

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541(24+64):543.42

СПЕКТРАЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО И ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ФОТОХРОМИЗМА В ПОЛИЛАКТИДНЫХ СЛОЯХ

© 2022 г. С. С. Голубков^{a,*}, О. В. Баранов^a, В. В. Истратов^a,
Т. М. Валова^b, В. А. Барачевский^{b,c}

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^b Центр фотохимии Федерального научного центра “Кристаллография и фотоника”
Российской академии наук 119421 Москва ул. Новаторов, 7А, Россия

^c Межведомственный центр аналитических исследований по физике, химии и биологии
при Президиуме Российской академии наук
119333 Москва Вавилова, 44, Россия

*e-mail: GolSerg97@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.01.2022 г.

После доработки 18.02.2022 г.

Принята к публикации 01.03.2022 г.

Синтезированы линейные и разветвленные полилактиды и на их основе с использованием нитро-замещенного индолинового спиропирана получены фотохромные полимерные покрытия. С помощью спектрально-кинетических экспериментов показано, что данные покрытия могут проявлять как положительный, так и отрицательный фотохромизм. Характер фотохромизма определяется содержанием разветвленного полилактида.

DOI: 10.31857/S2308113922200025

ВВЕДЕНИЕ

Фотохромизм органических соединений остается одним из инновационных направлений развития современной фотохимии [1]. Усилия ученых, работающих в области фотохромизма, направлены на синтез новых фотохромных соединений, систем и материалов на их основе, проявляющих как положительный фотохромизм (обратимое фотоокрашивание веществ), так и отрицательный (обратимое фотообесцвечивание веществ). Большинство работ посвящено изучению систем с положительным фотохромизмом, хотя системы с отрицательным фотохромизмом не только расширяют функциональные возможности фотохромизма, но и могут обладать высоким ресурсом работы. Это обусловлено тем, что, в отличие от систем с положительным фотохромизмом для осуществления фотохромных превращений используется не высокоэнергетическое УФ-излучение, а низкочастотное видимое излучение.

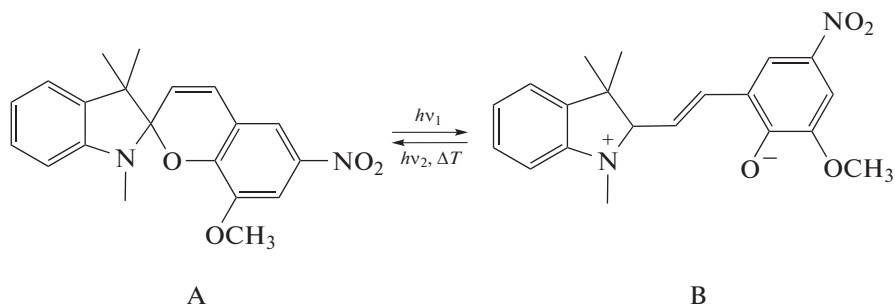
Анализ результатов исследований, выполненных ранее в области отрицательного фотохромизма органических соединений [2, 3], показывает, что данное направление еще не получило должного развития. Большинство опубликованных работ посвящено изучению в растворах отрица-

тельного фотохромизма спиросоединений (спиропиранов и спирооксазинов), основанного на смещении равновесия между циклической и мероцианиновой форм в сторону последней [4–12]. Это достигается в основном за счет изменения полярности и кислотности растворителей, а также комплексообразования молекул спиросоединений с ионами металлов. В ряде случаев увеличению концентрации мероцианиновой формы в исходном состоянии способствует структура фотохромных соединений и природа заместителей [13–18].

В настоящей работе впервые показана возможность получения фотохромных материалов с положительным и отрицательным фотохромизмом с использованием нитрозамещенного спиропирана путем изменения концентрации разветвленного полилактида в слое линейного полилактида.

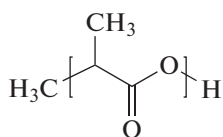
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве фотохромного соединения использовали спиропиран, проявляющий в обычных условиях положительный фотохромизм [19]:

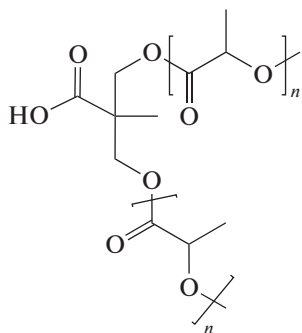


Исходная бесцветная форма А под действием УФ-света испытывает диссоциацию связи $\text{C}-\text{O}$ в пирановом фрагменте и последующую темную *цис-транс*-изомеризацию с образованием окрашенной мероцианиновой формы В. Возвращение в исходное состояние А осуществляется либо спонтанно, либо при облучении видимым светом, поглощаемым мероцианиновой формой В. Скорость реакции темного обесцвечивания возрастает при нагревании фотохромной системы.

Образцы изготовленных фотохромных полимерных пленок представляют собой покрытия, отлитые из линейного полилактида



без и в присутствии разветвленного полилактида



с добавлением фотохромного спиропирана (1.5 мас. %). Содержание разветвленного полилактида в покрытиях изменялось от 0 до 100 мас. %.

Образцы фотохромных покрытий изготавливали следующим образом: растворы линейного и разветвленного полилактида (20 мас. %) в хлористом метиле смешивали для достижения необходимых пропорций (10, 20, 30% и т.д. содержания разветвленного полимера в полимерной матрице). Далее в раствор смеси полимеров вводили фотохромный краситель в виде раствора в хлористом метиле (3 мас. % от массы полимеров). Из полученных растворов методом полива делали фотохромные пленки на предметных стеклах. Об-

разцы высушивали при комнатной температуре в течение 1 суток в темном месте.

Спектрально-кинетические исследования образцов изготовленных фотохромных полимерных пленок проводили с использованием спектрофотометра "Ocean Optics USB2000" и кинетической установки, созданной на его основе.

Зависимость спектрально-кинетических характеристик образцов фотохромных пленок от температуры изучали используя спектрофотометр "Cary 50 bio" ("Varian") с термоячейкой "Peltier", обеспечивающей спектральные измерения при 25, 40, 50 и 60°C. Для исследования полимерные фотохромные покрытия фиксировали на кварцевом стекле размером 1.3 × 4.5 см. Измерения проводили в темноте на одном и том же образце для всех заданных режимов температуры.

Фотохромные превращения осуществляли под действием излучения ксеноновой лампы L8253 осветителя LC-8 фирмы "Hamamatsu". Для фотоокрашивания пленок использовали светофильтр УФС-1, выделяющий УФ-свет из излучения осветителя, а для фотообесцвечивания – светофильтр ЖС-12, пропускающий только излучение видимого спектрального диапазона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено фотоиндуцированное и спонтанное изменение спектров поглощения фотохромного спиропирана в пленке линейного полилактида. В исходном спектре поглощения циклической формы спиропирана наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 385 нм и малоинтенсивная полоса поглощения в видимой области спектра с максимумом при 590 нм (рис. 1, кривая 1; табл. 1). Под действием УФ-излучения интенсивность полосы поглощения в видимой области при 590 нм резко возрастает (рис. 1, кривая 2; табл. 1), а после отключения света снижается вследствие темновой релаксации фотоиндуцированного мероцианинового изомера В в исходную циклическую форму А (рис. 1, кривые 3–6).

Введение разветвленного полилактида в слой линейного полилактида приводит к гипсохром-

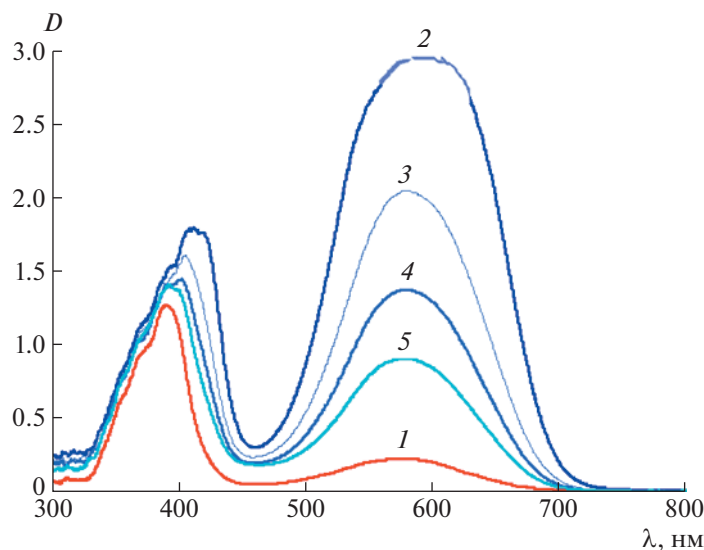


Рис. 1. Спектры поглощения полимерного образца 1 (по табл. 1) до (1) и после облучения через светофильтр УФС 1 (2), а также после темновой релаксации (3, 4) и через 4 дня (5). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ному сдвигу полосы поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы В, достигающему с увеличением концентрации разветвленного полилактида 20 нм (табл. 1). При этом обнаружи-

вается зависимость константы скорости темнового обесцвечивания фотоиндуцированной мероцианиновой формы В спиропирана от концентрации разветвленного полилактида в полимерном слое.

Таблица 1. Спектрально-кинетические свойства фотохромных пленок с положительным фотохромизмом

Образец	Содержание разветвленного полилактида в смеси с линейным, %	$\lambda_A^{\text{макс}}$, нм	$D_A^{\text{макс}}$	$\lambda_B^{\text{макс}}$, нм	$\Delta D_B^{\text{фот}}$	A	$k_{\text{об}}, \text{с}^{-1}$
1	0	375	0.87	590	2.8	$A_1 = 0.64$	$k_1 = 0.31 \times 10^{-2}$
		385	0.88			$A_2 = 1.16$	$k_2 = 0.34 \times 10^{-3}$
		590	0.06				
2	10	370	0.69	580	1.9	$A_1 = 0.42$	$k_1 = 0.36 \times 10^{-2}$
		560	0.12			$A_2 = 0.68$	$k_2 = 0.31 \times 10^{-3}$
3	20	390	1.26	570	2.2	$A_1 = 0.53$	$k_1 = 0.40 \times 10^{-2}$
		560	0.64			$A_2 = 0.91$	$k_2 = 0.38 \times 10^{-3}$
4	30	390	1.17	570	2.1	$A_1 = 0.37$	$k_1 = 0.25 \times 10^{-2}$
		560	0.64			$A_2 = 0.86$	$k_2 = 0.15 \times 10^{-3}$
5	40	390	1.20	570	1.8	$A_1 = 0.25$	$k_1 = 0.27 \times 10^{-2}$
		560	0.72			$A_2 = 0.80$	$k_2 = 0.15 \times 10^{-3}$

Примечание. $\lambda_A^{\text{макс}}$ и $\lambda_B^{\text{макс}}$ – длина волны максимумов полос поглощения исходной формы А и фотоиндуцированной формы В (в видимой области спектра) спиропирана; $D_A^{\text{макс}}$ и $\Delta D_B^{\text{фот}}$ – оптическая плотность в максимуме полос поглощения исходной формы А спиропирана и фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной формы спиропирана в видимой области спектра соответственно; A – предэкспоненциальный фактор; $k_{\text{об}}$ – константа темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы В спиропирана.

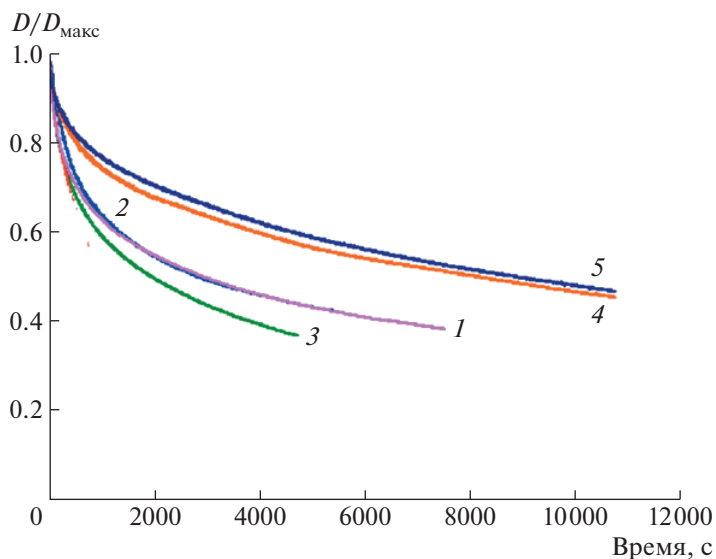


Рис. 2. Нормированные кинетические кривые темновой релаксации спиропирана в полимерных покрытиях линейного полилактида с содержанием разветвленного полилактида 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40% (5).

При содержании разветвленного полилактида в количестве 10 мас. % кинетика темновой релаксации практически не изменяется (рис. 2, кривые 1 и 2; табл. 1). При повышении концентрации разветвленного полилактида до 20 мас. % скорость темновой релаксации возрастает (ср. кривые 1 и 3 на рис. 2; табл. 1). В фотохромных пленках с концентрацией разветвленного полилактида 30 и 40 мас. % скорость темнового обесцвечивания формы В резко падает (ср. кривые 1, 4 и 5 на рис. 2; табл. 1).

Выявленная зависимость скорости темнового обесцвечивания фотоиндуцированной мероцианиновой формы В спиропирана от содержания разветвленного полилактида в полимерном слое линейного полилактида обусловлена тем, что разветвленный полилактид содержит гидроксильные группы, которые взаимодействуют с фенолятным кислородом фотоиндуцированной мероцианиновой формы спиропирана посредством водородных связей, образуя протонные комплексы:

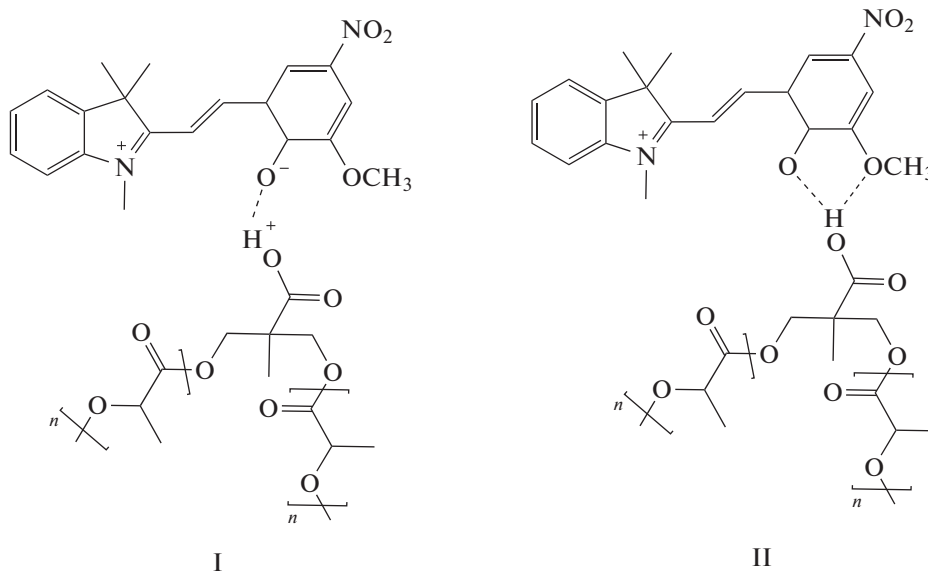


Таблица 2. Спектрально-кинетические свойства фотохромных полимерных пленок с отрицательным фотохромизмом

Образец	Содержание разветвленного полилактида в смеси с линейным, %	$\lambda_A^{\text{макс}}$, нм	$D_A^{\text{макс}}$	$\Delta D_B^{\text{макс}}$	$\tau_{1/2}$, с	$k_{\text{ок}}$, с ⁻¹
1	10	390	1.13			
		555	0.50	-0.37	~18240	7.93×10^{-5}
2	30	390	1.34			
		555	0.91	-0.78	~16000	9.46×10^{-5}
3	50	390	1.31			
		555	0.99	-0.86	~11350	8.35×10^{-5}
4	100	405	1.46			
		555	1.58	-1.55	~14500	6.36×10^{-5}

Примечание. $\tau_{1/2}$ — изменение оптической плотности на половину в процессе темновой релаксации фотоиндуцированной формы спиропирана; $k_{\text{ок}}$ — константа темнового процесса релаксации фотоиндуцированной формы спиропирана.

Наблюдаемое увеличение скорости термической релаксации фотоиндуцированной мероцианиновой формы спиропирана при концентрации разветвленного полилактида 20 мас. % можно объяснить тем, что большинство фотохромных молекул не участвует в образовании водородной связи с молекулами полимера. Введение разветвленного полилактида приводит к увеличению свободного молекулярного объема в полимерной матрице и, следовательно, к ускорению реакции темнового обесцвечивания фотоиндуцированной формы спиропирана по сравнению с фотохромным покрытием на основе линейного полилактида. Увеличение концентрации в слое разветвленного полилактида способствует образованию большого количества протонированных молекул, которые характеризуются замедленной скоростью обесцвечивания.

Все исследованные фотохромные полимерные слои, как следует из представленных экспериментальных данных, проявляют положительный фотохромизм за счет обратимого образования протонных комплексов типа I. При этом обращает на себя внимание увеличение интенсивности полосы поглощения мероцианиновой формы В спиропирана с максимумом при 560 нм до облучения УФ-светом при повышении содержания разветвленного полилактида в фотохромном покрытии (табл. 1 и 2). Интенсивность полосы по-

глощения возрастает с временем хранения фотохромных пленок в темноте, о чем свидетельствует разница между данными, представленными в табл. 1 и 2, измеренными с разницей в один месяц. Наиболее интенсивная окраска полимерных слоев наблюдается в пленках разветвленного полилактида (табл. 2). Это обусловлено смещением равновесия от циклической к открытой форме спиропирана за счет, как мы предполагаем, образования аддуктов типа II. В связи с этим было исследовано влияние видимого излучения на окрашенные фотохромные покрытия.

Спектральные изменения, представленные на рис. 3 и в табл. 2, свидетельствуют о том, что такие покрытия обратимо обесцвечиваются под действием видимого излучения, т.е. проявляют отрицательный фотохромизм. При этом скорость спонтанного темнового окрашивания оказалась низкой и практически не зависящей от концентрации таких протонных комплексов по сравнению с термической релаксацией протонных комплексов типа I (табл. 2). Кроме того, темновое окрашивание с образованием протонных комплексов II подчиняется моноэкспоненциальной зависимости и характеризуется одной константой темновой релаксации (табл. 2). Отличие от ранее полученных результатов с двухэкспоненциальной кинетикой в системе с положительным фотохромизмом можно объяснить тем, что тем-

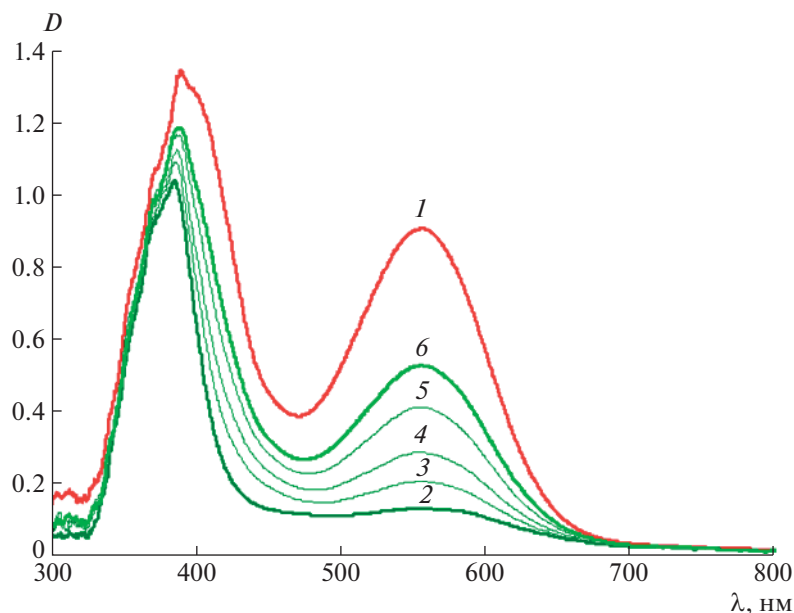


Рис. 3. Спектры поглощения полимерного образца полилактида с содержанием разветвленного лактида в смеси с линейным полилактидом до (1) и после (2) облучения видимым светом, а также в процессе темновой релаксации (3–6). Пояснения в тексте.

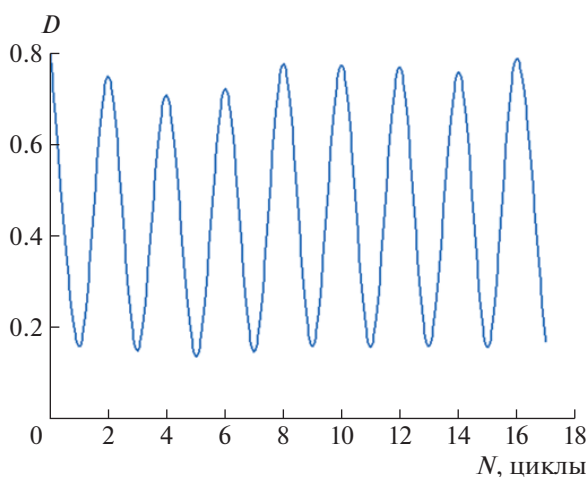


Рис. 4. Кинетика фотообесцвечивания видимым светом и темнового окрашивания в течение 10 мин при 50°C спиро-пирана в полимерном слое, содержащем 30 мас. % разветвленного полилактида, с регистрацией на длине волны 560 нм.

новые превращения фотоиндуцированной циклической формы спиропирана в исходную мероцианиновую форму в случае системы с отрицательным фотохромизмом происходят в условиях большого свободного молекулярного объема, создаваемого исходной мероцианиновой формой.

Эти фотохромные слои характеризуются высокой циклическостью фотохромных превращений (рис. 4).

В связи с низкой скоростью темнового образования комплексов II была исследована температурная зависимость скорости темновой релаксации (рис. 5). Установлено, что при повышении температуры фотохромного слоя от 25 до 60°C константа скорости возрастает на три порядка. Для образца полилактида с содержанием разветвленного лактида в смеси с линейным полилактидом она увеличивалась с 0.90×10^{-5} до $1.15 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

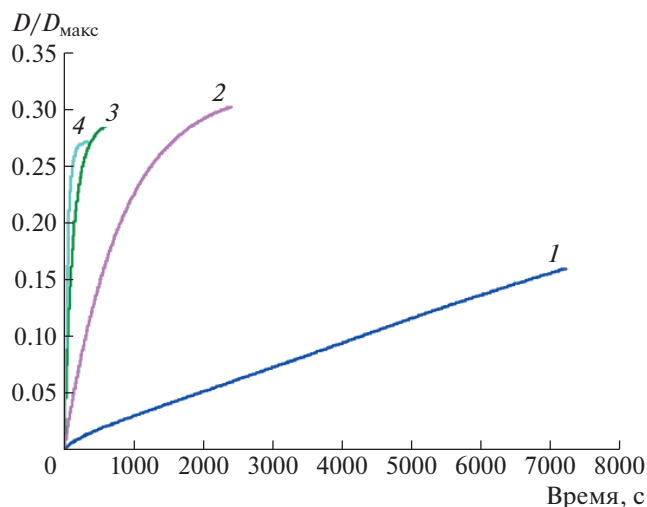


Рис. 5. Нормированные кинетические кривые темнового окрашивания полимерного образца полилактида с содержанием разветвленного лактида в смеси с линейным полилактидом при 25 (1), 40 (2), 50 (3), 60°C (4) и регистрации на длине волны 560 нм.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что полилактиды могут быть использованы для получения фотохромных покрытий как с положительным, так и с отрицательным фотохромизмом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы линейные и разветвленные полилактиды. На их основе с использованием нитрозамещенного индолинового спиропирана получены фотохромные полимерные покрытия. В результате спектрально-кинетического исследования их свойств установлено, что слои могут проявлять положительный фотохромизм при малых концентрациях разветвленного полилактида (менее 20 мас. %) и отрицательный фотохромизм – при его концентрациях 30–40 мас. %. Для слоев, содержащих 20 мас. % разветвленного полилактида обнаружено ускорение процесса темновой релаксации фотоиндуцированной формы спиропирана за счет увеличения свободного молекулярного объема.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по программе ПРАН № 14 (в части синтеза полилактидов, получения и характеристики образцов фотохромных покрытий) и по Государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и фотоника” Российской академией наук

(в части исследования фотохромных превращений).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications / Ed. by H. Tian, J. Zhang. Weinheim; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
2. Barachevsky V.A. // Rev. J. Chem. 2017. V. 7. P. 334.
3. Aiken S., Edgar R.J.L., Gabbutt C.D., Heron B.M., Hobson P.A. // Dyes Pigments. 2018. V. 149. P. 92.
4. Sakai K., Imaizumi Y., Oguchi Y., Sakai H., Abe M. // Langmuir. 2010. V. 26. P. 9283.
5. Suzuki T., Lin F.-T., Priyadashy S., Weber S. // Chem. Commun. 1998. № 24. P. 2685.
6. Ciardelli F., Fabbri D., Pieroni O., Fissi A. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 3470.
7. Tanaka M., Ikeda T., Xu Q., Ando H., Shibutan Y., Nakamura M., Shibutani Y., Nakamura M.H., Sakamoto M., Yajima S., Kimura K. // J. Org. Chem. 2002. V. 67. P. 2223.
8. Nakano S., Miyasaka A., Nohira H. // Chem. Lett. 1993. V. 20. P. 13.
9. Djaparidze K.G. Spirochromeny (Spirochromenes), Tbilisi: Mezniereba, 1979.
10. Shimizu I., Kokado H., Inoue E. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969. V. 42. P. 1726.
11. Kang H., Lee Y.-S., Kim E., Kang Y., Kim D.W., Lee C. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. V. 406. P. 169.
12. Zhou J., Li Y., Tang Y., Zhou F., Song X., Li E. // J. Photochem. Photobiol. A. 1995. V. 90. P. 117.

13. *McArdle C.B., Blair H., Barraud A., Ruandel-Texier A.* // *Thin Solid Films*. 1983. V. 99. P. 181.
14. *Minami M., Taguchi N.N.* // *Chem. Lett.* 1996. № 6. P. 429.
15. *Namba K., Suzuki S.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1975. V. 48. P. 1323.
16. *Keum S.-R., Ma S.-Y., Lin H.-W., Han T.-H., Choi K.-H.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. P. 2983.
17. *Inoue E., Kokado H., Shimizu J., Kobayashi H., Takahashi Y.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1972. V. 45. P. 1951.
18. *Keum S.-R., Roh S.-J., Kim S.-E., Lee S.-H., Cho C.-H., Kim S.-H., Koh K.-N.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2006. V. 27. P. 187.
19. *Golubkov S.S., Baranov O.V., Valova T.M., Barachevskii V.A., Gerwald A.Yu.* // *Polymer Science B.* 2021. V. 63. № 1. P. 63.