

УДК 541(64+14):542.954

ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ В СРЕДЕ N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДА ПОЛИИМИДОВ И ПОЛИАМИДОИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ХАЛКОНОВУЮ ГРУППУ¹

© 2003 г. Г. И. Носова, Н. И. Ртищев, Н. А. Соловская, В. А. Лукьяшина,
Е. Ф. Галактионова, К. А. Ромашкова, Н. Н. Смирнов, В. В. Кудрявцев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 29.05.2002 г.
Принята в печать 10.11.2002 г.

Получены новые полиимиды, полиамидоимиды, а также сополимеры (всего 22 полимера), содержащие хромофорные халконовые (бензальцетофеноны) группы в основной и боковой цепи полимеров. Введение халконовых групп в цепи полимеров привело к появлению светочувствительности, в результате чего при облучении УФ-светом в растворах полимеров протекают реакции изомеризации или димеризации. Квантовый выход фотопревращения халконсодержащих полимеров в растворах в ДМАА находится в пределах 1×10^{-2} – 2×10^{-1} . На характер и эффективность фотопроцессов влияют структурные особенности полимеров и концентрация растворов. Результаты объясняны миграцией и переносом энергии электронного возбуждения, а также возможностью внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Как нами недавно было показано [1–5], фотохимические реакции в растворах в ряду замещенных производных халкона, и в том числе халконсодержащих бензамидов и фталамидокислот, протекают по различным механизмам в зависимости от их строения (наличия халконовой или бисхалконовой группировки) и условий облучения. При возбуждении в области длинноволновой полосы поглощения (370 нм) происходит главным образом *транс*-*цис*-изомеризация в случае производных бензальцетофенона (халкона) или димеризация (циклизация) в случае производных [1,4-бис-(3-фенил-3-окса-1-пропенил)бензола] (сопряженного бисхалкона) [1, 2], тогда как в условиях фотосенсибилизированного фотолиза (Т-сенсибилизатор – донор водорода, $\lambda = 546, 577$ нм) в обоих случаях образуются димеры и олигомеры [3, 4]. Было показано существенное влияние места и природы заместителя в кетонной или стирильной частях молекулы халкона

на скорость прямого фотолиза (*цис*-*транс*-изомеризация) и незначительное влияние этих факторов в условиях фотосенсибилизации (димеризация). Напротив, установлено, что увеличение цепи сопряжения (в случае бисхалконовых производных) значительно активирует последний процесс.

Представляет научный и практический интерес изучить поведение указанных хромофоров при включении их в цепи широкоизвестных высокотермостойких полимеров, ПИ и полиамидоимидов (ПАИ) [6], способных образовывать комплексы с переносом заряда (КПЗ) [7] и обладающих рядом интересных электронных свойств [7–11].

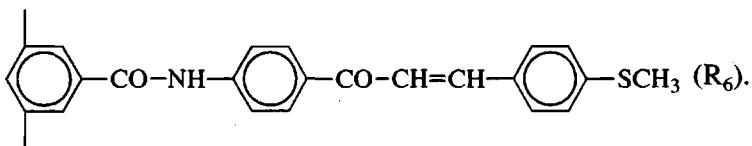
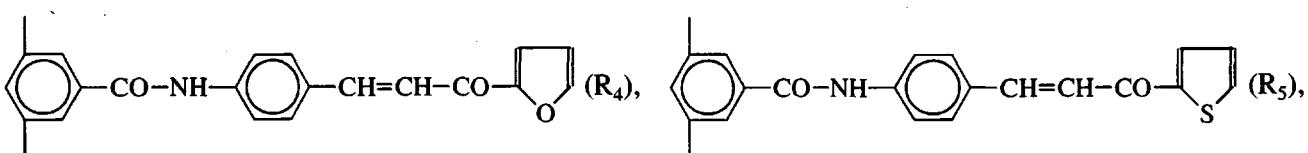
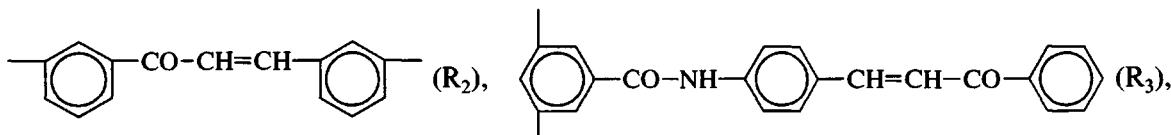
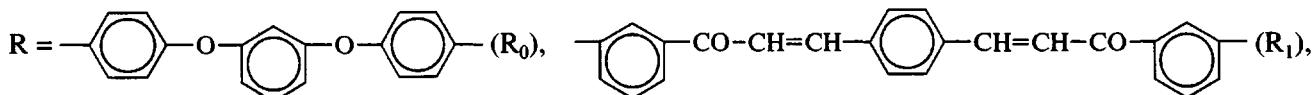
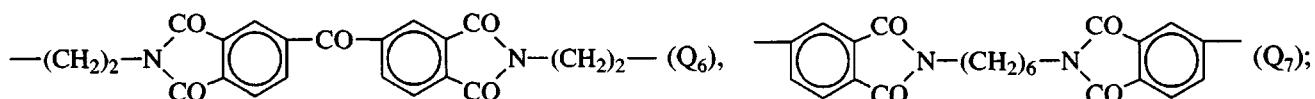
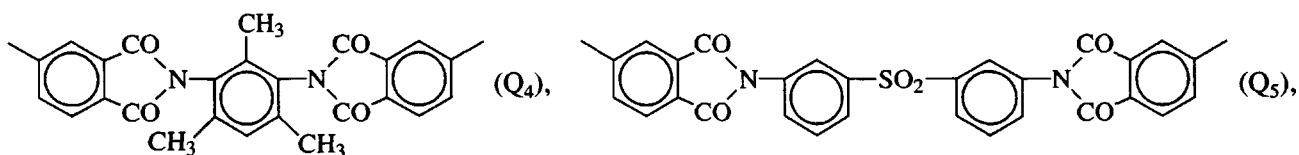
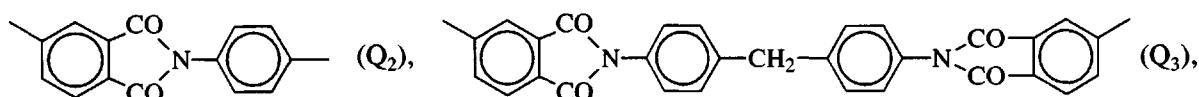
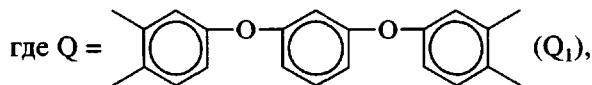
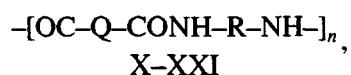
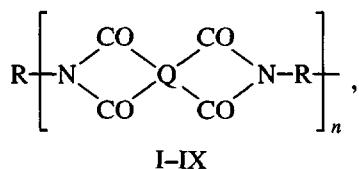
Отдельные экспериментальные данные, полученные нами в работах [2, 4], показали, что облучение растворов некоторых ПАК и ПАИ, содержащих халконовые звенья, не всегда приводит к результатам, идентичным соответствующей модели полимерного звена.

С целью более подробного изучения влияния структуры полимеров с халконовыми и гетерихалконовыми фрагментами на характер и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-15-97297).

E-mail : kudryav@hq.macro.ru (Носова Галина Ивановна).

скорость протекающих в этих полимерах фото-процессов были впервые синтезированы на основе диангидрида 1,3-бис-(3',4'-дикарбоксифенокси)бензола (**ДА-Р**) растворимые ПИ и сополими-ды (**СПИ**) (табл. 1, соединения I–IX), а также ПАИ и сополиамидоимиды (**СПАИ**) (соединения X–XXI) на основе имидсодержащих дихлорангидридов. При этом использовали ароматические диамины, в том числе содержащие халконовые и гетерилхалконовые группировки



Выбор структуры диангидрида и имидодихлорангидрида был сделан в связи с необходимостью обеспечить хорошую растворимость халконсодержащих полимеров. Все синтезированные полимеры хорошо растворимы в ДМАА, который и использовали для приготовления исследуемых растворов полимеров.

Обычно хорошая растворимость ПАИ в амидных растворителях позволяет широко варьировать строение мономерных звеньев полимера. В нашем случае введение бисхалкона в основную цепь ПАИ приводило к потере растворимости полимера за исключением ПАИ XI, XIII, XIV, XV (табл. 1). Чтобы обойти это обстоятельство и вве-

Таблица 1. Исходные полимеры

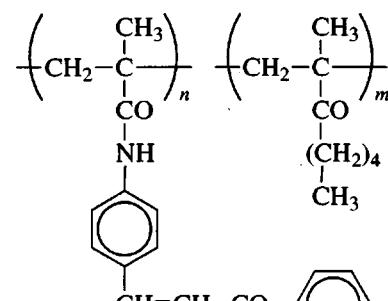
Полимер	Обозначение	Q	R*	M_{3B}	[η], дл/г	Модельное соединение
I	СПИ (Q ₁ -R ₁)	Q ₁	R ₁ , R ₀ (20 : 80)	673	0.6	R ₁ (NHCOPh) ₂
II	СПИ (Q ₁ -R ₂)	Q ₁	R ₂ , R ₀ (30 : 70)	642	0.4	XXIV
III	СПИ (Q ₁ -R ₃)	Q ₁	R ₃ , R ₀ (50 : 50)	690	0.5	R ₃ H ₂
IV	ПИ (Q ₁ -R ₃)	Q ₁	R ₃	723	0.27	R ₃ H ₂
V	СПИ (Q ₁ -R ₄)	Q ₁	R ₄ , R ₀ (50 : 50)	685	0.51	R ₄ H ₂
VI	ПИ (Q ₁ -R ₄)	Q ₁	R ₄	713	0.18	R ₄ H ₂
VII	ПИ (Q ₁ -R ₅)	Q ₁	R ₅	733	0.15	R ₅ H ₂
VIII	СПИ (Q ₁ -R ₆)	Q ₁	R ₆ /R ₀ (50 : 50)	713	0.55	R ₆ H ₂
IX	ПИ (Q ₁ -R ₆)	Q ₁	R ₆	769	0.25	R ₆ H ₂
X	ПАИ (Q ₂ -R ₄)	Q ₂	R ₄	622	0.63	R ₄ H ₂
XI	ПАИ (Q ₃ -R ₄)	Q ₃	R ₄	857	0.42	R ₄ H ₂
XII	ПАИ (Q ₂ -R ₂)	Q ₂	R ₂	513	0.72	XXIV
XIII	ПАИ (Q ₃ -R ₂)	Q ₃	R ₂	748	0.54	XXIV
XIV	ПАИ (Q ₃ -R ₅)	Q ₃	R ₅	873	0.46	R ₅ H ₂
XV	ПАИ (Q ₃ -R ₆)	Q ₃	R ₆	913	0.39	R ₆ H ₂
XVI	ПАИ (Q ₅ -R ₁)	Q ₅	R ₁	928	0.51	R ₁ (NHCOPh) ₂
XVII	ПАИ (Q ₂ -R ₃)	Q ₂	R ₃	632	0.25	R ₃ H ₂
XVIII	СПАИ (Q ₃ -R ₁ -R ₃)	Q ₃	R ₁ , R ₃ (30 : 70)	876	0.5	-
XIX	ПАИ (Q ₆ -R ₁)	Q ₆	R ₁	796	0.41	R ₁ (NHCOPh) ₂
XX	СПАИ (Q ₂ -R ₁ -R ₂)	Q ₂	R ₁ , R ₂ (20 : 80)	539	0.75	-
XXI	ПАИ (Q ₄ -R ₁)	Q ₄	R ₁	830	0.65	R ₁ (NHCOPh) ₂
XXII	СПМ-R ₃	-	R ₃	447	0.4	R ₃ H ₂
XXIII	СПАИ-Ф	Q ₇	R ₀ (70 : 30)	722	0.8	XXVI

Примечание. M_{3B} – молекулярная масса элементарного звена соответствующего полимера, [η] – характеристическая вязкость в DMAA.

* Для сополимеров в скобках указано соотношение компонентов в мол. %.

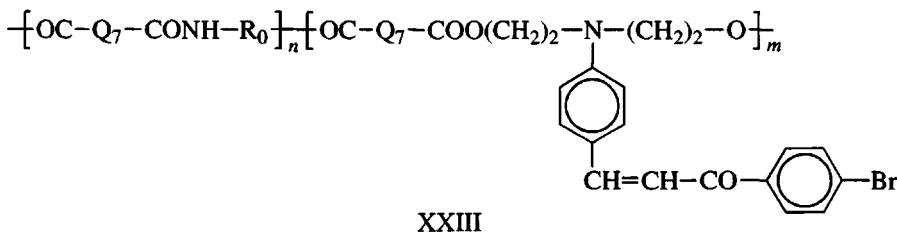
сти в полимерные цепи предельно возможное число наиболее фотоактивных при сенсибилизированном фотолизе звеньев бисхалкона, получали СПАИ, при этом растворимость сохранялась при введении 80 мол. % бисхалконовых звеньев (R₁).

Для сравнительной оценки были изучены два сополимера на основе амилметакрилата и метакрилоилхалконамида (XXII) и флуоресцирующий СПАИ, содержащий алифатические алкильные фрагменты в основной цепи (XXIII)



XXII

(n : m = 50 : 50).



($n : m = 70 : 30$). Строение и некоторые характеристики исследованных полимеров приведены в табл. 1.

В качестве модельных соединений использовали бензамиды соответствующих производных халкона [4, 5, 12] или, как для полимера XXIII, дигидроксиэтиламинопроизводное бромхалкона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре "Specord M-400".

Аппаратура и методика фотохимического эксперимента представлена в работах [1, 3]. Чтобы исключить влияние артефактов, обусловленных тушением электронно-возбужденных состояний и реакциями с синглетным кислородом [13, 14], опыты по прямому фотолизу проводили в атмосфере аргона при непрерывном барботировании газа через раствор в процессе облучения. Величины ε для сополимеров I–III, V, VIII были приняты равными гомополимеру или (при отсутствии последнего) соответствующему бензамидному производному замещенного халкона.

Спектры ЯМР¹Н записывали на приборе "Brucker AC-200" (200 МГц) в DMSO-d₆ относительно сигнала растворителя.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ полимеров определяли в DMAA в вискозиметре Уббелоде при 20°C.

N-Метилпирролидон сушили CaH₂ и перегоняли на ректификационной колонке при уменьшенном давлении.

DMAA перегоняли на ректификационной колонке при 60°C и уменьшенном давлении.

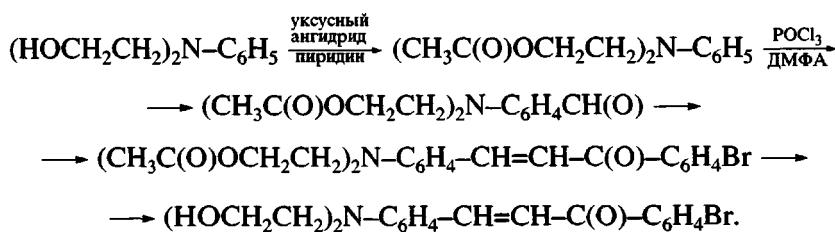
Модельные соединения и мономеры

Дибензамид 3,3'-диаминофенил-2-пропенила-1-она (XXIV). R₂(NHCOC₆H₅)₂ получали из 3,3'-диаминохалкона и хлористого бензоила в DMAA при -10°C. $T_{\text{пл}} = 192-193^{\circ}\text{C}$ (из диоксана). ЯМР¹Н (DMSO-d₆, 200 МГц); δ, м. д.: 7.43–7.65 (м, 9Н ар.); 7.75 (с, 2Н ар.); 7.88 (д, 2Н ар.); 7.29 (д, 4Н ар.); 8.15 (д, 2Н ар.); 8.44 (с, 1Н ар.).

$\lambda_{\alpha} = 295$ нм, $\varepsilon = 3.14 \times 10^{-4}$ л/моль см (в DMAA). Остальные производные халкона описаны в работах [2, 4, 5, 12]. 1,4-Бис-[3-оксо-3-(3'-бензамидо)фенил-1-пропенил]бензол, R₁(NHCOPh)₂ [12]. $\lambda_{\alpha} = 360$ нм, $\varepsilon = 4.56 \times 10^{-4}$ л/моль см (в DMAA).

N-[4-(3-фенил-3-оксо-пропенил)фенил]метакриламид (XXV). Соединение синтезировали конденсацией 4-аминохалкона с хлорангидридом метакриловой кислоты в DMAA при 0°C. $T_{\text{пл}} = 152-153^{\circ}\text{C}$ (из спирта). ЯМР¹Н (DMSO-d₆, 200 МГц); δ, м. д.: 1.9 (с, 3Н, CH₃); 5.57 (с, 1Н, CH₂=C \leq); 5.87 (с, 1Н, CH₂=C \leq); 7.49–7.74 (м, 4Н ар.); 7.75–7.97 (м, 5Н ар.); 8.15 (д, 2Н ар.); 10 (1Н, NHCO).

1-{4-[N,N-(2-гидроксиэтил)амино]фенил}-3-(4-бромфенил)-2-пропен-1-он (XXVI). Соединение получали по схеме



На первой стадии ацилировали N-фенилэтаноламин уксусным ангидридом в присутствии пиридина (1 : 1), затем по реакции Вильсмейера в условиях работы [15] получали соответствующий альдегид. Конденсацией альдегида с 4-бромацетофеноном в метаноле в условиях щелочной конденсации получали соединение XXVI. $T_{пл} = 123\text{--}124^{\circ}\text{C}$ (из ацетонитрила); ЯМР¹Н (ДМСО-d₆, 200 МГц); δ, м. д.: 3.30 (с. 2Н, OH); 3.67 (м, 4Н, NCH₂); 3.90 (м, 4Н, CH₂O); 6.7 (д, 2Н); 7.25 (д, 1Н, J = 15.6 Гц, CH=CH); 7.5 (д, 2Н); 7.6 (д, 2Н); 7.75 (д, 1Н, J = 15.6 Гц, CH=CH); 7.85 (д, 2Н). $\lambda_{\alpha} = 432$, $\lambda_f = 554$ нм, ε = 3.54×10^{-4} л/моль см, φ_f = 0.70 (в DMAA).

N,N'-3,5-дифталимидо{[N''-3-тиенил-3-оксо-пропенил]фенил}-бензамид} (XXVII). Соединение синтезировали конденсацией соответствующего диамина (R₅) и фталевого ангидрида в DMAF. Циклизацию проводили смесью уксусный ангидрид-пиридин (2 : 1). $T_{пл} = 365\text{--}367^{\circ}\text{C}$ (из DMAF); ЯМР¹Н (ДМСО-d₆); δ, м. д.: 7.32 (д, 1Н, CH=CH); 7.66–8.05 (м, 16Н ар.); 8.18 (с. 2Н ар.), 8.03 (1Н, CH=CH). $\lambda_{\alpha} = 358$ нм, ε = 3.66×10^{-4} л/моль см (в DMAA). Значение J_{H-H} , равное 15.9, подтверждает транс-структуру кратной связи в халконовом фрагменте во всех синтезированных соединениях.

Синтез полимеров

ПИ и СПИ получали в МП при добавлении к раствору диамина или смесей диаминов эквивалентного количества диангидрида ДА-Р ($T_{пл} = 164\text{--}165^{\circ}\text{C}$). Концентрация реакционного раствора по твердому веществу составляла 25 мас. %. После перемешивания в течение 5 ч раствор полимера разбавляли до 8% и добавляли имидизующую смесь, включающую уксусный ангидрид : пиридин : триэтиламин (ТЭА) в объемном соотношении 2 : 1 : 0.1. Имидизующую смесь брали в пятикратном избытке по отношению к основному полимеру. На следующий день раствор полимера прогревали при перемешивании при 50–60°С. Полимер осаждали метанолом и сушили в вакууме в течение 2 суток при 50°С.

Характеристическая вязкость [η] ПИ (в табл. 1) составляла 0.2–0.4 дL/g. Синтезированные СПИ обладали более высокой молекулярной массой, причем в качестве сомономера был взят 1,3-бис-(4-аминофенокси)бензол (R₆). Характеристическая вязкость СПИ равна 0.5–0.7 дL/g (табл. 1). Наиболее высокомолекулярную ПАК с [η] = 1.1–1.5 дL/g (DMAA, 20°С) получали на основе диаминобисхалкона (R₁), но в ходе циклизации полимер терял растворимость. Растворимость сохранялась в случае СПИ, содержащего не более 20 мол. % бисхалконовых звеньев (табл. 1, полимер I). Обладающие хорошими пленкообразующими свойствами ПАИ и СПАИ синтезировали по методике [16] с [η] = 0.7–1.2 дL/g (табл. 1).

Метакрилатный сополимер XXII получали радикальной сополимеризацией амилметакрилата и N-[4-(3-фенил-3-оксо-пропенил)фенил]метакриламида в растворе в DMAA (30 мас. %) при 60°С в течение 30 ч. В качестве инициатора использовали ДАК (1 мас. %). Сополимер осаждали метанолом, затем растворяли в циклогексаноне и вновь осаждали метанолом. Выход 60%; [η] = 0.4 дL/g (циклогексанон, 20°С). Строение полимера подтверждено спектроскопией УФ и ЯМР¹Н (ДМСО-d₆); δ, м. д.: 9.22–9.56 с (NHCO); 7.44–8.26 м (Н ар., J_{H-H} = 15.8 Гц, CH=CH); 3.55–4.01 с (OCH₂); 0.52–1.61 м (Н алиф.). В УФ-спектре ($\lambda_{\alpha} = 345$ нм) наблюдается поглощение, характерное для халконовой группы, на спектрах ЯМР¹Н отсутствуют сигналы двойной связи метакриловой группы.

Флуоресцирующий полимер СПАИ XXIII синтезировали в DMAA при 0°С. К раствору 1,3-(4-аминофенокси)бензола добавляли дихлорангидрид ClOCQ₂COCl и через 10 мин вводили стехиометрическое количество ТЭА, а затем диол XXVI в мольном отношении к диамину (30 : 70). После перемешивания в течение 1 ч, температуру реакционной смеси поднимали до 40°С, перемешивание раствора полимера продолжали еще в течение 30–40 мин. Полимер осаждали водой, обрабатывали кипящим метанолом и сушили в вакууме. Выход 70%, ЯМР¹Н (ДМСО-d₆, 200 МГц); δ, м. д.: 4.1 [N(CH₂)₂]; 4.5 [O(CH₂)₂]; 6.7–7.3 и 7.5–8.5 (Н ар.); 10.5 (NHCO). В сравнении с исходным диолом XXVI в спектре полимера XXIII отсутствует

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

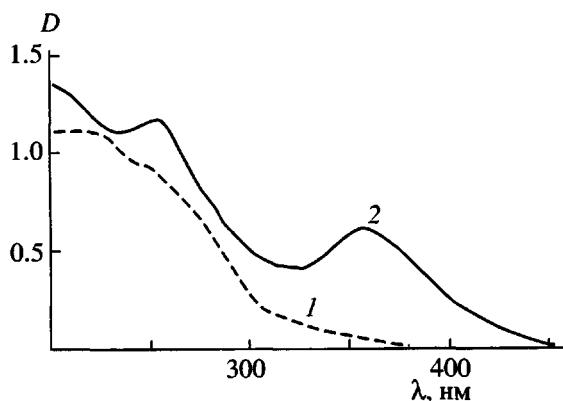


Рис. 1. Кривые поглощения пленок: 1 – ПИ XXVIII, 2 – ПИVII.

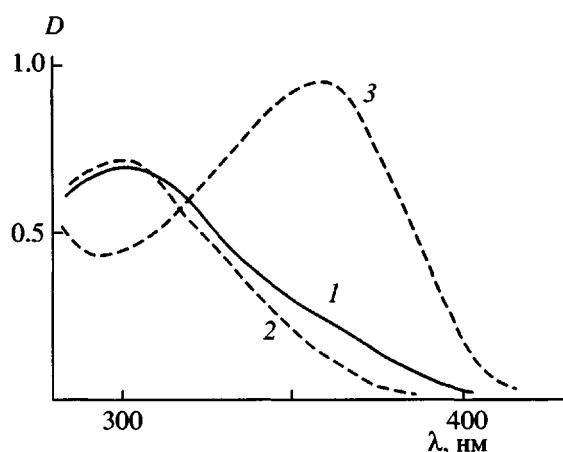
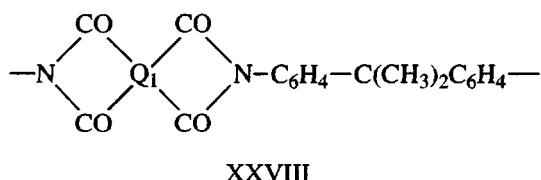


Рис. 2. Длинноволновая полоса поглощения полимеров в DMAА: 1 – СПАИ XX, 2 – ПАИ XIII, 3 – ПАИ XXI. Концентрация 2.02×10^{-5} моль/л.

сигнал группы OH, а сигналы NCH₂ и OCH₂ смещаются в сторону более слабого поля.

В качестве полимера сравнения на основе диангидрида ДА-Р и 2,2'-(4-аминофенил)пропана был получен ПИ XXVIII, не содержащий халконовую группу



Строение и значения $[\eta]$ исследованных полимеров приведены в табл. 1.

Полимер сравнения XXVIII в пленке демонстрирует полосы поглощения в дальней УФ-области спектра с $\lambda_{\alpha} \sim 210$ и 240 нм (плечо) (рис. 1, спектр 1). Включение хромофорной системы бензамидов халконов в основную или боковую цепи полимера приводит к появлению дополнительных π,π -полос: коротковолновой с $\lambda_{\alpha} \sim 245$ нм и длинноволновой с $\lambda_{\alpha} \sim 300$ –360 нм (рис. 1, спектр 2; табл. 2). При этом красная граница спектра для разбавленных растворов в DMAА находится в пределах 390–420 нм (рис. 2, спектры 2, 3). Одновременно для полимеров, содержащих халконовые звенья в боковой цепи (III–XI, XIV, XV, XVII, XVIII) появляется слабая флуоресценция ($\phi_f < 10^{-3}$), полоса которой была идентифицирована отчетливо лишь в концентрированных (5×10^{-4} моль/л) растворах (табл. 2). Для полимеров, содержащих сопряженную структуру бисхалкона R₁ (I, XVI, XIX, XXI), эмиссионная полоса едва проявляется или не проявляется вообще. Последнее замечание относится и к полимерам, содержащим в основной цепи халконовый фрагмент R₂ (II, XII, XIII). В целом спектрально-люминесцентные параметры с учетом некоторых флуктуаций λ_{α} и λ_f (± 3 –7%) были идентичны свойствам соответствующих модельных соединений [4, 5], что обусловлено отсутствием π -электронного взаимодействия между остатками имидохлорангидридной и аминной частями в молекулах ПАИ в разбавленных растворах. Такой вывод подтверждается сохранением энергии $S_0 \rightleftharpoons S_1$ -переходов и величины ϵ при замене имидного фрагмента на метакрилатный (IV, XXII) (табл. 2).

Следовательно, фотофизика данных полимеров определяется порядком расположения энергетических уровней в молекулах модельных соединений. В соответствии с данными работ [1, 4, 5] ниже представлены обозначение полимеров и расположение низших энергетических уровней (в порядке возрастания энергии).

Группа полимеров	II, XII, XIII	III–XI, XIV, XV, XVII, XXII	I, XVI, XIX, XXI, XXIII
Относительное расположение уровней энергии	$S_0-T(\pi\pi^*)-T(n\pi^*)-S(n\pi^*)-S(\pi\pi^*)$	$S_0-T(\pi\pi^*)-T(n\pi^*)-S(\pi\pi^*)-S(n\pi^*)$	$S_0-T(\pi\pi^*)-S(\pi\pi^*)-T(n\pi^*)-S(n\pi^*)$

Введение фотохимически активного хромофора, каковым является халконовый фрагмент R, резко изменяет и фотохимические свойства моле-

кул ПИ и ПАИ. Известно, что в общем ароматические ПИ очень устойчивы к УФ-свету вследствие сверхбыстрого переноса заряда в

Таблица 2. Спектральные свойства и фотохимическая активность полимеров в растворах в N,N-диметилацетамиде, насыщенных Ar ($T = 295$ K)

Полимер	λ_α , нм	$\epsilon \times 10^{-4}$, л/моль см	$\lambda_f(\Phi_f)$, нм	$\lambda_{возб}$, нм	$\Phi[P] \times 10^2$		$\Phi[M] \times 10^2$
					[P] = $= 10^{-5}$ моль/л	[P] = 5 × $\times 10^{-4}$ моль/л	
I	358	—	—	366	1.2	1.8	0.08
II	303	—	—	313	9.1	3.7	13
III	352	—	462	366	18	12	22
IV	352	3.43	462	366	19	12	22
V	355	—	460	366	10	6.0	11
VI	355	3.47	460	366	11	5.0	11
VII	358	3.45	460	366	11	4.2	13
VIII	362	—	482	366	16	6.5	17
IX	362	3.36	482	366	14	5.2	17
X	360	3.42	460 (плечо), 490	366	12	6.3	11
XI	360	3.64	460	366	11	5.2	11
XII	305	3.45	—	313	12	4.3	13
XIII	310	3.56	—	313	12	4.2	13
XIV	360	3.70	460	366	11	4.5	13
XV	358	4.02	475	366	15	6.3	17
XVI	360	4.58	520–530*	366	1.7	2.4	0.08
XVII	355	3.60	460, 490 (плечо)	366	21	10	22
XVIII	358	4.27	460	366	10	4.1	—
XIX	360	4.72	540–550	366	0.4	1.0	0.08
XX	308	3.58	—	313	6.5 (R_2^{**})	3.0 (R_2^{**})	13
	360 (плечо)	1.21			0.6 (R_1^{***})	0.5 (R_1^{***})	0.08
XXI	360	4.63	—	366	0.8	0.5	0.08
XXII	352	3.51	460	366	21	14	22
XXIII	428		556 (0.09)	436	$\leq 1 \times 10^{-3}$	$\leq 1 \times 10^{-3}$	1.4×10^{-3}

Примечание. λ_α – максимум длинноволновой полосы поглощения, нм; λ_f – максимум полосы флуоресценции при $[P] = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, за исключением соединения XXIII, нм; Φ_f – квантовый выход флуоресценции; $\lambda_{возб}$ – длина волны возбуждающего света в условиях прямого фотолиза, нм; $\Phi(P)$ и $\Phi(M)$ – квантовый выход фотопревращения полимера (в пересчете на 1 звено) и соответствующей модели.

* Малоинтенсивная полоса с пологим максимумом.

** Соответствует хромофору, отвечающему дибензамиду халкона, $R_2(NHCOPh)_2$.

*** Соответствует хромофору, отвечающему дибензамиду сопряженного бисхалкона, $R_1(NHCOPh)_2$.

S_1 -состояние и последующей эффективной бензилконтрольной дезактивации [11]. На воздухе при облучении в области $\lambda > 300$ нм растворов ПИ, содержащих в молекуле дифенилоксидные и дифенилметановые мостики, их вязкость уменьшается вследствие необратимого фотохимического процесса. Для N-фенилфталимида как модельного соединения на воздухе в ацетонитриле квантовый выход распада составил 6×10^{-4} , а квантовый выход образования фталевого ангидрида и фталимида соответственно 3×10^{-4} и 2×10^{-5} [17, 18].

Облучение растворов полимеров I–XXII в ДМАА в области длинноволновой полосы поглощения λ_α приводило к необратимому исчезновению последней, как это происходило и в случае бензамидов замещенных халконов. Однако в отличие от последних скорость фотопревращения полимеров в значительной степени зависела от концентрации субстрата (табл. 2).

По своей фотохимической активности в разбавленных (10^{-5} моль/л) растворах можно выделить три группы полимеров.

В первую входят гомо- и сополимеры, содержащие арил- и арилгетерил-хромофоры $R_2–R_6$ как в основной, так и в боковой цепи; для них величина квантового выхода фотохимической реакции, $\Phi(P)$, находится в пределах 0.10–0.20 и, как правило, приближается к таковой соответствующих бензамидов или несколько ниже ее – в 1.1–1.2 раза. При этом строение имидного фрагмента полимерной цепи в большинстве случаев существенно не влияет на скорость реакции. Некоторое понижение эффективности для сополимера II можно объяснить эффектом внутренней фильтрации возбуждающего света ($\lambda = 313$ нм) инертной массой полимера (рис. 1, спектр 1).

Ко второй группе полимеров относятся ПИ и ПАИ, содержащие в основной цепи сопряженный бисхалконовый фрагмент R_1 , (I, XVI, XIX, XXI). Для них скорость фотопревращения в 5–20 раз больше, чем для модельного бензамида $R_1(NHCOPh)_2$. Величина $\Phi(P)$ находится в диапазоне 0.004–0.017 и в значительной мере зависит от строения имидного фрагмента. В ряду гомополимеров она максимальна для ПАИ, содержащего сульфоксидные звенья (XVI). Как следует из данных для СПИ I, и с учетом истинной концентрации активных молекул

полимера ($\sim 2 \times 10^{-6}$ моль/л), а также концентрационной зависимости $\Phi(P)$ (см. ниже), фотоактивность бисхалконового звена в гомополимере ПИ ($Q_1–R_1$), если бы он растворялся в ДМАА, могла быть наибольшей из всех соединений данного ряда. Наблюдаемый эффект ускорения фотолиза в полимерной цепи есть следствие миграции энергии электронного возбуждения вдоль цепи полимера [19] и увеличения времени жизни реакционной пары для фотоциклогенерации [2]. При этом необходимо отметить, что в атмосфере кислорода величина $\Phi(P)$ для ПАИ XVI, XXI уменьшалась в 1.5–1.7 раза, что свидетельствует о возможном участии в фотопроцессе как S_1 - [1], так и T -состояния.

На основании полученных результатов и с учетом ранее опубликованных данных по спектрам ЯМР ^1H облученных растворов [2], общую картину фотопревращений в молекулах полимеров мы можем представить в виде следующих схем (P – полимер, R – халконовое звено):

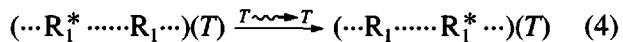
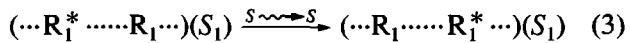
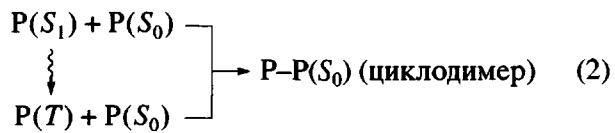
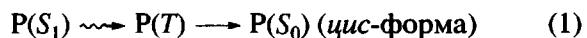
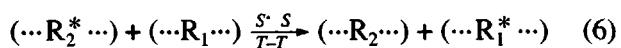
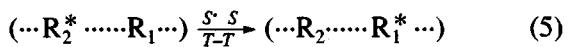


Схема (1) транс-циклической изомеризации реализуется в ряду полимеров первой группы (II–XV, XVII, XII), а схема циклогенерации (2)–(4) – во второй, содержащей бисхалконовую группу (I, XVI, XIX, XXI).

К третьей группе можно отнести сополимеры XVIII и XX, представляющие собой бихромофорные системы с активными хромофорами R_1 , R_3 и R_1 , R_2 соответственно, которые поглощают автономно. Так, спектр сополимера XX ($Q_2–R_1–R_2$) можно представить в виде суммы двух кривых поглощения полимеров ПАИ ($Q_4–R_1$) (XXI) и ПАИ ($Q_2–R_2$) (XII) с учетом соотношения компонентов (1 : 4) (рис. 2). Поглощение в области 300–315 нм на 90% определяется звеном, содержащим хромофор R_2 , в то время как при $\lambda = 360$ нм оба хромофора (R_1 и R_2), имеют одинаковое поглощение.

Таким образом, возбуждение светом с $\lambda = 313$ нм должно приводить к величинам $\Phi(P)$, равным $0.9 \times 0.12 = 0.11$ (R_2) и $0.008 \times 0.1 = 0.0008$ (R_1). Экспериментальные значения 0.06 и 0.006 свидетельствуют об эффективном процессе сенсибилизации, когда свет поглощается одним хромофором (R_2), а реакция происходит при участии другого (R_1). Тушение фотопреакции с участием халкона R_2 , очевидно, обусловлено эффективным переносом энергии на реакционный уровень бисхалкона R_1 . Принимая во внимание энергетические параметры в молекулах первого [20] и второго [1], а также результаты, приведенные в табл. 2 (λ_a, λ_f) для полимеров с R_1 и R_2 , обмен энергией возможен по индуктивно-резонансному ($S - S$) и обменно-резонансному ($T - T$) механизмам. Обменному процессу благоприятствует длина цепи и конформационная гибкость полимера [19], в данном случае ПАИ XX.

Учитывая статистическое распределение активных хромофоров как вдоль цепи полимера, так и в различных его цепях, процесс обмена для звена макромолекулы данного полимера можно представить как внутримолекулярный (схема (5)), так и межмолекулярный (схема (6)):



Для сополимера XVIII, содержащего бисхалкон в основной цепи, а также халкон в боковой ($Q_3-R_1-R_3$), селективность поглощения какого-либо из двух хромофоров отсутствует (полимеры XVII, XIX). С другой стороны, пренебрегая величиной $\Phi(R_1)$ на фоне суммарной величины $\Phi(P) = \Phi(R_1) + \Phi(R_3)$ и учитывая аддитивность поглощения, можно рассчитать долю света с $\lambda = 366$ нм, поглощенную хромофором R_3 , и тем самым величину $\Phi(P)$. Теоретическое значение, равное 0.13, оказалось на 30% выше, чем экспериментальное. Этот результат не является настолько наглядным, как в предыдущем случае, однако он вполне согласуется с реализацией схем (5) и (6).

При увеличении концентрации растворов в 50 раз (5×10^{-4} моль/л) вероятность фотохимического процесса для низкомолекулярных моделей $\Phi(M)$, оставалась постоянной в пределах ошибки эксперимента (10–20%), тогда как для полимеров

она претерпевала значительные изменения в сторону уменьшения или увеличения в зависимости от предложенной выше классификации.

Для первой группы полимеров характерен значительный спад фотохимической активности, достигающий трехкратного значения (IX, XII, XIII). На основании известных данных [7, 11, 21] молекулы ПИ и ПАИ можно представить в виде чередующихся электроноакцепторных и электроно-донорных групп (диимида фрагментов и арилевых остатков диаминов), которые способны к внутри- и межцепному взаимодействию с переносом заряда (ВПЗ) и КПЗ. Вклад того или иного взаимодействия зависит от строения структурных элементов цепей и их упаковки в твердой фазе [21]. Подобные взаимодействия наиболее четко проявляются в ПИ. Так, в ПИ сравнения XXVIII (рис. 1, спектр 1) "хвост" длинноволновой полосы в области 300–400 нм в свете изложенного выше можно представить как наложение $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, обусловленных ВПЗ и КПЗ. Применительно к халконсодержащему полимеру (рис. 1, спектр 2) возможное взаимодействие маскируется интенсивной $\pi\pi^*$ -полосой селективного поглощения хромофора R_5 . Кроме того, необходимо учитывать, что электронодонорная способность халконовых структур в полимере может быть ослаблена из-за реализации в данном фрагменте внутримолекулярных процессов переноса заряда, включающих атом азота имидной группы, пропионовую структуру (ПИ) и атом кислорода в амидной группе [2]. В концентрированных растворах возрастает вероятность образования КПЗ и комплексов с межмолекулярной водородной связью (МВС). Акцепторами водорода могут быть группы NH, CO, CO-CH=CH, S, O, донорами – группы NH и имидные структуры, содержащие метильные и метиленовые группы Q(Q_3, Q_4, Q_6). Подобное взаимодействие наиболее вероятно для ПАИ.

Косвенным подтверждением проявления межмолекулярного взаимодействия в концентрированном растворе является смещение красной границы поглощения до 470–480 нм (см. ниже) и появление дополнительной компоненты в спектрах флуоресценции ($\lambda_{возб} = 366$ нм) (X, XVII) (табл. 2). Возбуждение светом с $\lambda = 436$ нм концентрированных растворов полимеров с $R = (R_3-R_6)$, т.е. содержащих халконовое звено в боковой цепи, при-

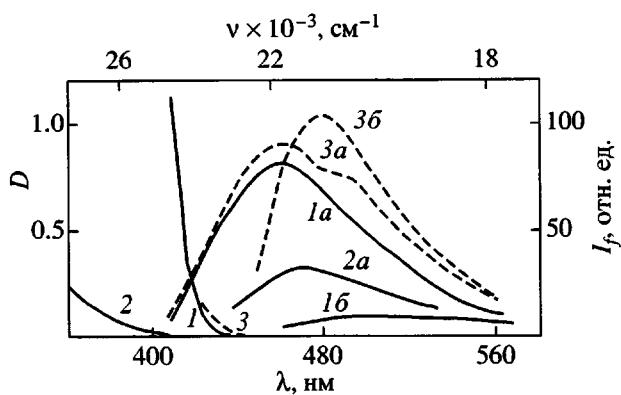


Рис. 3. Спектральные характеристики концентрированных (5×10^{-4} моль/л) растворов полимеров и модельных соединений в ДМАА: 1–3 – длинноволновая полоса поглощения; 1 a –3 a – флуоресценция, $\lambda_{\text{возб}} = 366$ нм; 1 b , 3 b – флуоресценция, $\lambda_{\text{возб}} = 436$ нм; 1, 1 a , 1 b – фталимид XXVII; 2, 2 a – ПИ сравнения XXVIII; 3 a , 3 b – эквимольная смесь XXVII + XXVIII.

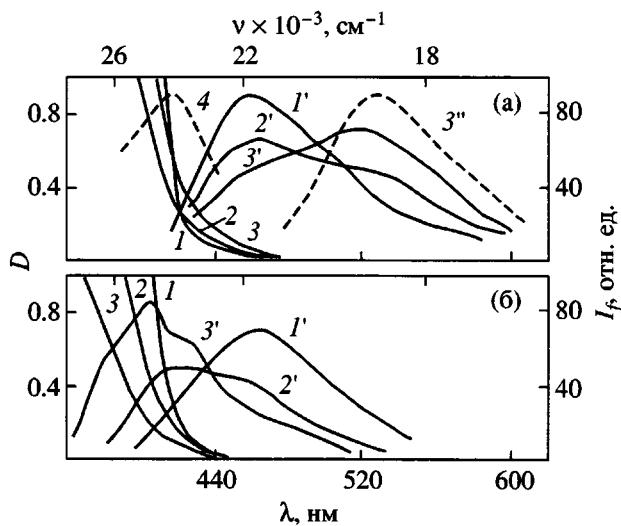


Рис. 4. Изменение спектральных характеристик полимеров ПАИ XIV (а) и СПАИ XXII (б) в растворах ДМАА (5×10^{-4} моль/л) при облучении светом с $\lambda = 366$ нм: 1–3 – поглощение; 1'–3' – флуоресценция ($\lambda_{\text{возб}} = 366$ нм); 3'' – флуоресценция ($\lambda_{\text{возб}} = 436$ нм); 1, 1' – исходный раствор; 2, 2'; 3, 3', 3'' – по мере облучения; 4 – спектр возбуждения в полосе (3'') ($\lambda_{\text{возб}} = 530$ нм).

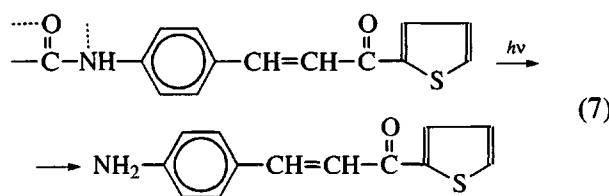
водило к появлению эмиссионной полосы в зеленой области спектра ($\lambda_f = 500$ –530 нм). Однако интерпретация этого явления представляется на данном этапе весьма проблематичной из-за артефактов, обусловленных наличием возможных примесей, поглощающих на "хвосте" длинновол-

новой полосы. Тем более, что аналогичную полосу в концентрированном растворе демонстрировали и низкомолекулярные бензамиды замещенных халконов.

Для обнаружения межмолекулярного взаимодействия мы изучили спектрально-люминесцентные свойства модельной системы, представляющей собой смесь инертного ПИ XXVIII и фотоактивного мономера – фталимида диаминохалкона XXVII (рис. 3). Данный фталимид был подвергнут специальной дополнительной очистке. В растворе (5×10^{-4} моль/л) он демонстрировал красную границу поглощения $\lambda_{\text{кр}}$ вблизи 430 нм (рис. 3, спектр 1), достаточно интенсивную полосу флуоресценции с $\lambda_f = 460$ нм ($\lambda_{\text{возб}} = 366$ нм) (рис. 3, спектр 1 a) и едва заметную на уровне фона полосу в области 460–600 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 436$ нм) (рис. 3, спектр 2 a). Полимер сравнения в этих условиях имел $\lambda_{\text{кр}}$ около 410 нм (рис. 3, спектр 2) с батохромным сдвигом 30 нм по сравнению с тонкой пленкой (рис. 1, спектр 1) и слабое свечение с $\lambda_f = 470$ нм (рис. 3, спектр 2 a). Сопоставление с имеющимися данными для близкого по строению полииамида на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты [22] склоняет к выводу, что это действительно собственное свечение полимера (а не примеси), возникающее, по-видимому, в результате излучательной дезактивации КПЗ. При смешении эквимольных (10^{-3} моль/л) растворов фталимида и указанного выше полимера $\lambda_{\text{кр}}$ смещается батохромно на ~10 нм (рис. 3, спектр 3), и, кроме основной полосы флуоресценции с $\lambda_f = 460$ нм возникает другая полоса, которая проявляется в виде плеча при $\lambda_{\text{возб}} = 366$ нм (рис. 3, спектр 3 a) и, как основная компонента, с $\lambda_f = 480$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 436$ нм (рис. 3, спектр 3 b). Представленные факты дают основание полагать, что мы действительно наблюдаем образование каких-то молекулярных комплексов. Таковыми могут быть КПЗ или соединения с МВС, образующиеся в S_0 -состоянии, но не эксиплексы.

Наряду с понижением величины $\Phi(P)$ мы наблюдали в концентрированных растворах полимеров с халконовой группой в боковой цепи необратимые фотохимические процессы, которые сопровождались изменением спектрально-люминесцентных свойств (рис. 4). Так, для ПАИ XIV (Q_3-R_5) при облучении светом с $\lambda = 366$ нм увеличивается поглощение в области $\lambda > 430$ нм (рис. 4а,

спектры 1–3), падает интенсивность флуоресценции основной компоненты (460 нм), но постепенно нарастает интенсивность свечения в зеленой области спектра (рис. 4а, спектры 1'–3'). Вторая компонента проявляется при $\lambda_{\text{возб}} = 436$ нм, имеет $\lambda_f = 530$ нм и спектр возбуждения с $\lambda_a \sim 415$ нм (рис. 4а, спектры 3", 4). Данные параметры соответствуют тем, которые ранее были получены нами для 1-(4-аминофенил)-3-(2-тиенил)-2-пропен-3-она [5]. Таким образом, примерный процесс можно представить в виде схемы



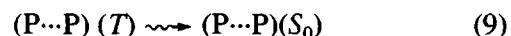
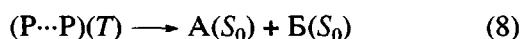
Очевидно, процесс идет, по меньшей мере, в две стадии, о чем свидетельствует характер изменения поглощения в области 400–420 нм: сначала величина D уменьшается, а затем возрастает. Для реализации процесса по схеме (7) необходим раз-

рыв связи $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ и последующее восстановление образовавшегося радикала, находящегося вблизи донора водорода (другой молекулой в комплексе). Одной из промежуточных стадий может быть процесс фотовосстановления карбонильной группы, который хорошо изучен в ряду полиимидов, содержащих структуру бензофенона [11, 23].

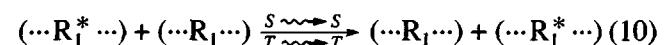
Для сополимера полиметакрилата XXII, где образование КПЗ маловероятно и предпочтительно образование комплекса с МВС, мы наблюдали совершенно отличную от предыдущего полимера картину. Облучение приводило к гипсохромному сдвигу поглощения (рис. 4б, спектры 1–3) и гипсофлорному сдвигу флуоресценции (рис. 4б, спектры 1'–3'), что свидетельствует о сокращении длины π -сопряженной системы, деструкции, или фотовосстановлении карбонильных групп халконового звена.

С учетом изложенного выше можно предположить, что в концентрированных растворах ПИ и ПАИ II–XV, XVII, XXII наблюдаемое ингибирование основного процесса фотолиза (схема (1))

обусловлено конкурирующими процессами, протекающими в комплексах (Р…Р)



Для второй группы полимеров, содержащих хромофорную систему бисхалкона R₁, величина $\Phi(P)$ с увеличением концентрации (5×10^{-4} моль/л) меняется неоднозначно. Для ПАИ XXI (Q₄–R₁) она уменьшается в 1.6, тогда как для остальных (I, XVI, XIX) – возрастает в 1.4–2.5 раза. По-видимому, здесь проявляется совместное влияние таких факторов, как вероятность миграции электронной энергии вдоль цепи (схемы (3), (4)) и между цепями (схема (10)), скорость необратимого фотопроцесса в комплексе (схема (8)) и скорость дезактивации T -состояния комплекса (схема (9)).



Одним из факторов, который приводит к уменьшению скорости образования бутанового цикла для полимера XXI, может быть фотохимический процесс с участием 1,3,5-метильных групп фенильного кольца бисимидного фрагмента, которые являются донорами водорода в фотовосстановлении карбонильной группы [23].

Бифункциональные ПАИ и СПАИ (XVIII, XX) претерпевают в концентрированном растворе почти двукратное уменьшение величины суммарного квантового выхода, $\Phi(P)$, которое, как следует из данных для последнего соединения, обусловлено процессами (8) и (9) в хромофорах R₃, R₂ соответственно.

Отсутствие фотохимической реакции для флуоресцирующего полимера XXIII можно отнести как за счет низкого выхода T -состояний, так и низкой величины энергии E_T . Судя по данным для близкого по строению хромофора 1-(4-аминофенил)-3-(4-бромфенил)-1-пропен-3-она, эта величина для полимера XXIII составляет $\sim 15.1 \times 10^{-3}$ см¹, что на 2500 см¹ ниже, чем для фотохимически активных производных халкона [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кудрявцев В.В., Носова Г.И., Соловская Н.А., Добродумов А.В., Ртищев Н.И., Фролов А.Н. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 31. № 4. С. 558.

2. Носова Г.И., Ртищев Н.И., Соловская Н.А., Добродумов А.В., Лукьяшина В.А., Кудрявцев В.В. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 4. С. 661.
3. Ртищев Н.И., Носова Г.И., Соловская Н.А., Добродумов А.В., Лукьяшина В.А., Нестеров В.В., Кудрявцев В.В. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 12. С. 2021.
4. Кудрявцев В.В., Ртищев Н.И., Носова Г.И., Соловская Н.А., Лукьяшина В.А., Добродумов А.В. // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. № 8. С. 1358.
5. Ртищев Н.И., Носова Г.И., Соловская Н.А., Лукьяшина В.А., Галактионова Е.Ф., Кудрявцев В.В. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 8. С. 1345.
6. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
7. Котов Б.В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2709.
8. Hasegawa M., Mita I., Kochi M., Yokota R. // J. Polym. Sci. C. 1989. V. 27. № 8. P. 263.
9. Takimoto A., Wakemoto H., Ogawa H. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 5. P. 2799.
10. Румянцев Б.М., Берендейев В.И., Котов Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1787.
11. Hasegawa M., Horie K. // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 259.
12. Ртищев Н.И., Носова Г.И., Соловская Н.А., Лукьяшина В.А., Галактионова Е.Ф., Кудрявцев В.В. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 12. С. 2050.
13. Kowal J., Nowakowska M. // Bull. Acad. Polon. Sci. 1979. V. 27. № 11. P. 853.
14. Nowakowska M., Kowal J. // Bull. Acad. Polon. Sci. 1979. V. 27. № 5. P. 409.
15. Douglas R. J. // Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1990. V. 28. № 1. P. 1.
16. Гусинская В.А., Котон М.М., Батракова Т.В., Ромашкова К.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2681.
17. Hoyle C.E., Anzures E.T., Subramanian P., Nagarajan R., Creed D. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 24. P. 6651.
18. Creed D., Hoyle C.E., Subramanian P., Nagarajan R., Pandey C., Anzures E.T., Cane K.M., Cassidy P.E. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 3. P. 832.
19. Гиллем Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. М.: Мир, 1988.
20. Белайц Н.Л., Кунавин Н.И., Нурмухаметов Р.Н., Подорольская А.Е. // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. № 5. С. 908.
21. Праведников А.Н., Котов Б.В., Пебалк Д.В. // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Колотыркина Я. М.: Химия, 1987. С. 165.
22. Барашков Н.Н., Гундер О.А. Флуоресцирующие полимеры. М.: Химия, 1987.
23. Lin A.A., Sastri V.R., Tesoro G., Reiser A., Eachus R. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 4. P. 1165.

Phototransformations of Chalcone Moiety–Containing Polyimides and Polyamidoimides in N,N-Dimethylacetamide

G. I. Nosova, N. I. Rtishchev, N. A. Solovskaya, V. A. Luk'yashina,
E. F. Galaktionova, K. A. Romashkova, N. N. Smirnov, and V. V. Kudryavtsev

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—New polyimides and polyamidoimides, as well as copolymers (22 polymers altogether), containing chalcone (benzylideneacetophenone) chromophoric groups in the main and side chains were prepared. The introduction of the chalcone moiety into the polymer chains led to the appearance of photosensitivity; as a result, UV irradiation gave rise to isomerization or dimerization reactions in polymer solutions. The quantum yield of phototransformation of chalcone-containing polymers in DMAA solutions ranged from 1×10^{-2} to 2×10^{-1} . The character and efficiency of photoinduced processes were affected by the structure of polymers and concentration of solutions. The results were explained in terms of the migration and transfer or electronic excitation energy, as well as by possible intra- and intermolecular interactions.