

УДК 544.164.032.6:544.77

## ФОТОХРОМНЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ

© 2021 г. В. А. Барачевский<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Центр фотохимии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, ул. Новаторов, д. 7а, к. 1, Москва, 119421 Россия

<sup>b</sup>Межведомственный центр аналитических исследований при Президиуме РАН,

Профсоюзная ул., д. 65, стр. 6, Москва, 117997 Россия

\*E-mail: barachevsky@mail.ru

Поступила в редакцию 25.09.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 26.10.2020 г.

На основе данных литературы проведен анализ результатов исследований в области разработки фотохромных материалов на основе золь-гелевых систем с использованием фотохромных веществ из классов спиропиранов, спирооксазинов, диарилэтанов и азосоединений. Выявлены зависимости фотохромных свойств фотохромных соединений от их структуры и состава золь-гелевых матриц. Показано, что фотохромные золь-гелевые покрытия обладают рядом преимуществ перед фотохромными полимерными слоями. Приведены примеры их применения.

**Ключевые слова:** фотохромизм, спиропираны, спирооксазины, диарилэтаны, азосоединения, золь-гелевые матрицы, фотохромные покрытия

DOI: 10.31857/S0023119321020030

### Содержание

1. Введение
2. Фотохромные золь-гелевые системы и их свойства
  - 2.1. Системы на основе спиропиранов
  - 2.2. Системы на основе спирооксазинов
  - 2.3. Системы на основе диарилэтанов
  - 2.4. Системы на основе азосоединений
3. Заключение

щие, которые не всегда удовлетворяют условиям их применения, в частности, по устойчивости к механическим повреждениям. Для получения практически привлекательных силикатных фотохромных стекол используются, в основном, системы на основе галогенидов серебра и высокотемпературная варка [2], которая не приемлема для органических фотохромных веществ. Кроме того, низкие коэффициенты молярной экстинкции галогенидов серебра не позволяют получать тонкослойные фотохромные силикатные покрытия.

### ВВЕДЕНИЕ

Фотохромные материалы в силу своих уникальных свойств, обусловленных обратимыми фотоиндуцированными превращениями между двумя изомерами, представляют большой практический интерес для создания новых инновационных многофункциональных устройств [1]. Для разработки фотохромных материалов в основном используются органические полимерные связую-

щие. В связи с изложенным выше, весьма перспективными представляются золь-гелевые системы, поскольку они позволяют изготавливать силикатные матрицы без использования высоких температур, применяемых при варке силикатных стекол [3, 4]. Это достигается низкотемпературной полимеризацией неорганических мономеров, в частности, в результате реакции гидролиза и конденсации тетраметилортосиликата (схема 1) [5].

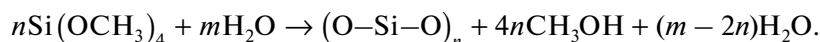


Схема 1

Схема получения фотохромных покрытий на основе процесса получения золь-гелевых систем представлена на рис. 1 [4].

Для получения покрытия в раствор добавлялась вода, обеспечивающая гидролиз алкоксидных прекурсоров. Реакция является каталитиче-

ской и осуществляется в течение 24 ч при 25°C при перемешивании. Раствор фотохромного соединения в тетрагидрофуране добавляли в раствор золь после завершения процесса гидролиза. Покрытие получалось методом спин-коутинга и последующей сушки слоя при температуре 100°C в течение 24 ч.

В настоящем обзоре представлен анализ результатов исследований в области разработки, исследования свойств и возможности применения

золь-гелевых фотохромных покрытий в соответствии со структурой фотохромных соединений.

## 2. ФОТОХРОМНЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ СВОЙСТВА

### 2.1. Системы на основе спиросоединений

К числу фотохромных спиросоединений относятся спиропираны и спирооксазины (схема 2) [1].

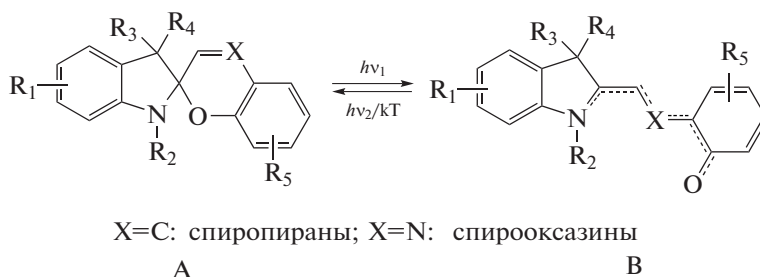


Схема 2

Спирооксазины и нитрозамещенные спиропираны в исходной бесцветной форме А под действием УФ-излучения испытывают обратимую фотодиссоциацию –С–О–связи и последующую темную *цис-транс* изомеризацию с образованием окрашенной мероцианиновой или мерооксазиновой формы В (схема 2). Форма В после УФ-облучения спонтанно релаксирует в исходную циклическую форму А. Этот процесс ускоряется под действием видимого излучения и/или при повышении температуры.

**2.1.1. Спиропираны.** С использованием золь-гелевого процесса были получены фотохромные покрытия, содержащие ряд нитрозамещенных спиропиранов 1–5 (схема 3, табл. 1) [6]. Фото-

хромные свойства покрытий представлены в табл. 1.

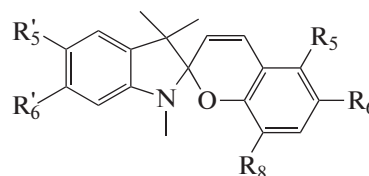
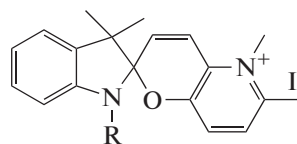


Схема 3

При этом эти покрытия в начале гелеобразования, подобно растворам проявляют положительный фотохромизм (рис. 2а, табл. 1), а твердые слои, возникающие в конце гелеобразования – отрицательный фотохромизм (рис. 2б, табл. 1). Положение максимумов полос поглощения в обоих случаях зависело от природы заместителей.

Эти фотохромные золь-гелевые системы могут применяться для получения фотохромных оптических волокон, предназначенных для использования в фотопереклюющих устройствах [7, 8].

Для получения золь-гелевых фотохромных покрытий на основе тетраметоксисилана, проявляющих положительный и отрицательный фотохромизм, использовались также катионные спиропираны 6–9 [9].

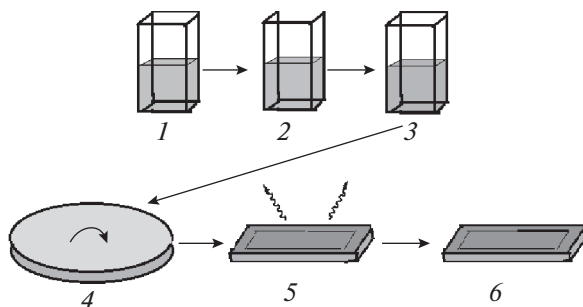


6: R = CH<sub>3</sub>

7: R = Ph

8: R = Hex

9: R = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH



**Рис. 1.** Схема получения золь-гелевого фотохромного покрытия: приготовление смеси алкоколята кремния, воды, катализатора и растворителя 1, выбор фотохромного вещества 2, приготовление раствора для получения покрытия 3, нанесение фотохромного слоя методом центрифугирования 4, сушка нанесенного на подложку фотохромного покрытия 5 и получение образца фотохромного покрытия на подложке 6.

Фторированные мезопористые органо-силикатные пленки, полученные с использованием

**Таблица 1.** Спектрально-кинетические характеристики золь-гелевых покрытий спиропиранов

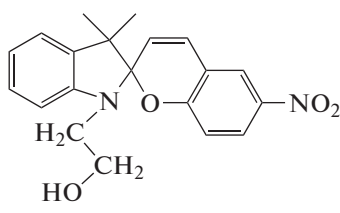
Спиропиран	R <sub>5</sub> '	R <sub>6</sub> '	R <sub>5</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>6</sub>	λ <sub>макс</sub> <sup>пф</sup> , нм	λ <sub>макс</sub> <sup>нф</sup> , нм	t <sup>нф</sup> , часы
<b>1</b>	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	528	395	150
<b>2</b>	H	H	Br	OCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	546	498	330
<b>3</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	OCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	544	500	190
<b>4</b>	Cl	H	Br	OCH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	554	502	480
<b>5</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	525	411	20

*Примечание:* λ<sub>макс</sub><sup>пф</sup> и λ<sub>макс</sub><sup>нф</sup> – длины волн максимумов полос поглощения мероцианиновой формы В для положительного и отрицательного фотохромизма соответственно; t<sup>нф</sup> – время темнового окрашивания для отрицательного фотохромизма.

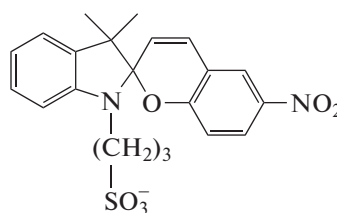
(гептадекафтородецил)триметилсилоксана, тетраметилортосиликата, цетилтриметиламмоний хлорида и гидроксил-содержащего нитрозамещенного спиропирана **10** проявляют положительный фотохромизм и характеризуются эффективными фотопревращениями, возрастающими с увеличением пор золь-гелевых матриц в ряду непористая < гексагональная-мезопористая < фторированная мезопористая [10]. Это связывается с гидрофобным окружением молекул спиропирана

в матрице благодаря перфторалкильным цепочкам, окружающим фотохромные молекулы. При этом пленки приобретают эластичность.

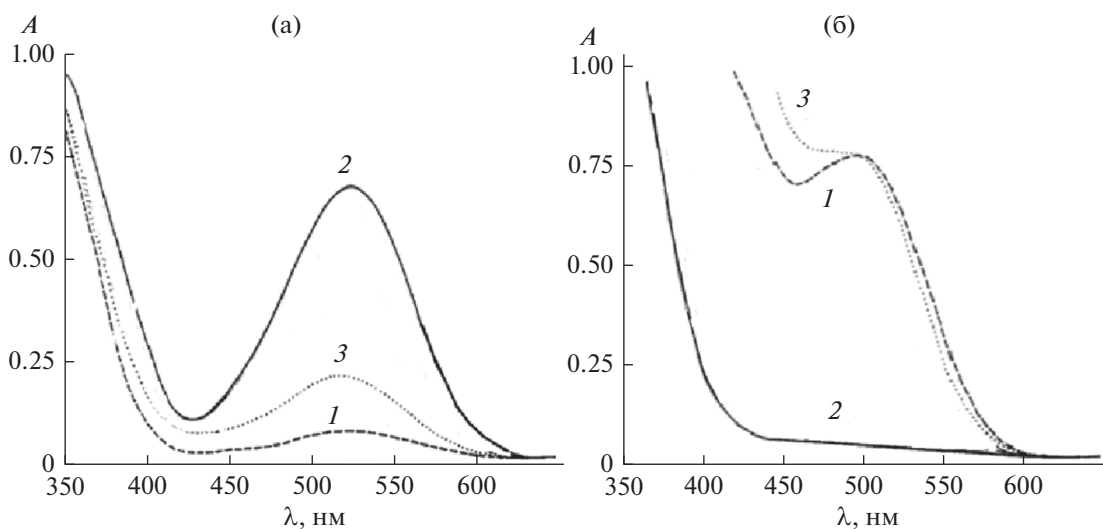
Положительный фотохромизм проявляет сульфонированный нитрозамещенный спиропиран **11** в золь-гелевых покрытиях на основе этилтриэтоксисилана, тетраэтоксисилана и бутилтриэтоксисилана в присутствии *p*-толуол-сульфоновой или додецилбензол-сульфоновой кислот [11].



**10**



**11**



**Рис. 2.** Спектры поглощения спиропирана **1** в золь-гелевой матрице в начале (а) и в конце (б) процесса гелеобразования до **1**, после УФ-облучения **2** и последующей спонтанной релаксации в темноте в течение нескольких часов **3**.

Обратимость фотохромных превращений этого соединения зависит от природы используемой сульфоновой кислоты. Цикличность фотопревращений была улучшена с помощью тушителей триплетного состояния (бензофенон, нафталин, антрацен) [12].

Рассмотренный выше положительный фотохромизм золь-гелевых покрытий обусловлен тем, что для их получения использовались этилтриэтоксисиланы, т.е. алкил-замещенные олигомеры ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ , где R = алкил), которые не приводят к образованию водородных связей поверхностных Si—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> групп с молекулами мероцианиновой формы спиропиранов [13]. В случае применения тетраметоксисиланов, т.е. алкокси-замещенных олигомеров, в структуре золь-гелевых слоев присутствуют Si—OH группы, которые, взаимодействуя с молекулами мероцианиновой формы

спиропирана, образуют окрашенные комплексы до облучения, обесцвечивающиеся под действием видимого излучения [13]. Следовательно, меняя природу олигомеров, можно получать золь-гелевые фотохромные материалы как с положительным, так и с отрицательным фотохромизмом.

В золь-гелевых системах, полученных на основе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -сополимеров в кислых условиях, спиропираны в мероцианиновой форме образуют протонные желтые комплексы, проявляющие положительный фотохромизм, а в системах с использованием  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ -сополимеров наблюдается отрицательный фотохромизм, проявляющийся в фотопревращении первоначально окрашенной в красный цвет формой В в бесцветную форму А (схема 4) [14]. При этом под действием УФ-света бесцветная форма А может превратиться в желтую форму С.

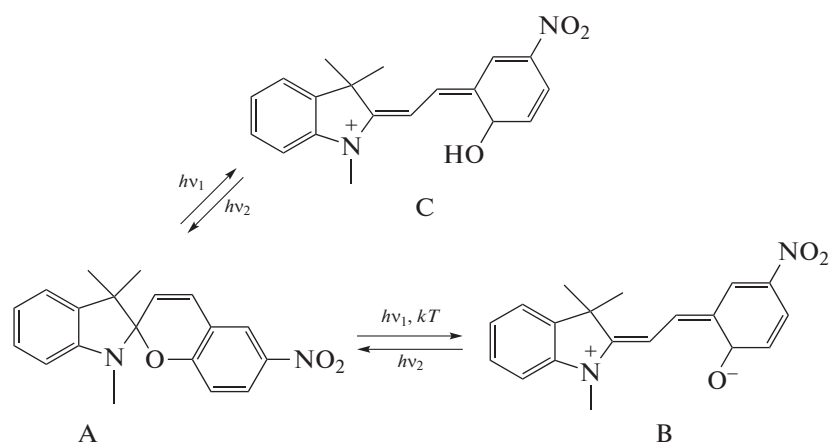
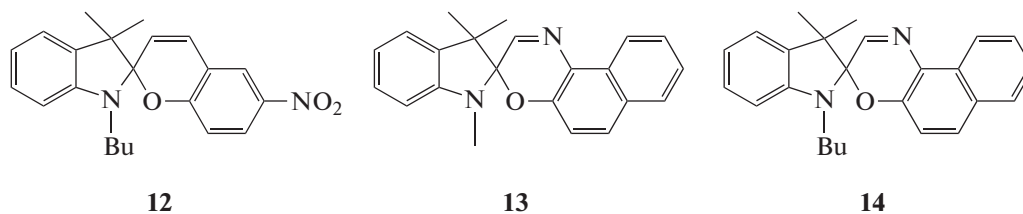


Схема 4

Исследование покрытий, полученных гидролизом и со-конденсацией диэтоксидиметилсилана и пропоксида циркония или метилдиэтоксисилана и триэтоксисилана в присутствии нитрозамещенного спиропирана **1**, показало, что природа и эффективность их фотохромизма зависит от гидрофобно/гидрофильного баланса компонентов [15]. Последний состав матрицы характеризуется высокой эффективностью положительных фотохромных превращений соединений вследствие их высокой гидрофобности. В случае первой матрицы проявляется отрицательный и положительный фо-

тохромизм. Эффективность первого возрастает с увеличением гидрофильных циркониевых оксополимеров.

Исследование фотохромизма спиропирана **12** в золь-гелевых матрицах показало, что скорость темного обесцвечивания фотоиндуцированной формы этих соединений выше в пленках, полученных из метилтриэтоксисилана, по сравнению с пленками на основе тетраэтоксисиланового или силанового олигомеров [16].



Это различие связывается с большим размером пор в матрице из метилтриэтоксисилана. Снижение скорости темнового обесцвечивания спиропирана является следствием агрегации молекул фотоиндуцированной мероцианиновой формы [16, 17].

С использованием наночастиц спиропирана **1** размером 3–8 нм были изготовлены золь-гелевые покрытия толщиной 500 нм с высоким содержанием фотохромных соединений (7–10 вес. %) [17].

**2.1.2. Spirooxazines.** Фотохромные свойства золь-гелевых покрытий с использованием спирооксазинов во многом напоминает фотохромизм покрытий этого типа со спиропиранами. Скорость темнового обесцвечивания фотоиндуцированной мерооксазиновой формы спирооксазинов **13** и **14** также зависит от состава золь-гелевой матрицы [15, 16].

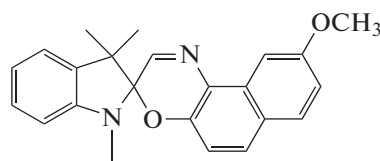
Зависимость природы фотохромизма от состава матрицы продемонстрирована в золь-гелевых системах на основе  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  прекурсоров с использованием незамещенного нафтоспирооксазина **13** [18]. При увеличении содержания последнего прекурсора более 66% золь-гелевые покрытия проявляют отрицательный фо-

тохромизм. Как и в случае спиропиранов, это явление обусловлено образованием окрашенных протонных комплексов.

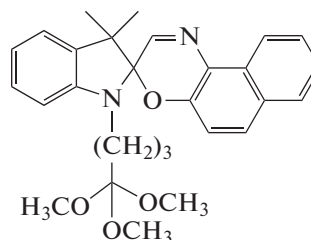
Скорость темнового обесцвечивания незамещенного нафтоспирооксазина **13** в золь-гелевых системах на основе метилтриметоксисилана и 3-глицидоксипропилтриметоксисилана приближалась к скорости обесцвечивания в этаноле, а его фотостабильность повышалась [19].

Приемлемые фотохромные свойства проявляют золь-гелевые системы, приготовленные на основе этилтриэтоксисилана, метилтриметоксисилана и 3-глицидоксипропилтриметоксисилана с использованием спирооксазина **13** [19].

Сравнительное исследование фотохромных превращений спирооксазинов **13**, **15** и **16** показало, что кинетика темнового обесцвечивания фотоиндуцированной мерооксазиновой формы в золь-гелевой матрице подчиняется кинетике первого порядка и подобна той, которая наблюдается в растворах [20]. Для соединения **16** кинетика обесцвечивания замедляется и не подчиняется кинетике первого порядка вследствие специфического взаимодействия с матрицей.



15

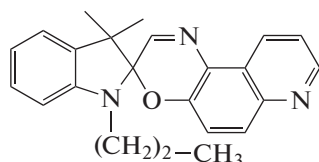


16

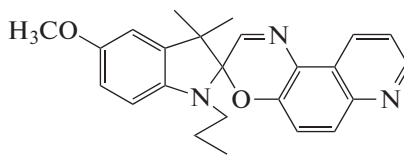
Введение в состав золь-гелевых систем полимерных добавок, в частности полидиметилсилоксана, позволило получить гибкие фотохромные пленки с высокими скоростями фотохромных превращений [13].

В результате исследования фотохромных свойств золь-гелевых систем на основе метил-

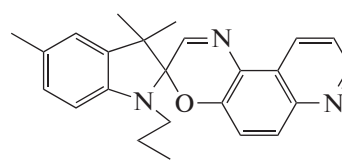
триметоксисилана и 3-глицидилоксипропилтриметилорксисилана и полимерных пленок на основе ПММА, содержащих спирооксазины **13**, **15**, **16** и **17** установлено, что первые из них превосходят вторые по скорости спонтанной темновой релаксации фотоиндуцированной мерооксазиновой формы [21, 22].



17



18



19

В результате исследований золь-гелевых систем с использованием указанных спирооксази-

нов показана возможность создания фотохромных слоев, превосходящих по фотохромным свойствам

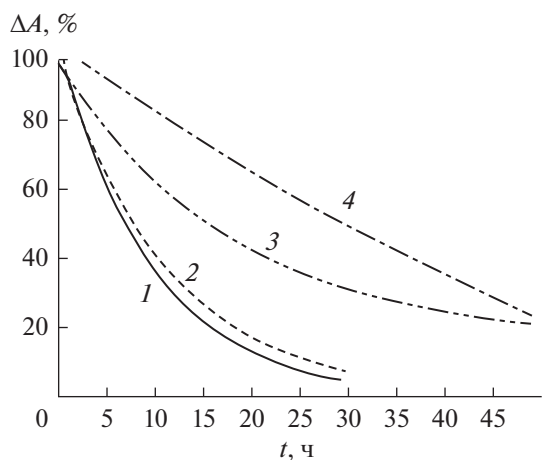


Рис. 3. Кинетика фотодеградации золь-гелевого покрытия с использованием спироексазина **13** в присутствии добавок NaF 1, NaAc 2, MI 3, MI + FAS 4.

и фотостойкости фотохромные полимерные ПММА пленки. При этом была улучшена термическая устойчивость этих слоев за счет выбора оптимальной структуры спироексазинов и оптимизации размера пор.

Свойства золь-гелевых покрытий, полученных путем полимеризации метилаэтоксисилана в присутствии спироексазина **18** зависят от степени сшивки гелевой матрицы. В случае высокого содержания силанольных групп термическое обесцвечивание фотоиндуцированной мерооксазиновой формы определяется водородной связью между молекулами этой формы и силанольной группами [23].

С использованием добавок, а именно, 1Н,1Н,2Н,2Н-перфторалкилтриметоксисилана (FAS) и 1-метилимидазола (MI) удалось существенно увеличить устойчивость к необратимым фотопревращениям золь-гелевых систем на основе метилтриметоксисилана и глицидилокси-

пропилтриметоксисилана с использованием спироексазина **13** (рис. 3) [24].

Исследование роли добавок, вводимых в золь-гелевую композицию на основе спироексазина **13** [25] показало, что использование бисфенола А повышает эффективность фотохромных превращений спироексазина. 1-Метилимидазол позволяет оптимизировать твердость матрицы и обеспечивает защиту фотохромного соединения в объеме материала. 1Н,1Н,2Н,2Н-Перфторалкилтриметоксисилан модифицирует поверхность покрытий для предотвращения проникновения в них вредных веществ.

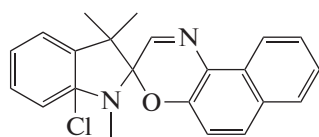
Покрытия, содержащие упомянутый спироексазин и полученные полимеризацией смеси 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана, бисфенол А, 1-метилимидазол и добавку FAS, после тепловой обработки при 110°C обладают наилучшими фотохромными свойствами, высокой фотостабильностью и механической прочностью [26].

Золь-гелевые покрытия, полученные на основе тетраэтоксисилана и фенил-триэтоксисилана с использованием спироексазина **19** после УФ окрашивания при температуре -27°C спонтанно не обесцвечиваются, а при температуре +70°C теряют фотохромные свойства [27].

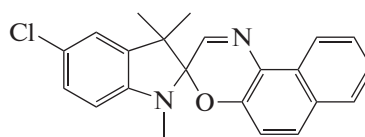
Использование в золь-гелевых слоях силилированного спироексазина **16** оказывает незначительное влияние на фотоокрашиваемость фотохромного соединения, но реакция темного обесцвечивания не подчиняется кинетике первого порядка и существенно замедляется [28].

Сравнительное исследование фотохромизма соединения **13** и **18**, введенных в золь-гелевую матрицу путем пропитки, показало, что первое из них характеризуется более быстрой темновой релаксацией фотоиндуцированного состояния в исходную форму [29].

Фотохромные золь-гелевые системы на основе спироексазинов **20** и **21** оказались весьма привлекательными для получения фотохромных волокон [30–34].



20



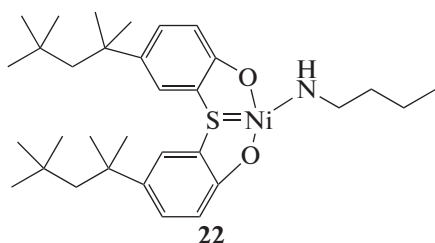
21

С использованием спироексазина **20** были приготовлены золь-гелевые системы на основе фенилтриэтоксисилана и октилтриэтоксисилана [30]. Оказалось, что шерстяное волокно с нанесенным фотохромным золь-гелевым покрытием обладало практически приемлемыми свойствами. При этом длинноцепочечные октил-заме-

щенные силаны обеспечивали более высокие эффективность фотоокрашивания и термического обесцвечивания, чем фенил-замещенные силаны [30]. Этот вывод был подтвержден результатами сравнительного исследования шерстяных волокон с использованием 5 прекурсоров золь-гелевых систем [31].

Для улучшения моющих и абразивных свойств без ухудшения фотохромных превращений предлагается использовать эпоксидные группы в золь-гелевых матрицах, получаемые в результате гидролиза и конденсации алкильных производных триалкоксисилана и 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана [32].

Повышение устойчивости фотохромных спирооксазинов к необратимым фотопревращениям в состав золь-гелевых покрытий достигалось использованием УФ-стабилизаторов, гидрофобной обработкой пор и нанесением дополнительного золь-гелевого покрытия [33]. Наилучшие результаты были получены для УФ-стабилизатора 2,2'-тиобис(4-трет-октилфенолято) N-бутиламино никеля(II) **22**, перехватывающего радикалы.



Фотохромные золь-гелевые покрытия были успешно использованы для получения полиэтилентерефталатных волокон [34].

### 2.2. Системы на основе хроменов

Хромены испытывают фотохромные превращения, подобные спиропиранам и спирооксазинам (схема 5) [1].

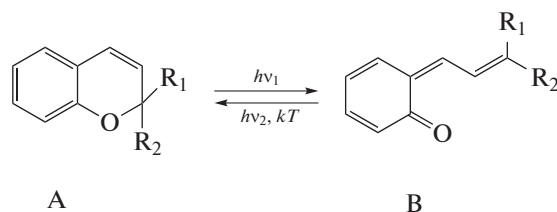
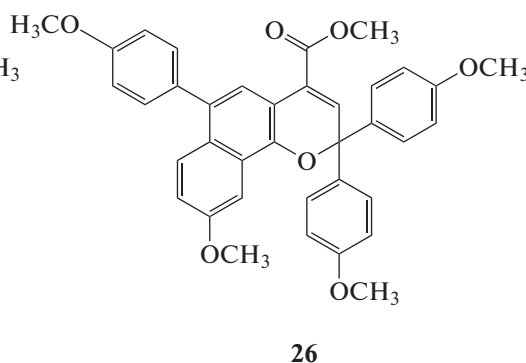
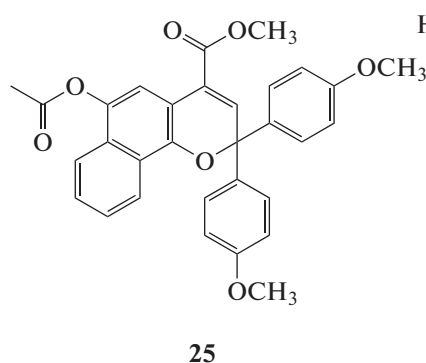
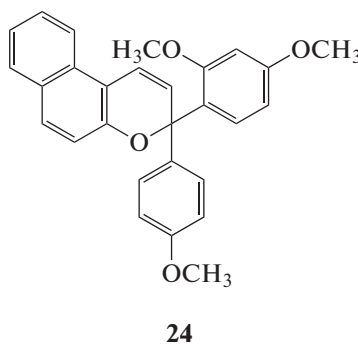
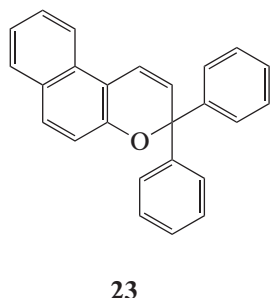


Схема 5

Фотохромные свойства обнаружены для золь-гелевых покрытий с использованием хроменов **23–26** [35].



Для изготовления золь-гелевых покрытий использовалась смесь тетраэтилсиликата и этилтриацетоксисилана (1 : 1). Спектрально-кине-

тические характеристики этих соединений в растворах и золь-гелевых слоях приведены в табл. 2.

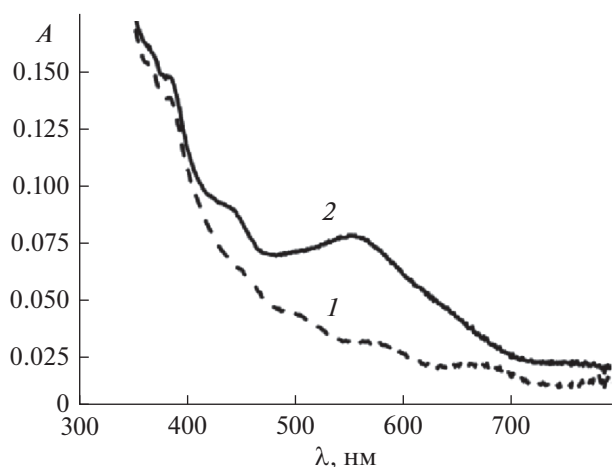
**Таблица 2.** Спектрально-кинетические характеристики хроменов в растворах и золь-гелевых слоях

Хромен	$\lambda_{\text{эт}}^{\text{макс}}$ , нм	$\lambda_{\text{тгф}}^{\text{макс}}$ , нм	$\lambda_{\text{соп}}^{\text{макс}}$ , нм	$\lambda_{\text{зг}}^{\text{макс}}$ , нм	$k \times 10^3$ , мин	$d$ , мкм
<b>23</b>	435	428	430	476	$k_1 = 93.8$ $k_2 = 7.90$	1.1
<b>24</b>	502	495	509	505	$k_1 = 30.2$ $k_2 = 0.17$	0.8
<b>25</b>	490	479	485	311	$k_1 = 93.8$ $k_2 = 7.9$	0.9
<b>26</b>	533 434	529 433	542 439	532 438	$k_1 = 93.8$ $k_2 = 7.9$	1.4

*Примечание:*  $\lambda^{\text{макс}}$  – длины волн максимумов полос поглощения фотоиндуцированной окрашенной формы в этаноле (эт), тетрагидрофуране (тгф), диэтилен гликоль бис(аллил карбонат) гомополимера (соп), золь-гелевом слое (зг);  $k$  – константа скорости темного обесцвечивания фотоиндуцированной окрашенной формы;  $d$  – толщина золь-гелевого слоя.

Полученные тонкие золь-гелевые слои проявляют интенсивное УФ-окрашивание в силу высокой концентрации хроменов в слое. Наибольшей скоростью термического обесцвечивания обладает незамещенный хромен **23**, но реакция обесцвечивания характеризуется двухэкспоненциальной кинетикой. Наиболее широкой полосой фотоиндуцированного поглощения характеризуется соединение **26** (рис. 4).

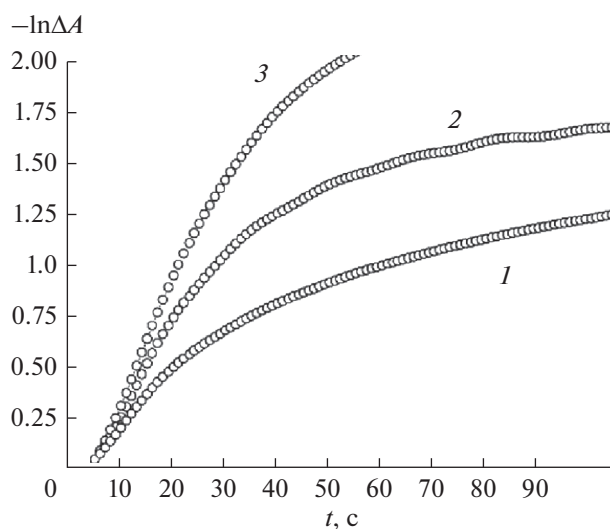
Спектрально-кинетические свойства фотохромных молекул нафтопиранов в золь-гелевых покрытиях существенно зависят от полярности пор, в которых находятся эти молекулы, от природы органических групп (метильные, фенильные и изобутильные) в ормосильной матрице [36]. Большие изобутильные группы приводят к существенному снижению полярности пор, что приводит к резкому ускорению процесса темного обесцвечивания (рис. 5).



**Рис. 4.** Спектры поглощения золь-гелевого слоя с использованием соединения **26** до *1* и после УФ-облучения *2*.

С использованием нафтопирана **24** в золь-гелевой матрице, модифицированной фенильными группами, исследована зависимость фотохромных свойств пленок толщиной 0.8–1.2 мкм от их обработки, а именно времени и температуры гидролиза и конденсации золь, содержания фотохромного соединения и времени отверждения [37].

Функционализация поверхности золь-гелевых слоев позволяет управлять эффективностью фотохромных превращений хромена **24**, в частности эффективностью фотоокрашивания и скоростью термического обесцвечивания [38]. Слои ормосила, модифицированного пентафторфенильными группами, в отличие от золь с фенильными группами характеризуются более сильным взаимодействием фторированных групп с поверхностными гидроксильными группами, что приводит к умень-

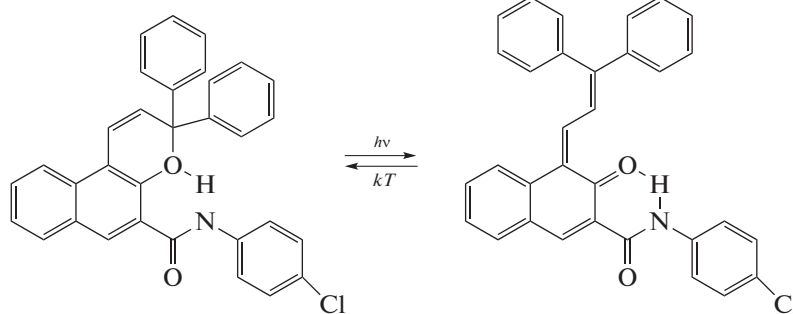


**Рис. 5.** Кинетика темного обесцвечивания хромена **23** в золь-гелевых покрытиях, содержащих фенильные *1*, метильные *2* и бутильные *3* группы в ормосильной матрице.



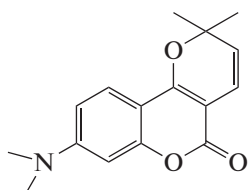
шению размера пор. В результате этого увеличиваются стерические затруднения образованию фотоиндуцированной формы хромена и ускорению процесса темнового обесцвечивания.

Впервые получены фотохромные золь-гелевые покрытия на основе смеси полиметилсилоксана и полидиметилсилоксана с новым фотохромным хроменом **27** [39].



**27**

Установлено, что эффективность фотохромных превращений хромена **28** в золь-гелевых покрытиях существенно повышается при введении в них наноразмерных стержней серебра за счет локального плазмонного резонанса (рис. 6) [40].



**28**

### 2.3. Системы на основе диарилэтенов

В отличие от спиросоединений и хроменов фотохромные превращения между бесцветной открытой формой А и окрашенной циклической формой В осуществляются только под действием активирующего излучения, поглощаемого этими формами (схема 6) [1]. Типичные фотоиндуцированные спектральные изменения диарилэтена **29** представлены на рис. 7, а цикличность фотохромных превращений – на рис. 8 [14].

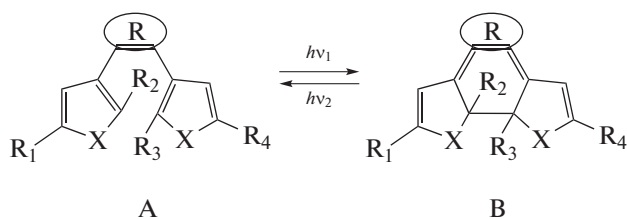
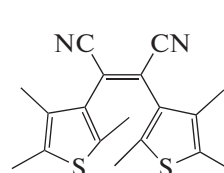
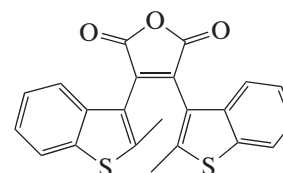


Схема 6



**29**



**30**

Флуоресцентное исследование фотохромных золь-гелевых слоев на основе полиэтиленгликолевого полисисилана и тетраэтоксисилана содержащих 5 вес. % фотохромного диарилэтена **30** из класса малеиновых ангидридов, показало, что наблюдаемый в этих слоях большой Стоксов сдвиг (0.81 эВ) обусловлен сильным полярным взаимодействием между фотохромными молекулами и структурными элементами полиэтиленгликоля ( $\mu_e - \mu_g = 8.4$  D) [41].

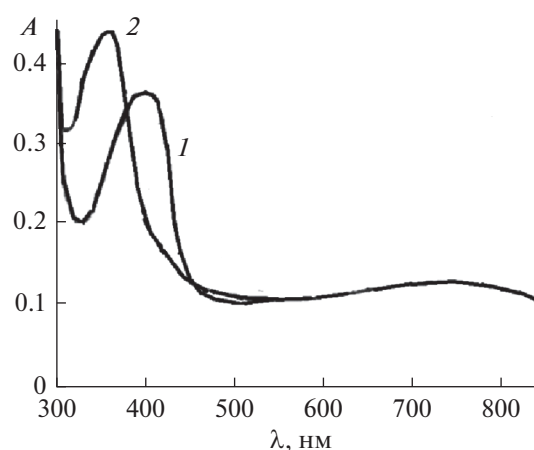
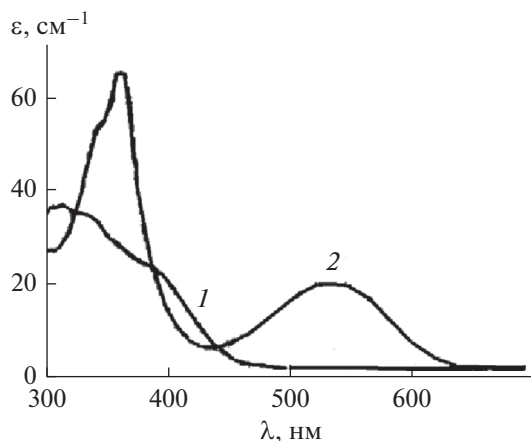
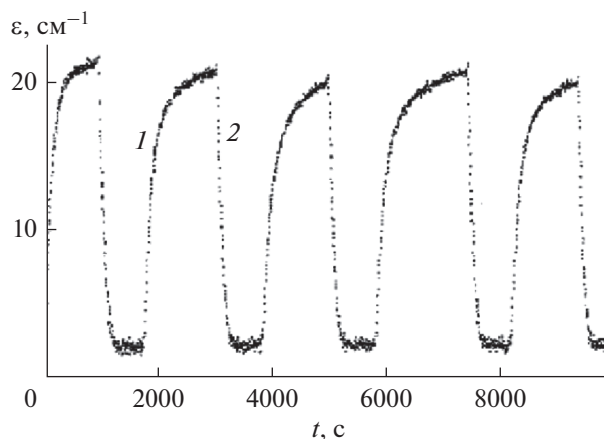


Рис. 6. Спектры поглощения золь-гелевого слоя, содержащего Ag стержень и хромен **28**, при комнатной температуре до 1 и после УФ-облучения 2.



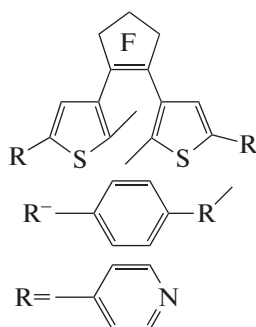
**Рис. 7.** Спектры поглощения золь-гелевого слоя на основе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  с использованием диарилэтена **29** до **1** и после **2** облучения светом в области 400–440 нм.



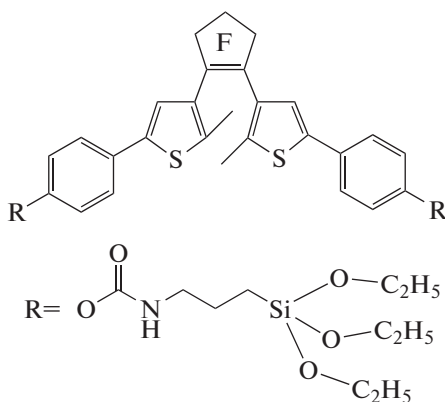
**Рис. 8.** Кинетика фотохромных превращений золь-гелевого слоя на основе  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  с использованием диарилэтена **29**, измеренная при 535 нм при попеременном облучении светом с  $\lambda = 436.5$  и 578 нм.

Фотохромные золь-гелевые твердотельные пленки обладают высоким оптическим качеством и приемлемыми физико-химическими свойствами,

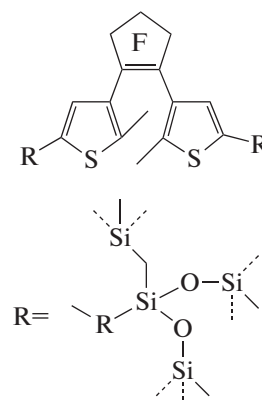
поэтому они являются привлекательными оптическими покрытиями для оптических устройств с обратимым фотоиндуцированным изменением показателя преломления [42–44].



**31, 32**



**33**



**34**

Для фотохромных золь-гелевых слоев с использованием диарилэтена **32** фотоиндуцированное изменение показателя преломления составляет  $\Delta n = 3 \times 10^{-3}$  при 785 нм (табл. 3) [42]. Фотохромные золь-гелевые слои микронной толщины с диарилэтаном **33** проявляют более высокое фотоиндуцированное изменение показателя преломления, равное  $\Delta n = 4 \times 10^{-2}$  на длине волны 785 нм (табл. 3) [43].

Золь-гелевые слои с использованием диарилэтена **34** обеспечивают обратимое фотоиндуцированное изменение показателя преломления

**Таблица 3.** Спектральные и оптические свойства золь-гелевых слоев на основе диарилэтанов

Диарилэтан	$\lambda_{\text{A}}^{\text{макс}}$ , нм	$\lambda_{\text{B}}^{\text{макс}}$ , нм	$n_{\text{A}}^{633}$	$n_{\text{B}}^{633}$	$n_{\text{A}}^{785}$	$n_{\text{B}}^{785}$
<b>31</b>	305	595	—	—	—	—
<b>32</b>	303	591	1.495	1.4330	1.4245	1.4275
<b>33</b>	290	587	—	—	1.5330	1.5730

$n = 0.015$  при  $\lambda = 1300$  нм, что позволяет использовать это соединение для разработки регистрирующих сред с неdestructивным считыванием информации для устройств оптической памяти [44].

2.4. Системы на основе азокрасителей

Фотохромные превращения производных азобензола представляют собой фотоиндуцированную обратимую терморелаксирующую *транс-цис* изомеризацию (схема 7) [1].

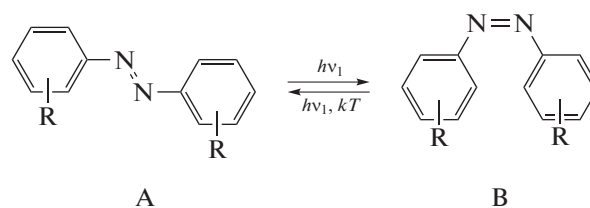
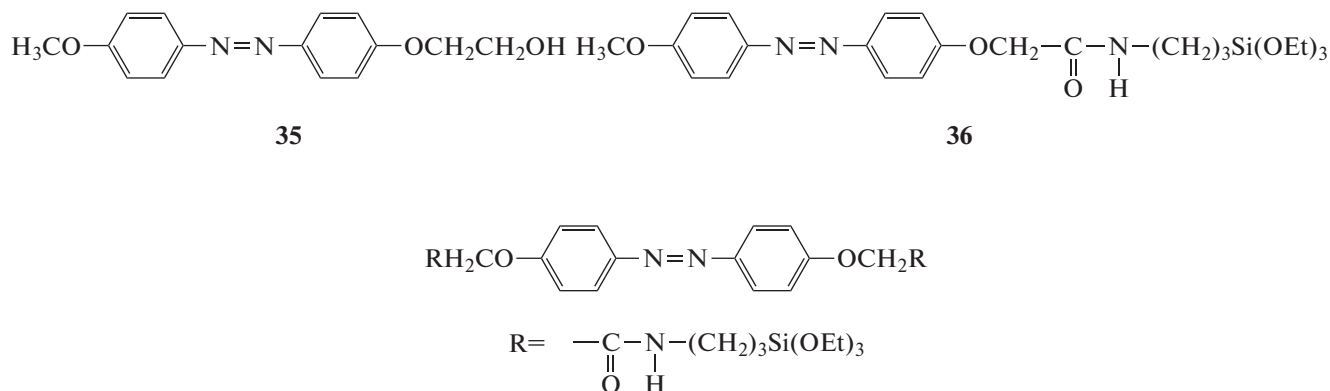


Схема 7

Фотохромные золь-гелевые слои были получены полимеризацией тетраэтилортосиликата с добавками производных азобензола **35–37** [45–47].



37

На рис. 9 приведены типичные фотоиндуцированные изменения спектров поглощения золь-гелевой пленки, содержащей азокраситель **35**.

По сравнению с фотохромными полимерными пленками эффективность процесса фотоиндуцированной *транс-цис* изомеризации снижается, что связывается с более высокой твердостью золь-гелевых пленок [45]. Твердость этих пленок зависит от концентрации воды, используемой при их изготовлении. В результате сравнительного исследования фотохромных свойств соединений **35–37** в растворах, пленках полиметилметакрилата (ПММА) и золь-гелевых слоях показано, что в случае растворов и пленок ПММА триэтоксисилильные заместители не влияют на эффективность фотохромных превращений (табл. 4). В то же время эффективность фотоизомеризации азокрасителей резко снижается в золь-гелевых твердых матрицах [46]. С увеличением количества триэтоксисилильных групп твердость матрицы возрастает вследствие химического взаимодействия этих групп с силикатной матрицей. Эффективность фотоизомеризации возрастает в объемных золь-гелевых слоях вследствие увеличения размера пор в таких слоях (табл. 4) [47].

Фотохромные золь-гелевые слои на основе полимерного азокрасителя **38** обеспечивают фотоиндуцированное изменение показателя прелом-

ления  $\Delta n = 6 \times 10^{-4}$  при облучении лазерным излучением с длиной волны  $\lambda = 532$  нм, мощностью 10 мВт [48]. При облучении 1 мм<sup>2</sup> этого материала время фотоотклика составляет 50 мс.

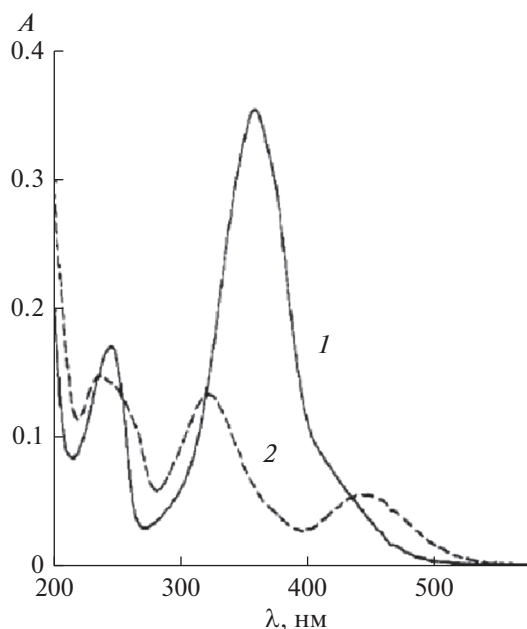
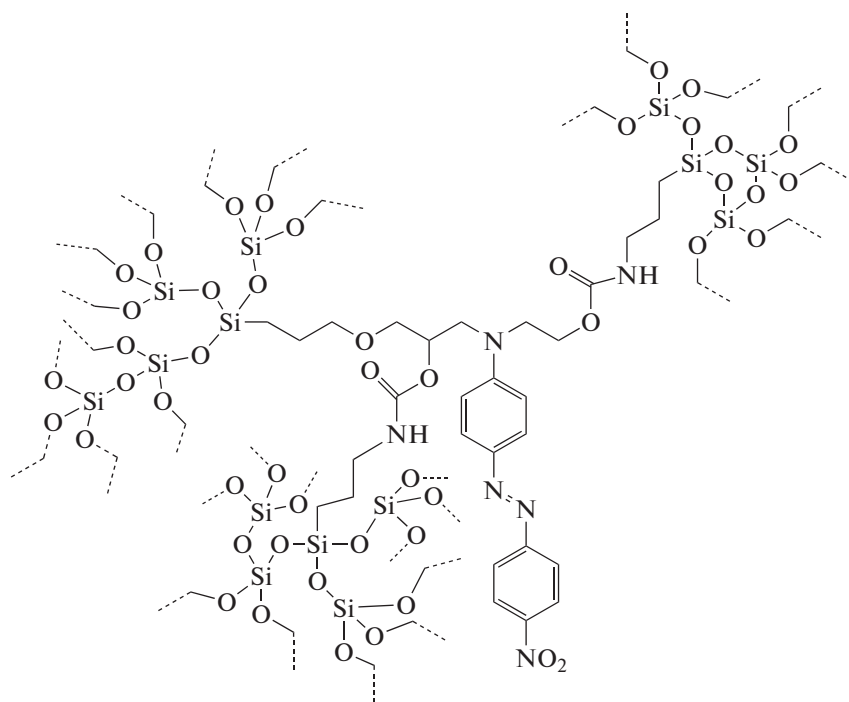


Рис. 9. Спектры поглощения золь-гелевой пленки, содержащей азокраситель **35**, до 1 и после УФ-облучения 2.

**Таблица 4.** Эффективность фотоконверсии (в %) азокрасителей из *транс*- в *цис*-изомер

Соединение	Этанол	ПММА пленка	Золь-гелевая пленка	Золь-гелевый толстый слой
35	93	93	60	91
36	94	94	60	86
37	95	91	42	66



38

Это открывает перспективы создания оптических фотоуправляемых золь-гелевых пленок с использованием азокрасителей толщиной 2 мкм для регистрации голограмм с высокой дифракционной эффективностью (до 25%) [44].

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования золь-гелевых систем, содержащих фотохромные соединения из классов терморелаксирующих спиросоединений,

хромонов и азокрасителей, а также термически необратимых диарилэтенон, показывает, что на их основе могут быть созданы фотохромные тонкослойные покрытия, испытывающие эффективные фотохромные превращения. В отличие от полимерных фотохромных пленок они характеризуются высокой механической прочностью и термостойкостью. По сравнению с фотохромными силикатными стеклами на основе галогенидов серебра они позволяют получать при низких температурах покрытия микронной толщины с селективным по-

глошением, обусловленным применением органических фотохромных соединений.

В зависимости от компонентного состава и структуры пор золь-гелевых матриц на основе фотохромных систем, содержащих спиросоединения (нитрозамещенные спиропираны и спирооксазины), могут быть созданы фотохромные покрытия с положительным или отрицательным фотохромизмом. Последний тип фотохромизма обусловлен образованием протонированных комплексов мероцианиновой или мерооксазиновой форм спиросоединений.

Благодаря своим свойствам фотохромные золь-гелевые покрытия могут использоваться при разработке фотоуправляемых светомодулирующих устройств и оптических элементов для средств фотоники, светочувствительных регистрирующих сред для оптической памяти и тканевых материалов с фотоиндуцированным динамическим изменением окраски.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части анализа результатов разработки фотохромных золь-гелевых покрытий и РФФИ (проект № 18-03-00650) в части анализа фотохромных свойств золь-гелевых систем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications / Eds. Tian H. and Zhang J. Germany, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2016.
2. Dotsenko A.V., Glebov L.V., Tsekhomsky V.A. Physics and Chemistry of Photochromic Glasses. Boca Raton – N.Y.: CRC Press, 1998.
3. Brinker C.J., Sherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, 1990.
4. Pardo R., Zayat M., Levy D. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 672.
5. Iler R. K. The Chemistry of Silica. N.Y.: Wiley, 1979.
6. Levy D., Avnir D. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 4734.
7. Levy D., Del Monte F., Otón J.M. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol., 1991. V. 8. № 1, 2, 3. P. 931.
8. Levy D. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1997. V. 297(1). P. 31.
9. Leautic A., Dupont A., Yu P. et al. // New J. Chem. 2001. V. 25. P. 1297.
10. Bae J.Y., Jung J.-I., Bae B.-S. // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 8. P. 2503.
11. Hori T., Tagaya H., Nagaoka T. et al. // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 121–122. P. 530.
12. Tagaya H., Nagaoka T., Kuwahara T. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 1998. V. 21. P. 395.
13. Levy D., Einhorn S., Avnir D. // J. Non-Crystal. Solids. 1989. V. 113. № 2–3. P. 137.
14. Nogami M., Abe Y. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. № 22. P. 5789.
15. Schaudel B., Guermeur C., Sanchez C. et al. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 1. P. 61.
16. Nakazumi H., Nagashiro R., Matsumoto S. et al. // Proc. SPIE. 1994. V. 2288. P. 402.
17. Nakazumi H., Makita K., Nagashiro R. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997. V. 8. № 1, 2, 3. P. 901.
18. Biteau J., Chaput F., Boilot J.-P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 21. P. 9024.
19. Hou L., Hoffmann B., Mennig M. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1994. V. 2. P. 635.
20. Hou L., Schmidt H. // J. Mater. Sci. 1996. V. 3. № 13. P. 3427.
21. Hou L., Mennig M., Schmidt H.K. // Proc. SPIE. 1994. V. 2255. P. 26.
22. Hou L.H., Hoffmann B., Mennig M. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1994. V. 2. P. 635.
23. Biteau G.M., Tsvigoulis F., Chaput J.P. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. V. 297. P. 49.
24. Hou L., Mennig M., Schmidt H.K. // Proc. SPIE. 1994. V. 2288. P. 328.
25. Hou L., Schmidt H., Hoffmann B. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997. V. 8. № 1, 2, 3. P. 927.
26. Hou L., Hoffmann B., Schmidt H. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol., 1997. V. 8. № 1, 2, 3. P. 923.
27. Alvarez-Herrero A., Garranzo D., Pardo et al. // Phys. Stat. Sol. (c) 2008. V. 5. № 5. P. 1160.
28. Hou L., Schmidt H. // Mater. Lett. 1996. V. 27. P. 215.
29. Raboin L., Matheron M., Biteau J. et al. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. № 27. P. 3242.
30. Cheng T., Lin T., Brady R. et al. // Fibers and Polymers. 2008. V. 9. № 5. P. 521.
31. Cheng T., Lin T., Brady R. et al. // Fibers and Polymers. 2008. V. 9. № 3. P. 301.
32. Lin T., Cheng T., Brady R. et al. // Adv. Sci. Technol. 2008. V. 60. P. 21.
33. Parhizkar M., Zhao Y., Wang X. et al. // J. Eng. Fibers and Fabrics. 2014. V. 9. № 3. P. 65.
34. Periyasamy A. P., Vikova M., Vik M. // J. Text. Inst. 2020. V. 111. № 6. P. 808.
35. Zayat M., Levy D. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 727.
36. Zayat M., Pardo R., Levy D. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2899.
37. Pardo R., Zayat M., Levy D. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 703.
38. Pardo R., Zayat M., Levy D. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 1734.
39. Fang Y., Meng Q., Wang Z. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2015. V. 73. P. 293.
40. Ho M.-L., Chi B.-J., Hung T.-Y. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2013. V. 15. P. 5969.

41. *Kim E., Choi K.H., Rhee S.B.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5726.
42. *Biteau J., Tsivgoulis G. M., Chaput F. et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1997. V. 297. № 1. P. 65.
43. *Biteau J., Chaput F., Lahlil K. et al.* // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. № 7. P. 1945.
44. *Chaput F., Biteau J., Lahlil K. et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000. V. 344. P. 77.
45. *Ueda M., Kim H. B., Ikeda T. et al.* // *Chem. Mater.* 1992. V. 4. № 6. P. 1229.
46. *Ueda M., Kim H.-B., Ikeda T. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids*. 1993. V. 163. № 2. P. 125.
47. *Ueda M., Kim H.-B., Ichimura K.* // *Chem. Mater.* 1994. V. 6. № 10. P. 1771.
48. *Ke X., Yan X., Song S. et al.* // *Opt. Mater.* 2007. V. 29. P. 1375.