

УДК 544.54, 539.1.044, 547.39

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРФОСФАТА 2,4_ДИЭТИЛ-9_ОКСО-10-(4_ГЕПТИЛ-ОКСИФЕНИЛ)-9Н-ТИОКСАНТЕНОНА И ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛОВ КАК ФОТОИНИЦИАТОРЫ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

©2024 г. Д. И. Деревянко^{1,2*}, В. В. Шелковников^{1,3}, В. Ю. Ковальский⁴

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

⁴Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: Derevyanko@nioch.nsc.ru

Поступила в редакцию 26.04.2024 г.

После доработки 05.06.2024 г.

Принята к публикации 05.06.2024 г.

Разработана фотоиницирующая система на основе комплекса с переносом заряда (КПЗ) между катионной производной сульфониевой соли, синтезированной на основе тиоксантен-9_она и гетероциклических азот- и серосодержащих донорных соединений производных тиазолов. Выявлено, что полосы поглощения сформированных КПЗ лежат в синей области видимого спектра, а наличие фенольного кольца, находящегося в сопряжении с тиазольным фрагментом, приводит к гиперхромному эффекту в спектре поглощения комплексов. Молекулярный состав КПЗ 1:1 был подтвержден применением методом изомольных серий. Модифицированное уравнение Бенеша–Гильдебранда использовалось для расчета константы комплексообразования (K_{as} (278 К) = 48.1 л/моль). С помощью уравнения Вант-Гоффа были рассчитаны термодинамические параметры: энтальпия ($\Delta H = -11.5$ кДж/моль), энтропия ($\Delta S^\circ = -9.3$ Дж/моль·К) и энергия Гиббса ($\Delta G^\circ = -8.95$ кДж/моль). Согласно отрицательному изменению энтальпии реакция образования КПЗ является экзотермическим процессом. Сформированные комплексы обладают фоточувствительностью в спектральной области полосы переноса заряда (400–500 нм), что позволяет использовать их в качестве сенситизаторов голографических фотополимерных материалов для записи голограмм лазерным излучением $\lambda = 457$ нм с высокой дифракционной эффективностью $\approx 75\%$.

Ключевые слова: фотоиницирующие системы, комплексы с переносом заряда, полимеризация, отражательные голограммы

DOI: 10.31857/S0023119324050045 EDN TYAOPA

ВВЕДЕНИЕ

Реакция фотополимеризации имеет широкое распространение для создания покрытий, микроэлектронных и оптических компонент, элементов 3D-печати и т. д. [1–5]. Фотополимерные материалы состоят из мономера, который включает реакционноспособные группы для реакции полимеризации, и фотоинициатора, который активирует

реакцию полимеризации. Широко используются акрилатные и метакрилатные мономеры [6–9]. Соли фенотиазиния, сульфония, йодония, хинолиния и др. используются в качестве фотоинициаторов в УФ-области [10–14]. Фотополимеризация в видимой области является актуальной при голографической записи, создании печатных форм, в схемах лазерно-индуцированного

3D-отверждения и др. [15–19]. Для обеспечения спектральной чувствительности фотополимеров известны двух- и трехкомпонентные фотоиницирующие системы краситель–соинициатор [20].

Перспективным направлением является использование фотоиницирующих систем на основе комплексов с переносом заряда [21]. Состояние переноса заряда можно качественно описать как результат переноса электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донора на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) акцептора. Разница между ВЗМО и НСМО в КПЗ может становиться меньше по энергии, чем в исходных молекулах, что приводит к поглощению в длинноволновой области [22]. Однако не все КПЗ выполняют роль фотоинициаторов. Широкое распространение в качестве акцепторов в светочувствительных КПЗ получили соли йодония и сульфония [23, 24]. Соли сульфония обладают большей термической стойкостью, по сравнению с солями йодония, способны инициировать катионную и свободнорадикальную фотополимеризации. Отметим, что не все соли сульфония обладают способностью выступать в качестве акцептора электрона в реакции комплексообразования. Например, использование сульфониевой соли тиантрена в качестве акцептора показало, что взаимодействие с ароматическими аминами не приводит к образованию КПЗ [25].

Широкое распространение в качестве доноров электронов в КПЗ получили N-ароматические амины, например 4-N, N-триметиланилин, 3-(диметиламино)бензиловый спирт, N,N-диизобутиланилин, N,N-диизопропиланилин и т. д. [23–25]. В работах [26, 27] показано, что производные тиазолов могут выступать в роли слабых доноров электронов, однако исследование их реакционной способности в образовании КПЗ ранее не проводили.

Целью данной работы является выявление образования КПЗ между солью сульфония гексафторфосфата 2,4-диэтил-9-оксо-10-(4-гептил-оксифенил)-9H-тиоксантенона и некоторыми тиазолами, расчет структуры КПЗ квантово-химическим методом, определение термодинамических характеристик комплексообразования, скорости фотообесцвечивания, способности сенсibilизации при записи фотополимерных голограмм.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Структурные формулы соли сульфония и производных тиазолов приведены на рис. 1.

Спектры поглощения КПЗ

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре SD2000 (Avantes,

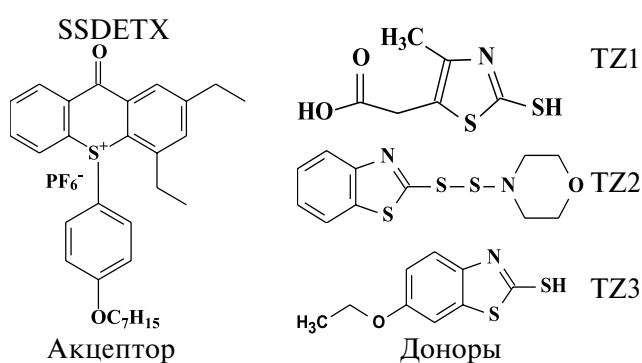


Рис. 1. Структурные формулы SSDETX – гексафторфосфата 2,4-диэтил-9-оксо-10-(4-гептил-оксифенил)-9H-тиоксантенона и производных тиазолов TZ1 – 2-меркапто-4-метил-5-тиазолуксусная кислота, TZ2 – 4-(2-бензотиазолилдитио)морфолин, TZ3 – 6-этокс-2-меркаптобензотиазол

Нидерланды). Длина кюветы составляла 1 см. Спектры поглощения растворов регистрировали при различных температурах (278–333 К) на спектрофотометре Cary-5000 (Varian, США).

Квантово-химические расчеты

Комплексы с переносом заряда рассматривались на уровне UB3LYP/6-311G теории функционала плотности (DFT). Исследование DFT проводилось с использованием пакета Gaussian 09 W [28] с помощью инструмента визуализации GaussView 5.0.8 ChemCraft. Для моделирования спектров электронного возбуждения было выполнено зависящее от времени DFT (TDDFT). Взаимодействия Ван-дер-Ваальса также учитывались с помощью эмпирической модели коррекции дисперсии D3 Гримма с затуханием Беккера-Джонсона (гауссово ключевое слово GD3BJ) [29].

Геометрия модельного комплекса переноса заряда [SSDET-X-TZs] КПЗ была оптимизирована путем поиска структуры с наименьшей энергией. Электронные спектры поглощения SSDETX, TZs и [SSDET-X-TZs] КПЗ оценивались с помощью TDDFT на уровне UB3LYP/6-311G для релаксированной геометрии, полученной на уровне UB3LYP/6-311G.

Приготовление фотополимерных слоев и запись голограмм с помощью лазерного излучения $\lambda = 457$ нм

Методика приготовления фоточувствительных слоев на основе полимерного связующего – ПВА и акриламидного мономера приведены в публикации [30]. Формирование голограмм осуществлялось с использованием двухпучковой схемы, подробно описанной в публикации [31]. Доза

облучения составила $E = 30 \text{ мДж/см}^2$. Определение характеристик записанных голограмм проводилось при использовании ранее разработанных методик и стенов [32].

Измерение степени конверсии двойных связей мономера методом ИК-спектроскопии

Были приготовлены пленки фотополимерных композиций с толщиной слоя 30 мкм на подложке КВr. Толщина слоя определялась интерферометрическим методом на интерферометре МИИ-4. ИК-спектры в области $2000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ зарегистрированы на FT-IR спектрометре Tensor 27 фирмы Bruker до и после лазерного облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование возможности формирования КПЗ между солью сульфония SSDETX и TZs

Богатая или бедная электронами природа гетероароматического кольца может влиять на донорную способность компонента. Анелирование бензольного кольца с тиазольным гетероциклом в TZ2 и TZ3 дает небольшое увеличение гиперполяризуемости, что может привести к увеличению донорной способности соединений. В TZ3 с *p*-системой связан атом кислорода, этокси-группа в положении 6 2-меркаптобензотиазола увеличивает его электронодонорную способность. Таким образом, используемые в работе тиазольные гетероциклические соединения TZs обладают разным характером замещения тиазольного фрагмента, что может оказывать влияние на электронодонорную способность TZs в КПЗ. На рис. 2 показаны спектры поглощения в УФ и видимой областях растворов TZs, SSDETX и КПЗ на их основе в хлороформе.

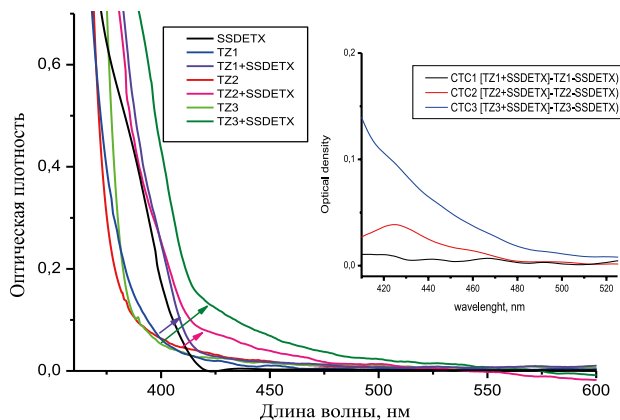


Рис. 2. Спектры поглощения доноров электронов производных тиазолов и их смесей с SSDETX. $C_{\text{wt}}[\text{Доноры}] = 3 \text{ мг}$ в смеси в 1 мл CHCl_3 . Смесь $\omega_{\text{wt.}\%} = 50\%$ (3 мг TZs + 3 мг SSDETX) в смеси в 1 мл CHCl_3 . На вставке приведены спектры поглощения $\{[\text{TZs}+\text{SSDETX}]-\text{SSDETX}-\text{TZs}\}$

Тиазолы характеризуются близкими электронными спектрами поглощения и обладают остаточным поглощением в области 400–500 нм. Добавление SSDETX к растворам TZs приводит к гиперхромному эффекту. Наименее заметное повышение оптической плотности в видимой области наблюдается для смеси $[\text{TZ1}+\text{SSDETX}]$. Более богатые электронами ароматические гетероциклы в TZ2, TZ3 обладают более высокой электронодонорной способностью, что приводит к более интенсивному окрашиванию растворов в желтый цвет. Наибольший батохромный сдвиг наблюдается в спектре $[\text{TZ3}+\text{SSDETX}]$.

Появление дополнительного поглощения в диапазоне 400–500 нм систем $[\text{TZs} - \text{SSDETX}]$ перспективно для записи оптических элементов с помощью голографических и литографических устройств с длиной волны лазерного излучения 405, 457, 473 нм.

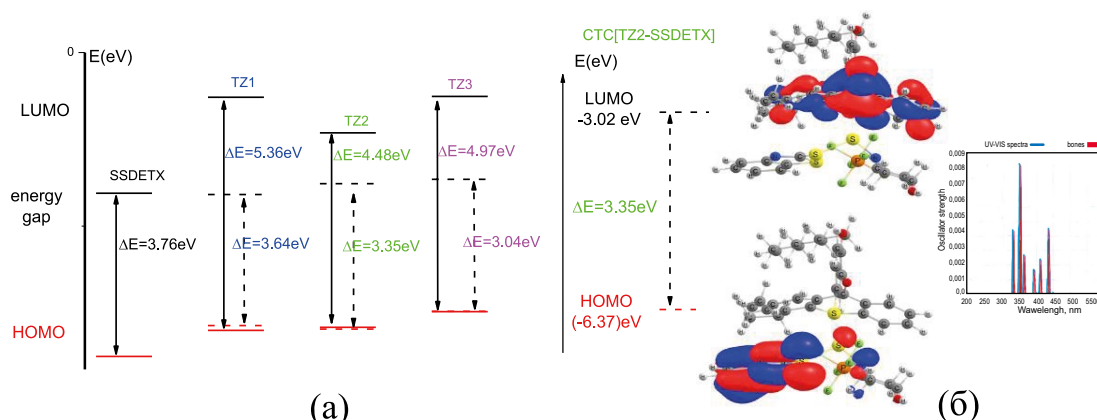


Рис. 3. (а) Граничные молекулярные орбитальные энергии для оптимизированных TZs и КПЗ $[\text{TZs}-\text{SSDETX}]$, (б) графические граничные молекулярные орбитальные энергии для оптимизированных КПЗ $[\text{TZ2}/\text{SSDETX}]$ и смоделированные переходы в UV–VIS спектрах КПЗ $[\text{TZ2}/\text{SSDETX}]$ методом TDDFT.

Квантово-химический расчет

Чтобы подтвердить образование КПЗ, была осуществлена оптимизация геометрии и смоделированы УФ-видимые спектры исходных молекул и молекул КПЗ (Table S1 и Figure S1). На рис. 3 приведены энергии их уровней, геометрия орбиталей и УФ-спектр для КПЗ [TZ2-SSDETХ].

Для всех рассчитанных [TZs-SSDETХ] как НСМО, так и ВЗМО расположены на двух разных молекулах, что подтверждает образование комплекса с переносом заряда между ними. В КПЗ [TZs-SSDETХ] НСМО расположена на SSDETХ (акцептор электронов), тогда как ВЗМО расположена на тиазольной группе TZ1 и фенилтиазольной группе для TZ2, TZ3 (донор электронов). Энергетическая щель между НСМО и ВЗМО в КПЗ меньше, чем у исходных TZs (≈ 5 эВ) или SSDETХ (3.76 эВ) по отдельности.

Акцепторные свойства SSDETХ связаны с карбонильной и сульфониевой частями, которые являются электроноакцепторными группами. Наименьшая разница энергетических уровней получена для КПЗ [TZ1-SSDETХ] $\Delta E = 3.76$ эВ, что близко к переходу в SSDETХ. Наличие электронодорного фенильного заместителя в TZ2 и TZ3, приводит к уменьшению $\Delta E_{\text{КПЗ [TZ2-SSDETХ]}} = 3.35$ эВ, и $\Delta E_{\text{КПЗ [TZ3-SSDETХ]}} = 3.04$ эВ, что характеризует появление поглощения в более длинноволновой области. Отметим, что в структуру молекулы TZ2 включен серосодержащий 4-дисульфанилморфин, а в молекуле TZ3 акцепторная метоксигруппа, которая делокализует электроны в тиазол-фенильном фрагменте TZ3.

Построенные спектры поглощения УФ-видимой области TZs и SSDETХ показывают отсутствие поглощения при длинах волн выше 502 нм. Первый электронный переход КПЗ [TZ2-SSDETХ] имеет $\lambda_{\text{max}} = 436.824$ ($f = 0.0045$), а для КПЗ [TZ3-SSDETХ] имеет $\lambda_{\text{max}} = 501.49$ ($f = 0.0103$). Расчетные данные подтвердили, что метоксигруппа приводит к делокализации электронной вероятности донорной карбозольной составляющей TZ3, в результате чего наблюдается наиболее выраженный гиперхромный эффект. Рассчитанные УФ-видимые спектры показывают, что КПЗ обладают поглощением в видимом диапазоне, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Стехиометрия молекулярного комплекса [SSDETХ-TZ3] КПЗ

Образование КПЗ в растворе можно представить как обратимую реакцию ассоциации-диссоциации, которую можно описать с помощью уравнения (1):

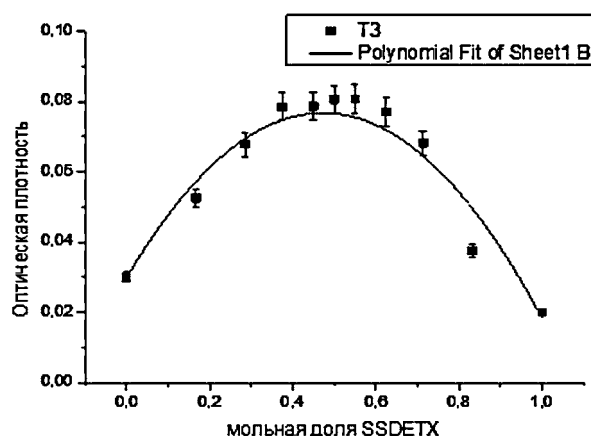


Рис. 4. Аппроксимированные изомольярные диаграммы для систем SSDETХ: TZ3, $c = \text{const} = [\text{TZ3}] + [\text{SSDETХ}] = 0.0082$ моль л^{-1} , $l = 1$ см ($\lambda = 427$ нм).

$$n\text{Acceptor} + m\text{Donor} = \text{Acceptor}_n\text{Donor}_m \quad (1)$$

Стехиометрию КПЗ [SSDETХ $_m$ TZ3 $_n$] в растворе изучали методом изомольярных серий [33]. Исходные растворы с эквимольярной концентрацией 0.0082 моль л^{-1} ($C_0 = \text{SSDETХ} + \text{TZ3} = \text{const}$) смешивали в различных молярных соотношениях в хлороформе (рис. 4).

Графический анализ показывает, что поглощение максимально при соотношении SSDETХ/TZ3, равном 0.5, что означает, что одна молекула донора взаимодействует с одной молекулой SSDETХ.

Термодинамические параметры реакции комплексообразования

Изменение температуры раствора КПЗ может влиять на параметры комплексообразования. На рис. 5 представлены спектры поглощения донорно-акцепторной смеси [TZ3-SSDETХ] в хлороформе, зарегистрированные в интервале температур 278–333 К. Видно, что поглощение КПЗ [TZ3-SSDETХ] снижается с повышением температуры. После охлаждения/нагрева и возврата к комнатной температуре спектр поглощения раствора соответствовал исходному.

Равновесная концентрация КПЗ в растворе при постоянной температуре и давлении определяется из условия минимума потенциала Гиббса смеси и описывается уравнением:

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{as}}, \quad (2)$$

где K_{as} — константа ассоциации донорно-акцепторного комплекса (л моль^{-1}).

Для низкомолекулярных КПЗ K_{as} можно связать с соотношением концентраций донора, акцептора и СТС в смеси с помощью уравнения:

Таблица 1. Коэффициент экстинкции КПК и изменение термодинамических параметров реакции комплексообразования

Коэффициент экстинкции, (Л/моль см)		Температура, (К)	K _{as} 457, л/моль	K _{as} 473, л/моль	K _{as} (av.), л/моль	ΔG = -RT·lnK _p , кJ/моль	ΔH, кJ/моль	ΔS, J/(моль К)
ε ₄₅₇	ε ₄₇₃							
40	23	278	48	48.3	48.1	-8.95	-11.5	-9.3 ± 0.1
		288	40.3	40.7	40.5	-8.86		
		298	33.7	34.4	34	-8.74		
		308	29.2	30.4	29.8	-8.69		
		323	23.5	24.6	24	-8.54		

$$K_{as} = \frac{c_{КПЗ}}{(c_{TZ}^0 - c_{КПЗ})(c_{SSDETX}^0 - c_{КПЗ})}, \quad (3)$$

где $c_{КПЗ}$ — концентрация молекул комплекса; c_{TZ}^0 и c_{SSDETX}^0 — начальные концентрации донора и акцептора в смеси соответственно.

Для эквимольного соотношения 1:1 уравнение (3) можно записать в следующем виде:

$$K_{as} = \frac{c_{КПЗ}}{(c_{SSDETX}^0 - n_A c_{КПЗ})^2}, \quad (4)$$

Модифицированный метод Бенеши–Гильдебранда использовали для определения константы ассоциации комплекса [TZ3-SSDETX]. Уравнение для комплекса, образующегося при соотношении доноров и акцепторов 1:1, можно записать следующим образом [34, 35]:

$$\frac{c_{SSDETX}}{\sqrt{D}} = \frac{\sqrt{D}^\lambda}{\epsilon^\lambda} + \frac{1}{\sqrt{K_{as}} \cdot \epsilon^\lambda \cdot l}, \quad (5)$$

где D_λ — оптическая плотность образовавшихся КТК; ϵ_λ — коэффициент экстинкции КПЗ; l — длина оптического пути (1 см).

График концентрации акцептора SSDETX, деленной на квадратный корень из оптической плотности раствора КПЗ, в зависимости от квадратного корня из оптической плотности растворов КПЗ дает прямые линии в соответствующих координатах. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, дает значения $(K_{as}\epsilon)^{-0.5}$, а коэффициент наклона равен обратной величине коэффициента экстинкции $(\epsilon)^{-1}$ соответственно (см. рис. 6). После определения ϵ была определена K_{as} с помощью метода Бенеши–Гильдебранда при разных длинах волн: 457 и 473 нм, в диапазоне температур 278–323 К (см. доп материал, Fig. 1). Спектры поглощения регистрировали сразу после приготовления растворов. Полученные значения приведены в табл. 1. Близкие значения констант ассоциации на разных длинах волн

служили критерием достоверности аппроксимации (табл. 1). Полученные значения константы ассоциации K_{as} относительно невелики и составляют ≈ 48 л/моль ($T = 298$ К). Отметим, что относительная погрешность метода Бенеши–Гильдебранда для измерения константы ассоциации слабого комплекса высока [36]. С другой стороны, данный метод дает наиболее достоверное значение константы ассоциации для слабых КПЗ, по сравнению с другими методами [37]. В любом случае, несмотря на возможные отклонения в отдельных сериях экспериментов, расчетные термодинамические параметры образования КПЗ [TZ3-SSDETX] можно принять в качестве оценочных значений.

На рис. 6 видно, что полученная зависимость $\frac{c_A}{\sqrt{D}^\lambda} = f\left(\frac{\sqrt{D}^\lambda}{\epsilon^\lambda}\right)$ хорошо описывается линейной функцией. Это подтверждает, что комплекс имеет стехиометрию 1:1. Коэффициент экстинкции составляет $\epsilon_{473} = 23$ л/(моль·см) ($\lambda = 473$ нм).

Константа ассоциации уменьшается с повышением температуры, что свидетельствует о диссоциации КПЗ (см. табл. 1).

При расчете термодинамических параметров предполагалось, что изменение температур не приводит к трансформации молекулярных комплексов, в результате молярный коэффициент экстинкции остается постоянным. Изменения свободной энергии Гиббса рассчитывали по константам ассоциации комплексных соединений, используя уравнение (2).

Изменение энтальпии определяли графически из коэффициентов наклона линейных зависимостей $\ln K_{as} = f(1/T)$ (см. рис. 7), соответствующих уравнению [38]:

$$\ln K_{as} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}, \quad (6)$$

где R — газовая постоянная; H° — тепловой эффект реакции; S° — изменение энтропии.

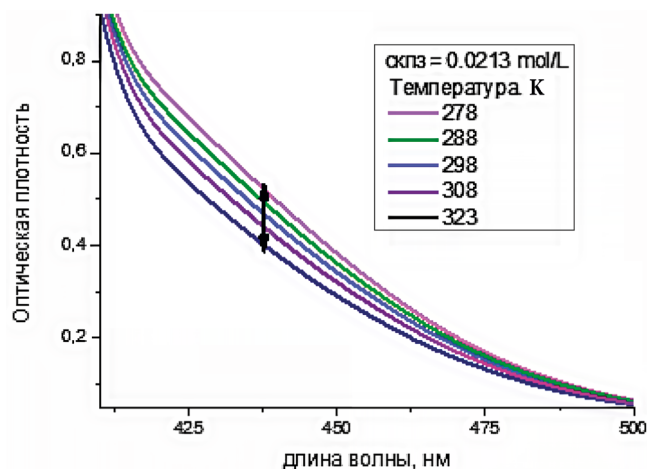


Рис. 5. Изменение спектра поглощения [TZ3–SSDET] КПЗ в зависимости от температуры, $c_{\text{SSDET}} = 0.0213$ моль/л.

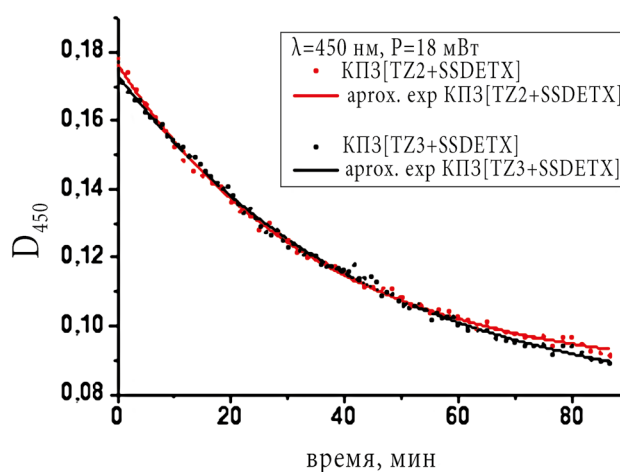


Рис. 8. Зависимость плотности оптического поглощения D при $\lambda = 450$ нм от продолжительности освещения растворов КПЗ: – [TZ2–SSDET], – [TZ3–SSDET].

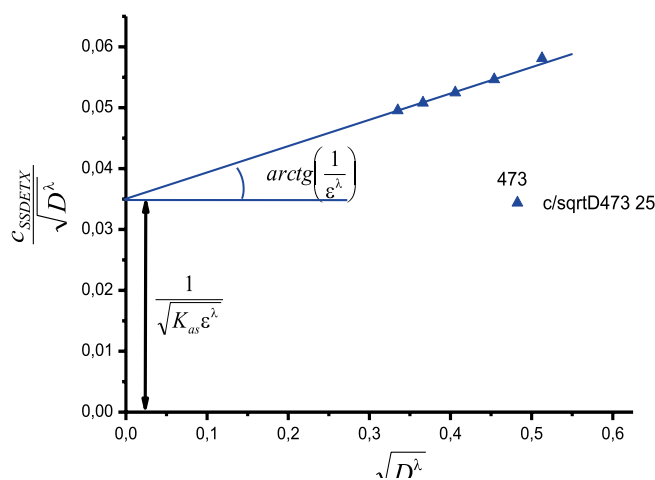


Рис. 6. Зависимость $\frac{c_A}{\sqrt{D^\lambda}} = f\left(\frac{\sqrt{D^\lambda}}{\epsilon^\lambda}\right)$ (мол. соотношение SSDET: TZ31: 1) ($T = 298$ K, $\lambda = 473$ нм).

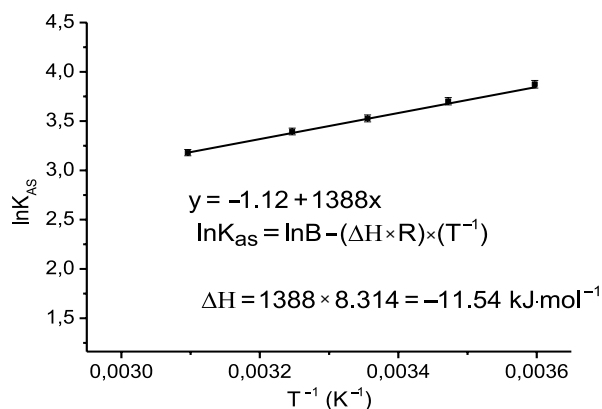


Рис. 7. График зависимости $\ln K_{\text{as}}$ от $1/T$ (K).

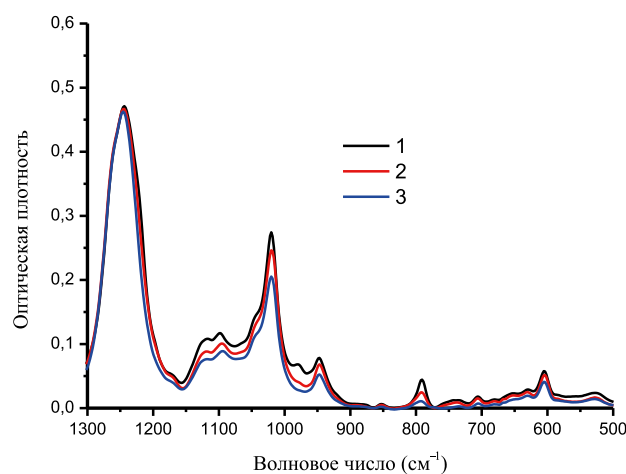


Рис. 9. ИК спектр поглощения ГФПМ до экспозиции 1, после экспозиции 2, после пост-экспозиционной термообработки 3.

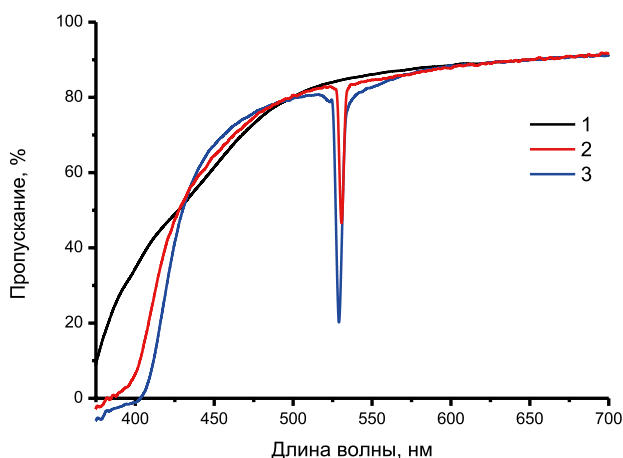


Рис. 10. Спектральный отклик сформированной отражательной голограммы до экспозиции 1, после экспозиции 2, после постэкспозиционной термообработки 3. $\omega_{\text{wt.}\%} = 5\%$ (2 мг TZs + 2 мг SSDET в 32 мг ГФПМ).

Была получена линейная зависимость, которая описывается следующим уравнением:

$$\ln K_{as} = -1.12 + 1388 (1/T). \quad (7)$$

Значение $\Delta H = -11.54$ кДж/моль было найдено с помощью уравнения (7). Изменения энтропии в реакциях комплексообразования рассчитывали по уравнению Гиббса:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. \quad (8)$$

Расчетные данные приведены в табл. 1.

Отрицательные значения ΔG и ΔH показывают, что имеет место спонтанная экзотермическая реакция комплексообразования [TZ3-SSDETХ]. Рассчитанные значения ΔG в нашем случае близки к слабому комплексу с переносом заряда на основе дифенилсульфидного мономера и SSDETХ: $\Delta G(298 \text{ K}) \approx -6$ кДж/моль [21], и значительно меньше энергии Гиббса в реакциях образования сильных КПЗ, например [1-бензоилпиперазин: 2,3-дихлор-5,6_дициано-*n*-бензохинон] СТС $\Delta G(293 \text{ K}) = -22,48$ кДж/моль [39].

Полученные значения указывают на формирование слабого комплекса.

Фотолиз КПЗ [TZ2-SSDETХ], [TZ3-SSDETХ]

Для оценки скорости обесцвечивания раствора КПЗ были зарегистрированы спектры поглощения при различных временах экспонирования. Кинетика фотообесцвечивания растворов КПЗ [TZ2-SSDETХ], [TZ3-SSDETХ] в хлороформе приведена на рис. 8.

Из рис. 8 видно, что растворы КПЗ [TZ2-SSDETХ] и КПЗ [TZ3-SSDETХ] обладают близкой скоростью обесцвечивания. Полученные экспериментальные значения изменения оптической плотности растворов были аппроксимированы экспоненциальной функцией вида $y = a + b \cdot \exp(-kx)$, что говорит о протекании реакции первого порядка.

Запись отражательных голограмм в ГФПМ на основе КПЗ [TZ3-SSDETХ] с помощью излучения 457 нм

Запись голограмм была осуществлена в голографическом фотополимере на основе акриламидного мономера, в качестве фотоинициатора радикальной полимеризации использовали КПЗ [TZ3-SSDETХ].

Эффективность протекания полимеризации оценивали с помощью ИК-спектроскопии. Для расчета степени конверсии двойных связей акриламидного мономера была выбрана полоса

поглощения внеплоскостных деформационных (крутильных) колебаний С–Н связей винильного фрагмента в молекуле с волновым числом 794 см^{-1} [40].

Степень конверсии (СК) двойных связей для отвержденной пленки рассчитывали при помощи формулы [41]:

$$СК(\%) = \left(1 - \frac{(A_{C=C})_{\text{afterUV}}}{(A_{C=C})_{\text{resin}}} \right) \times 100\%, \quad (9)$$

где $(A_{C=C})_{\text{resin}}$ и $(A_{C=C})_{\text{afterUV}}$ представляют интегрированные пики интенсивности колебания на частоте 794 см^{-1} , до и после УФ-облучения соответственно.

На рис. 9 представлены ИК-спектры ГФПМ до и после постэкспозиционной термообработки.

Постэкспозиционная термообработка приводит к увеличению степени конверсии двойных связей акриламидного мономера с 50 до 78%, что указывает на изменение дифракционных свойств записанных голограмм. Постэкспозиционная термообработка сформированных отражательных голограмм приводит к увеличению степени конверсии двойных связей и, как следствие, к уплотнению полимерной сетки и усадке ГФПМ, что приводит к увеличению дифракционной эффективности записанной голограммы (рис. 10) с 30 до 75%.

Отметим, что в случае использования тиазолов или соли сульфония отдельно запись голограмм отсутствовала. Таким образом, разработанная фоточувствительная система позволяет проводить радикальную полимеризацию в синей области видимого спектра, чувствительность ГФПМ составила 30 мДж/см^2 . Отметим, что такой чувствительностью обладают ГФПМ на основе двухкомпонентных систем краситель–соинициатор [42, 43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что появление дополнительного поглощения в синей области видимого спектра в спектрах катионной производной сульфониевой соли, синтезированной на основе тиоксантен-9_она и гетероциклических азот и серосодержащих донорных соединений производных тиазолов, вызвано образованием комплекса с переносом заряда. Наиболее выражено поглощение для сформированного комплекса между солью сульфония и 6-этоксид-2_меркаптобензотиазолом. Рассчитаны термодинамические параметры реакции комплексообразования системы [TZ3-SSDETХ]: стехиометрия КПЗ 1:1, константа образования (K_{as} (278 K) = 48.1 л/моль), энтальпия ($\Delta H = -11.5$ кДж/моль), энтропия ($\Delta S^\circ = -9.3$ Дж/моль·К) и энергии Гиббса

($\Delta G^\circ = -8.95$ кДж/моль). Реакция комплексообразования [SSDET-X-TADDS] КПЗ является экзотермической. На основе разработанной фотоинициирующей системы сформированы фотополимерные слои и записаны отражательные голограммы с использованием лазерного излучения ($\lambda = 457$ нм), обладающие дифракционной эффективностью (ДЭ) $\approx 70\%$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Многопрофильному химическому исследовательскому центру СО РАН за спектральные и аналитические измерения. Благодарим Сибирский суперкомпьютерный центр Сибирского отделения Российской академии наук (СО РАН) за предоставление суперкомпьютерного оборудования.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в том числе за счет средств субсидии на финансовую поддержку госзадания ИАиЭ СО РАН (гос. регистрационный № 124041700107–9).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация для этой статьи доступна по <https://doi.org/10.31857/S0023119324050045> для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // European Polymer Journal. 2021. 158. p. 110688.
2. Колякина Е.В., Алыева А.Б., Сазонова Е.В., Захарычев Е.А., Гришин Д.Ф. // Высокомолекулярные соединения (серия Б). 2020. Т. 62. № 4. С. 253
3. Tomal W., Ortyl J. // Polymers. 2020. V. 12. № 5. P. 1073
4. Nekipelova T.D., Khodot E.N., Deeva Y.S., Levina I.I., Timokhina E.N. Kostyukov A.A., Kuzmin V.A. // Dyes and Pigments. 2021. V. 195. p. 109675
5. Egorov A.E., Kostyukov A.A., Shcherbakov D.A., Kolytugin D.A., Chubich D.A., Matital R.P. et al. // Polymers. 2023. V. 15. № 1. p. 15010071.
6. Handique A., Jyoti B., Swapan S., Dolui K. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2019. V. 61. № 5. p. 577.
7. Li J., Wang L., Dai L., Zhong L., Liu B., Ren J., Xu Y. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53, p. 1874.
8. Estrina G.A., Gur'eva L. L., Komarov B.A., Bogdanova L.M., Kurochkin S.A., Estrin Y.I. // Polymer Science, Series B. 2018. V. 60. № 1. p. 1.
9. Guo B., Wang M., Zhang D., Sun M., Bi Y., Zhao Y. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. V. 15. № 20. p. 24827.
10. Zhu Y., Xu D., Zhang Y., Zhou Y., Yagci Y., Liu R. // Angew. Chem. Int. Ed., 2021. V. 60. p. 16917.
11. Garra P., Dietlin C., Morlet-Savary F., Dumur F., Gignes D., Fouassier J., Lalevée J. // Progress in Polymer Science. 2019. V. 94. № 1. p. 33.
12. Toba Y., Usui Y., Konishi T., Ito O., Uesugi T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6545.
13. Chen M., Zhong M., Johnson J. // Chem. Rev., 2016. V. 116 № 17. P. 10167.
14. Gong H., Bickham B.P., Woolley A.T., Nordin G.P. // Lab. Chip. 2017. V. 17. P. 2899.
15. Wu Q., Wang X., Xiong Y., Yang J., Tang H. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 66098.
16. Huang T. L., Chen Y. C. // Polymers. V. 13. № 11. P. 13111801.
17. Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // European Polymer Journal. 2021. V. 158. P. 110688.
18. Lin J. T., Lalevée J., Cheng D. C. // Polymers. 2021. V. 13. № 14. P. 2325.
19. Коношенко П.Е., Микерин С.Л., Корольков В.П. // Автотметрия. 2022. Т. 58. № 6. С. 108
20. Balcerak A., Kabatc-Borcz J., Czech Z., Bartkowiak M. // Polymers. 2023. V. 15. № 5. P. 1148.
21. Derevyanko D., Shelkovnikov V., Kovalskii V., Zilberberg I., Aliev S., Orlova N., Ugozhaev V. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 11939.
22. Ratajczak H., Orville-Thomas W.J. // Journal of Molecular Structure. 1972. V. 14. I. 2. P. 155.
23. Wang D., Kaya K., Garra P., Fouassier J. P., Graff B., Yagci Y., Lalevée J. // Polym. Chem., 2019. V. 10. P. 4690.
24. Gencoglu T., Graff B., Morlet-Savary F., Lalevée J., Avci D. // ChemistrySelect. 2021. V. 6. P. 5743.
25. Garra P., Graff B., Morlet-Savary F., Dietlin C., Becht J., Fouassier J., Lalevée J. // Macromolecules. 2018. V. 51. I. 1. P. 57.
26. Breitung E.M., Shu C. F., McMahon R. J. // J. Am. Chem. Soc., 2000. V. 122. № 6. P. 1159.
27. Zaborova E., Chávez P., Bechara R., Lévêque P., Heiser T., Méryc S., Leclerc N. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 9938.
28. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, Cheeseman, J. R. // Gaussian 09. Revision D. 01. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2013. [<http://www.gaussian.com>].
29. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comp. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
30. Деревянко Д.И., Пен Е.Ф., Шелковников В.В. // Оптический журнал. 2023. Т. 90. № 5. С. 86–92.
31. Derevyanko D.I., Shelkovnikov V.V., Aliev S.I., Pen E.F. // Optoelectronics. Instrumentation and Data Proc. 2021. V. 57. № 6. P. 584.
32. Babin S.A., Vasiliev E.V., Kovalevsky V.I. // Avtometry. 2003. № 2. P. 57.
33. Obonga W.O., Omeje E.O., Uzor P.F., Ugwu Acid M.O. // Trop. J. Pharm. Res. 2011. V. 10. I. 6. P. 817.

34. Benesi H.A., Hildebrand J.H. // J. Am. Chem. Soc. 1949. 71. 2703–2707.
35. Garbutt S., Gerrard D.L. // J. C. S. Perkin II. 1971. 782–786.
36. Chao Y., Lei L., Ting-Wei M.U., Qing-Xiang G. // Anal. Sci., 2000. V. 16. I. 5. P. 537.
37. Srivastava K., Srivastava S., Tanweer A.R. // Int. J. Curr. Res., 2014. V. 6. I. 3. P. 5481.
38. Zulkarnain I. M., Khan A.A., Miyan L., Ahmad M., Azizc N. // J. Mol. Struct., 2017. V. 1141. P. 687.
39. Abbu V., Nampally V., Baindla N., Tigulla P. // J. Solution Chem., 2019. V. 48. P. 61–81.
40. Gemeiner P. // Chem. Listy. 2011 V. 105. p. 332.
41. Studer K., Decker C., Beck E., Schwalm R. // Prog. Org. Coat. Ser., 2003. V. 48. P. 92.
42. Vorzobova N., Sokolov P. // Polymers. 2019. V. 11. P. 2020.
43. Bruder F., Facke T., Rolle T. // Polymers. 2017. V. 9. № 10. P. 472.

CHARGE TRANSFER COMPLEXES BASED ON HEXAFLUOROPHOSPHATE 2,4_DIETHYL-9_OXO-10- (4_HEPTYLOXYPHENYL) – 9N-THIOXANTHENONIUM AND THIAZOLE DERIVATIVES AS PHOTOINITIATORS OF HOLOGRAPHIC FREE-RADICAL PHOTOPOLYMERISATION

D. I. Derevyanko^{a, b*}, V. V. Shelkovnikov^{a, c}, V. Yu. Kovalskii^d

^a*Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk, Russia*

^b*Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

^c*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia*

^d*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Novosibirsk. Russia*

*E-mail: Derevyanko@nioch.nsc.ru

A photoinitiating system based on a charge transfer complex (CTC) between a cationic sulfonium salt derivative synthesised on the basis of thioxanthene-9 one and heterocyclic nitrogen- and sulphur-containing donor compounds of thiazole derivatives has been developed. It was found that the absorption bands of the formed CTCs lie in the blue region of the visible spectrum, and the presence of the phenolic ring in conjugation with the thiazole fragment leads to a hyperchromic effect in the absorption spectrum of the complexes. The molecular composition 1: 1 of CTC was confirmed by using the isomolar series method. The modified Benesi–Hildebrand equation was used to calculate the complexation constant (K_{as} (278 K) = 48.1 l/mol). Using the Vant Hoff equation, thermodynamic parameters were calculated: enthalpy ($\Delta H = -11.5$ kJ/mol), entropy ($\Delta S^\circ = -9.3$ J/mol·K) and Gibbs energy ($\Delta G^\circ = -8.95$ kJ/mol). According to the negative enthalpy change, the reaction of CTC formation is an exothermic process. The formed complexes possess photosensitivity in the spectral region of the charge transfer band (400–500 nm), which allows to use them as sensitizers of holographic photopolymer materials for recording holograms by laser radiation $\lambda = 457$ nm with high diffraction efficiency $\approx 75\%$.

Keywords: photoinitiating systems, charge transfer complexes, polymerisation, reflective holograms

REFERENCES

1. Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // European Polymer Journal. 2021. 158. P. 110688.
2. Kolyakina E.V., Alyeva A.B., Sazonova E.V., Zakhar'yev E.A., Grishin D.F. // High molecular weight compounds (Series B). 2020. V. 62. № 4. P. 253
3. Tomal W., Ortyl J. // Polymers. 2020. V. 12. № 5. P. 1073
4. Nekipelova T.D., Khodot E.N., Deeva Y.S., Levina I.I., Timokhina E.N. Kostyukov A.A., Kuzmin V.A. // Dyes and Pigments. 2021. V. 195. P. 109675
5. Egorov A.E., Kostyukov A.A., Shcherbakov D.A., Kolymagin D.A., Chubich D.A., Matital R.P. et al. // Polymers. 2023. V. 15. № 1. P. 15010071.
6. Handique A., Jyoti B., Swapan S., Dolui K. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2019. V. 61. № 5. P. 577.

7. Li J., Wang L., Dai L., Zhong L., Liu B., Ren J., Xu Y. // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53, P. 1874.
8. Estrina G.A., Gur'eva L. L., Komarov B.A., Bogdanova L.M., Kurochkin S.A., Estrin Y.I. // *Polymer Science, Series B.* 2018. V. 60. № 1. P. 1.
9. Guo B., Wang M., Zhang D., Sun M., Bi Y., Zhao Y. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2023. V. 15. № 20. P. 24827.
10. Zhu Y., Xu D., Zhang Y., Zhou Y., Yagci Y., Liu R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. P. 16917.
11. Garra P., Dietlin C., Morlet-Savary F., Dumur F., Gimes D., Fouassier J., Lalevée J. // *Progress in Polymer Science.* 2019. V. 94. № 1. P. 33.
12. Toba Y., Usui Y., Konishi T., Ito O., Uesugi T. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 20. P. 6545.
13. Chen M., Zhong M., Johnson J. // *Chem. Rev.*, 2016. V. 116 № 17. P. 10167.
14. Gong H., Bickham B.P., Woolley A.T., Nordin G.P. // *Lab. Chip.* 2017. V. 17. P. 2899.
15. Wu Q., Wang X., Xiong Y., Yang J., Tang H. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 66098.
16. Huang T.L., Chen Y. C. // *Polymers.* V. 13. № 11. P. 13111801.
17. Ibrahim-Ouali M., Dumur F. // *European Polymer Journal.* 2021. V. 158. P. 110688.
18. Lin J. T., Lalevée J., Cheng D. C. // *Polymers.* 2021. V. 13. № 14. P. 2325.
19. Konoshenko P.E., Mikerin S.L., Korolkov V.P. // *Avtometriia.* 2022. V. 58. № 6. P. 108 (in Russian)
20. Balcerak A., Kabatc-Borcz J., Czech Z., Bartkowiak M. // *Polymers.* 2023. V. 15. № 5. P. 1148.
21. Derevyanko D., Shelkovnikov V., Kovalskii V., Zilberberg I., Aliev S., Orlova N., Ugozhaev V. // *ChemistrySelect.* 2020. V. 5. P. 11939.
22. Ratajczak H., Orville-Thomas W.J. // *Journal of Molecular Structure.* 1972. V. 14. I. 2. P. 155.
23. Wang D., Kaya K., Garra P., Fouassier J. P., Graff B., Yagci Y., Lalevée J. // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. P. 4690.
24. Gencoglu T., Graff B., Morlet-Savary F., Lalevée J., Avci D. // *ChemistrySelect.* 2021. V. 6. P. 5743.
25. Garra P., Graff B., Morlet-Savary F., Dietlin C., Becht J., Fouassier J., Lalevée J. // *Macromolecules.* 2018. V. 51. I. 1. P. 57.
26. Breitung E.M., Shu C. F., McMahon R. J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 6. P. 1159.
27. Zaborova E., Chávez P., Bechara R., Lévêque P., Heiser T., Méryc S., Leclerc N. // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 9938.
28. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman, J.R. // *Gaussian 09. Revision D. 01.* Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2013. <http://www.gaussian.com>
29. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // *J. Comp. Chem.* 2011. V. 32. P. 1456.
30. Derevyanko D.I., Pen E.F., Shelkovnikov V.V. // *Optical Journal.* 2023. V. 90. № 5. P. 86–92.
31. Derevyanko D.I., Shelkovnikov V.V., Aliev S.I., Pen E.F. // *Optoelectronics. Instrumentation and Data Proc.* 2021. V. 57. № 6. P. 584.
32. Babin S.A., Vasiliev E.V., Kovalevsky V.I. // *Avtometry.* 2003. № 2. P. 57.
33. Obonga W.O., Omeje E.O., Uzor P.F., Ugwu Acid M.O. // *Trop. J. Pharm. Res.* 2011. V. 10. I. 6. P. 817.
34. Benesi H.A., Hildebrand J.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. 71. P. 2703–2707.
35. Garbutt S., Gerrard D.L. // *J. C. S. Perkin II.* 1971. P. 782–786.
36. Chao Y., Lei L., Ting-Wei M.U., Qing-Xiang G. // *Anal. Sci.* 2000. V. 16. I. 5. P. 537.
37. Srivastava K., Srivastava S., Tanweer A.R. // *Int. J. Curr. Res.* 2014. V. 6. I. 3. P. 5481.
38. Zulkarnain I. M., Khan A.A., Miyan L., Ahmad M., Azizc N. // *J. Mol. Struct.*, 2017. V. 1141. P. 687.
39. Abbu V., Nampally V., Baidla N., Tigulla P. // *J. Solution Chem.* 2019. V. 48. P. 61–81.
40. Gemeiner P. // *Chem. Listy.* 2011 V. 105. P. 332.
41. Studer K., Decker C., Beck E., Schwalm R. // *Prog. Org. Coat. Ser.* 2003. V. 48. P. 92.
42. Vorzobova N., Sokolov P. // *Polymers.* 2019. V. 11. P. 2020.
43. Bruder F. K., Facke T., Rolle T. // *Polymers.* 2017. V. 9. № 10. P. 472.