

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLVI

1977 г.

Вып. 2

УДК 541.641 : 541.14

ФОТОХРОМНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

*В. Д. Ермакова, В. Д. Арсенов, М. И. Черкашин,
П. П. Кисалица*

Рассмотрены основные направления синтеза и фотохромные свойства полимеров, содержащих ковалентносвязанные фотохромные группы в основной или боковой цепи макромолекулы. Показано, что свойства таких полимеров отличаются от присущих низкомолекулярным аналогам и механическим смесям полимеров с фотохромными низкомолекулярными соединениями. Различие в поведении объясняется с точки зрения стерического и полярного влияния макромолекулы на исходную и фотоиндукционную формы фотохромного соединения.

Библиография — 55 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| I. Введение | 292 |
| II. Фототаутомеризация с переносом водорода | 293 |
| III. Редокс-полимеры | 296 |
| IV. <i>цис</i> — <i>транс</i> -Изомеризация азогрупп | 299 |
| V. Полимеры на основе спиропиранов | 305 |
| VI. Заключение | 317 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Явление фотохромизма — обратимого изменения окраски под действием света определенной длины волны — наблюдается у многочисленных классов органических соединений и в последние годы интенсивно исследуется в связи с широкими перспективами его применения. Фотохромные материалы могут найти применение для получения изображений, в качестве элементов памяти ЭВМ, светофильтров переменной плотности, автоматически изменяющих светопропускание в зависимости от уровня освещенности^{1, 2}.

Сравнительно недавно появился ряд работ по синтезу и изучению нового класса фотохромных соединений — полимеров, содержащих в главной или боковой цепи ковалентносвязанные фотохромные группы. Рассмотрению методов синтеза и фотохромного поведения полимеров, содержащих главным образом спиропирановые группировки, посвящен обзор Сметса³.

Фотохромия низкомолекулярных органических соединений может быть обусловлена реакциями изомеризации, гетеролитическим и гомолитическим разрывами связи, таутомерий, окислительно-восстановительными реакциями, реакциями димеризации и триплетными переходами. Различные аспекты фотохромии органических веществ изложены в ряде обзоров и монографий⁴⁻⁶. Разработка фотохромных полимеров основана на предположении, что в основе их действия лежат те же механизмы.

Особенность фотохромии полимеров связана с ограничением подвижности фотохромных групп, включенных в состав макромолекулы, с зависимостью их свойств от конформации, с влиянием полярности сомономера. Цель настоящего обзора — рассмотрение основных направлений синтеза полимеров, содержащих ковалентно-связанные фотохромные

группы, кинетических и спектральных закономерностей поведения полимеров в растворах и в пленке в зависимости от химической природы и структуры полимера, а также фотохимических реакций полимеров.

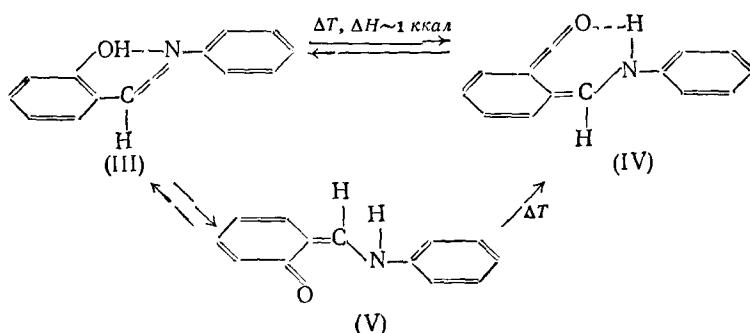
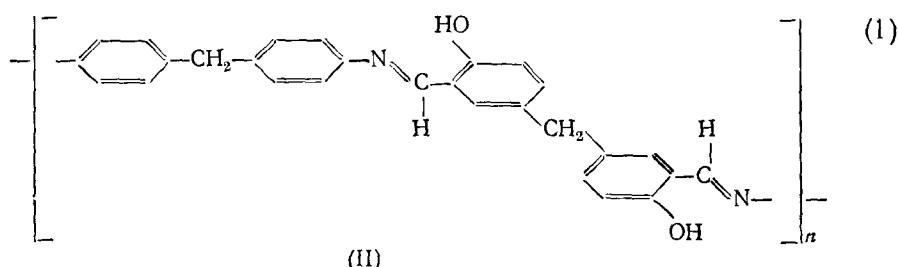
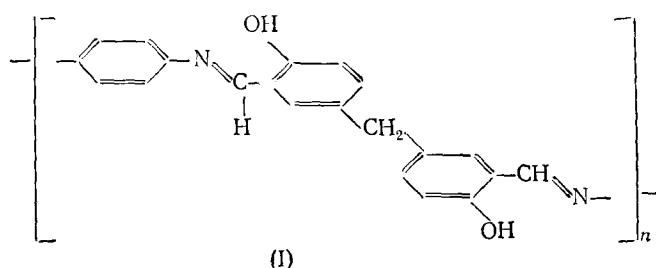
Для изучения стерического и полярного влияния макромолекулы на поведение фотохромных групп свойства сополимеров сравниваются со свойствами низкомолекулярных фотохромных соединений (модельные соединения), а также с твердыми растворами фотохромных соединений в полимерной матрице (матричные фотохромные полимеры).

В обзор не включены многие работы по матричным полимерам, в которых главное внимание уделено исследованию механизма фотохромных превращений низкомолекулярных соединений, а полимеры используются лишь в качестве среды для подобных исследований.

II. ФОТОАУТОМЕРИЗАЦИЯ С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА

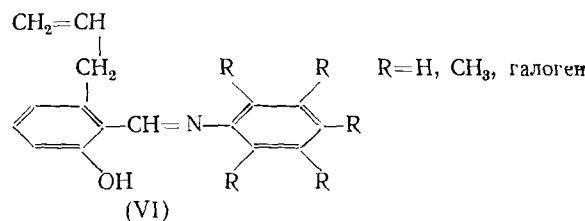
Фото- и термохромизм полиазометинов, содержащих салицилиден-анильную группу в основной цепи полимера (I, II), изучали Лаверти и Гардлунд⁷.

Фототаутомеризация анилов связана с внутримолекулярным переносом водорода от гидроксильного заместителя, находящегося в *ортоположении* (III) к азометиновой группировке, с образованием *транс*-кетопроизводного (V):

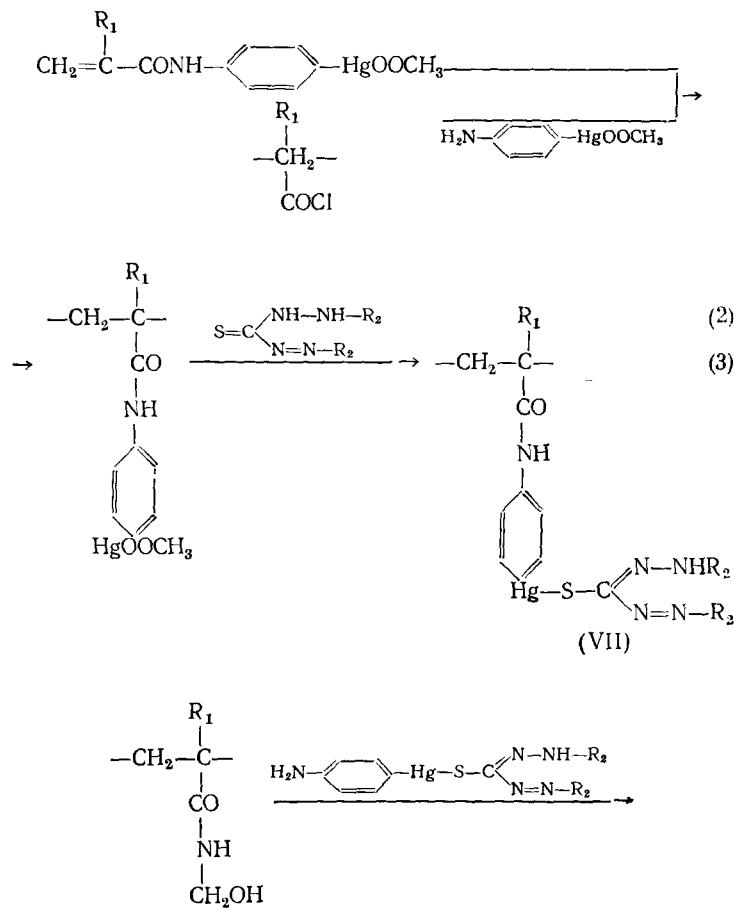


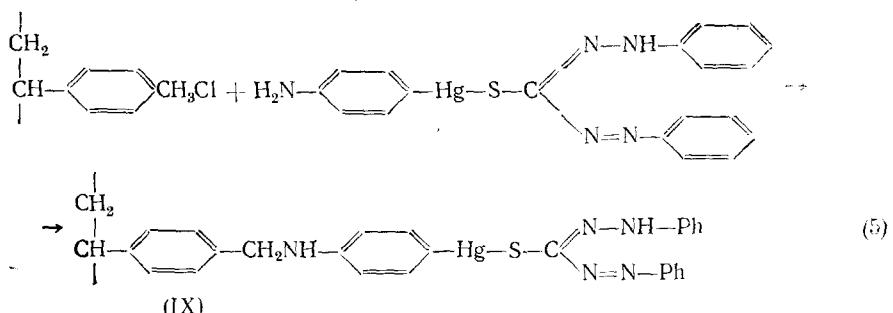
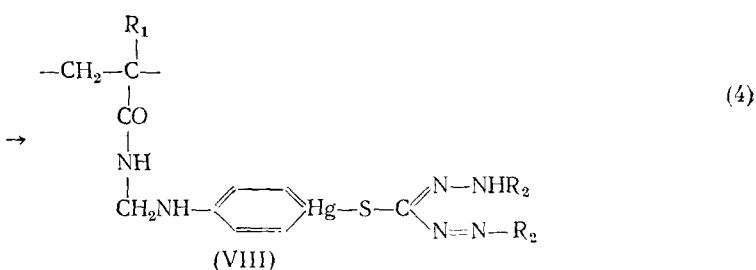
транс-Кетоформа анила изомеризуется термически в цис-кетоформу (IV), которая превращается в цис-енол (III) до установления равновесия. Нерастворимые в обычных органических растворителях полимеры (I), (II) не фотохромны, для них наблюдается только термохромный переход (III) \rightarrow (IV), однако батохромный сдвиг при нагревании от 25 до 100° С составляет всего 20 нм.

Сополимеризацией стирола и метилметакрилата с ненасыщенным производным салицилиденамила (VI) получены фотохромные полиазометины⁸.



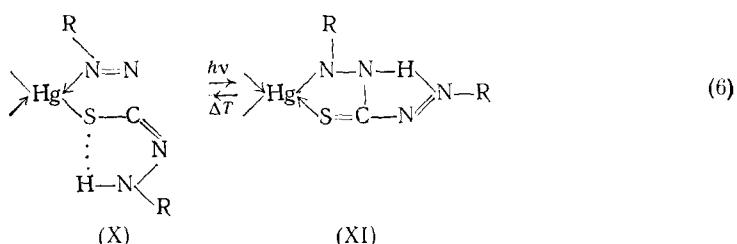
Фотохромные переходы сополимеров стирола и метилметакрилата с ненасыщенными производными дитиозонатов ртути детально исследовали Камогава с сотр.^{9, 10}. Такие полимеры были получены различными полимераналогичными превращениями⁹⁻¹²:





где $R_1 = H, CH_3$, а R_2 -фенил, β -нафтил, n -бромфенил, n -хлорфенил, n -метилфенил, o -метилфенил, o -метоксифенил, o -трифторметилфенил.

Фотохромизм дитиозонатов металлов обусловлен геометрической изомеризацией лиганда вокруг связи $C=N$ и переносом водорода ($X \rightarrow XI$):



В сополимерах (VII)–(IX) исходная форма (X) поглощает при 500 нм, а фотоиндуцированная (XI) – в области 600 нм. Реакция фотоокрашивания и термическая реакция обесцвечивания описываются уравнениями первого порядка. Скорости прямой и обратной реакций зависят от состава сополимера, от химической структуры заместителей в дитиозонатной группе и от вязкости системы.

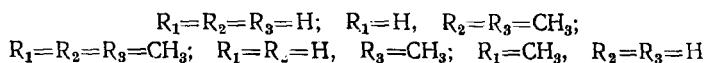
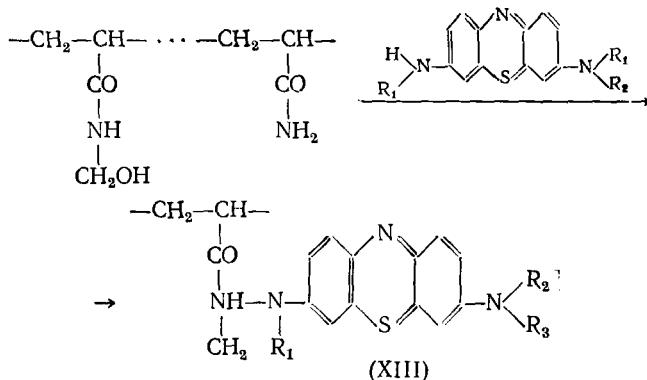
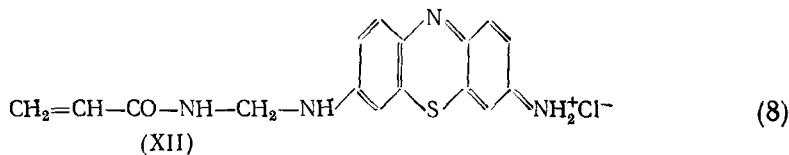
Стерическое влияние макромолекулы зависит от подвижности сомономера. Скорость термического обесцвечивания сополимеров (VII) со стиролом уменьшается по сравнению с сополимерами, содержащими более подвижные фрагменты (сополимер с метилакрилатом)⁹. Введение электроноакцепторных заместителей в дитиозонатную группу ($R_2=O$ -трифторметилфенил) или заместителей, вызывающих стericкие препятствия ($R_2=\beta$ -нафтил, α -метилфенил) замедляет прямую и обратную реакции¹⁰. Электронодонорные заместители вызывают батохромный, а электроноакцепторные — гипсохромный сдвиги в спектрах исходной и фотоиндуцированных форм.

Реакции фотопревращения и обесцвечивания сильно замедляются в пленках сополимеров (VII)–(IX) вследствие значительных пространственных затруднений *cis*–*транс*-изомеризации. Это подтверждается

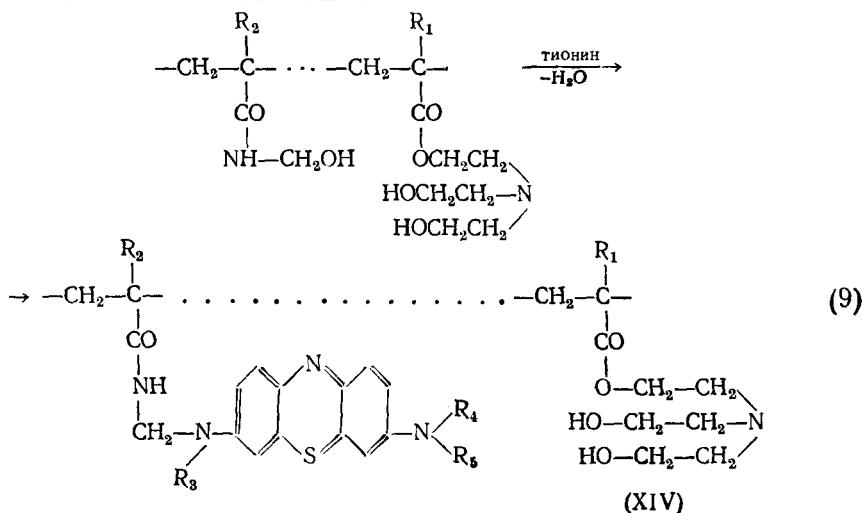
уменьшением в 50 раз полупериода темновой реакции сополимеров (VII) со стиролом при повышении температуры от 15 до 65°С, а также тем, что с увеличением содержания бутилакрилатных групп понижается температура стеклования (T_{cr}) полимера и увеличивается скорость фотохромных превращений сополимеров⁹.

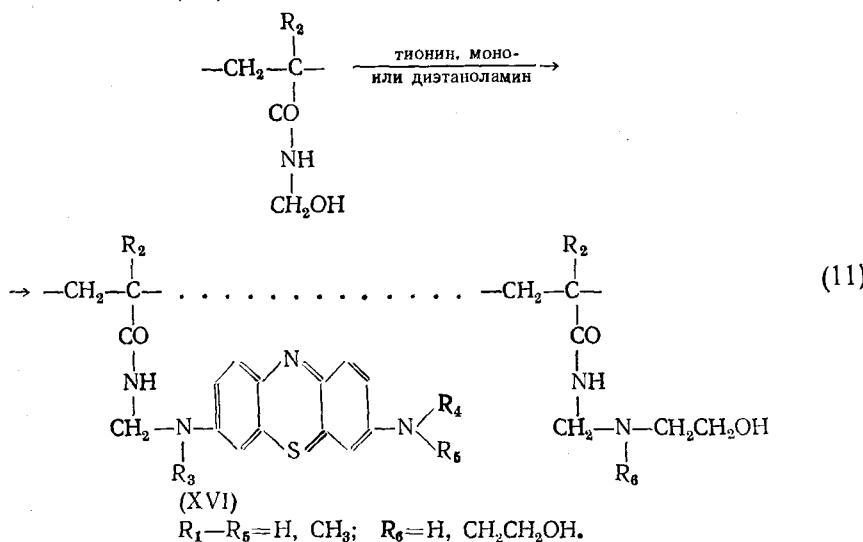
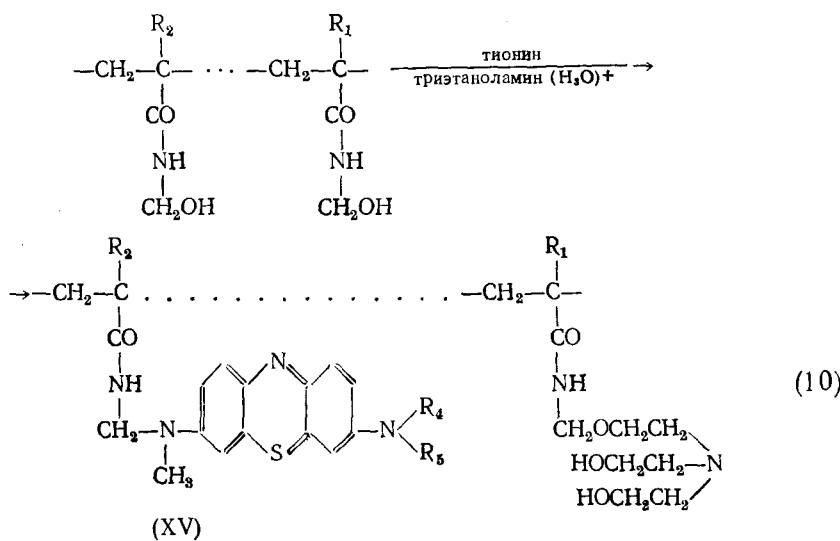
III. РЕДОКС-ПОЛИМЕРЫ

Впервые Камогава наблюдал¹³ обратимое фотообесцвечивание тионина, введенного в полимерную цепь в присутствии восстановителя (Fe^{2+}), которое сопровождалось фотохимическими окислительно-восстановительными реакциями. Фотохромные полимеры были получены также сополимеризацией тионинового мономера (XII) с акриламидом¹⁴⁻¹⁶ и химическими реакциями на полимерах¹⁴⁻¹⁶

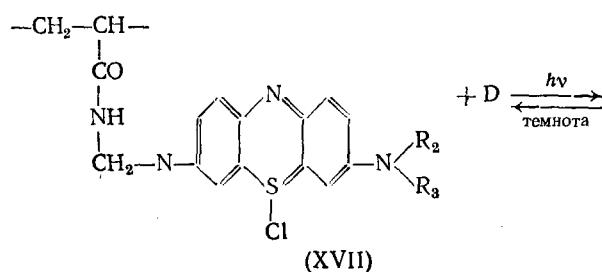


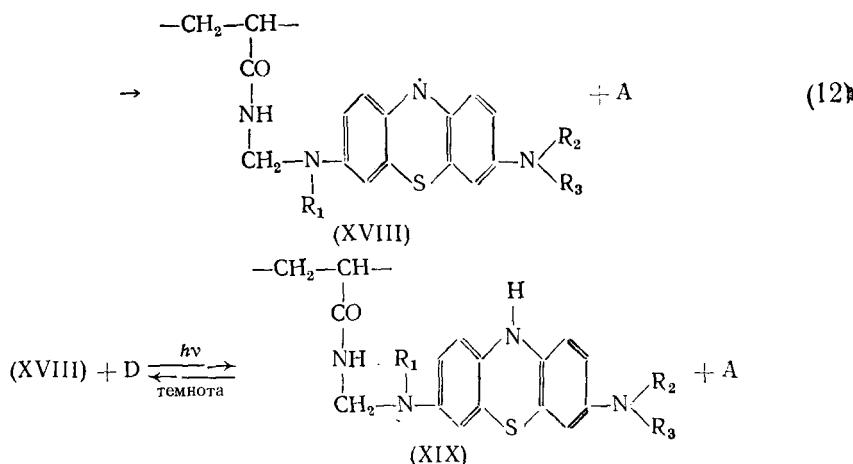
Синтезированы полимеры, содержащие фрагменты тиониновых красителей и этианоламиновые остатки¹⁶:





Тиониновые полимеры в твердом состоянии обратимо обесцвечиваются (уменьшение поглощения в области 600 нм) при облучении видимым светом. Механизм этой реакции, согласно Камогава ¹⁵, обусловлен фотоактивированным восстановлением окрашенной формы тионина (XVII) в присутствии донора электронов D в бесцветную семихиноновую форму (XVIII), которая быстро диспропорционирует в бесцветную лейкотиониновую (XIX) и окрашенную тиониновую (XVII) формы:



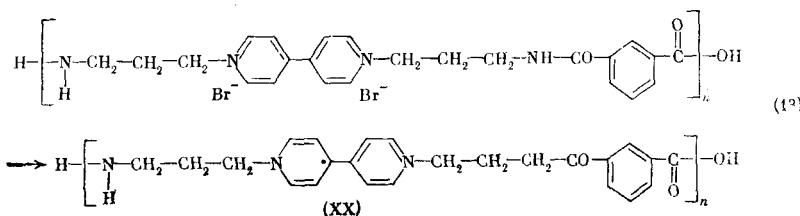


Обратная реакция протекает в темноте и состоит из медленного окисления лейкотионина последовательно в семихиноновую и окрашенную тиониновую формы в присутствии акцепторов электронов А.

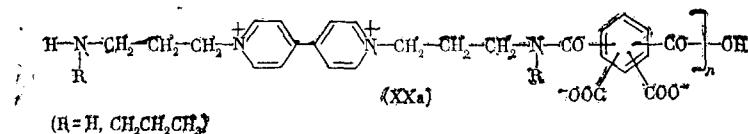
Полученные полимеры при введении в них электронодонорных компонентов, таких как ионы Fe^{2+} , поливиниловый спирт, этаноламины, некоторые ферменты (например, папаин), обладают значительной светочувствительностью. Однако механизм реакции (12), вероятно, более сложен, так как фотохромное поведение тиониновых систем в значительной степени зависит от содержания влаги в полимерной пленке. Предполагается¹⁵, что молекулы воды, адсорбированные на активных группах в полимере, так же как кислород воздуха, принимают участие в окислительно-восстановительных реакциях. Увеличение концентрации донора Д в полимерной цепи несколько повышает чувствительность к фотохромным реакциям, но этаноламиновые остатки, включенные в полимерную цепь, по эффективности сравнимы с мономерными аналогами¹⁶.

Некоторое влияние на скорость обесцвечивания оказывает способ получения тиониновых полимеров. Повышение кислотности полимерных пленок (XV) понижает электронодонорную способность этаноламиновых остатков, что приводит к уменьшению скорости обесцвечивания полимера¹⁶. Скорость восстановления цвета уменьшается при введении Fe^{2+} — Fe^{3+} -системы в форме солей карбоновых кислот¹⁵.

Недавно появилась работа, посвященная изучению синтеза и свойств фотохромных редокс-полимеров, содержащих N,N'-диалкил-4,4'-дипиридиниевую группу (виологен)¹⁷. Новые поливиологены (XX), (XXa) с пленкообразующими свойствами были получены межфазовой поликонденсацией N,N'-бис(аминоалкил)-4,4'-дипиридиниевых солей с ди-, три- или тетрафункциональными производными кислот. При химическом и электрическом восстановлении или облучении светом полимерные пленки окрашиваются вследствие образования радикала виологена:



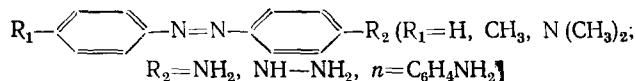
С хлоридом пиromеллитовой кислоты образуется полимер, имеющий бетаиновую природу:



Обесцвечивание пленок происходит в темноте на воздухе в течение восьми часов или одной минуты при действии воды.

IV. *цис* — *транс*-ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЗОГРУПП

Принцип *цис* — *транс*-изомеризации вокруг связи $\text{—N}=\text{N}$ был использован для синтеза фотохромных полимеров, содержащих азогруппы. Сополимеры, содержащие азогруппу в боковой цепи, получали радикальной сополимеризацией виниловых производных азосоединений с неиасыщенными мономерами. Подобные фотохромные сополимеры могут быть также синтезированы химической модификацией поли-*o*-оксистирола диазониевыми солями производных анилина или тройного сополимера N-оксиметилакриламида производными 4-амидоазобензола^{14, 18}



Для введения азогруппы в основную цепь полимера использовали реакцию поликонденсации. Данные по строению и составу сополимеров, полученных радикальной сополимеризацией и сополиконденсацией, суммированы в табл. 1 и 2 соответственно.

Полосы поглощения исходной и фотоиндированный форм азогруппы в ближней ультрафиолетовой или видимой области расположены обычно близко друг от друга (рис. 1).

Фотоизомеризация азогрупп при введении их в цепь полипептида (XXIII) (см. табл. 2), как показали Гудман и Фалкса¹⁹, сопровождается изменением оптической активности изомеров. На фотохромные свойства полимерных азосоединений сильное влияние оказывает конформация макромолекулы. Этот эффект особенно отчетливо проявляется в полиэлектролитах, содержащих азогруппу в боковой цепи. Впервые полимеры такого типа были получены Ловриеном²⁰ (XXIa, б) и позднее Финком²¹ (XXIIa, в, г) (табл. 1).

Конформационные переходы макромолекул полиэлектролита в зависимости от степени их ионизации влияют как на фотоиндированные, так и на темновую реакции, поэтому соответствующая изобистнической точке длина волны в спектрах поглощения сополимеров акриловой кислоты и N-(2,2'-диметоксиазобензол)акриламида (XXIa, б) зависит от pH раствора и значительно уменьшается при повышении приведенной вязкости (pH 5—7) вследствие развертывания цепей полиэлектролита²⁰. С этим же связано уменьшение скорости темно-

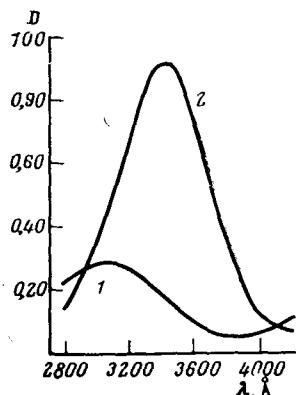


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и фотоиндированный (2) форм *n*-ацетамидоазобензо л; $0,01 \text{ M}$, pH 8

ТАБЛИЦА 1

Фотохромные азосодержащие полимеры, полученные радикальной сополимеризацией

| Сополимер | Фотохромный мономер | Сомономер или сомономерная смесь (мол. %) | $M \cdot 10^{-4}$ | Фотохром, масс. % | Ссылка на литературу |
|----------------|---------------------|---|-------------------|-------------------|----------------------|
| (XXI) а б | | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ | — | 3,6 | 20 |
| | | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ | 50—200 | 1,2 | 20 |
| (XXII)* а б | | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ | 150 | — | 21 |
| | | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ и $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ (60 : 40) | 225 | — | 24 21 |
| в | | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 75 | 0,8—1,0 | 21 |
| г | | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ и $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (50 : 50) | 88 | — | 21 |
| д | | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ | 0,15** | 5*** | 27 |
| е | | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_2\text{H}_5$ | 0,12—0,16** | 9—10*** | 27 |
| ж | | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ | — | — | 24 |
| (XXIII) а б | | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ | 0,13* | 2,5—2,9** | 14,25 |
| | | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ | 0,15* | 0,7—1,3** | 14,25 |
| (XXIV) | | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ | — | — | 14 |
| | | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ | — | — | 14 |
| (XXV) | | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ | — | — | 14 |

вой реакции (XXIб) при рН 6—10, хотя в этой же области значений рН скорость перехода мономерного модельного азосоединения увеличивается за счет катализического действия ионов OH^- ²⁰. На зависимость скорости темновой *цис-транс*-изомеризации азогрупп от рН раствора влияет тип полиэлектролита²¹.

Макромолекула полианиона (ХХIIа, б) при $\text{pH} < 8 - 9$ свернута в клубок, что замедляет *цис-транс*-изомеризацию, и наоборот, когда макромолекула выпрямлена ($\text{pH} > 8 - 9$), этот переход облегчен. Минимальное значение константы скорости темновой реакции (ХХIIа, б) находится при $\text{pH} = 8 - 9$. Обратная зависимость наблюдается для поликатиона (ХХIIв), для которого минимальное значение константы скорости лежит при $\text{pH} 5 - 6$. Полиамфолит (ХХIIг) по поведению близок к модельному фотохромному соединению, для которого наблюдается минимальное значение константы скорости при $\text{pH} \sim 7$. Разворачивание макромолекулы полипептида (ХХХIII) в растворе трифтормукусной кислоты повышает выход *цис*-изомера при фотовозбуждении по сравнению с наблюдаемым в диоксановом растворе, где полипептид имеет свернутую конформацию¹⁹.

С другой стороны, фотоизомеризация азогрупп, входящих в состав полиэлектролита, вызывает изменение конформации макромолекулы, и, следовательно, вязкости растворов полимеров (так называемый «фотовязкостный эффект»)²², что открывает возможность фоторегулирования конформации полиэлектролита фотохромными соединениями.

Ловриен²² выделяет два основных механизма изменения вязкости растворов фотохромных электролитов при фотоизомеризации. Примером системы первого типа является сополимер метакриловой кислоты типа (ХХIIа). Степень свернутости полиэлектролита в отсутствие облучения определяется балансом двух сил взаимодействия: ван-дер-ваальсовой силы сцепления гидрофобных боковых азогрупп в *транс*-положении и электростатической силы от-

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

| Сополимер | Фотохромный мономер | Сополимер или смолекмерная смесь (мол. %) | $M \cdot 10^{-3}$ | Фотохром, масс. % | Ссылка на литературу |
|-----------|--|---|-------------------|-------------------|----------------------|
| (ХХVI) | $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}-\text{COOCH}_3$ и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ | — | — | — | 14 |
| (ХХVII) | $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{N}}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | — | — | — | 14 |
| (ХХVIII) | $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2}{\underset{ }{\text{N}}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ | 0,26* | 3* | 27 | |

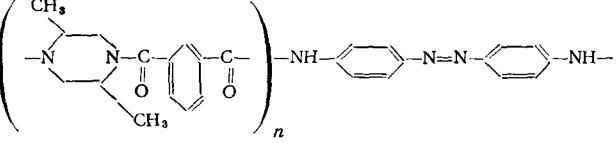
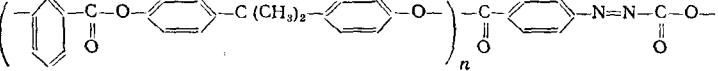
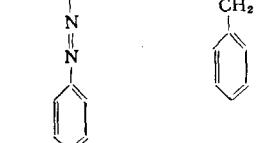
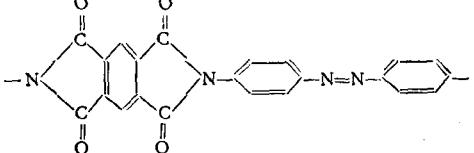
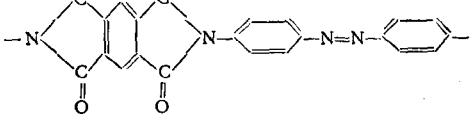
* Для сополимера (ХХII ж) $\text{R}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, для остальных сополимеров (ХХII) $\text{R}=\text{H}$.

** Характеристическая вязкость полимера.

*** Содержание фотохрома, мол. %.

ТАБЛИЦА 2

Фотохромные поликонденсационные полимеры

| Полимер | Повторяющийся фрагмент | Ссылка на литературу |
|-------------------|--|----------------------|
| (XXIX) |  | 27 |
| (XXX) |  | 27 |
| (XXXI) | $-\text{NH}-\text{(CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{(CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$ | 27 |
| (XXXII) a 6 | $-\text{NH}-\text{(CH}_2)_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{(CH}_2)_4-$ $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{(CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{(CH}_2)_4-$ | 26 |
| (XXXIII) |  | 19, 33 |
| (XXXIV) | $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-$ | |
| a | $\text{R}=-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-$ | 32 |
| б | $\text{R}=-\text{HN}-\text{(CH}_2)_6-\text{NH}-$ | |
| в | $\text{R}=-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ | |
| (XXXV) | $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{R}'-$ $\text{R}'=\text{H}_3\text{CO}$ | 32 |
| a | $\text{R}'=-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ | |
| б | $\text{R}'=-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{(CH}_2)_6-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$  | |
| (XXXVI) |  | (29) |

талкивания одноименных зарядов полиэлектролита. При *транс*-*цис*-фотоизомеризации гидрофобное взаимодействие азогрупп уменьшается из-за увеличения полярности *цис*-изомера, приводя к развертыванию макромолекулы и увеличению вязкости растворов полиэлектролита.

К системе второго типа относится макромолекула полиметакриловой кислоты с адсорбированными лигандами заряженного азокрасителя (например, анионов красителя хризофенина). Присоединение фотохромных лигандов развертывает макромолекулу полиэлектролита вследствие взаимодействия одноименных зарядов. При *транс*—*цис*-конверсии увеличение гидрофильности лиганда, вызванное увеличением дипольного момента *цис*-изомера, приводит к десорбции лиганда с макромолекулой полиэлектролита или к росту диэлектрической постоянной вдоль цепи. В обоих случаях происходит свертывание макромолекулы, т. е. в отличие от первого механизма вязкость растворов полиэлектролита после облучения будет уменьшаться*. При степени ионизации полиметакриловой кислоты ниже 0,075 ($\text{pH} < 4,9$) присоединение лигандов — анионов хризофенина — свертывает полимерную цепь и снижает константу диссоциации карбоксильных групп (pK) при *транс*—*цис*-фотоизомеризации²³.

Фоторегулирование конформации полиметакриловой кислоты в растворе при значениях степени ионизации $0,2(4,5 < \text{pH} < 5,5)$, при которых наблюдается раскручивание макромолекулы полиэлектролита, возможно в случае использования катионных лигандов на основе иодида *n*-фенилазофенилтриметиламмония или сополимеров (XXIIa)²⁴. Для растворов полиметакриловой кислоты с катионными лигандами наблюдается уменьшение pK на 0,2 единицы при *транс*—*цис*-фотоизомеризации, связанное с изменением степени свернутости молекул полиэлектролита. Для фотохромных сополимеров (XXIIa) при переходе азогрупп в *цис*-форму также наблюдается индуцированный фотохимический скачок pK .

Так как $\text{pK} = \text{pH} + \lg[(1 + \alpha)/\alpha]$, то степень ионизации полиметакриловой кислоты, модифицированной фотохромными группами и, следовательно, конформация полиэлектролита должны фотохимически регулироваться в буферных растворах.

Присоединение азобензольных групп к цепи полимера приводит обычно к появлению пространственных препятствий *цис*—*транс*-изомеризации, что проявляется в уменьшении скорости фотохромных переходов сополимеров по сравнению с модельными соединениями^{14, 21, 19, 25}. Увеличение скорости термической изомеризации по сравнению с реакцией для модельных соединений наблюдали для сополимеров (XXIIIa), (XXV) и (XXXII)^{14, 26}. Такое аномальное поведение было объяснено уменьшением агрегации азобензольных групп при разделении их инертным сомономером. Подтверждением этому является факт уменьшения скорости фотохромных переходов с увеличением агрегации молекул азобензола за счет полярных групп, способных образовывать водородные связи, например, в сополимере (XXIV)¹⁴.

Таким образом, эффекты агрегации азобензольных групп и стericеских препятствий макроцепи компенсируют друг друга, и фотохромное поведение макромолекулы зависит от соотношения между ними. Другой точки зрения придерживаются авторы работы²⁶, считающие, что введение азобензольных групп в основную цепь полiamida (XXXII) не затруд-

* Изучение подобных процессов представляет несомненный интерес, поскольку открывается возможность использования мембран и фотохромных полиэлектролитов для фоторегулирования биологических процессов.

няет процесс изомеризации, так как время, необходимое для перехода конформации макромолекулы в форму, соответствующую переходному состоянию *цис* — *транс*-изомеризации азогрупп, сравнимо со временем изомеризации этих групп в модельном соединении.

Стерическое влияние полимерной цепи на реакцию *цис* — *транс*-изомеризации проявляется также в зависимости скорости фотохромных переходов от подвижности макромолекулы. Скорость термической *цис* — *транс*-изомеризации сополимеров метилметакрилата с 4-винил-4'-диметиламинобензолом (ХХIIIб) в растворе бензола выше, чем сополимеров со стиролом (ХХIIIа) вследствие большей подвижности полиметилметакрилата. Для макромолекулы полистирола, имеющей в растворе бензола выпрямленную конформацию, затруднены процессы изомеризации в боковых группах²⁵. Аналогичные результаты получены Камогава с сотр.¹⁴: при уменьшении гибкости макромолекулы (полистирол и полиметилметакрилат по сравнению с полибутилакрилатом) падает скорость термической *цис* — *транс*-изомеризации сополимеров.

Поскольку подвижность макромолекулы в растворе зависит от взаимодействия полимера с растворителем, на скорость фотохромных переходов влияет параметр этого взаимодействия χ . Увеличение значения χ для полистирола по сравнению со значением χ для полиметилметакрилата в бензоле определяет уменьшение константы скорости *цис* — *транс*-изомеризации винилдиметиламиноазобензола в сополимерах со стиролом по сравнению с метилметакрилатом²⁵ (см. (ХХIIIа) и (ХХIIIб)). Уменьшение констант реакции с ростом содержания винилдиметиламиноазобензола в сополимере (ХХIIIб) также объясняется увеличением параметра χ . Отклонение от этой зависимости, наблюдавшееся при одновременном повышении содержания винилдиметиламиноазобензола и концентрации сополимера в растворе связано, по-видимому, с меж- и внутримолекулярным переносом энергии возбуждения²⁵.

Потеря подвижности макромолекулы в пленке приводит, как и ожидалось, к значительному уменьшению значения скорости фотохромных переходов по сравнению с наблюдаемым в растворах, особенно если полимер имеет жесткую цепь^{14, 27}. Иногда происходит батохромный сдвиг максимума длинноволновой полосы поглощения полимера в пленке относительно максимума в растворах¹⁴.

Однако авторы²⁷ нашли, что темновая реакция *цис* — *транс*-изомеризации фотохромных сополимеров, содержащих азобензольные группы как в боковой (ХIIд, ХIIе, ХХVIII), так и в основной цепях (ХХIX—ХХXI), в пленке после достижения фотостационарного состояния протекает с константой скорости, мало отличающейся от значения в разбавленных растворах аналогичных полимеров. Для объяснения этого неожиданного явления авторы использовали фундаментальный постулат теории абсолютных скоростей реакций, заключающийся в том, что переходное состояние реакции находится в равновесии с основным, и ограничение подвижности реагентов, связанное с увеличением вязкости среды, не влияет на скорость реакции.

В растворах полимеров реакции фотохимической *транс* ⇌ *цис*^{25, 19} и термической *цис* — *транс*-изомеризации^{21, 25, 26, 19} — обычно реакции первого порядка. Отклонение от этой закономерности было найдено при термической *цис* — *транс*-изомеризации в разбавленных растворах муравьиной кислоты полиамида (ХХIIа), содержащего азобензольные группы в основной цепи²⁷. Кинетика этой реакции описывается следующим уравнением:

$$c/c_0 = \alpha \exp(-k_1 t) + (1 - \alpha) \exp(-k_2 t).$$

где c и c_0 — концентрация *цис*-изомера в моменты времени t и $t=0$; k_1 и k_2 — константы реакции *цис* — *транс*-изомеризации азобензольных групп. Значение k_2 почти в 3 раза меньше, чем k_1 , и приближается к константе изомеризации модельного соединения. Присутствие в полиамиде быстроизомеризующихся азогрупп связано, по-видимому, с их окислением в азоксипроизводные. Эта точка зрения подтверждается уменьшением отношения констант k_1/k_2 в более кислой среде.

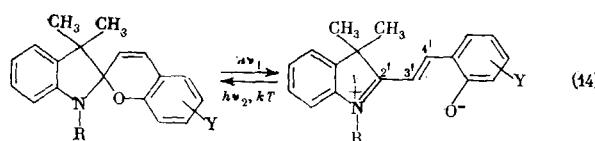
Исследование кинетики термической *цис* — *транс*-изомеризации полимеров, содержащих азобензольные и азонафталиновые группы (ХХІІд, ХХІІе, ХХVІІ) в боковой цепи, в пленке показало, что существует связь между температурой стеклования и отклонением от кинетики первого порядка²⁷. Для полимеров в высокоэластическом состоянии кинетика реакции подчинялась уравнению первого порядка. Появление доли быстроизомеризующихся азоароматических групп и связанное с этим отклонение от кинетики первого порядка наблюдается при температурах ниже T_{cr} . Такое аномальное поведение пленок полимеров связано, по мнению авторов работы²⁷, с неравновесной природой стеклообразного состояния, что является причиной неравномерного распределения свободного объема в полимере. Аналогичные результаты получены при исследовании твердых растворов 2,2'-азонафталина или 4-этоксиазобензола в полистироле²⁸. Содержание *цис*-изомеров в фотостационарном состоянии уменьшается с увеличением вязкости среды, а кинетика темновой реакции отклоняется от уравнения первого порядка при температурах ниже T_{cr} .

Недавно появилось сообщение²⁸ о том, что фотоизомеризация полимеров, содержащих азогруппы в основной цепи, может сопровождаться механическими изменениями образцов. При циклическом повышении температуры до 200°С и постоянном давлении наблюдалось сжатие и расширение пленки поли-(4,4'-дифенилазопиромеллитимида) (ХХХVI). С другой стороны, когда длина пленки поддерживалась постоянной, напряжение, прикладываемое к пленке во время облучения, увеличивалось во времени.

Поскольку энергия активации сжатия пленки незначительна, тогда как энталпия активации изомеризации азосоединений в растворе составляет ~ 20 ккал/моль, то Айголини и Гай²⁹ предполагают, что скорость расширения или усадки определяется скорее эластичными свойствами полимера, чем скоростью *цис* — *транс*-изомеризации. Эта интерпретация кажется весьма вероятной с учетом данных, полученных авторами²⁷ для полиамидов и полиэфиров, содержащих азоароматические группы, и того факта, что прямой связи между скоростями изомеризации полимера и расширения или усадки пленки не найдено. Набухшие в воде мембранны сополимера 2-оксиэтилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата с адсорбированными молекулами хризофенина сокращаются на 1,2% при облучении и возвращаются в темноте к первоначальным размерам^{30, 31}. Это явление Вандервии и Принс^{30, 31} объясняют изменением конформации полимерной цепи, возникающим вследствие различной растворимости *транс*- и *цис*-изомеров в гидрофобной части макромолекулы.

V. ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ СПИРОПИРАНОВ

Фотохромизм полимеров, содержащих спиропирановые фрагменты, исследован наиболее подробно. Спиропираны под воздействием УФ-излучения испытывают диссоциацию связи C—O, в результате которой бесцветные фотохромные системы окрашиваются³⁴. Обратное замыкание цикла происходит темновым путем или под действием видимого света в области поглощения мероцианиновой формы.



Полимеры, содержащие спиропирановые звенья в боковой цепи, были получены сополимеризацией ненасыщенных фотохромных мономеров с виниловыми сомономерами (см. табл. 3), а также химическими реакциями на полимерах. В зависимости от структуры спиропира и природы сомономера полосы поглощения окрашенной формы ($\lambda_{\max}^{\text{вид}}$) располагаются в интервале 470—600 нм.

На рис. 2 представлен типичный спектр поглощения исходной и фотондуцированной форм сополимера индолиноспиропира.

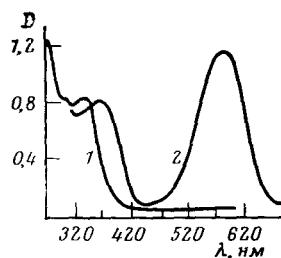
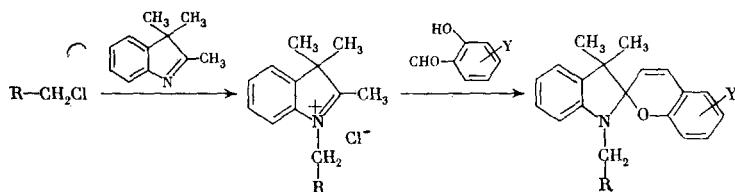
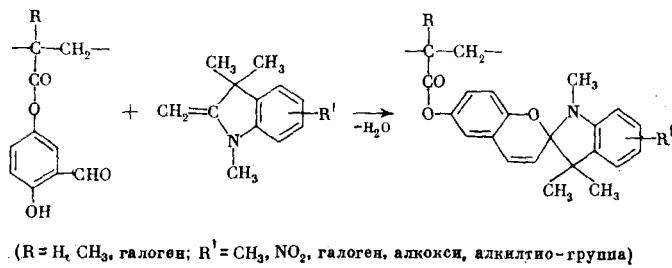


Рис. 2. Спектры поглощения исходной (1) и фотондуцированной (2) форм сополимера (XLVa)

Предложен способ получения полимеров взаимодействием хлорметилированного полистирола и основания Фишера⁴³:



(R — макрорадикал, Y — различные заместители: NO₂; NO₂, NO; NO₂; NO₂, OCH₃; NO₂, галоген), а также по реакции⁴⁴:



Японские исследователи⁴⁵ получали фотохромные полимеры реакцией «живых» полимеров, таких как полистирол-анион или поли- α -метилстирил-анион, со спиропираном, имеющим хлорметильную, бромароматическую или эфирную группы в качестве реакционного центра. Фотохромные полипептиды были получены в работе⁴⁶ реакцией N-(ω -галогеналкил)ин-

ТАБЛИЦА 3

Спиропирановые полимеры, полученные радикальной сополимеризацией

| Сополимер | Спиропирановый мономер | Сомономер или сомономерная смесь | Содержание фоточрома в полимере, мол. % | $M \cdot 10^{-4}$ | Ссылка на литературу |
|---|--|---|---|-------------------|---|
| (XLII) а б в г д | <chem>CC(=C(C)C(=O)Nc1cc2sc3cc(Oc4ccc([N+](=O)[O-])cc4)cc2n1C)c1ccccc1</chem> | метилметакрилат (MMA) | 3,3—21,5 | 0,77—9,0 | 34 |
| | | стирол | 10 | 0,55 | |
| | | метакрилонитрил | 10,2 | — | |
| | | лаурилметакрилат | 17,9 | 3,08 | |
| | | 1- или 2-винилнафталин | 9—13 | 0,19—0,87 | |
| (XLIII) | <chem>CC(=C(C)C(=O)Nc1cc2sc3cc(Oc4ccc(R1)cc4)cc2n1C)c1ccccc1</chem> $R_1 = H, NO_2; R_2 = H, NO_2, OCH_3$ | MMA | 10 | — | 35 |
| (XLIV) | <chem>CC(=C(C)C(=O)Nc1cc2sc3cc(Oc4ccc([N+](=O)[O-])cc4)cc2n1C)c1cc(C)c(OCC(=O)C=C)c(c1)ccccc1</chem> | MMA | 10 | 42,6 | 3 |
| (XLV) а б в г д е ж з и к л | <chem>CC(C)(C)c1ccccc1c2cc(Oc3ccc([N+](=O)[O-])cc3)cc2</chem> | MMA | 0,6—50 | (—100) | 3,35,36,37, 38,39 37,40 37 40 |
| | | стирол | 2,5 | — | |
| | | MMA-4-акриламидофенол-(<i>n</i> -азидоэфирбензойная кислота) | 3,2 | — | |
| | | 2-винилинафталин | 2,1 | 0,28 | |
| | | 9-винилантрацен | 50,6 | 0,12 | |
| | | 2-метокси-5-метакрилоилбензальдегид | 3,3 | 0,27 | |
| | | 4-винилпиридин | 2,1 | 0,53 | |
| | | акрилонитрил | 2,0—3,3 | 0,17 | |
| | | монометакриловый эфир этиленгликоля | 2,2 | 0,15 | |
| | | 1-метакрилоилметил- <i>o</i> -карборан | 2,5 | 0,30 | |
| | | гомополимер | 100 | 0,16 | |

ТАБЛИЦА 8 (продолжение)

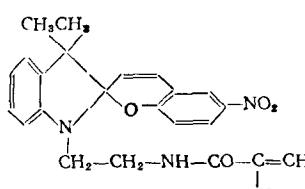
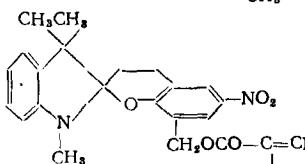
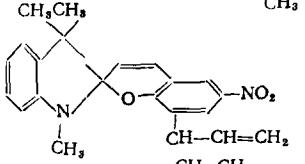
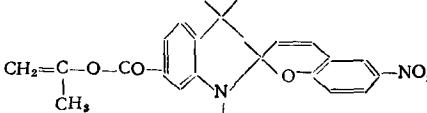
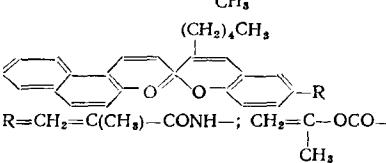
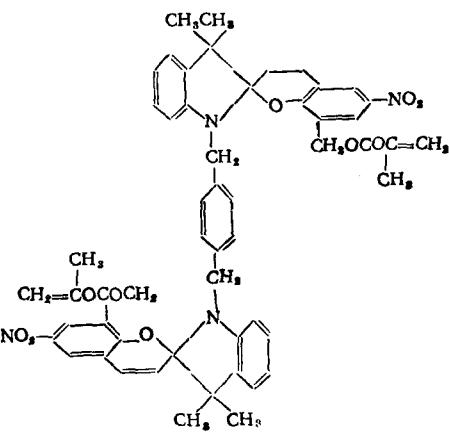
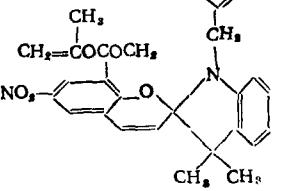
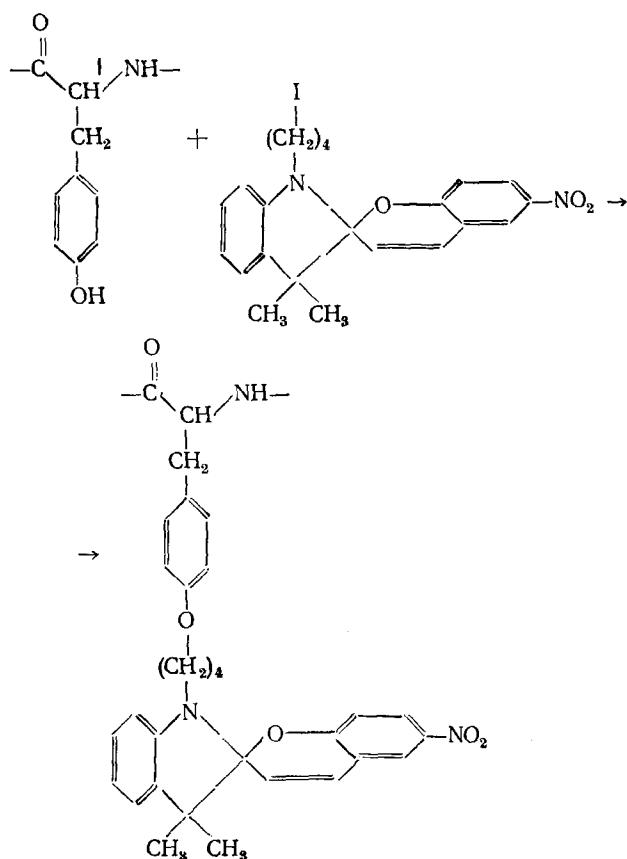
| Сополимер | Спиропирановый мономер | Сомономер или сомономерная смесь | Содержание фотохрома в полимере, мол. % | $M \cdot 10^{-4}$ | Ссылка на литературу |
|----------------|--|--|---|-------------------|----------------------|
| (XLVI) |  | <i>n</i> -пропил- или изобутилметакрилат | — | — | 3 |
| (XLVII) а б |  | стирол MMA | 1,5—100 2,1 | 37,9 | 41 3,41 |
| (XLVIII) |  | MMA | 0,2—0,8 | 12—26 | 35,38 |
| (XLIX) |  | MMA | 5 | — | 37 |
| (L) |  | MMA | — | — | 42 |

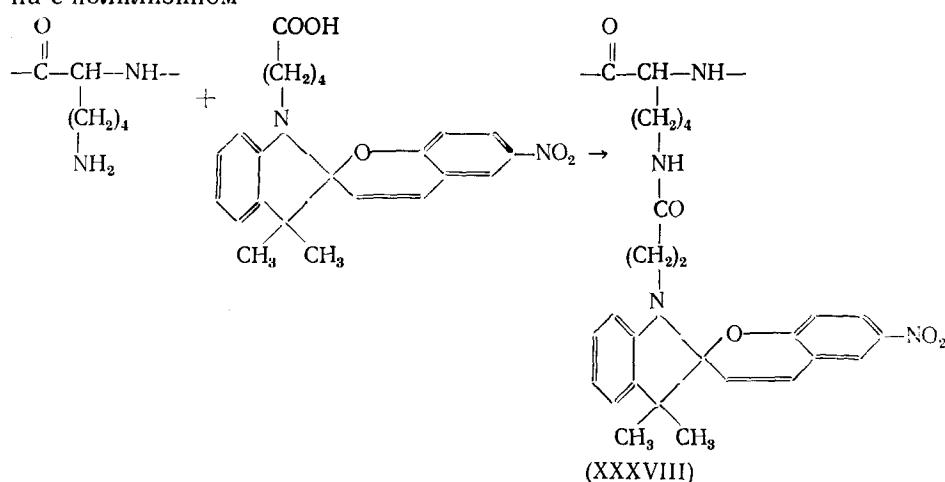
ТАБЛИЦА 3 (окончание)

| Сополимер | Спиропирановый мономер | Сомономер или сомономерная смесь | Содержание фоточрома в полимере, мол. % | $M \cdot 10^{-4}$ | Ссылка на литературу |
|-----------|--|----------------------------------|---|-------------------|----------------------|
| (L1) |   | MMA, этилакрилат | 0,5—1 | — | 3,30 |

долиноспиропирана с поли-L-тироzinом:

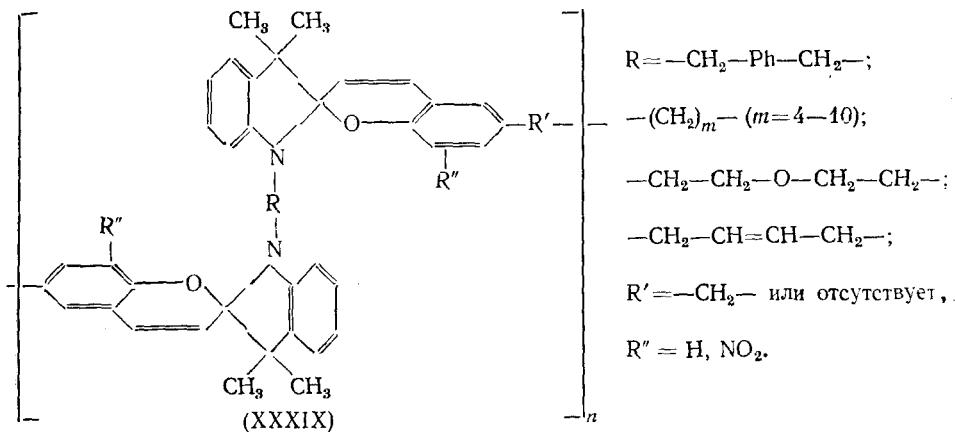


((XXXVIIa) — содержание фотохрома 54,7, (XXXVIIб) — 72,3 масс.%} или реакцией N-карбоксиалкильного производного индолиноспиропира-на с полилизином³

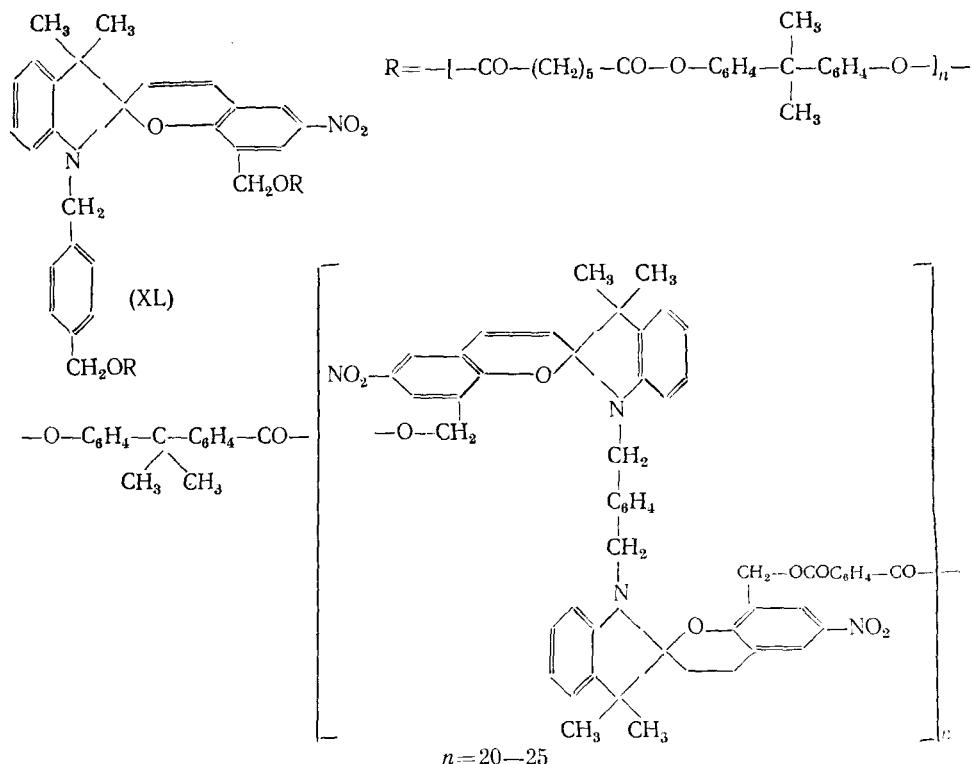


Для введения фотохромных групп в основную цепь полимера Сметс^{3,47} применил поликонденсацию бис-индоленинов с бис-салициловыми альде-

гидами. Из-за плохой растворимости продуктов конденсации (XXXIX) были получены только олигомеры с $n=5-10$.



Сополиконденсацией *бис*-метилольного производного индолиноспиропирана или *бис*-индолиноспиропирана, *бис*-фенола А и хлорангидрида пимелиновой кислоты или смеси хлорангидридов изо- и терефталевой кислот синтезированы полиефиры (XL), (XLI), содержащие 4,0 и 9,5 масс.% фотохрома соответственно^{3, 30}:



Мероцианиновая форма, образующаяся при облучении вследствие цветодиодной природы, обладает сильной отрицательной сольватохромией (особенно в бензтиазолиновых спиропиранах), которая влияет на $\lambda_{\max}^{\text{вид}}$

поглощения и на скорость обесцвечивания. Благодаря этому сравнение фотохромизма низкомолекулярных спиропиранов и их сополимеров позволяет определить специфическое влияние полимерной цепи на фотохромные превращения спиропирановых звеньев.

Кинетическое и спектральное поведение спиропирановых полимеров различается в зависимости от того, находится полимер в растворе или в твердом состоянии. Кроме того, найдены отличия в поведении полимеров с химически введенными в них спиропирановыми группировками и твердых растворов соответствующих фотохромных мономеров в гомополимерах.

1. Фотохромные превращения в растворе

Стерическое и полярное влияние макроцепи проявляется по-разному в зависимости от полярности растворителя^{34, 36}. В сильнополярных средах (например, ДМФА, пиридин) сopolимеры (XLIIa) — (XLIId) (табл. 3) обладают сильным отрицательным сольватохромизмом аналогично модельным соединениям³⁴. Кинетика реакции термического обесцвечивания таких сopolимеров подчиняется уравнению первого порядка. Энергия активации этого процесса в растворе ДМФА изменяется от 24,9 до 25,6 ккал/моль в зависимости от сомономера по сравнению со значением для модельногоベンтиазолинового спиропирана (22,1 ккал/моль).

Первый порядок реакции термического обесцвечивания в ДМФА и пиридине наблюдается и для фотохромных полипептидов (XXXVIIa, б)⁴⁶. В сильнополярных протонсодержащих растворителях (этиленгликоль и формамид) для политиозина (XXXVII), так же как и для его модельного соединения, полученного реакцией 1-(4-иодбутил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'-[2H-1]бензопирана) с метиловым эфиром N-ацетилтиозина, обнаружено явление обратного фотохромизма, связанное с высоким содержанием мероцианиновой формы при термическом равновесии спиропиран-мероцианин⁴⁸.

В растворителях низкой полярности (ацетон, дихлорметан, тетрагидрофуран) фотохромное поведение сopolимеров (XLIIa) — (XLIId) и (XLVIIa, б) значительно отличается от поведения модельного соединения^{34, 41}. В таких растворителях заметно проявление полярного влияния сомономера, входящего в состав фотохромного полимера. Подтверждением взаимодействия мероцианиновой формы спиропирана с сомономером является гипсохромное смещение $\lambda_{\text{макс}}^{\text{вид}}$ сopolимеров по сравнению с низкомолекулярными спиропиранами^{34, 40, 41}, причем их значения увеличиваются с ростом полярности сомономера.

В отсутствие сольватации макромолекулы возможно также взаимодействие мероцианиновой формы со спиропирановыми звеньями, приводящее к гипсохромному сдвигу $\lambda_{\text{макс}}^{\text{вид}}$ и уменьшению скорости обесцвечивания с увеличением содержания спиропирана в сopolимере^{34, 41}.

Реакция термического обесцвечивания сopolимеров (LIIa) — (LIId), (XXXVIIa, б), (XLVIIa, б), (XXXIX) в растворителях низкой полярности в отличие от модельных соединений отклоняется от первого порядка и представляет собой сумму нескольких (по крайней мере двух) реакций первого порядка^{3, 34, 41, 46}.

Изменение оптической плотности полосы $\lambda_{\text{макс}}^{\text{вид}}$ может быть описано уравнением:

$$D = a \exp(-x_1 t) + b \exp(-x_2 t). \quad (15)$$

Это уравнение предполагает существование нескольких транс-изомеров (относительно центральной связи 3'—4' (см. уравнение (14)) мероциани-

новой формы, скорость взаимопревращений которых намного меньше скорости их обесцвечивания. В уравнении (15) a и b — вклады в оптическую плотность каждого стереоизомера при $t=0$, а x_1 и x_2 — константы скорости их обесцвечивания.

Предполагают^{34, 41}, что установленные закономерности связаны со стерическим и полярным влиянием макромолекулы, повышающим потенциальный барьер, разделяющий стереоизомеры. Полярное влияние сомономера уменьшается с увеличением полярности среды, поэтому при добавлении в раствор сополимера (XLIIa) в хлорбензоле полярного осадителя (трет-бутианола) первый кинетический порядок реакции обесцвечивания восстанавливается до степени конверсии 60%³⁴.

Неполная сольватация макромолекул политиразинов растворителями низкой и высокой полярности приводит к тому, что фотохромизм растворов сополимеров (XXXVIIa, б) почти не зависит от полярности растворителя в отличие от наблюдаемого для модельного соединения. Специфическое влияние полипептидной цепи проявляется также в появлении двух максимумов поглощения в видимой области, относящихся к различным стереоизомерам мероцианиновой формы⁴⁶.

В растворах сополимеров индолиноспиропирана с различными по полярности и пространственному строению сомономерами (XLVb) — (XLVc) устанавливается равновесие между спиропирановой и мероцианиновой формами⁴⁶. Константа равновесия зависит от полярности растворителя и сомономера.

Кроме того, в спектрах гомополимера (XLVl), а также сополимеров (XLVb) — (XLVd) имеется полоса поглощения *цикло-цикоидного* изомера ($\lambda_{\text{макс}} = 470 \text{ нм}$), возникающего непосредственно после диссоциации связи C—O в пирановой части молекулы. Отсутствие полосы поглощения *цикло-цикоидного* изомера в спектрах модельного соединения, а также в спектрах смеси соответствующих гомополимеров с модельным соединением позволяет считать, что причиной появления этого изомера являются стерические препятствия макромолекулы взаимному переходу бесцветной и окрашенной форм. Полярный растворитель, так же как и полярный сомономер, способствует быстрому переходу через стадию образования *цикло-цикоидного* изомера и стабилизирует мероцианиновую форму (*транс*-изомер)⁴⁶.

Исследование методом импульсного фотолиза⁴⁸ фотохромных процессов, в том числе сопровождающихся образованием промежуточных короткоживущих продуктов при фотовозбуждении сополимера (XLVb), подтверждает существование стереоизомеров мероцианиновой формы с различными временами жизни. Схема фотопревращений сополимера включает стадию образования короткоживущего *цикло-цикоидного* изомера ($\lambda_{\text{макс}} = 490 \text{ нм}$), который быстро (время жизни $< 1 \text{ сек}$) переходит в более стабильные взаимопревращающиеся стереоизомеры с максимумами полос поглощения при 560, 600 и 640 нм (рис. 3). При временах $> 1 \text{ сек}$ в спектре остается полоса поглощения термически стабильного изомера ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{фот}} \approx 600 \text{ нм}$), уменьшение оптической плотности которой и определяет кинетику темнового обесцвечивания при больших временах.

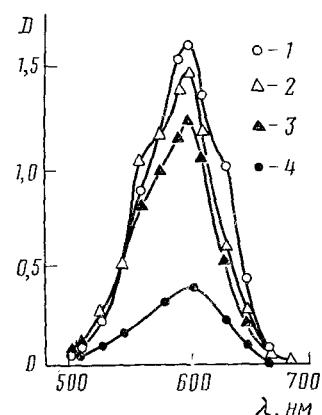


Рис. 3. Спектр поглощения окрашенной формы сополимера (XLVb) (раствор в бензоле, $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) через 40 мксек (1), 0,66 мсек (2), 0,1 сек (3) и 15 сек (4)

ТАБЛИЦА 4

Фотохромное поведение сополимеров спиробензопиранов с метилметакрилатом (сп.) и их модельных соединений (мод.) в растворе ацетона^{3,39}

| Структура | (XLV а) | | (XLVII б) | | (XLII а) | | (XLIX) | | (XLVI) | |
|--|---------|------|-----------|------|------------------|----------------|--------|------|--------|------|
| | мод. | сп. | мод. | сп. | мод. | сп. | мод. | сп. | мод. | сп. |
| $\lambda_{\text{вид}}^{\text{нм}}$ | 577 | 577 | 567 | 567 | 526 (506) | 478 (504)* | 569 | 569 | 572 | 572 |
| $k_1 \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$ (20° С) | 8,2 | 9,9 | 1,3 | 1,0 | 1,7 (4,8) | 1,7** (3,8) | 2,0 | 1,05 | 2,8 | 4,7 |
| $E_a, \text{ккал/моль}$ | 22,3 | 22,4 | 24,3 | 24,5 | (22,1) (25,6) | (25,6) | 21,6 | 23,0 | 24,7 | 24,5 |

* Везде в скобках даны величины в ДМФА.

** Каждущаяся начальная константа скорости.

ТАБЛИЦА 5

Кинетика обесцвечивания сополимеров метилметакрилата с 1-метил-5-метакриламино-6-нитроспиро(тиоиндолин-2,2'-[2Н-1]ベンゾпираан) (XLII а) в растворе³

| Растворитель | $t, ^\circ\text{C}$ | $k^* \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$ | $x_1 \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$ | $x_2 \cdot 10^3, \text{сек}^{-1}$ | Изомер, % *** | |
|-----------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------|----------|
| | | | | | <i>a</i> | <i>b</i> |
| Ацетон | 20,5 | 1,7 | 1,7 | 0,27 | 36 | 64 |
| Дихлорметан | 20,0 | 3,4 | 5,7 | 0,48 | 66,7 | 33,3 |
| Тетрагидрофуран | 22,2 | 38,0** | 4,6 | 0,70 | 68 | 32 |

* Константы скорости для модельного соединения.

** Экстраполированная величина.

*** Коэффициенты *a*, *b* из уравнения (15).

Константа скорости реакции термического обесцвечивания сополимеров в растворе зависит от многих факторов: строения спиропирана, природы сопономера и полярности растворителя^{34, 41, 39} (табл. 4, 5). Сополимеры (XLVII б) и (XLIX) обесцвечиваются медленнее, чем модельные соединения. Обратный эффект наблюдается для сополимеров (XLVa) и (XLVI). Это подтверждает влияние места присоединения фотохрома к полимерной цепи на скорость обесцвечивания³⁹.

Для бензтиазолспиропирана (XLIV) скорость обесцвечивания сополимера в два раза меньше, чем для модельного соединения. В этом случае проявляется влияние стерических затруднений вращения полимерной цепи вокруг 3'-4'-связи³.

На кинетику фотопревращений сополимеров значительное влияние оказывает вязкость среды^{34, 38}. С увеличением вязкости растворов сополимеров наблюдается отклонение реакции термического обесцвечивания от первого порядка³⁴.

Сопоставление значений квантовых выходов фотопроцессов в растворе этилацетата показывает, что при введении фотохрома в полимерную молекулу (XLVa), (XLVIII) не происходит снижения квантовых выходов окрашивания и обесцвечивания.

Существенное уменьшение подвижности фотохромных групп при введении их в главную цепь олигомеров (XXXIX) приводит к уменьшению скорости обесцвечивания в два раза по сравнению с соответствующими димерами и отклонению реакции термического обесцвечивания от первого порядка даже в полярных растворителях³.

Растворы бензтиазолиновых полимеров (XLII) имеют более низкую степень окрашивания, чем индолиноспиропирановые сополимеры (XLV).

При охлаждении раствора полимера (XLIII) наблюдается усиление интенсивности флуоресценции, сопровождающееся снижением эффективности фотообесцвечивания окрашенных растворов³⁵.

2. Фотохромизм сополимеров в твердом состоянии

Особый интерес в связи с практическим применением представляет исследование фотохромизма сополимеров в твердом состоянии. Скорость термического обесцвечивания пленок сополимеров и твердых растворов существенно зависит от T_{ct} полимера, особенно когда спиропиран включен в состав макромолекулы. Этот эффект наиболее ярко проявляется в сополимерах, содержащих фотохром в главной цепи³⁶. Установлено^{38, 49, 50} резкое уменьшение (в 100—500 раз) скорости темнового обесцвечивания сополимеров и твердых растворов спиропирановых мономеров в полимерной матрице при температурах ниже T_{ct} ^{3, 41, 39, 50}. Уменьшение оптической плотности полосы поглощения сополимера $\lambda_{\text{макс}}^{\text{вид}}$ в 10 раз в растворе происходит за несколько минут, а в пленке — за несколько месяцев⁴¹. Долгоживущее окрашенное состояние спиропиранов получено в полимерных матрицах, содержащих реакционноспособные группы, которые могут фотохимически свиваться³⁸.

Кинетика реакции термического обесцвечивания пленок сополимеров при температурах выше T_{ct} описывается уравнением первого порядка и отклоняется от него ниже T_{ct} . Такое поведение пленок согласуется с предположением о существовании двух или более стереоизомеров, скорость взаимопревращения которых значительно отличается в зависимости от подвижности макромолекулы при температурах ниже и выше T_{ct} ^{50, 51}. При температурах выше T_{ct} скорость взаимопревращений изомеров настолько высока, что наблюдается первый порядок реакции обесцвечивания. При этом скорость обесцвечивания сравнима с таковой для растворов спиропиранов⁵⁰. Ниже T_{ct} скорость изомеризации значительно замедляется, и реакция обесцвечивания может быть представлена в виде суммы двух или более параллельно протекающих процессов первого порядка, каждый из которых характеризуется различной константой скорости и энергией активации^{3, 50}.

Однако Лаври и Норс⁵², изучая скорость обесцвечивания 1,3,3- trimетил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'-[2H-1]бензопирана) в различных полимерных матрицах, пришли к заключению, что отклонение реакции обесцвечивания сополимеров в пленке от первого порядка ниже T_{ct} следует связать с неравномерностью распределения свободного объема в стеклообразном состоянии полимера и его усредненным распределением в высокоэластичном состоянии. Реакция термического обесцвечивания 1,3,3- trimетил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'-[2H-1]бензопирана), диспергированного в полиметилметакрилатной матрице, ниже T_{ct} является реакцией первого порядка, что связано с малыми временами релаксации свободного объема в полимере (10—100 сек). Время обесцвечивания твердых растворов указанного выше спиропирана увеличивается в ряду полиметилметакрилат < поливинилхлорид < полистирол < поли-*n*-хлорстиrol вследствие возрастания полярного и стерического влияния макромолекулы⁵².

С аналогичной точки зрения, т. е. исходя из дискретного распределения свободного объема в стеклообразной матрице, рассматривается механизм термического обесцвечивания трех различных индолиноспиро-бензопиранов в аморфных полимерных матрицах (поли(метилметакрилат), поли(*n*-бутилметакрилат), поли(винилацет) и поли(винил-*n*-бутират))⁵³.

Наличие двух констант скоростей обесцвечивания, наряду с изменением энергии активации ниже T_{ct} , обусловлено существованием кинетических элементов макромолекулы с различной релаксационной способностью (например, концевые и боковые группы) и взаимодействием фотохромной молекулы с матрицей⁵³.

Обнаружен разный характер протекания реакций обесцвечивания пленок сополимеров и твердых растворов спиропирана в полимерной матрице. В то время, как на графике в координатах Аррениуса (рис. 4)

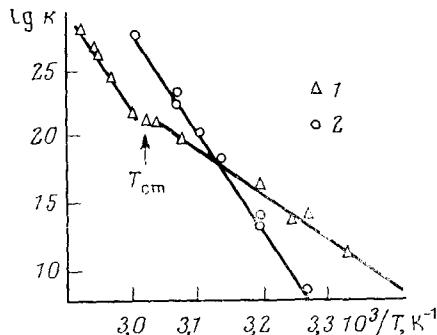
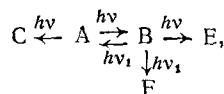


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости реакции темнового обесцвечивания в координатах Аррениуса:
1 — сополимер (XLVI),
2 — матричная смесь

для твердого раствора 1-(β -метакрилоилоксиэтил)-3,3-диметил-6'-нитро-спиро(индолин-2,2'-[2H-1]бензопирана) в полизобутилметакрилате наблюдается резкое увеличение скорости обесцвечивания с увеличением температуры, для пленки сополимера (XLVI) наблюдается перегиб кривой вблизи T_{ct} . Увеличение эффективной энергии активации выше T_{ct} связано с дополнительной энергией активации вязкого течения³.

Влияние полимерной матрицы на скорость обесцвечивания спиропиранов в основном определяется полярностью полимера и полностью согласуется с сильным отрицательным сольватохромизмом мероцианинового ядра^{3, 50, 52, 39, 53}. Этот факт, а также чувствительность мероцианиновой формы к стерическим факторам делают возможным применение бензопиранов как индикаторов молекулярного взаимодействия полимеров^{3, 49, 50, 52}.

Фотохромные превращения в сополимерах спиропирана в твердом состоянии в отличие от растворов сопровождается процессами фоторазрушения и окисления. Это явление, названное усталостью⁵⁴, возникает в результате двух фотопроцессов, за которые ответственны бесцветная и окрашенная формы. В работе³⁸ предложена схема фотохромных превращений сополимеров (XLVa) и (XLVIII), которую можно представить в следующем виде:



где А и В — исходная и окрашенная формы спиропирана, С, F и E — продукты фоторазрушения под действием УФ- $(h\nu)$ и видимого света ($h\nu_1$).

Явление усталости сополиэфира (XL) при температурах выше T_{ct} иллюстрируется⁵⁵ рис. 5, где оптическая плотность окрашенной формы в фотостационарном состоянии уменьшается после каждого периода облучения. Этот эффект значительно менее ярко выражен в вакууме, что свидетельствует о влиянии на процесс кислорода.

Недавно было найдено³⁸, что квантовые выходы фотоокрашивания сополимеров (XLVa) и (XLVIII) в три раза меньше, чем наблюдаемые

в твердых растворах спиропиранов в полимерной матрице. Это связано с торможением вращения частей молекулы спиропирана друг относительно друга, вызванным как высокой структурной вязкостью среды, так и прикреплением одной из частей молекулы фотохрома к полимерной цепи³⁸.

В последнее время обнаружены интересные явления, связанные с фотохромизмом спиропирановых полимеров: повышение стойкости сополимеров со спиропирановыми группировками в процессах фото- и радиационной деструкции³⁵ и фотомеханический эффект^{3, 30}. Последний обнаружен на нитях и пленках, приготовленных из сшитого фотохромного

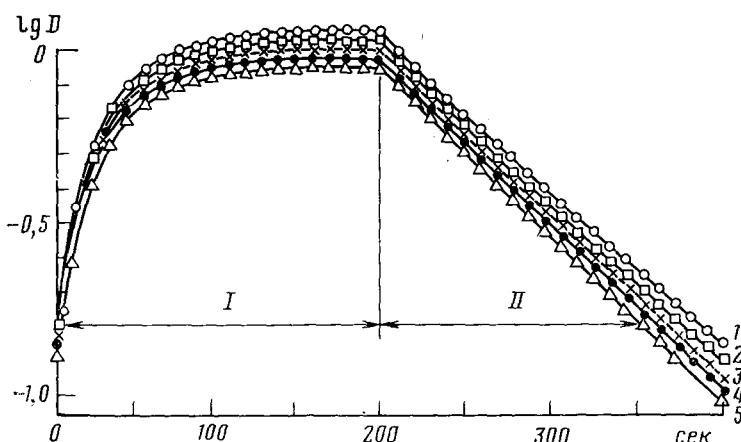


Рис. 5. Фотохромное поведение сополиэфира бис-индолиноспиропирана при 65,3°C; I — период облучения, II — темновой период. 1, 2, 3, 4, 5 — кривые после первого, второго и так далее циклов облучения

поли(этилакрилата) (XLXI). При облучении УФ-светом в строго изотермических условиях наблюдается усадка на 2—3%; в темноте размеры образца возвращаются к исходным. Эти фотомеханические явления хорошо воспроизводимы и обусловлены возрастанием энтропии полимерной цепи вследствие увеличения гибкости открытогоцепных мероцианинов по сравнению с жесткими спиропиранами³⁰. Величина усадки зависит от напряжения, прикладываемого к образцу, температуры, степени сшивки и положения прикрепления фотохрома. Значительно меньшие по сравнению с величинами в случае темнового обесцвечивания энергии активации и времена возвращения к исходным размерам в темноте свидетельствуют о том, что фотомеханическое поведение фотохромных полимеров контролируется не только изомеризацией, но связано, как и в случае азосоединений²⁹, со свойствами полимерной матрицы.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование спектральных и кинетических характеристик, а также квантовых выходов фотоокрашивания фотохромных полимеров показало в ряде случаев их отличие от низкомолекулярных аналогов. Кроме того, поведение фотохромных полимеров в твердом состоянии и в растворах сильно различается. При сильном взаимодействии растворителя с полимером фотохромные свойства полимеров приближаются к свойствам низкомолекулярных аналогов. Когда это взаимодействие менее ярко выра-

жено, как, например, в случае сополимеров стирола и метилметакрилата с индолиноспиропираном в растворителях низкой полярности, механизм реакции темнового обесцвечивания полимеров отличается от такового для модельного соединения и определяется полярным и стерическим влиянием макромолекулы. Для полиэлектролитов, содержащих азогруппы, изменение конформации полиэлектролита в зависимости от рН раствора коррелирует с константой скорости темновой реакции.

В случае твердых полимеров фотохромное поведение групп, включенных в состав макромолекулы, зависит от физического состояния полимера. Если при фотохромном переходе происходит заметное изменение конформации фоточувствительных групп, например, *цик* — *транс*-изомеризация, то вследствие сильных пространственных затруднений в твердом стеклообразном состоянии скорость перехода существенно замедляется. В высокоэластическом состоянии отклонения от поведения полимера в растворе выражены менее ярко.

Поведение сополимеров с ковалентно связанными фотохромными группами, особенно когда они входят в основную цепь макромолекулы, отличается от поведения матричных полимеров. В недавно появившейся работе Сметса⁵⁵ экспериментально показано, что константа скорости темнового обесцвечивания матричной смеси, содержащей индолиноспиропиран, на порядок выше величины для фотохромных сополиэфиров.

Таким образом, изменение структуры полимера и ориентации полимерной матрицы делает возможным получение материалов с различными фотохромными характеристиками материала ($\lambda_{\text{мак}}^{\text{вид}}$, константа скорости темнового обесцвечивания), т. е. цветом и стабильностью изображения. Указанные факторы наряду с лучшей технологичностью процессов получения фотохромных материалов из фотохромных сополимеров по сравнению с введением низкомолекулярного фотохромного соединения в полимерную матрицу объясняют возрастающий в последние годы интерес исследователей к изучению фотохромных сополимеров.

Однако, несмотря на широкое изучение спектральных и кинетических характеристик фотохромных переходов, мало внимания уделяется изучению фотохимических характеристик полимеров, таких как квантовый выход фотоокрашивания, фотообесцвечивания, светочувствительность. Мало работ посвящено изучению механизма фотопревращений в полимерах. Отсутствие указанных данных не позволяет в ряде случаев оценить возможность практического использования синтезированных фотохромных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Барачевский, М. А. Гальберштам, Ю. Е. Герасименко, Ю. Н. Герулайтис, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 85 (1974).
2. G. H. Dorion, A. F. Wiebe, Photochromism: Optical and Photographic Application, London, Focal Press, 1970.
3. G. Smets, Pure Appl. Chem., 30, 1 (1972).
4. J. Vitry, Chem. et ind., 102, 1333 (1969).
5. S. Dähne, Z. Wiss Photogr., 62, 189 (1968).
6. Photochromism. Technology of Chemistry, v. 3, ed. by G. H. Brown, N. Y., Wiley-Intersc., 1971.
7. I. I. Laverty, Z. C. Gardlund, J. Polymer Sci., B7, 161 (1969).
8. Пат. США 3483162 (1969); РЖХим., 1971, 2C306.
9. H. Kamogawa, J. Polymer Sci., A-1, 9, 335 (1971).
10. H. Kamogawa, H. Watanabe, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 1645 (1973).
11. Японск. пат. 44355 (1972); РЖХим., 1973, 20C401.
12. Японск. пат. 44354 (1972); РЖХим., 1973, 20C261.
13. H. Kamogawa, Kogyogijitsu, 4, 16 (1963).
14. H. Kamogawa, M. Kato, H. Sugiyama, J. Polymer Sci., A-1, 6, 2967 (1968).
15. H. Kamogawa, J. Appl. Polym. Sci., 13, 1883 (1969).

16. H. Kamogawa, H. Hasegawa, Там же, 17, 745 (1973).
17. M. S. Simon, P. T. Moore, J. Polymer Sci.: Polym. Chem. Ed., 13, 1 (1975).
18. Японск. пат. 7897 (1972); РЖХим., 1973, 5C339.
19. M. Goodman, M. L. Falxa, J. Am. Chem. Soc., 89, 3863 (1967).
20. R. Lovrien, J. C. B. Waddington, Там же, 86, 2315 (1964).
21. H. Fink, Plaste und Kautschuk, 18, 645 (1971).
22. R. Lovrien, Proc. Nat. Acad. Sci. USA., 57, 236 (1967).
23. G. van der Veen, W. Prins, Photochem. and Photobiol., 19, 191 (1974).
24. G. van der Veen, R. Hoguest, W. Prins, Там же, 19, 197 (1974).
25. D. Braun, J. Berger, Macrom. Chem., 171, 83 (1973).
26. D. Tabak, H. Morawetz, Macromolecules, 3, 403 (1970).
27. C. S. Paik, H. Morawetz, Там же, 5, 171 (1972).
28. W. J. Priest, M. M. Sifain, J. Polymer Sci., A-1, 9, 3161 (1971).
29. F. Algolinti, F. P. Gay, Macromolecules, 3, 349 (1970).
30. G. Smets, F. Blauwe, Pure Appl. Chem., 39, 225 (1974).
31. G. Van der Veen, W. Prins, Nature, physical science, 230, 69 (1971).
32. R. C. Schulz, Pure Appl. Chem., 34, 320 (1973).
33. M. Goodman, A. Kossoy, J. Am. Chem. Soc., 88, 5010 (1966).
34. P. H. Vandewijer, G. Smets, J. Polymer Sci., C22, 231 (1968).
35. В. А. Кронгауз, Е. Л. Зайцева, Н. С. Кардаш, А. Л. Прохода, сб. Тезисы докладов I Всес. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, Киев, 1972, стр. 176.
36. G. A. Delzenne, Proc. III Int. Congr. Reprogr., London, 1971; Cuflford, 1971, p. 169.
37. Пат. ФРГ 1949715 (1970); С. А., 73, 25330 (1970).
38. Н. С. Кардаш, В. А. Кронгауз, Е. Л. Зайцева, А. В. Мовшович, Высокомол. соед., 16A, 390 (1974).
39. J. Verborgt, G. Smets, J. Polym. Sci., A-1, 12, 2511 (1974).
40. В. Д. Арсенов, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2489.
41. M. Kikuchi, T. Kakurai, T. Noguchi, Nippon Kagaku Kaishi, 8, 1323 (1972); РЖХим., 1973, 4C311.
42. Пат. США 3666525 (1972); РЖХим., 1973, 7H746.
43. К. Г. Джапаридзе, Д. П. Майсурадзе, В. О. Ананиашвили, Ш. А. Ахабадзе, Д. Л. Лоладзе, сб. Тезисы докладов на II Всес. совещ. по фотохимии, Сухуми, 1974, стр. 166.
44. Пат. США 3652675 (1972); РЖХим., 1973, 1H110.
45. M. Kikuchi, T. Kakurai, T. Noguchi, Кобунси робунсю, 31, 551 (1974); С. А., 82, 73605 (1975).
46. P. H. Vandewijer, G. Smets, J. Polymer Sci., A-1, 8, 2361 (1970).
47. Англ. пат. 1278775 (1972); РЖХим., 1973, 7H742.
48. Е. И. Меркулов, А. В. Ванников, Г. М. Чернов, В. Д. Арсенев, В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2492.
49. Z. G. Gardlund, J. Polymer Sci., B6, 57 (1968).
50. Z. G. Gardlund, J. J. Laverty, Там же, B7, 719 (1969).
51. J. B. Flannery, J. Am. Chem. Soc., 30, 5660 (1968).
52. N. G. Lawrie, A. M. North, Europ. Polymer J., 9, 345 (1973).
53. M. Kryszewski, D. Lapienis, B. Nadolski, J. Polymer Sci., A-1, 11, 2423 (1973).
54. M. Накадзава, К. Есуда, Х. Кокадо, Э. Иноуэ, Қочё қагаку дзасси, 74, 137 (1971); РЖХим., 1971, 15C62.
55. G. Smets, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 2223 (1975).

Институт химической физики
АН СССР, Москва