

02

Спектральные проявления взаимодействия наночастиц диоксида кремния с молекулами фотохромных соединений

© В.А. Барачевский^{1,3}, О.И. Кобелева¹, А.М. Горелик¹, М.М. Краюшкин²

¹ Центр фотохимии ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,
119333 Москва, Россия

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991 Москва, Россия

³ Межведомственный центр аналитических исследований РАН,
117997 Москва, Россия

e-mail: barva@photonics.ru

Поступила в редакцию 27.04.2018 г.

Проведено сравнительное спектрально-кинетическое исследование водно-этанольных фотохромных систем, содержащих фотохромные соединения из класса спиропиранов, спирооксазинов, хроменов и диарилэтенов без и в присутствии наночастиц диоксида кремния. Установлено, что в зависимости от структуры соединения молекулы могут вступать в химическое или физическое взаимодействие с поверхностью наночастиц.

DOI: 10.21883/OS.2018.09.46549.116-18

Введение

Развитие и расширение областей применения нанотехнологий требует создания наночастиц и на их основе материалов с новыми функциональными свойствами. К числу таких инновационных наноматериалов относятся фотохромные наноструктурированные системы, обратимо изменяющие абсорбционные, флуоресцентные, рефрактивные, электрические, механические и другие свойства под действием света [1].

Особый интерес вызывает разработка фотохромных наноструктурированных систем типа ядро-оболочка на основе наночастиц диоксида кремния (SiO_2) в связи с широкими возможностями их применения в биологической и медицинской диагностике в качестве флуоресцентных меток, в текстильной промышленности для создания фотохромной одежды и камуфляжных покрытий и др. Такие фотохромные наночастицы могут обладать более приемлемыми спектрально-кинетическими свойствами по сравнению с фотохромными соединениями в полимерных слоях вследствие большего свободного молекулярного объема, необходимого для осуществления фотохромных превращений.

В результате ранее выполненных исследований показана возможность получения фотохромных систем с обратным фотохромизмом на основе дендримерных наночастиц диоксида кремния и нитро- [2,3], а также гидроксизамещенных индолиновых спиропиранов [4,5]. Обратный фотохромизм наночастиц диоксида кремния обнаружен и при использовании катионных спиропиранов [6]. Положительный фотохромизм на поверхности этих наночастиц проявляют нитрозамещенные спиропираны с длинным метиленовым заместителем при атоме азота индолинового фрагмента [7]. При этом оказалось, что увеличение длины цепоч-

ки приводит к возрастанию скорости темновой релаксации фотоиндуцированной мероцианиновой формы. С использованием нитрозамещенного спиропирана и флуорофора Родамина В, молекулы которых были хемосорбированы на поверхности наночастиц диоксида кремния, реализована фотоиндуцированная модуляция флуоресценции флуорофора [8]. Для придания фотохромных свойств коллоидным частицам диоксида кремния использовался сополимер метилметакрилата, содержащий фрагменты нитрозамещенного спиропирана [9–11].

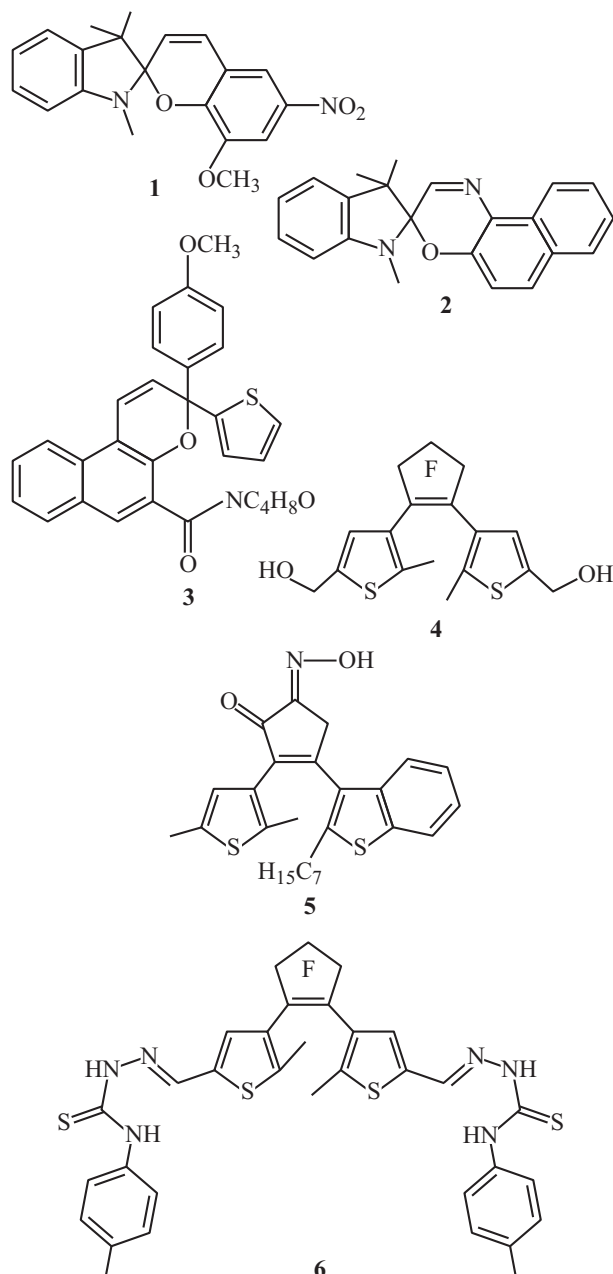
Наночастицы диоксида кремния с адсорбированными молекулами спирооксазина проявляли положительный фотохромизм и использовались для получения фотохромных тканей [12–16]. С той же целью разрабатывались фотохромные наночастицы диоксида кремния, полученные путем ковалентной иммобилизации фотохромных силлированных нафтопиранов (хроменов) [17–19].

Фотохромные монослои на кварцевой подложке были получены в результате взаимодействия молекул диарилэтенов, содержащих силоксановые группы, с поверхностью кварцевого стекла [20]. Показано, что на эффективность фотохромных превращений влияет размер пор в мезаморфном диоксиде кремния [21]. Фотохромные наночастицы диоксида кремния были получены также с использованием полистирола, модифицированного молекулами диарилэтена [22].

В настоящей работе представлены результаты сравнительного спектрального исследования фотохромизма ряда соединений из классов терморелаксирующих спиропиранов, спирооксазинов и хроменов, а также термически необратимых диарилэтенов при взаимодействии с наночастицами диоксида кремния с целью выявления особенностей взаимодействия молекул этих фотохромных соединений с поверхностью наночастиц.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны спиропиран **1**, спирооксазин **2**, хромен **3** и диарилэтены **4–6**. Соединения 1',3'-дигидро-8-метокси-1',3',3'-нитроспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-(2Н)-индол] (**1**) и 1,3-дигидро-1,3,3-триметилспиро[2Н-индол-2,3'-[3Н]нафто[2,1-б][1,4]оксазин (**2**) являются коммерческими продуктами (Aldrich). По ранее описанным методикам синтезированы 3-(4-Метоксифенил)-3-(2-тиенил)-5-морфолинкарбонил-3Н-нафто[2,1-б]пиран (**3**) [23], 2,2'-(перфторциклопент-1-ен-1,2-диил)-бис-(5'-метилтиофенил-4')-оксиметил (**4**) [24], 3-(2,5-Диметилтиофен-3-ил)-4-(2-гептил-1-бензотиофен-3-ил)циклопент-3-ен-1,2-дион-1-оксим (**5**) [25] и 2,2'-(перфторциклопент-1-ен-1,2-диил)-бис-(5-метилтиофен-4,2-диил)-бис-(метан-1-ил-иллиден)-бис-(N-о-толилфенилгидразинкарботиоамид) (**6**) [26].



Фотохромные соединения растворялись в этаноле и водно-этанольных смесях (1:1 по объему), в которых содержались наночастицы диоксида кремния Левасил 200 („Bayer“, Германия). Растворы соединений в этаноле смешивались с водным раствором наночастиц SiO₂, разбавленном в 10 раз, в объемном отношении 1:1. Концентрация фотохромных соединений в растворах составляла $C = 2 \cdot 10^{-4}$ М.

Спектрофотометрические измерения (фотостационарные спектры и спектры термического обесцвечивания фотоиндуцированной формы) исследуемых соединений в растворах проводили с использованием спектрометра „Cary 50 bio“. Для измерения применяли кварцевые кюветы толщиной 02 см.

Облучение осуществляли фильтрованным светом осветителя LC-4 („Hamamatsu“, Япония).

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения наночастиц диоксида кремния в водном и водно-спиртовом растворах не имеют полос поглощения в спектральной области более 300 нм.

Результаты спектрального исследования фотохромных систем без и в присутствии наночастиц SiO₂, а также эффективности их фотохромных превращений, оцениваемой по величине фотоиндуцированного изменения оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной формы, представлены на рис. 1–4 и в таблице.

Раствор спиропирана **1** в этаноле в исходном состоянии А имеет слабую окраску, о чем свидетельствует наличие полосы поглощения в видимой области спектра с максимумом при 560 нм (рис. 1, кривая 1). Это обусловлено тем, что часть молекул спиропирана в этом полярном растворителе присутствует в мероцианиновой

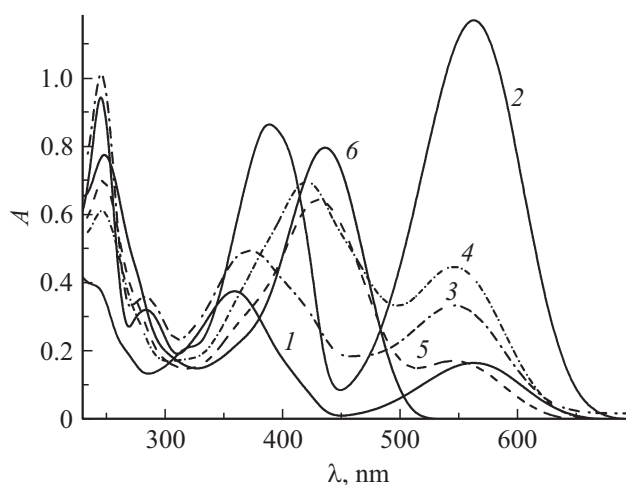


Рис. 1. Спектры поглощения водно-спиртового раствора соединения **1** без (1,2) и в присутствии наночастиц SiO₂ (3–6) до (1,3) и после УФ облучения через светофильтр УФС-1 (2,4), воздействия видимым светом через светофильтр ЖС-16 (5) и длительной термической релаксации (6).

Спектральные характеристики исходной и фотоиндуцированной форм фотохромных соединений без и в присутствии наночастиц диоксида кремния

Фотохромная система	Агрегатное состояние	λ_A , nm	λ_B , nm	$\Delta D_B^{\text{фот}}$
1	Раствор вода/спирт	354	560	1.17
1 + Левасил 200		370	546	0.45
2		315	610	1.37
2 + Левасил 200		315	610	1.30
3		358	510	0.41
3 + Левасил 200		346	510	0.41
4	Аморфная пленка	237	516	0.11
4 + Левасил 200		237	513	0.11
5		353	590	0.16
5 + Левасил 200		320	570	0.15
6		342	635	0.60
6 + Левасил 200		342	660	0.67
6	Поликристаллическая пленка	373	665	0.05
6 + Левасил 200		335	635	0.02

Примечание. λ_A и λ_B — длины волн максимумов полос поглощения исходной и фотоиндуцированной форм фотохромных соединений соответственно; $\Delta D_B^{\text{фот}}$ — величина изменения фотоиндуцированной оптической плотности в максимуме полосы фотоиндуцированной формы в состоянии фоторавновесия.

форме В. При УФ облучении интенсивность этой полосы поглощения возрастает (рис. 1, кривая 2), а облучение раствора видимым светом приводит практически к полному обесцвечиванию раствора. Эти результаты свидетельствуют о положительном фотохромизме этих соединений согласно схеме 1 [27].

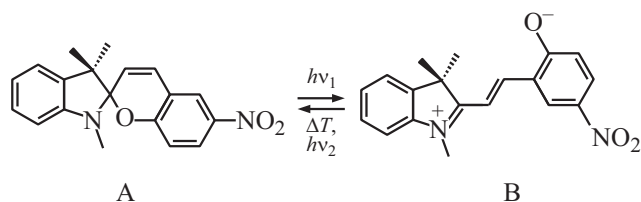


Схема 1

При добавлении в раствор наночастиц диоксида кремния интенсивность длинноволновой полосы поглощения возрастает, а также появляется плечо полосы поглощения при 420 nm (рис. 1, кривая 3). УФ облучение приводит к дальнейшему повышению интенсивности полос при 560 и 420 nm (рис. 1, кривая 4). Под действием видимого света интенсивность полосы поглощения при 560 nm падает, а поглощение с максимумом при 420 nm возрастает (рис. 1, кривая 5). Полоса, возникающая после длительной темновой релаксации (рис. 1, кривая 6), стабильна и не изменяется при воздействии УФ и видимого света. Эту полосу поглощения следует отнести к образованию протонированной мероцианиновой формы [4,5]. Отсутствие отрицательного фотохромизма, возможно, обусловлено агрегацией и кристаллизацией этой формы на поверхности наночастиц SiO₂.

В отличие от спиропирана **1**, спирооксазин **2**, испытывающий подобные фотохромные превращения (схема 2) [27], не проявляет спектральных различий ни

в исходном, ни в фотоиндуцированном состоянии в присутствии наночастиц диоксида кремния (таблица).

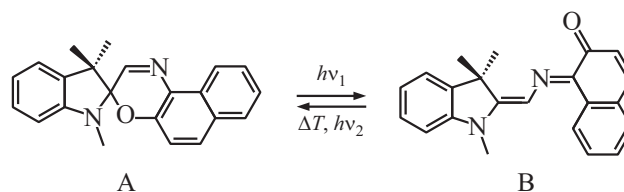


Схема 2

Эффективность фотохромных превращений также оказалась сравнимой (таблица). Следовательно, в отличие от спиропирана **1** химическое взаимодействие между

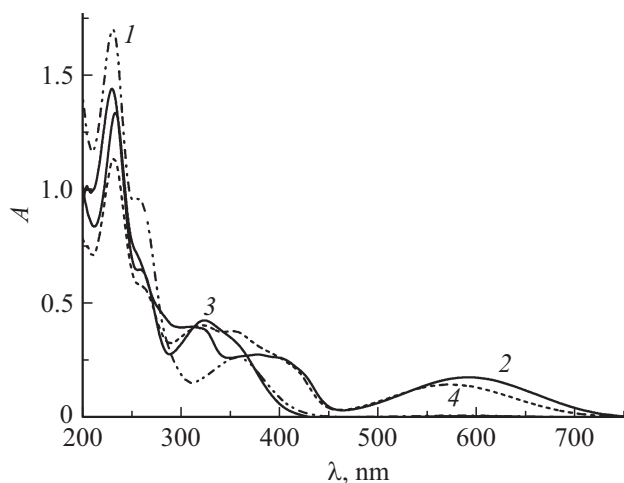


Рис. 2. Спектры поглощения водно-спиртового раствора соединения **5** без (1, 2) и в присутствии наночастиц SiO₂ (3, 4) до (1, 3) и после УФ облучения через светофильтр УФС-1 (2, 4).

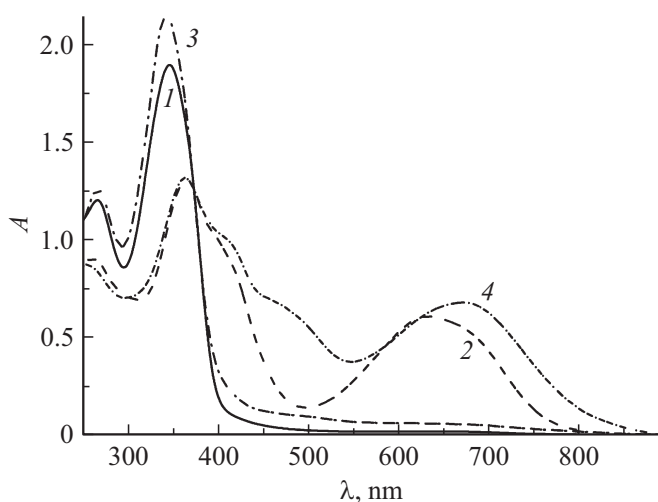


Рис. 3. Спектры поглощения водно-спиртового раствора соединения **6** без (1, 2) и в присутствии наночастиц SiO₂ (3, 4) до (1, 3) и после УФ облучения (3, 4) через светофильтр УФС-1.

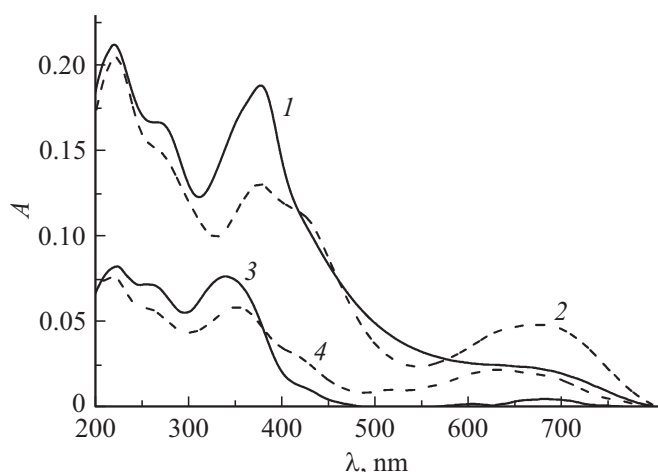


Рис. 4. Спектры поглощения аморфной (1, 2) и поликристаллической (3, 4) пленок диарилэтена **6** на кварцевом стекле, полученных из водно-этанольного раствора без (1, 2) и в присутствии наночастиц SiO₂ (3, 4) до (1, 3) и после УФ облучения (2, 4) через светофильтр УФС-1.

молекулами спирооксазина **2** и поверхностью наночастиц SiO₂ отсутствует. Наблюдаемое снижение скорости темновой релаксации фотоиндуцированной мероцианиновой формы может свидетельствовать о физической адсорбции молекул на поверхности наночастиц диоксида кремния. Обнаруженное в ходе исследования повышение устойчивости к необратимому фотопревращению молекул спирооксазина **2** в присутствии наночастиц диоксида кремния, по-видимому, обусловлено частичным поглощением активирующего УФ излучения наночастицами.

Аналогичные данные получены для хромена **3** (таблица), проявляющего фотохромные превращения по аналогичной схеме (схема 3) [27]. В отличие от иссле-

дованных спиропирана **1** и спирооксазина **2** хромен **3** характеризуется наиболее коротковолновой полосой поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы (таблица).

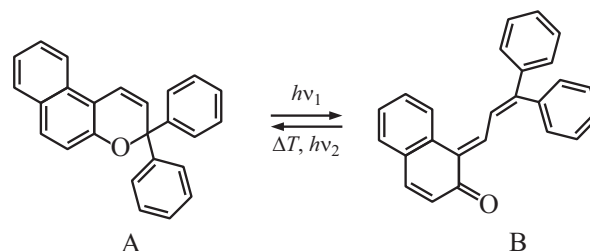


Схема 3

По сравнению с рассмотренными выше спиросоединениями и хроменом фотохромные диарилэтены, как правило, не проявляют термическую релаксацию (схема 4) [27]. Фотохромные превращения открытой формы А в циклическую форму В осуществляются только под действием света, поглощаемого соответствующими формами.

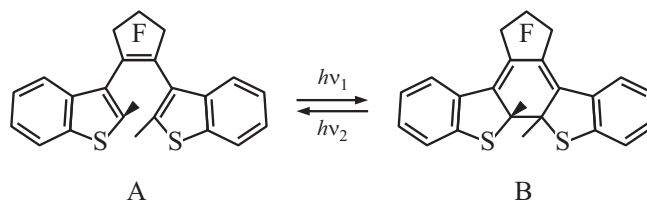


Схема 4

Диарилэтен **4**, судя по спектрам поглощения открытой и циклической форм (таблица), не испытывает ковалентного взаимодействия с поверхностью наночастиц диоксида кремния. Однако для него обнаружена темновая релаксация фотоиндуцированного циклического изомера В в исходную открытую форму в присутствии наночастиц диоксида кремния. Такое явление превращения термически необратимых диарилэтенов в термически релаксирующие наблюдалось в ацетонитрильных растворах диэтиламинопроизводных диарилэтена при добавлении трифторметансульфоновой кислоты [28].

В отличие от диарилэтена **4** полоса поглощения фотоиндуцированной циклической формы соединения **5** испытывает гипсохромное смещение на 20 nm (рис. 2, таблица).

Подобные спектральные изменения, но более ярко выраженные, наблюдались в спектрах поглощения диарилэтена **6** (рис. 3, таблица).

Как видно из рис. 3, спектр циклической формы соединения в присутствии наночастиц диоксида кремния изменился. В отличие от соединения **5** максимум полосы окрашенной формы сдвинулся не в коротковолновую, а в длинноволновую спектральную область на 30 nm (рис. 3, кривая 4). При этом в присутствии наночастиц диоксида кремния появляется новая полоса поглощения

с максимумом при 500 nm. Как и в случае соединения **5**, окрашенная циклическая форма релаксирует в темноте в открытую форму. При этом интенсивность полосы поглощения при 500 nm возрастает. Видимый свет и повторное УФ облучение не оказывают влияния на процессы обесцвечивания и окрашивания растворов. Фотохромизм исчезает подобно нитрозамещенным спиропиранам, адсорбированным на поверхности наночастиц SiO₂.

Для исследования влияния наночастиц диоксида кремния в твердофазных пленках были приготовлены водно-спиртовые растворы диарилэтена **6** с концентрацией соединения $C = 1 \cdot 10^{-2}$ М без и в присутствии наночастиц диоксида кремния. Обнаружено, что пленка с чистым соединением имела аморфную структуру, а пленка с наночастицами SiO₂ была кристаллической. При этом кристаллы плохо удерживались на поверхности кварцевого стекла.

Как следует из анализа спектральных данных (рис. 4, таблица), максимум полосы поглощения фотоиндуцированной циклической формы в твердофазной пленке, содержащей наночастицы SiO₂, сдвинут в коротковолновую спектральную область на 30 nm относительно максимума полосы поглощения этой формы в отсутствие наночастиц диоксида кремния. Возможно, это обусловлено различием в упаковке молекул циклической формы **B** в аморфной и поликристаллической пленках.

Заключение

В результате сравнительного спектрально-кинетического исследования фотохромизма фотохромных систем на основе водно-этанольных растворов фотохромных соединений из классов спиросоединений (спиропиранов и спирооксазинов), хроменов и диарилэтанов без и в присутствии наночастиц диоксида кремния установлено, что в зависимости от структуры фотохромных соединений взаимодействие молекул фотохромных соединений с поверхностью наночастиц носит характер химической или физической адсорбции. Химическое взаимодействие проявляется в спектральных сдвигах полос поглощения фотоиндуцированной формы для соединений **1**, **5**, **6**. При этом возможна потеря фотохромных свойств адсорбированных молекул вследствие протонирования молекул на поверхности наночастиц. Для соединений **2** и **3** наблюдается физическое взаимодействие без изменения спектральных характеристик, проявляющееся в замедлении кинетики релаксации мероцианиновой формы этих соединений в исходное циклическое состояние в темноте в присутствии наночастиц диоксида кремния.

Работа выполнена частично при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00650) в части спектрально-кинетических и фотохимических исследований, а также РНФ (грант № 14-50-00126) в части синтеза диарилэтанов.

Список литературы

- [1] Barachevsky V.A. // *Org. Photonics. Photovolt.* 2015. V. 3. P. 8.
- [2] Yamaguchi T., Maity A., Polshettiwar V., Ogawa M. // *J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 121. N 42. P. 8080.
- [3] Yamaguchi T., Maity A., Polshettiwar V., Ogawa M. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. N 7. P. 3671.
- [4] Kinashi K., Nakamura S., Imamura M., Ishida K., Ueda Y. // *J. Phys. Org. Chem.* 2012. V. 25. P. 462.
- [5] Kinashi K., Nakamura S., Ono Y., Ishida K., Ueda Y. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2010. V. 213. P. 136.
- [6] Leautic A., Dupont A., Yu P., Clement R. // *New J. Chem.* 2001. V. 25. P. 1297.
- [7] Ueda M., Kudob K., Ichimura K. // *J. Mater. Chem.* 1995. V. 5. N 7. P. 1007.
- [8] May F., Peter M., Hutten A., Prodi L., Mattay J. // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. P. 814.
- [9] Piech M., George M.C., Bell N.S., Braun P.V. // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 1379.
- [10] Piech M., Bell N.S. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. N 3. P. 915.
- [11] Samanta S., Locklin J. // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 9558.
- [12] Ayazi-Yazdi S., Karimi L., Mirjalili M., Karimnejad M. // *J. Text. Institute.* 2016. P. 1.
- [13] Cheng T., Lin T., Brady R., Wang X. // *Fibers and Polymers.* 2008. V. 9. N 3. P. 301.
- [14] Cheng X., Lin T., Fang J., Brady R. // *Text. Res. J.* 2007. V. 77. N 12. P. 923.
- [15] Lin T., Cheng T., Brady R., Wang X. // *Adv. Sci. Technol.* 2008. V. 60. P. 21.
- [16] Parhizkar M., Zhao Y., Wang X., Lin T. // *J. Engin. Fiber. Fabrics.* 2014. V. 9. N 3. P. 65.
- [17] Pinto T.V., Costa P., Sousa C.M., Sousa C.A.D., Pereira C., Silva C.J.S.M., Pereira M.F.R., Coelho P.J., Freire C. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 28935.
- [18] Pinto T.V., Costa P., Sousa C.M., Sousa C.A.D., Pereira C., Silva C.J.S.M., Pereira M.F.R., Coelho P.J., Freire C. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 7221.
- [19] Pinto T.V., Costa P., Sousa C.M., Sousa C.A.D., Pereira C., Silva C.J.S.M., Pereira M.F.R., Coelho P.J., Freire C. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 9076.
- [20] Nishi H., Kobatake S. // *Chem. Lett.* 2010. V. 39. P. 638.
- [21] Okada H., Nakajima N., Tanaka T., Iwamoto M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 7233.
- [22] Seno R., Kobatake S. // *Dyes and Pigments.* 2015. V. 114. P. 166.
- [23] Arsenov V.D., Gorelik A.M., Strokach Yu.P., Barachevsky V.A., Alfimov M.V. // *European Patent EP 1038870 A1.* 09.27.2000.
- [24] Krayushkin M.M., Uzhinov B.M., Martynkin A.Yu., Dzhabadov D.L., Kalik M.A., Ivanov V.L., Stoyanovich F.M., Uzhinova L.D., Zolotarskaya O.Yu. // *J. Photoenergy.* 1999. V. 1 P. 183.
- [25] Лонишаков Д.В., Ширинян В.З., Львов А.Г., Краюшкин М.М. // *Изв. АН, сер. хим.* 2012. № 9. С. 1753.
- [26] Краюшкин М.М., Лищицкий Б.В., Дудинов А.А., Кузнецова О.Ю., Кобелева О.И., Валова Т.М., Барачевский В.А. // *Изв. АН, сер. хим.* 2010. № 5. С. 1023.
- [27] *Photochromic Materials. Preparation, Properties and Applications.* Eds. H. Tian, J. Zhang. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2016. 420 p.
- [28] Kobatake S., Terakawa Y. // *Chem. Commun.* 2007. P. 1698.