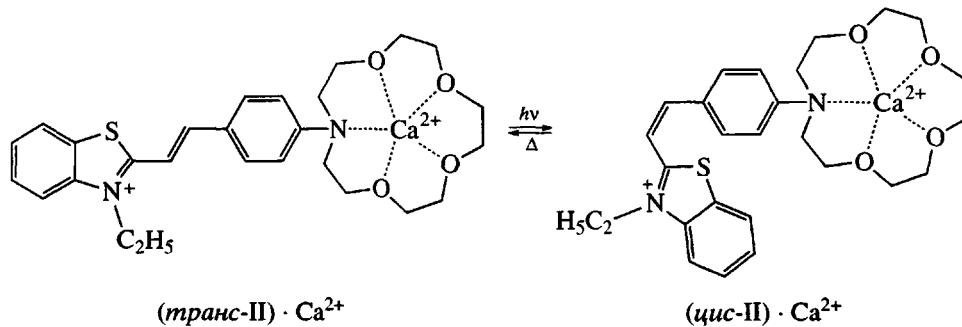
ние и фотохимическое поведение азакраунсодержащего стирилового красителя ряда бензотиазола I.



где $n = 2$ (I) и 1 (II).

Ранее были изучены физико-химические свойства и комплексообразование красителя того же ряда, но с краун-эфирным фрагментом меньшего

размера (II) [6, 7]. В ацетонитрильном растворе краситель II проявляет интенсивную полосу поглощения с максимумом при 522 нм. При комплексообразовании красителя II с катионами щелочноземельных металлов происходит сильный гипсохромный сдвиг и уменьшение интенсивности этой полосы поглощения. Краситель II и его металлокомплексы легко подвергаются реакции *транс-циклоизомеризации*. Обратная реакция *цикло-транс-изомеризации* протекает как фотохимически, так и термически в темновых условиях. Темновое время жизни *цикло-II*, составляющее около 20 с при комнатной температуре, значительно возрастает при образовании металлокомплекса (почти на два порядка в случае Ca^{2+}).



Существенным недостатком соединения II является очень низкая устойчивость его металлокомплексов. Ождалось, что увеличение размера макрогетероцикла в красителе, т.е. переход от аза-15-краун-5 к аза-18-краун-6-эфиру, не должно существенно повлиять на спектроскопические и фотохимические свойства красителя, но должно привести к значительному росту устойчивости комплексов с катионами щелочноземельных металлов, в частности с Ba^{2+} . Поэтому для исследования комплексообразования в полимерной матрице был выбран краситель I.

Известно, что введение красителя в полимерную матрицу может приводить к изменению его спектральных характеристик за счет специфических взаимодействий функциональных групп полимера и красителя, а также в результате агрегации молекул красителя внутри геля [3]. Кроме того, при введении в полимерную матрицу фотоизомеризуемого красителя можно ожидать влияния полимерной матрицы на процессы фото- и термоизомеризации красителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гели поли-N-винилкапролактама (ПВК) получали свободной радикальной полимеризацией N-винилкапролактама в этаноле в присутствии сшивателя (N,N' -метиленбисакриламид, 1 звено сшивывающего агента на 100 звеньев винилкапролактама) и инициатора (динитрил азоизомасляной кислоты) при 58°C в атмосфере аргона. Исходное содержание винилкапролактама составляло 70 об. %. Полученные гели отмывали в дистиллированной воде в течение 2 недель. Затем гели высушивали на воздухе при 40°C в течение 1 суток и помещали в безводный ацетонитрил.

Для определения доли полимера в синтезированных гелях использовали параметр, равный отношению массы высшенного геля $m_{\text{сух}}$ к массе геля, набухшего в растворителе $m_{\text{наб}}$. В ацетонитриле $m_{\text{сух}}/m_{\text{наб}} = 0.5$.

Перхлорат 3-этил-2-(E)-2-[4-(1,4,7,10,13-пентаокса-16-азациклооктадецил)фенил]-1-этенил-1,3-бензотиазол-3-ия (I) синтезировали с использованием метода [7]. Его выход составил 84%,

$T_{\text{пл}} = 194-195^{\circ}\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 400 МГц, (δ , м. д.): 1.58 (т, 3Н); 3.55-3.70 (м, 16Н); 3.75 (м, 4Н); 3.90 (м, 4Н); 4.02 (м, 2Н); 6.96 (м, 2Н); 7.74-7.83 (м, 2Н); 7.88 (м, 1Н); 8.00 (м, 2Н); 8.15 (д, 1Н); 8.28 (д, 1Н); 8.51 (д, 1Н).

Найдено, %: C 54.50; H 6.29; N 4.38.

Для $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{O}_9\text{S} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

вычислено, %: C 54.75; H 6.34; N 4.40.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40". Для растворов использовали кварцевые кюветы, а гели помещали между стеклами. Толщину полимерных образцов измеряли с помощью микрометра с точностью 0.01 мм.

Константу устойчивости бариевого комплекса I в безводном ацетонитриле определяли методом спектрофотометрического титрования при концентрации красителя 2×10^{-6} моль/л (кувета длиной 5 см; концентрацию Ba^{2+} варьировали от 0 до 1×10^{-3} моль/л; ионную силу раствора поддерживали при 0.01 моль/л с помощью перхлората тетраэтиламмония).

Для определения концентрации Ba^{2+} во внешнем растворе полимерного геля использовали сильный комплексон — незамещенный N-фенила-за-18-краун-6-эфир. Это соединение имеет интенсивную полосу поглощения с максимумом при 268 нм, которая почти полностью исчезает при взаимодействии комплексона с Ba^{2+} . К раствору комплексона известной концентрации добавляли определенный объем исследуемого раствора, содержащего Ba^{2+} , и по изменению оптической плотности раствора при 268 нм рассчитывали концентрацию Ba^{2+} во внешнем растворе.

ИК-спектры записывали на спектрометре "Specord M-80" в диапазоне 4000-200 см⁻¹ между окнами КBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие красителя с гелем ПВК в ацетонитриле

На рис. 1 представлена зависимость степени набухания геля, помещенного в ацетонитрильный раствор красителя I, от исходной концентрации красителя. Видно, что в присутствии красителя степень набухания геля не изменяется, т.е. краситель не влияет на конформацию субцепей

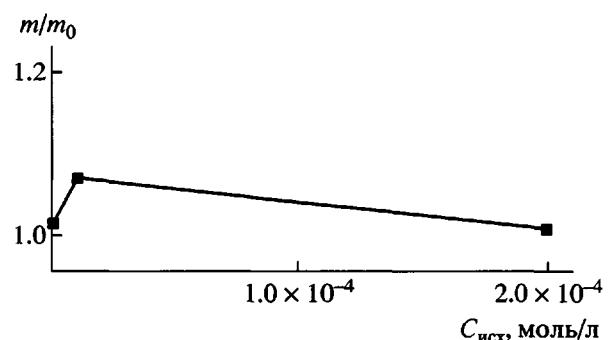


Рис. 1. Отношение массы геля, содержащего краситель I, к исходной массе геля m/m_0 как функция концентрации красителя во внешнем растворе.

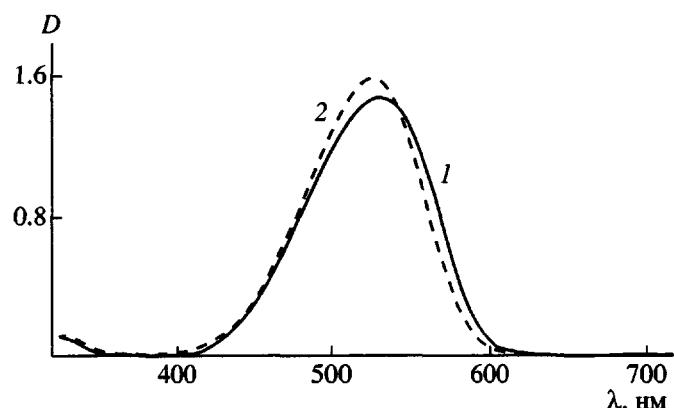


Рис. 2. Спектры поглощения красителя I, иммобилизованного в геле ПВК (1), и раствора красителя в ацетонитриле (2). Концентрация красителя 5×10^{-4} моль/л.

ПВК. На рис. 2 приведены спектры поглощения красителя I в исходном растворе и в полимерном геле (последний спектр нормирован на длину кюветы). Полимерная матрица вызывает небольшой батохромный сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения красителя I, однако профиль спектра красителя практически не изменяется, что указывает на отсутствие специфических взаимодействий между молекулами I и группами ПВК. В этом случае влияние полимерной матрицы на коэффициент молярного поглощения красителя I также должно быть незначительным. Поэтому, исходя из относительной интенсивности полос поглощения на спектрах (рис. 2), можно сделать вывод, что концентрация красителя в геле близка к его концентрации в исходном растворе, т.е. краситель не абсорбируется сеткой, а про-

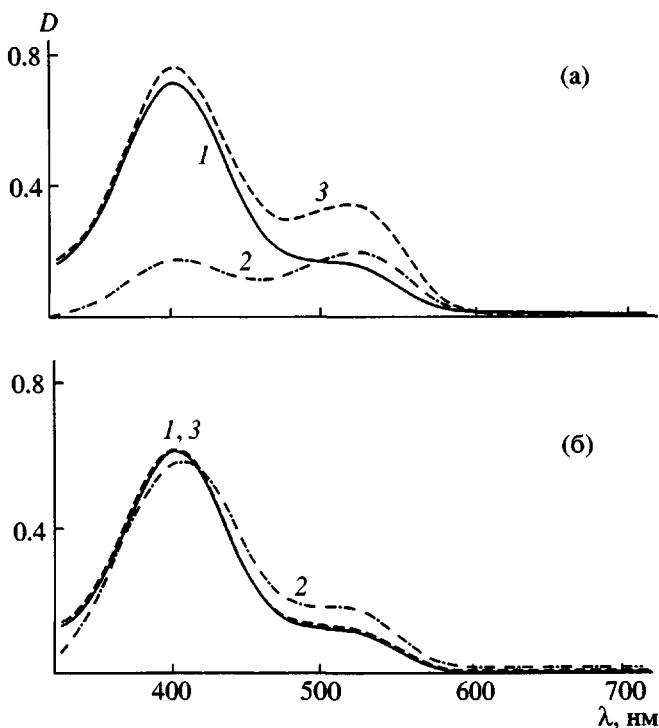


Рис. 3. Спектры поглощения бариевого комплекса I в ацетонитриле (1), в геле ПВК (2) и во внешнем растворе геля в присутствии $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (3). Концентрация $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 6×10^{-3} (а) и 5×10^{-2} моль/л (б); толщина пленки геля 0.77 мм (а) (б), толщина кюветы 1 мм (а) (б), мольное соотношение $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и красителя 12 (а) и 100 (б).

сто перераспределяется между внешним раствором и гелем.

Поведение красителя в геле ПВК в присутствии ионов Ba^{2+}

В ацетонитрильном растворе краситель I, подобно ранее изученному красителю II, способен образовывать комплексы с катионами щелочноzemельных металлов, например с Ba^{2+} . При образовании бариевого комплекса длинноволновая полоса поглощения красителя I с максимумом при 525 нм сдвигается гипсохромно на 125 нм. Константа устойчивости бариевого комплекса для красителя I составляет 6.5×10^4 л/моль, что почти на три порядка выше соответствующей константы для красителя II [8].

Чтобы изучить влияние полимерного геля на взаимодействие красителя I с Ba^{2+} , пленки ПВК выдерживали в растворе красителя до установления равновесного состояния, а затем во внешний раствор добавляли определенное количество $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Полученную систему выдерживали в темноте до установления равновесного состоя-

ния. На рис. 3 приведен спектр поглощения бариевого комплекса I в растворе, а также спектры красителя в полимерном геле и во внешнем растворе геля в присутствии $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Спектры были получены при мольном соотношении соли бария и красителя равном 12, что в отсутствие полимера обеспечивает полный переход красителя I в форму комплекса. Мольное соотношение соли металла и звеньев ПВК составляло около 0.1. Из рисунка видно, что в спектре поглощения геля ПВК имеется коротковолновая полоса, характерная для бариевого комплекса I. Отношение оптической плотности при 407 нм (полоса поглощения комплекса) к оптической плотности при 531 нм (полоса поглощения свободного красителя) для геля ПВК составляет $\phi = 0.9$, что значительно ниже, чем для бариевого комплекса I в растворе ($\phi = 5.1$). Можно предположить, что, несмотря на высокую общую концентрацию соли металла, значительная доля молекул красителя внутри полимерного геля находится в свободной форме. Во внешнем растворе доля молекул I, находящихся в свободной форме, значительно меньше.

При увеличении мольного соотношения Ba^{2+} : краситель до 100 и Ba^{2+} : ВК до 1 спектры поглощения красителя в геле и во внешнем растворе претерпевают изменения (рис. 3б). Спектр поглощения внешнего раствора при этих условиях совпадает со спектром бариевого комплекса, а параметр φ для геля возрастает до 3.6, т.е. иммобилизованный краситель также почти полностью переходит в форму бариевого комплекса. Влияние полимерной матрицы на спектр поглощения бариевого комплекса I проявляется, как и в случае свободного красителя, в небольшом батохромном сдвиге максимума полосы поглощения.

Таким образом, высокая степень превращения иммобилизованного красителя в форму металлокомплекса может быть достигнута при относительно высоких концентрациях соли металла, когда соотношение Ba^{2+} : ВК приближается к единице. Было также замечено, что добавление $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в раствор красителя, содержащий гель ПВК, приводит к резкому набуханию геля. Исходя из полученных данных, можно предположить, что звенья ПВК способны взаимодействовать с ионами Ba^{2+} , препятствуя образованию комплекса красителя.

Взаимодействие ионов Ba^{2+} с гелями ПВК в ацетонитриле

В таблице приведены значения отношения массы геля ПВК, набухшего в растворе перхлората бария, к массе геля, набухшего в чистом ацетонитриле, для различных исходных мольных соотношений соли металла и звеньев ПВК. Видно, что добавление $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ приводит к сильному набуханию гелей ПВК. Следует отметить, что при исходном соотношении Ba^{2+} : ВК < 0.05 наблюдалось неравномерное набухание гелей. Внутренняя часть геля оставалась сколлапсированной, в то время как внешняя часть набухала.

Была изучена абсорбция ионов Ba^{2+} гелем ПВК в зависимости от исходного соотношения Ba^{2+} : ВК. Количество абсорбированного гелем металла оценивали по концентрации Ba^{2+} во внешнем растворе, которую определяли спектрофотометрически с помощью сильного комплексона для ионов Ba^{2+} (см. экспериментальную часть). Как видно из таблицы, где приведены рассчитанные концентрации Ba^{2+} во внешнем растворе и внутри геля, ионы металла концентрируются внутри полимер-

Взаимодействие ионов Ba^{2+} с гелями ПВК в ацетонитриле

$c_{\text{исх}}$, моль/л	$c_{\text{вн}}$, моль/л	$c_{\text{внутр}}$, моль/л	θ	m_1/m_0
8.4×10^{-5}	3.8×10^{-5}	330×10^{-5}	0.001	1.1
3.8×10^{-4}	1.7×10^{-4}	77×10^{-4}	0.005	1.6
7.1×10^{-4}	1.9×10^{-4}	50×10^{-4}	0.01	4.7
3.8×10^{-3}	1.6×10^{-3}	21×10^{-3}	0.05	4.8
7.4×10^{-3}	3.5×10^{-3}	26×10^{-3}	0.1	6.9
4.4×10^{-2}	3.6×10^{-2}	11×10^{-2}	0.5	4.4
8.5×10^{-2}	7.4×10^{-2}	14×10^{-2}	1.0	4.6

Примечание. $c_{\text{исх}}$ – Исходная концентрация $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $c_{\text{вн}}$ – концентрация во внешнем равновесном растворе, $c_{\text{внутр}}$ – равновесная концентрация внутри геля, θ – исходное мольное соотношение $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и звеньев сетки, m_1/m_0 – отношение массы геля, набухшего в ацетонитриле в присутствии $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, к исходной массе геля, набухшего в ацетонитриле без добавления соли.

ной сетки. На рис. 4 представлена зависимость эффективности абсорбции $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ гелем ПВК γ , равной отношению количества молей $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, абсорбированного сеткой, к числу звеньев ВК, от исходного соотношения $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и звеньев сетки. Из этих данных видно, что при исходном соотношении $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и звеньев сетки, равном единице, на один абсорбированный ион Ba^{2+} приходится пять звеньев ВК. Полученные данные по

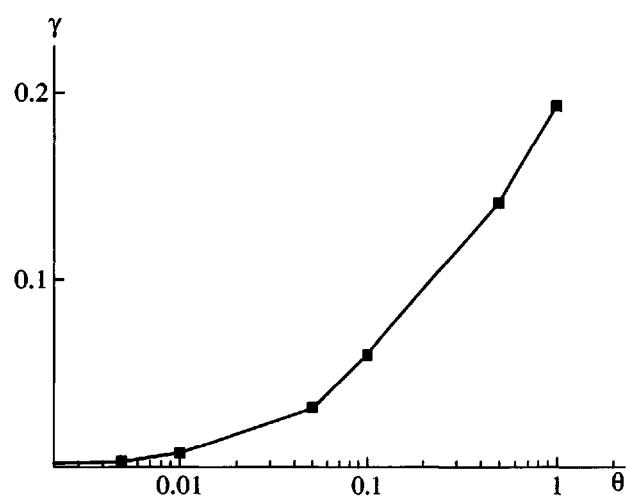


Рис. 4. Эффективность абсорбции $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ гелем ПВК γ как функция исходного соотношения $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и звеньев сетки θ .

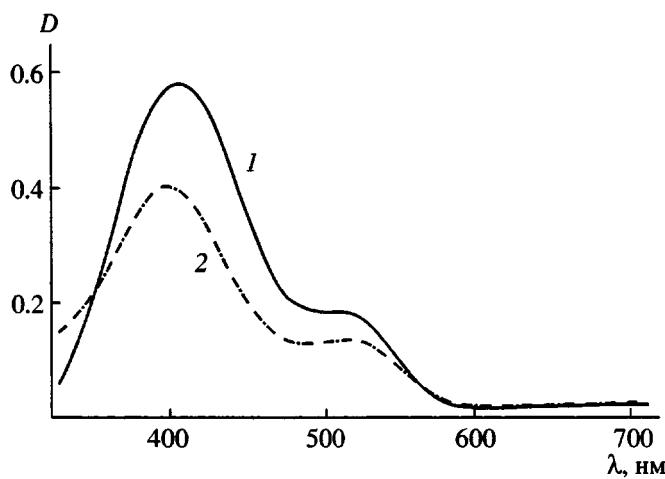


Рис. 5. Спектры барияевого комплекса красителя I, иммобилизованного в геле ПВК, до (1) и после (2) облучения геля видимым светом. Мольное соотношение $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и звеньев ВК равно единице.

абсорбции можно объяснить тем, что ионы металла образуют ион-дипольную связь с одной или несколькими группами $\text{C}=\text{O}$ винилкапролактама. Это подтверждается результатами сравнительного исследования ИК-спектров гелей ПВК, набухших в ацетонитриле в отсутствие и в присутствии $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. В гелях, содержащих Ba^{2+} , резко возрастает относительная интенсивность $\text{C}=\text{O}$ валентных колебаний (1612 cm^{-1}) по сравнению с полосами CH деформационных колебаний, что, по-видимому, связано с увеличением полярности ближайшего окружения амидной группы при образовании ион-дипольной связи между Ba^{2+} и группой $\text{C}=\text{O}$. Резкое набухание геля при добавлении $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ можно объяснить распирающим осмотическим давлением ионов ClO_4^- [9], которые проникают в гель вместе с катионами металла.

Неоднородное набухание гелей в присутствии небольшого количества $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ указывает на неравномерное распределение ионов Ba^{2+} внутри полимерной сетки. Иными словами, взаимодействие ионов Ba^{2+} с полимерной сеткой протекает как фронтально распространяющаяся гетерогенная реакция. Ранее явление неоднородного набухания гелей было отмечено при абсорбции линейных полизелектролитов и катионных ПАВ противоположно заряженными полизелектролитными сетками [10–12]. В этих работах было показано, что в случае недостатка абсорбирующегося вещества по сравнению с характеристическим со-

ставом системы наблюдается неравномерное распределение абсорбирующегося вещества в объеме геля, причем наблюдаемое неравномерное распределение имеет не кинетическую, а термодинамическую природу.

Фотохимическое поведение красителя в геле ПВК в присутствии ионов Ba^{2+}

Фотохимические исследования гелей ПВК с иммобилизованным красителем I в присутствии $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ проводили при мольном соотношении $\text{Ba}^{2+} : \text{BK} = 1$, т.е. когда иммобилизованный краситель практически полностью находится в форме барияевого комплекса. Было установлено, что облучение гелей, содержащих барияевый комплекс красителя, видимым светом приводит к *транс-циклизомеризации* молекул красителя I, о чем свидетельствуют характерные изменения в спектре поглощения комплекса (рис. 5). Реакция *транс-циклизомеризации* соединения I является обратимой не только фотохимически, но и термически. В растворе темновое время жизни *цик-*I** возрастает от нескольких секунд до нескольких десятков минут с увеличением концентрации Ba^{2+} . Аналогичная картина наблюдается и для гелей ПВК.

С практической точки зрения интерес представляют исследования изомеризации красителя не только в набухшем геле ПВК, но и в сухой пленке, получаемой при высушивании геля, так как пленки с иммобилизованным красителем могут служить сенсорами в фоточувствительных устройствах, в то время как использование растворов с технической точки зрения затруднительно. Гели ПВК, содержащие краситель или барияевый комплекс красителя, высушивали в темноте на воздухе при комнатной температуре. Из приведенных на рис. 6 спектров видно, что при высушивании геля часть комплексов красителя диссоциирует, на что указывает относительное увеличение оптической плотности в области полосы поглощения свободного красителя (т.е. уменьшение параметра ϕ). Облучение сухой пленки видимым светом приводит, как и в случае геля, к *транс-циклизомеризации* красителя (рис. 6). При выдерживании облученной пленки в темноте происходит обратная термическая реакция *цик-транс-изомеризации*. В отличие от геля и раствора, в сухой пленке кинетика темновой *цик-транс-изомеризации* красителя I не описывается моноэкспоненциальным законом (рис. 7). Это можно объяснить тем, что в

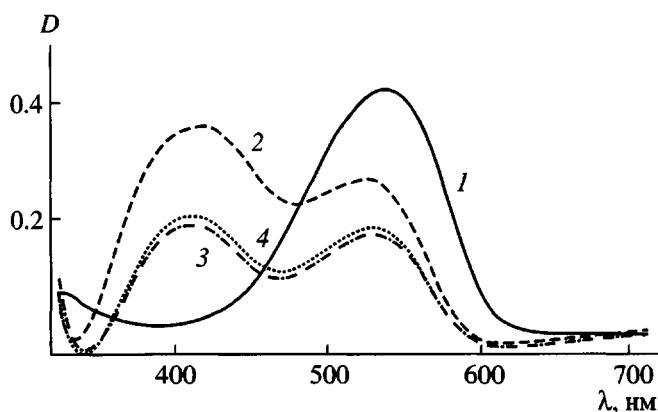


Рис. 6. Спектры поглощения красителя I в пленках ПВК в отсутствие соли металла (1) и в присутствии $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ до (2) и после (3) облучения пленки видимым светом; 4 – после выдерживания пленки в темноте. Пленки получены высушиванием гелей ПВК, приготовленных при концентрации красителя в исходном растворе 5×10^{-4} моль/л и концентрации $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 5×10^{-2} моль/л.

пленке молекулы I находятся как в комплексной, так и в свободной форме, а также тем, что микрокружение молекул красителя в сухой пленке является неоднородным.

Таким образом, показано, что азакраунсодержащий стириловый краситель I легко иммобилизуется в гелях ПВК в ацетонитриле. Спектроскопические данные свидетельствуют об отсутствии специфического взаимодействия между молекулами красителя и группами ПВК.

Добавление $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитрильный раствор, содержащий гель ПВК, приводит к набуханию геля и концентрированию соли металла внутри геля. Абсорбция $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ полимерным гелем происходит, по-видимому, за счет образования ион-дипольной связи между катионом металла и одной или несколькими группами C=O винилкапролактама. Взаимодействие Ba^{2+} со звеньями ПВК препятствует образованию комплекса между Ba^{2+} и азакраун-эфирным фрагментом иммобилизованного красителя. Поэтому высокая степень превращения иммобилизованного красителя в форму металлокомплекса может быть достигнута только при относительно высоких концентрациях соли металла, когда мольное соотношение $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ и звеньев винилкапролактама приближается к единице.

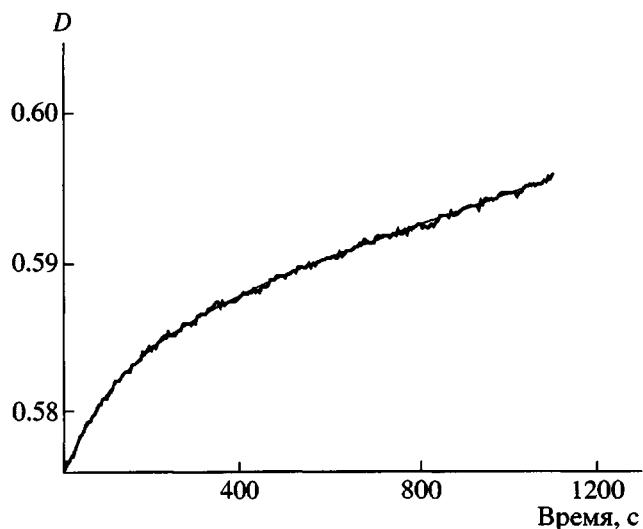


Рис. 7. Кинетика темновой *цис-транс*-изомеризации красителя I в высшенном геле ПВК, содержащем $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

Краситель I подвергается обратимой *транс-цис*-фотоизомеризации и темновой (термической) *цис-транс*-изомеризации не только в гелях, но и в сухих пленках ПВК.

Суммируя изложенное выше, следует отметить, что иммобилизация азакраунсодержащих стириловых красителей в полимерных гелях ПВК является перспективным методом создания систем, которые могут быть использованы в качестве сенсоров в фоточувствительных устройствах. Такие системы будут иметь ряд преимуществ по сравнению с растворами; в частности, использование сухих полимерных пленок с иммобилизованным в них красителем с технической точки зрения более удобно, чем использование растворов красителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Несеребряные фотографические процессы/ Под. ред. Картушинского А.Л. Л.: Химия, 1984.
- Molyneux P. Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior. Florida: CRC Press, 1985.
- Насимова И.Р., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 474.
- Nasimova I.R., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. P. 3238.

5. Громов С.П., Алфимов М.В.// Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 4. С. 641.
6. Ушаков Е.Н., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В.// Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 3. С. 484.
7. Громов С.П., Ушаков Е.Н., Федорова О.А., Солдатенкова В.А., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 6. С. 1192.
8. Alfimov M.V., Churakov A.V., Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Gromov S.P., Hester R.E., Howard J.A.K., Kuz'mina L.G., Lednev I.K., Moore J.N.// J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1997. P. 2249.
9. Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р., Павлова Н.Р., Василевская В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 500.
10. Рогачева В.Б., Превыш В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2120.
11. Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 229.
12. Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 241.

Effect of a Polymer Matrix on the Complexation and Photochemical Behavior of an Azacrown-Containing Styryl Dye

I. R. Nasimova*, E. N. Ushakov**, E. E. Makhaeva*, O. A. Fedorova***,
S. P. Gromov***, M. V. Alfimov***, and A. R. Khokhlov*

*Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

**Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

***Center of Photochemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Novatorov 7a, Moscow, 117421 Russia

Abstract—The effect of the polymer matrix of neutral poly(N-vinylcaprolactam) gels on the complexation and photochemical behavior of a styryl dye containing the N-phenylaza-18-crown-6 moiety was studied. The electronic absorption spectra of the dye immobilized in the polymer matrix and its solution in acetonitrile were found to differ only slightly. Polymer matrix subchains are conformationally insensitive to immobilization of the dye. The addition of barium perchlorate to the polymer-dye-acetonitrile system results in strong swelling of the polymer gel. The polymer network impedes the complexation between the crown ether moiety of the dye and the barium cation because of possible interactions of Ba²⁺ with one or more C=O groups of poly(N-vinylcaprolactam). obtain A high degree of transformation of the immobilized dye to the metal complex form is attainable at relatively high concentrations of the metal salt when the molar ratio of Ba(ClO₄)₂ to vinylcaprolactam units approaches unity. It was shown that the dye undergoes reversible *trans-cis* photoisomerization and the dark (thermal) *cis-trans* isomerization in both the swollen gel and dry polymer films.