

УДК 541(64+14)

НОВЫЕ ФОТОХРОМНЫЕ ПОЛИМЕРЫ¹

© 2006 г. Г. Д. Маркова*, В. А. Васнев*, М. Л. Кештов*, А. Р. Хохлов*,
М. М. Краюшкин**, С. Н. Иванов**, Т. М. Валова***, А. А. Дунаев***,

Ю. П. Строкач***, В. А. Барачевский***, Л. Г. Воронцова**, З. А. Старикова*

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 47

***Центр фотохимии Российской академии наук
119421 Москва, ул. Новаторов, 7а

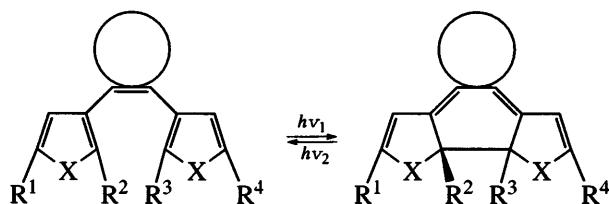
Поступила в редакцию 16.06.2005 г.
Принята в печать 18.08.2005 г.

Новые фотохромные полимеры синтезированы кватернизацией аминогрупп политефталата N-метилдиэтаноламина смесью бис-(2,5-диметил-4-хлорметил-3-тиенил)-1,3-диоксол-2-она и n- или m-ксилиленхлорида. Спектрально-кинетические исследования покрытий на основе полученных полимеров свидетельствуют о том, что они обладают фотохромными свойствами, эффективность которых уменьшается с увеличением толщины образца.

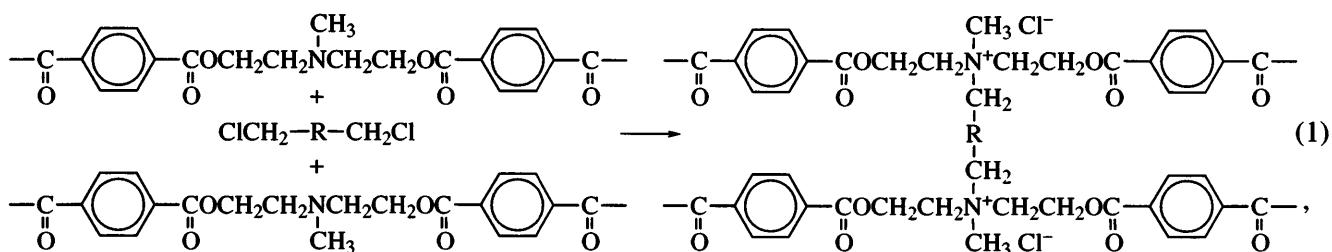
ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей в области информационных технологий является создание материалов, функциональные свойства которых можно регулировать светом. Для решения этой задачи в макромолекулы вводят фотохромные фрагменты, что позволяет изменять характеристики полимеров действием светового излучения. В последние годы в качестве фотохромных элементов начали использовать дигетарилэтины (ДГАЭ), которые способны к обратимой фотоциклизации, т.е. фотонизированному переходу под действием УФ-света из открытой формы в циклическую и

под действием видимого света из циклической формы в открытую [1]:



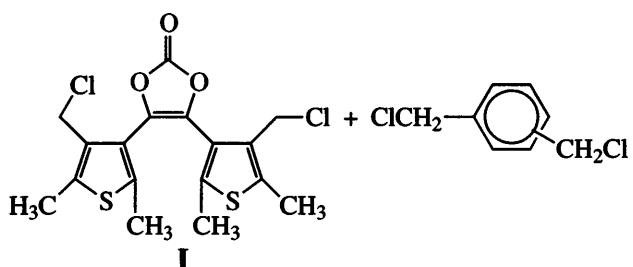
В настоящей работе впервые для введения фрагментов ДГАЭ в полимерную структуру использована реакция кватернизации амино-



¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32798).

E-mail: vasnev@ineos.ac.ru (Васнев Валерий Александрович).

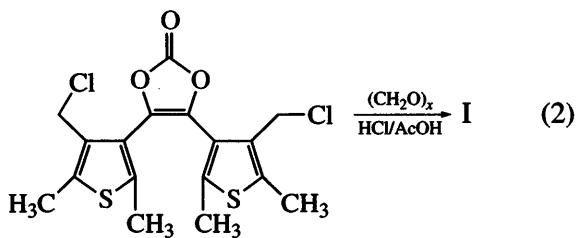
где $\text{ClCH}_2\text{RCH}_2\text{Cl}$ – смесь



В качестве исходных компонентов использовали политефталат N-метилдиэтаноламина (ПТМДА) [2] и смеси ранее не описанного бисхлорометильного производного ДГАЭ – бис((2,5-диметил-4-хлорометил-3-тиенил)-1,3-диоксол-2-она (I) с *n*-или *m*-ксилилендихлоридом (КДХ). Реакцию проводили в расплаве при 100°C на стеклянной подложке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения I



К раствору 0.5 г (1.63 ммоля) 4,5-бис-(2,5-диметил-3-тиенил)-1,3-диоксол-2-она [3] в 75 мл уксусной кислоты и 40 мл концентрированной соляной кислоты добавляли 2 г (66.67 ммоля) параформа и перемешивали при 25°C в течение 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этанола. Получили 0.465 г соединения I (выход 71%), $T_{пл} = 119-120^{\circ}\text{C}$.

Найдено, % C 50.49; H 4.08; Cl 17.73; S 16.23.

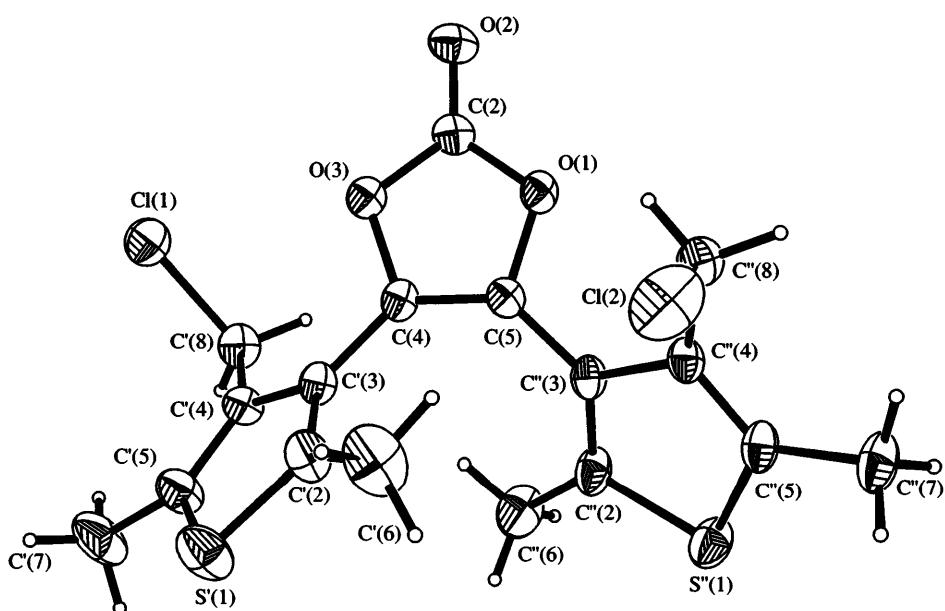
Для $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{S}_2$

вычислено, % C 50.62; H 4.00; Cl 17.58; S 15.90.

Спектры ЯМР ^1H снимали в дейтерированном хлороформе на спектрометре “Bruker AM-300” с частотой 300.13 МГц. В спектре ЯМР ^1H соединения I присутствуют сигналы при 2.03 (с, 6Н, 2CH₃), 2.44 (с, 6Н, 2CH₃) и 4.58 м.д. (с, 4Н, 2CH₂).

Рентгенографические исследования

Строение молекулы ДГАЭ I



тически для фотохромных дициенилэтенов: молекула находится в активной форме с анти-параллельной конформацией тиенильных фрагментов. Расстояние между реакционными центрами С2'...С2", равное 3.818 Å, близко к сумме ван-дерваальсовых радиусов и благоприятно для процесса циклизации. Разворот тиенильных фрагментов (T' и T'' относительно диоксолонового цикла Δ практически одинаков: двугранные углы T''/Δ и T'/Δ равны 49.92° и 47.96° соответственно. Углы, которые образуют хлорметильные группы с соответствующими тиенильными фрагментами, несколько различаются (90.58° и 77.19°), по-видимому, вследствие влияния кристаллического поля решетки. Моноклинные кристаллы соединения ДГАЭ I ($M = 403.32$) получены из раствора этилового спирта, пространственная группа $P2_1/c$, при 293 K $a = 9.272(6)$, $b = 16.062(7)$, $c = 12.611(5)$ Å, $\beta = 91.31(4)$, $V = 1877.4$ Å 3 , $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.427$ г/см 3 , $T_{\text{пл}} = 119\text{--}120^\circ\text{C}$. Интенсивность 3676 независимых отражений измерена на дифрактометре "CAD4 Enraf-Nonius" ($\lambda(\text{Mo}K_\alpha) = 0.71073$ Å, $q = 5/3q$ – сканирование, интервал углов $\theta = 2.05^\circ$ – 25.96°). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по значениям F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы из разностных Фурье-синтезов и уточнены методом наименьших квадратов изотропно. Окончательный R -фактор $R_1 = 0.059$ ($wR_2 = 0.137$) для 1614 отражений с $I > 2\sigma(I)$, для всех отражений $R_1 = 0.187$ ($wR_2 = 0.174$). Для расшифровки структуры использовали программы Bruker SMART [4], SHELXL-97 [5], Bruker SHELXTL и SHELXS [6]. Координаты атомов, температурные и геометрические параметры молекулы депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (регистрационный номер 272436).

Температуру плавления измеряли на нагревательном столике "Boetius" и не корректировали.

Для контроля за ходом реакции и чистоты выделенных продуктов использовали ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F₂₅₄, элюент – этил-ацетат + гексан.

n-КДХ (98%) и *m*-КДХ (97%) фирмы "Acros" использовали без дополнительной очистки.

ПТМДА синтезировали акцепторно-катализитической поликонденсацией хлорангидрида терефталевой кислоты с N-метилдиэтаноламином [2].

Получение полимерных покрытий

Навеску ПТМДА растворяли в 4 мл сухого хлороформа; навески соединения I и *n*-КДХ или *m*-КДХ растворяли в 2 мл сухого хлороформа. Оба раствора выливали на чашку Петри и упирали растворитель на воздухе. Чашку Петри помещали на поверхность силиконовой бани с температурой 108°C и выдерживали при перемешивании силикона в течение 1 ч. Полученные прозрачные покрытия экстрагировали в аппарате Сокслета сухим хлороформом от возможного присутствия непрореагировавших исходных соединений. Во всех случаях вес покрытия до и после экстракции не был одинаков.

Использовали следующие мольные соотношения компонентов: звено ПТМДА : соединение I: *n*-КДХ = 1 : 0 : 1 (образец 1); 1 : 0.5 : 0.5 (образец 2); 2 : 0.5 : 0.5 (образец 3); 1 : 0.7 : 0.3 (образец 4). ПТМДА : соединение I : *m*-КДХ = 1 : 0.5 : 0.5 (образец 5).

Термическую деструкцию покрытий изучали методом динамического ТГА на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия). Термомеханические кривые снимали на приборе УИР-70М. Давление на пуансон составляло 0.01 МПа; скорость нагревания 2.5 град/мин. ТГА и ТМА выполнены в лаборатории физики полимеров ИНЭОС РАН.

Спектрально-кинетические исследования пленок фотохромного полимера и раствора ДГАЭ I проводили на спектрофотометре "Cary 50" ("Varian").

Фотоактивацию образцов фотохромных покрытий и растворов ДГАЭ I осуществляли с помощью ртутной лампы высокого давления ДРШ-250. Для выделения УФ- и видимого активирующего излучения использовали стеклянные светофильтры УФС-6 (365 нм) и ЖС-10 (450 нм) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате кватернизации третичных аминогрупп сложного полиэфира *бис*-хлорметилсодержащими соединениями (реакция (1)) получены прочные, бесцветные и прозрачные покрытия с хорошей адгезией к стеклянной подложке.

На примере взаимодействия сложного полиэфира с *n*-КДХ показано, что после экстракции кватернизованного полимера в аппарате Сокслета вес и элементный состав образца 1 не изменяются. Это позволяет заключить, что хлорметильное производное полностью вступает в реакцию кватернизации.

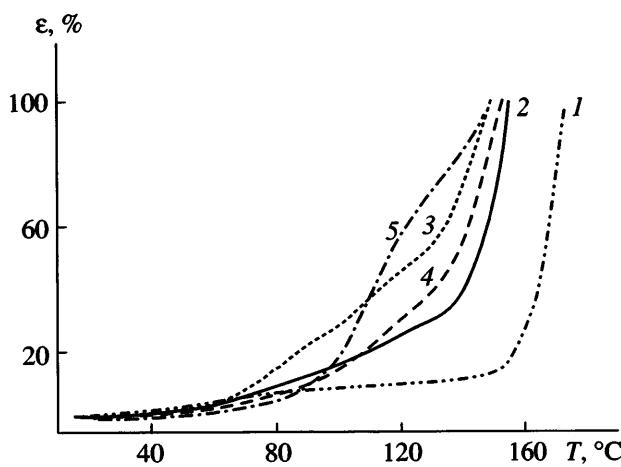


Рис. 1. Термомеханические кривые полимерных покрытий состава ПТМДА : соединение I : n -КДХ = 1 : 0 : 1 (1), 1 : 0.5 : 0.5 (2), 2 : 0.5 : 0.5 (3), 1 : 0.7 : 0.3 (4); состава ПТМДА : соединение I : m -КДХ = 1 : 0.5 : 0.5 (5).

Все полученные образцы не растворимы в органических растворителях. По данным ТГА на воздухе 10%-ная потеря массы образцов 1 и 2 происходит при 150°C, что существенно ниже температуры 10%-ной потери массы исходного ПТМДА, равной 280°C.

Результаты ТМА образцов 1–5 приведены на рис. 1. Как следует из полученных данных, введение в ПТМДА фотохромного фрагмента ДГАЭ I уменьшает температуру размягчения полимерного покрытия (кривые 1 и 2) и тем заметнее, чем большее количество соединения I введено в структуру полимера (кривые 2 и 4). Подобным образом действует и увеличение доли ПТМДА в составе покрытия (кривая 3) и переход от n -КДХ к m -КДХ (кривая 5).

Результаты спектрально-кинетического исследования покрытий, содержащих фрагменты ДГАЭ I (образцы 2–5), свидетельствуют об эффективных фотохромных превращениях.

В качестве примера на рис. 2 представлены спектры поглощения исходной и фотоиндуцированной форм образца 5 в процессе их взаимного фотопревращения. Видно, что после УФ-облучения первоначально бесцветное покрытие (кривая 1) окрашивается с появлением полосы поглощения фотоиндуцированной циклической формы с максимумом при 450 нм (кривая 2). Под действием видимого света, поглощаемого фотоиндуцированной формой, циклическая структура переходит в открытую, и покрытие обесцвечива-

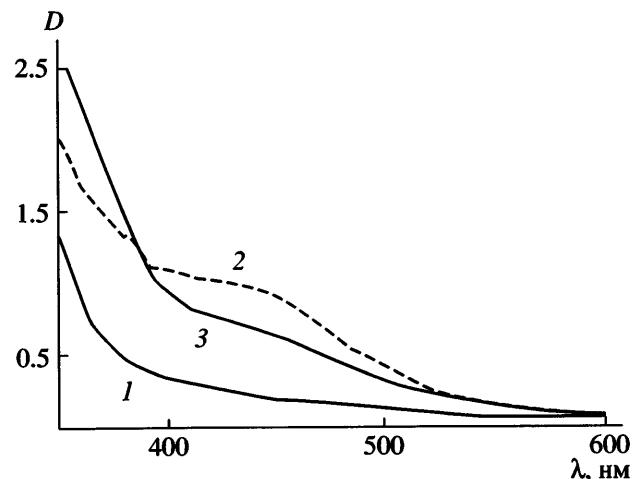


Рис. 2. Спектры поглощения фотохромного покрытия (образец 5) толщиной 26.5 мкм до облучения (1), после облучения УФ-светом через светофильтр в течение 20 мин (2), после облучения видимым светом в полосе поглощения циклической формы в течение 30 мин (3).

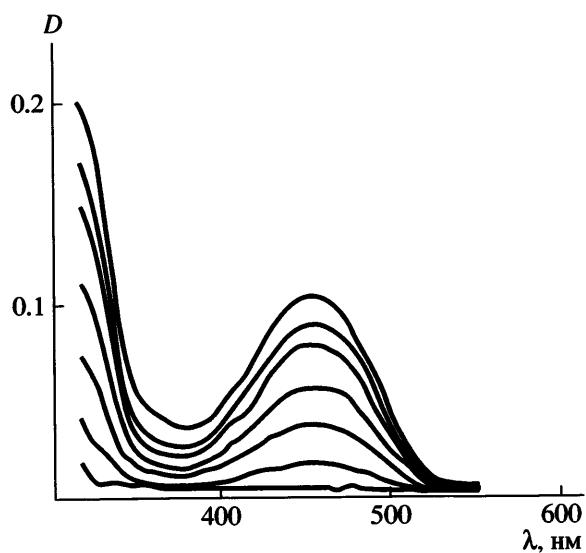


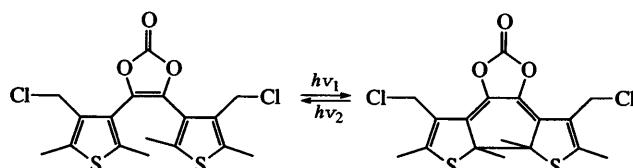
Рис. 3. Спектры поглощения фотохромного ДГАЭ I в толуоле ($c = 2 \times 10^{-4}$ моль/л) при последовательном увеличении (снизу вверх) времени облучения раствора УФ-светом.

ется (кривая 3), т.е. наблюдаемые изменения обусловлены обратимым взаимным фотоиндуцированным превращением этого соединения между открытой и циклической формами.

Фотоиндуцированные превращения фотохромного полимера (рис. 2, кривые 1 и 2) аналогичны изменениям в спектре поглощения раствора фотохромного мономера ДГАЭ I (рис. 3). Из рис. 3 следует, что с увеличением продолжитель-

ности УФ-облучения раствора ДГАЭ I возрастает интенсивность фотоиндуцированной полосы (циклической формы).

Наблюдаемые изменения обусловлены обратимым взаимным фотоиндуцированным превращением ДГАЭ между открытой и циклической формами, что в случае ДГАЭ I может быть представлено следующей схемой:



Обнаружено, что фотохромные покрытия (образцы 2–5) проявляют спонтанное обесцвечивание в темноте. Однако понижение фотоиндуцированной величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы при 450 нм составляет не более $\Delta D = 0.2$ за 20 дней хранения в темноте. Следовательно, фотохромные покрытия характеризуются высокой термодинамической стабильностью открытой и циклической форм.

Исследование зависимости чувствительности синтезированных фотохромных полимеров к УФ-излучению в одних и тех же условиях эксперимента показало, что тонкие покрытия толщиной 26.5 (образец 5) и 60 мкм (образец 2), полученные соответственно с использованием *мета*- и *пара*-изомеров КДХ, характеризуются высокими значениями фотоиндуцированной оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы (450 нм), равными $\Delta D = 1.2$ и 1.75. При увеличении содержания ПТМДА (образец 3, толщина покрытия 195 мкм), а также при понижении содержания *n*-КДХ и повышении концентрации фотохромного соединения I (образец 4,

толщина покрытия 270 нм) наблюдаются сравнимые фотоиндуцированные изменения оптической плотности в максимуме полосы поглощения циклической формы ($\Delta D = 1.35$ и 1.15).

Таким образом, в результате выполненного исследования синтезированы новые фотохромные полимеры на основе политетрафталата N-метилдиэтиламина и смеси ранее не описанного фотохромного бис-(2,5-диметил-4-хлорметил-3-тиенил)-1,3-диоксол-2-она с *n*- и *m*-ксилилендихлоридом. Спектрально-кинетические исследования полученных полимерных покрытий свидетельствуют о том, что они обладают фотохромными свойствами, эффективность которых уменьшается с увеличением толщины образца и незначительно зависит от использованного соотношения компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краюшин М.М. // Химия гетероцикл. соединений. 2001. № 1. С. 19.
2. Маркова Г.Д., Васнев В.А., Кештов М.Л., Виноградова С.В., Гаркуша О.Г. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 615.
3. Краюшин М.М., Иванов С.Н., Мартынкин А.Ю., Личицкий Б.В., Дудинов А.А., Воронцова Л.Г., Старикова З.А., Ужинов Б.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1588.
4. Bruker, SMART. // Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS. Madison. Wisconsin, USA. 1998. 5.059.
5. Sheldrick G.M. // SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement. Göttingen, Germany: Universitat of Göttingen. 1997.
6. Sheldrick G.M. // SHELXTL. Structure Determination Software Suite. Bruker AXS. Madison. Wisconsin, USA. 1998. 5.10.

New Photochromic Polymers

G. D. Markova*, V. A. Vasnev*, M. L. Keshtov*, A. R. Khokhlov*, M. M. Krayushkin**,
S. N. Ivanov**, T. M. Valova***, A. A. Dunaev***, Yu. P. Strokach***,
V. A. Barachevskii***, L. G. Vorontsova**, and Z. A. Starikova*

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia

***Center of Photochemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Novatorov 7a, Moscow, 119421 Russia

Abstract—New photochromic polymers were synthesized by quaternization of amino groups of N-methyldiethanolamine polyterephthalate with a mixture of bis(2,5-dimethyl-4-chloromethyl-3-thienyl)-1,3-dioxol-2-one and *p*- or *m*-xylylene dichloride. The spectral-kinetic studies of coatings based on the obtained polymers showed that these coatings have photochromic properties, the efficiency of which decreases with an increase in the sample thickness.