

Современные органические фотохромные материалы

Выполнен Командой №16
Погодаев А.М., Нгуен Т.К.
1 курс магистратуры ИХ

Фотохромные органические материалы

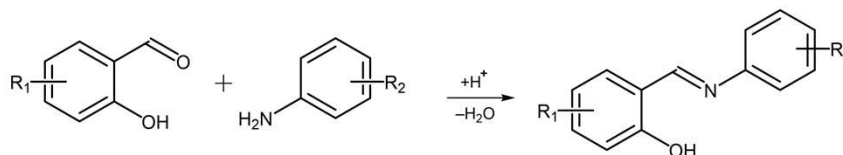
Фотохромные органические материалы – это материалы из органических соединений, способные изменять цвет под действием света.

- Перенос протона
- *Цис/Транс*-изомеризация
- Гомолитическое расщепление
- Циклизация

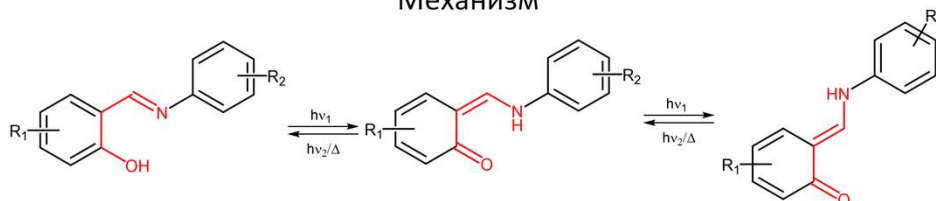
Фотохромные материалы – это материалы из органических соединений, способные изменять цвет под действием света. Есть четыре основных типов таких соединений. Это соединения, которые претерпевают при облучении следующие реакции: реакции переноса протона, *Цис/Транс*-изомеризации, гомолитического расщепления и реакции циклизации.

Перенос протона

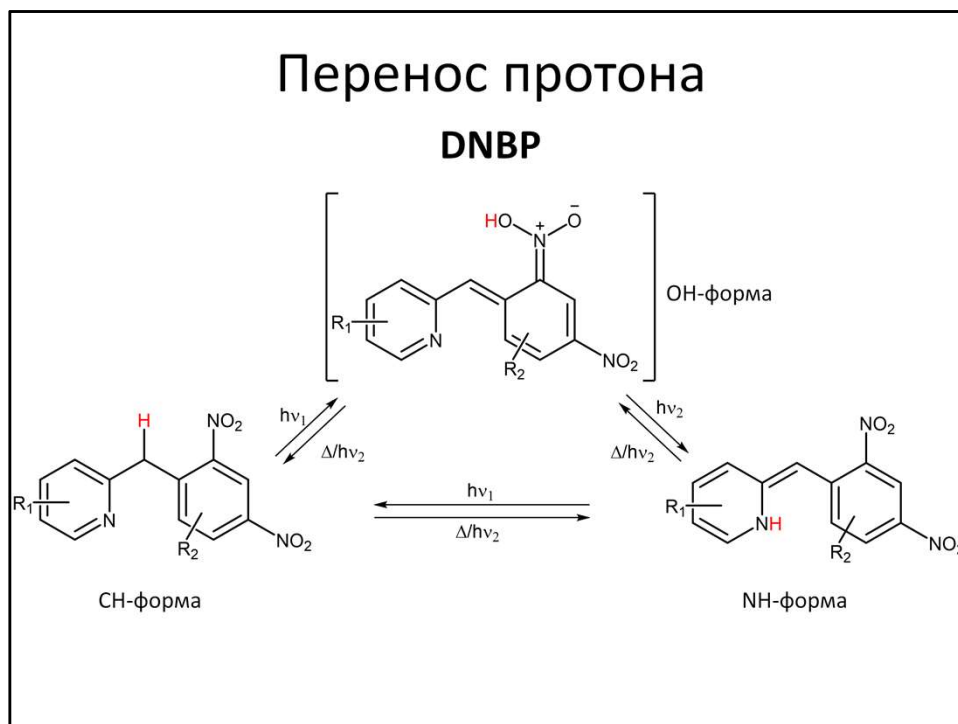
Анилы



Механизм

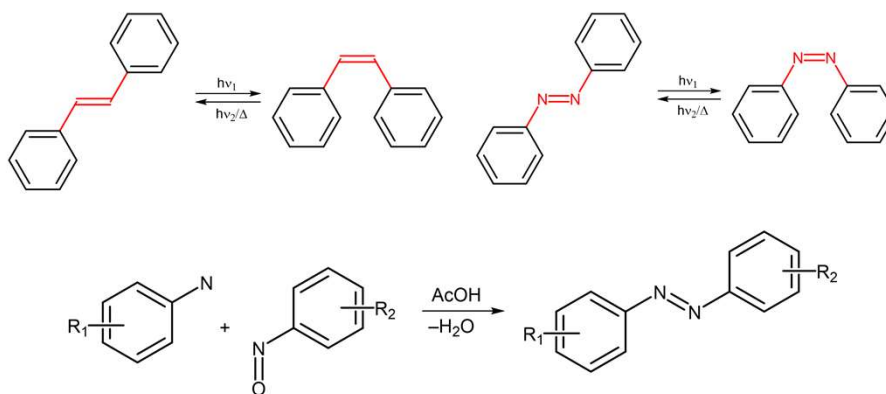


Первый и наиболее изученный тип фотохромных веществ это анилы. Они синтезируются довольно просто, с помощью конденсации производных салицилальдегидов и анилинов. В анилах под действием света происходит перенос протона. Механизм представлен на слайде. При облучении (обычно ультрафиолетовым излучением), протон с гидроксильной группы переходит на азот и енольная форма переходит в возбужденную цис-кето форму, которая быстро потом переходит в транс-кетоформу. Енольная форма обычно желтого цвета, а кето-форма красного. Изомеризация происходит очень быстро, даже в твердом состоянии протекает за сотни пикосекунд.



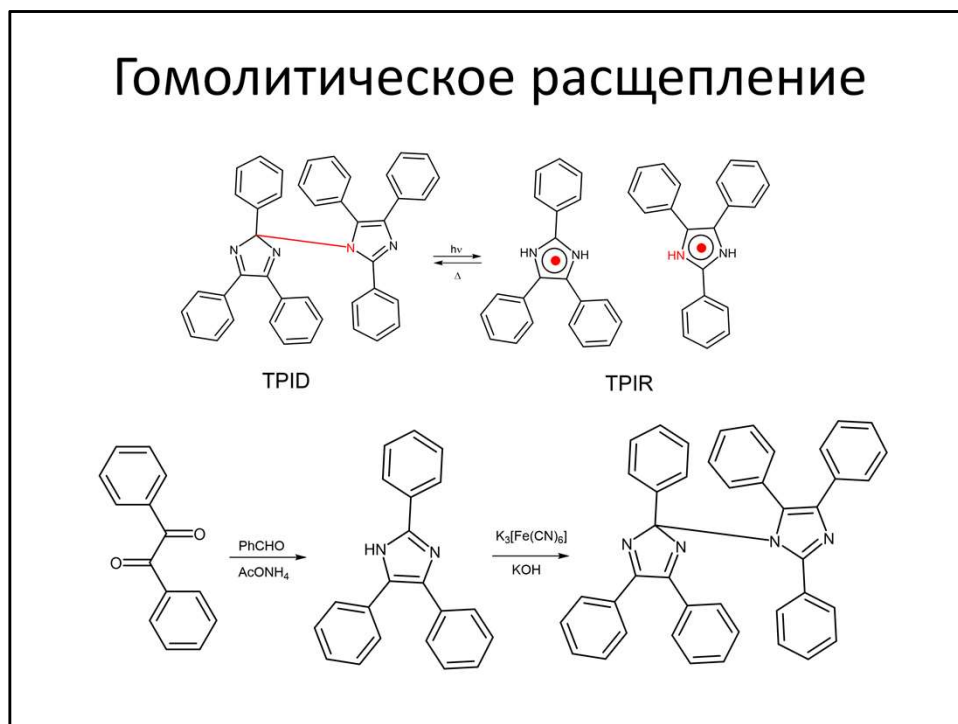
Другими соединениями, которые претерпевают перенос протона при облучении это динитробензилпиридины, получаемые нитрованием соответствующих бензилпиридинов смесью концентрированных азотной и серных кислот. При облучении самой стабильной бесцветной СН-формы, протон может мигрировать с образованием цветных ОН и NH форм. ОН форма нестабильна и быстро переходит в свои изомеры.

Цис/Транс-изомеризация



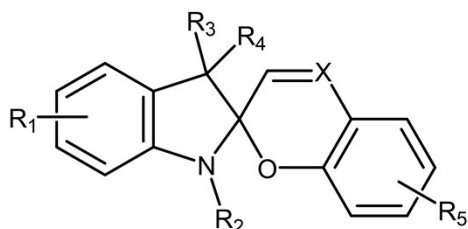
Другой тип реакций протекаемых под действием света, это цис-транс изомеризация. Основными представителями соединений претерпевающих такую изомеризацию являются стильбены и азобензолы, получаемые из нитрозобензолов и анилинов. Изменение цвета при изомеризации таких соединений очень незначительно, и невооруженным глазом не увидеть. Однако при изомеризации происходит значительное изменение свободного пространства вокруг молекулы, и можно применять это для изменения рельефа различных поверхностей, что может приводит к изменениям механических и электромагнитных свойств материала

Гомолитическое расщепление

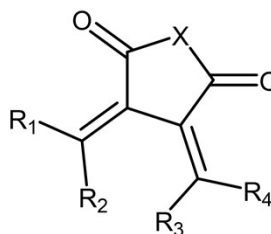


Еще одним типом фотохромных веществ являются гескаарилдиимдазолы (HABI). Под действием ультрафиолетового излучения в бесцветном димере трифенилимидазолила (TPID) расщепляется связь C–N и образуется два радикала трифенилимидазолила (TPIR). Гомолитическое расщепление идет 100 фемтосекунд, а обратный процесс при этом идет несколько минут при комнатной температуре. Синтез такого соединения довольно простой. В присутствии ацетата аммония из бензоина и бензальдегида получается триарилимидазол, который потом окисляют с помощью гексацианноферрата железа III в щелочной среде. Кроме фотохромизма HABI проявляют пьезо и термохромизм. Однако, только расщепление связи C–N приводит к фотохромизму, а разрыв связи C–C к пьезо и термохромизму.

Циклизация



Спиропираны и спирооксазины



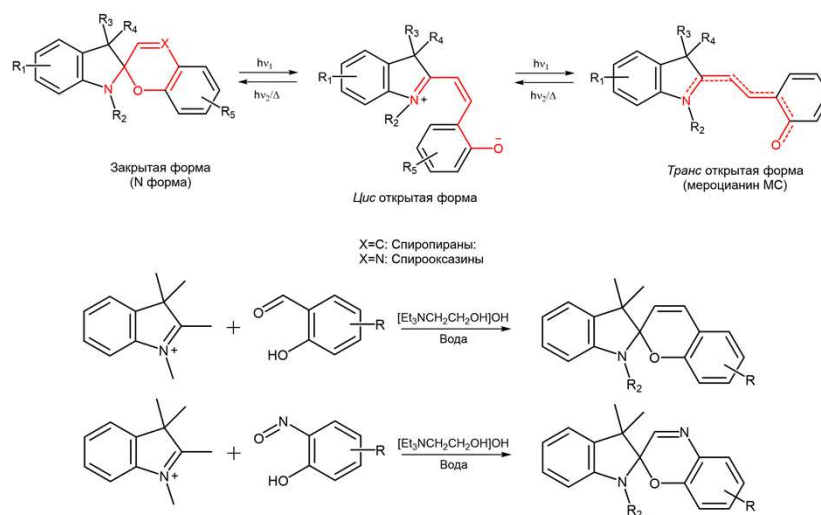
Фульгиды и фульгимиды



Диарилэтенy

В самые часто встречающихся фотохромных системах протекает реакция циклизации. В большинстве примеров это бπ электронные системы. Обычно эти фотохромные системы разделяют еще на три группы. Первые это спиропираны\спирооксазины и хромены. Вторые это фульгиды и фульгимиды. Третья группа это диарилэтенy.

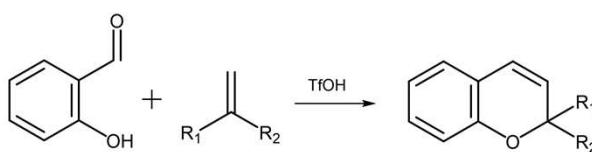
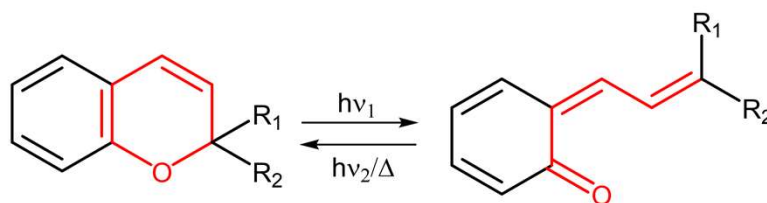
Спиропираны и спирооксазины



Vajekar, S. N., & Shankarling, G. S. *Synthetic Communications*, 2019, p 1–10. IF=1.4

Первая группа это спиропиранов и спирооксазинов . Бесцветная закрытая форма под воздействием ультрафиолетового излучения могут раскрывать цикл через разрыв связи C–O , тем самым переходя в открытую цис форму, которая дальше переходит в окрашенную мероцианиновую форму. Получают эти соединения из основания Фишера и салицилальдегидов для спиропиранов или из 2-нитрозофенолов для спирооксазинов.

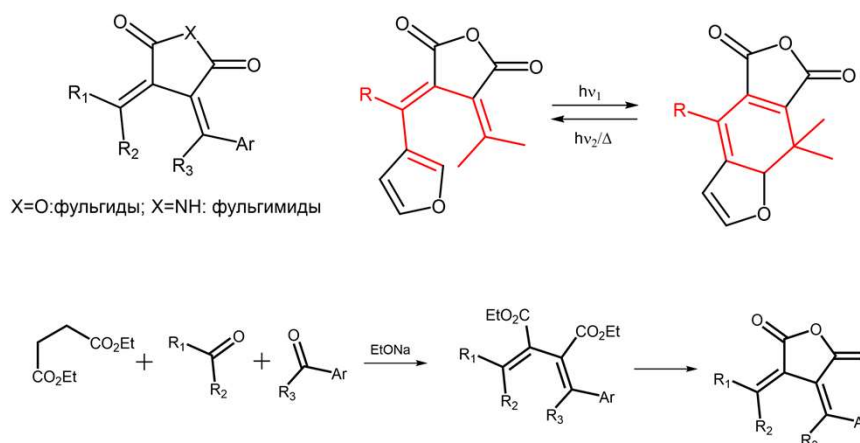
Хромены



Tanaka, K., Kishimoto, M., Asada, Y., Tanaka, Y., Hoshino, Y., & Honda, K. *J. Org. Chem.* 2019, 84, 21, 13858-13870 IF=4.7

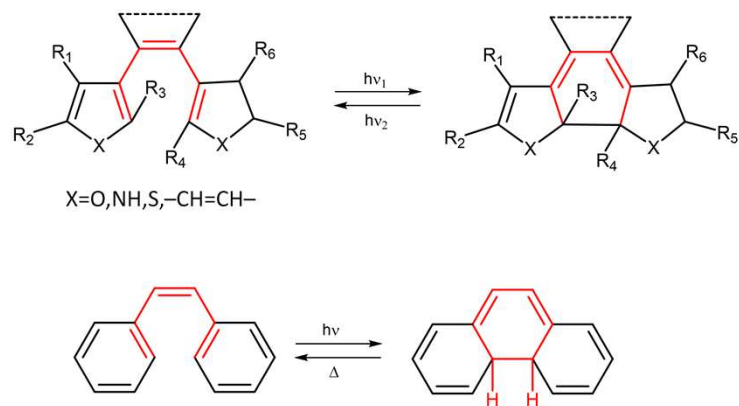
К первой группе также относят хромены или бензопираны. В них также под воздействием излучения разрывается связь С–О и из бесцветного соединения получается окрашенное. Синтезируют хромены из салицилальдегидов и алкенов в присутствии TfOH.

Фульгиды и Фульгимиды



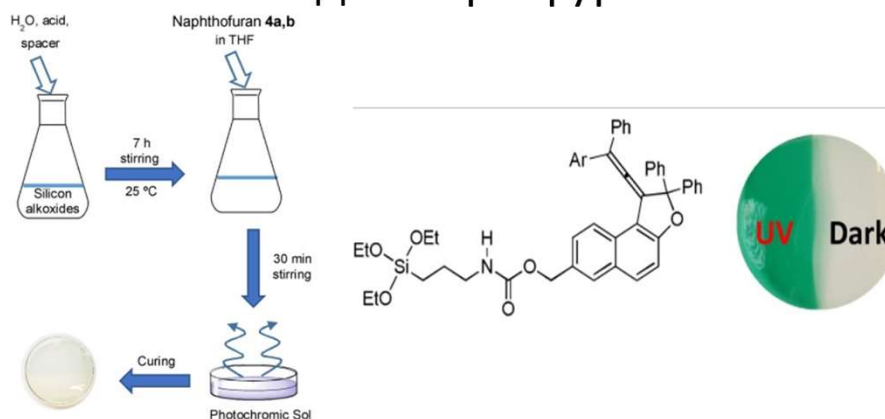
Другим типом фотохромных соединений, у которых протекает реакция циклизации при облучении это фульгиды и фульгимиды. Однако являются фотохромными только те, у которых хотя бы один из заместителей при двойной связи ароматический. При облучении таких соединений содержащих 1,3,5 триеновую систему происходит циклизация. Получают такие соединения с помощью двойной конденсации Штотбе диалкилсукцината с двумя кетонами с последующим гидролизом и дегидратацией.

Диарилэтены



Третья группа это диарилэтены. В диарилэтенах двойная связь этиленового мостика образует цикл двумя соседними двойными связями в ароматическом кольце. При облучении эта система из трех двойных связей образует шестичленный цикл. Например цис-стильбен. Под действием облучения наряду с цис-транс изомеризацией с может замыкаться цикл

Материал на основе кремния допированный винилиденнафтофуранами



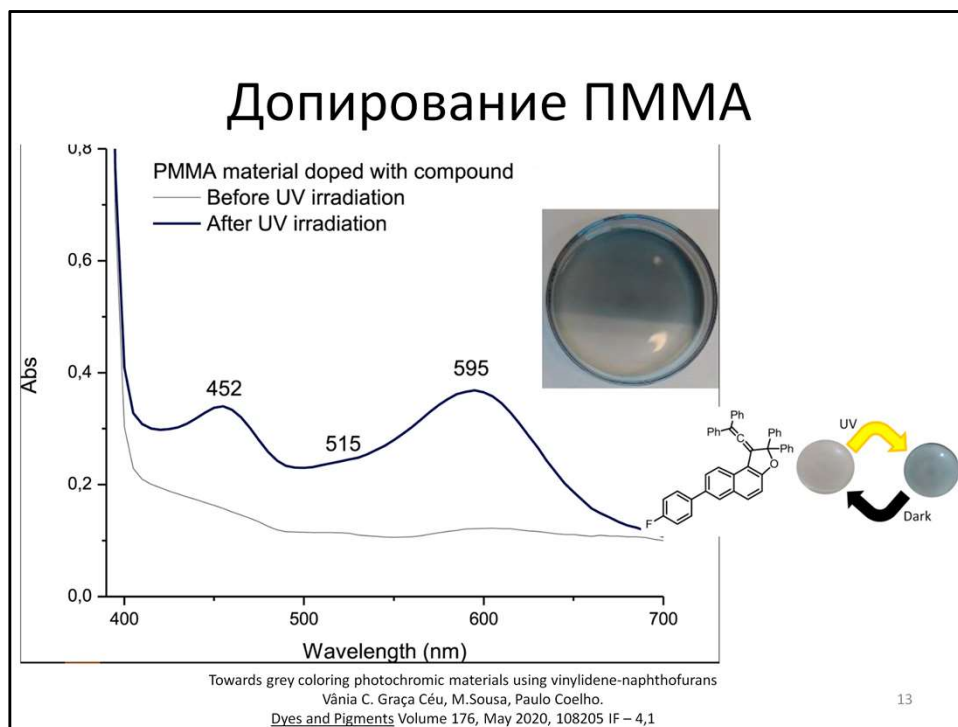
Photochromic hybrid materials doped with vinylidene-naphthofurans. Céu M.Sousa, André Polónia, Paulo J.Coelho.
Progress in Organic Coatings Volume 125, December 2018, Pages 146-152 IF 3,4

12

Далее перейдём к рассмотрению материалов на базе органических фотохромных веществ.

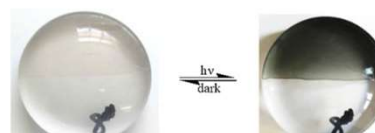
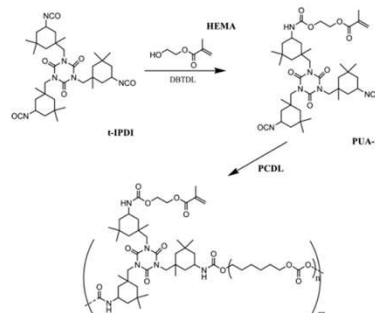
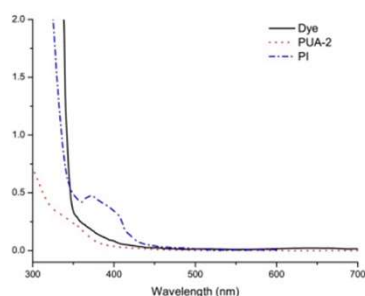
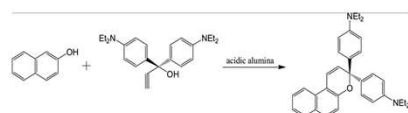
В качестве материала в данном случае используется ормосильная матрица, ормосильные матрицы особенно важны для тонких покрытий на стеклянных подложках. Эти пористые материалы сочетают в себе гибкость и универсальность органических соединений с высокой термической и механической стойкостью, обеспечивая среду, в которую могут быть встроены большие количества фотохромных молекул. Эти материалы могут быть получены золь-гель методом, включающим гидролиз и конденсацию одного или нескольких алкоксидов кремния в присутствии спейсеров – в основном, диолов. В результате получают прозрачные, аморфные и пористые кремниевые сети. Использование фотоактивных молекул с реакционноспособными группами позволяет им участвовать в реакциях конденсации, становясь частью структуры материала.

Пример полученного материала можно видеть на слайде справа. При облучении ультрафиолетом он приобретает зелёный цвет, исчезающий в темноте



Также винилиденнафтофураны могут быть использованы для допирования полиметилметакрилата и получения плёнок этого материала. И могут давать серый и коричневый цвет, что важно, например для офтальмологии. На слайде также можно видеть пример материала, меняющего цвет при облучении и спектр до и после воздействия ультрафиолета

Фотоотверждаемые ПУА плёнки



A photocuring PUA material with adjustable flexibility used in the fast photochromic coating on ophthalmic lenses
Zhenquan He, Yansong Wang, Yongzeng Fang, Qinghua Meng.

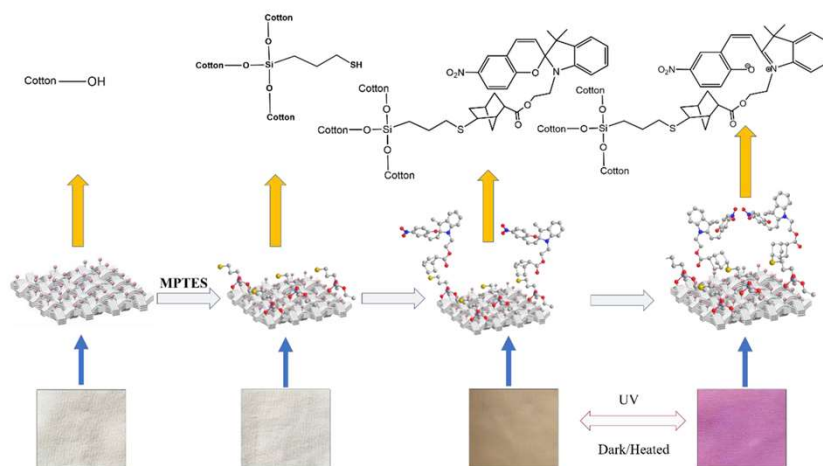
Progress in Organic Coatings Volume 137, December 2019, 105330 IF – 3.4

14

Традиционно в процессе изготовления линз с фотохромным эффектом краситель равномерно распределяют в объёме линзы, что приводит к неравномерному цвету. В данном случае используется фотоотверждаемый полимер и фотохромными свойствами, который может использоваться как покрытие для линз. Использование фотоотверждения привлекательно, так как этот процесс протекает значительно быстрее, чем термоотверждение, что важно для серийного производства линз. На слайде представлена схема синтеза красителя и форполимера, который затем отверждается воздействием на него света. На графике поглощения видно, что при длине волны света 400 нм фотоинициатор имеет максимум поглощения, в то время как краситель и полимер не поглощают, это позволяет проводить фотоотверждение без разрушения красителя или полимера.

Пример полученной линзы представлен на рисунке. Материал обладает достаточной усталостной и механической прочностью для использования в промышленности

Модификация хлопка клик реакцией с тиолами

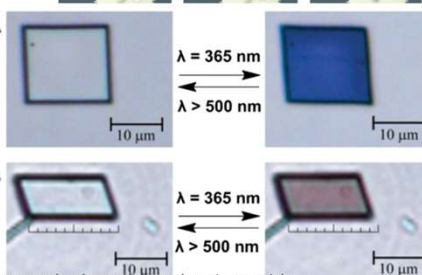
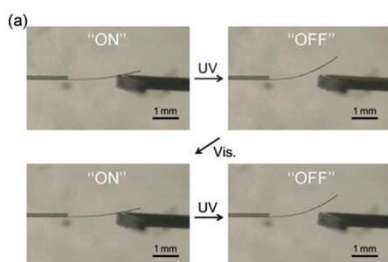
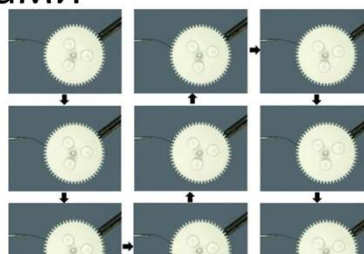


A novel and durable photochromic cotton-based fabric prepared via thiol-ene click chemistry
Bingwei Bao, Shuo Bai, Ji Fan, Jihu Su, Wei Wang, Dan Yu
Dyes and Pigments Volume 171, December 2019, 107778 IF- 4,1

15

Для получения фотохромных материалов на основе ткани структура хлопка может быть модифицирована фотохромными молекулами. Для этого используется реакция «тиольного щелчка» – взаимодействие тиольной группы в модифицированном хлопке с двойной связью в соединении. Благодаря образованной ковалентной связи конечный материал обладает вылоким сопротивлением усталости и вымыванию красителя из структуры ткани. В результате получается ткань, меняющая свой цвет с бежевого на сиреневый при освещении ультрафиолетом и обратно при нагревании или просто в темноте

Кристаллы с фотохромными свойствами



Azole-based diarylethenes as the next step towards advanced photochromic materials
 Andrey G.Lvov, Marat M.Khusniyarov, Valerii Z.Shiriniana.

16

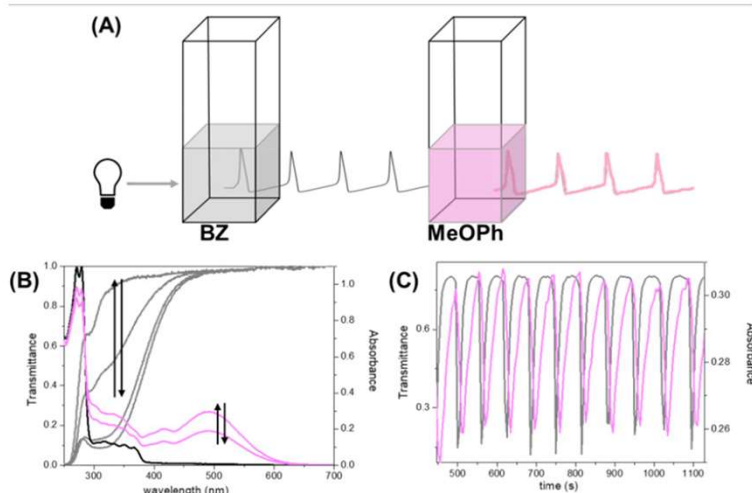
Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Volume 36, September 2018, Pages 1-23 IF – 10,4

Важной особенностью диарил- и дитионилэтенон является сохранение многими веществами этих классов фотохромных свойств в кристаллическом состоянии. Интересно, что в результате молекулярных перестроений в кристаллах является не только изменение их цвета под воздействием света, но и изменение размеров, это позволяет конструировать различные механизмы, приводимые в действие светом. На слайде вы можете видеть в качестве примеров таких механизмов зубчатое колесо, вращающееся под действием света, переключатель, который может замыкать и размыкать электрическую цепь в зависимости от освещения.

Такие вещи позволяют использовать фотохромные материалы в электронике, датчиках, логических схемах

Кроме того, интересная особенность, для представленного на слайде вещества при облучении на разных длинах волн наблюдалось изгибание кристаллического стержня в разные стороны, что также расширяет возможности для конструирования различных механизмов

Моделирование нейронов



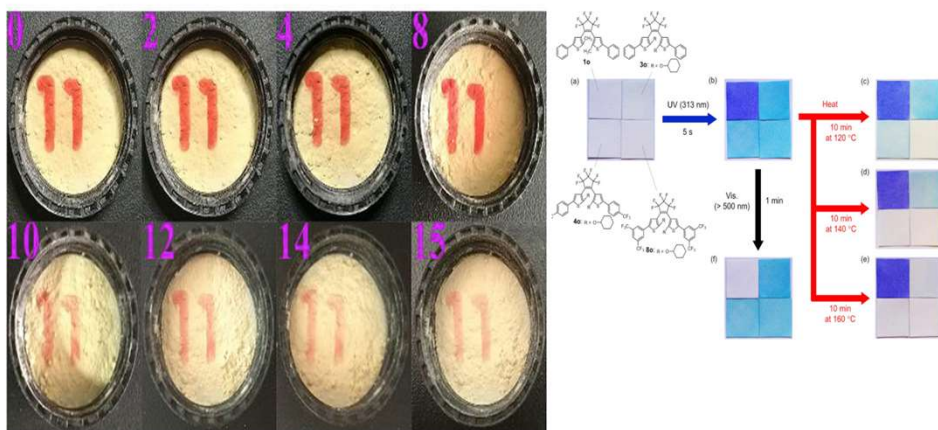
Photochromic and luminescent compounds as artificial neuron models. Pier Luigi Gentilia., Maria Sole Giubilia, Raimondo Germana, B. Mark Heron.

Dyes and Pigments Volume 156, September 2018, Pages 149-159 IF - 4.1

17

Чрезвычайно интересное, пока лишь теоретическое, применение находят фотохромные системы в области, называемой нейроморфная инженерия, так авторы представленного исследования моделируют с помощью химических систем некоторые процессы в нейронах. Колебательная реакция Белоусова-Жаботинского используется в качестве задающего темп элемента. Через кювету с реакцией (на схеме BZ) проходит ультрафиолетовый свет, который в данном случае является аналогом сигнала нейрона. Кювета с фотохромным красителем отвечает на сигнал изменением цвета, то есть изменением пропускания на определённой длине волны и синхронизируется с колебаниями реакции Белоусова-Жаботинского. Синхронизация нейронов играет важную роль в деятельности сложных нейронных систем, таких как человеческий мозг. С помощью смешения различных фотохромных красителей, в частности, релаксирующих самопроизвольно и под действием света другой длины волны авторам исследования удалось также смоделировать работу мемристора – элемента, сохраняющего память о прошедшем через него сигнале и выдающем эту информацию в последующих циклах своей работы.

Перезаписываемая бумага



Reversible photochromic tetraphenylethene-based Schiff base: Design, synthesis, crystal structure and applications as visible light driven rewritable paper and UV sensor - Sun Jing, Yang Li Fang, Fang Han, Ran Zhang, Yun Zhao Bao, Xi Miao Zhong.

Dyes and Pigments Volume 167, August 2019, Pages 143-150 IF 4,1

Molecular design for a write-by-light/erase-by-heat recording system using photochromic diarylethenes with thermal cycloreversion Yuta Sato, Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake.

18

Tetrahedron Volume 75, Issue 35, 30 August 2019, 130487 IF 2,37

Некоторые статьи посвящены созданию на основе фотохромных веществ перезаписываемой бумаги, на которой можно было бы использовать одну длину волны в качестве пишущего, а другую в качестве стирающего инструмента. Исследователям удалось добиться определённых успехов в этой области, в частности, сохранить написанную на бумаге информацию в течении двух недель в темноте, однако до практического применения эта технология пока не доросла.

Выводы

- В докладе были рассмотрены основные виды веществ, способных к фотохромии, и процессы, происходящие в них
- Приведены примеры синтеза, свойств и применений материалов на основе органических фотохромных веществ

Список литературы

- [1] Nakatani, K., Piard, J., Yu, P., & Métivier, R. Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications, 2016, p 1–45.
- [2] Vajekar, S. N., & Shankarling, G. S. *Synthetic Communications*, 2019, p 1–10 IF=1.4
- [3] Tanaka, K., Kishimoto, M., Asada, Y., Tanaka, Y., Hoshino, Y., & Honda, K. *J. Org. Chem.* 2019, 84, 21, 13858-13870 IF=4.7
- [4] Photochromic hybrid materials doped with vinylidene-naphthofurans. Céu M.Sousa, André Polónia, Paulo J.Coelho. *Progress in Organic Coatings* Volume 125, December 2018, Pages 146-152 IF 3,4
- [5] Towards grey coloring photochromic materials using vinylidene-naphthofurans Vânia C. Graça Céu, M.Sousa, Paulo Coelho. *Dyes and Pigments* Volume 176, May 2020, 108205 IF – 4,1
- [6] A photocuring PUA material with adjustable flexibility used in the fast photochromic coating on ophthalmic lenses Zhenquan He, Yansong Wang, Yongzeng Fang, Qinghua Meng. *Progress in Organic Coatings* Volume 137, December 2019, 105330 IF – 3.4
- [7] A novel and durable photochromic cotton-based fabric prepared via thiol-ene click chemistry Bingwei Bao, Shuo Bai, Ji Fan, Jihu Su, Wei Wang, Dan Yu. *Dyes and Pigments* Volume 171, December 2019, 107778 IF- 4,1
- [8] Azole-based diarylethenes as the next step towards advanced photochromic materials Andrey G.Lvov, Marat M.Khusniyarov, Valerii Z.Shiriniana. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* Volume 36, September 2018, Pages 1-23 IF – 10,4
- [9] Photochromic and luminescent compounds as artificial neuron models. Pier Luigi Gentilia., Maria Sole Giubilia, Raimondo Germana, B. Mark Heron. *Dyes and Pigments* Volume 156, September 2018, Pages 149-159 IF - 4.1
- [10] Reversible photochromic tetraphenylethene-based Schiff base: Design, synthesis, crystal structure and applications as visible light driven rewritable paper and UV sensor - Sun Jing, Yang Li Fang,-Fang Han, Ran Zhang, Yun Zhao Bao, Xi Miao Zhong. *Dyes and Pigments* Volume 167, August 2019, Pages 143-150 IF 4,1
- [11] Molecular design for a write-by-light/erase-by-heat recording system using photochromic diarylethenes with thermal cycloreversion Yuta Sato, Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake. *Tetrahedron* Volume 75, Issue 35. 30 August 2019, 130487 IF 2,37