

УДК 544.032.6:539.216.2.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ОРИЕНТАЦИИ БИСАЗОДИОКСОДИБЕНЗОТИОФЕНА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Ж.Д. ЧАПЛАНОВА, С.Н. ЛАРИКОВА⁺, В.Е. АГАБЕКОВ, И.Н. КУХТО

ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», ул. Ф.Скорины, 36, 220141, Минск, Беларусь.

Изучена кинетика фотоориентации дикалиевой соли 3,7-бис[1-(4-гидрокси-3-карбоксилат)фенилазо]-5,5'-диоксодибензотиофена (БАТ) в тонких пленках, полученных центрифугированием растворов красителя в воде, диметилформамиде (ДМФА) и водном растворе поливинилпирролидона (ПВП). Установлена взаимосвязь между спектральными характеристиками, ориентационными параметрами и морфологией пленок красителя. Показано, что фотоориентация БАТ в матрице ПВП при облучении полным светом лампы сверхвысокого давления ДРТ-1000 (УФ/ВИД-светом) протекает в результате транс-цис-транс-изомеризации молекул красителя и описывается уравнением реакции первого порядка. Общее выражение для эффективной константы скорости реакции транс-цис-изомеризации ($k\phi_{\text{транс}}$) БАТ имеет вид:

$$k\phi_{\text{транс}} = 5,2 \exp(- (21,5 \pm 1,9)/RT) \text{ с}^{-1} (281-313 \text{ К}).$$

Эффективные константы скорости фотоиндуцированной ($\lambda=365 \text{ нм}$) и термической цис-транс-изомеризации БАТ в матрице ПВП различаются на 2 порядка и составляют $5,6 \cdot 10^{-4}$ и $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 273 К соответственно. Краситель, осажденный из растворов в воде и ДМФА, не изомеризуется при облучении УФ/ВИД-светом как на воздухе, так и в вакууме.

Ключевые слова: дикалиевая соль 3,7-бис[1-(4-гидрокси-3-карбоксилат)фенилазо]-5,5'-диоксодибензотиофена, поливинилпирролидон, тонкая пленка, фотооблучение, цис-транс-изомеризация, дихроизм поглощения, морфология.

Введение

Фотоориентируемые бисазопроизводные салициловой кислоты перспективны для использования в качестве ориентантов ЖК-материалов при производстве поляризационно-оптических элементов и устройств [1, 2]. Ранее [3, 4] было показано, что введение этих красителей в матрицу ПВП предотвращает их агрегирование при формировании тонких пленок методом центрифугирования и способствует фотоориентации при облучении линейно-поляризованным светом. Ориентация азокрасителей в композиционных пленках осуществляется по механизму обратимой транс-цис-изомеризации, кинетика которой существенно зависит от структуры пленок и условий реакции, в частности, присутствия кислорода при облучении УФ/ВИД-светом [5].

Цель настоящей работы – определение кинетических параметров фотоиндуцированной транс-цис- и цис-транс-изомеризации дикалиевой соли 3,7-бис[1-(4-гидрокси-3-карбоксилат)фенилазо]-5,5'-диоксодибензотиофена в матрице ПВП и установление вза-

имосвязи между спектральными характеристиками, ориентационными параметрами и морфологией молекулярных и композиционных пленок красителя.

Материалы и методы исследований

Краситель, дикалиевая соль 3,7-бис[1-(4-гидрокси-3-карбоксилат)фенилазо]-5,5'-диоксодибензотиофена (БАТ), получен по методике [6] диазотированием бензидинсульфона и последующим сочетанием диазопродукта с салициловой кислотой. Для спектральных исследований БАТ предварительно очищали с помощью колоночной хроматографии (SiO_2 , Merck, 0,6 микрон, элюент – смесь этанол:вода (4:1) и высаждали этиловым эфиром из раствора в ДМФА. ПВП Plasdone K-25 (молекулярная масса $M_w = 34 \cdot 10^3$ Да, температура стеклования 160 °С) использовали без дополнительной очистки.

Ингибитор 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (ионол) очищали низкотемпературной перекристаллизацией из этилового спирта.

⁺ – Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: larikova.svetlana@gmail.com

Пленки на основе БАТ формировали с использованием центрифуги Vacuum Spin Coater VTC-100 (MTI CORP, США) на подложках, предварительно обработанных в системе УФ очистки PHOTO SURFACE PROCESSOR PL16-110D (SEN LIGHTS CORP). Растворы (~0,1 мл), содержащие 1,0 мас. % красителя в воде, ДМФА и водном растворе ПВП, наносили на кварцевые подложки и центрифугировали со скоростью 800 и 1800 об/мин в течение 3 и 60 с. Образцы для АСМ-исследований получали центрифугированием растворов БАТ на пластинах из монокристаллического кремния со скоростью 3000 об/мин.

Полученные пленки сушили в течение 5 мин при 50 °С на воздухе, затем 30 мин при 70 °С в вакуумном шкафу (7,5 торр).

Толщину пленок определяли интерференционным методом с помощью микроскопа Micro 200T-01 («Планар», Беларусь).

При изучении фотоиндуцированной оптической анизотропии пленок на основе БАТ их облучали линейно поляризованным светом (синий светодиод с длиной волны излучения 457 нм и интенсивностью 23 мВт/см²). Спектры поляризованных пленок записывали на спектрометре Ocean Optics HR4000-CG-UV-NIR. При экспонировании и поляризационных спектральных измерениях использовали решетчатые (wire-grid) поляризаторы Broad Band UVB01A (Moxtek, США).

Оптическую анизотропию облученных пленок характеризовали величиной дихроичного отношения (DR):

$$DR = A_{\perp} / A_{\parallel}$$

где A_{\perp} и A_{\parallel} – поглощение зондирующего излучения, линейно поляризованного в перпендикулярном и параллельном направлениях относительно поляризации экспонирующего излучения.

Для изучения механизма и кинетики фотоориентации БАТ в тонких пленках образцы облучали полным (УФ/ВИД-светом) и фильтрованным ($\lambda=365$ нм) светом ртутной лампы сверхвысокого давления ДРТ-1000 на воздухе и в термостатируемой вакуумируемой (~1 торр) ячейке, снабженной кварцевым окошком.

Электронные спектры поглощения пленок регистрировали на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь).

Морфологию пленок изучали методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе NanoScope MultiMode (Veeco, США). Шероховатость поверхности пленок (R_{ms}) рассчитывали с использованием программного обеспечения Nanoscope 5.31r1:

$$R_{ms} = \sqrt{\sum Z_i^2 / n}$$

где Z_i – отклонение высоты от средней плоскости в каждой измеряемой точке поверхности; n – число точек.

Процесс изомеризации молекул БАТ исследовали с использованием пакета квантово-химических

программ Gaussian 03 [7]. Проведена полная оптимизация геометрии для транс- и цис-изомера свободной молекулы БАТ в основном состоянии в рамках теории функционала плотности (DFT), функционал B3LYP, базисный набор 6-31G. Так как молекула БАТ имеет две N=N-связи, рассмотрена возможность частичной и полной транс-цис-изомеризации.

Результаты и их обсуждение

Величина поглощения растворов БАТ в H₂O, ДМФА и водном растворе ПВП линейно зависит от концентрации красителя в диапазоне $(0,6 \div 2,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л, что позволяет получать растворы для формирования тонкопленочных покрытий с заданными спектральными характеристиками. Линейная зависимость оптической плотности пленок от концентрации БАТ в исходных растворах ПВП (рис. 1а) свидетельствует о его равномерном распределении в матрице полимера при нанесении методом центрифугирования.

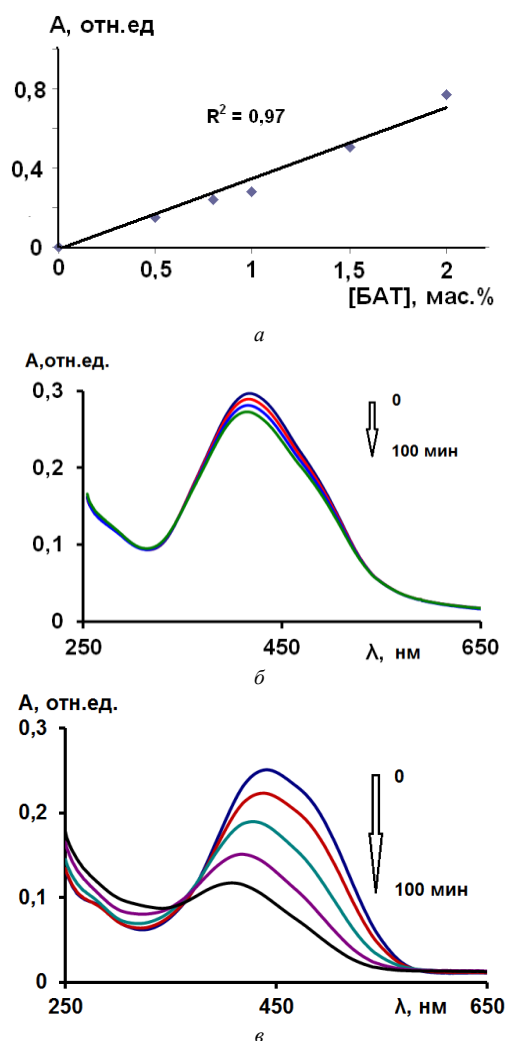


Рисунок 1 – Зависимость оптической плотности пленок БАТ/ПВП от концентрации красителя в исходных растворах (а) и изменения спектров поглощения пленок БАТ/ДМФА (б) и БАТ/ПВП (в) при облучении УФ/ВИД-светом на воздухе

Как было показано в [5], максимумы поглощения (λ_{\max}) пленок БАТ, осажденных из растворов красителя в воде (БАТ/ H_2O) и ДМФА (БАТ/ДМФА) практически совпадают ($\lambda_{\max}=418$ нм), в то время как для пленок БАТ, диспергированного в ПВП (БАТ/ПВП), зависят от концентрации полимера в исходных растворах. При содержании ПВП 1,0; 5,0 и 10,0 мас.% λ_{\max} соответствующих пленок БАТ/ПВП равно 420, 431 и 441 нм.

Одной из причин батохромного сдвига λ_{\max} красителей может быть образование молекулярных агрегатов (J-агрегатов) в тонкопленочном состоянии. Однако отсутствие изменений в положении и форме спектров поглощения пленок БАТ/ПВП при концентрациях красителя (0,5÷2,0) мас.% и одном и том же содержании ПВП (10,0 мас.%) в исходных растворах, свидетельствует о том, что молекулы БАТ не склонны к агрегированию в матрице полимера. По-видимому, смещение λ_{\max} обусловлено формированием «комплекса» БАТ–ПВП, как это было предложено ранее для калий 4,4'-бис[1-(4-оксибутил-3-карбоксилат)фенилазо]-дифенила и динатриевой соли бис-[4-гидрокси-3-карбоксилат-6-метил)фенилазо]-5,5'-диоксидбензотиофена, диспергированных в матрице ПВП [3, 4]. Оптические свойства, спектральные характеристики и морфология пленок на основе БАТ в значительной мере определяются условиями их формирования (концентрации красителя и полимера, скорость вращения подложки) и используемыми растворителями. Спектры пленок БАТ/ H_2O и БАТ/ДМФА, облученных УФ/ВИД-светом на воздухе, изменяются незначительно (рис. 1 б), в то время как в спектрах пленок БАТ/ПВП наблюдаются гипсохромное смещение λ_{\max} , изобестическая точка и увеличение поглощения в области 300–360 нм (рис. 1в).

Изменения в спектре пленки БАТ/ПВП обусловлены транс-цис-изомеризацией молекул красителя в матрице полимера при облучении [5]. В то же время краситель в индивидуальных пленках, по-видимому, не изомеризуется в условиях эксперимента. Одной из возможных причин высокой стабильности пленок БАТ/ H_2O и БАТ/ДМФА к действию света может быть отсутствие в них свободного объема, необходимого для осуществления перехода молекул красителя из транс- в более объемную цис-форму.

Как показали квантово-химические расчеты (рис. 2), форма транс-изомера для молекулы БАТ более энергетически выгодна и, следовательно, более устойчива. Разность полных энергий (ΔE) для цис- и транс-изомеров молекулы БАТ составила 71,1 и 144,6 кДж/моль в случае частичной (цис-1) и полной (цис-2) транс-цис-изомеризации соответственно.

Данные АСМ свидетельствуют о том, что имеется определенная взаимосвязь между оптическими свойствами и морфологией пленок на основе БАТ. Так, пленка БАТ/ДМФА «мелкозернистая» (рис. 3а) с индексом шероховатости (Rms) 3,9 нм. Поверхность пленки БАТ/ H_2O (рис. 3 в) более гладкая (Rms=2,5 нм), имеет «волокнистую» структуру.

Композиционные пленки БАТ/ПВП гладкие (Rms = 0,4 нм), высокооднородные (рис. 3 г).

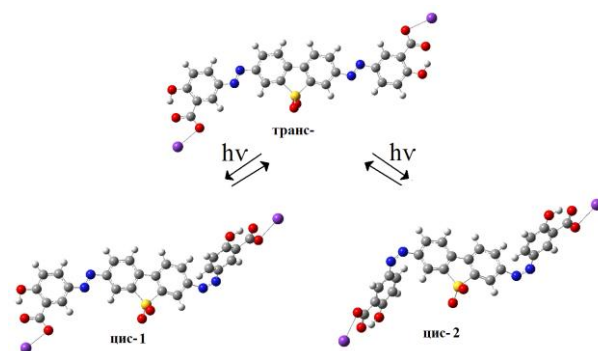


Рисунок 2 – Полная оптимизация геометрии для транс- и цис-изомера свободной молекулы БАТ в основном состоянии

Морфология пленок на основе БАТ влияет также на их фотоанизотропные свойства. При облучении линейно поляризованным светом дихроичное отношение (DR) для пленок БАТ/ H_2O и БАТ/ДМФА невелико и составляет 1,8 и 1,3 соответственно через 42 мин экспонирования. По-видимому, фотоиндуцированная анизотропия в исследуемых пленках возникает вследствие фотоориентации, при которой молекулы с дипольным моментом перехода близким по направлению к направлению электрического вектора света испытывают вращательные движения, изменяют свою ориентацию в пространстве и их число уменьшается, а количество молекул с дипольным моментом, направленным перпендикулярно электрической компоненте световой волны, увеличивается [8]. Различие в величинах DR может быть обусловлено различной плотностью упаковки молекул красителя в пленках БАТ/ H_2O и БАТ/ДМФА.

Для пленок БАТ/ПВП величина DR растет с увеличением концентрации красителя (рис. 4 а) и полимера (рис. 4 б) в исходных растворах. Зависимость DR от [ПВП] может быть обусловлена увеличением толщины пленок (и, соответственно, концентрации БАТ) с ростом относительной вязкости, зависящей от содержания полимера в исходных растворах. В работе [5] показано, что при содержании ПВП в исходных растворах 1,0, 5,0 и 10,0 мас.% толщина пленок БАТ/ПВП составляла 117, 189 и 515 нм соответственно.

Наблюдаемые в спектрах поглощения пленок БАТ/ПВП гипсохромное смещение λ_{\max} , изобестическая точка и увеличение поглощения в области 300–360 нм (рис. 1 в) позволяют предположить, что анизотропия поглощения в пленках БАТ/ПВП возникает по механизму фотоизомеризации.

По-видимому, в матрице ПВП нет значительных стерических затруднений для вращательной диффузии молекул БАТ вокруг N=N связей при фотоиндуцированной транс-цис-изомеризации, поскольку в твердых полимерах свободный объем возникает в результате низкоамплитудных колебаний макромолекул и их диффузионная способность определяется главным образом плотностью упаковки макроцепей [9].

При облучении светом производных азобензола вследствие перекрывания спектров поглощения транс- и цис-изомеров одновременно протекают фотохимические реакции транс-цис- и цис-транс-изомеризации, а также термическая цис-транс-изомеризация. Согласно литературным данным [10, 11], кинетику фотостереоизомеризации азокрасителей исследуют по изменению поглощения термодинамически более стабильного транс-изомера в ходе транс-цис- [10] или цис-транс-превращений [11].

Насколько нам известно, изучение кинетики накопления цис-изомера в процессе транс-цис-фотостереоизомеризации пленок азокрасителей спектроскопическим методом в литературе не описано.

В спектре поглощения облученной на воздухе пленки БАТ/ПВП имеется изобестическая точка, однако отсутствует пик поглощения, соответствующий цис-изомеру (рис. 1в).

Авторы [12] при изучении фотостабильности J-агрегатов псевдоизоцианина в полимерных пленках

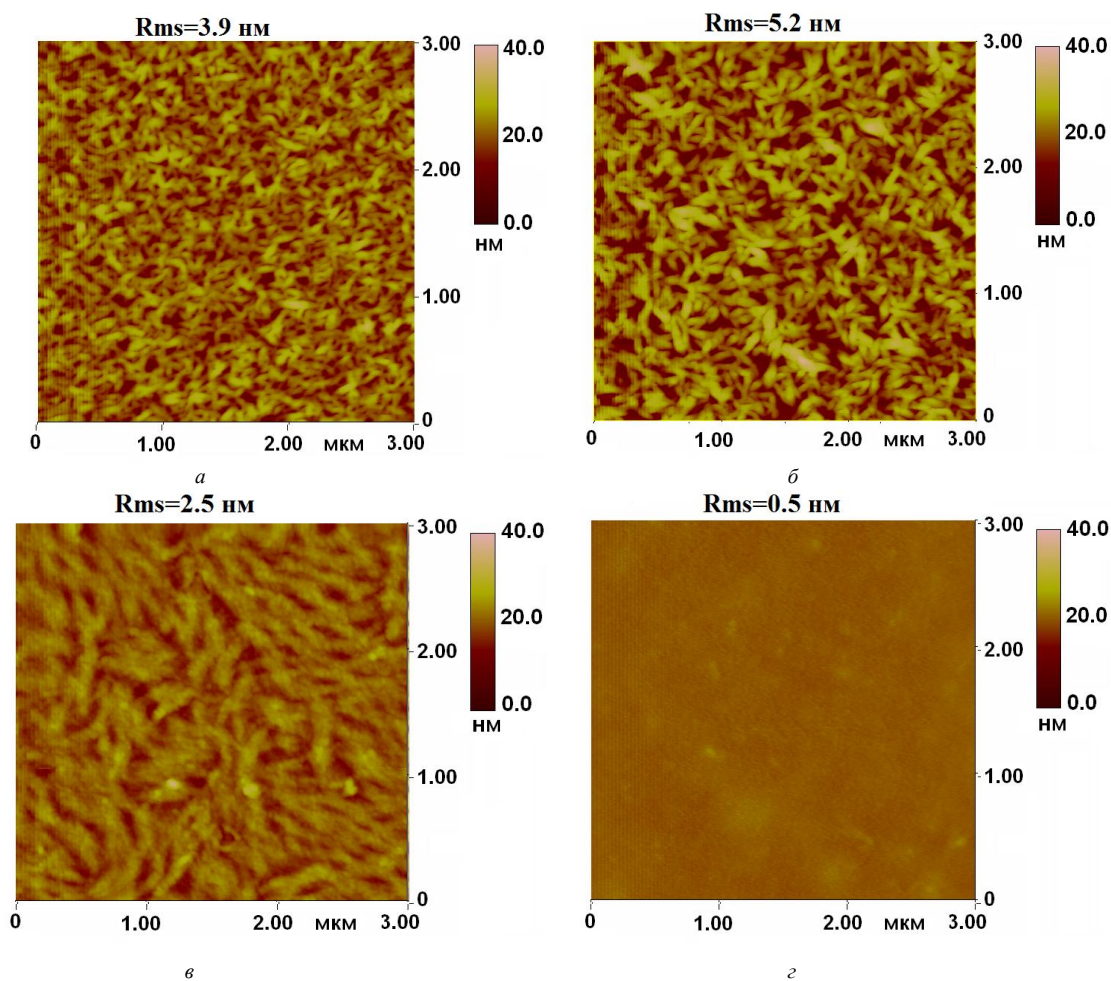


Рисунок 3 – АСМ-изображения топологии поверхности пленок БАТ/ДМФА (а, б), БАТ/Н₂O (в) и БАТ/ПВП (г) до (а, в, г) и после облучения линейно поляризованным светом (б)

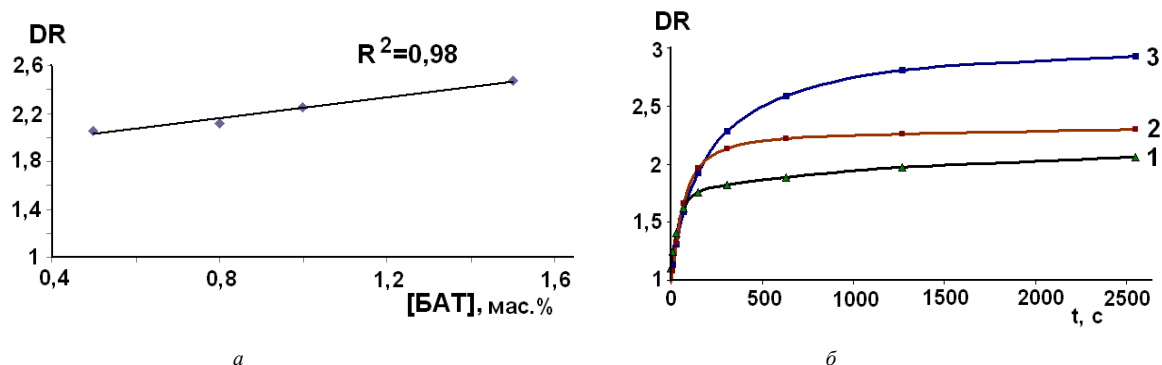


Рисунок 4 – Зависимости дихроичного отношения от концентрации красителя (а) и времени экспонирования линейно поляризованным светом (б). Концентрация ПВП (мас.%) – 1,0 (1), 5,0 (2), 10,0 (3)

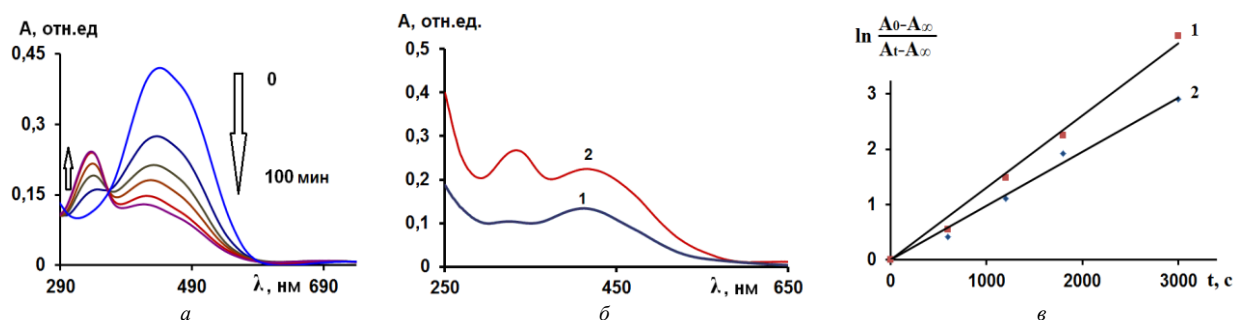


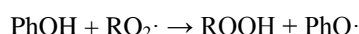
Рисунок 5 – Изменения спектров поглощения пленок БАТ/ПВП (а, б кривая 1) и БАТ/ПВП-PhOH (б, кривая 2) при облучении УФ/ВИД-светом в среде аргона (а) и на воздухе (б); полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых изменения оптической плотности транс-(1) и цис-формы БАТ (2) в матрице ПВП при 293 К (в)

установили, что кислород легко проникает в пленку ПВП. Известно, что кислород играет важную роль в фотохимических превращениях красителей [13] и полимеров [14].

Облучение пленок БАТ/ПВП в вакууме или в среде аргона позволило зафиксировать накопление цис-изомера ($\lambda_{\max}=333$ нм) непосредственно в ходе транс-цис-изомеризации (рис. 5а).

В то же время, спектры молекулярных пленок БАТ/Н₂O и БАТ/ДМФА после облучения УФ/ВИД-светом в вакууме и на воздухе подобны, что подтверждает предположение о влиянии морфологии пленок на наличие в них свободного объема, необходимого для транс-цис-изомеризации молекул красителя.

Особенности взаимодействия кислорода с БАТ в матрице ПВП были исследованы при фотоизомеризации красителя в присутствии ионола в качестве антиоксиданта. Фенолы обрывают цепи окисления по реакции с пероксидными радикалами с образованием малоактивных феноксильных радикалов [14]:



Предварительно было установлено, что ингибитор не поглощает на длинах волн выше 310 нм ($\lambda_{\max}=259$ нм), следовательно, его присутствие в пленке БАТ/ПВП не влияет на определение цис-формы красителя.

Пленку красителя формировали из 10,0 %-ного раствора ПВП в смеси Н₂O : С₂Н₅ОН (1:4 по объему), содержащего 1,0 мас.% БАТ и 0,1 мас.% ионола (БАТ/ПВП-PhOH). В спектре пленки БАТ/ПВП-PhOH, облученной 150 мин на воздухе, имеется пик цис-изомера ($\lambda_{\max}=333$ нм) (рис. 5б, кривая 2), отсутствующий в спектре пленки БАТ/ПВП, облученной

в тех же условиях (рис. 5б, кривая 1).

Полученные результаты позволяют предположить, что в матрице ПВП кислород взаимодействует с БАТ по радикальному механизму с образованием пероксидных радикалов и ингибирует образование цис-формы красителя.

Для изучения кинетики фотоиндуцированной транс-цис-транс-изомеризации БАТ в матрице ПВП использовали пленки, полученные из водных растворов, содержащих 1,0 мас.% красителя и 10,0 мас.% полимера. Кинетические параметры транс-цис-изомеризации рассчитывали по уменьшению поглощения транс-изомера и увеличению поглощения цис-изомера в ходе облучения пленки БАТ/ПВП УФ/ВИД-светом в атмосфере аргона в температурном диапазоне 281÷313 К.

Пленку БАТ/ПВП облучали до достижения фотостационарного состояния (t_{∞}), т.е. до тех пор, пока величина поглощения (A_{∞}) перестает изменяться. По достижении необходимого времени образец доставали из ячейки и измеряли его оптическую плотность, затем облучение продолжали. Изменением оптической плотности пленки за время измерения можно пренебречь, поскольку обратный термический процесс цис-транс-изомеризации протекает очень медленно: константа скорости темновой реакции ($k_{\text{терм}}$) на два порядка меньше, чем константы скорости ($k_{\text{цис}}$ и $k_{\text{транс}}$) прямой фотоиндуцированной реакции (таблица).

Для определения константы скорости фотоиндуцированной цис-транс-изомеризации образец после достижения фотостационарного состояния облучали в атмосфере аргона фильтрованным светом ($\lambda=365$ нм) лампы ДРТ-1000 при 293 К. За величину A_0 в темновом и фотоиндуцированном ($\lambda=365$ нм) процес-

Таблица – Кинетические параметры изомеризации БАТ в матрице ПВП

Т, К	Транс-цис-изомеризация фотоиндуцированная		$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	Цис-транс-изомеризация			
				фотоиндуцированная $\lambda=365$ нм		термическая	
	$k\Phi_{\text{цис}} \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$k\Phi_{\text{транс}} \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$		$k\Phi_{\text{цис}} \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$k\Phi_{\text{транс}} \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$k\Phi_{\text{цис}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	$k\Phi_{\text{транс}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$
281	11,7	11,0	21,5 ± 1,9	-	-	-	-
293	7,5	9,3		5,6	3,5	3,8	5,1
303	5,8	7,7		-	-	-	-
313	4,5	6,4		-	-	-	-

сах цис-транс-изомеризации принимали значения A_∞ , соответствующие времени облучения t_∞ при транс-цис-изомеризации. В темновом процессе пленку БАТ/ПВП после облучения нефилтрованным УФ/ВИД-светом выдерживали в темноте на воздухе.

Кинетические кривые изменения A от t удовлетворительно спрямляются в координатах уравнения реакции первого порядка:

$$\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} = k \cdot t,$$

где k – эффективная константа скорости реакции, A_0 , A_t , A_∞ – оптические плотности пленки за время облучения 0 , t и t_∞ соответственно (рис. 5 в).

Эффективные константы скорости ($k_{\text{эф.цис}}$ и $k_{\text{эф.транс}}$), рассчитанные по изменению оптической плотности транс- и цис-изомеров в ходе фотоиндуцированной реакции транс-цис- и цис-транс-изомеризации, являются величинами одного порядка и удовлетворительно согласуются между собой (таблица).

Общее выражение для $k_{\text{эф.цис}}$ в реакции фотоиндуцированной транс-цис-изомеризации БАТ в матрице ПВП имеет вид:

$$k_{\text{эф.цис}} = 5,2 \exp(- (21,5 \pm 1,9)/RT) \text{ с}^{-1}$$

Значения $k_{\text{эф}}$ реакций фото- и термической изомеризации БАТ в матрице ПВП при 293 К \sim на 1,5 – 2 порядка меньше, чем приведенные в [10] соответствующие значения k для 4-гидроксиазобензола (ГАБ) в матрице полиметилметакрилата (ПММА). В то же время определенная электрохимическим методом константа скорости реакции термической цис-транс-изомеризации 4-октил-4-[(5-карбоксипентаметилен)окси]-азобензола в монослойных пленках имеет тот же порядок ($7 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 293 К) [11], что и $k_{\text{терм}}$ БАТ в матрице ПВП (таблица).

Авторы [10] предположили, что скорость изомеризации красителя мало зависит от вязкости среды, поскольку константы скорости транс-цис- и цис-транс-фотоизомеризации ($\sim 10^{-2} \text{ с}^{-1}$), а также термической цис-транс изомеризации ($\sim 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) ГАБ в растворе ацетонитрила и в матрице ПММА одинаковы в пределах ошибки эксперимента.

ПММА устойчив к облучению УФ/ВИД-светом и в темновом процессе спектр пленки ГАБ/ПММА через 5,5 часов возвращается к исходному.

В литературе [15, 16] нет единого мнения относительно влияния вязкости среды на стереоизомеризацию азокрасителей. Так, в работе [15] термическая изомеризация гетероароматических азокрасителей в матрице ПММА описывается биекспоненциальной зависимостью

$$A(t) = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} + A_{\text{max}},$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции изомеризации «быстрого» и «медленного» компонентов красителя, наличие которых вызвано неоднородностью полимерной среды. В [16] установлено, что кинетика фотоизомеризации п-азотолуола, 1,1'-п-азонафталина и 1-нафтил-п-азометоксибензола в матрице ПММА зависит от локального окружения

реагирующих молекул.

При УФ-воздействии ПВП сшивается [17] в отличие от ПММА, о чем свидетельствует отсутствие растворимости облученной как на воздухе, так и в атмосфере аргона пленки (БАТ/ПВП)_{обл.} В темновом процессе интенсивность пика цис-изомера уменьшается, однако он не исчезает полностью даже через 15 дней хранения пленки (БАТ/ПВП)_{обл.} в темноте. Высокая устойчивость цис-изомера может быть обусловлена увеличением «жесткости» среды и, соответственно, уменьшением свободного объема в результате сшивания ПВП при облучении.

Шероховатость поверхности пленки БАТ/ДМФА не изменяется при облучении 100 мин УФ/ВИД-светом, в то время как при облучении 30 мин поляризованным светом она увеличивается ($R_{\text{ms}}=5,2 \text{ нм}$) (рис. 3б), а «зерна» укрупняются. Топология поверхности пленок БАТ/Н₂O и БАТ/ПВП при аналогичной обработке не изменяется.

Заключение

Фотоориентация БАТ в матрице ПВП под действием неполяризованного УФ/ВИД-света протекает по механизму транс-цис-изомеризации и подчиняется уравнению реакции первого порядка с энергией активации 21,5 кДж/моль (281–313 К). Эффективные константы скорости фотоиндуцированной ($\lambda=365 \text{ нм}$) и термической цис-транс-изомеризации БАТ в матрице ПВП составляют $5,6 \cdot 10^{-4}$ и $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 273 К соответственно. Краситель в молекулярных пленках БАТ/Н₂O и БАТ/ДМФА не изомеризуется при облучении УФ/ВИД-светом как на воздухе, так и в вакууме.

Литература

1. Waterproof material for liquid crystals photoalignment based on azo dyes / V. Mikulich [et al.] // J. of SID. — 2014. — Vol. 22, Issue 4. — P. 199–203.
2. New photoalignment material: azimuthal anchoring energy decreases at very high photo-induced order parameters / Al. Muravsky [et al.] // SID Symposium digest of technical papers. — 2015. — Vol. 46, № 1. — P. 1602–1604.
3. Фотоиндуцированный дихроизм тонких пленок на основе дисазопроизводного салициловой кислоты и поливинилпирролидона / Ж.Д. Чапланова [и др.] // Вестн. НАН Беларуси. Сер. хім. навук. — 2015. — №3. — С. 45–51.
4. Особенности фотоориентации динатриевой соли бис-[(4-гидрокси-3-карбоксилат-6-метил)фенилазо]-5,5'-диоксидибензотиофена в тонких пленках / Ж.Д. Чапланова [и др.] // Журн. прикл. спектр. — 2015. — Т. 82, № 2. — С. 169–174.
5. Фотоориентация бисазодиоксидибензотиофена в матрице поливинилпирролидона / Ж.Д. Чапланова [и др.] // Журн. прикл. спектр. — 2016. — Т. 83, № 4. — С. 509–515.
6. Synthesis and evaluation of analogues of congo red as potential compounds against transmissible spongiform encephalopathies / H. Rudyk [et al.] // Eur. J. Med. Chem. — 2003. — Vol. 38, № 6. — P. 567–579.
7. Gaussian 03, Revision D 01 / M. J. Frisch [et al.] // Gaussian, Inc., Wallingford CT – 2004.
8. Воробьев, А.Х. Экспериментальные методы химии высоких энергий / А.Х. Воробьев. — М. Изд-во московского университета, 2009. — С. 369–437.
9. Гиллет, Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров / Дж. Гиллет. — М., Мир. 1988. — С. 53–62.
10. Optical switching of azophenol derivatives in solution and in

- polymer thin films: The role of chemical substitution and environment / Y.M. Riyad [et al.] // *Am. J. Nano Res. and Appl.* – 2014. – Vol. 2, № 6. – P. 39–52.
11. Kinetic Studies on the Thermal Cis-Trans Isomerization of an Azo Compound in the Assembled Monolayer Film / Z.-F. Liu [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96, – P. 1875–1880.
 12. Захарова, Г.В. Фотоустойчивость j-агрегатов псевдоизоцианина в полимерных пленках и пути ее повышения / Г. В. Захарова, А. К. Чибисов. // *Химия высоких энергий.* – 2009. – Т.3, №4. – С.346–349.
 13. Кричевский, Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов / Е. Кричевский. – М.: Химия, 1986. – 87 с.
 14. Эмануэль, Н.М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М. Наука, 1982. – 360 с.
 15. Fast thermal cis–trans isomerization of heterocyclic azo dyes in PMMA polymers / P.J. Coelho [et al.] // *Optical Materials.* – 2013. – Vol. 35, № 6. – P. 1167–1172.
 16. Гребенкин, С.Ю. Фотоизомеризация в матрице полиметилметакрилата. Эволюция локального окружения реагирующей молекулы / С.Ю. Гребенкин, Б.В. Большаков // *Высокомолек. соединения.* – 1991. – Т.33, №9. – С. 1859–1863.
 17. Zhu, X. Studies of UV crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone) hydrogels by FTIR, Raman and solid-state NMR spectroscopies / X. Zhu, P. Lu, W. Chen, J. Dong // *Polymer.* – 2010. – Vol. 51. – P. 3054–3063.

J. D. Chaplanova, S.N. Larykava, V.E. Agabekov, I.N. Kukhta

Kinetics and mechanism of photoinduced orientation of bisazodioksodibenzothiophene in thin films

The kinetics of the photoorientation of the 3,7-bis[1-(4-hydroxy-3-carboxylate)phenylazo]-5,5'-dioxodibenzothiophene dipotassium salt (BAT) in thin films that were obtained by spin coating of the dye solutions in water, dimethylformamide (DMF) and aqueous solution of polyvinylpyrrolidone (PVP) was studied. The relationship between the spectral characteristics, orientation parameters and morphology of the dye films was found.

It was shown that the photoorientation of BAT in the matrix of polyvinylpyrrolidone upon irradiation by full light of extra-high-pressure lamp DRT-1000 (UV/Vis-light) occurs as a result of the trans-cis-trans isomerization of the dye molecules and is described by the equation of first-order reaction.

The general expression of the effective rate constant for the reaction of trans to cis isomerization (k_{eftrans}) of BAT is:

$$k_{\text{eftrans}} = 5.2 \exp(- (21,5 \pm 1,9) / RT) \text{ sec}^{-1} (281-313 \text{ K}).$$

Effective rate constants for photoinduced ($\lambda=365 \text{ nm}$) and thermal cis to trans isomerization of BAT in PVP matrix differ by 2 orders of magnitude and amount to $5.6 \cdot 10^{-4}$ and $3.8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ at 273 K, respectively. The dye precipitated from solution in H₂O and DMF is not isomerized by irradiation of UV / Vis light, both in air and in vacuum.

Keywords: 3,7-bis[1-(4-hydroxy-3-carboxylate)phenylazo]-5,5'-dioxodibenzothiophene dipotassium salt, polyvinylpyrrolidone, thin films, photoirradiation, cis-trans isomerization, absorption dichroism, morphology.

Поступила в редакцию 14.10.2016.

© Ж.Д. Чапланова, С.Н. Ларикова, В.Е. Агабеков, И.Н. Кухто, 2016