

УДК 541.14+541.26

ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТА В МНОГОСЛОЙНЫХ СИСТЕМАХ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН – ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТ

© 2012 г.

Е.В. Березин, С.В. Зеленцов

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

zelentsov@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 03.02.2012

Показана возможность получения фотохромных материалов на основе системы 12-фосфорно-молибденовая кислота – поли-N-винилпирролидон. Использован метод послойного нанесения полимера и полиоксометаллата. Предложен механизм возникновения фотохромизма. В его основе лежит фотоиндуцированный перенос двух электронов от молекулы поли-N-винилпирролидона к молекуле 12-фосфорномолибденовой кислоты с образованием интенсивно окрашенного двукратно заряженного аниона полиоксометаллата.

Ключевые слова: полиоксометаллат, поли-N-винилпирролидон, фотохромизм, гибридные материалы.

Введение

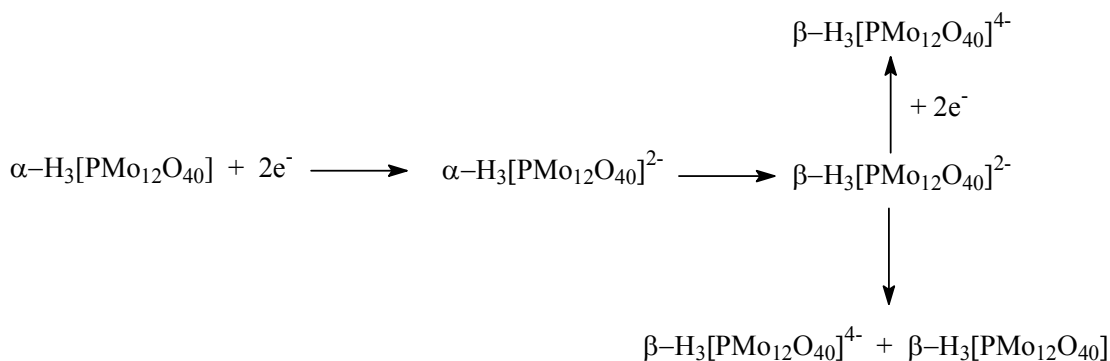
Химия полиоксометаллатов (ПОМ) развивается чрезвычайно бурно благодаря их наномолекулярному характеру, позволяющему сочетать уникальную комбинацию регулируемых свойств, включая состав, размер, форму, заряд, редокс-потенциалы, растворимость [1]. Они обладают высокой каталитической активностью в реакциях, таких как алкилирование и изомеризация алканов, причем в случае кислотно-основных реакций все протоны в этом ПОМ могут принимать участие в реакции [1].

ПОМ со структурой Кеггина способны образимо присоединять электроны [2–4]. Так, $H_3[PW_{12}O_{40-n}(O_2)_n]$, $n = 1-4$ и $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ присоединяют 6 электронов, $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ и $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ присоединяют 4 электрона. Соединения вольфрама при присоединении 6 электронов свой состав и структуру не изменяют. Молибденсодержащие ПОМ при присоединении 2 электронов в растворе часто претерпевают изомеризацию $\alpha \rightarrow \beta$, которая показана на приведенной ниже схеме [2, 3, 5].

Стабильная форма $\beta-H_3[PMo_{12}O_{40}]^{4-}$ при окислении в воде, в свою очередь, быстро переходит в $\alpha-H_3[PMo_{12}O_{40}]$. В диоксане с примесью воды этот процесс идет медленно. $\alpha-H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ ведет себя аналогично.

ПОМ, такие как $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ и $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, обладают фотохимическими характеристиками, типичными для полупроводниковых фотокатализаторов [4, 6, 7]. Они могут возбуждаться светом (с образованием ПОМ*), отрывать один или два электрона от органического соединения без разложения (с образованием аниона ПОМ^{hν}), повторно окисляться акцепторами электронов, такими как растворенный молекулярный кислород, и переходить в исходное состояние окисления (ПОМ) [7]. Последний процесс завершает фотокаталитический цикл.

Фотокаталитическое окисление органических веществ в присутствии ПОМ интенсивно изучалось в гомогенных каталитических системах. Установлено [8–11], что фотоокислительная эффективность ПОМ сравнима с TiO_2 [12].



Основным недостатком, сдерживающим практическое использование ПОМ в качестве фотокаталитической системы, является их высокая растворимость в воде и высокополярных органических средах, что усложняет регенерацию и повторное использование фотокатализатора [13, 14]. Более того, удельная площадь поверхности твердых ПОМ имеет очень низкое значение ($< 10 \text{ м}^2/\text{г}$), что приводит к малому числу активных центров на поверхности катализатора [15]. С нашей точки зрения иммобилизация ПОМ на полимерном носителе частично способна решить эту проблему.

Методика эксперимента

Измерение ИК-спектров производили на Фурье-спектрофотометре *Prestige 21* (фирмы *Shimadzu*, Япония).

Определение элементного состава твердых образцов производили на рентгено-флуоресцентном спектрофотометре EDX-900HS (фирмы *Shimadzu*, Япония).

Стекланную подложку (прозрачное стекло) предварительно обрабатывали в растворе, состоящем из 1 объемной части пероксида водорода и 4 объемных частей концентрированной серной кислоты. Подложку на 5 мин поместили в раствор для удаления органических загрязнений. После многократной промывки дистиллированной водой подложку сушили в токе горячего воздуха.

Водный раствор поли-N-винилпирролидона (ПВП) готовили следующим образом. Навеску 3 г ПВП растворили в 100 мл дистиллированной воды. Затем, постоянно перемешивая раствор, добавили 1 мл концентрированной серной кислоты (раствор ПВП).

Очищенную от органических загрязнений подложку поместили в приготовленный раствор ПВП на 20 мин. Полученный образец высушили и измерили УФ-спектры для ПВП, облученного УФ-светом с различными дозами (рис. 1).

Водный раствор 12-фосфорномолибденовой кислоты (ПОМ) готовили следующим образом. Навеску 1 г ПОМ растворили в 50 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании. Раствор окрасился в бледно-желтый цвет и стал слегка мутноватым. Добавили 0.5 мл концентрированной серной кислоты, и раствор стал прозрачным (раствор ПОМ). Раствор имел концентрацию 10^{-2} моль/л.

Подложку, предварительно очищенную от органических загрязнений, поместили в раствор ПВП на 20 мин. После промывки дистиллированной водой и сушки подложку с нанесенным слоем ПВП на 20 мин поместили в раствор ПОМ. После промывки дистиллированной во-

дой и сушки был получен образец двухслойной пленки. Операцию последовательного нанесения слоев из растворов ПВП и ПОМ повторяли несколько раз до получения пленки толщиной 1.3 мкм.

Полученный образец облучали УФ-светом под лампой ДРК-120 на расстоянии 15 см от лампы.

Результаты и их обсуждение

В ходе предварительных экспериментов мы установили, что наиболее оптимальной является смесь ПОМ и ПВП в водной среде. Поэтому первая часть нашей работы была посвящена подбору концентраций соответствующих компонентов, подходящих для их послойного нанесения в виде чередующихся слоев ПВП и ПОМ. Наиболее оптимальной концентрацией водного раствора ПОМ была $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

На рис. 1 представлен спектр поглощения исходных веществ до облучения их УФ-светом. Из приведенных на рис. 2 данных следует, что ПВП при облучении УФ-светом в длинноволновой области практически не изменяется, т.е. сам по себе ПВП фотохромизмом не обладает.

На рис. 2 показаны изменения, наблюдаемые в УФ-спектрах образца, состоящего из последовательных слоев ПВП и ПОМ, при облучении его светом различной дозы, в нашем случае – при увеличении времени облучения УФ-светом.

Уже после облучения в течение 1 мин образец окрасился в синий цвет. Мы считаем, что нами наблюдалось явление фотохромизма. Дальнейшее увеличение дозы облучения привело к постепенному углублению окраски, т.е. оптической плотности в районе 770 нм.

Для того чтобы доказать фотохромный характер изменений, мы провели обратимое изменение окраски при последующем нагревании материала на воздухе при температурах меньших температур текучести полимерных материалов. Мы прогрели окрашенный образец при 95°C последовательно в течение 5, 10 и 20 мин. При таком нагревании интенсивность синей окраски начинает уменьшаться, о чем свидетельствуют результаты, изображенные на рис. 3. Видно, что при облучении фотохромно-окрашенного образца УФ-светом наблюдается спад поглощения при 700–740 нм. Уменьшение поглощения при нагревании свидетельствует о термической дезактивации окрашенной формы ПОМ.

Приведенные на рис. 2 и 3 данные говорят о том, что мы действительно имеем дело с обратимым изменением окрашивания образца, вызванным воздействием на него УФ-света, т.е. с явлением фотохромизма.

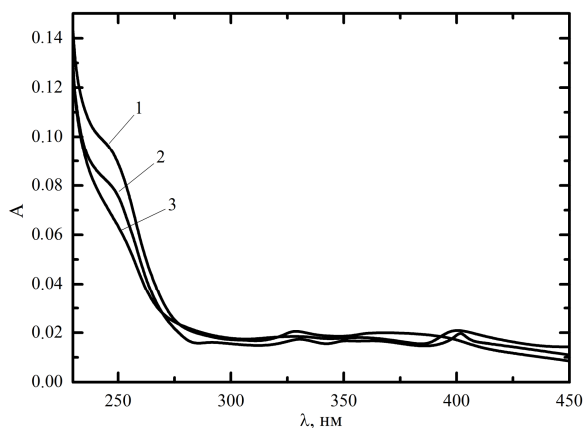


Рис. 1. Изменение спектров поглощения поли-N-винилпирролидона при облучении УФ-светом: 1 – необлученный образец, 2 – образец, облученный в течение 1 мин, 3 – образец, облученный в течение 6 мин под ртутно-кварцевой лампой сверхвысокого давления ДРК-120, расположенной на расстоянии 15 см от облучаемого образца (интенсивность облучения 22 мВт/см²)

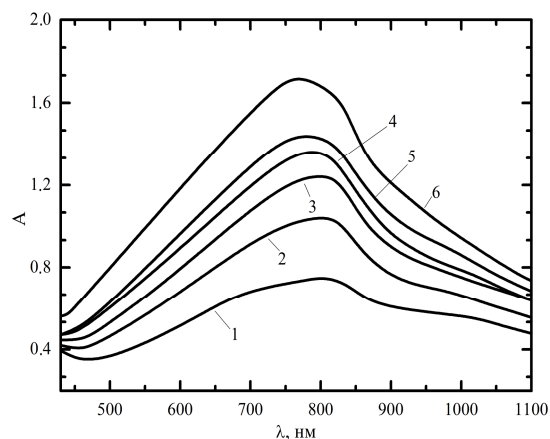


Рис. 2. Изменение спектров поглощения в двухслойной системе 12-фосфорномолибденовая кислота (концентрация – 10⁻² моль/л) – поли-N-винилпирролидон (концентрация – 10⁻³ моль/л) при облучении УФ-светом: 1 – необлученный образец, 2 – образец, облученный в течение 1 мин, 3 – 3 мин, 4 – 4 мин, 5 – 5 мин, 6 – 10 мин под ртутно-кварцевой лампой сверхвысокого давления ДРК-120, расположенной на расстоянии 15 см от облучаемого образца (интенсивность облучения 22 мВт/см²)

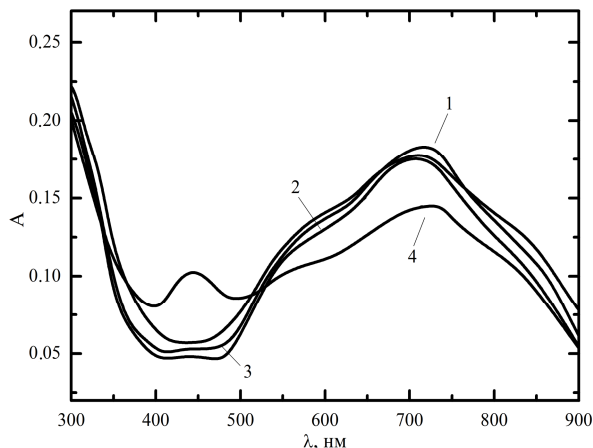


Рис. 3. Изменение спектров поглощения в двухслойной системе 12-фосфорномолибденовая кислота (концентрация – 10⁻² моль/л) – поли-N-винилпирролидон (концентрация – 10⁻³ моль/л) при облученной УФ-светом в течение 5 мин на расстоянии 15 см от лампы ДРК-120 (соответствует интенсивности 22 мВт/см²) при последующем нагревании при 95°C: 1 – непрогретая пленка, 2 – время прогрева 5 мин, 3 – 10 мин, 4 – 20 мин

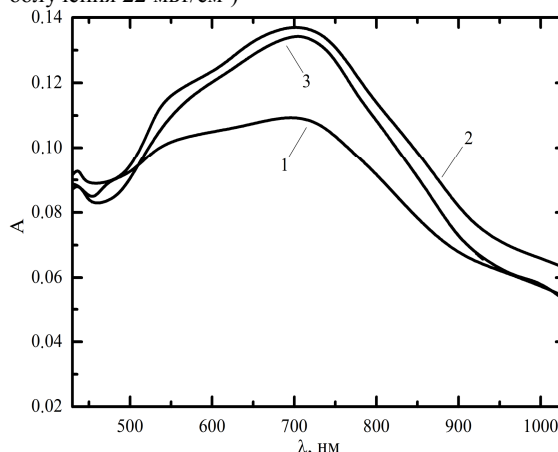
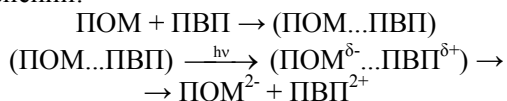


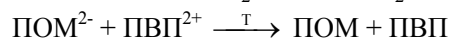
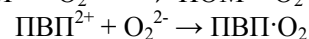
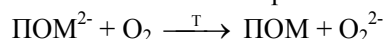
Рис. 4. Изменение спектров поглощения двухслойной системы ПВП–ПОМ (концентрация – 3·10⁻³ моль/л) при облучении на расстоянии 20 см от лампы ДРК-120 (соответствует интенсивности 12 мВт/см²): 1 – время облучения 1.8 мин, 2 – 3.6 мин, 3 – 5.4 мин

Для уточнения механизма фотохимического окрашивания мы провели облучение при меньшей интенсивности УФ-света (рис. 4). При уменьшении интенсивности возрастает вклад реакций фотоокисления молекулярным кислородом, приводящих к разрядке отрицательно заряженных анионов ПОМ.

Мы считаем, что полученные нами результаты можно объяснить при помощи следующей обобщенной схемы появления фотохромных изменений:



ПОМ²⁻ = синяя окраска



Известно, что ПОМ способны под действием света присоединять два электрона с образованием анионов ПОМ [2]. Анион ПОМ обладает, как правило, яркой окраской. Под действием молекулярного кислорода или при нагревании восстановленная форма ПОМ теряет два электрона с образованием супероксидного аниона O₂²⁻ и исходного ПОМ, или благодаря рекомбинации с положительно заряженной молекулой

(«дыркой») вследствие термически активированной диффузии дырки к аниону. В конечном счете, супероксидный анион в кислой среде либо превращается в пероксид водорода, либо приводит к образованию кислорода. Таким образом, вторая стадия (нагревание или облучение светом малой интенсивности) приводит к обесцвечиванию облученных участков слоя за счет возврата ПОМ к исходному состоянию.

Полученные нами результаты позволяют заключить, что с эффектом появления окраски конкурирует процесс окисления окрашенных форм ПОМ с превращением их в практически бесцветную форму. Таким образом, нами обнаружено явление фотохромизма в слоях ПВП – ПОМ.

В заключение отметим, что полученные нами результаты можно использовать для создания фотохромных материалов для регистрации информации. Они будут обладать яркой эмиссией и большим числом обратимых фотохромных превращений.

Список литературы

1. Long D.-L., Tsunashima R., Cronin L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 1736–1758.
2. Yamase T. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 307–325.
3. Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R. // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22. № 2. P. 207–216.
4. Юрченко Э.Н. Методы молекулярной спектроскопии в химии координационных соединений и катализаторов. Новосибирск: Наука, 1986. 252 с.
5. Vimont A., Travert A., Binet C., Pichon C., Mialane P., Sécheresse F., Lavalley J.-C. // *J. Catalysis.* 2006. V. 241. P. 221–224.
6. Федоров М.А. Ядерный магнитный резонанс в растворах неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1986. 198 с.
7. Okuhara T., Mizuno N., Misono M. // *Adv. Catal.* 1996. V. 41. P. 113–252.
8. Han Y., Xiao Y., Zhang Z., Liu B., Zheng P., He S., Wang W. // *Macromolecules.* 2009. V. 42. № 17. P. 6543–6548.
9. Oliveira Jr.M., Souza A.L., Schneider J., Rodrigues-Filho U.P. // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 953–963.
10. Ma H., Peng J., Zhou B., Han Z., Feng Y. // *Applied Surface Science.* 2004. V. 233. P. 14–19.
11. Ariga K., Hill J.P., Ji Q. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 2319–2340.
12. Li H., Li P., Yang Y., Qi W., Sun H., Wu L. // *Supporting Information for Macromol. Rapid Commun.* 2008. V. 29. P. 431–441.
13. *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design* / Ed. by T. Yamase, M.T. Pope. N.Y. – B. – Dordrecht – L. – M.: Kluwer Academic Publishers, 2002. 235 p.
14. Long D.L., Burkholder E., Cronin L. // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 105–121.
15. Gouzerh P., Che M. // *L'Actualité Chimique.* 2006. V. 9. P. 298.

PHOTOCHROMISM OF MULTILAYER SYSTEMS FORMED FROM POLYOXOMETALATE AND POLY-N-VINYLPYRROLIDONE

E.V. Berezin, S.V. Zelentsov

A possibility is shown to obtain photochromic materials on the basis of the system 12-phosphomolybdic acid (PMo12) - poly-N-vinylpyrrolidone (PVP) using the method of layer-by-layer assembling of the polymer and polyoxometalate (POM). A photochromic mechanism is suggested to be based on the photoinduced intramolecular electron transfer of two electrons from PVP to PMo12 resulting in the formation of an intensely colored doubly charged POM anion.

Keywords: polyoxometalate (POM), poly-N-vinylpyrrolidone (PVP), photochromism, hybrid materials.