

## ФОТОХРОМНО-ТЕРМОХРОМНЫЕ СИСТЕМЫ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ХРОМИЗМОМ

**М. А. Савельев, В. А. Барачевский**

*МИХАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ САВЕЛЬЕВ – к.т.н., старший научный сотрудник Межведомственного центра аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук. E-mail: vidogo@yandex.ru.*

*ВАЛЕРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ БАРАЧЕВСКИЙ – к.ф.-м.н., заведующий лабораторией фотохромных систем Центра фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, старший научный сотрудник в ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук. E-mail: barachevsky@mail.ru.*

*117997 г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 65, с. 6, ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук.*

*119421 г. Москва, ул. Новаторов, д. 7а, к. 1, Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук.*

*Представлен анализ результатов исследований в области разработки обратимо обесцвечивающихся фотохромных и термохромных соединений и систем на их основе для создания покрытий типа хамелеон.*

**Ключевые слова:** фотохромизм, термохромизм, отрицательный хромизм, спектры поглощения, окраска, механизм превращений.

## PHOTOCHROMIC AND THERMOCHROMIC SYSTEMS WITH NEGATIVE CHROMISM

**M.A. Savelev<sup>1</sup>, V.A. Barachevsky<sup>1,2</sup>**

*<sup>1</sup>65/6, Profsovnaya st., Moscow, 117997, Russia. Interdepartmental Center of Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences.*

*<sup>2</sup>7a/1, Novatorov st., Moscow, 119421, Russia. Federal Research Centre “Crystallography and Photonics” Russian Academy of Sciences.*

*The analysis of study results in the field of the development of reversibly bleaching photochromic and thermo-chromic compounds and systems based on them for creating coatings of the chameleon type is presented.*

**Key words:** photochromism, thermochromism, negative chromism, absorption spectra, color, transformation mechanism.

## Введение

В последнее время значительно повысился интерес к покрытиям различного назначения, динамически и обратимо изменяющих свою окраску, в связи с совершенствованием покрытий, подстраивающихся под цвет окружающего ландшафта, а также с созданием многофункциональной одежды и театральных декораций, меняющих окраску в зависимости от освещенности и поставленных задач.

Эти задачи могут быть решены с использованием так называемых «умных» материалов, к числу которых относятся фото-, термо- и электрохромные системы, обратимо изменяющие свою окраску, подобно хамелеонам, под действие света, нагревания и пропускания электрического тока, соответственно. В случае применения таких покрытий они, подобно коже живых рептилий, могут мимикрировать, адаптируясь к изменениям окраски окружающего ландшафта. До недавнего времени решение этой задачи было затруднено по причине отсутствия хромных материалов-хамелеонов с приемлемыми свойствами.

Работы по использованию этих фото-, термо-и электрохромных веществ и материалов на их основе начали интенсивно развиваться в 70-е годы прошлого века. Существующий ассортимент хромных веществ и возможность управления спектральными свойствами материалов с использованием компьютерной техники позволяют с высокой точностью целенаправленно изменять их окраску.

К настоящему времени как за рубежом, так и в России создан большой ассортимент фотохромных, термохромных и электрохромных веществ и систем на их основе различного назначения с использованием органических и неорганических веществ, в том числе на гибкой основе, обеспечивающих реверсивное управление оптическими свойствами с помощью внешних воздействий.

Ниже представлен анализ результатов разработки фотохромных и термохромных веществ и систем, обладающих отрицательным хромизмом (обратимо обесцвечивающихся под действием света и нагревании, соответственно). В отличие от фотохромных систем с положительным фотохромизмом

мом (обратимо окрашивающихся под действием УФ света и при нагревании) они наиболее перспективны для создания тканей-хамелеонов.

## Хромные вещества и системы для камуфляжных покрытий

### Фотохромные вещества и системы

Существует значительное разнообразие фотохромных органических веществ, различающихся механизмами фотохромных превращений и фотоиндуцированным изменением окраски, зависящими от структуры соединений [1]. Отличительными особенностями органических фотохромных систем являются селективность их поглощения, обеспечивающая получение тканей с различными оттенками окраски, а также высокие коэффициенты молекулярной экстинкции исходной и фотоиндуцированной форм, что позволяет получать высоко светочувствительные материалы микронной толщины. К числу основных недостатков фотохромных органических материалов, ограничивающих области их применения, относится низкая устойчивость большинства органических соединений к необратимым фотохимическим и термическим превращениям. Однако воздействие интенсивного активирующего излучения на окрашенное состояние веществ с отрицательным фотохромизмом минимально, поскольку они переходят в слабоокрашенное и даже бесцветное состояние. Следовательно, ограниченное воздействие излучения, вредного для окрашенных органических веществ, становится менее эффективным по сравнению с фотоокрашивающимися фотохромными веществами с положительным фотохромизмом. Это приводит к повышению ресурса работы фотохромных материалов с отрицательным фотохромизмом на солнечном свету.

Фотохромные вещества, проявляющие отрицательный фотохромизм, менее исследованы, чем соединения с положительным фотохромизмом [2, 3].

Из числа существующих веществ отрицательный фотохромизм проявляет ряд соединений из класса спиропиранов (схема 1).

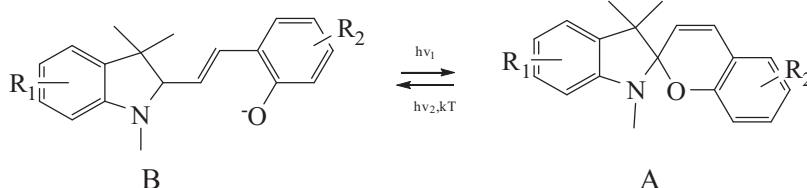


Схема 1

В отличие от положительного фотохромизма спиросоединений (спиропиранов и спирооксазинов) исходная окрашенная мероцианиновая форма **B** под действием видимого света, поглощаемого этой формой, превращается в фотоиндуцированную термодинамически неустойчивую бесцветную спиропирановую форму **A**. Эта форма самопроизвольно или под действием УФ света превращается в исходную мероцианиновую форму **B**. Процесс самопроизвольного окрашивания ускоряется при нагревании системы.

Наибольшее внимание уделялось исследованию отрицательного фотохромизма индолиновых нитрозамещенных спиропиранов (схема 2).

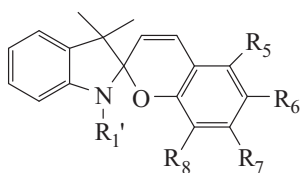


Схема 2

Отрицательный фотохромизм этих фотохромных соединений обусловлен несколькими причинами, связанными со смещением равновесия между циклической и мероцианиновой формами в сторону последней [4]. К числу основных причин относятся природа заместителей и полярность растворителей (рис. 1) [5], адсорбция на поверхности силикагеля (рис. 2) [6], водородная связь [7], введение в полимерную матрицу [8], сопряжение с макромолекулами [9], образование комплексов молекул мероцианиновой формы с ионами металлов [10], а также протонирование мероцианиновой формы спиропиранов (рис. 3) [11].

Фотохромные спиропираны с длинноцепочечными заместителями при азоте индолинового фрагмента СП 4 – СП 6 проявляют отрицательный фотохромизм в водных растворах [12]. Наиболее эффективные фотохромные превращения обнаружены для спиропирана с наименьшей длиной цепочки СП 4 (рис. 4). Недостатком этих соединений является низкая скорость релаксации фотоиндуцированной циклической формы в исходное мероцианиновое состояние. Приемлемая скорость термической релаксации наблюдается только при температуре не ниже 40 °С

Отрицательный фотохромизм проявляют сульфо-замещенные спиропираны СП 7 – СП 9 (рис. 5) [13], а также СП 10 (рис. 6) [14].

В случае спиропирана СП 10 при обесцвечивании раствора видимым светом образуется не только циклическая форма соединения, но и выделя-

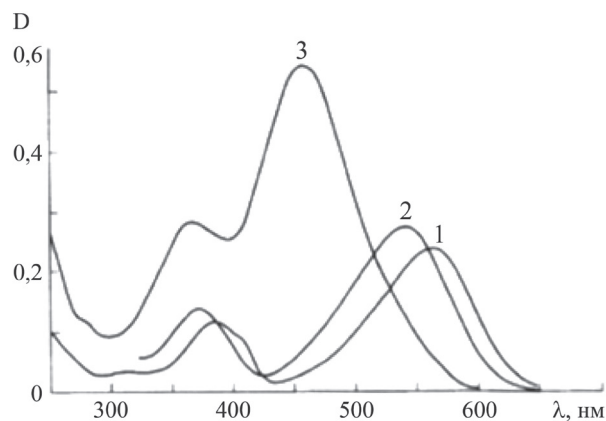


Рис. 1. Спектры поглощения спиропирана СП 1 ( $R' = CH_3$ ;  $R_5 = R_6 = R_7 = H$ ;  $R_8 = COOH$ ) ( $C = 2 \cdot 10^{-4}$  М) в хлороформе (1), ацетоне (2) и этаноле (3) [4]

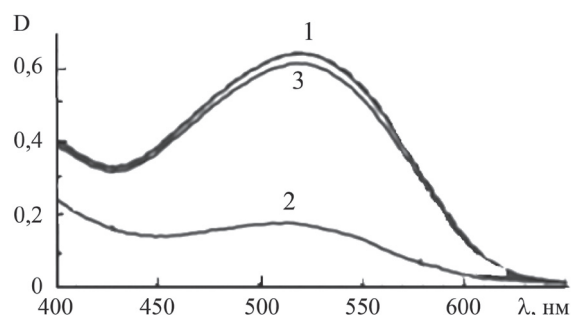


Рис. 2. Изменение спектров поглощения и окраски водной суспензии частиц  $SiO_2$  со спиропираном СП 2 ( $R_1' = \text{---}^+ N(CH_3)_3 Br^-$ ;  $R_5 = R_7 = R_8 = H$ ;  $R_6 = NO_2$ ) до (1) и после облучения видимым светом (2) и последующей выдержки в темноте в течение 90 мин

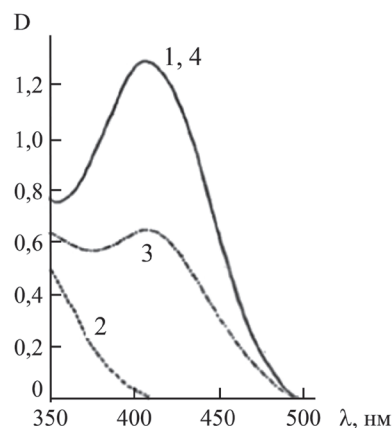
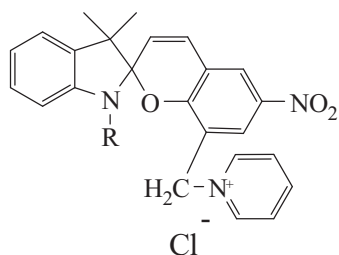
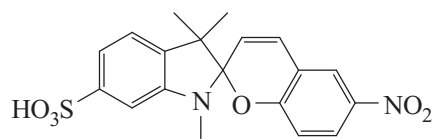


Рис. 3. Изменения спектров поглощения раствора спиропирана СП 3 ( $R' = CH_3$ ;  $R_5 = R_8 = R_7 = H$ ;  $R_6 = NO_2$ ) в ацетоне с добавлением малоновой кислоты ( $C = 1,1 \cdot 10^{-4}$  М) до (1), после облучения видимым светом (2) и последующего хранения в темноте (3, 4)



СП 4: R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>; СП 5: R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>;  
СП 6: R = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>



СП 7: R = H; СП 8: R = CH<sub>3</sub>; СП 9: R = NO<sub>2</sub>

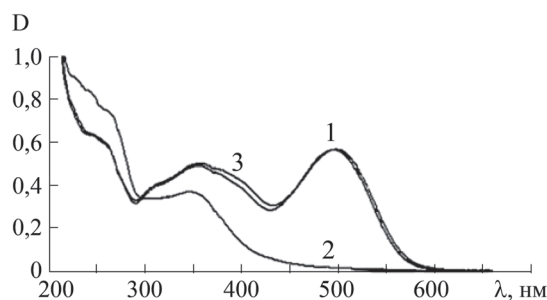


Рис. 4. Спектры поглощения спиропирана СП 4 в воде до (1), после облучения видимым светом в течение 15 с (2) и последующей термической релаксации при 40 °С (3)

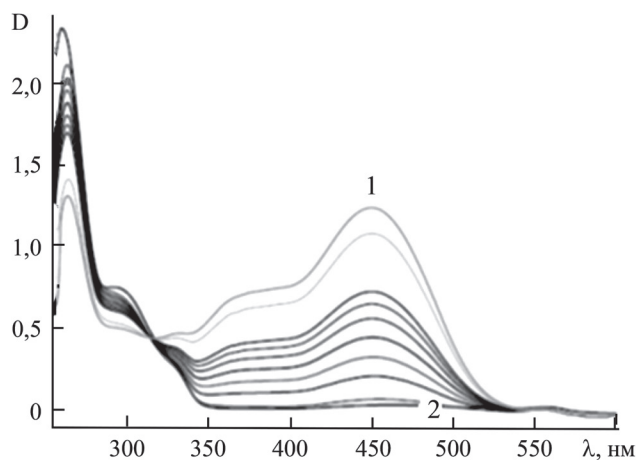


Рис. 5. Спектры поглощения спиропирана СП 8 в диметилсульфоксиде до (1) и после (2) облучения видимым светом

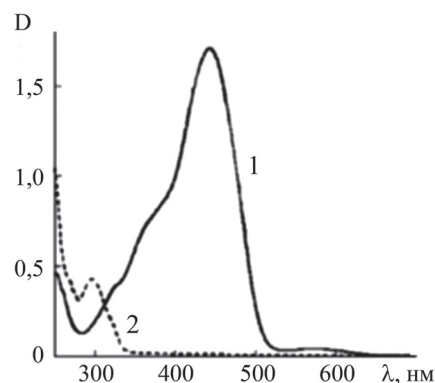
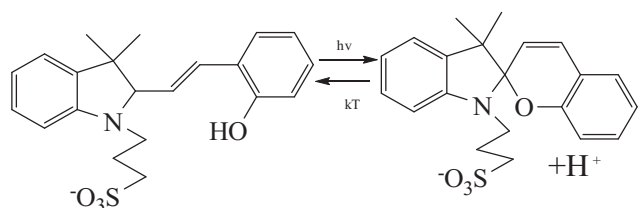


Рис. 6. Спектры поглощения спиропирана СП 10 в этаноле до (1) и после (2) облучения видимым светом



СП 10

Схема 3

ется протон. Полоса поглощения исходной открытой формы расположена в коротковолновой области спектра.

Для смещения полосы поглощения исходной мероцианиновой формы в более длинноволновую спектральную область был синтезирован спиропиран СП 11 (рис. 7) [15].

Подобные фотоиндуцированные спектральные изменения обнаружены для соединения СП 12 (R = CH<sub>2</sub>OCOC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>), полоса поглощения исходной мероцианиновой формы которого расположена при 554 нм (рис. 8) [16]. Под действием ви-

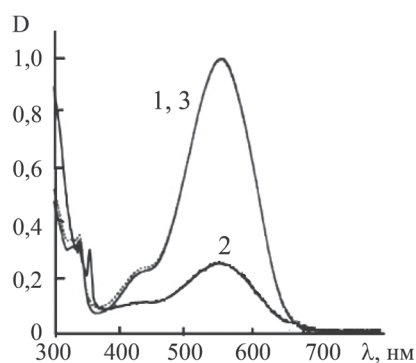
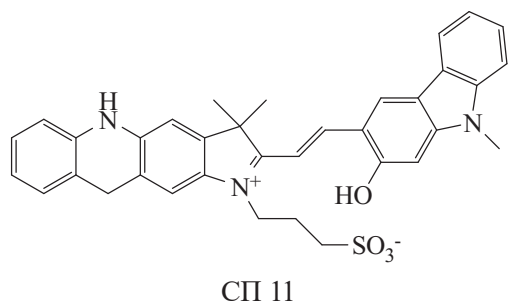


Рис. 7. Спектры поглощения и окраска раствора спиропирана СП 11 в метаноле до (1), после облучения видимым светом (2) и после темновой релаксации в течении 7 мин (3)

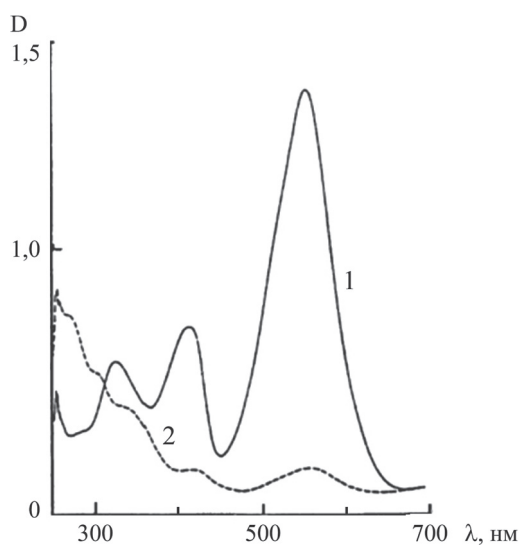
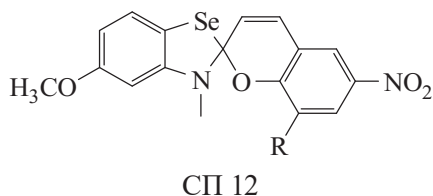


Рис. 8. Спектры поглощения соединения СП 12 в диметилсульфиде до (1) и после облучения видимым светом (2)

димого света она исчезает и одновременно происходит перестройка спектров поглощения в УФ спектральной области.

Результаты исследования комплексов молекул гидроксиметил-замещенных спиропиранов СП 13 и СП 14 (схема 8) с ионами щелочно- и редкоземельных элементов показали, что наблюдаемое смещение равновесия в сторону мероцианиновой формы комплексов и гипсохромное смещение полос поглощения также зависят от структуры соединений и природы металла [17]. Спектральные изменения для соединения СП 13 приведены на рис. 9 [18].

Отрицательный фотохромизм проявляют комплексы катионов металлов с молекулами 8-бензотиазол-замещенных спиропиранов СП 15 [19], а также

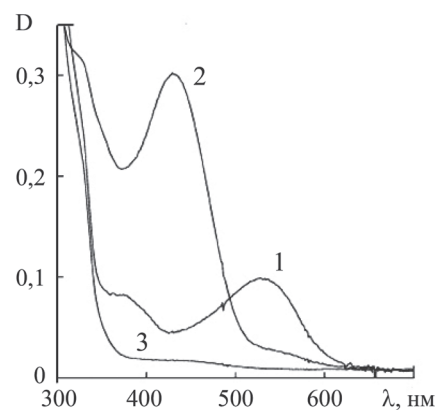
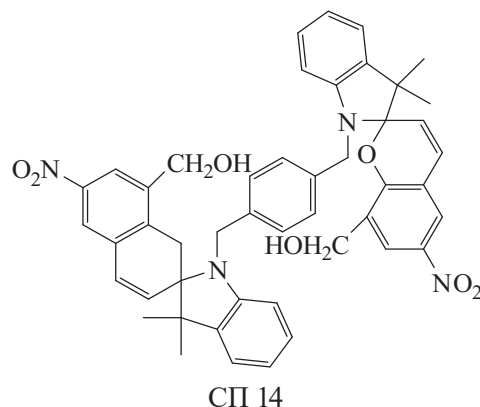
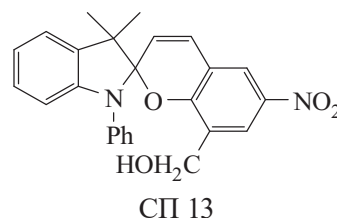
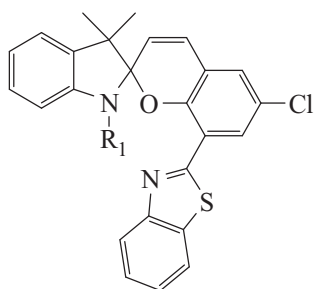
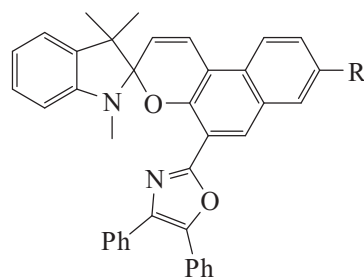


Рис. 9. Спектры поглощения фотохромного полимера СП 13 в воде при 5 °С до (1, 2) и после облучения видимым светом (3) без (1) и в присутствии  $Pb(ClO_4)_2$  (3)



СП 15



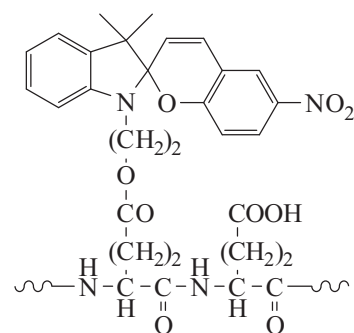
СП 16: R = H; СП 17: R = OCH<sub>3</sub>

5'--(4,5-дифенил-1,3-оксазол-2-ил) замещенных спиро[индолино]-нафтопиранов) СП 16 и СП 17 [20].

Отрицательный фотохромизм возникает и при введении молекул спиропиранов в полимерные цепи в качестве боковых фрагментов. Он характерен для фотохромного полимера со спиропирановыми фрагментами СП 18 в полярном гексафтор-2-пропанол в присутствии трифторацетатной кислоты [5, 21, 22]. До облучения видимым светом в спектре поглощения этого полимера наблюдается три полосы поглощения с максимумами при 312, в области 365–385 и при 495 нм (рис. 10). При облучении видимым светом две последних полосы исчезают, а интенсивность коротковолновой полосы поглощения возрастает.

С использованием спиропирана СП 19 были изготовлены образцы фотохромных материалов на тканевой основе, обладающими обратным фотохромизмом [23]. Для этого была выбрана хлопчатобумажная ткань. Образцы готовили путем пропитки хлопчатобумажной ткани предварительно приготовленным фотохромным раствором различными методами (погружением в раствор, поливом, промазыванием). После пропитки образец высушивали при комнатной температуре в химическом вытяжном шкафу в темноте. Испытание полученных образцов фотохромных материалов осуществлялось с использованием яркого солнечного излучения или света лампы накаливания мощностью 60 Вт. Для сокращения времени перехода в исходное состояние образцы нагревали в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 2 мин. Цикличность фотохромных превращений проверяли попеременным облучением видимым светом и термическим нагреванием в химическом вытяжном шкафу. Фотоиндуцированное изменение спектральных характеристик одного из образцов приведено на рис. 11.

В последние годы появились циан-замещенные хромофоры, напоминающие мероцианиновую форму спиропиранов, которые под действием видимого света испытывают обратимое превращение в циклическую форму (схема 4) [24–27].



СП 18

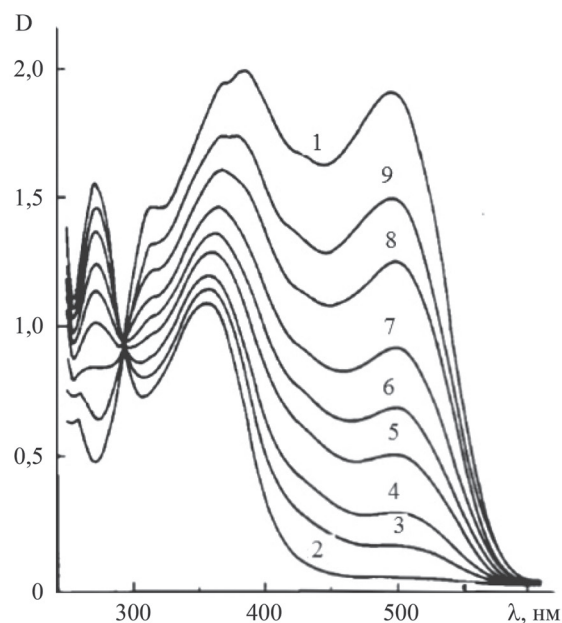


Рис. 10. Спектр поглощения фотохромного полимера СП 18 в гексафтор-2-пропанол до (1), после облучения видимым светом (2) и в процессе темновой релаксации (3–9)

Спектрально-кинетическое исследование отрицательного фотохромизма соединений этого типа показало, что в зависимости от структуры соединений исходная мероцианиновая форма может обладать различными окрасками вследствие различий в спектральных характеристиках (табл. 1).

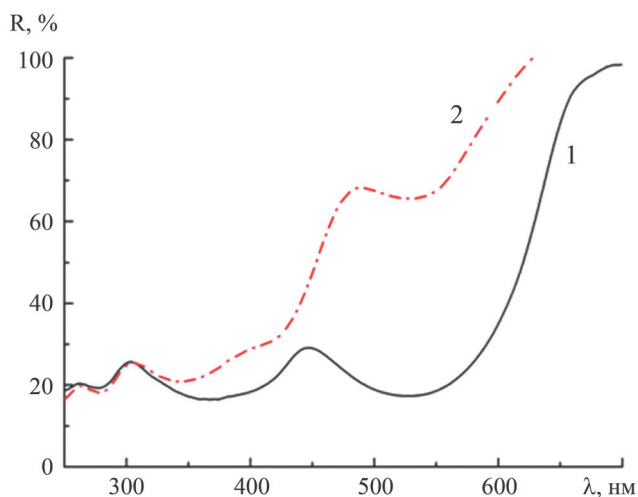
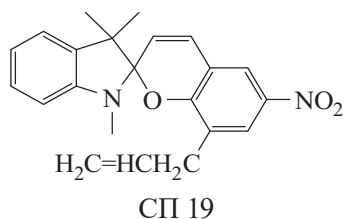
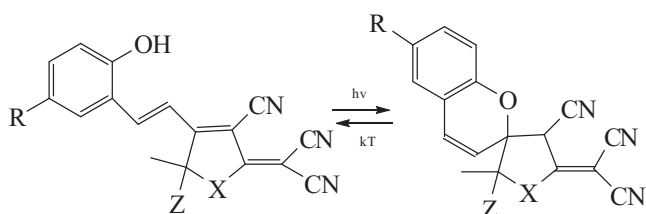


Рис. 11. Спектры отражения образца фотохромного тканевого материала до (1) и после облучения видимым светом (2)



X = O,H; R = H, NO<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>; Z = Me, OH

Схема 4

На рис. 12 приведены фотоиндуцированное изменение спектральных характеристик соединения **1c** в этаноле.

Разнообразие окрасок отличаются соединения Стенхауза, испытывающие обратимую *цис-транс* изомеризацию, представляющую собой пространственное изменение положения фрагментов молекулы, обусловленную несвободным вращением частей молекулы вокруг двойной связи (схема 5) [28, 29].

Фотоиндуцированные спектральные изменения этого соединения в воде представлены на рис. 13.

Полимеры с фотохромными фрагментами из соединений этого типа СХ 1 – СХ 4 обеспечивают получение фотохромных покрытий с различными исходными окрасками, обратимо исчезающими под действием видимого света [28, 30].

Среди группы фотохромных соединений, испытывающих *цис-транс* изомеризацию, особыми свойствами обладают тиоиндигоидные красители [31], которые в отличие от рассмотренных выше фотохромных соединений не фотообесцвечиваются, а меняют окраску под действием света (схема 6, рис. 14).

Спектры поглощения обеих форм этих соединений расположены в видимой области спектра и резко разнесены (рис. 14).

Фотоиндуцированный перенос протона реализуется в отрицательных фотохромных превращениях формазанов (схема 7) [32].

Обратимые фотоиндуцированные спектральные изменения одного из этих соединений представлены на рис 15.

Отрицательный фотохромизм проявляет и гибридное соединение ДС 1, в котором 1,1'-бинафтильный фрагмент связан с двумя дифенилимидазолильными фрагментами [33, 34]. В основе фотохромных превращений лежит обратимая димери-

Таблица 1

Спектрально-кинетические свойства циан-замещенных хромофоров в этаноле

Соединение	R	Z	X	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\tau_{1/2}$ , с
1a	H	Me	O	450	5
1б	H	OH	NH	426	3.5
1в	NO <sub>2</sub>	Me	O	564	295
1г	NO <sub>2</sub>	OH	NH	520	360
1д	MeO	Me	O	485	–
1е	MeO	OH	NH	456	–

Примечание:  $\lambda_{\text{макс}}$  – длина волны максимума полос поглощения соединений до облучения;  $\tau_{1/2}$  – время темновой релаксации фотоиндуцированной формы при изменении оптической плотности вдвое.

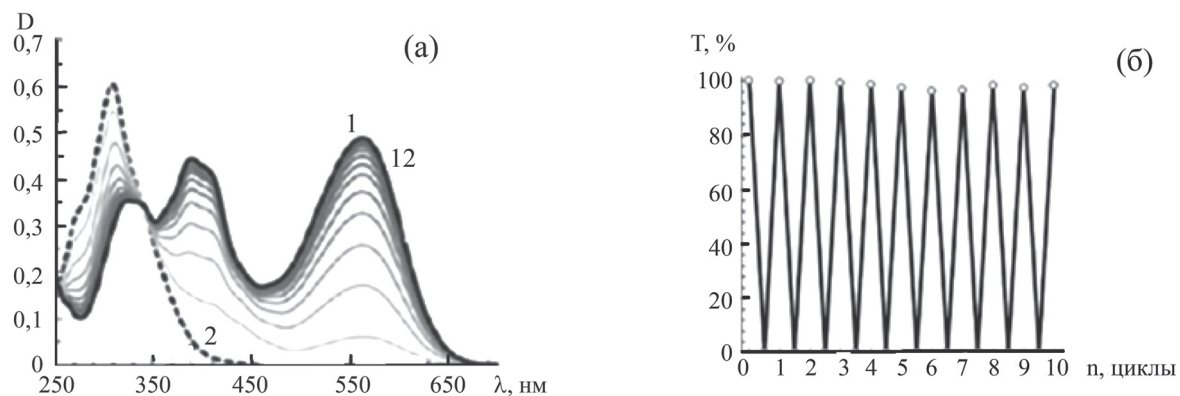


Рис. 12. Фотоиндуцированные спектральные изменения (а), цикличность фотохромных превращений (б) раствора соединения 1с в этаноле

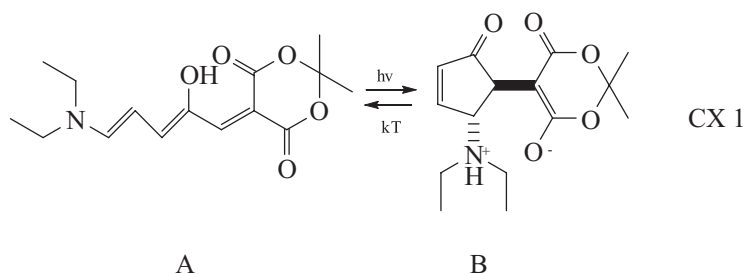


Схема 5

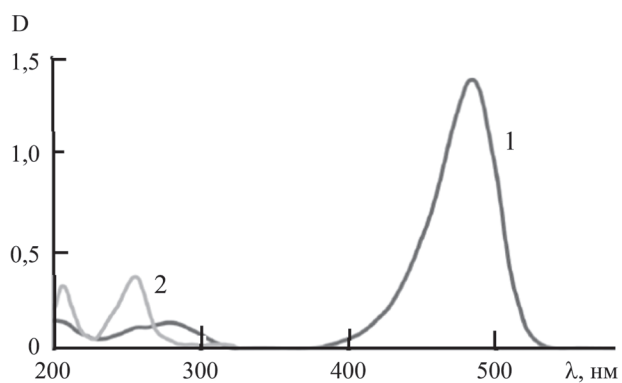
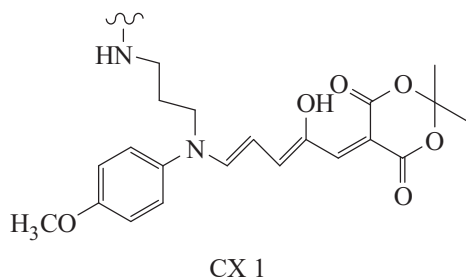
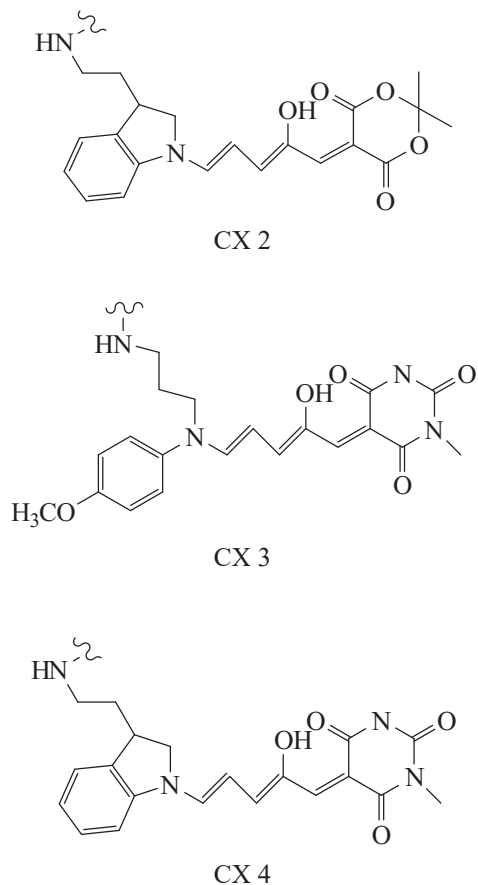
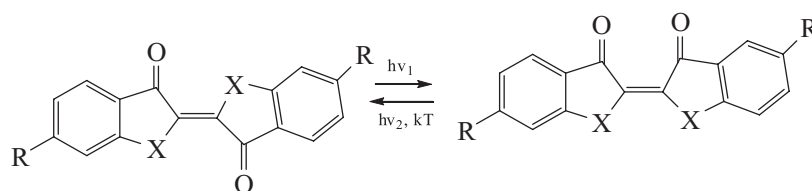


Рис. 13. Спектры поглощения соединения CX 1 в воде до (1) и после облучения видимым светом (2)







X = O, S, Se

Схема 6

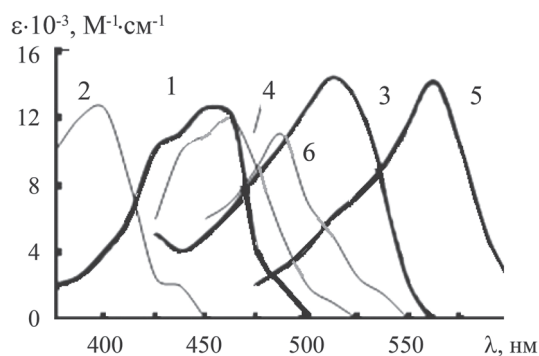


Рис. 14. Спектры поглощения транс- (1, 3, 5) и цис- (2, 4, 6) форм 3,3'-диоксо-4,4',4'-тетраметил-2,2'-иоанилидена (1, 2), 6,6'-диэтокситиониндиго (3, 4) и селениндиго (5, 6) в бензоле ( $C = 1 \cdot 10^{-5}$  М)

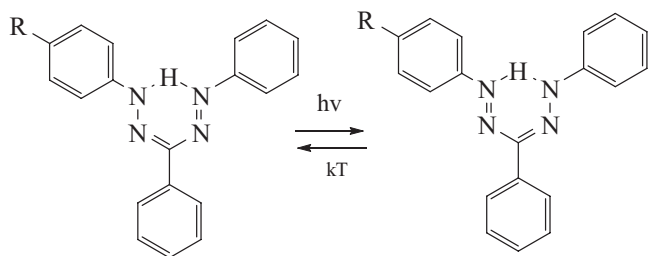


Схема 7

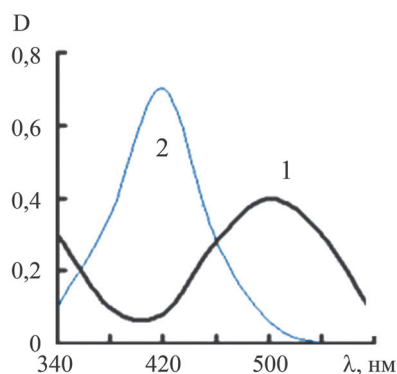


Рис. 15. Спектры поглощения исходной (1) и фотоиндуцированной (2) форм трифенилформазана в бензоле

зация этих соединений с участием короткоживущих радикальных промежуточных фотопродуктов (схема 8).

Это соединение в бензоле характеризуется полосой поглощения в видимой области спектра с максимумом при 500 нм, которая при облучении видимым светом исчезает (рис. 16). Восстановление окраски происходит в течение 20 мин.

Помимо рассмотренных выше спиросоединений (спиропиранов и спироксазинов) отрицательный фотохромизм обнаружен для метациклофандиендигидропиранов (ДП) (схема 9) [35–37]. Соединение этого типа ДП 1 характеризуются интенсивной зеленой окраской, которая исчезает при облучении видимым светом (рис. 17) [37].

Анализ данных научно-технической литературы показывает, что фотохромные органические соединения и системы на их основе по спектрально-кинетическим свойствам могут обеспечить разработку фотохромных покрытий с отрицательным фотохромизмом с любым заданным изменением окраски. К числу недостатков фотохромных материалов относится температурная зависимость скоростных характеристик фотохромных превращений, что осложняет проблему изменения окраски при внезапном изменении условий освещенности. Для устранения этого недостатка фотохромные покрытия должны иметь техническую возможность подогрева.

#### Термохромные вещества и системы

Явление термохромизма, заключающееся в обратимом изменении окраски при изменении температуры вещества, присуще органическим, элементо-органическим и неорганическим веществам. Температурный диапазон изменения окраски зависит от природы термохромных веществ и систем на их основе. Их применение ограничивается только температурой деградации (обычно менее 300 °С), при которой утрачиваются термохромные свойства.

Использование термохромных веществ покрытиях типа хамелеон основано на их свойстве обратимо изменять окраску при нагревании. По тех-

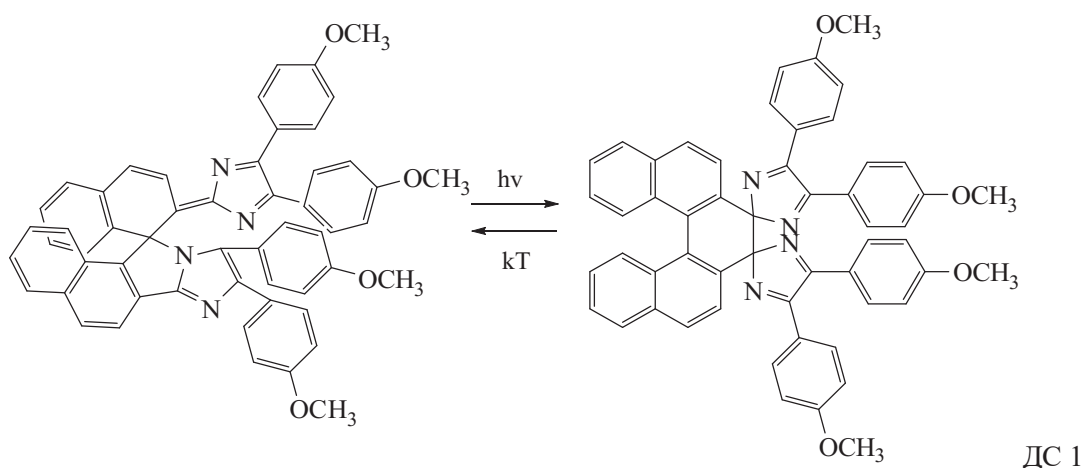


Схема 8

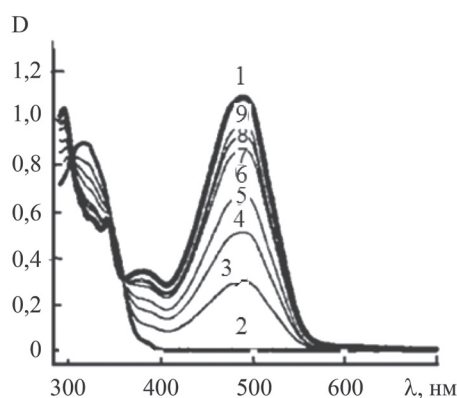


Рис. 16. Спектры поглощения соединения ДС 1 в бензоле до (1), после облучения видимым светом (2) и последующего спонтанного окрашивания (2–9 и т.д.)

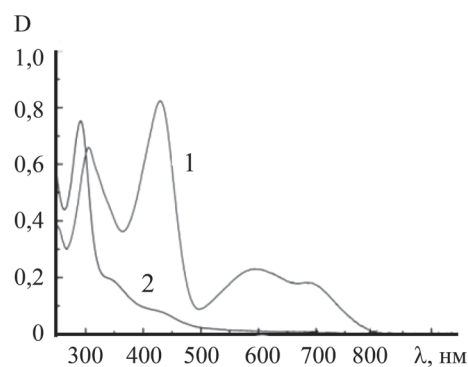


Рис. 17. Спектры поглощения соединения ДП 1 в ацетонитриле до (1) и после облучения видимым и ИК светом (2)

ническим возможностям они уступают фотохромным покрытиям, поскольку их применение предполагает использование нагревательных элементов. Однако по доступности превосходят их. В настоящее время за рубежом производится большой ассортимент термохромных микрокапсул различного цвета с различной температурой срабатыва-

ния, обеспечивающих быстрое изменение окраски при изменении температуры [40].

Наибольшее внимание уделяется разработке микрокапсулированных термохромных систем на основе лейкокрасителей [38, 39]. Такие термохромные системы обычно состоят из трех компонентов: рН-чувствительного красителя, донора протонов, который играет роль проявителя цвета, и гидрофобного нелетучего растворителя.

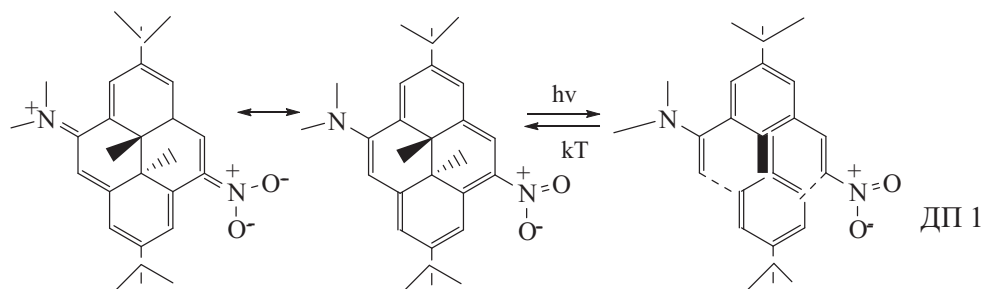


Схема 9

Процесс термохромного изменения окраски основан на кислотной зависимости спектра поглощения красителей (схема 10).

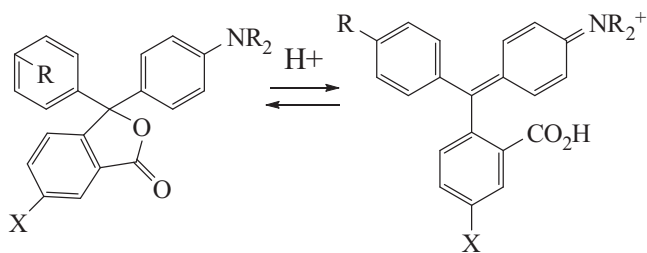


Схема 10

Для достижения желаемого эффекта, названные компоненты смешивают в строго установленных соотношениях и обычно микрокапсулируют, чтобы защитить сбалансированную систему при последующих манипуляциях в разных областях применения. Упомянутые pH-чувствительные красители, часто называемые лейко-красителями, как правило, принадлежат к классу спиролактонов (включая диарилфталиды) или флуоранов. Раскрытие цикла бесцветных лактонов при протонировании проявителями цвета типа слабых кислот ведет к появлению окраски. В качестве проявителей цвета могут использоваться соединения разных классов, однако, наиболее популярными и практически важными остаются фенолы и, в частности, Бисфенол А, который обеспечивает яркие цвета и резкий контраст при смене колеров. В качестве растворителей чаще всего используют жирные кислоты с низкой температурой плавления, амиды и спирты такие как стеариловый спирт. При производстве таких пигментов выбранные цветообразователь, проявитель и растворитель сплавляют вместе, а затем охлаждают до получения окрашенного пигмента. Важной стадией является микрокапсулирование композиции, и его осуществляют по стандартным методикам коацервации или межфазной полимеризации [40]. Для получаемых таким образом термохромных рецептур характерны следующие преимущества:

- смена цвета происходит в пределах всего нескольких градусов;
- посредством выбора растворителя можно менять температуру цветового перехода;
- широкий выбор цветовых характеристик из гаммы, охватывающей желтый, красный, синий, зеленый и черный цвета.

Пигмент окрашен в твердой форме материала, поскольку в этом состоянии существует взаимодействие между цветообразователем и прояви-

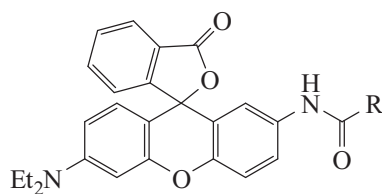
телем. Плавление композиции (растворителя) нарушает это взаимодействие, которое проявляется в отрицательном термохромном эффекте с потерей цвета.

В результате изучения таких систем сформулированы следующие правила оптимизации их обратимых термохромных свойств: «высокий цветовой контраст, низкая равновесная плотность окраски и быстрые скорости обесцвечивания. Этого можно достичь, подбирая такие комбинации проявитель-растворитель, которые обнаруживают наличие сильного сродства друг к другу и, желательного, способность образовывать бинарные соединения в твердом состоянии» [41]. Обычно при нагревании наблюдается цветовой переход из окрашенного в бесцветное состояние. Однако за счет тщательного подбора pH-чувствительного красителя можно добиться также перехода от одного цвета к другому. Можно также использовать смеси термохромных пигментов с различными значениями температур плавления. В таких системах, по мере того, как один из компонентов утратит свой цвет при плавлении, цвет композиции поменяется на цвет другого остающегося в окрашенной форме компонента с более высокой температурой плавления.

В зависимости от компонентного состава окраски и температуры обесцвечивания могут резко различаться [42–49]. В результате исследования образцов токопроводящих тканей с микрокапсулами на основе коммерческих лейкокрасителей (Americos thermochromic red ( $T_{\text{акт}} = 27^\circ\text{C}$ ), Americos thermochromic yellow ( $T_{\text{акт}} = 25^\circ\text{C}$ ), Americos thermochromic light blue ( $T_{\text{акт}} = 27^\circ\text{C}$ ), Americos thermochromic green ( $T_{\text{акт}} = 26^\circ\text{C}$ )) показано, что при напряжении  $E = 10$  В время окрашивания (или повышения температуры до величины  $T_{\text{акт}}$ ) составляло не более 50 с [50]. При этом были созданы образцы камуфляжных тканей не только со смесью термохромных соединений, но и с использованием обычных красителей, что позволило расширить гамму цветов, отображающих окружающий ландшафт. Для повышения теплопроводности термохромных тканей использовался графит [51]. С использованием полимерных композиций, содержащих термохромные составы голубой и оранжевой исходной окраски, а также природного красителя – куркума и графита методом трафаретной печати были созданы образцы камуфляжных покрытий. Изменение окраски образца термохромной ткани осуществляется при напряжениях не ниже 7 В при токе 570 мА.

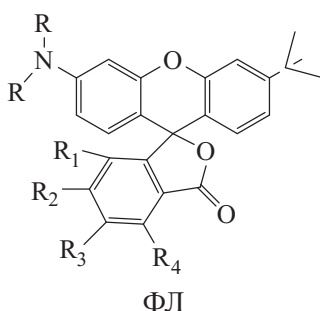
Для получения термохромных тканей были использованы также микрокапсулированные составы на основе бензофлуоранов БФ 1-БФ 3 в соче-

тании с бисфенолом А в качестве цветопроявителя и октадеканола как растворителя [52].



БФ 1: R = 2-АсОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>-;  
БФ 2: R = 2-НОС<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>-; БФ 3: R = С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>-

Подобные изменения окраски проявляют микрокапсулированные системы на основе трет-бутил-замещенных флуоранов ФЛ [53].



Новые синтезированные флуораны с гидробензальдегидными заместителями позволяют создавать микрокапсулированные системы в метилстеарате без использования проявляющего вещества (схема 11), что упрощает технологию получения термохромных материалов [54].

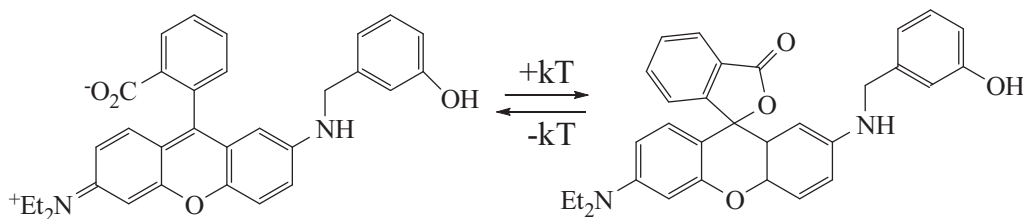


Схема 11

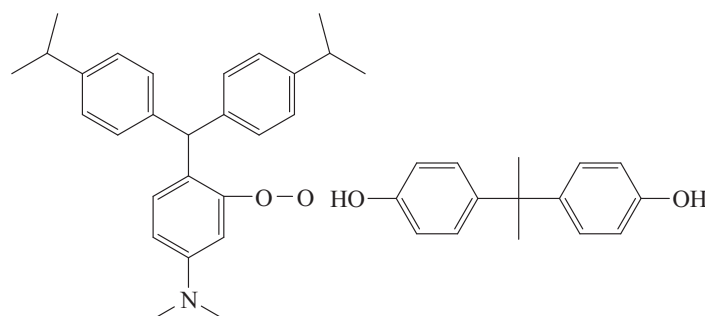


Схема 12

Для получения термохромных микрокапсул использовались 3,3-бис-(4-диметиламинофенил)-6-диметиламинофталимид, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан в смеси с алифатическими спиртами (схема 12) [55].

Существующий ассортимент термохромных систем позволяет создавать микрокапсулированные материалы с различным изменением окраски [56].

Используя лейкокрасители различного строения, можно получить ткани с различной цвето-передачей, что важно для разработки покрытий, которые при нагревании полностью обесцвечиваются [57].

Для получения электроуправляемой термохромной ткани с нанесенным слоем микрокапсул, содержащих термохромное вещество, предложено использовать волокна, изготавливаемые из электропроводящего поли-3,4-этилендиоксифена (PEDOT) [58].

Вместо термохромных микрокапсул для получения термохромных тканей могут использоваться наночастицы диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>), функционализированные термохромными красителями [59].

Превосходные термохромные свойства проявляют полидиацетилены ПДА 1 и ПДА 2 (рис. 18) [60–63].

К числу термохромных относятся и жидкокристаллические вещества [64]. Для создания термохромных материалов используются холестерические жидкие кристаллы (ЖК), а также смесь холестерических и нематических ЖК. В отличие от большинства термохромных систем, которые

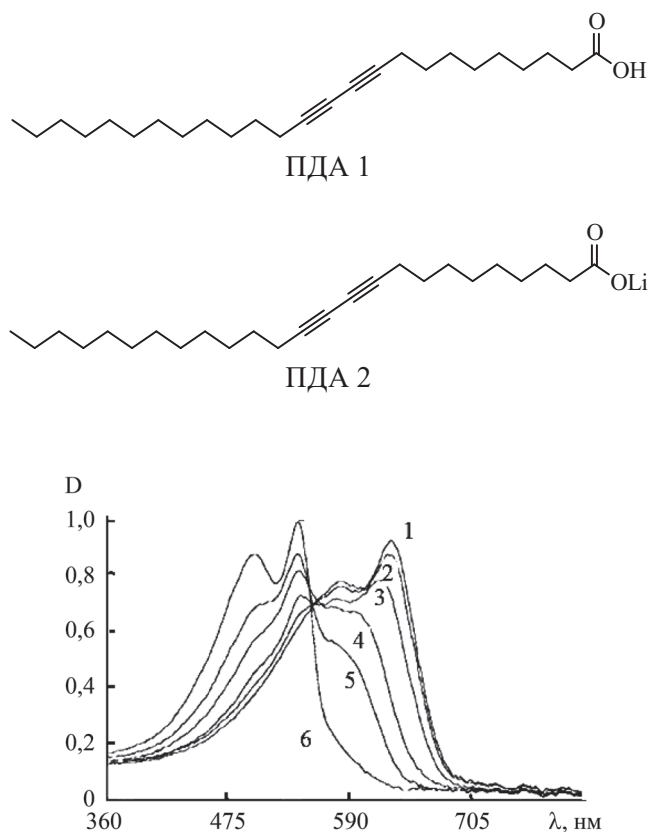


Рис. 18. Спектры поглощения пленки полидиацетилена ПДА 1 при температурах 23,7 (1), 29,7 (2), 45,4 (3), 53,4 (4), 60,9 (5), 67,9 (6) °С

требуют большого количества энергетических затрат для изменения окраски, ЖК системы изменяют окраску при температурах 5–15 °С с 1 °С. Однако ЖК термохромные материалы характеризуются низкой цветовой насыщенностью и достаточно дороги.

Анализ данных научно-технической литературы в области разработки термохромных систем показывает, что наиболее приемлемыми свойствами обладают термохромные системы на основе органических соединений. В микрокапсулированном виде такие системы позволяют создавать термохромные ткани, пригодные для создания покрытий типа хамелеон.

### Заключение

Фото- и термохромные вещества и системы на их основе могут успешно использоваться для разработки покрытий с управляемым динамическим изменением окраски типа хамелеон. В каждом из этих направлений получены результаты, свидетельствующие о возможности разработки покрытий с требуемыми управляемыми спектральными характеристиками в видимом диапазо-

не спектра для использования в летнее, весеннее, зимнее и осеннее время года практически для любого географического района.

Анализ результатов исследований фотохромных веществ и систем показывает, что только фотохромные системы с отрицательным фотохромизмом могут быть использованы при разработке покрытий типа хамелеон. Такие материалы обесцвечиваются при интенсивном солнечном излучении и окрашиваются при снижении интенсивности солнечного излучения. При этом интенсивность окраски изменяется автоматически с изменением освещенности.

Наиболее быстрое решение проблемы создания покрытий типа хамелеон с требуемыми свойствами возможно с использованием термохромных веществ и систем на их основе, изменяющих окраску при незначительном (5–20 °С) изменении температуры.

Для улучшения эксплуатационных и оптических характеристик покрытий типа хамелеон представляет интерес совместное использование термохромных и фотохромных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №18-03-00650.

### Литература

1. Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications Eds. H. Tian and J. Zhang. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany, 2016.
2. Barachevsky V.A. Review Journal of Chemistry. 2017. V. 7. N. 3. P. 334–371.
3. Aiken S., Edgar R.J.L., Gabbutt C.D., Heron B.M., Hobson P.A. Dyes and Pigments. 2018. V. 149. P. 92–121.
4. Tian W., Tian J. Dyes and Pigments. 2014. V. 105. P. 66.
5. Барачевский В.А., Строкач Ю.П., Валова Т.М., Арсенов В.Д., Горелик А.М. Журн. научн. прикл. фотогр. 1997. Т. 42. С. 14. [Sci. Appl. Photo. 1998. V. 39. P. 527].
6. Sakai K., Imaizumi Y., Oguchi Y., Sakai H., Abe M. Langmuir. 2010. V. 26. P. 9283.
7. Suzuki T., Lin F.-T., Priyadashy S., Weber S. Chem. Commun. 1998. P. 2685.
8. Ciardelli F., Fabbri D., Pieroni O., Fissi A. J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 3470.
9. Tanaka M., Ikeda T., Xu Q., Ando H., Shibutan Y., Nakamura M., Shibutani Y., Nakamura M., Sakamoto M., Yajima S., Kimura K. J. Org. Chem. 2002. V. 67. P. 2223.
10. Nakano S., Miyasaka A., Nohira H. Chem. Lett. 1993. V. 20. P. 13.
11. Shimizu I., Kokado H., Inoue E. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969. V. 42. P. 1726.
12. Барачевский В.А., Валова Т.М., Атабекян Л.С., Любимов А.В. Хим. высок. энергий. 2017. Т. 51. №6. С. 436–441.
13. Gao H., Guo T., Chen Y., Kong Y., Peng Z. J. Molec. Struct. 2016. V. 1123. P. 426–432.

14. *Chen H., Liao Y. J.* Photochem. Photobiol. A. 2015. V. 300. P. 22–26.
15. *Alghazwat O., Elgattar A., Khalil T., Wang Z., Liao Y.* Dyes and Pigments. 2019. V. 171. P. 107719-1–107719-5.
16. *Miyashita A., Hasegawa T., Nakano S., Hirano M., No-hira H.* Chem. Express. 1993. V. 8. P. 93.
17. *Строкач Ю.П., Валова Т.М., Барачевский В.А., Арсе-нов В.Д., Алфимов М.В.* Журн. научн. прикл. фотогр. 2000. Т. 45. С. 43. [Sci. Appl. Photo. 2000. V. 42. P. 531].
18. *Suzuki T., Kato T., Shinozaki H.* Chem. Commun. 2004. P. 2036.
19. *Zakharova M., Coudret C., Pimenta V.P., Micheau J.C., Delbaere S., Vermeersch G., Metelitsa A.V., Voloshin N., Minkin V.I.* Photochem. Photobiol. Sci. 2010. V. 9. P. 199.
20. *Chernyshev A.V., Voloshin N.A., Rascita I.M., Metelitsa A.V., Minkin V.I.* J. Photochem. Photobiol. A. 2006. V. 184. P. 289.
21. *Fissi A., Pieroni O., Ruggeri G., Ciardelli F.* Macromol-ecules. 1995. V. 28. P. 302.
22. *Pieroni O., Fissi A., Ciardelli F., Fabbri D.* Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 246. P. 191.
23. *Мартынов И.Ю., Савельев М.А., Вендиктова О.В., Валова Т.М., Горелик А.М., Барачевский В.А., Сигей-кин Г.И.* Рос. хим. Журнал. 2016. Т. LX. №4. С. 39–46.
24. *Yang C., Khalil T., Liao Y.* RSC Adv. 2016. V. 6. P. 85420.
25. *Johns V.K., Peng P., DeJesus J., Wang Z., Liao Y.* Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 689.
26. *Belikov M.Yu., Ievlev M.Yu., Fedoseev S.V., Ershov O.V.* New J. Chem. 2019. V. 43. P. 8414–8417.
27. *Belikov M.Yu., Ievlev M.Yu., Fedoseev S.V., Ershov O.V.* Res. Chem. Intermed. 2019. V. 45. Iss. 9. P. 4625–4636.
28. *Lerch M.M., Szymanski W., Feringa B.L.* Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 1910–1937.
29. *Lerch M.M., Wezenberg S.J., Szyman'ski W., Feringa B.L.* J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 6344–6347.
30. *Ulrich S., Hemmer J.R., Page Z.A., Dolinski N.D., Ri-faie-Graham O., Bruns N., Hawker C.J., Boesel L.F., Read De Alaniz J.* ACS Macro Lett. 2017. V. 6. P. 738–742.
31. Органические фотохромы. Под ред. А.В.Ельцова. Химия, Л.О. Ленинград. 1982.
32. *Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Первова И.Г., Остров-ская В.М., Липунов И.Н., Маслакова Т.И., Стожко И.Ю., Барачевский В.А., Сигейкин Г.И.* Прогресс в химии формазанов: синтез-свойства-применение. Научный мир. Москва. 2009.
33. *Hatano S., Horino T., Tokita A., Oshima T., Abe J.* J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 3164.
34. *Yamaguchi T., Kobayashi Y., Abe J.* J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. №3. P. 906.
35. *Bouas-Laurent H., Durr H.* Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 639.
36. *Bohne C., Mitchell R.H.* J. Photochem. Photobiol. C. 2011. V. 12. P. 126.
37. *Klaue K., Garmshausen Y., Hecht S.* Angew. Chem. In-tern. Ed. 2018. V. 57. P. 1414–1417.
38. *White M.A., LeBlanc M. J.* Chem. Edu. 1999. V. 76. P. 1201.
39. *Seeboth A., Lotzsh D.* Thermochromic Phenomena in Polymers. Shawbury: Smithers Rapra Technology Limited, 2008.
40. *Aitken D., Burkinshaw S.M., Griffiths J., Towns A.D.* Rev. Prog. Coloration. 1996. V. 26. P. 1.
41. *MacLaren D.C., White M.A.* J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 669.
42. *Kulcar R., Friskovec M., Hauptman N., Vesel A., Gunde M.K.* Dyes and Pigments. 2010. V. 86. P. 271.
43. *Burkinshaw S.M., Griffiths J., Towns A.D.* J. Mater. Chem. 1998. V. 8. P. 2677.
44. *Maclaren D.C., White M.A.* J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 1695.
45. *McLaren D.C., White M.A.* J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 1701.
46. *MacLaren D.C., White M.A.* J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 669.
47. *Zhu C.F., Wu A.B.* Thermochim. Acta. 2005. V. 425. P. 7.
48. *Seeboth A., Lotzsch D., Potechius E., Vetter R.* Chin. J. Polym. Sci. 2006. V. 24. P. 363.
49. *Seeboth A., Klukowska A., Ruhmann R., Lotzsch D.* Chin. J. Polym. Sci. 2007. V. 25. P. 123.
50. *Chowdhury M.A., Butola B.S., Joshi M.* Color. Technol. 2013. V. 129. P. 232.
51. *Karpagam K.R., Saranya K.S., Gopinathan J., Bhat-tachary A. J.* Textile Institute. 2017. V. 108 (7). P. 1122.
52. *Hajzeri M., Basnec K., Bele M., Gund M.K.* Dyes and Pigments. 2015. V. 113. P. 754.
53. *Oh W., Angupilla S., Muthukumar P., So H.-S.* Dyes and Pigments. 2016. V. 128. P. 235.
54. *Azizian F., Field A.J., Heron B.M.* Dyes and Pigments. 2013. V. 99. P. 432.
55. *Wu Z., Ma X., Zheng X., Yang W., Meng Q., Zheng Z.* J. Text. Institute. 2014. V. 105. P. 398.
56. *Wang H., Luo J., Yang Y., Zhao L., Song G., Tang G.* Solar Energy. 2016. V. 139. P. 591.
57. *Potuck A., Meyers S., Levitt A., Beaudette E., Xiao H., Chu C.C., Park H.* Fashion Practice. 2016. V. 8 (2). P. 279–295.
58. *Laforgue A. J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 8233.
59. *Ribeiro L.S., Pinto T., Monteiro A., Soares O.S. G.P., Pereira C., Freire C., Pereira M.F.R.* J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 5085.
60. *Okada S., Peng S., Spevak W., Charych D.* Acc. Chem. Res. 1998. V. 31. P. 229.
61. *Wacharasindhut S., Monthat S., Boonyisengt J., Poti-satityuenyongt A., Phollookint C., Tumcharern G., Suk-wattanasinitt M.* Macromolecules. 2010. V. 43. P. 716.
62. *Wang X., Sandman D.J.* Macromolecules. 2008. V. 41. P. 773.
63. *Balakrishnan S., Lee S., Kim J.-M.* J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 2302.
64. *Блинов Л.М.* Жидкие кристаллы: Структура и свой-ства. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ». 2013.