

Спектральное исследование протонирования фотохромных хроменов в полимерных матрицах

© О.В. Венидиктова¹, О.И. Кобелева¹, А.М. Горелик¹, В.А. Барачевский^{1,2,¶}

¹ Центр фотохимии ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,
119421 Москва, Россия

² Межведомственный центр аналитических исследований при Президиуме РАН,
117997 Москва, Россия

¶ e-mail: barachevsky@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2021 г.

В окончательной редакции 09.06.2021 г.

Принята к публикации 09.06.2021 г.

Впервые получены протонные комплексы фотоиндуцированной окрашенной формы хроменов в полимерных связующих. Показано, что УФ облучение фотохромных хроменов приводит к спектральным изменениям, обусловленным структурой соединений и природой полимерного связующего.

Ключевые слова: фотохромизм, хромен, нафтопиран, полимерная матрица, спектроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2021.10.51490.2298-21

Введение

Среди известных фотохромных органических соединений фотохромные хромены отличаются высокой устойчивостью к необратимым фотопревращениям, поэтому они были использованы для создания фотохромных оптальмологических линз [1–3]. Функционализированные фотохромные хромены оказались приемлемыми для разработки оптических хемосенсоров [4–6], фотопереключателей, фотоуправляемых молекулярных электронных устройств и др. [7].

Фотохромные превращения этих соединений основаны на обратимой фотодиссоциации С–О-связи в пирановом цикле бесцветного циклического соединения А и последующей *цис-транс*-изомеризации с образованием окрашенной формы В (схема 1). Обратная реакция осуществляется спонтанно и ускоряется при нагревании или под действием видимого света.

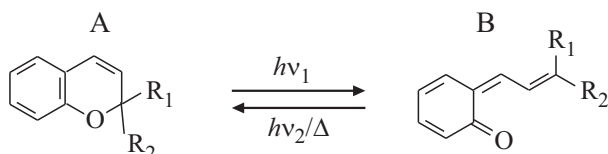


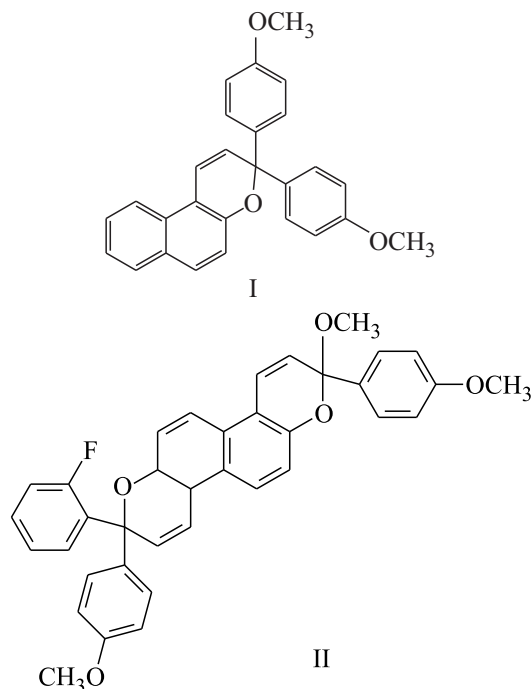
Схема 1

В отличие от фотохромных спиросоединений (спиропиранов и спирооксазинов), для которых известно, что под действием УФ света в присутствии кислот они образуют протонные комплексы [8], для хроменов такая информация практически отсутствует. Основные исследования были связаны с изучением влияния внутримолекулярных водородных связей на термическую стабильность мероцианиновой формы функционализированных хроменов [9–15].

Настоящая работа является продолжением исследований по изучению фотоиндуцированного протонирования мероцианиновой формы хроменов в растворах [16].

Экспериментальная часть

В качестве фотохромных хроменов использовались соединения I и II. Соединение I было синтезировано по известной методике [17]. Хромен II получали из 3,3'-ди(4-метоксифенил)-8-гидрокси[3H]нафто[2,1-b]пирана и 1-(2-фторфенил)-1'-(4-метоксифенил)-2-пропин-1-ола в растворе безводного толуола при нагревании до 60°C в присутствии толуолсульфокислоты в качестве катализатора.



Исследования проводились в полиметилметакрилатных (ПММА) и поливинилбутиральных (ПВБ) пленках. Для получения полимерных пленок фотохромное

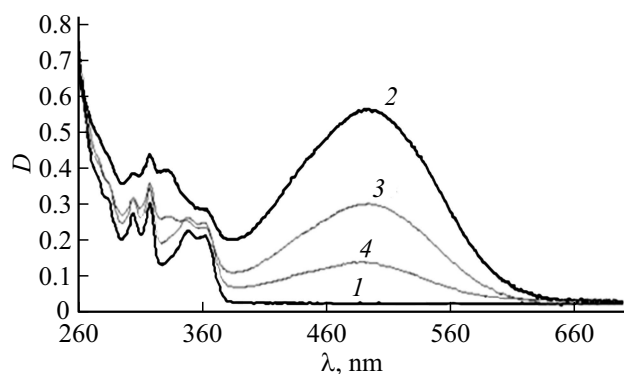


Рис. 1. Спектры поглощения соединения I в ПВБ пленке до (1), после УФ облучения (2) и в процессе темновой релаксации в исходное состояние (3, 4).

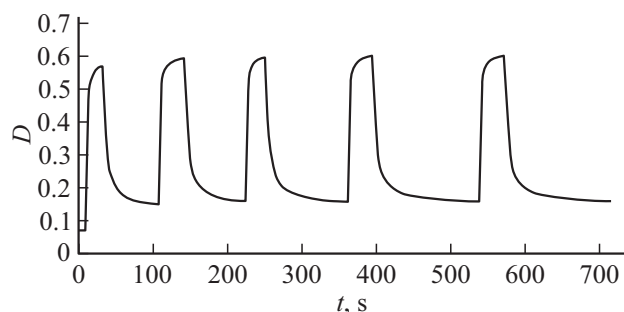


Рис. 2. Кинетика фотоокрашивания под действием УФ излучения и темнового спонтанного обесцвечивания соединения I в ПВБ пленке при регистрации на длине волны 495 nm.

соединение в количестве 0.5 mg растворяли в 1 ml метоксипропанола. В полученный раствор добавляли 50 mg полимера (5 mas.%) Приготовленную композицию наносили на кварцевое стекло методом полива (крупной каплей). Для приготовления образца с протонированным комплексом в полимерную композицию с фотохромным соединением добавляли 0.02 μ l раствора кислоты HClO_4 в метоксипропаноле ($C = 10^{-3}$ M и $C = 10^{-2}$ M), а затем полимерный раствор с протонированным комплексом наносили на кварцевое стекло.

Спектрофотометрические измерения (фотостационарные спектры) исследуемого соединения в полимерных слоях проводили с использованием спектрофотометра „CARY 50 bio“.

Облучение осуществляли фильтрованным светом лампы LC-4 Namamatsu. Для фотоокрашивания использовался стеклянный светофильтр УФС-1, пропускающий УФ излучение.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены фотоиндуцированные изменения спектра поглощения хромена I в ПВБ пленке в отсутствие кислоты. Первоначально бесцветная пленка при облучении УФ светом окрашивается с появлением по-

лосы поглощения с максимумом при 490 nm (таблица). Она обладает фотохромными свойствами (рис. 2).

При добавлении в состав полимерного раствора соединения I хлорной кислоты ($C = 10^{-3}$ M), как и в отсутствие кислоты, пленка остается бесцветной до облучения и окрашивается после УФ облучения (рис. 3). Различие заключается в появлении второй длинноволновой полосы поглощения с максимумом при 635 nm, которая батохромно смещена на 153 nm относительно первой полосы поглощения при 482 nm (таблица). Эта полоса поглощения, наблюдаемая в присутствии кислоты и в растворе [16], связывается с протонированием фенолятного кислорода фотоиндуцированной окрашенной формы В [16]. Появление коротковолновой полосы поглощения обусловлено молекулами фотоиндуцированной окрашенной формы В хромена, которые не участвуют в протонировании.

Подобно пленке, не содержащей кислоты, протонированные комплексы проявляют фотохромизм, поскольку наблюдаются обратимые фотоиндуцированные изменения ее оптической плотности (рис. 4). При этом скорость термической релаксации фотоиндуцированной формы в исходное состояние существенно снижается. В отсутствие кислоты скорость темнового обесцвечивания этой формы характеризуется сложной кинетикой, описываемой константами

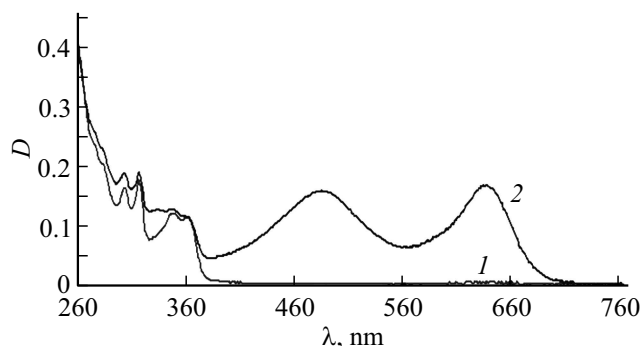


Рис. 3. Спектры поглощения соединения I в ПВБ пленке в присутствии хлорной кислоты ($C = 10^{-3}$ M) до (1) и после УФ облучения (2).

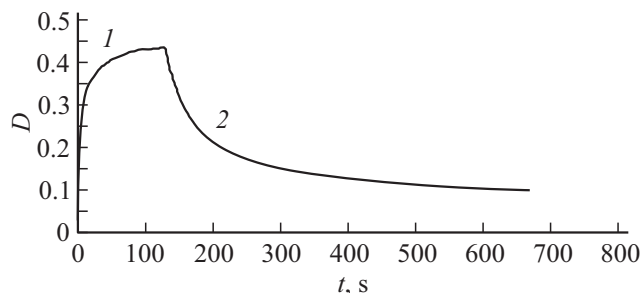


Рис. 4. Кинетика фотоокрашивания (1) и темнового обесцвечивания (2) протонированного комплекса соединения I в ПВБ пленке в присутствии хлорной кислоты ($C = 10^{-3}$ M) при регистрации на длине волны 635 nm.

Спектрально-кинетические характеристики фотохромных хроменов и протонных комплексов в полимерных пленках

Соединение	HClO_4 , М	$\lambda_{\text{A}}^{\text{макс}}$, nm	$\lambda_{\text{B}}^{\text{макс}}$, nm	$\Delta D^{\text{фот}}$
I	—	355, 345, 313, 300	490	0.56
	10^{-3}	355, 345, 313, 300	482 635	0.16 0.16
	10^{-2}	355, 350, 313, 300, 494, 635	484 635	0.10 0.10
II	—	395, 375, 326, 311	505	0.15
	10^{-3}	395, 375, 326, 311	500 700	0.08 0.06
	10^{-2}	395, 375, 326, 311, 500, 700	500 700	0.06 0.17

Примечание. HClO_4 — концентрация хлорной кислоты в полимерном слое; $\lambda_{\text{A}}^{\text{макс}}$ и $\lambda_{\text{B}}^{\text{макс}}$ — длины волн максимумов полос поглощения исходной и длинноволновых полос поглощения фотоиндуцированной форм фотохромных хроменов соответственно; $\Delta D^{\text{фот}}$ — фотоиндуцированное значение оптической плотности в максимумах полос поглощения фотоиндуцированной формы В хроменов.

$k_1 = 0.190 \text{ c}^{-1}$ и $k_2 = 0.038 \text{ c}^{-1}$, а в присутствии кислоты ($C = 10^{-3} \text{ M}$) — $k_1 = 0.03 \text{ c}^{-1}$ и $k_2 = 0.005 \text{ c}^{-1}$. Скорости фотоиндуцированного образования окрашенной открытой и протонированной форм оказались сравнимыми.

Увеличение концентрации кислоты на порядок приводит к появлению окраски пленки до УФ облучения, что сопровождается появлением в исходном спектре поглощения двух полос поглощения с максимумами при 484 и 635 nm, совпадающими с максимумами полос фотоиндуцированного поглощения при меньшей концентрации кислоты (ср. спектры на рис. 5 и 3). Как и в растворах [16], вещества, образующиеся до УФ облучения, как и фотоиндуцированные протонированные комплексы, не обесцвечиваются под действием видимого света, но чрезвычайно медленно релаксируют в исходную бесцветную форму А. Возможно, это обусловлено образованием ассоциатов протонированных окрашенных форм.

Подобные результаты получены и для бис-хромена II (рис. 6 и 7, таблица). При этом возникающая вторая полоса поглощения батохромно смещена на 200 nm относительно фотоиндуцированной коротковолновой полосы поглощения. Это смещение на 47 nm больше, чем для монохромена I, что, возможно, обусловлено различной планарностью протонированных форм моно- и бис-хромена.

ПММА пленки хромена II проявляют фотохромные превращения, подобные наблюдаемым в растворе (рис. 8, кривые 1, 2).

В отличие от пленок на основе ПВБ связующего в твердых ПММА слоях присутствие кислоты в виде появления длинноволновых полос поглощения не проявляется (рис. 8, кривые 3, 4). Протонированные комплексы обнаруживаются только в гелеобразных слоях (рис. 8, кривые 5, 6).

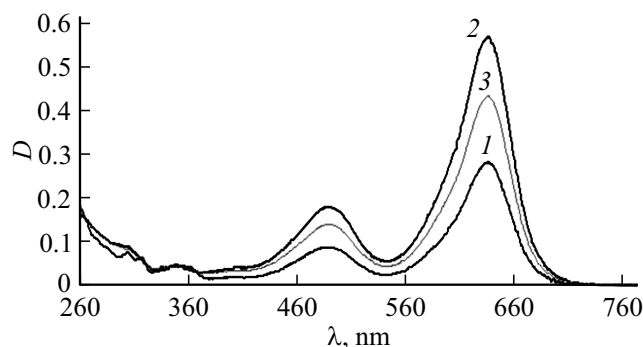


Рис. 5. Спектры поглощения соединения I в ПВБ пленке в присутствии хлорной кислоты ($C = 10^{-2} \text{ M}$) до (1), после УФ облучения (2) и в процессе последующей спонтанной релаксации (3).

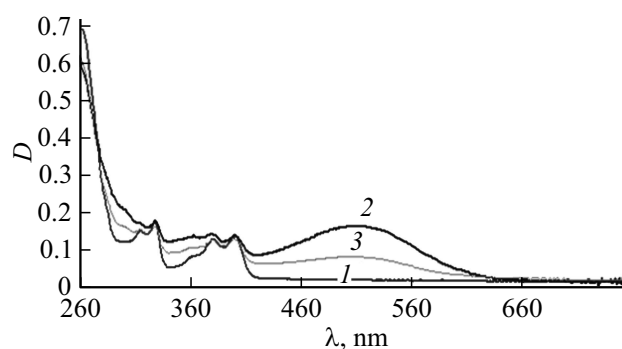


Рис. 6. Спектры поглощения соединения II в ПВБ пленке в присутствии хлорной кислоты ($C = 10^{-3} \text{ M}$) до (1), после УФ облучения (2) и в процессе последующей спонтанной релаксации (3).

Наблюдаемое различие в образовании протонированных комплексов в ПВБ и ПММА пленках объясняется различием в жесткости и, как следствие, в свободном

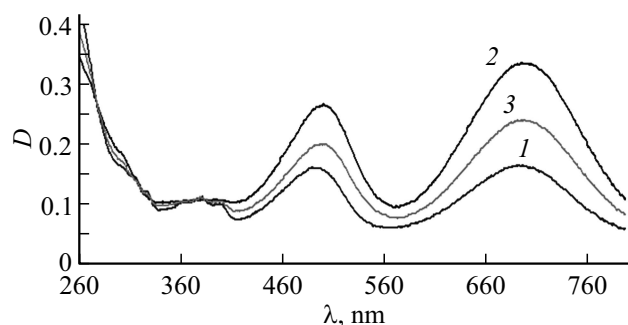


Рис. 7. Спектры поглощения соединения II в ПВБ пленке в присутствии хлорной кислоты ($C = 10^{-2}$ М) до (1), после УФ облучения (2) и в процессе спонтанной релаксации (3).

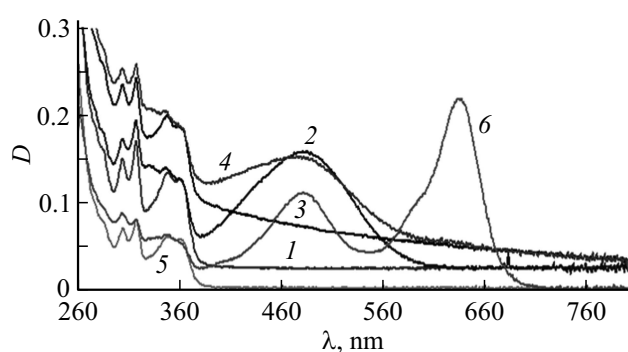


Рис. 8. Спектры поглощения соединения II в ПММА пленке в отсутствие хлорной кислоты (1, 2), в присутствии кислоты в твердом (3, 4) и гелеобразном (5, 6) слоях до (1, 3, 5) и после УФ облучения (2, 4, 6).

молекулярном объеме этих полимерных пленок. В пользу этого свидетельствует образование протонированных комплексов в гелеобразных слоях ПММА.

Выводы

Впервые продемонстрировано образование протонных комплексов фотоиндуцированной окрашенной формы хроменов в полимерных связующих. Показано, что УФ облучение фотохромных хроменов приводит к спектральным изменениям, обусловленным структурой соединений и природой полимерного связующего.

В случае ПВБ связующего протонирование происходит подобно процессу, наблюдаемому в растворах, что доказывается появлением второй полосы поглощения в длинноволновой области спектра (с максимумами при 630 и 700 nm для хроменов I и II соответственно). Следует заметить, что при избытке кислоты в слое уже изначально образуется протонированный комплекс без воздействия УФ света.

Полиметилметакрилатный слой в отличие от ПВБ пленки препятствует протонированию хромена. Эффект наблюдается только в гелеобразной композиции.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Towns A.D. // Applied Photochemistry. Eds.: Bergamini G., Silvi S. Springer International Publishing AG Switzerland. 2016. Ch. 5. V. 92. P. 227–280.
- [2] Zhang J., Tian H. // Photochromic Materials. Eds.: Tian H., Zhang J. Wiley-VCH. 2016. Ch. 10. P. 393–408.
- [3] Gemert V.B. // Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. / Ed. by Crano J., Gugliemetti R. NY: Plenum Press, 1999. V. 1. P. 111–141.
- [4] Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A. // J. Photochem. Photobiol. C. 2011. V. 12. N 3. P. 209. doi 10.1016/j.jphotochemrev.2011.09.001
- [5] Barachevsky V.A. // Rev. J. Chem. 2013. V. 3. P. 52. doi 10.1134/S2079978012040012
- [6] Sahoo P.R., Prakash K., Kumar S. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 357. P. 18. doi 10.1016/j.ccr.2017.11.010
- [7] Mukhopadhyay A., Moorthy J.N. // J. Photochem. Photobiol. C. 2016. V. 29. P. 73. doi 10.1016/j.jphotochemrev.2016.11.002
- [8] Halbritter T., Kaiser C., Wachtveitl J., Heckel A. // J. Org. Chem. 2017. V. 82. P. 8040. doi 10.1021/acs.joc.7b01268
- [9] Martins C.I., Coelho P.J., Carvalho L.M., Oliveira-Campos A.M.F. // Tetrahed. Lett. 2002. V. 43. P. 2203. doi 10.1016/S0040-4039(02)00234-4
- [10] Domingues M.R.M., Domingues P., Oliveira M.M., Carvalho L.H.M., Oliveira-Campos A.F., Correia A.J.F. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2004. V. 18. P. 2969. doi 10.1002/rcm.1713
- [11] Han S., Chen Y. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 12402. doi 10.1039/c1jm11267h
- [12] Frigoli M., Maurel F., Berthet J., Delbaere S., Marrot J., Oliveira M.M. // Org. Lett. 2012. V. 14. P. 4150. doi 10.1021/ol301812e
- [13] Paramonov S., Fedorov Y., Lokshin V., Tulyakova E., Vermeersch G., Delbaere S., Fedorova O. // Org. Biomol. Chem. 2012. V. 10. P. 671. doi 10.1039/c1ob06501g
- [14] Frigoli M., Marrot J., Gentili P.L., Jacquemin D., Vagnini M., Pannacci D., Ortica F. // ChemPhysChem. 2015. V. 16. P. 2447. doi 10.1002/cphc.201500251
- [15] Berdnikova D.V., Paululat T., Jonusauskas G., Peregodova S.M., Fedorova O.A. // Org. Lett. 2017. V. 19. P. 5633. doi 10.1021/acs.orglett.7b02798
- [16] Gorelik A.M., Venidiktova O.V., Kobleva O.I., Valova T.M., Barachevsky V.A. // Dyes and Pigments. 2021. V. 184. Art. 10883. doi 10.1016/j.dyepig.2020.108833
- [17] Zhao W., Gerreira E.M. // Org. Lett. 2003. V. 5. N 22. P. 4153. doi 10.1021/ol035599x