

Polymerization  
Quarterly, 2015  
Volume 5, Number 3  
Pages 37-47  
ISSN: 2252-0449

# Smart Polymers: IV. Photochromic Polymers and Photochromism Phenomenon

Amin Abdollahi, Jaber Keyvanrad, and Ali Reza Mahdavian\*

Polymer Science Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute,  
P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 16 March 2015, Accepted: 28 April 2015

## Abstract

Photochromic compounds have received great attention because of their color changing ability by responding to the induced stimulation through UV irradiation. These materials are of a wide variety, however the photochromic polymers such as spiro compounds (spiropyran and spiroxazin), diazo and diarylethene are appropriate candidates for incorporation into the polymeric matrices. Photochromic polymers are interesting because of the response behavior transfer of the photochromic compounds constituted into the polymer. They are capable of changing the optical behavior in addition to chemical and physical properties of the corresponding polymer phase. It is notable that this behavior through UV and Vis irradiations is reversible many times. These features are influenced by the chemical structure, glass transition temperature ( $T_g$ ) and morphological properties of the polymer. In addition, photochromic properties are increased by decreasing  $T_g$  by mobility escalation of polymer chains.

## Keywords

smart polymer,  
light sensitive compounds,  
photochromic,  
ultraviolet light,  
stimuli-responsive

---

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: a.mahdavian@ippi.ac.ir

# پلیمرهای هوشمند: ۴- پلیمرهای فوتوکروم و پدیده فوتوکرومی

امین عبدالمهی، جابر کیوانراد، علیرضا مهدویان\*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه علوم پلیمر، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۸

ترکیبات فوتوکروم به دلیل قابلیت آنها در پاسخ به تحریک‌های ناشی از نور فرابنفش که منجر به ایجاد تغییر رنگ می‌شود، بسیار مورد توجه‌اند. این ترکیبات دارای انواع مختلف هستند، اما از میان آنها ترکیبات اسپيرو (اسپیروپیران و اسپيروکسازین)، دی‌آزو و دی‌آریل اتن نامزد مناسبی برای وارد شدن به ماتریس‌های پلیمری هستند. با توجه به این که رفتارهای هوشمند این ترکیبات پس از وارد شدن به ماتریس پلیمری به‌طور کامل به پلیمر منتقل می‌شود، پلیمرهای فوتوکروم در زمینه‌های مختلف توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده‌اند. ترکیبات فوتوکروم قابلیت آن را دارند تا افزون بر خواص نوری، خواص فیزیکی و شیمیایی ماتریس پلیمری را نیز تغییر دهند. نکته بسیار مهم در این رفتارهای هوشمند، برگشت‌پذیری تغییرات خواص فیزیکی و شیمیایی ماتریس پلیمری زیر تابش نور فرابنفش و مرئی است. سازوکار فوتوکرومی در آنها به گونه‌ای است که واکنش برگشت می‌تواند با نور مرئی و گرما انجام شود. نکته قابل توجه این است که خواص ماتریس‌های پلیمری از قبیل ساختارهای شیمیایی، دمای انتقال شیشه‌ای و حتی شکل‌شناسی آنها روی خواص فوتوکرومی این ترکیبات اثرگذار است. به طوری که با کاهش دمای انتقال شیشه‌ای، افزایش خواص فوتوکرومی به دلیل تحرک بیشتر زنجیرهای پلیمری مشاهده می‌شود.

بسیار ش  
فصلنامه علمی-ترویجی  
سال پنجم، شماره ۳  
صفحه ۴۷-۳۷، ۱۳۹۴  
ISSN: 2252-0449

## چکیده



امین عبدالمهی



جابر کیوانراد



علیرضا مهدویان

## واژگان کلیدی

پلیمر هوشمند،  
ترکیبات نورحساس،  
فوتوکروم،  
نور فرابنفش،  
پاسخگو به محرک

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.mahdavian@ippi.ac.ir

سال‌هاست که با ترکیبات متعدد شیمیایی دارای تغییرات رفتاری قابل مشاهده در برابر محرک‌های خارجی از قبیل نور، pH و نیروهای مکانیکی، آشنا هستیم [۱-۳]. در واقع، سازوکار تغییرات خواص فیزیکی و شیمیایی در این ترکیبات هوشمند قابل توجه بوده و باعث کاربرد گسترده آن‌ها در زمینه‌های الکترونیک، پزشکی و زیستی شده است [۴،۵]. اما در سال‌های اخیر، به علت افزایش تقاضا برای استفاده از پلیمرها در کاربردهای تخصصی از قبیل پزشکی، پژوهشگران به دنبال وارد کردن مولکول‌های هوشمند پاسخگو به محرک خارجی به ماتریس‌های پلیمری گوناگون هستند [۶-۷]. این پلیمرها با هدف ایجاد ابزارهای هوشمند تهیه می‌شوند، به طوری که در معرض یک محرک خارجی، پاسخ‌هایی از قبیل تغییر رنگ، تغییرات رسانایی الکتریکی و مکانیکی نشان می‌دهند [۸،۹]. علت توجه زیاد به این سامانه‌ها، قابلیت آن‌ها در پاسخ به تحریکات نوری به‌طور برگشت‌پذیر است. زیرا با تغییرات تابش نور، خواص فیزیکی و شیمیایی ماتریس پلیمری را می‌توان از فواصل دور به‌دقت کنترل کرد و آن‌ها را به آسانی درون ناحیه ویژه‌ای متمرکز کرد [۱۰،۱۱]. بنابراین، می‌توان این تغییرات را به آسانی روشن-خاموش کرد. مواد پلیمری هوشمند که در برابر محرک‌های نوری، پاسخ‌هایی به شکل تغییرات رنگ و تغییرات مکانیکی نشان می‌دهند، در زمینه‌های زیستی، پزشکی، الکترونیک، فوتونیک و نانوفناوری کاربردهای گسترده‌ای یافته‌اند [۱۲]. بسیاری از پژوهش‌های انجام شده و در حال انجام، برگرفته از ماهیت سامانه‌های زیستی بسیار پیچیده است که در طبیعت وجود دارند. تغییرات رنگی که در بدن موجودات زنده همراه با تغییر طول موج نور تابشی یا تغییر محیط اطراف آنها مشاهده می‌شود، نمونه‌ای از این سامانه‌های پیچیده هستند [۱،۹]. بسیاری از این تغییر خواص بر اثر تشکیل یا شکست یک پیوند یا تغییرات ایزومری سیس-ترانس در ساختار ترکیبات هوشمند وارد شده به ماتریس پلیمری است. تمام این تبدیل‌ها و تغییرات ساختاری با سازوکار فوتوکرومی بیان می‌شود.

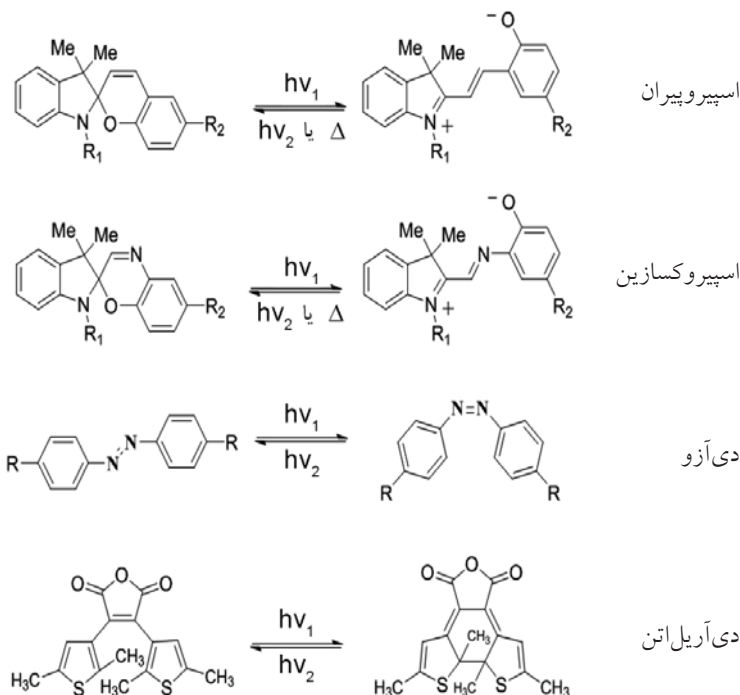
سال‌های متمادی است که ترکیبات فوتوکروم به‌طور گسترده توسط شیمیدانان آلی بررسی و پژوهش شده‌اند. این پژوهش‌ها منجر به ساخت انواع ترکیبات رنگی شده است که هر یک با توجه به سازوکار فوتوکرومی آن‌ها، در زمینه‌های مختلف استفاده شده‌اند [۸]. از میان آنها، ترکیباتی از قبیل اسپروپیران، اسپروکسازین و دی‌آزو توانسته‌اند، نظر پژوهندگان پلیمری را به خود جلب کنند. ترکیبات اسپروپیران و اسپروکسازین دارای سازوکار فوتوکرومی

مشابهی هستند، به طوری که در حالت عادی (زیر تابش مرئی) کاملاً بی‌رنگ هستند. با تابش فرابنفش، از راه شکست پیوند اسپرو و انجام واکنش ایزومری شدن میان دو حالت ایزومری، از حالت بدون رنگ به حالت رنگی تغییر می‌کنند. اما ترکیبات آزو با تغییر ایزومری سیس و ترانس روی پیوند آزو، خواص فوتوکرومی نشان می‌دهند. نکته بسیار قابل توجه در باره ترکیبات آزو، تغییرات رنگ نامحسوس آن‌ها در جریان واکنش ایزومری شدن است. در واقع این ترکیبات، در هر دو حالت دارای شدت رنگ زیادی هستند و ایزومری شدن فقط می‌تواند روی بیشینه طول موج جذبی آنها موثر باشد. اهمیت وارد شدن این ترکیبات به ماتریس‌های پلیمری، به دلیل تغییر خواص مکانیکی ماتریس پلیمری در جریان واکنش ایزومری شدن است [۱۳،۱۴].

در ادامه ترکیبات فوتوکروم و سازوکار فوتوکرومی در آن‌ها بررسی می‌شود. با معرفی پلیمرهای فوتوکروم و بررسی اثر ماتریس پلیمر بر خواص آنها، برخی از پژوهش‌های اخیر در زمینه این نوع پلیمرها ارائه می‌شوند.

### ایزومری شدن در ترکیبات فوتوکرومی

فوتوکرومی به پدیده‌ای گفته می‌شود که با تابش نور با طول موج مشخص، در ترکیب مد نظر تغییر رنگ ایجاد می‌شود. ترکیبات فوتوکروم نیز در واقع به ترکیباتی گفته می‌شود که قابلیت تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی خود از جمله رنگ را با تابش نور فرابنفش دارند. ویژگی بسیار مهم در ایزومری شدن فوتوکرومی این ترکیبات، برگشت‌پذیر بودن این تغییرات است. این ویژگی باعث تمایز و توجه ویژه به این رنگ‌ها در مقایسه با سایر ترکیبات رنگی از قبیل ترکیبات فلئوئورسان و فسفرسان شده است [۱۳،۱۴]. این دسته از رنگ‌ها دارای تنوع بسیار زیادی هستند، از این میان ترکیبات اسپروپیران، اسپروکسازین، دی‌آریل اتن و دی‌آزو (طرح ۱) دارای اهمیت بسیار زیادی در ارتباط با پلیمرها هستند [۱۵-۱۷]. دلیل توجه به این چهار نوع ترکیب فوتوکروم، سرعت زیاد پاسخ به محرک خارجی و حساسیت بسیار زیاد آنها به تغییرات محیطی است. از سوی دیگر، مقاومت آنها در برابر تخریب‌های محیطی زیاد است و با ماتریس‌های پلیمری سازگار هستند. حساسیت ترکیبات اسپرو به‌گونه‌ای است که حتی در حلال‌های متفاوت خواص فوتوکرومی متفاوتی، از جمله تغییر رنگ‌های گوناگون را متحمل می‌شوند. این موضوع به سبب ساختار حدواسط رنگی مروسیانین است که یک یون دوقطبی با قطبیت زیاد است [۱۶،۱۷]. از ترکیبات بسیار مهم در این زمینه، ترکیبات دی‌آریل اتن هستند



طرح ۱- ساختار شیمیایی و ایزومری شدن برخی از ترکیبات فوتوکروم تحت تابش نور فرابنفش [۱۴].

می‌توانند نشر فلئوئورسان رنگ‌های مجاور خود را خاموش سازند. در این حالت، این سامانه‌ها با نام دورنگ (dual color) شناخته می‌شوند. آن‌ها خاموش کردن فلئوئورسان را با سازوکاری تحت عنوان انتقال انرژی رزونانس فلئوئورسان (fluorescence resonance energy transfer, FRET) انجام می‌دهند [۲۱-۱۸]. مطابق شکل ۱، فوتوکرومی تغییر رنگ‌های گوناگونی را در حلال‌های متفاوت به همراه بیشینه طول موج جذبی متفاوت (شکل ۲) نشان می‌دهد [۱۱]. همان‌طور که در طرح ۱ مشاهده می‌شود، پس از تابش نور فرابنفش و تبدیل ایزومر اسپیرو به مروسیانین، حدواسط قطبی مروسیانین باعث ایجاد تغییر رنگ می‌شود. از سوی دیگر، این تغییر رنگ در حلال‌های با قطبیت گوناگون نیز متمایز است و با تغییر



شکل ۱- رفتار فوتوکرومی و تغییر رنگ ناشی از آن برای محلول مشتق اسپیروپیران در حلال‌های با قطبیت متفاوت [۱۱].

که کاربردهای گسترده‌ای را در زمینه ساخت وسایل الکترونیکی به منظور ذخیره‌سازی اطلاعات به شکل نوری دارند. سازوکارهای فوتوکرومی متفاوت در این ترکیبات نیز در ادامه بحث می‌شوند.

### معرفی ترکیبات فوتوکروم

#### اسپیروپیران و اسپروکسازین

همان‌طور که از نام این ترکیبات مشخص است، یک پیوند اسپرو مشترک میان دو حلقه در ساختار شیمیایی آن‌ها وجود دارد. در طرح ۱ مشاهده می‌شود، تفاوت اسپروپیران با اسپروکسازین در اتم نیتروژن اضافی موجود در ساختار اسپروکسازین (حلقه اکسازین) است. سازوکار فوتوکرومی در این ترکیبات به گونه‌ای است که با تابش نور فرابنفش، پیوند اسپرو مشترک میان دو حلقه گسسته شده و ایزومر اسپرو بدون رنگ به ایزومر مروسیانین رنگی تبدیل می‌شود. مطابق شکل ۱ بر اثر تابش نور فرابنفش (۳۶۵ nm) و واکنش ایزومری شدن، تغییر رنگ ایجاد می‌شود. نکته قابل توجه این است، تغییر رنگ‌های مشاهده شده برگشت پذیرند. واکنش برگشت می‌تواند با نور مرئی و گرما ایجاد شود [۱۰، ۱۴، ۱۵]. این ترکیبات با جذب نور فرابنفش و انجام واکنش ایزومری شدن پیک جذبی در ناحیه ۵۰۰-۷۰۰ nm نشان می‌دهند (شکل ۲). البته ترکیبات اسپرو در این ناحیه دارای نشر فلئوئورسان نیز هستند و

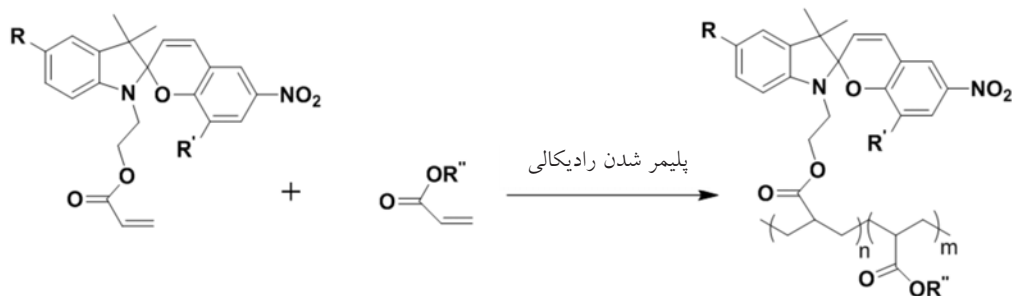
فوتوکرومی نانوذرات پلیمری بررسی شده است [۱۹]. تغییر این استخلاف‌ها منجر به تغییر رنگ‌های متفاوتی در این ترکیبات پلیمری می‌شود.

در سال‌های اخیر، اکثر مقالات به این نکته اشاره کرده‌اند، وارد شدن این ترکیبات به ماتریس‌های پلیمری، هم منجر به انتقال خواص فوتوکرومی به آن می‌شود و هم ماتریس پلیمری باعث محافظت رنگ ترکیبات فوتوکروم در برابر تخریب‌های محیطی می‌شود که افزایش پایداری نوری را نیز به دنبال دارد. از روش‌های متداول برای تهیه پلیمرهای فوتوکروم حاوی اسپروپیران‌ها، هوموپلیمرشدن یا کوپلیمرشدن با مونومرهای وینیلی مناسب، پس از اصلاح شیمیایی ساختار است (طرح ۲) [۲۶-۲۴]. از سوی دیگر، با توجه به روش پلیمرشدن استفاده شده از قبیل امولسیون و مینی‌امولسیون، پلیمرشدن زنده یا درمحلول، می‌توان به ترتیب به نانوذرات پلیمری فوتوکروم، کوپلیمرهای دسته‌ای فوتوکروم و توده‌های پلیمری فوتوکروم رسید.

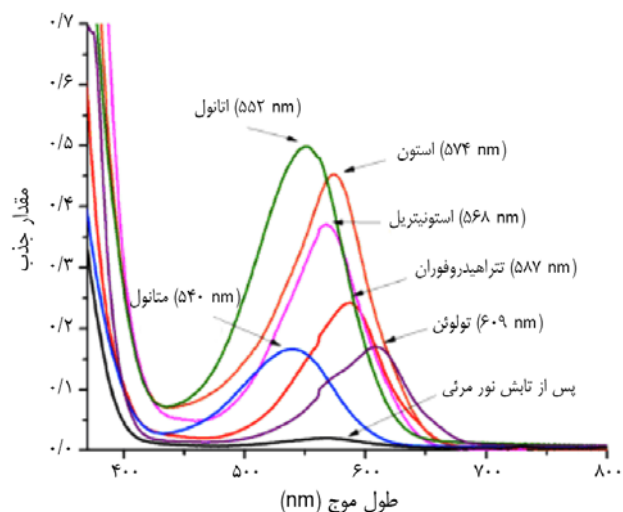
در اکثر موارد از ماتریس‌های پلیمری با ماهیت آبگریز استفاده می‌شود. اما ماتریس پلیمری، بر اساس کاربرد ویژه می‌تواند حتی به شکل آبدوست و عامل دار نیز تهیه شود [۱۰]. در بخش‌های بعد پلیمرهای فوتوکروم حاوی این ترکیبات بررسی می‌شود.

### فوتوکرومی در ترکیبات دی‌آزو

ترکیبات دی‌آزو، دسته‌ای از ترکیبات رنگی هستند که در ساختار خود پیوند  $N=N$  دارند [۸، ۲۷]. پیوند دی‌آزو در حالت عادی به شکل ایزومر ترانس است و با تابش نور فرابنفش به ایزومر سیس تبدیل می‌شود. این ترکیبات در هر دو حالت ایزومری خود دارای رنگ هستند و بر اثر واکنش ایزومری شدن تفاوتی در رنگ آنها مشاهده نمی‌شود (شکل ۳). اما این ایزومری شدن می‌تواند همراه با تغییر در بیشینه طول موج جذبی برای هر دو ایزومر باشد. علت اصلی توجه به این ترکیبات، تغییرات فیزیکی و مکانیکی است که می‌تواند بر اثر ایزومری شدن ایجاد شود [۸].



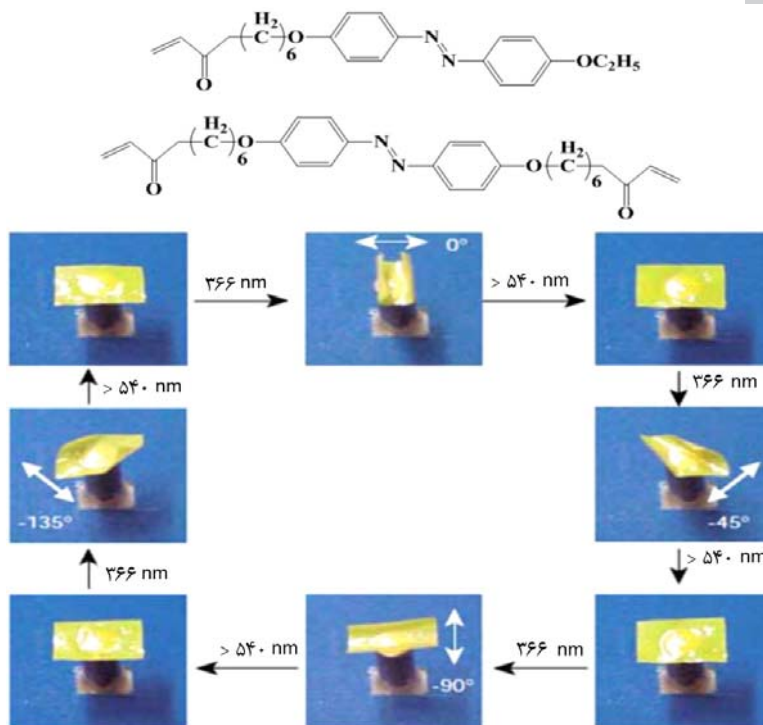
طرح ۲- فرایند کوپلیمرشدن رادیکالی مشتق مونومر اسپروپیران اصلاح شده با مونومرهای آکریلی [۱۳].



شکل ۲- تجزیه UV-Vis برای محلول‌های مشتق اسپروپیران و اثر قطبیت روی بیشینه طول موج جذبی [۱۱].

در بیشینه طول موج جذبی در تجزیه نور UV مرئی قابل مشاهده است (شکل ۲).

اما این ترکیبات به‌طور معمول به منظور وارد شدن به ماتریس‌های پلیمری، باید با اصلاح شیمیایی به مونومرهای مربوط تبدیل شوند [۲۲]. البته در مواردی دیده شده است، این ترکیبات را با دوپه کردن به ماتریس‌های پلیمری وارد کرده‌اند، اما این روش به دلیل این که اتصال شیمیایی میان ترکیب فوتوکروم و ماتریس پلیمری وجود ندارد، مناسب نیست [۲۳، ۲۴]. همان طور که در طرح ۱ مشاهده می‌شود، ترکیبات اسپروپیران و اسپروکسازین با اتم نیتروژن در حلقه ایندول می‌توانند به مونومرهای وینیلی ( $R_1$ ) اصلاح شوند. این ترکیبات به‌طور معمول، دارای گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده روی حلقه آروماتیک ( $R_2$ ) هستند. وجود این استخلاف‌ها برای تحریک سامانه مزدوج گسترده که پس از تابش نور فرابنفش (ایزومر مروسیانین) ایجاد می‌شود، لازم است. تغییر استخلاف‌های الکترون‌کشنده و الکترون‌دهنده روی خواص فوتوکرومی ترکیب نهایی بسیار موثر است که آثار آن‌ها بر خواص



شکل ۳- وابستگی دمایی تغییرات فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های پلیمری حاوی ترکیبات دی‌آزو با تابش نور فرابنفش با طول موج‌های متفاوت [۸].

کننده در زنجیر اصلی پلیمر استفاده می‌شوند (شکل ۳).

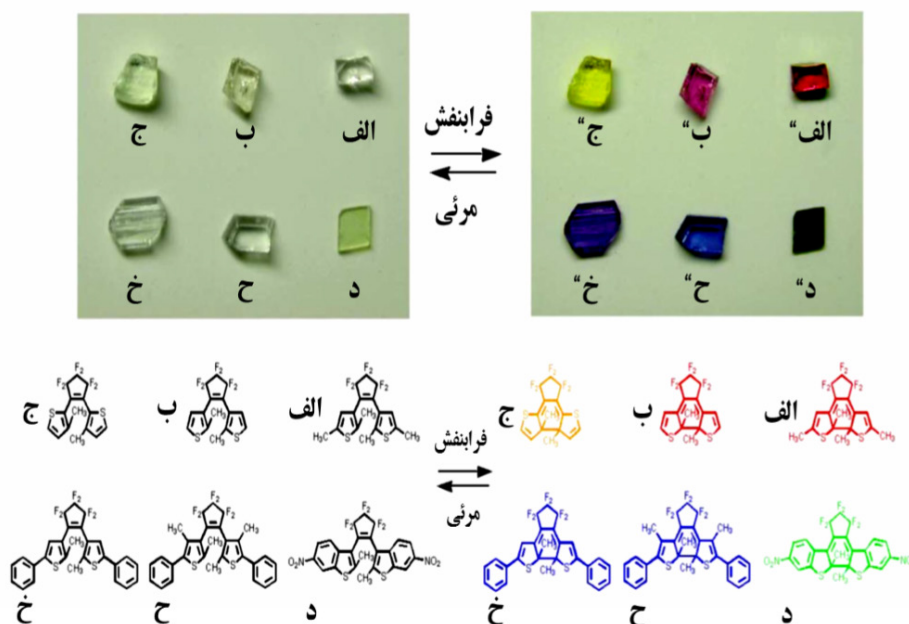
#### فوتوکرومی در دی‌آریل اتن

بیس‌هتروآریل اتن‌ها (طرح ۱) در واقع ترکیبات فوتوکرومی چندحلقه‌ای هستند که واکنش فوتوکرومی آنها به وسیله واکنش‌های مشابه با سازوکار حلقه‌زایی دیلز-آلدر انجام می‌شود. از سوی دیگر، سازوکار فوتوکرومی (واکنش رفت و برگشت) به شکلی است که ایزومرهای رنگی و حلقوی آنها از نظر گرمایی کاملاً پایدارند. در مقابل، واکنش برگشت آنها (بی‌رنگ شدن ترکیب) کاملاً از راه سازوکار نورشیمیایی پیش می‌رود [۸، ۲۸]. هدف اصلی پژوهش‌ها درباره این طبقه از ترکیبات فوتوکروم، افزایش پایداری گرمایی ایزومر رنگی در این ترکیبات بوده که استفاده عمده آنها در زمینه ذخیره اطلاعات است. در واقع، کاربرد اصلی آنها در تهیه ابزارهای ذخیره کننده اطلاعات به شکل نوری است و رقیب جدی برای ترکیبات بلورماید در این صنعت هستند. همان‌طور که پیش از این گفته شد، این ترکیبات از راه واکنش‌های ناجورحلقه، خواص فوتوکرومی نشان می‌دهند که سازوکار آن در طرح ۱ نشان داده شده است.

مثال‌های معمول از تغییرات رنگ در چند تک‌بلور از مشتقات

در واقع، تبدیل ایزومر سیس به ترانس بر اثر تابش فرابنفش همراه با تغییر فضایی در ماتریس‌های پلیمری، که از ازدحام فضایی زیادی برخوردارند، می‌تواند به تغییرات مکانیکی در ماتریس پلیمری یا شکل ظاهری فیلم‌های پلیمری حاوی این ترکیبات، منجر شود. حتی دما نیز می‌تواند روی این نوع تغییر شکل‌ها بسیار موثر باشد (شکل ۳) [۸].

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، پوشش‌های پلیمری تهیه شده بر پایه ترکیبات دی‌آزو می‌توانند در دماهای متفاوت و تابش نور فرابنفش با طول موج‌های مختلف، تغییرات فیزیکی و مکانیکی متفاوتی را متحمل شوند. در واقع در این ترکیبات، با استفاده از عامل شبکه‌ای کننده، که در ساختار خود دارای پیوند دی‌آزوست، پوشش‌های هوشمند با قابلیت حرکت‌های متفاوت در جهات مختلف (وابسته به طول موج تابش نور و شرایط دمایی) تهیه شده است [۸]. این تغییرات آرایش به واسطه وجود ترکیبات دی‌آزو به‌طور گسترده در ماتریس‌های پلیمری بلورماید به منظور ایجاد آرایش‌یافتگی در آنها تحت تابش نور فرابنفش استفاده می‌شوند [۱۳]. تغییر آرایش در ترکیبات بلورماید منجر به تغییرات فیزیکی و شیمیایی، به‌ویژه مکانیکی در خواص پلیمر می‌شود. این ترکیبات به شکل گروه‌های آویزان و حتی به عنوان عامل شبکه‌ای



شکل ۴- تغییر رنگ چند مشتق تک‌بلور دی‌آریل اتن با تابش نور فرابنفش و مرئی [۲۸].

#### پلیمرهای هوشمند فوتوکروم

به دلیل کاربردهای گسترده پلیمرهای فوتوکروم در زمینه‌های مختلف از قبیل حافظه‌های نوری، سامانه‌های امنیتی، پزشکی و الکترونیکی، پژوهش‌های گسترده‌ای در سال‌های اخیر در زمینه این پلیمرها انجام شده است، به طوری که مقالات متعددی در این زمینه به چاپ رسیده است. از دلایل بسیار مهم برای تمایل به استفاده از پلیمرهای فوتوکروم در مقایسه با ترکیبات فوتوکروم تک‌مولکولی، محافظت این ترکیبات با ماتریس پلیمرها در برابر تخریب‌های محیطی همراه با حفظ خواص فوتوکرومی آنهاست. ترکیبات پلیمری در مطالعات فوتوکرومی، اهمیت بسیار زیادی یافته‌اند که به دلیل کاربردهای گسترده پلیمرهای فوتوکروم در قالب محصولاتی از قبیل فیلم، صفحات، الیاف و دانه‌های پلیمری فوتوکروم است. ترکیبات یا مولکول‌های فوتوکروم با روش‌های گوناگونی به ماتریس‌های پلیمری وارد می‌شوند. از این میان می‌توان به پیوستن این ترکیبات به شکل کووالانسی به زنجیر اصلی پلیمرها و نیز حل شدن یا پخش شدن در ماتریس‌های پلیمری از راه نیروهای بین‌مولکولی فیزیکی اشاره کرد. واکنش‌های نورشیمی و خواص فوتوکرومی ترکیبات فوتوکروم بر پایه ترکیبات آلی با روش‌های گوناگون به وسیله ویژگی‌های ماتریس‌های پلیمری تحت تاثیر قرار می‌گیرند. به طوری که این نیز منجر به پژوهش‌های بین‌رشته‌ای گسترده در این زمینه شده است [۲۹،۳۰]. اثر ماتریس‌های پلیمری

دی‌آریل اتن‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. با تابش نور فرابنفش بلورهای بی‌رنگ به رنگ‌های زرد، قرمز، آبی یا سبز بسته به نوع گروه‌های استخلافی موجود در ساختار دی‌آریل اتن تغییر می‌کند. این تغییر رنگ در اثر تغییر ساختار الکترونی اجزای مولکول‌های دی‌آریل اتن در بلورها، با تابش نور ایجاد می‌شود. شکل‌های رنگی حتی در  $100^{\circ}\text{C}$  پایدارند و در تاریکی به ندرت به حالت اولیه برمی‌گردند. آنها تنها با تابش نور مرئی به حالت اولیه (بی‌رنگ) برمی‌گردند [۲۸].

مشخصات مشتقات دی‌آریل اتن‌ها به طور خلاصه در زیر آورده شده است [۲۸]:

- هر دو ایزومر به لحاظ گرمایی پایدارند و زمان نیمه‌عمر در دمای معمولی  $470,000$  سال است.
- مقاومت خستگی یا همان چرخه رنگی شدن-بی‌رنگ شدن می‌تواند بیش از  $10^5$  بار تکرار شود.
- حساسیت زیاد، به این معنی که بازده کوانتومی رنگی شدن نزدیک به یک است ( $100\%$ ).
- زمان‌های پاسخ‌دهی در هر دو حالت رنگی و بی‌رنگ کمتر از  $10^5$  Ps هستند.
- واکنش‌پذیری در حالت جامد جالب توجه است. بسیاری از مشتقات دی‌آریل اتن‌ها حتی در شکل تک‌فاز بلوری تغییرات فوتوکرومی دارند.

بر خواص نوری ترکیبات فوتوکروم به سختی با قوانین مربوط به مولکول‌های این ترکیبات همسو می‌شوند. این تمایز با ظهور خواص نوری جدید به غیر از تغییر رنگ و ایجاد عملکردهای نوری متنوع به حالت القایی، همراه شده است [۱۳]. همچنین با توجه به ماتریس پلیمری و در نظر گرفتن ویژگی‌های ساختاری آن می‌توان رفتار و خواص فوتوکرومی این ترکیبات را در ماتریس‌های پلیمری پیش‌بینی کرد.

در ارتباط با کاربردهای پلیمرهای فوتوکروم می‌توان به استفاده از این پلیمرها در تهیه ابزارهای ضبط کننده اطلاعات با قابلیت پاک‌شوندگی مجدد اشاره کرد که اطلاعات با لیزرهای دیودی روی این ترکیبات ثبت می‌شوند [۱۳، ۱۹]. فیلم‌های نازک تهیه شده از این پلیمرها تحت تابش نور فرابنفش، طول موج گسترده‌ای از نور را جذب می‌کنند، مشروط بر اینکه ساختار حدواسط رنگی تشکیل شود. ترکیبات فوتوکروم متنوعی سنتز شده‌اند. این ترکیبات در مخلوطی از حلال‌های سیکلوهگزان و تتراهیدروفوران حل می‌شوند. سپس به منظور تهیه یک لایه نازک از پلیمرهای نورحساس با کاپلیمر وینیل کلرید-وینیلیدن کلرید مخلوط می‌شوند [۱۳، ۱۴]. تابش نور فرابنفش به سطح فیلم‌های حاوی ترکیبات فوتوکروم منجر به ایجاد رنگ‌های متفاوتی می‌شود که به دلیل ایجاد حدواسط مولکول‌های فوتوکروم است. مونومرهای فوتوکروم گوناگونی که در بخش‌های قبلی معرفی شدند، از راه روش‌های پلیمر شدن از قبیل رادیکالی و آنیونی با مونومرهای وینیلی چون متیل متاکریلات پلیمر می‌شوند. این کار به تهیه کاپلیمرهای فوتوکروم منجر می‌شود که در دسته‌بندی پلیمرهای هوشمند قرار دارند [۳۱].

پوشش‌های تهیه شده از این پلیمرها تحت تابش نور فرابنفش، بر اساس نوع ترکیب فوتوکروم و قطبیت ماتریس حاوی این ترکیبات تغییر رنگ‌های متفاوتی را نشان می‌دهند که آن را در محیط تاریک هم حفظ می‌کنند. همچنین زمانی که اتم نیتروژن مربوط به بخش ایندولنی ترکیبات فوتوکروم اسپروپیران و اسپروکسازین به وسیله هیدروکربن‌های بلندزنجیر از قبیل اکتادسیل استخلاف شده باشد، حالت رنگی ایجاد شده با تابش نور فرابنفش به طور قابل توجهی تحت شرایط نگهداری طولانی در تاریکی، پایداری نشان می‌دهد. از سوی دیگر، حالت حدواسط رنگی مونومر متناظر که در فیلم‌های پلیمری متیل متاکریلات حل شده است، حتی در دمای معمولی، به تدریج کم‌رنگ می‌شود. این مشاهدات اهمیت وارد شدن ترکیبات فوتوکروم را به طور شیمیایی به زنجیر اصلی پلیمر و تغییر خواص متناظر با آن نشان می‌دهد.

مطالعات سینتیکی انجام شده روی فرایند برگشت گرمایی ترکیبات

فوتوکروم از قبیل اسپروپیران‌ها و پلیمرهای حاوی این ترکیبات نشان دهنده انحراف از معادله آرنیوس بر اثر وارد شدن به ماتریس پلیمر است. مطابق این مطالعات، نظریه آرنیوس برای یک فیلم پلیمری، نقاط شکستی بر اساس ماهیت پلیمر در دماهای متفاوت نشان می‌دهد. این دما می‌تواند مطابق با دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) باشد که به حالت آرامش موضعی زنجیرهای پلیمری نسبت داده می‌شود. در واقع، در دمای انتقال شیشه‌ای تحركات زنجیر مشاهده می‌شود که منجر به اثرگذاری روی واکنش ایزومری شدن ترکیبات فوتوکروم می‌شود [۱۳، ۱۴]. همچنین، وجود استخلاف‌های آلکیلی بلندزنجیر روی نیتروژن بخش ایندولنی ترکیبات فوتوکروم در اسپروپیران‌ها می‌تواند با تاثیر بر آزادی فضایی ترکیب فوتوکروم در اثر افزایش فاصله میان آن و زنجیر پلیمر، آثار تحركات موضعی زنجیرهای پلیمری را بر سازوکار برگشت گرمایی افزایش دهد [۳۲].

پلیمرهای دارای دمای انتقال شیشه‌ای کمتر از دمای محیط، به دلیل سهولت فرایند انتقالات فوتوکرومی به طور یکنواخت، حتی در حالت جامد، بسیار قابل توجه‌اند. در این میان، پلیمرهای انعطاف‌پذیر از قبیل پلی‌سیلوکسان‌ها [۳۳] و پلی‌فسفازن‌ها [۳۴] با زنجیرهای اصلی انعطاف‌پذیر بسیار مورد توجه‌اند. برای کاربردهای ترکیبات فوتوکروم در سامانه‌های حافظه نوری، لایه نورحساس باید نازک باشد. همچنین، قابلیت تثبیت چگالی قابل توجهی از اطلاعات را داشته باشد و در نتیجه بازخوانی اطلاعات با دقت زیادی انجام می‌شود. این بدان معناست، ذخیره‌سازی اطلاعات با بازده زیاد در فیلم‌های نازک، فقط با ترکیبات فوتوکروم امکان‌پذیر است. در واقع، ماتریس‌های پلیمری همانند رقیق کننده و نگه‌دارنده در این کاربردها عمل می‌کنند.

اخیراً عده‌ای از پژوهشگران در حال تلاش برای دستیابی به فیلم‌های نازک فوتوکروم از راه افشاندن تحت خلأ ترکیبات فوتوکروم روی سطح یک بستر هستند [۳۵، ۳۶]. همچنین با متصل کردن یک بخش به شکل آلکیل بلندزنجیر به ساختار اسپروپیران، از تبلور فیلم‌های نازک که از راه افشاندن تحت خلأ تهیه می‌شوند، جلوگیری می‌کنند. بدین وسیله اجازه داده می‌شود، واکنش‌های فوتوکرومی به طور موثرتری پیش روند [۳۶]. در واقع باید اشاره کرد، تبلور فیلم‌ها منجر به کاهش خواص فوتوکرومی از راه کاهش تحرک مولکولی در اسپروپیران‌ها و اسپروکسازین‌ها می‌شود. این موضوع با افزایش ایزومری شدن در واکنش‌های فوتوکرومی با ازدیاد مقدار تحرک‌پذیری مولکول‌ها ارتباط دارد. در اینجا به طور آشکار به این موضوع اشاره شده است که فیلم‌های فوتوکروم تهیه



شیمیایی مشتق می‌شوند، می‌توان نتیجه‌گیری‌های زیر را به طور مختصر بیان کرد [۳۲]:

- ۱- انحراف فرایند رنگ‌زدایی از سینتیک مرتبه اول در کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای، در حالی که واکنش‌های فوتوکرومی در بیش از  $T_g$  از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کنند.
- ۲- سینتیک رنگ‌زدایی بسیار پیچیده است و به توزیع ناهمگن حجم آزاد و نه به ایزومری شدن ایزومر مروسیانین، بستگی دارد.
- ۳- جابه‌جایی‌های طیفی که در جریان رنگ‌زدایی مشاهده می‌شود، به حالت‌های تجمعی اسپروپیران‌ها در پلیمرهای جامد نسبت داده می‌شود.
- ۴- رفتار سینتیکی پلیمرهای شامل اسپروپیران‌های حل شده در ماتریس پلیمری با پلیمرهای توده که قسمت‌های اسپروپیران آن‌ها به شکل کووالانسی به زنجیر اصلی پلیمر متصل شده‌اند، تفاوت زیادی را نشان نمی‌دهند.

در این نوشتار، مفاهیم پایه و آثار ماتریس‌های پلیمری روی خواص فوتوکرومی به طور خلاصه بررسی شد. این ترکیبات به طور گسترده در پژوهش‌های علمی استفاده شده‌اند. این مطالعات منجر به تهیه ابزارهای نورحساس در زمینه‌های مختلف شده است. نانوذرات پلیمری فوتوکروم به عنوان نانوردیاب‌ها مورد توجه‌اند و در زمینه‌های پزشکی کاربردهای گسترده‌ای دارند [۶، ۲۰]. همچنین، فیلم‌های فوتوکرومی که به شکل عامل‌دار تهیه شده‌اند، قابلیت اتصال به سطوح مختلف را دارند. از دیگر کاربردهای این پلیمرها نیز تهیه کاغذهای دارای خواص فوتوکرومی است [۲۳، ۲۴]. پژوهش‌های انجام شده در این زمینه می‌تواند در مبحثی جداگانه بررسی شود.

## نتیجه‌گیری

ترکیبات فوتوکروم دارای انواع مختلف ساختارهای شیمیایی هستند، اما مهم‌ترین آنها شامل اسپروپیران، اسپیروکسازین، دی‌آزو و دی‌آریل اتن است. از سوی دیگر، این ترکیبات هوشمند دارای اهمیت گسترده‌ای در تهیه پلیمرهای هوشمند فوتوکروم هستند که به شکل کاملاً برگشت‌پذیر به محرک‌هایی مانند دما، قدرت یونی، قطبیت حلال، تغییرات pH و به ویژه نور پاسخ می‌دهند. مقایسه میان پلیمرهای فوتوکروم تهیه شده با دوپه کردن و کوپلیمر شدن ترکیب فوتوکروم نشان می‌دهد، ایجاد اتصال شیمیایی میان ترکیب فوتوکروم و ماتریس پلیمری موجب پایداری خواص فوتوکرومی و

شده با افشاندن در خلأ، مشکل بسیار مهمی را در کاربردهای عملی نشان می‌دهند. این مشکل به مقاومت مکانیکی کم و تخریب خواص فوتوکرومی در جریان تبلور تدریجی این فیلم‌ها نسبت داده می‌شود. فنون جدیدی برای غلبه بر این مشکلات در فیلم‌های پلیمری حاوی مولکول‌های فوتوکروم اسپروپیران پیشنهاد شده است. این روش‌ها بر پایه استفاده از پلیمرشدن پلازما برای اسپروپیران‌های متداول از قبیل ۶-نیترواسپیرو[ایندولین-بنزوپیران] هستند [۳۷]. فیلم‌های نازک تهیه شده به روش پلیمرشدن پلازما در مقایسه با فیلم‌های مشابه تهیه شده از راه افشاندن تحت خلأ که دارای یک سطح دانه-دانه ناشی از تبلور هستند، دارای سطح کاملاً یکنواختی بوده و عدم زوال خواص فوتوکرومی را نیز نشان می‌دهند. از این بحث می‌توان نتیجه گرفت، پلیمرهای بی‌شکل دارای دمای انتقال شیشه‌ای کم، به دلیل نشان دادن خواص فوتوکرومی بهتر و پایدارتر، بهترین انتخاب به عنوان ماتریس‌های پلیمری برای ترکیبات فوتوکروم هستند.

تا این جا مشخص شد، اسپروپیران‌ها و ترکیبات مرتبط با آنها در میان سایر ترکیبات فوتوکروم از اهمیت و جایگاه ویژه‌ای برخوردارند. این مسئله به سبب خواص متمایز آنها نسبت به سایر ترکیبات است. در یک بررسی جالب که توسط کرونگاز انجام شد [۲۹]، اثر ماتریس‌های پلیمری را بر فوتوکرومی اسپروپیران‌ها به طور مختصر، همان گونه که در مقالات تا سال ۱۹۸۷ گزارش شده است، بیان کرده و به بحث درباره آن پرداخته است. در این جا به بیان آثار ماتریس‌های پلیمری بر چرخه‌های نورایزومری شدن به طور مختصر پرداخته می‌شود. این به گونه‌ای است که ترکیب فوتوکروم می‌تواند در ماتریس پلیمری حل شده یا با پیوند کووالانسی به شکل گروه‌های آویزان از زنجیر اصلی پلیمر باشد.

در حالت در محلول، واکنش برگشت گرمایی خواص فوتوکرومی، مربوط به پلیمرهای فوتوکروم بر پایه متیل‌متاکریلات است که با اسپروبنزوپیران‌ها استخلاف شده‌اند. در اکثر موارد با یک جابه‌جایی طیفی در مروسیانین‌ها، انحراف از سینتیک مرتبه اول مشاهده می‌شود. این مشاهدات را می‌توان به برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی میان‌شکل مروسیانین و قسمت استری متیل‌متاکریلات نسبت داد. در واقع، این برهم‌کنش‌های قطبی منجر به پایداری حدواسط مروسیانین می‌شود که دارای ماهیت یون دوقطبی است. این نتایج با مشاهده تغییرات گرانیوی به وسیله تابش نور فرابنفش برای محلول این پلیمرهای فوتوکروم تایید می‌شود. مطابق بررسی‌های کرونگاز، به‌طور کلی برای مطالعات انجام شده درباره سازوکار برگشت گرمایی مروسیانین در پلیمرهای با جرم مولکولی کم که از ۶-نیترواسپیروپیران‌های وارد شده به ماتریس پلیمری دارای اتصال

کننده مقدار حساسیت و پاسخ‌گویی سامانه هوشمند پلیمری به محرک‌های خارجی را معین می‌کند. بنابراین، پدیده فوتوکرومی ارتباط مستقیم با انعطاف‌پذیری زنجیرهای ماتریس پلیمری و رابطه معکوس با ازدحام فضایی ماتریس پلیمری در اطراف ترکیب فوتوکروم دارد. در ضمن، کاهش سرعت فوتوکرومی این ترکیبات در ماتریس‌های پلیمری با انحراف از سینتیک مرتبه اول تایید شده است. بنابراین، ترکیبات فوتوکروم و پلیمرهای حاوی این ترکیبات دارای اهمیت بسیار زیادی در ساخت ابزارهای هوشمند دارند. سازوکار و ایده تهیه آنها دارای منشأ طبیعی و برگرفته از رفتار موجودات زنده در برابر محرک‌های محیطی است.

## مراجع

1. Khakzad F., Alinejad Z., Shirin-Abadi A.R., and Mahdavian A.R., Smart Polymers: I. Introduction and Application, *Polymerization (Persian)*, **3**, 10-17, 2012.
2. Khakzad F., Alinejad Z., Shirin-Abadi A.R., and Mahdavian A.R., Smart Polymers: II. Shape Memory and Electroactive Polymers, *Polymerization (Persian)*, **4**, 37-48, 2013.
3. Emami M., Aram E., and Mahdavian A.R., Smart Polymers: III. Self Healing Polymers, *Polymerization (Persian)*, **1**, 27-38, 2013.
4. Raymo M., Giordani S., Signal Processing at the Molecular Level, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4651-4652, 2001.
5. Raymo M., Giordani S., Gables C., White A.J.P., and Williams D.J., Digital Processing with a Three-State Molecular Switch Franc, *J. Org. Chem.*, **68**, 4158-4169, 2003.
6. Zhu M., Zhu L., Han J.J., Wu W., Hurst J.K., and Li A.D.Q., Spiropyran-Based Photochromic Polymer Nanoparticles with Optically Switchable Luminescence, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4303-4309, 2006.
7. Tian Z., Wu W., and Li A.D.Q., Photoswitchable Fluorescent Nanoparticles: Preparation, Properties and Applications, *Chem. Phys. Chem.*, **10**, 2577-2591, 2009.
8. Ercole F., Davis T.P., and Evans R.A., Photo-responsive Systems and Biomaterials: Photochromic Polymers, Light-triggered Self-assembly, Surface Modification, Fluorescence Modulation and Beyond, *Polym. Chem.*, **1**, 37-54, 2010.
9. Florea L., Diamond D., and Benito-Lopez F., Photo-Responsive Polymeric Structures Based on Spiropyran, *Macromol. Mater. Eng.*, **297**, 1148-1159, 2012.
10. Schenderlein H., Voss A., Stark R.W., and Biesalski M., Preparation and Characterization of Light-switchable Polymer Networks Attached to Solid Substrates, *Langmuir*, **29**, 4525-4534, 2013.
11. Florea L., McKeon A., Diamond D., and Benito-Lopez F., Spiropyran Polymeric Microcapillary Coatings for Photodetection of Solvent Polarity, *Langmuir*, **29**, 2790-2797, 2013.
12. Bretler S. and Margel S., Synthesis and Characterization of New Spiropyran Micrometer-sized Photochromic Fluorescent Polymeric Particles of Narrow size Distribution by a Swelling Process, *Polymer*, **61**, 68-74, 2015.
13. Crano J.C., *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Volume 2: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism*, Kluwer Academic, Boston, 2002.
14. Crano J.C., *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds Volume 1: Main Photochromic Families*, 1st ed., Kluwer Academic, Boston, 2002.
15. Wang S., Yu C., Choi M.S., and Kim S.H., Synthesis and Switching Properties of Photochromic Carbazole-spiroanthoxazine Copolymer, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **192**, 17-22, 2007.
16. Yildiz I., Deniz E., and Raymo M., Fluorescence Modulation with Photochromic Switches in Nanostructured Constructs, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1859-1867, 2009.
17. Swaminathan S., Garcia-Amorós J., Fraix A., Kandoth N.,

- Sortino S., and Raymo F.M., Photoresponsive Polymer Nanocarriers with Multifunctional Cargo, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 4167–4178, 2014.
18. Chen J., Zeng F., Wu S., Su J., and Tong Z., Photoreversible Fluorescent Modulation of Nanoparticles via One-step Miniemulsion Polymerization, *Small*, **5**, 970–978, 2009.
19. Klajn R., Spiropyran-based Dynamic Materials, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 148–184, 2014.
20. Zhu L., Wu W., Zhu M.Q., Han J.J., Hurst J.K., and Li A.D.Q., Reversibly Photoswitchable Dual-color Fluorescent Nanoparticles as New Tools for Live-cell Imaging, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3524–3526, 2007.
21. Wagh A., Jyoti F., Mallik S., Qian S., Leclerc E., and Law B., Polymeric Nanoparticles with Sequential and Multiple FRET Cascade Mechanisms for Multicolor and Multiplexed Imaging, *Small*, **12**, 2129–2139, 2013.
22. Sennett K.A., Lindner B.K., Kaur N., Fetner S.M., and Stitzel S.E., Synthesis and Photochromic Properties of Methacryloxy 6-Nitrospiropyrans, *Dye. Pigment.*, **98**, 437–441, 2013.
23. Sun B., He Z., Hou Q., Liu Z., Cha R., and Ni Y., Interaction of a Spirooxazine dye with Latex and its Photochromic Efficiency on Cellulosic Paper, *Carbohydr. Polym.*, **95**, 598–605, 2013.
24. Sun B., Hou Q., He Z., Liu Z., and Ni Y., Cellulose Nanocrystals (CNC) as Carriers for a Spirooxazine Dye and its Effect on Photochromic Efficiency, *Carbohydr. Polym.*, **111**, 419–424, 2014.
25. Smets G., New Developments in Photochromic Polymers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **10**, 2223–2231, 1975.
26. Goldburt E., Shvartsman F., and Fishman S., Intramolecular Interactions in Photochromic, *Macromolecules*, **17**, 1225–1230, 1984.
27. Barrett C.J., Mamiya J., Yager K.G., and Ikeda T., Photo-mechanical Effects in Azobenzene-containing Soft Materials, *Soft Matter*, **3**, 1249, 2007.
28. Irie M. and Morimoto M., Photochromic Diarylethene Molecules and Crystals, *Pure Appl. Chem*, **81**, 1655–1665, 2009.
29. Krongauz V.A., Environmental Effects on Organic Photochromic Systems, *Stud. Org. Chem*, **40**, 793–821, 1990.
30. Buckley C.P., Internal Stresses, Dimensional Instabilities and Molecular Orientations in Plastics, *Polymer*, **33**, 15, 3316–3317, 1992.
31. Akri M., Masafumi H., Shinji N., and Hiroyuki N., Diode-laser Susceptible Photochromic Polymers: Synthesis and Photochemical Properties, *J. Mater. Chem.*, **3**, 221–222, 1993.
32. Nakano S., Miyashita A., and Nohira H., Metastable Solution Structures of Spirobenzoselenazolinobenzopyrans and their Negative Photochromic Properties, *Chem. Lett.*, **1**, 13–16, 1993.
33. Zelichenok A., Buchholtz F., Yitzchaik S., Ratner J., Safto M., and Krongauz V., Steric Effects in Photochromic Polysiloxanes with Spirooxazine Side Groups, *Macromolecules*, **25**, 3179–3183, 1992.
34. Allcock H.R. and Kim C., Photochromic Polyphosphazenes with Spiropyran Units, *Macromolecules*, **24**, 2846–2851, 1991.
35. Yoshida T., Morinaka A., and Funakoshi N., Photochromism of a Vacuum-deposited-1',3',3'-trimethyl-6-hydroxyspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline] Film, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **6**, 437–438, 1986.
36. Hayashida S., Sato H., and Sugawara S., Photochromic Evaporated Films of Spiropyrans with Long Alkyl Chains, *J. Appl. Phys.*, **24**, 1436–1439, 1985.
37. Matsui K. and Yoshida S., Photochromic Film of 6-nitro-1',3',3'-trimethylspiro-[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline] Prepared by Plasma Polymerization, *J. Appl. Phys.*, **64**, 2607–2610, 1988.