

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ФОТОХРОМИЗМОМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ СПИРОПИРАНА С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

© В. А. Барачевский^{1,2}, Т. М. Валова¹

¹ Центр фотохимии Федерального научно-исследовательского центра
«Кристаллография и фотоника» РАН,
119421, г. Москва, ул. Новаторов, д. 7а, к. 1

² Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии
при Президиуме РАН,
117997, г. Москва, Профсоюзная ул., д. 65, стр. 6
E-mail: barva@photonics.ru

Поступила в Редакцию 6 апреля 2019 г.

После доработки 14 января 2021 г.

Принята к публикации 25 января 2021 г.

Проведено спектрально-кинетическое исследование флуоресцентных свойств комплексов молекул фотохромного нитрозамещенного спиропирана с катионами металлов, различающихся сродством к электрону, в полимерных матрицах различной природы. Показано, что фотоиндуцированное динамическое изменение окраски определяется изменением не только поглощения, но и люминесценции комплексов, проявляющих отрицательный фотохромизм. Выявлена роль протонных комплексов в фотохромных превращениях мероцианиновой формы спиропирана.

Ключевые слова: *фотохромизм; спектроскопия; спиропиран; катионы металлов; комплексы*

DOI: 10.31857/S0044461821030038

Расширение сфер применения фотохромных материалов [1] способствовало возрастанию интереса к исследованию явления отрицательного фотохромизма, заключающегося в обратимом фотообесцвечивании фотохромных веществ [2, 3].

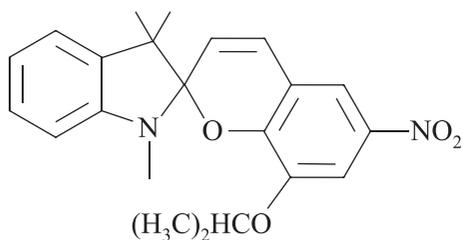
Ранее нами было показано, что фотохромные системы с отрицательным фотохромизмом могут быть созданы на основе комплексов фотохромных нитрозамещенных спиропиранов с ионами металлов, образующихся как в растворах, так и в полимерных матрицах [4]. Настоящая работа является логическим продолжением ранее выполненного исследования.

Цель работы — изучение флуоресцентных свойств полимерных систем на основе комплексов спиропирана с ионами металлов, проявляющих отрицательный фотохромизм в полимерных матрицах различной природы.

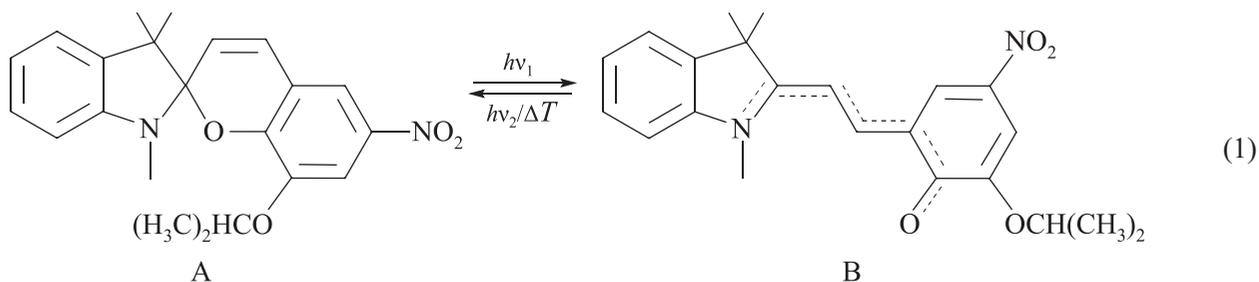
Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись комплексы спиропирана [4] с ионами металлов Mg^{2+} и Tb^{3+} , образующимися при растворении безводных солей

$Mg(ClO_4)_2$ (кат. № 222283, Aldrich) и $Tb(NO_3)_3$ (кат. № 217212, Aldrich).



Полимерными связующими служили коммерческие полиметилметакрилат (кат. № 445746, Aldrich), ацетобутират целлюлозы (кат. № 419036, Aldrich) и амидсодержащий сополимер АС-А (ТУ 2216-009-95611404–2006, ООО «НПК «ШУРАВИ»). В качестве растворителей для получения пленок на основе сополимера АС-А применяли смесь ацетонитрила (кат. № 271004, Aldrich) и толуола (кат. № 244511, Aldrich). Полиметилметакрилатные пленки готовили с использованием смеси ацетонитрила и ацетона (кат. № 154598, Aldrich). В случае получения пленок с использованием полимера ацетобутират целлюлозы применяли ацетонитрил. Полимерные фотохромные композиции получали смешиванием растворов полимера и фотохромного соединения или его комплекса. Для проведения исследований были приготовлены полимерные композиции с содержанием спиропирана $c = 0.75$ мас% по



При облучении фотохромной пленки УФ-светом циклическая форма А спиропирана в результате фотодиссоциации связи —С—О— в пирановом фрагменте и последующей темновой *цис-транс* изомеризации превращается в открытую мероцианиновую форму В, которая спонтанно или под действием видимого излучения возвращается в исходную форму А [схема (1)] [4]. Этот процесс ускоряется при нагревании пленки.

Спектры возбуждения флуоресценции (рис. 1, кривые 3, 5, 7) свидетельствуют о том, что появление флуоресценции (рис. 1, кривые 4, 6, 8) обусловлено фотоиндуцированным образованием мероцианиновой формы спиропирана. Спектры поглощения и флуо-

отношению к массе сухого полимера. Соотношение содержания спиропирана и ионов металла составляло 1:100. Приготовленные полимерные композиции наносили на кварцевые стекла методом полива, сушили при комнатной температуре в темном месте до полного испарения растворителя, а затем досушивали в сушильном шкафу при 60°C в течение 60 мин.

Спектральные измерения полимерных пленок проводили с использованием спектрофотометра Cary 50 bio (Varian). Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian).

Фотоокрашивание полимерных слоев осуществляли УФ-излучением ксеноновой лампы L8253 осветителя LC-4 (Hamamatsu) через светофильтр УФС-1, фотообесцвечивание достигалось воздействием излучения видимого диапазона через светофильтр ЖС-10.

Обсуждение результатов

Обратимые изменения фотоиндуцированных спектров поглощения, возбуждения флуоресценции и флуоресценции (рис. 1) спиропирана в полиметилметакрилатной пленке свидетельствуют о проявлении этим соединением положительного фотохромизма, который заключается в обратимом его фотоокрашивании и темновом обесцвечивании:

ресценции характеризуются максимумами при 555 и 600 нм соответственно (см. таблицу). Интенсивность флуоресценции изменяется в процессе фотохромных превращений симбатно с изменением оптической плотности в полосе поглощения мероцианиновой формы.

После введения в полимерный раствор ионов магния спектр поглощения спиропирана изменяется. В спектре появляются полосы поглощения в видимой области с двумя максимумами при 430 и 500 нм (см. таблицу; рис. 2, кривая 1). Облучение пленки видимым светом приводит к ее обратимому обесцвечиванию (см. таблицу; рис. 2, кривая 2), т. е. к проявлению

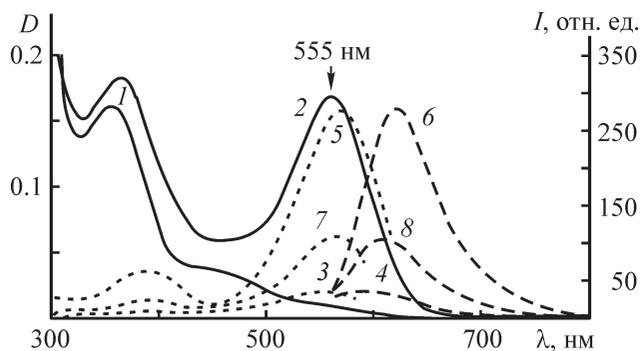


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2), возбуждения флуоресценции при измерении на длине 600 нм (3, 5, 7) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 555 нм (4, 6, 8) спиропирана в полиметилметакрилатной пленке до (1, 3, 4), после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (2, 5, 6) и последующей темновой релаксации (7, 8).

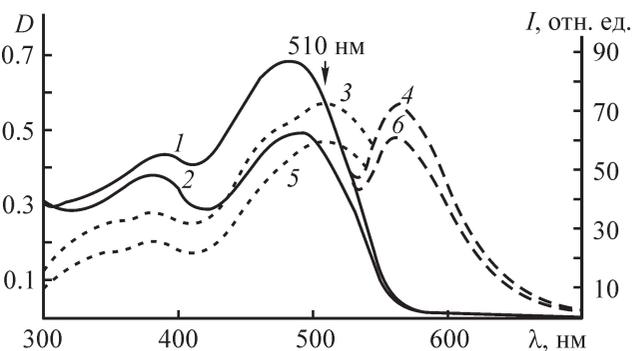


Рис. 3. Спектры поглощения (1, 2), возбуждения флуоресценции при измерении на длине 563 нм (3, 5) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 510 нм (4, 6) спиропирана с Tb^{3+} в полиметилметакрилатной пленке до (1, 3, 4) и после облучения видимым светом (2, 5, 6).

отрицательного фотохромизма [4], обусловленному образованием в темновых условиях фотохромного комплекса иона металла с фенолятным кислородом мероцианиновой формы спиропирана [схема (1)].

Полоса флуоресценция с максимумом при 575 нм (рис. 2, кривая 4) обусловлена присутствием в пленке молекул спиропирана в мероцианиновой форме, образующих комплексы с ионами магния. Она гипсохромно сдвинута на 25 нм относительно полосы поглощения мероцианиновой формы, регистрируемой в отсутствие ионов в полимере (см. таблицу). Вторая коротковолновая полоса поглощения, по-видимому, принадлежит протонированной мероцианиновой форме спиропирана [3], которая не проявляет люминесцентных свойств.

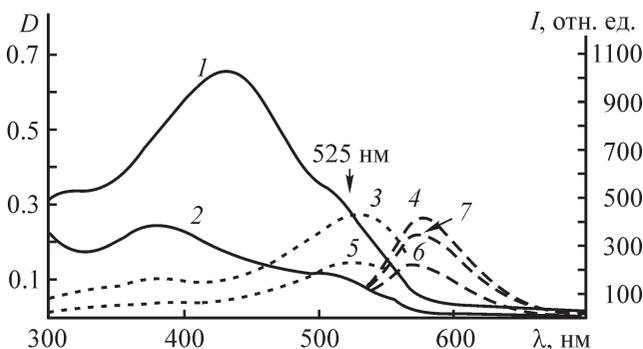


Рис. 2. Спектры поглощения (1, 2), возбуждения флуоресценции при измерении на длине 575 нм (3, 5) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 525 нм (4, 6, 7) спиропирана в присутствии Mg^{2+} в полиметилметакрилатной пленке до (1, 3, 4), после облучения видимым светом (2, 5, 6) и последующей темновой релаксации (7).

Подобные спектральные и флуоресцентные изменения наблюдаются для спиропирана с катионами тербия (см. таблицу; рис. 3). В отличие от комплексов с ионами магния в спектре поглощения наблюдается только длинноволновая полоса поглощения комплекса мероцианиновой формы с ионом тербия, максимум которой сдвигается на 35 нм в коротковолновую область спектра относительно максимума полосы поглощения мероцианиновой формы, регистрируемой в отсутствие катиона тербия (см. таблицу). При этом полоса поглощения протонного комплекса с максимумом при 430 нм спектрально не проявляется (см. таблицу).

Использование в качестве полимерного связующего ацетобутирата целлюлозы практически не приводит к существенным различиям в изменении

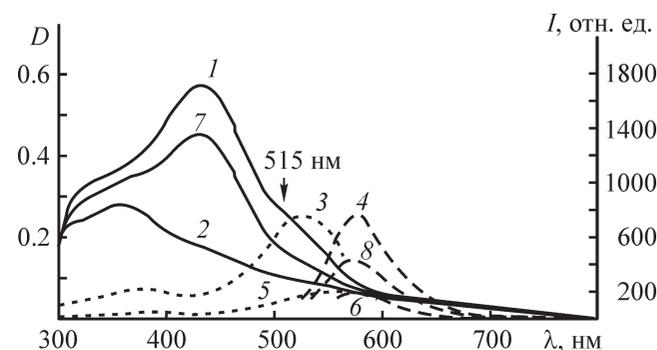


Рис. 4. Спектры поглощения (1, 2, 7), возбуждения флуоресценции при измерении на длине 575 нм (3, 5) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 515 нм (4, 6, 8) спиропирана с Mg^{2+} в сополимере АС-А до (1, 3, 4), после облучения видимым светом (2, 5, 6) и последующей темновой релаксации (7, 8).

Спектральные и люминесцентные характеристики спиропирана в полимерных пленках без и в присутствии ионов металлов (при соотношении концентраций спиропирана и ионов металлов 1:100)

Полимер	Ион	Максимум полосы поглощения λ , нм (оптическая плотность в максимуме полосы поглощения D)		Максимум полосы флуоресценции $\lambda_{\text{фл}}$, нм (интенсивность флуоресценции в максимуме полосы флуоресценции $I_{\text{фл}}$, отн. ед.)	
		до облучения	после облучения	до облучения	после облучения
Полиметилметакрилат	—	355 (0.16)	555 (0.17)	600 (35)	625 (275)
		445 (0.04)			
		555 (0.01)			
	Mg^{2+}	430 (0.66)	380 (0.24)	575 (420)	575 (220)
		500пл (0.36)	500 (0.12)		
		485 (0.68)	485 (0.48)		
Tb^{3+}	388 (0.43)	380 (0.38)	565 (75)	565 (60)	
	485 (0.68)	485 (0.48)			
	—	—			
Ацетобутират целлюлозы	—	350 (0.08)	550 (0.08)	600 (70)	620 (140)
		550 (0.03)			
		505пл (0.25)			
	Mg^{2+}	430 (0.46)	380 (0.27)	572 (240)	565 (65)
		505пл (0.25)	505 (0.07)		
		—	—		
Tb^{3+}	377 (0.30)	370 (0.29)	555 (55)	555 (50)	
	490 (0.45)	490 (0.34)			
	—	—			
Амидосодержащий сополи- мер АС-А (образец изго- товлен в 2017 г.)	—	350 (0.13)	375 (0.28)	600 (45)	630 (675)
		560 (0.71)			
		—			
	Mg^{2+}	430 (0.57)	365 (0.28)	575 (760)	575 (185)
		515пл (0.25)	515 (0.10)		
		—	—		
Tb^{3+}	375 (0.32)	500 (0.36)	560 (65)	560 (52)	
	490 (0.56)	—			
	—	—			
Амидосодержащий сополи- мер АС-А (образец изго- товлен в 2015 г.)	—	350 (0.26)	370 (0.34)	595 (65)	623 (775)
		465 (0.03)			
		560 (0.01)			
	Mg^{2+}	430 (0.77)	415 (0.28)	555 (1275)	580 (500)
		515пл (0.35)	515 (0.09)		
		—	—		
Tb^{3+}	430 (0.62)	420 (0.38)	577 (740)	517 (577)	
	510пл (0.26)	510 (0.11)			
	—	—			

Примечание. пл — плечо полосы поглощения.

спектральных и флуоресцентных свойств полимерных пленок, содержащих комплексы спиропирана с ионами магния и тербия (см. таблицу).

Близкие результаты получены для фотохромных пленок с прямым и обратным фотохромизмом с использованием сополимера АС-А, который характеризуется большим свободным молекулярным объемом (рис. 4, 5). Отличительной особенностью является более интенсивная флуоресценция комплексов мероцианиновой формы спиропирана с ионами металлов (см. таблицу).

Интересные особенности спектрального проявления комплексообразования мероцианиновой формы

спиропирана с ионами металлов наблюдаются для образцов, которые хранились в течение длительного времени (см. таблицу). Если спектры поглощения комплексов мероцианиновой формы спиропирана с ионами магния остаются неизменными спустя 2 года (см. таблицу), то в спектрах поглощения комплексов с ионами тербия проявляются значительные изменения (см. таблицу; рис. 6). Как и в случае полимерных слоев, содержащих комплексы с ионами магния, появляется полоса поглощения протонированной мероцианиновой формы спиропирана с максимумом при 430 нм. Следует отметить, что интенсивность флуоресценции усиливается с временем хранения фо-

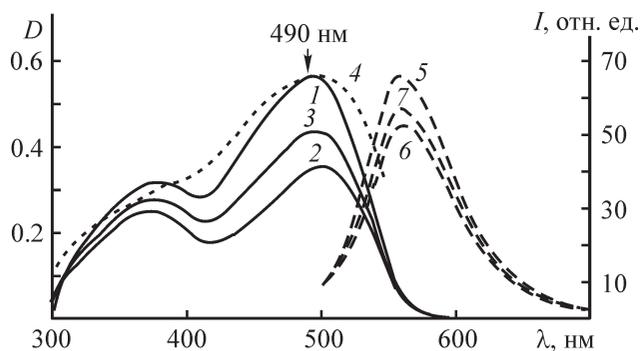


Рис. 5. Спектры поглощения (1–3), возбуждения флуоресценции при измерении на длине 560 нм (4) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 490 нм (5–7) спиропирана с Tb^{3+} в сополимере АС-А до (1, 4, 5), после (2, 6) облучения видимым светом и последующей темновой релаксации (3, 7).

Образец получен в 2017 г.

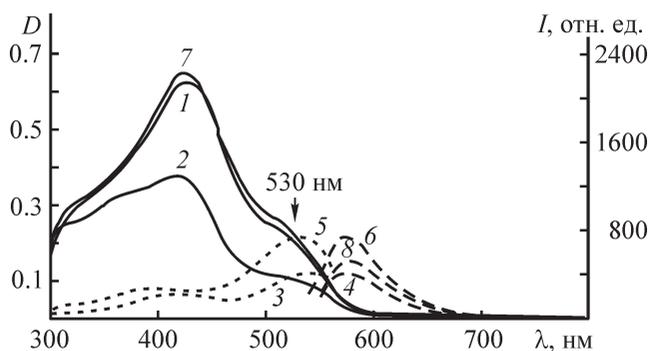


Рис. 6. Спектры поглощения (1, 2, 7), возбуждения флуоресценции при измерении на длине 577 нм (3, 5) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 530 нм (4, 6, 8) образца спиропирана с Tb^{3+} в сополимере АС-А до (1, 5, 6), после облучения видимым светом (2–4) и последующей пятидневной темновой релаксации (7, 8).

Образец получен в 2015 г.

тохромных пленок, что можно объяснить испарением остатков растворителя и, как следствие, увеличением жесткости полимерной матрицы.

Результаты исследования флуоресцентных свойств полимерных пленок на основе фотохромного спиропирана в отсутствие ионов металлов показывают, что пленки, обладая положительным фотохромизмом, проявляют, как и в растворах, фотоиндуцированную флуоресценцию, обусловленную образованием мероцианиновой формы под действием УФ-света. Эти же свойства проявляют и полимерные пленки на основе комплексов спиропирана и ионов металлов, обладающие отрицательным фотохромизмом. Однако

флуоресцентные свойства этих пленок обусловлены образующимися в темноте комплексами мероцианиновой формы с ионами металлов.

Наблюдаемая в спектрах поглощения полоса поглощения в спектральной области при 430 нм связана с появлением в полимерной матрице нелюминесцирующих протонных комплексов молекул спиропирана, которые образуются в результате разрушения комплексов с ионами металлов. Отсутствие полос поглощения протонных комплексов спиропирана с ионами тербия в свежеприготовленных полимерных слоях по сравнению с комплексами спиропирана с ионами магния и их появление спустя 2 года, по-видимому, обусловлено более высокой эффективностью взаимодействия фенолятного кислорода мероцианиновой формы спиропирана с этим ионом в силу более высокого сродства ионов тербия к электрону по сравнению с ионами магния [3].

Выводы

Фотохромные полимерные материалы на основе комплексов нитрозамещенного спиропирана с ионами металлов проявляют обратимое фотоиндуцированное изменение не только абсорбционных, но и флуоресцентных свойств, обусловленных комплексами мероцианиновой формы с ионами металлов. Это открывает новые возможности для совершенствования покрытий различного типа с динамическим изменением окраски за счет фотоиндуцированного изменения не только поглощения, но и люминесценции. При разработке таких покрытий следует обращать внимание на образование нелюминесцирующих протонных комплексов, образование которых зависит как от природы фотохромного соединения, так и сродства катионов металлов к электрону.

Благодарности

Авторы благодарят В. А. Арсенова за предоставление образца спиропирана.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию МЦАИ РАН (в части спектрально-кинетических исследований) и ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (в части получения фотохромных полимерных пленок).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Барачевский Валерий Александрович, к. ф.-м.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6524-9646>

Валова Татьяна Михайловна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2103-8011>

Список литературы

- [1] Photochromic materials: preparation, properties and applications / Eds H. Tian and J. Zhang. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany, 2016. P. 393–415.
- [2] Barachevsky V. A. Negative photochromism in organic systems // *Rev. J. Chem.* 2017. V. 7. N 3. P. 334–371. <https://doi.org/10.1134/S2079978017030013>
- [3] Aiken S., Edgar R. J. L., Gabbutt C. D., Heron B. M., Hobson P. A. Negatively photochromic organic compounds: Exploring the dark side // *Dyes and Pigments.* 2018. V. 149. P. 92–121. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.09.057>
- [4] Барачевский В. А., Валова Т. М. Спектрально-кинетическое исследование отрицательного фотохромизма систем на основе комплексов спиропиранов с ионами металлов // *Оптика и спектроскопия.* 2017. Т. 123. № 3. С. 377–383 [Barachevsky V. A., Valova T. M. A spectral-kinetic investigation of the negative photochromism of systems based on complexes of spiropyranes with metal ions // *Opt. Spectrosc.* 2017. V. 123. N 3. P. 404–410. <https://doi.org/10/7868/S0030403417090069>].
-