

Г. И. ЛАШКОВ, М. Г. КРАКОВЯК, Н. С. ШЕЛЕХОВ,  
Л. С. ШАЦЕВА, С. С. СКОРОХОВ

# ВНУТРИЦЕПНАЯ ФОТОДИМЕРИЗАЦИЯ ХРОМОФОРНЫХ ГРУПП В ПОЛИМЕРАХ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 26 IX 1973)

Среди фотофизических явлений, отражающих взаимодействие хромофорных групп в цепях макромолекул, известны и интенсивно исследуются процессы образования эксимеров, а также безызлучательный перенос энергии по синглетным и триплетным уровням (<sup>1</sup>). В настоящей работе сообщается о результатах изучения эффекта внутрицепной фотодимеризации хромофоров, находящихся в боковых группах макромолекул.

В качестве хромофора, присоединенного к полимерным цепям, выбран антрацен (А), реакции фотодимеризации которого в жидких растворах хорошо известны (<sup>2</sup>). Димеризация А происходит в результате встречи возбужденной в синглетном состоянии молекулы А\* с А и образования переходного комплекса с параллельным расположением плоскостей молекул и максимальным сближением мезоуглеродных атомов (<sup>3</sup>). Учитывая стереоспецифичность реакций фотодимеризации, при выборе химической структуры макромолекул мы остановились на присоединении А к главным цепям с помощью гибких ацилоксиметиленовых групп (см. табл. 1). Их подвижность должна была способствовать реализации благоприятных для

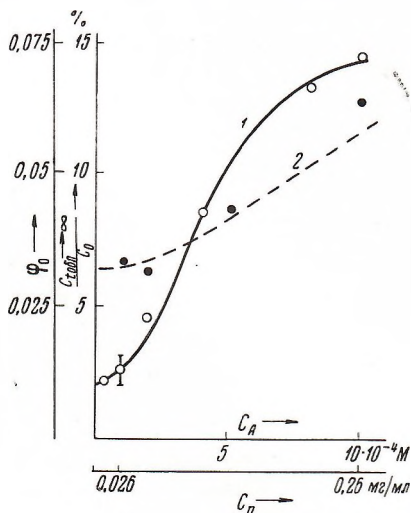


Рис. 1. Концентрационная зависимость величины начального квантового выхода фотодимеризации  $\phi_0$  (1) и предельно достижимого при фотодимеризации остаточного количества групп  $C_{t, \text{obl} \rightarrow \infty} / C_0$  (2) в поли-9-антриметилметакрилате (табл. 1 полимер 1) в обескислороженном растворе в диоксане при 293° К.  $C_A$  — рабочая концентрация  $C_0$  антраценовых хромофоров,  $C_{\Pi}$  — рабочая концентрация полимера

фотодимеризации ориентаций А\* и А. Была исследована реакционная способность в ходе фотопроцесса для трех типов полимерных структур: с хромофорной группой в каждом звене (табл. 1, полимер 1), со статистическим распределением (полимер 2) и с парным распределением хромофорных групп по длине полимерной цепи (полимеры 3, 4 и 5). Оказалось, что реакция фотодимеризации может быть осуществлена для всех исследованных полимеров.

Кинетику исчезновения антраценовых ядер измеряли при облучении светом с длиной волны  $\lambda$  365 мμ обескислороженных растворов полимеров

Квантовые выходы внутрицепной димеризации в обескислороженных растворах антраценсодержащих полимеров в диоксане при 293° К

№№ п.п.	Химическое строение полимера *	Концентрация полимера в растворе, мг/мл	Квантовый выход фото-димеризации $\Phi_0$
1	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{A} \end{array} \right]_m$	0,03	0,01
2	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{A} \end{array} \right]_m$ $m/n \approx 1/13$	0,17	0,015
3	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{C}=\text{O} \\   \quad   \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{A} \\   \\ \text{A} \end{array} \right]_m$ $m/n \approx 1/20$	0,23	0,01
4	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{C}=\text{O} \\   \quad   \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{A} \quad \text{A} \end{array} \right]_m$ $m/n \approx 1/16$	0,14	0,03
5	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \left[ \begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\    \quad    \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{A} \quad \text{A} \end{array} \right]_m$ $m/n \approx 1/30$	0,12	0,03
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{A} \quad \text{A} \end{array}$	0,025 ( $0,5 \cdot 10^{-4} M$ )	0,0015

\* А-9-антрил. Значения характеристической вязкости  $[\eta]$  (25° С, диоксан): для № 1 — 0,08 дл/г, для №№ 2—5 (исходные сополимеры метилметакрилата с непредельными кислотами) — от 0,5 до 1,5 дл/г.

в диоксане при температуре 293° К. Квантовый выход фотореакции не изменялся при интенсивностях действующего света  $(0,6-6) \cdot 10^{16}$  квант/см<sup>2</sup>·сек. Спектры поглощения облученных полимеров были подобны спектру поглощения фотодимеров (D) антрацена.

Величины квантовых выходов фотодимеризации в начале облучения растворов  $\phi_0$  приведены в табл. 1. Концентрационная зависимость величины  $\phi_0$  и предельно достижимой в фотопроцессе степени обеднения растворов антраценовыми ядрами  $C_{\text{тобл} \rightarrow \infty} / C$  представлена для полимера 1 на рис. 1. Оба параметра сильно зависят от рабочей концентрации  $C_0$  полиме-

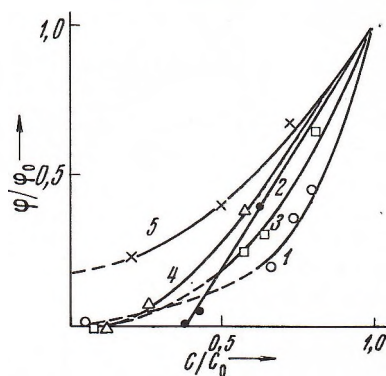


Рис. 2. Зависимость величины квантового выхода фотодимеризации от доли антраценовых групп  $C/C_0$ , оставшейся в полимерах при их облучении светом 365 мμ в обескислороженных диоксановых растворах при 293° К. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1. Рабочие концентрации  $C_0$  указаны там же

ра, являясь чувствительным тестом межцепных взаимодействий. Выход на плато представленных зависимостей при  $C_0 \leq 0,026$  мг/мл свидетельствует о том, что при малых  $C_0$  фотохимический процесс обусловлен преимущественно реакциями внутрицепной димеризации.

Исследование кинетики фотодимеризации при малых  $C_0$  показало, что квантовые выходы внутрицепной димеризации резко уменьшаются по мере расходования антраценовых ядер в макромолекулах. На рис. 2 представлены зависимости квантовых выходов фотодимеризации  $\phi$ , нормированных к выходу в начале облучения  $\phi_0$ , от текущей концентрации антраценовых ядер  $C$ , отнесенной к их концентрации в начале облучения  $C_0$ . Вид зависимостей  $\phi/\phi_0 = f(C/C_0)$  можно было бы объяснить, предполагая взаимодействие лишь близко расположенных по цепи молекул  $A^*$  и  $A$ . В этом случае необходимо учитывать следующий ряд причин, вызывающих снижение квантового выхода димеризации в ходе фотопроцесса: 1) уменьшение внутримолекулярной подвижности макромолекул по мере накопления циклов, включающих часть главной цепи, ацилоксиметиленовые мостики и D; 2) структурная и композиционная неоднородность цепей. Преимущественное расходование в фотопроцессе наиболее чувствительных пар хромофоров может быть обусловлено локализацией на последних энергии электронного возбуждения, мигрирующей вдоль полимерных цепей; 3) образование структур типа ADADDADD с разьединенными группами A при фотопревращении макромолекул типа 1 (табл. 1). В случае сополимеров статистический вес таких структур является функцией как микроблочности так и микротактичности.

Сопоставление фоточувствительности исследованных полимеров и простейшей модели, представляющей пару химически связанных антраценовых групп (табл. 1, соединение № 6), свидетельствует о том, что встраивание последней в полимерную цепь резко увеличивает склонность хромофоров к фотодимеризации. Вероятно, этот эффект обусловлен уменьшением числа возможных конформеров модельной структуры в полимерной цепи и ростом статистического веса благоприятных для димеризации ориентаций. Нельзя, однако, исключить из рассмотрения эффект, связанный с взаимодействием удаленных по цепи хромофорных групп (эффект дальнего действия).

Результаты исследования реакции фотодимеризации присоединенных к макромолекулам хромофорных групп дают основание полагать, что эта реакция может быть использована в качестве чувствительного индикатора для изучения некоторых физико-химических свойств полимеров. При этом, исследуя параметры реакции по мере исчерпания исходных хромофоров, можно получать не только обобщенную, но и дифференцированную характеристику различающихся по реакционной способности хромофорных групп.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность В. А. Ермакову и А. С. Черкасову за постоянный интерес к работе и полезную дискуссию по ее результатам.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР  
Ленинград

Поступило  
17 VIII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. B. Fox, J. Pure and Appl. Chem., 30, 87 (1972). <sup>2</sup> А. С. Черкасов, В сборн. Молекулярная фотоника, «Наука», 1970, стр. 244. <sup>3</sup> J. B. Birks, Photo-physics of Aromatic Molecules, London, 1970.