

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI PROTECȚIA MEDIULUI

STUDIUL UNOR MODIFICĂRI STRUCTURALE INDUSE DE FACTORI FIZICI ÎN POLIMERI

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător științific:
Acad. Bogdan C. Simionescu

Doctorand:
NicușorFifere

2011

UNIVERSITATEA TEHNICA "GH. ASACHI" IASI
RECTORATUL

Domnului/Doamnei

Va facem cunoscut ca in ziua de 31.10.2011, la ora 10.00 in
Biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculara "Petru Poni" din Iasi

va avea loc sustinerea publica a tezei de doctorat intitulate:

Studiul unor modificari structurale induse de factori fizici in polimeri, elaborata de
domnul chim. Nicusor Fifere, in vederea conferirii titlului de doctor.

Comisia este alcatuita din:

- | | |
|---|------------------------|
| • Prof. dr. ing. NICOLAE HURDUC
Universitatea Tehnica "Gh. Asachi" din Iasi | -presedinte |
| • Acad. BOGDAN C. SIMIONESCU
Universitatea Tehnica "Gh. Asachi" din Iasi | -conducator stiintific |
| • Conf. dr. ing. ANA MARIA ALBU
Universitatea „Politehnica” Bucuresti | -membru |
| • Prof. dr. IONEL MANGALAGIU
Universitatea „Al. I. Cuza” Iasi | -membru |
| • Prof. dr. ing. DAN SCUTARU
Universitatea Tehnica "Gh. Asachi" din Iasi | -membru |

Va trimitem rezumatul tezei de doctorat, cu rugamintea de a ne comunica in scris
aprecierile dumneavoastra.

Cu aceasta ocazie, va invitam sa participati la sustinerea publica a tezei de doctorat.

RECTOR,



Prof. univ. dr. ing. **ION GIURMA**

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagat

Sincere și calde mulțumiri conducătorului științific Acad. Bogdan C. Simionescu pentru sprijinul acordat și pentru aportul adus în formarea mea ca cercetător, fără de care elaborarea tezei de doctorat nu ar fi fost posibilă. De asemenea mulțumesc pentru încrederea avută în mine, pentru formarea mea ca om, sfaturile și sprijinul acordat fiind pentru mine o adevărată lecție de maturitate.

Deosebită recunoștință domnului dr. Anton Airinei pentru sprijinul acordat în activitatea de cercetare și discuțiile critice deosebit de utile în interpretarea rezultatelor experimentale. Mulțumesc și pentru timpul acordat în rezolvarea fiecărei probleme în parte și pentru încrederea pe care a avut-o în mine.

Sincere mulțumiri dr. Valeria Harabagiu și dr. Mariana Pinteală pentru încrederea pe care au avut-o în mine și pentru timpul acordat în dezbaterile fiecărei probleme de natură profesională, dar și personală.

Alese mulțumiri colegilor mei pentru încurajările aduse în momente dificile și pentru discuțiile extrem de utile în activitatea de cercetare.

Deosebită recunoștință și calde mulțumiri părinților mei pentru încrederea nelimitată și susținerea necondiționată în momentele dificile. De asemenea, mulțumesc soției mele pentru înțelegerea fără margini, căldura și sprijinul oferit. Multe mulțumiri fratelui meu care a avut încredere în mine și m-a sprijinit de fiecare dată.

CUPRINS

1. INTRODUCERE	1
1.1. Interacțiunea radiației electromagnetice cu substanța. Procese fotocrome	1
1.2. Clasificarea compușilor azoaromatici	4
1.3. Mecanisme de izomerizare la compușii azoaromatici	7
1.4. Sisteme polimer-azocromofor	10
1.5. Procese de izomerizare a azopolimerilor în soluție	12
1.6. Sisteme polimer-azocromofor în stare solidă	17
1.7. Procese de izomerizare în sisteme polimer-azocromofor în stare solidă	19
1.8. Interdependența dintre stările restricționate și nerestricționate ale azocromoforilor înglobați în matricea polimeră	23
CONTRIBUȚII ORIGINALE	
2. PROPRIETĂȚI FOTOCROME ALE UNOR AZOBISMALEIMIDE	26
2.1. Analiza cinetică a reacțiilor de izomerizare	26
2.1.1. Ecuația generală	26
2.1.2. Metode de rezolvare a ecuației cinetice	31
2.1.3. Metoda Fischer de estimare a spectrului de absorbție al izomerului <i>cis</i>	36
2.2. Izomerizarea <i>trans-cis-trans</i> în derivați de azobismaleimide	39
2.2.1. Fotoizomerizarea <i>trans-cis</i> în soluție a cromoforilor azobenzenici în azobismaleimide	39
2.2.2. Fotoizomerizarea <i>trans-cis</i> a politioeterimidei care conține unități azobenzenice în soluție	50
2.2.3. Revenirea radiativă <i>cis-trans</i> a cromoforilor azobenzenici în soluție	65
2.2.4. Revenirea termică <i>cis-trans</i> în soluție	69
2.2.5. Fotoizomerizarea <i>trans-cis</i> a cromoforilor azobenzenici în filme polimere	78
2.2.6. Revenirea radiativă <i>cis-trans</i> a cromoforilor azobenzenici în matrice polimeră	84
2.2.7. Relaxarea termică <i>cis-trans</i> a grupelor azobenzenice în matrice polimeră	85

3. MODULAREA RADIATIVĂ A FLUORESCENȚEI PRIN FOTOIZOMERIZAREA DERIVAȚILOR DE AZOBISMALEIMIDĂ	90
3.1. Modularea fluorescenței	90
3.2. Stingerea neradiativă a fluorescenței în soluție a unui monomer iminic	94
3.3. Modularea fluorescenței prin fotoizomerizarea <i>trans-cis-trans</i> a azobismaleimidei în soluție	98
3.4. Modularea fluorescenței prin fotoizomerizarea <i>trans-cis-trans</i> a azocromoforilor din politioeterimidă în soluție	106
3.5. Cinetica procesului de fotoizomerizare în soluție a derivaților de azobismaleimidă în prezența fluoroformului iminic	111
3.6. Modularea fluorescenței monomerului iminic prin reacția de fotoizomerizare <i>trans-cis-trans</i> în filme de PMMA	113
3.7. Studii de microscopie de forță atomică a filmelor de PMMA care conțin unități azobenzenice	119
4. PARTEA EXPERIMENTALĂ	127
CONCLUZII	129
BIBLIOGRAFIE	133

Notă: Acest rezumat cuprinde principalele rezultate originale obținute. Numerotarea capitolelor, figurilor, tabelelor și referințelor bibliografice corespunde cu cea din teza de doctorat.

1. INTRODUCERE

Structural, moleculele de tip azobenzen se caracterizează prin absența grupelor cu efecte electronice care pot influența conjugarea moleculei. Spectroscopic, caracteristica principală a acestui tip de cromofor azoaromatic este prezența benzii de intensitate mică corespunzătoare tranziției $n \rightarrow \pi^*$ situate în domeniul vizibil și a benzii de intensitate mare corespunzătoare tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ din domeniul UV. Banda de absorbție din domeniul vizibil mai este denumită și banda „azo” fiind o caracteristică a moleculelor de tip azobenzen [16].

Izomerizarea azocromoforilor aromatici are loc prin două mecanisme, rotație și inversie, ceea ce determină o violare a regulii lui Kasha [41-44]. Primul mecanism are loc printr-o stare de tranziție în care nucleele aromatice se află în plane perpendiculare. Un astfel de mecanism este determinat de scindarea legăturii π din grupa azo, dând posibilitatea de rotire a nucleelor benzenice în jurul acestei grupări.

Mecanismul de inversie presupune existența unei stări de tranziție în care are loc inversia în plan a unghiului NNC între grupa azo și atomul de carbon adiacent al nucleului fenilic. Inversia are loc datorită rehibridizării atomului de azot din grupa azo la starea de hibridizare sp de la starea de hibridizare sp^2 [45-48].

Procesul de izomerizare *trans-cis* a moleculei de azobenzen este însoțit de schimbarea proprietăților spectrale și electrice [65,66]:

- Schimbarea spectrului de absorbție prin descreșterea intensității benzii tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ și creșterea în intensitate a benzii care corespunde tranziției $n \rightarrow \pi^*$. De asemenea, crește în intensitate banda care se află sub 300 nm care corespunde tranziției electronice $\pi \rightarrow \pi^*$ specifică izomerului *cis*.
- Schimbarea dimensiunilor moleculare prin micșorarea distanței dintre atomii de carbon din pozițiile 4- și 4'- de la 9 Å în molecula de azobenzen aflat în forma *trans* la 5,5 Å corespunzătoare izomerului *cis*.
- Modificarea momentului de dipol de la 0,5 D pentru izomerul *trans* la 3,1 D corespunzător izomerului *cis*.

Toate aceste schimbări de proprietăți pot influența mediul în care se află molecula de azobenzen, cu care interacționează în vederea stabilirii echibrului termodinamic.

2. PROPRIETĂȚI FOTOCROME ALE UNOR AZOBISMALEIMIDE

2.1. Analiza cinetică a reacțiilor de izomerizare

2.1.1. Ecuația generală

Fotoizomerizarea cromoforilor azoaromatici reprezintă un caz particular al reacțiilor fotochimice în care are loc interconversia între cele două specii izomere *trans* (T) și *cis* (C) sub influența luminii. Reacția poate fi scrisă în formă generalizată astfel:



Dacă reacția de revenire termică (Δ) este neglijabilă (izomerul *cis* este stabil) în condițiile măsurătorii, ecuația diferențială care descrie cinetica procesului de izomerizare este o ecuație diferențială de ordinul unu:

$$-\frac{d[T](t)}{dt} = I_0^{ir} (\varepsilon_T^{ir} \phi_T^{ir} [T](t) - \varepsilon_C^{ir} \phi_C^{ir} [C](t)) F^{ir}(t) \quad 2.19$$

unde $[T](t)$, $[C](t)$ – reprezintă concentrațiile izomerilor *trans* și *cis* la timpul t de iradiere,

ε_T^{ir} , ε_C^{ir} , ϕ_T^{ir} , ϕ_C^{ir} – coeficienții molari și randamentele cuantice ale celor doi izomeri

$F^{ir}(t)$ – factorul fotocinetic dat de relația:

$$F^{ir}(t) = \frac{1 - 10^{-A^{ir}(t)}}{A^{ir}(t)} \quad 2.4$$

$A^{ir}(t)$ – reprezintă absorbanta luată din spectru la λ_{ir}

I_0^{ir} – intensitatea radiației cu care se face iradierea (einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$).

T

$h\nu_{ir}$

$h\nu_{ir}$

Δ

2.1.2. Metode de rezolvare a ecuației cinetice

Primul care a reușit integrarea ecuației diferențiale care descrie cinetica procesului de izomerizare a fost Zimmerman [144] în cazul fotoizomerizării azobenzenului. Astfel s-a obținut o ecuație în care variabila independentă este timpul t :

$$\delta J(\alpha^{ir}(t)) = J(\alpha^{ir}(0)) - J(\alpha^{ir}(t)) = Bt \quad 2.25$$

unde:

$$J(\alpha^{ir}(t)) = \left[1 + \frac{A_\infty^{ir}}{2} + \frac{(A_\infty^{ir})^2}{12} \right] \ln |\alpha^{ir}(t)| + \left(\frac{1}{2} + \frac{A_\infty^{ir}}{6} \right) \alpha^{ir}(t) + \frac{(\alpha^{ir}(t))^2}{24} \quad 2.28$$

$$\alpha^{ir}(t) = A^{ir}(t) - A^{ir}(\infty) \quad 2.23$$

$$B = \frac{I_0^{ir} \phi_T^{ir} \varepsilon_T^{ir}}{1 - x_T(\infty)} \quad 2.24$$

iar $x_T(\infty)$ reprezintă fracția molară a izomerului *trans*.

O rezolvare mai simplă a ecuației (2.19) a fost descrisă de Malkin și Fischer [91] în care variabila independentă este dată de integrarea factorului fotocinetic:

$$\ln \frac{x_T(0) - x_T(\infty)}{x_T(t) - x_T(\infty)} = I_0^{ir} K \int_0^t F^{ir}(t) dt \quad 2.35$$

unde:

$$K = \varepsilon_{M_1}^{ir} \phi_{M_1}^{ir} + \varepsilon_{M_2}^{ir} \phi_{M_2}^{ir} \quad 2.30$$

$$f^{ir}(t) = \int_0^t F^{ir}(t) dt = \int_0^t \frac{1 - 10^{-A^{ir}(t)}}{A^{ir}(t)} dt \quad 2.36$$

Integrala (2.36) nu poate fi rezolvată analitic, dar cunoscându-se absorbanțele din spectrele electronice de absorbție la λ_{ir} înregistrate la diferite intervale de timp de iradiere, se poate face integrarea grafică obținându-se valorile numerice ale funcției $f^{ir}(t)$ pentru fiecare timp de iradiere. Aceste valori sunt reprezentate pe abscisă în locul timpului de iradiere.

În termeni de absorbanță ecuația (2.35) se scrie astfel:

$$\ln \frac{A^{ir/obs}(0) - A^{ir/obs}(\infty)}{A^{ir/obs}(t) - A^{ir/obs}(\infty)} = I_0^{ir} K f^{ir}(t) \quad 2.39$$

Ecuațiile cinetice integrale obținute prin ambele metode sunt soluțiile ecuației cinetice diferențiale de ordinul unu (2.19). În cazul în care mecanismul de transformare a izomerului *trans* (T) în izomerul *cis* (C) urmează un mecanism care diferă de cinetica de ordinul unu, ecuațiile date de Zimmerman și Malkin devin inaplicabile, iar reprezentarea datelor experimentale prezintă abateri de la liniaritate.

2.1.3. Metoda Fischer de estimare a spectrului de absorbție al izomerului *cis*

Estimarea spectrului de absorbție al produsului de reacție instabil (izomerul *cis*), care rezultă în urma unui proces de fotoizomerizare a fost pentru prima dată efectuată de Fischer [145] și constă în iradierea sistemului de reacție (2.6) cu radiație electromagnetică la două lungimi de undă de iradiere $\lambda_{ir,1}$ și $\lambda_{ir,2}$ până se atinge starea fotostaționară.

Calculul absorbbanței izomerului *cis* în stare pură exprimată în mărimi care pot fi măsurate experimental se face cu relația:

$$A_C^{obs} = A_T^{obs} + \frac{\Delta_\infty^{ir/obs}}{\gamma_\infty^{ir}} \quad 2.45$$

unde:

$$\Delta_\infty^{ir/obs} = A_\infty^{ir/obs} - A_0^{obs} \quad 2.46$$

$$\gamma_\infty^{ir2} = \frac{\delta_\infty^{ir1} - \delta_\infty^{ir2}}{1 + \delta_\infty^{ir1} - n(1 + \delta_\infty^{ir2})} \quad 2.48$$

$$n = \frac{\gamma_\infty^{ir1}}{\gamma_\infty^{ir2}} = \frac{\Delta_\infty^{ir1}}{\Delta_\infty^{ir2}} = \frac{A_\infty^{ir1} - A_0^{ir1}}{A_\infty^{ir2} - A_0^{ir2}} \quad 2.47$$

$$\delta_\infty^{ir \cdot j} \equiv \delta_\infty^{ir \cdot j / ir \cdot j} = \frac{\Delta_\infty^{ir \cdot j}}{A_{M_{1,0}}^{ir \cdot j}} = \frac{A_\infty^{ir \cdot j} - A_0^{ir \cdot j}}{A_0^{ir \cdot j}} \quad 2.49$$

cu $j = 1$ sau 2 .

Mărimea $\delta_\infty^{ir \cdot j}$, dată de relația (2.49), reprezintă variația relativă a absorbbanței în starea fotostaționară. Ea este calculată din valori de absorbbanță care pot fi citite direct din spectrul de absorbție la momentul inițial (înainte de iradiere, când în sistem se află doar izomerul *trans* la concentrația c_0), A_0 și la starea fotostaționară, la lungimea de undă $\lambda_{obs} = \lambda_{ir}$, A_∞ . Valoarea calculată cu ajutorul relației (2.48) a gradului de conversie γ_∞^{ir2} , introdusă în relația (2.45), oferă posibilitatea calculării spectrului de absorbție al izomerului *cis* în stare pură în domeniul lungimilor de undă ale spectrului de absorbție corespunzător izomerului *trans*. Această estimare este condiționată de calcularea termenului $\Delta_\infty^{ir/obs}$, dat de (2.46), din spectrul de absorbție corespunzător stării fotostaționare obținut prin iradiere la $\lambda_{ir,2}$, notat $\Delta_\infty^{ir2/obs}$.

2.2. Izomerizarea *trans-cis-trans* în derivați de azobismaleimide

2.2.1. Fotoizomerizarea *trans-cis* în soluție a cromoforilor azobenzenici în azobismaleimide

Cromoforii azoaromatici studiați sunt molecule de tip azobenzenic a căror structură este prezentată în figura 2.1 [146,147]. Cei doi compuși diferă prin poziția grupei metil la nucleul benzenic, ABM1 având grupa metil în poziția orto, iar ABM2 în poziția para.

Azobismaleimida *trans*-ABM2 se caracterizează din punct de vedere al spectrelor de absorbție în domeniul UV-Vis prin două benzi de absorbție de intensități diferite (figura 2.2). Banda de absorbție corespunzătoare tranziției $n \rightarrow \pi^*$, situată în domeniul vizibil, este de intensitate mică, banda corespunzătoare tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$, care se găsește în domeniul UV fiind foarte intensă. Spectrul azocromoforului ABM2 a fost măsurat utilizând ca solvent dimetilformamida (DMF), concentrația fiind de ordinul $\sim 10^{-5}$ M.

Banda de absorbție din domeniul UV are un maxim situat aproximativ la 345 nm cu un coeficient molar de absorbție în valoare de $21740 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

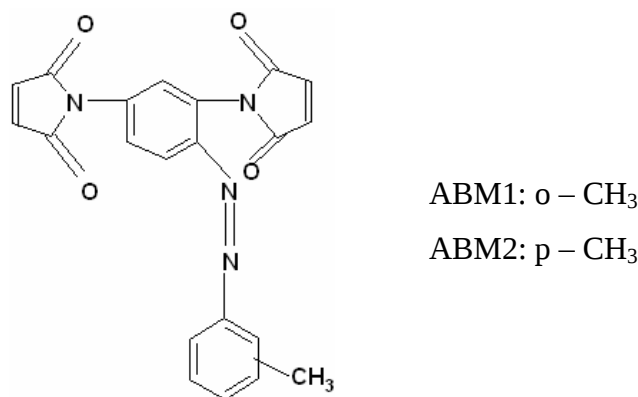


Fig. 2.1 Structura chimică a azobismaleimidelor luate în studiu

Banda de absorbție din domeniul vizibil are maximumul la 447 nm, fiind de intensitate mult mai mică comparativ cu banda din domeniul UV, iar coeficientul molar de absorbție este de $1260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Această bandă este denumită și banda „azo”, fiind caracteristică azocromoforilor aromatici.

Izomerul *cis* este termodinamic instabil, iar spectrul de absorbție a fost estimat

prin metoda Fischer cu iradierea la două lungimi de undă, 334 nm și 365 nm.

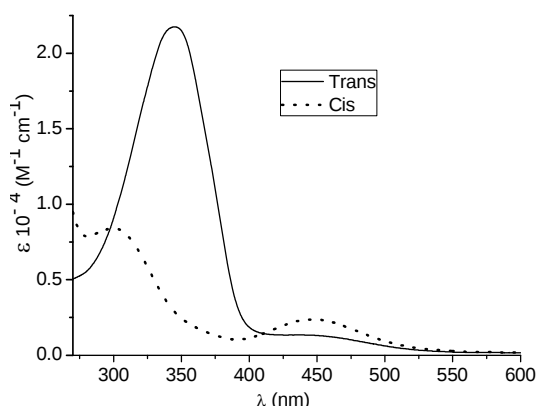


Fig. 2.2 Spectrele electronice de absorbție ale azobismaleimidei ABM2 în cele două forme izomere

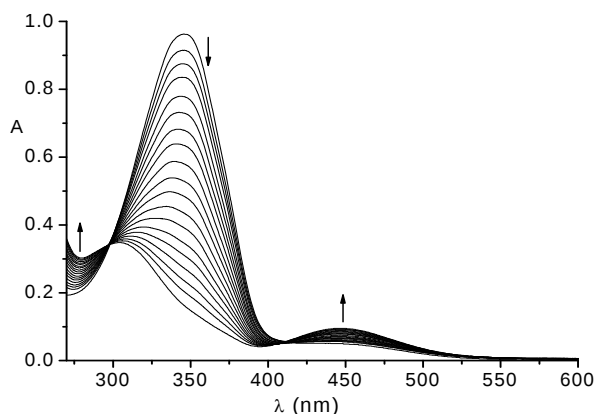


Fig. 2.3 Spectrele de absorbție pentru azobismaleimida ABM2 în soluție de DMF, la diferite durate de iradiere cu $\lambda_{ir} = 365$ nm

Se observă că banda izomerului *cis* de la 447 nm este mai intensă decât banda caracteristică izomerului *trans* datorită tranziției $n \rightarrow \pi^*$ permisă pentru conformația *cis* ($\epsilon = 2390 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Totodată, se remarcă dispariția benzii cu maximul la 345 nm, specifică geometriei planare a izomerului *trans* și apariția benzii de absorbție de la 300 nm, caracteristică izomerului *cis* [16].

Pentru studiul izomerizării azocromoforului ABM2 s-au efectuat iradiieri în soluții care prezintă aceeași absorbantă (~ 1). S-a utilizat ca solvent DMF, iar iradiierile s-au efectuat utilizând un filtru de 365 nm, intensitatea radiației monocromatice fiind de până la 7 W m^{-2} . Succesiunea spectrelor la iradiere este dată în figura 2.3. Se observă prezența a două puncte isosbestice la aproximativ 298 nm, respectiv 411 nm. Acest lucru confirmă existența în soluție a două specii absorbante reprezentate de cei doi izomeri *trans* și *cis* [148,149] între care au loc procese termice și fotofizice. Prin iradiere cu radiație având lungimea de undă de 365 nm, evoluția sistemului se caracterizează prin dispariția în timp a izomerului *trans*, observată în spectru prin scăderea intensității benzii de absorbție de la 345 nm și apariția izomerului *cis*, observată în spectru prin creșterea intensității benzii de la 447 nm. Menținerea celor două puncte isosbestice pe parcursul iradierii denotă faptul că în sistem are loc doar procesul de izomerizare, iar cinetica reacției decurge printr-o singură etapă [150].

Spectrul electronic de absorbție al azocromoforului ABM1 în DMF prezintă o

bandă de absorbție $\pi \rightarrow \pi^*$ cu maximul la 343 nm cu $\epsilon = 18160 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, iar banda de intensitate mică corespunzătoare tranziției $n \rightarrow \pi^*$ are maximul la 444 nm.

În figura 2.7 s-a reprezentat ecuația lui Zimmerman (2.25). Dispunerea punctelor experimentale după o dreaptă demonstrează că procesul de fotoizomerizare *trans-cis* decurge după o cinetică de ordinul unu pentru ambii cromofori.

Ținând cont de relația constantei de viteză dată de Zimmerman (2.24), cu ajutorul valorilor constantelor de viteză $B^{\text{ir}}(\text{ABM2}) = 3,54 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ și $B^{\text{ir}}(\text{ABM1}) = 1,89 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, obținute din pantele dreptelor corespunzătoare din figura 2.7, se poate calcula raportul randamentelor cuantice ale celor doi azocromofori $(\phi_T^{\text{ir}})_{\text{ABM2}} / (\phi_T^{\text{ir}})_{\text{ABM1}} = 2,4$. Se observă că, prin introducerea grupării metil în poziția orto a inelului aromatic din gruparea azocromoforă, randamentul cuantic scade chiar de două ori. Prin urmare, împiedicările sterice induse în gruparea cromoforă duc la scăderea gradului de transformare a izomerului *trans* cât și a eficienței procesului de izomerizare [153].

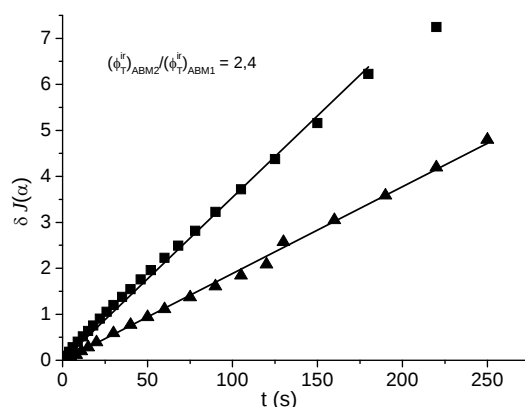


Fig. 2.7 Reprezentarea ecuației lui Zimmerman pentru fotoizomerizarea *trans-cis* ($\lambda_{\text{ir}} = 365 \text{ nm}$) în soluțiile de ABM1 ($\blacktriangle$) și ABM2 ($\blacksquare$) în DMF cu $[T]_0 = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Comportarea fotocromă a azobismaleimidelor ABM1 și ABM2 a fost studiată în solvenți cu polaritate diferită: toluen, tetrahidrofuran (THF), diclormetan (DCM), dimetilformamidă (DMF).

Din tabelul 2.1 se constată faptul că practic parametrii fotocinetici la fotoizomerizare nu depind de polaritatea solventului deși există studii care indică dependența constantelor de viteză de diverși parametri de solvent (indice de refracție, constantă dielectrică) [154,155].

Revenirea *cis-trans* a cromoforilor azoaromatici în diferiți solvenți pentru cele două azobismaleimide a fost investigată prin iradiere cu radiația din vizibil la 436 nm. În figura 2.11 sunt evidențiate modificările spectrale care au loc pentru o soluție a azobismaleimidei ABM2 în toluen.

Tab.2.1 Parametrii cinetici la fotoizomerizarea derivaților de azobismaleimidă în diferiți solvenți

Proba	Solvent	$\lambda_{\max}$ (nm)	$A(t)/A(\infty)$	$k_{t-c} \times 10^2$ (s)	$k_{c-t} \times 10^2$ (s)	$t_{1/2}$ (s)
ABM2	THF	344	0.18	1.81	2.27	33
	Toluen	345	0.17	1.99	2.55	30
	DMF	345	0.16	1.55	2.06	28
ABM1	DCM	344	0.39	0.98	1.17	118
	DMF	344	0.34	1.01	1.60	120

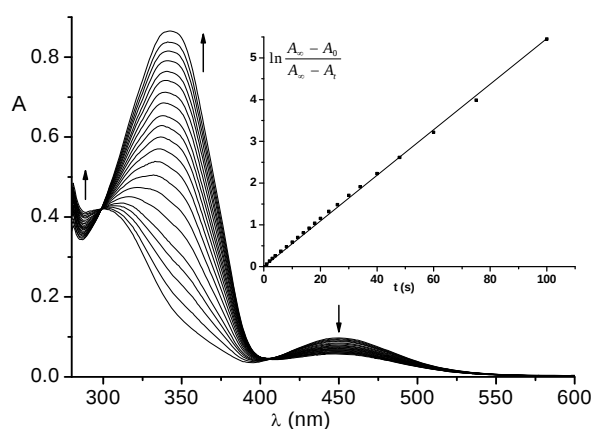


Fig. 2.11 Modificarea spectrului de absorbție pentru ABM2 în soluție de toluen la iradiere cu radiația de 436 nm, precum și reprezentarea cineticii de ordinul unu a fotoreacției *cis-trans*

Revenirea *cis-trans* sub acțiunea radiației albastre respectă, de asemenea, o cinetică de ordinul unu, indiferent de natura solventului valorile constantelor de viteză nefiind semnificativ diferite. Și în acest caz constantele de viteză la revenirea prin iradiere cu radiația albastră sunt mai mari pentru azobismaleimida ABM2 decât pentru ABM1 (tabelul 2.1).

2.2.2. Fotoizomerizarea *trans-cis* a politioeterimidei cu unități azobenzenice în soluție

Pentru a pune în evidență influența mediului din imediata vecinătate a azocromoforului s-a efectuat reacția de fotoizomerizare a acestuia atașat covalent, lateral, pe un lanț polimeric p(ABM2), reprezentat în figura 2.12 [154,157].

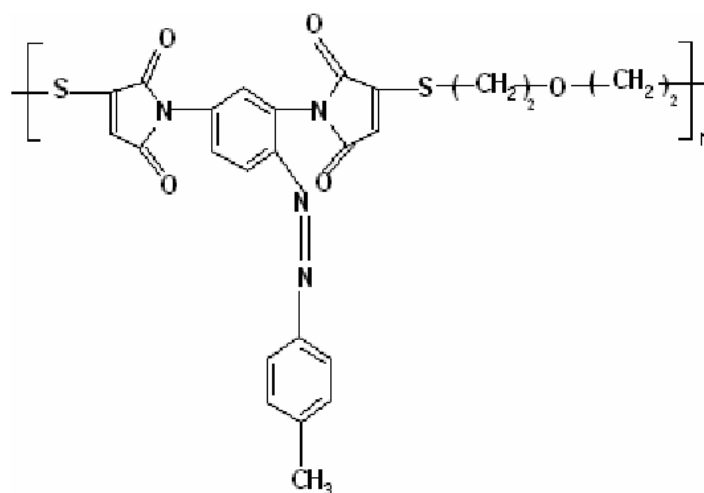


Fig. 2.12 Structura azopolitioeterimidei p(ABM2)

Tabloul spectrelor înregistrate la diferite intervale de timp la iradiere cu 365 nm în soluție de DMF este asemănător cu cel obținut la iradierea azocromoforului ABM2.

Influența lanțului polimeric asupra evoluției fotoizomerizării poate fi pusă în evidență și prin reprezentarea curbelor cinetice de forma $A(t)/A(0) = f(t)$ în figura 2.14 pentru ABM2 (la o singură concentrație de ordinul $\sim 10^{-5}$ M) și pentru p(ABM2) (la două concentrații ale grupelor azocromofore de ordinul $\sim 10^{-5}$ și $\sim 10^{-6}$ M).

În cazul p(ABM2), cinetica fotoizomerizării este influențată de concentrația polimerului în soluție. Pentru toate cele trei cazuri prezentate în figura 2.14 s-au calculat viteza inițială de fotoizomerizare (v_0) din panta curbei la momentul inițial ($v_0 = [d(A_\infty/A_0)/dt]_{t \rightarrow 0}$) și gradul de conversie la fotoizomerizare ($1 - A_\infty/A_0$) (tabelul 2.2).

În cazul soluțiilor de ABM2 și p(ABM2) cu concentrații în grupe azocromofore de același ordin de mărime ($[T]_0 \sim 10^{-5}$ M), parametrii cinetici din tabelul 2.2 sunt diferiți.

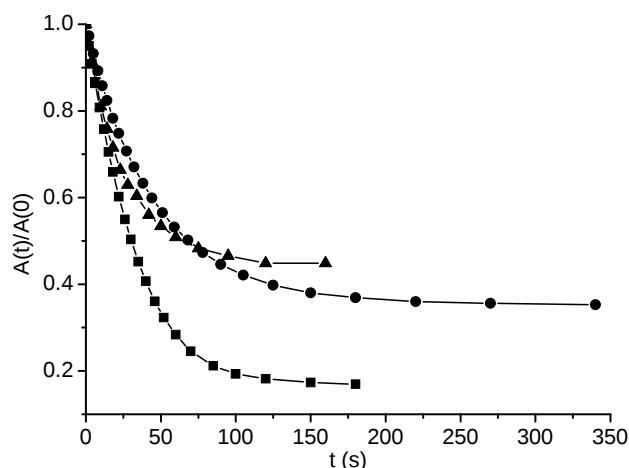


Fig. 2.14 Curbele cinetice la fotoizomerizare cu iradiere cu $\lambda_{ir} = 365$ nm ale soluțiilor în DMF pentru ABM2 (■) și p(ABM2) (●), cu $[T]_0^a \sim 10^{-5}$ M și pentru p(ABM2) cu $[T]_0^a \sim 10^{-6}$ M (▲)
^a $[T]_0$ - concentrația de grupe azocromofore în izomerul *trans* la momentul inițial

Tab. 2.2 Viteza inițială și gradul de conversie pentru soluțiile de ABM2 și p(ABM2) în DMF

Proba	$[T]_0^a 10^{-5}$ (M)	$v_0 10^2$ (s ⁻¹)	$1 - A_\infty / A_0$
ABM2-5	4,49	1,61	0,83
p(ABM2)-5	4,56	1,02	0,65
p(ABM2)-6	0,53	1,60	0,55

Fotoizomerizarea azocromoforului atașat de lanțul polimeric (p(ABM2)-5) este caracterizată prin valori mai mici pentru viteza inițială și gradul de conversie, comparativ cu soluția de ABM2 în aceeași concentrație (ABM2-5). Acest lucru poate fi explicat prin împiedicările sterice cauzate de segmentele de lanț polimeric [161-165] care se găsesc în concentrație mare pentru valoarea $[T]_0 \sim 10^{-5}$. Fotoizomerizarea probei în soluția cu $[T]_0 \sim 10^{-6}$ M (p(ABM2)-6)) este caracterizată prin aceeași valoare a vitezei inițiale ca și soluția ABM2-5, însă gradul de conversie corespunzător soluției p(ABM2)-6 este mult mai mic. Egalitatea vitezelor inițiale pentru cele două specii de cromofori în soluții de concentrații diferite poate fi explicată prin numărul mic de segmente de lanț polimeric pentru concentrația dată de grupe cromofore din soluția de polimer p(ABM2)-6. Acest lucru determină o anumită distribuție a segmentelor de lanț în volumul soluției ceea ce duce la diminuarea împiedicărilor sterice, fapt care favorizează izomerizarea grupelor cromofore [166-169]. Gradul de conversie mic la concentrație mai mică în izomeri *trans* în soluția p(ABM2)-6 poate fi

datorat unor structuri chimice care induc împiedicări sterice independente de concentrația segmentelor de lanț, care limitează evoluția reacției de fotoizomerizare.

În general fotoizomerizarea cromoforilor azoaromatici decurge după o cinetică de ordinul unu descrisă de o funcție monoexponențială care poate fi obținută prin antilogaritmare a ecuației (2.39) sub forma:

$$A^{ir/obs}(t) - A^{ir/obs}(\infty) = [A^{ir/obs}(0) - A^{ir/obs}(\infty)] \exp[-k^{ir} f^{ir}(t)] \quad 2.54$$

unde:

$$k^{ir} = I_0^{ir} (\varepsilon_T^{ir} \phi_T^{ir} + \varepsilon_C^{ir} \phi_C^{ir}) = I_0^{ir} K^{ir} \quad 2.55$$

reprezintă constanta de viteză aparentă, iar $f^{ir}(t)$ integrala factorului fotocinetice dată de relația (2.36).

Pentru calculul constantei de viteză, k^{ir} , se utilizează ecuația (2.39) în care se introduce notația constantei de viteză aparentă (2.55):

$$\ln \frac{A^{ir/obs}(0) - A^{ir/obs}(\infty)}{A^{ir/obs}(t) - A^{ir/obs}(\infty)} = k^{ir} f^{ir}(t) \quad 2.56$$

Prin reprezentarea grafică a ecuației (2.56) se obține o dreaptă cu intersecția în origine și panta dată de constanta de viteză aparentă.

În figura 2.15 este reprezentată ecuația (2.56) pentru cele două tipuri de cromofori, liber (ABM2) și legat lateral de lanțul polimeric (p(ABM2)) în soluția de DMF.

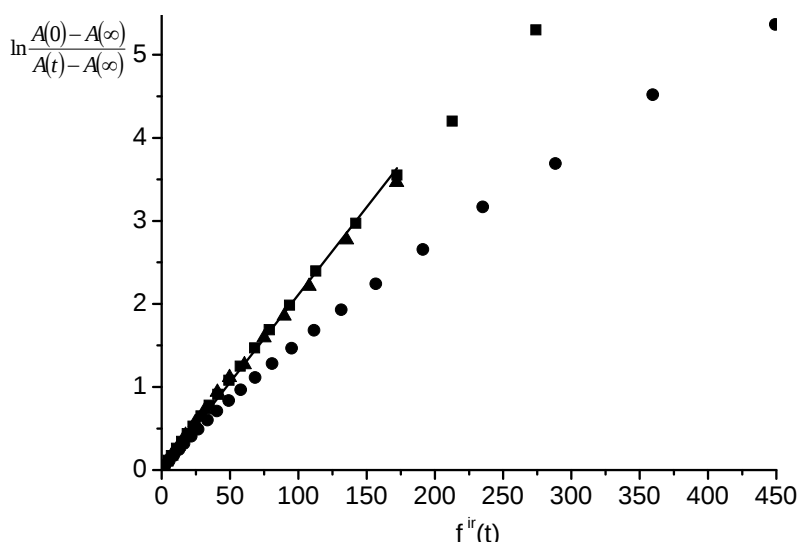


Fig. 2.15 Reprezentarea ecuației (2.56) la fotoizomerizare cu $\lambda_{ir} = 365$ nm a soluțiilor în DMF pentru ABM2-5 (■), p(ABM2)-5 (●) cu $[T]_0 \sim 10^{-5}$ M și p(ABM2)-6 cu $[T]_0 \sim 10^{-6}$ M (▲)

Pentru soluția de cromofor liber ABM2-5, unde nu există împiedicări sterice, se observă că dependența este liniară pe tot domeniul duratei de iradiere. Respectarea ecuației (2.56) demonstrează că evoluția la fotoizomerizare a cromoforului liber decurge după un mecanism unimolecular descris de o cinetică de ordinul întâi cu o constantă de viteză aparentă dată de panta pozitivă a dreptei corespunzătoare [172,173]. Cromoforul atașat de lanțul polimeric în soluție diluată, p(ABM2)-6, manifestă, de asemenea, o dependență liniară pe tot parcursul izomerizării, panta drepte fiind aproape identică cu cea a cromoforului liber. Comportarea asemănătoare a celor două specii de cromofori aflate la concentrații diferite demonstrează faptul că mediul din imediata vecinătate a cromoforului atașat lateral de lanțul polimeric în soluție diluată este asemănător cu cel din imediata vecinătate a cromoforului liber [174-177]. Astfel, concentrația segmentelor de lanț din imediata vecinătate a cromoforului atașat de catena principală, în soluție diluată, este suficient de mică astfel încât împiedicările sterice pot fi neglijate.

În cazul soluției p(ABM2)-5, având aceeași concentrație a grupelor azocromofore ca și soluția ABM2-5, se constată o deviere de la dependența liniară a datelor experimentale în reprezentarea coordonatelor date de ecuația (2.56). Faptul că reprezentarea punctelor experimentale nu respectă o lege care descrie o cinetică de ordinul unu sugerează că reacția de fotoizomerizare decurge după un mecanism cu o cinetică cu un ordin diferit de unu sau care nu poate fi descris printr-o singură funcție monoexponențială.

Un indicator al devierii reacției de fotoizomerizare de la cinetica de ordinul unu cu o posibilă implicare a mai multor specii reactante este reprezentarea diagramei diferențelor de absorbanță (ecuația 2.50) din figura 2.16.

Se observă că, în cazul cromoforului atașat de lanțul polimeric, p(ABM2), cu aceeași concentrație în soluție cu cea a azocromoforului liber ABM2, punctele experimentale se dispun după curbe care prezintă puncte de intersecție (figura 2.16). Acest lucru demonstrează că în soluția de polimer procesul global de fotoizomerizare al azocromoforilor atașați de lanțul polimeric nu mai decurge după un mecanism de ordinul unu [150,151]

Similitudinea procesului de fotoizomerizare la soluțiile ABM2-5 și p(ABM2)-6 poate fi explicată printr-o mișcare liberă a cromoforilor atașați de lanț. Gradul de libertate la polimerul p(ABM2), asemănător cu cel al cromoforilor liberi ABM2, este determinat de o conformație extinsă a lanțului polimeric în soluția p(ABM2)-6, astfel

încât mediul din imediata vecinătate a cromoforului nu este congestionat. Densitatea de segmente din jurul cromoforului este mică, aşadar volumul liber din imediata vecinătate a cromoforului este mai mare decât volumul liber critic necesar izomerizării.

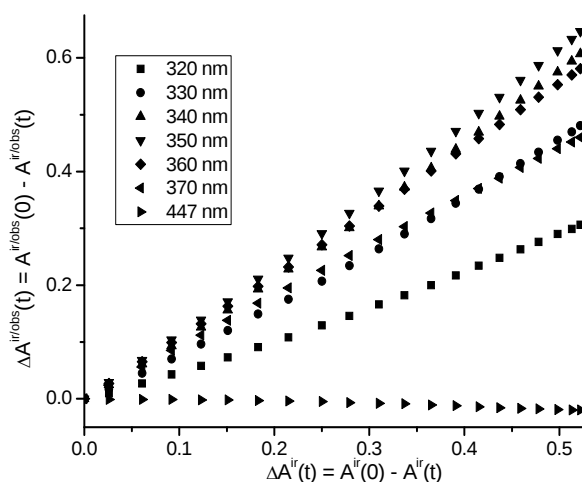


Fig. 2.16 Diagrama diferențelor de absorbanță ale fotoreacției *trans*→*cis* pentru proba p(ABM2)-5 în DMF cu $[T]_0 \sim 10^{-5}$ M la iradiere cu $\lambda_{ir} = 365$ nm

Deoarece distribuția volumului liber în soluția de polimer are un caracter statistic, se poate spune că la o anumită fracție de grupe cromofore apar împiedicări sterice, dar numărul acestora este suficient de mic pentru a fi neglijat. Datorită numărului mare de grupe cromofore atașate de lanț din soluția de polimer p(ABM2)-6, care nu întâmpină împiedicări sterice, izomerizarea acestora decurge după o cinetică de ordinul unu cu o constantă de viteză aparentă comparabilă cu cea a cromoforului liber în soluția ABM2-5, astfel încât punctele experimentale din figura 2.16 se dispun pe aceeași dreaptă.

Atunci când concentrația polimerului este mare, în soluția p(ABM2)-5 are loc o schimbare semnificativă a mediului din imediata vecinătate a grupei cromofore, fapt care explică abaterea de la legea monoexponențială a cineticii de fotoizomerizare. Din figura 2.15 se observă că punctele experimentale pentru soluția p(ABM2)-5 prezintă inițial aceeași tendință ca și pentru cromoforul liber în soluția ABM2-5, după care se manifestă abaterea de la această tendință printr-o dependență a cărei pantă este mai mică. Ținând cont de această observație, se poate spune că reacția are loc printr-o etapă rapidă urmată de o altă etapă mai lentă. Defalcarea reacției de fotoizomerizare

în două trepte poate avea drept cauză creșterea concentrației polimerului în soluție, ceea ce determină descreșterea lungimii lanțului [178] datorită conformației strânse a lanțului polimeric. Prezența lanțurilor polimerice mai scurte în soluția p(ABM2)-5 crează o densitate crescută a segmentelor de lanț din jurul grupelor cromofore comparativ cu soluția diluată de polimer p(ABM2)-6. Astfel, unele grupe azocromofore care se află în acest mediu au o viteză de izomerizare mai lentă decât alte grupe care se află într-un mediu mai puțin congestionat și care pot izomeriza mai rapid [179].

Pe baza considerentelor de mai sus se poate trage concluzia că există două sisteme de reacție $T \xrightleftharpoons{h\nu} C$ care au loc cu viteze diferite în soluția de polimer p(ABM2)-5. Cele două sisteme de reacție, diferențiate pe baza vitezei procesului de fotoizomerizare, pot fi scrise astfel:



Indicii r și l se referă la cele două procese, rapid și respectiv lent, în care sunt implicați cei doi izomeri *trans* (T) și *cis* (C). Cele două reacții au loc paralel, ele fiind independente. Astfel, se poate considera că izomerii *trans* implicați în cele două procese au același coeficient molar de absorbție, acest lucru fiind valabil și pentru izomerii *cis*:

$$\varepsilon_{T_r}^{ir} = \varepsilon_{T_l}^{ir} = \varepsilon_T^{ir}; \quad \varepsilon_{C_r}^{ir} = \varepsilon_{C_l}^{ir} = \varepsilon_C^{ir} \quad 2.58$$

Diferența dintre izomerii *trans*, respectiv *cis* aflați în cele două medii diferite este dată de valoarea randamentelor lor cuantice care determină vitezele diferite ale celor două procese, rapid și lent.

Deoarece se presupune că cele două procese de fotoizomerizare sunt independente, se consideră că fiecare decurge după o cinetică de ordinul unu descrisă de o funcție monoexponențială. Procesul global poate fi descris ca fiind suma celor două procese (rapid și lent), iar cinetica corespunzătoare va fi descrisă de o funcție biexponențială obținută prin suma funcțiilor monoexponențiale (2.59) corespunzătoare fiecărui proces în parte [138]:

$$A^{ir/obs}(t) - A^{ir/obs}(\infty) = [A_r^{ir/obs}(0) - A_r^{ir/obs}(\infty)] \exp(-k_r^{ir} f^{ir}(t)) + [A_l^{ir/obs}(0) - A_l^{ir/obs}(\infty)] \exp(-k_l^{ir} f^{ir}(t)) \quad 2.59$$

Ecuția (2.59) descrie variația absorbantei în procesul global de fotoizomerizare dată de suma contribuțiilor corespunzătoare celor două procese, rapid și lent, cu constantele de viteză aparente corespunzătoare:

$$k_r^{ir} = I_0^{ir} (\varepsilon_T^{ir} \phi_{T_r}^{ir} - \varepsilon_C^{ir} \phi_{C_r}^{ir}) = I_0^{ir} K_r^{ir} \quad 2.60.a$$

$$k_l^{ir} = I_0^{ir} (\varepsilon_T^{ir} \phi_{T_l}^{ir} - \varepsilon_C^{ir} \phi_{C_l}^{ir}) = I_0^{ir} K_l^{ir} \quad 2.60.b$$

Se definește fracția procesului rapid ca fiind raportul:

$$\alpha = \frac{A_r^{ir/obs}(0) - A_r^{ir/obs}(\infty)}{A^{ir/obs}(0) - A^{ir/obs}(\infty)} \quad 2.60.c$$

Ținând cont de condiția de egalitate a coeficienților molari de absorbție se poate deduce egalitatea între raportul randamentelor cuantice și cel al constantelor de viteză:

$$r^{ir} = \frac{\phi_{T_r}^{ir}}{\phi_{T_l}^{ir}} = \frac{\phi_{C_r}^{ir}}{\phi_{C_l}^{ir}} = \frac{k_r^{ir}}{k_l^{ir}} \quad 2.62$$

Reprezentând ecuația biexponențială (2.59) pentru soluția de polimer p(ABM2)-5, se pot calcula cele două constante de viteză și fracția procesului rapid. Acestea sunt prezentate în tabelul 2.3 împreună cu constantele de viteză obținute cu ajutorul ecuației liniare (2.54) pentru soluțiile ABM2-5 și p(ABM2)-6. Din tabelul 2.3 se observă că valorile constantelor de viteză corespunzătoare azocromoforului liber din soluția ABM2-5 și a cromoforului atașat de lanțul polimeric în soluția p(ABM2)-6 sunt cuprinse între cele obținute pentru procesele rapid și lent din soluția de polimer p(ABM2)-5.

Valoarea mică a constantei de viteză corespunzătoare procesului lent este cauzată de prezența mediului congestionat din jurul grupării cromofore care delimitează un volum liber mai mic decât volumul critic necesar izomerizării [180], determinând apariția împiedicărilor sterice. În cazul cromoforului liber din soluția ABM2-5 sau a celui atașat de lanțul polimeric în soluția p(ABM2)-6, grupele cromofore dispun de un volum liber mai mare decât volumul critic necesar izomerizării. Astfel, viteza de reacție este determinată de concentrația inițială a reactantului (a izomerilor *trans*), precum și de bariera energetică care trebuie depășită de izomerul *trans* pentru a trece în izomerul *cis* mai puțin stabil termodinamic. În cazul cromoforilor atașați de lanțul polimeric în soluția p(ABM2)-5, bariera de potențial dintre cele două forme izomere este mai mare datorită energiei suplimentare care trebuie consumată pentru a învinge împiedicărilor sterice. Acest consum energetic suplimentar duce la o scădere a constantei de viteză pentru cromoforii aflați într-un

volum liber mai mic decât volumul liber critic necesar izomerizării.

Tab. 2.3 Parametrii cinetici calculați din curbele cinetice pentru soluțiile de ABM2 și p(ABM2) în DMF la iradiere cu $\lambda_{ir} = 365 \text{ nm}$

Proba	$[T]_0 \cdot 10^{-5}$ (M)	α	$k^{ir} 10^2$ (s ⁻¹)	
			<i>rapid</i>	<i>lent</i>
p(ABM2)-4	40,4	0,14	4,47	1,21
p(ABM2)-5	4,56	0,28	4,21	1,22
p(ABM2)-6	0,53	-	2,06	
ABM2-5	4,49	-	2,11	

Ținând cont de distribuția statistică a volumului liber, se presupune existența a două fracții de grupe cromofore cu proprietăți cinetice diferite în cazul polimerului în soluție mai concentrată (p(ABM2)-5) [181,182]. O primă fracție din p(ABM2) se află într-un volum liber mai mare decât volumul critic, având o cinetică de fotoizomerizare a izomerilor *trans* de ordinul întâi, cu o constantă de viteză apropiată ca valoare de cea a cromoforului liber ABM2 - definind procesul rapid. Pentru a doua fracție de izomeri *trans*, care se găsesc într-un volum liber mai mic decât volumul critic necesar izomerizării, procesul decurge cu o viteză mai mică decât în primul caz datorită împiedicărilor sterice - definind procesul lent.

Pentru a studia efectul concentrației soluției asupra cineticii de fotoizomerizare s-a efectuat iradierea unei soluții de polimer a cărei concentrație în grupe cromofore atașate de lanțul polimeric este cu un ordin de mărime mai mare decât concentrația soluției ABM2-5 ($[T]_0 \sim 10^{-4} \text{ M}$), notată p(ABM2)-4. Se observă din tabelul 2.3 că valoarea celor două constante de viteză, corespunzătoare procesului lent și rapid, nu se modifică semnificativ comparativ cu soluția p(ABM2)-5. Cu toate acestea are loc o scădere la jumătate a fracției procesului rapid, ceea ce sugerează faptul că mecanismul fotoizomerizării nu se modifică, însă are loc o creștere a numărului de împiedicări sterice. Acest lucru este determinat de creșterea concentrației polimerului având ca rezultat reducerea ponderii proceselor rapide la viteza globală de fotoizomerizare *trans*→*cis*. Scăderea poate fi corelată cu numărul redus de segmente cu flexibilitate ridicată din imediata vecinătate a cromoforului odată cu creșterea concentrației [193].

2.2.3. Revenirea radiativă *cis-trans* a cromoforilor azobenzenici în soluție

În figura 2.17 sunt redată spectrele de absorbție ale probelor ABM2 și p(ABM2) în soluție de DMF la diferite perioade de iradiere cu radiația de lungime de undă de 436 nm. Evoluția spectrală în timp se caracterizează prin creșterea intensității

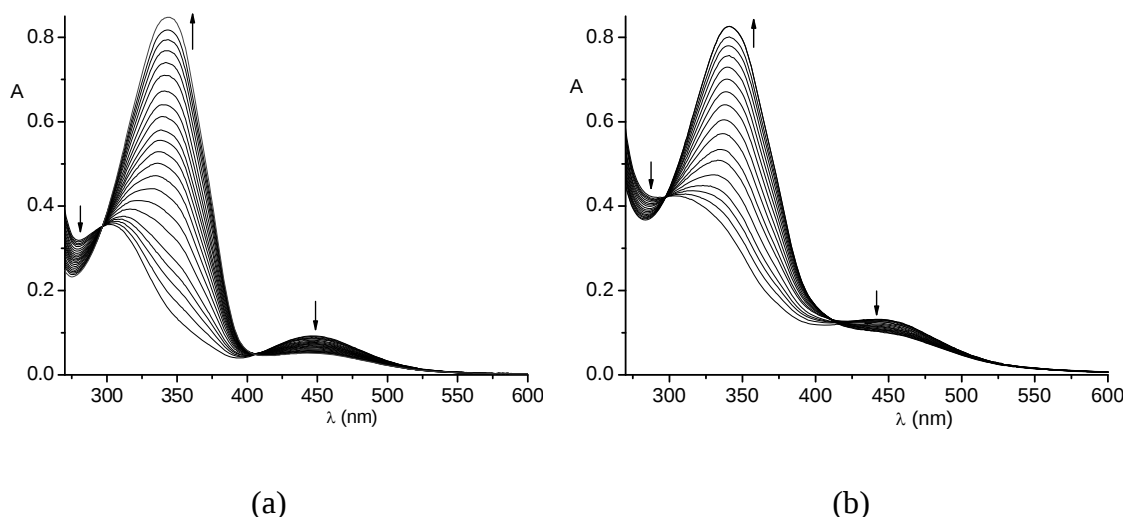


Fig. 2.17 Spectrele de absorbție pentru ABM2 (a) și p(ABM2) (b) în DMF la diferite intervale de timp de iradiere cu $\lambda_{ir} = 436$ nm

benzii de absorbție de la 345 nm și scăderea intensității benzii localizate la 447 nm, atât pentru soluția de cromofor ABM2, cât și pentru soluția de azopolimer. Și în acest caz se observă păstrarea punctelor isosbestice de la 298 nm și 411 nm, ca și în cazul reacției fotochimice *trans*→*cis*.

Ecuatie liniară care descria cinetica de ordinul unu a fotoreacției *cis-trans* este următoarea [194]:

$$\ln \frac{A^{ir/obs}(0) - A^{ir/obs}(\infty)}{A^{ir/obs}(t) - A^{ir/obs}(\infty)} = k^{ir} t \quad 2.64$$

unde $k^{ir} = 2,303I_0^{ir}(\epsilon_T^{ir}\phi_T^{ir} + \epsilon_C^{ir}\phi_C^{ir})$ - reprezintă constanta de viteză a fotoreacției.

Din reprezentarea ecuației (2.64), în figura 2.18 se observă că atât pentru soluția de cromofori liberi, cât și pentru cei legați lateral de lanțul polimeric fotoreacția *cis*→*trans* decurge printr-un mecanism care respectă o cinetică de ordinul unu, obținându-se un fascicol de drepte cu pante diferite.

În tabelul 2.4 sunt prezentate valorile constantei de viteză pentru cromoforul

liber k_m^{ir} , raportate la constantele de viteză corespunzătoare soluțiilor de polimer, k_p^{ir} .

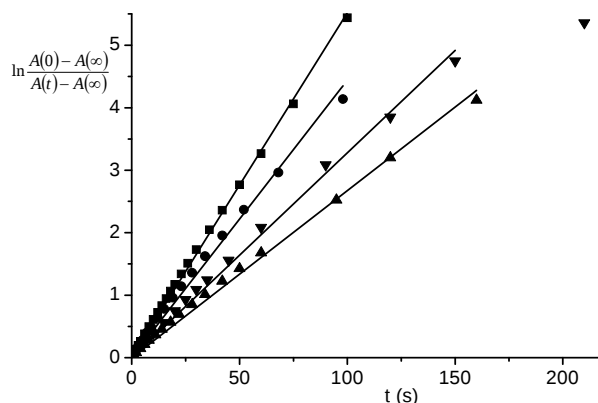


Fig. 2.18 Reprezentarea ecuației (2.64) la fotoizomerizarea *cis*→*trans*, $\lambda_{ir} = 436$ nm, a soluțiilor de ABM2-5 (■), ABM1 (▼), p(ABM2)-5 (●) și p(ABM2)-4 (▲) în DMF

Se observă că în cazul soluțiilor ABM2-5 și p(ABM2)-5 cu concentrațiile de ordinul $[T]_0 \sim 10^5$ M, viteza de reacție nu suferă o modificare semnificativă.

Prin creșterea cu un ordin de mărime ($[T]_0 \sim 10^{-4}$ M) a concentrației cromoforilor legați lateral de lanțul polimeric, în soluția p(ABM2)-4 constanta de viteză scade de două ori față de cea corespunzătoare soluției cromoforului liber ABM2-5 (tabelul 2.4).

Tab. 2.4 Parametrii cinetici calculați pentru compușii azobismaleimideici în soluție, $\lambda_{ir} = 436$ nm.

Proba	$[T]_0 \cdot 10^{-5}$ (M)	k_{ABM2}^{ir}/k_j^{ir} ^a
ABM2-5	4,49	1,0
ABM1-5	4,51	1,7
p(ABM2)-5	4,56	1,2
p(ABM2)-4	40,4	2,1

^a k_{ABM2}^{ir} - constanta de viteză pentru ABM2; j = ABM1, ABM2, p(ABM2).

Valorile apropiate ale constantelor de viteză pentru reacțiile de fotoizomerizare *cis*→*trans* în soluțiile ABM2-5 și p(ABM2)-5 se explică prin faptul că iradierea cu radiația monocromatică de 436 nm duce la formarea stării excitate $n-\pi^*$ care induce izomerizarea printr-un mecanism de inversie [195].

Atunci când soluția de polimer p(ABM2)-4, în care $[T]_0 \sim 10^{-4}$ M, este supusă iradierii, constanta de viteză scade de două ori față de azocromoforul ABM2 în soluția

ABM2-5. Explicația constă în creșterea fracției de izomeri *cis* care se găsesc într-un mediu congestionat. Cauza poate fi datorată creșterii densității segmentelor de lanț prin contractarea lanțului și a numărului de interacțiuni intermoleculare create de efectul de interpenetrare odată cu creșterea concentrației în soluția de polimer.

Constanta de viteză a procesului de fotoizomerizare *cis-trans* în soluție, cu concentrația de ordinul $\sim 10^{-5}$ M (ABM1-5), este de 1,7 ori mai mică decât cea corespunzătoare soluției ABM2-5 datorită interacțiunilor sterice create de gruparea metil din poziția orto a moleculei ABM1. Prin urmare, efectul împiedicărilor sterice din soluția foarte concentrată p(ABM2)-4 este mai puternic decât cel creat de gruparea metil din poziția orto a azocromoforului ABM1.

2.2.4. Revenirea termică *cis-trans* în soluție

Pentru studiul revenirii termice (la întuneric) *cis*→*trans* s-au supus iradierii cu o radiație electromagnetică, utilizând filtrul de 365 nm, soluții de cromofor liber și cromofor legat lateral de lanțul polimeric, în DMF, în vederea fototransformării *trans*→*cis*. După atingerea stării fotostaționare soluțiile de azocromofori au fost încălzite la întuneric la diferite temperaturi pentru a urmări evoluția izotermă a reacției de izomerizare *cis*→*trans*.

Sucesiunea spectrelor de absorbție, înregistrate la diferite intervale de timp pentru soluțiile ambelor tipuri de azocromofori, ABM2 și p(ABM2), este similară cu cea de la iradierea cu radiația de 436 nm [156].

Pentru soluțiile de cromofori liberi, ABM2, conversiile termice *cis*→*trans* au avut loc la temperaturile 40, 50, 60, 70 °C iar concentrațiile au fost $[T]_0 = 4,5 \cdot 10^{-5}$ M. Modelul cinetic abordat a fost cel al unui mecanism de ordinul unu descris de ecuația liniară [200]:

$$\ln \frac{A^{ir/obs}(0) - A^{ir/obs}(\infty)}{A^{ir/obs}(t) - A^{ir/obs}(\infty)} = k \cdot t \quad 2.65$$

unde: k – este constanta de viteză a reacției de ordinul unu, care este dată de ecuația lui Arrhenius:

$$\ln k = \ln Z - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad 2.67$$

Z – reprezintă factorul preexponențial, E_a – energia de activare a reacției, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, T – temperatura absolută.

Reprezentările grafice ale ecuației (2.65) pentru soluțiile cromoforilor liberi la cele patru temperaturi enumerate mai sus sunt date în figura 2.20, iar reprezentarea ecuației lui Arrhenius (2.67) este dată în figura 2.21.

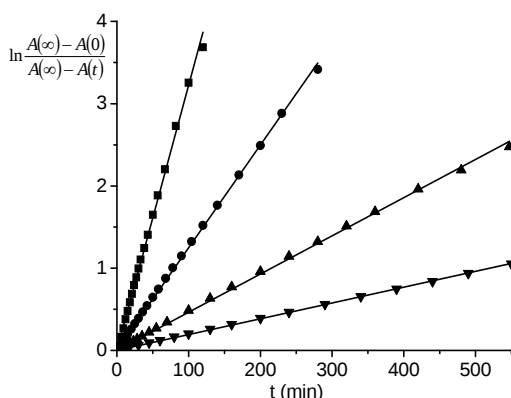


Fig. 2.20 Reprezentarea ecuației (2.65) pentru ABM2 în DMF la revenirea termică pentru 40 (■), 50 (●), 60 (▲) și 70 °C (▼)

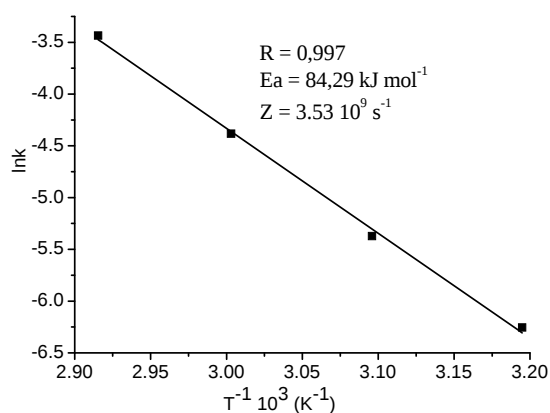


Fig. 2.21 Reprezentarea ecuației lui Arrhenius la revenirea termică pentru ABM2 în DMF

Tab. 2.5 Constantele de viteză la revenirea termică pentru ABM2 în DMF

t (°C)	k·10 ⁵ (s ⁻¹)	t (°C)	k·10 ⁴ (s ⁻¹)
40	3,20	60	2,08
50	7,73	70	5,37

Comportarea la izomerizare a grupărilor azocromofore în soluția de polimer (p(ABM2)) diferă față de soluția cromoforului liber ABM2, indicând influența catenei macromoleculare asupra reacției de izomerizare *cis*→*trans*. La temperaturi ridicate de 60, 70 și 80 °C (figura 2.22.b) reprezentarea datelor experimentale în coordonatele ecuației (2.65) prezintă o dependență liniară, iar la temperaturi mai joase de 40 și 50 °C (figura 2.22.a) apar abateri de la liniaritate.

La temperaturile de 40 și 50 °C se observă două domenii liniare de pante diferite. Ca și în cazul izomerizării radiative *cis*→*trans* în soluție, există două procese, lent și rapid, care au loc paralel, ambele fiind caracterizate de o cinetică de ordinul unu, descrisă matematic de funcții monoexponențiale. Combinarea celor două procese diferite duce la un proces global descris de o funcție biexponențială [209]:

$$\frac{A^{ir/obs}(0) - A^{ir/obs}(\infty)}{A^{ir/obs}(t) - A^{ir/obs}(\infty)} = \alpha \exp(-k_r t) + (1 - \alpha) \exp(-k_l t) \quad 2.68$$

unde k_r și k_l reprezintă constantele de viteză pentru procesul rapid respectiv lent, α este fracția procesului rapid.

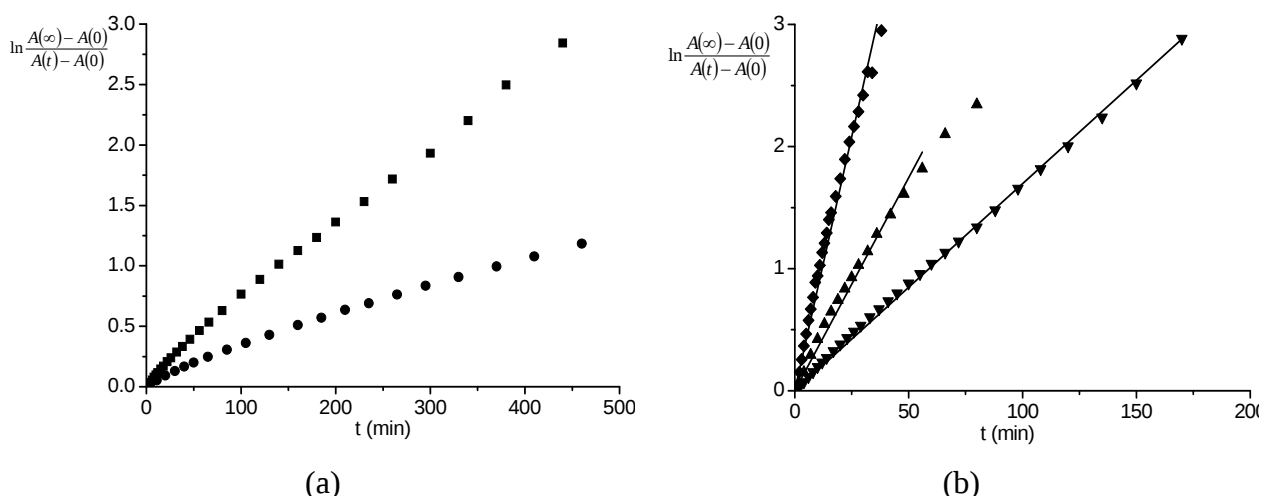


Fig. 2.22 Reprezentarea ecuației (2.65) pentru p(ABM2) în DMF la revenirea termică pentru temperaturile: 40 (■), 50 (●) (a), 60 (▲), 70 (▼) și 80 (◆) °C (b)

Tab. 2.6 Parametrii cinetici la revenirea termică pentru p(ABM2) în DMF

t (°C)	α	k_l (s ⁻¹)	k_r (s ⁻¹)
40	0,16	$3,62 \cdot 10^{-5}$	$2,62 \cdot 10^{-4}$
50	0,17	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$5,87 \cdot 10^{-4}$
60	-	$2,83 \cdot 10^{-4}$	
70	-	$5,82 \cdot 10^{-4}$	
80	-	$1,43 \cdot 10^{-3}$	

Prin reprezentarea funcției biexponențiale (2.68) s-au putut calcula constantele de viteză corespunzătoare celor două procese de viteze diferite pentru temperaturile de 40 și 50 °C (tabelul 2.6).

Constantele de viteză corespunzătoare procesului lent pentru soluțiile de p(ABM2) (tabelul 2.6) au același ordin de mărime ca la soluțiile de ABM2 (tabelul 2.5), pentru cele două temperaturi raportul lor fiind $k_l(p(ABM2))/k(ABM2) = 1,1$ pentru 40 °C și $k_l(p(ABM2))/k(ABM2) = 1,3$ pentru 50 °C. În cazul procesului rapid, corespunzător polimerului p(ABM2), la temperaturile de 40 și 50 °C constantele de viteză sunt aproape cu un ordin de mărime mai mari decât cele corespunzătoare azocromoforului ABM2 la aceleași temperaturi. Cu toate acestea, fracția de izomeri

cis care participă la procesul rapid este destul de mică (tabelul 2.6). Același ordin de mărime a constantei relative de reacție a procesului lent pentru p(ABM2) și constantei de viteză a soluțiilor de ABM2, la temperaturile de 40 și 50 °C, sugerează faptul că fracția de izomeri *cis* care participă la procesul lent se află într-o stare netensionată, similară cu cea a cromoforilor liberi ABM2. Procesul rapid, având constanta de viteză cu un ordin de mărime mai mare decât cea pentru ABM2 la temperaturile corespunzătoare (40 și 50 °C), indică o stare a izomerilor *cis* tensionată cu o geometrie perturbată, instabilă, care trece rapid în izomeri *trans* mai stabili termodinamic, fenomen întâlnit de regulă în stare solidă [210,211].

În figura 2.23.a este reprezentată ecuația lui Arrhenius liniarizată, precum și valorile energiei de activare și a factorului preexponențial pentru procesul lent. Se observă că atât energia de activare, $E_a = 83,79 \text{ kJ mol}^{-1}$, cât și factorul preexponențial, $Z = 3,53 \text{ s}^{-1}$, corespunzător izomerizării termice *cis*→*trans* pentru p(ABM2), sunt aproximativ egale cu cele ale cromoforului liber ABM2. Aceasta confirmă faptul că etapa lentă este cea la care participă izomerii *cis* legați de lanțul polimeric aflați în stare netensionată, ca în soluția cromoforilor liberi.

Evaluarea energiei de activare și a factorului preexponențial corespunzător procesului global s-a făcut ținând cont de compunerea vitezelor pentru procesele rapid și lent la temperaturile de 40 și 50 °C:

$$v = \alpha v_r + (1 - \alpha) v_l = \alpha k_r [C] + (1 - \alpha) k_l [C] = k [C] \quad 2.69$$

unde $k = \alpha k_r + (1 - \alpha) k_l$ – reprezintă constanta relativă de viteză dată de relația lui Arrhenius (2.66).

Această abordare permite evaluarea contribuției pe care o aduce procesul rapid la reacția globală de izomerizare termică *cis*→*trans* în soluția de polimer p(ABM2), reprezentarea ecuației Arrhenius fiind dată în figura 2.23.b.

Valorile calculate prin această metodă pentru energia de activare și factorul preexponențial ($E_a = 64,5 \text{ kcal/mol}$, $Z = 4,28 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) sunt mai mici decât valorile obținute pentru ABM2. Scăderea energiei globale de activare și a factorului preexponențial pentru p(ABM2) indică faptul că, deși reacția termică *cis*→*trans* este favorizată energetic, ea este inhibată entropic. De asemenea, scăderea factorului preexponențial se datorează interacțiilor dintre grupările vecine, diminuându-se astfel libertatea aranjării conformaționale a izomerilor *cis* sau apariția unor împiedicări sterice care inhibă formarea complexului activat [212].

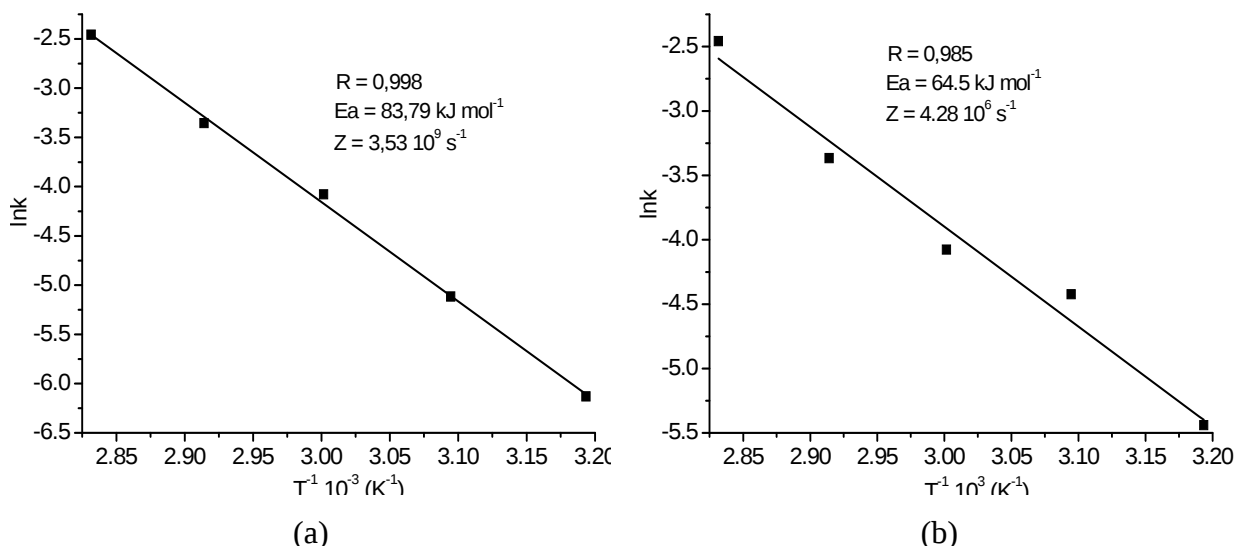


Fig. 2.23 Reprezentarea ecuației lui Arrhenius pentru p(ABM2) în DMF luând în calcul doar procesul lent (a) și ambele procese, lent și rapid (b)

Scăderea energiei de activare induce ideea că lanțul polimeric are un efect catalitic asupra reacției de revenire termică *cis*→*trans*.

2.2.5. Fotoizomerizarea *trans-cis* a cromoforilor azobenzenici în filme polimere

Filmele PMMA/ABM2 (PMMA – poli(metacrilat de metil)) au fost iradiate cu radiația de 365 nm pentru a induce fototransformarea *trans*→*cis*, succesiunea spectrelor fiind asemănătoare cu cea a azocromoforilor ABM2 în soluție [156,213].

În figura 2.25 sunt reprezentate curbele cinetice $A(t)/A(0) = f(t)$ luând maximele de absorbție pentru soluțiile celor două tipuri de cromofori, liberi și atașați de lanțul polimeric, și pentru cromoforul înglobat în matricea de PMMA.

Se observă că, pentru filmul polimeric, conversia corespunzătoare fotoizomerizării *trans*→*cis* în starea fotostaționară este cea mai mică. Viteza inițială $v_0 = 6,18 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ este aproape cu un ordin de mărime mai mică decât valorile corespunzătoare celor două tipuri de cromofori ABM2 și p(ABM2) din soluție. Aceasta reprezintă un prim indicator al restricționării libertății de mișcare a azocromoforilor în matricea polimeră, comparativ cu cele două tipuri de azocromofori în soluție, liberi și atașați de lanțul macromolecular.

Pentru a pune mai bine în evidență influența matricii polimere asupra cineticii mecanismului de fotoizomerizare *trans*→*cis* s-a reprezentat ecuația (2.64) în cazul azocromoforilor în matricea de PMMA, iar curba obținută a fost comparată cu

reprezentările celorlalte două tipuri de azocromofori, ABM2 și p(ABM2), în soluție (figura 2.26).

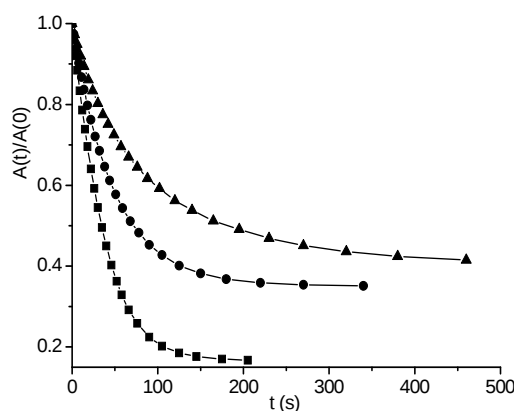


Fig. 2.25 Curbele cinetice la fotoizomerizare cu iradiere la $\lambda_{ir} = 365$ nm pentru ABM2 (■), p(ABM2) (●) în DMF și filmul PMMA/ABM2 (▲)

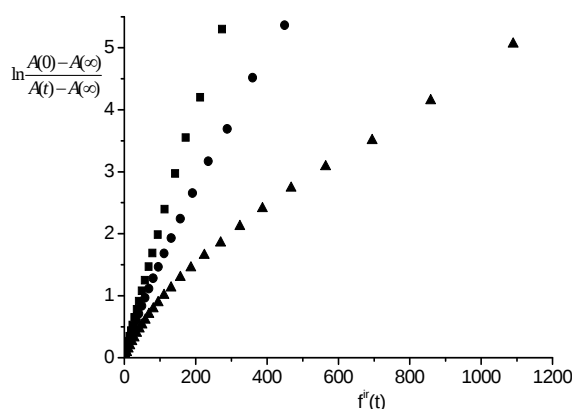


Fig. 2.26 Reprezentarea ecuației (2.58) la iradiere la $\lambda_{ir} = 365$ nm pentru soluțiile de ABM2 (■), p(ABM2) (●) în DMF și filmul PMMA/ABM2 (▲)

Se observă că fotoreacția *trans*→*cis*, pentru azocromoforii din matricea de PMMA, decurge după un mecanism care se abate foarte mult de la o cinetică de ordinul unu. Aceasta se datorează rigidității matricei polimere, care crează un mediu mai mult sau mai puțin congestionat în imediata vecinătate a cromoforului [218-221].

Pentru abordarea cât mai corectă a unui astfel de sistem, ca și în cazul soluției de polimeri, se poate considera existența a două procese de izomerizare care decurg paralel cu viteze diferite. Speciile reactante care participă la aceste procese pot fi considerate două tipuri de cromofori, distribuiți omogen în matricea polimeră, care izomerizează după fotoreacția $trans \xrightleftharpoons[h\nu]{h\nu} cis$ conform schemei de reacție (2.18).

Diferențierea celor două tipuri de cromofori nu se face după structura lor chimică (ea fiind de fapt identică), ci după mediul din imediata vecinătate a cromoforului din matricea polimeră. Aceasta determină scindarea fotoreacției de izomerizare în două procese, rapid și lent, care au loc paralel, determinate de randamentele cuantice ale speciilor reactante al căror raport respectă egalitatea (2.62). Cinetica procesului cu ordinul diferit de unu este descrisă de funcția biexponențială (2.59) din a cărei reprezentare s-au calculat parametrii cinetici corespunzători, redați în tabelul 2.7.

Comparând constanta de viteză la fotoizomerizarea *trans-cis* a azocromoforului ABM2 în soluția ABM2-5 cu constanta de viteză corespunzătoare procesului rapid în

matricea polimeră PMMA/ABM2 se observă că ele au valori foarte apropiate, raportul lor fiind de 1,07. Diferența foarte mică între cele două constante indică faptul că fotoizomerizarea *trans*→*cis* în procesul rapid, din matricea polimeră, decurge fără împiedicări sterice.

Tab. 2.7 Parametrii cinetici calculați la iradiere cu radiațiile de 365 și 436 nm

Proba	λ_{ir} (nm)	α	$k_r^{ir} \cdot 10^2$ (s ⁻¹)	$k_l^{ir} \cdot 10^3$ (s ⁻¹)	$r^{ir} = k_r^{ir} / k_l^{ir}$
PMMA/ABM2	365	0,52	1,98	4,42	4,5
PMMA/ABM2	436	0,19	7,17	18,08	3,97
ABM2 în DMF	436	-	-	19,13	-

Constanta de viteză la fotoizomerizarea *trans-cis* în soluția ABM2-5 este mult mai mare decât constanta de viteză a procesului lent din matricea polimeră PMMA/ABM2, raportul lor fiind 4,8. Diferența mare între valorile celor două constante este pusă pe seama împiedicărilor sterice determinate de matricea de PMMA și datorate mediului congestionat din imediata vecinătate a cromoforului.

2.2.6. Revenirea radiativă *cis-trans* a cromoforilor azobenzenici în matricea polimeră

Probele PMMA/ABM2 iradiate cu 365 nm până la starea fotostaționară au fost supuse iradierii cu radiația monocromatică de 436 nm pentru a induce fotoizomerizarea *cis*→*trans* până la atingerea unei noi stări fotostaționare.

Pentru acest sistem cinetica de fotoizomerizare este descrisă de o funcție biexponențială compusă din funcțiile monoexponențiale atribuite celor două procese, lent și rapid. Din valorile parametrilor cinetici (tabelul 2.7) se observă că valoarea constantei procesului lent este foarte apropiată de cea a izomerizării cromoforului în soluție, iar constanta procesului rapid este mai mare. Frația procesului lent este majoritară ($1-\alpha = 0,79$), considerându-se, în acest caz, că volumul liber este suficient de mare pentru efectuarea izomerizării printr-un mecanism de inversie corespunzător stării $n-\pi^*$. Prin urmare, majoritatea cromoforilor înglobați suferă procesul de izomerizare *cis*→*trans* după o cinetică de ordinul unu, iar abaterea de la acest ordin a

cineticii reacției globale este determinată de valoarea mare a raportului randamentelor cuantice, $r^{ir} = 3,97$.

2.2.7. Relaxarea termică *cis-trans* a grupelor azobenzenice în matrice polimeră

Revenirea termică *cis*→*trans* a cromoforului ABM2 înglobat în matricea de PMMA în condiții izoterme s-a studiat la temperaturile de 40, 50, 60, 70, 80 °C.

Reprezentarea datelor experimentale utilizând ecuația liniară (2.65) demonstrează că izomerizarea termică *cis*→*trans* a cromoforului înglobat în matricea polimeră urmează o cinetică de ordinul unu (figura 2.29.b) pentru temperaturile 70 și 80 °C, înregistrându-se abateri de la liniaritate la temperaturile 40, 50, 60 °C (figura 2.29.a).

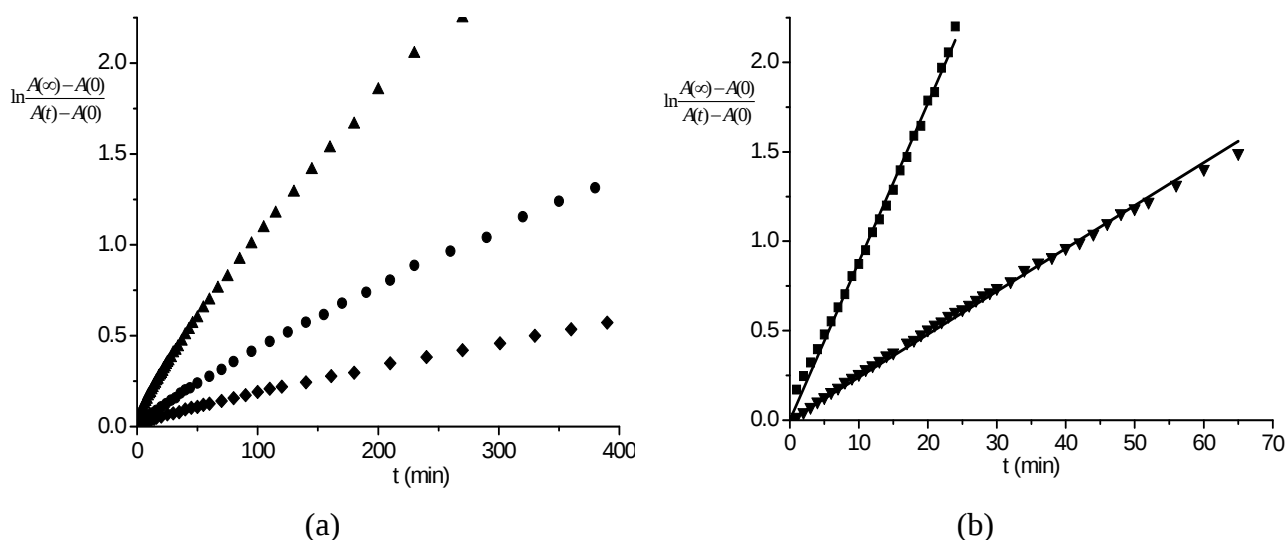


Fig. 2.29 Reprezentarea ecuației (2.65) pentru PMMA/ABM2 la revenirea termică: 40 (♦), 50 (●), 60 (▲) (a), și 70 °C (▼), 80 °C (■) (b)

Valorile constantelor de viteză corespunzătoare celor două procese, rapid și lent, calculate cu ecuația biexponențială (2.68) pentru temperaturile de 40, 50, 60 °C, precum și constantele de viteză pentru temperaturile de 70 și 80 °C, calculate cu ecuația (2.65), sunt date în tabelul 2.8.

Constantele de viteză corespunzătoare proceselor lente au valori comparabile cu cele ale soluției de cromofor liber, fiind puțin mai mici, datorită împiedicărilor sterice induse de matricea polimeră, dar păstrându-se într-un raport aproximativ constant $k_{sol}/k_{lent} = 1,53 \pm 0,03$. Constantele relative de viteză ale proceselor rapide sunt mult

mai mari decât cele ale cromoforului liber în soluție, sugerând existența unei fracții de izomer *cis* cu o stabilitate termodinamică scăzută.

Tab. 2.8 Parametrii cinetici la revenirea termică pentru PMMA/ABM2

t (°C)	α	k (s ⁻¹)		k _{sol} ^a /k _{lent} ^b
		<i>rapid</i>	<i>lent</i>	
40	0,07	3,4 10 ⁻⁴	2,12 10 ⁻⁵	1,53±0,03
50	0,18	2,52 10 ⁻⁴	4,95 10 ⁻⁵	
60	0,18	9,25 10 ⁻⁴	1,36 10 ⁻⁴	
70	-	4,0 10 ⁻⁴		-
80	-	1,48 10 ⁻⁴		-

^ak_{sol} – constanta de viteză la revenirea termică pentru ABM2 în DMF;

^bk_{lent} – constanta de viteză la revenirea termică a procesului lent pentru PMMA/ABM2.

Fracția izomerilor *cis* care participă la procesul lent în filmul PMMA/ABM2 poate fi caracterizată ca având aproape același grad de libertate ca și cromoforii ABM2 în soluție. Spre deosebire de soluția cromoforilor legați covalent lateral de lanțul polimeric, împiedicările sterice nu mai pot fi compensate de către mișcările cooperative ale segmentelor de catenă, astfel încât constantele procesului lent corespunzătoare matricii polimere sunt mai mici, în consecință raportul constantelor având valoarea ușor supraunitară (1,53±0,03).

Stabilitatea termodinamică redusă a izomerilor *cis* care determină etapa rapidă este determinată de o configurație tensionată a izomerilor *cis* formați în timpul iradierii cu radiația de 365 nm [228]. Fracția acestor izomeri depinde atât de dimensiunile volumului liber în care se află, cât și de configurația microcavităților care delimitează acest volum.

Luând în calcul procesele de ordinul unu determinate de configurațiile relaxate ale izomerilor *cis*, procesul de izomerizare termică *cis*→*trans* în matricea polimeră este similar cu cel din soluție, lucru demonstrat și de valoarea energiei de activare $E_a = 87,56 \text{ kJ mol}^{-1}$, calculată cu ecuația lui Arrhenius liniarizată (figura 2.30), care are o valoare apropiată de cea din soluție.

Factorul preexponențial este de același ordin de mărime ca și în cazul soluției de ABM2 în DMF, $Z = 7,82 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ având, totuși, o valoare ușor mai mare datorită rigidității matriciei polimere.

3. MODULAREA RADIATIVĂ A FLUORESCENȚEI PRIN FOTOIZOMERIZAREA DERIVAȚILOR DE AZOBISMALEIMIDĂ

3.1. Modularea fluorescenței

O metodă eficientă de îmbunătățire a semnalului care suferă modificări în urma fotoizomerizării este reprezentată de utilizarea azocromoforilor ca stingători de fluorescență. În acest caz nu se mai face monitorizarea unui semnal de absorbanță, ci a unui de emisie de fluorescență. Astfel de studii se bazează pe posibilitatea eficienței diferite de stingere a fluorescenței de către cei doi izomeri.

Fenomenul de modulare a fluorescenței atât în cazul azocromoforilor, cât și al altor compuși fotocromici, constă în iradierea unui ansamblu molecular fluorofor-fotocrom care determină transformarea fotocromului dintr-o stare în alta (din *trans* în *cis* sau invers). Aceasta poate avea ca rezultat activarea unui transfer de electroni sau doar de energie între una din stările cromoforului (izomerul *trans* sau izomerul *cis*) și fluoroforul care intră în alcătuirea ansamblului [263]. Astfel, unul din cei doi izomeri ai cromoforului poate dezactiva starea excitată a fluoroforului sau îl poate inhiba în starea fundamentală pentru a nu mai genera stări excitate, având astfel loc fenomenul de stingere a fluorescenței. Capacitatea de regenerare termică sau fotochimică a stării inițiale a fotocromului poate suprima procesul de stingere, redând astfel fluoroforului capacitatea de a emite fluorescent.

3.2. Stingerea neradiativă a fluorescenței în soluție a unui monomer iminic

Pentru aplicațiile de modulare a fluorescenței azocromoforului ABM2, luat în studiu, s-a ales drept fluorofor un monomer iminic, N,N'-bis(2-naftilmetilen)-1,4-diaminobenzen (MI), a cărui bandă de emisie de fluorescență se află în domeniul vizibil. Fluoroforul MI are următoarea structură:

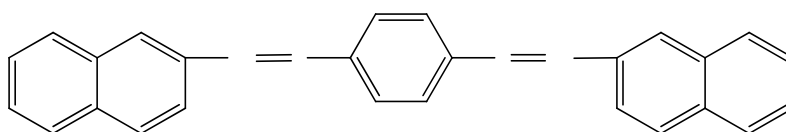


Fig. 3.1 Structura fluoroforului N,N'-bis(2-naftilmetilen)-1,4-diaminobenzen (MI)

Fluorescența moleculei MI este cauzată de prezența grupelor naftalen de pe ambele capete aflate într-un sistem conjugat. Emisia are loc în domeniul vizibil, cu un maxim la 452 nm, utilizând maximul benzii de absorbție (370 nm) ca lungime de undă de excitare. Spectrele de emisie și excitare normalizate ale fluoroforului MI sunt redată în figura 3.3.

Selectarea fluoroforului pentru utilizarea lui în procesul de modulare de fluorescență s-a realizat astfel încât să se respecte condiția de rezonanță și anume suprapunerea benzii de emisie peste banda de absorbție a azocromoforului ABM2, corespunzătoare tranziției $n \rightarrow \pi^*$, din domeniul vizibil (figura 3.3). Această suprapunere indică faptul că azocromoforul ABM2 poate fi utilizat drept agent de stingere al fluoroforului în ambele forme izomere.

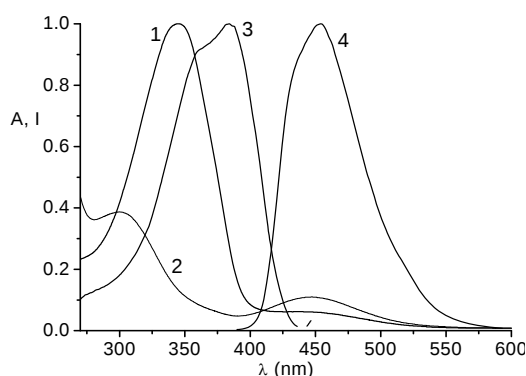


Fig. 3.3 Spectrele electronice de absorbție normalizate pentru azocromoforul ABM2 în DMF în conformația *trans* (1) și *cis* (2). Spectrele electronice de excitare (3) și emisie (4) normalizate ale fluoroforului MI în DMF

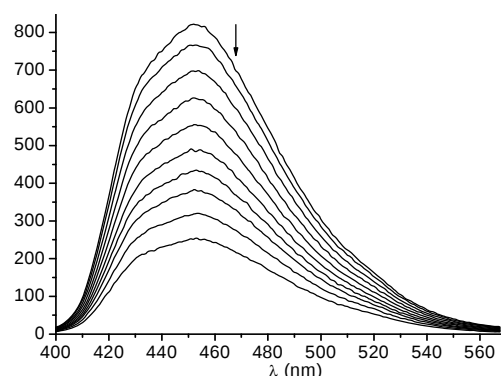


Fig. 3.4 Succesiunea spectrelor de fluorescență în procesul de stingere a fluorescenței fluoroforului MI cu azocromoforul ABM2 în conformația *trans* în soluție de DMF

Stingerea fluorescenței s-a efectuat utilizând o soluție de fluorofor MI în DMF cu o concentrație de $1,01 \cdot 10^{-6}$ M, peste care s-au adăugat succesiv diferite volume de soluție de azocromofor ABM2 aflat în conformație *trans* în concentrație de $1,16 \cdot 10^{-4}$ M. Procesul de stingere este prezentat în figura 3.4 în care sunt suprapuse spectrele de emisie ale fluoroforului MI, a căror intensitate scade progresiv odată cu adăugarea de stingător ABM2 formând sistemul (ABM2/MI).

3.3. Modularea fluorescenței prin fotoizomerizarea *trans-cis-trans* a azobismaleimidei în soluție

Soluția obținută prin stingerea fluorescenței fluoroforului MI cu azobismaleimida AMB2 (ABM2/MI) în conformația *trans* a fost supusă iradierii cu radiația monocromatică de 365 nm, când are loc fotoizomerizarea *trans*→*cis* a azocromoforului. Odată cu creșterea duratei de iradiere are loc scăderea benzii de absorbție corespunzătoare tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ din molecula de tip azobenzen (figura 3.7.a) și creșterea intensității fluorescenței într-o proporție de $80 \pm 3\%$ din valoarea inițială în primul ciclu de iradiere până la starea fotostaționară (figura 3.7.b).

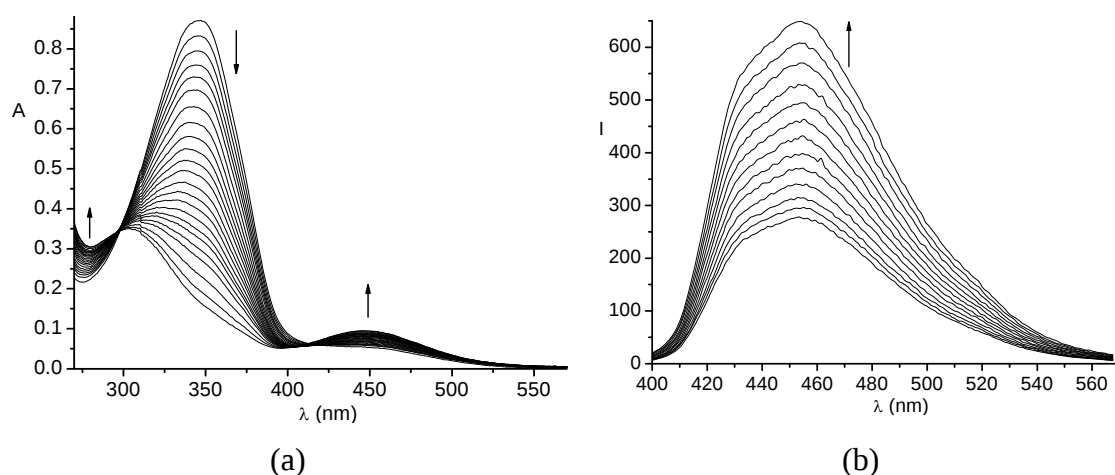


Fig. 3.7 Spectrele electronice de absorbție ale azocromoforului ABM2 (a) și de fluorescență ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm) ale fluoroforului MI (b), în soluție de DMF, la diferite durate de iradiere cu radiație de 365 nm

Scăderea intensității benzii de absorbție de la 345 nm indică reducerea concentrației de izomeri *trans* din sistem în urma transformării *trans*→*cis*, asociată cu recuperarea fluorescenței fluoroforului din sistem. Creșterea fluorescenței odată cu creșterea concentrației de izomeri *cis* prin consumul izomerului *trans* din sistem demonstrează faptul că fluoroforul luat în studiu este stins selectiv doar de izomerul *trans* al azocromoforului liber în soluție.

La iradierea sistemului ABM2/MI cu radiația de 436 nm în spectru se observă creșterea intensității benzii corespunzătoare tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ din molecula de tip azobenzen, concomitent cu scăderea intensității fluorescenței sistemului fluorofor-stingător până la o valoare ce reprezintă aproximativ $45 \pm 3\%$ din valoarea fluorescenței măsurate pentru soluția fluoroforului pur (figura 3.8).

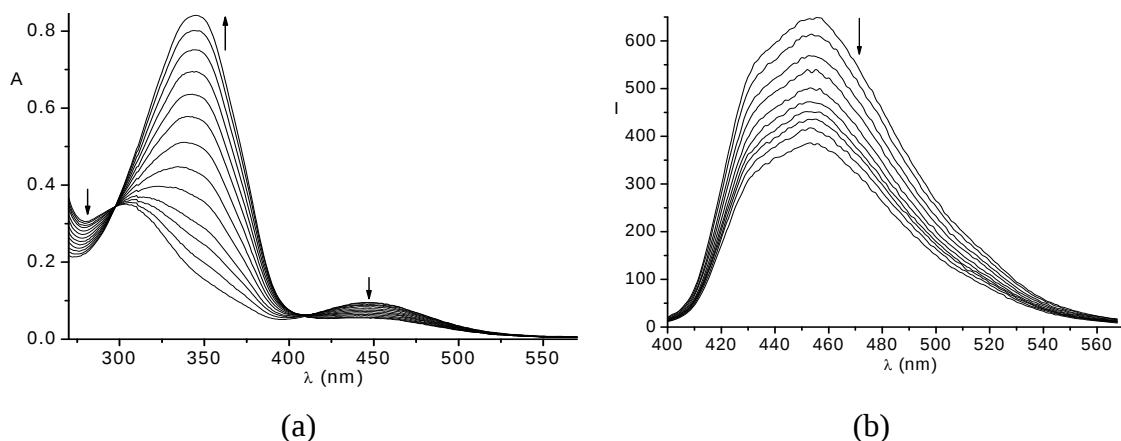


Fig. 3.8 Spectrele electronice de absorbție ale azocromoforului ABM2 (a) și de fluorescență ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm) ale fluoroforului MI (b), în soluție de DMF, la diferite durate de iradiere cu radiația de 436 nm

Pentru a determina cantitativ capacitatea de modulare radiativă a fluorescenței se definește *eficiența de modulare a fluorescenței* [273] raportată la procesul de intensificare a semnalului de fluorescență prin iradiere cu 365 nm:

$$E_{\text{mod},FL} = 1 - \frac{I(\infty)}{I(0)} \quad 3.3$$

și *eficiența de modulare a izomerizării* raportată la procesul de fotoizomerizare *trans*→*cis* cu iradiere la 365 nm:

$$E_{\text{mod},Abs} = 1 - \frac{A(\infty)}{A(0)} \quad 3.4$$

unde: $A(0)$, $A(\infty)$, $I(0)$, $I(\infty)$ – reprezintă absorbanțele, respectiv intensitățile fluorescenței înainte de iradiere (momentul inițial) și la starea staționară obținută prin iradiere cu radiația de 365 nm.

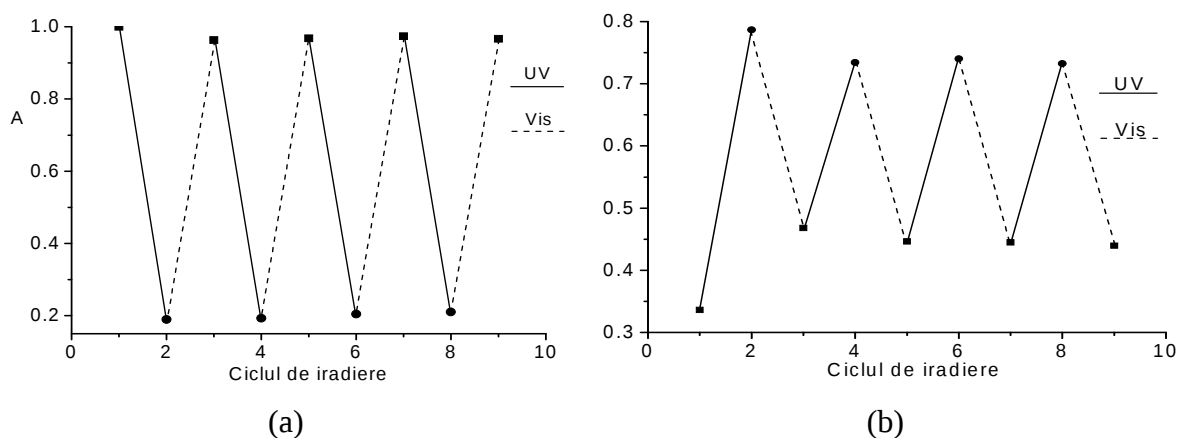


Fig. 3.11 Reprezentarea absorbanței normalizate de la 345 nm (a) și fluorescenței normalizate de la 452 nm (b) la mai multe cicluri de iradiere cu radiația de 365 nm (UV) și 436 nm (Vis) a sistemului ABM2/MI în DMF

S-au efectuat mai multe cicluri de iradiere (figura 3.11) în domeniul UV, respectiv vizibil, observându-se că procesul este reproductibil. Eficiența de modulare a fluorescenței este de aproximativ $57 \pm 5\%$, fiind asociată cu o eficiență de modulare a izomerizării de aproximativ $80 \pm 3\%$.

Integrala de acoperire dintre spectrul de emisie al fluoroforului MI și spectrul de absorbție al azocromoforului ABM2 (care acționează ca stingător în cele două forme izomere) are valoarea de $4,73 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ M}^{-1}$ pentru izomerul *trans* și $7,86 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ M}^{-1}$ pentru izomerul *cis*. Raportul celor două integrale de acoperire este $J_{\text{trans}}/J_{\text{cis}} = 1.66$; de aceea razele Förster (R_0) ale celor doi izomeri prezintă valori apropiate: 18,95 Å pentru izomerul *trans*, 20,64 Å pentru izomerul *cis*. Valorile obținute pentru R_0 sunt comparabile cu cele din literatură [275], cu observația că, în acest caz, diferența dintre valorile celor doi izomeri este mică. Cu ajutorul acestor valori s-a putut calcula și reprezenta grafic eficiența stingerii, E , în funcție de distanța fluorofor-stingător (r) (figura 3.12). Se observă că pentru o rază medie de aproximativ 20 Å diferența de eficiență a stingerii dintre cei doi izomeri este de 12%, prin urmare eficiența modulării radiative a fluorescenței nu ar trebui să fie mare. Totuși, experimental s-a constatat că eficiența modulării este de aproximativ 57 % și, mai mult decât atât, izomerul cu eficiența de stingere a fluorescenței cea mai mare este izomerul *trans* și nu izomerul *cis*. Deoarece diferența dintre integralele de acoperire, precum și cea dintre razele Förster ale celor doi izomeri este mică, se poate concluziona că modularea radiativă a fluorescenței este cauzată și de alți factori moleculari care fac diferența dintre cei doi izomeri în ceea ce privește procesul de stingere. După cum se știe, izomerul *trans* al moleculei tip azobenzen ABM2 este planar, iar experimental s-a constatat că acest izomer stinge eficient fluorescența fluoroforului MI.

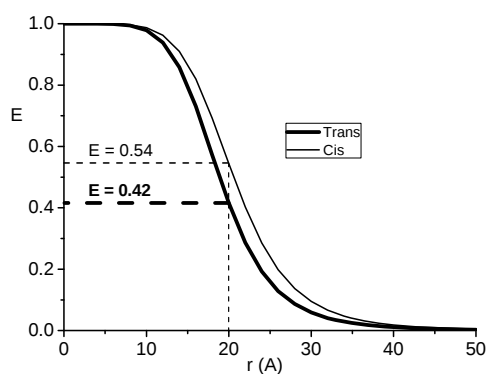


Fig. 3.12 Reprezentarea eficienței stingerii fluorescenței de către izomerii *trans* și *cis*

Izomerul *cis* nu este planar, experimental observându-se o eficiență a stingerii de fluorescență cu mult mai mică decât cea a izomerului *trans*. Astfel, se observă că planaritatea moleculei este un parametru molecular care favorizează transferul de energie dintre azocromoforul ABM2 și fluoroforul MI. Atunci când integralele de acoperire, precum și razele Förster ale celor doi izomeri sunt suficient de apropiate ca valoare se pare că planaritatea moleculei joacă un rol determinant în stingerea fluorescenței sistemului studiat.

3.4. Modularea fluorescenței prin fotoizomerizarea *trans-cis-trans* a azocromoforilor din politioeterimidă în soluție

În sistemul p(ABM2)/MI eficiența de modulare a fluorescenței, la iradiere cu radiația de 365 nm, este de aproximativ $44 \pm 3\%$, această valoare scăzută fiind cauzată de gradul redus de conversie la izomerizare [276] (figura 3.15.a), eficiența de modulare a izomerizării fiind de $62 \pm 3\%$.

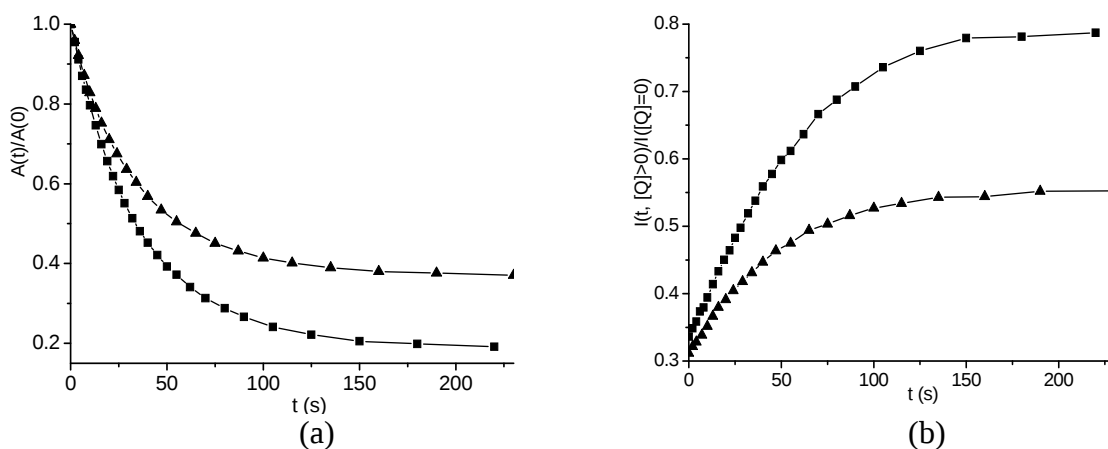


Fig. 3.15 Curbele cinetice la iradierea cu radiația de 365 nm în procesul de fotoizomerizare a azocromoforilor (a), precum și în procesul de recuperare a fluorescenței fluoroforului MI (b) pentru azocromoforii ABM2 (■) sau p(ABM2) (▲) în DMF

Deși recuperarea izomerilor *trans* prin iradierea cu 436 nm a soluției în care se află p(ABM2) este la fel de eficientă ca și la soluția în care se află ABM2 (figura 3.17.a), eficiența stingerii radiative de fluorescență este mai bună în cazul azocromoforul legat de lanțul polimeric (p(ABM2)) (figura 3.17.b). Acest lucru poate fi cauzat de o mai bună distribuție a azocromoforilor legați de lanțul polimeric în jurul fluoroforului, distribuție determinată de restrângerea gradelor de libertate care limitează procesul de difuzie a azocromoforilor.

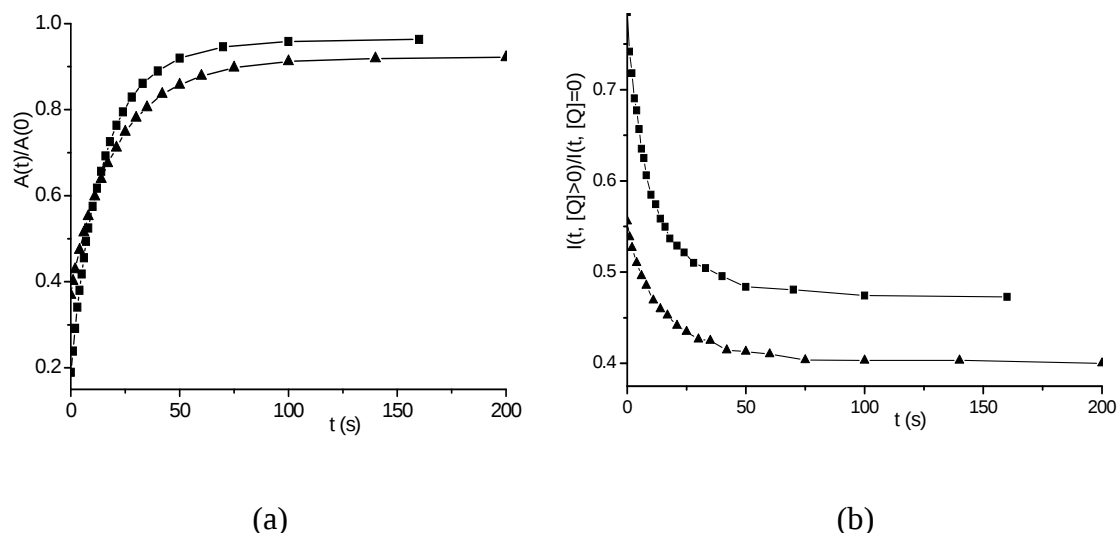


Fig. 3.17 Curbele cinetice la iradierea cu radiația de 436 nm în procesul de fotoizomerizare a azocromoforilor (a), precum și în procesul de recuperare a fluorescenței fluoroforului MI (b) atunci când în DMF se află azocromoforul ABM2 (■) sau p(ABM2) (▲)

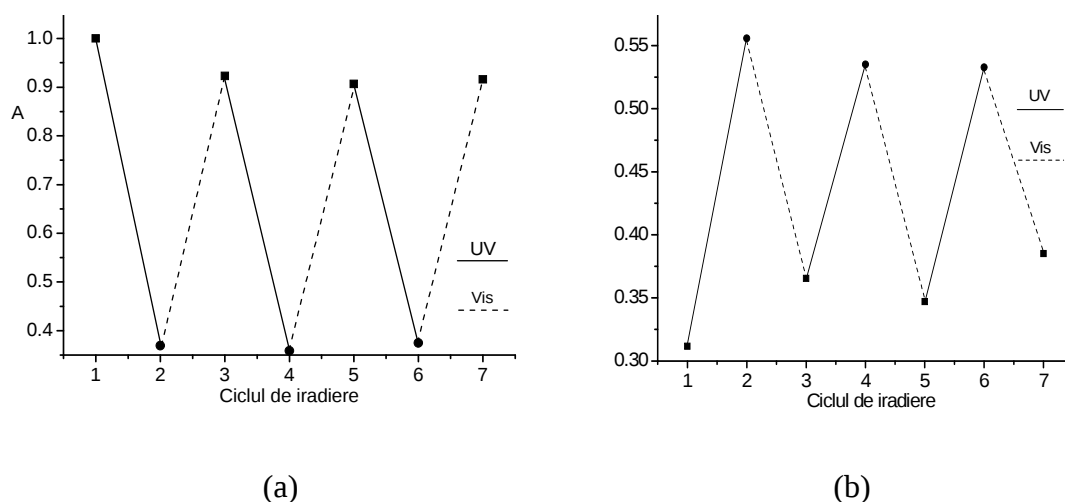


Fig. 3.18 Reprezentarea absorbanței normalizate de la 343 nm (a) și fluorescenței normalizate de la 452 nm (b) pentru mai multe cicluri de iradiere cu radiația de 365 nm (UV) și 436 nm (Vis) a sistemului p(ABM2)/ABM2 în DMF

S-au efectuat mai multe cicluri de iradiere punându-se în evidență reproductibilitatea procesului de modulare radiativă a fluorescenței (figura 3.18.a) corelată cu reproductibilitatea modulării radiative a procesului de izomerizare (figura 3.18.b).

3.5. Cinetica procesului de fotoizomerizare în soluție a derivaților de azobismaleimidă în prezența fluoroforului iminic

Constantele de viteză la fotoizomerizarea *trans-cis* date în figura 3.19, $k^{ir} = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pentru ABM2 și constantele de viteză corespunzătoare procesului

lent $k_l^{ir} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ și respectiv rapid $k_r^{ir} = 5,23 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pentru p(ABM2), în prezența fluoroforului, nu diferă în mod semnificativ față de cele din sistemele de izomerizare fără fluorofor date în tabelul 2.3. Astfel, nu s-a evidențiat un proces de sensibilizare a fotoreacției *trans*→*cis* datorită transferului de energie de la fluorofor la molecula de azocromofor.

La iradierea cu radiația monocromatică de 436 nm a stării staționare (obținute prin iradierea soluției cu radiația monocromatică de 365 nm) cinetica reacției de fototransformare *cis*→*trans* respectă o funcție monoexponențială pentru ambele tipuri de azocromofori, liber sau legat de lanțul polimeric (figura 3.20).

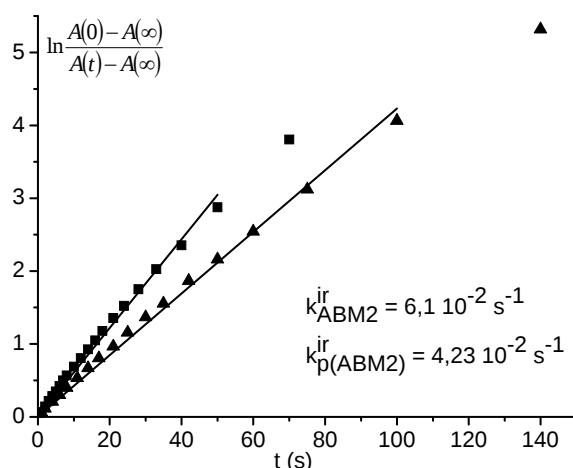


Fig. 3.20 Reprezentarea cineticii de ordinul unu la fotoizomerizarea *cis*→*trans* pentru ABM2 (■) și p(ABM2) (▲) la iradierea cu radiația de 436 nm în DMF

Valorile constantelor de viteză nu diferă semnificativ în sistemele fluorofor-cromofor față de cele la care lipsește fluoroforul, raportul lor fiind de 0,95 pentru p(ABM2), respectiv 1,1 pentru ABM2. Prin urmare, nici în cazul fototransformării *cis*→*trans* nu s-a pus în evidență un proces de fotosensibilizare.

3.6. Modularea fluorescenței monomerului iminic prin reacția de fotoizomerizare *trans-cis-trans* în filme de PMMA

La iradierea sistemului PMMA/ABM2/MI sub formă de film cu radiația de 365 nm se înregistrează un grad de conversie redus în jurul stării fotostaționare sugerând faptul că fluoroforul acționează ca un agent de inhibare a procesului de

fotoizomerizare *trans*→*cis* al cromoforului. Această caracteristică a fluoroforului contribuie la modificarea constantelor de viteză la izomerizare.

Reprezentarea datelor experimentale pentru filmele de PMMA ce înglobează sistemul fluorofor-cromofor (figura 3.23.a) arată că mecanismul de izomerizare se schimbă, decurgând după o cinetică de ordinul unu descrisă de o funcție monoexponențială ce respectă ecuația (2.58). Constanta de viteză, $k^{ir} = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (figura 3.23.a) are valoarea apropiată de cea obținută în etapa rapidă din filmul PMMA/ABM2 (tabelul 2.7).

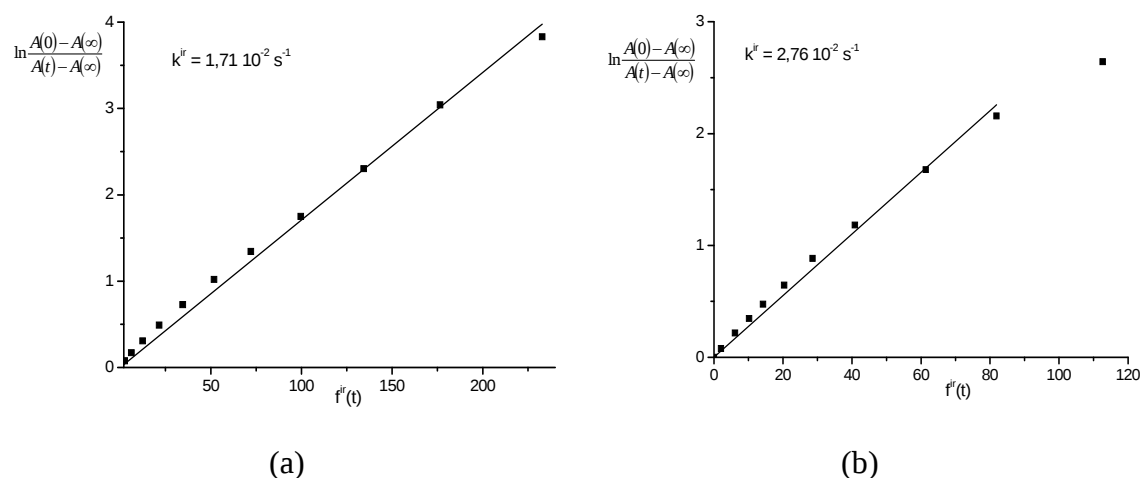


Fig. 3.23 Reprezentarea cineticii de ordinul unu la fotoizomerizarea azocromoforului ABM2 în prezența fluoroforului MI în matrice de PMMA la iradierea cu radiațiile de 365 nm (a) și 436 nm (b)

În sistemul în care azocromoforul ABM2 și fluoroforul MI sunt încorporate în matricea de PMMA s-a observat dispariția etapei lente din reacția globală de fototransformare *trans*→*cis*, cinetica reacției fiind dată de o funcție monoexponențială. Acest lucru demonstrează, de fapt, neparticiparea la fotoreacția globală *trans*→*cis* a fracției de izomeri *trans* aflați într-un volum liber mai mic decât volumul liber necesar izomerizării care participă la formarea izomerilor *cis* tensionați instabili termodinamic.

Constanta de viteză la fotoizomerizarea *cis*→*trans* în matricea de PMMA în care se află înglobat sistemul fluorofor-cromofor, $k^{ir} = 2,76 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, este puțin mai mare decât constanta de viteză corespunzătoare etapei lente din filmul unde lipsește fluoroforul (tabelul 2.7), raportul constantelor fiind aproximativ 1,5, dar cu mult mai mare decât constanta etapei rapide în care raportul constantelor are valoarea 2,6. Prin urmare, se constată dispariția etapei rapide în filmul în care se află fluoroforul. De

asemenea, are loc creșterea vitezei de fotoizomerizare în comparație cu viteza procesului lent din filmul unde fluoroforul este absent datorită sensibilizării de către fluoroforul MI a izomerului *cis*-ABM2.

Dispariția etapei rapide din reacția de fotoizomerizare la iradiere cu radiația de 436 nm în filmele de PMMA în care s-a înglobat sistemul fluorofor-cromofor reconfirmă, practic, lipsa izomerilor *cis* aflați în stare tensionată care participau la această etapă.

CONCLUZII

- Studiile cinetice referitoare la fotoizomerizarea *trans-cis* a grupelor azocromofore din polioazoeterimidă (p(ABM2)) la $[T]_0 \sim 10^{-5}$ M au pus în evidență un mecanism bifazic pentru fotoizomerizarea *trans-cis*, compus dintr-un proces lent și unul rapid datorat interacțiunilor sterice. În soluții diluate, la $[T]_0 \sim 10^{-6}$ M, cinetica procesului este de ordinul unu cu constanta de viteză foarte apropiată ca valoare cu cea a azobismaleimidei ABM2 în concentrație de 10^{-5} M datorită ponderii reduse a interacțiunilor sterice.

- Procesul rapid are constanta de viteză de două ori mai mare decât constanta de viteză corespunzătoare azocromoforului liber ABM2 datorită faptului că gruparea azoaromatică este legată de lanț direct de nucleul benzenic în pozițiile m și m', astfel încât procesul de fotoizomerizare decurge în strânsă corelare cu flexibilitatea lanțului macromolecular.

- Fotoizomerizarea *trans-cis* a azobismaleimidei ABM2 în matrice de PMMA decurge după un mecanism bifazic în care $k_r^{ir}/k_l^{ir} = 4,5$ iar $\alpha = 0,52$. Aceste valori au fost puse pe seama distribuției volumului liber în matricea polimeră dar și datorită conversiei interne din starea excitată $\pi-\pi^*$ în starea $n-\pi^*$ a azocromoforului ABM2.

- În cazul fotoizomerizării *cis-trans*, în soluție, cinetica este de ordinul unu, iar constantele de viteză ale celor două specii de cromofori, ABM2 și p(ABM2), practic nu diferă pentru o concentrație a grupelor cromofore de 10^{-5} M. La o concentrație cu un ordin de mărime mai mare (10^{-4} M), pentru p(ABM2), constanta de viteză scade semnificativ datorită interacțiunilor intermoleculare.

- Studiul revenirii termice *cis-trans* în soluție a pus în evidență faptul că pentru ABM2 cinetica este de ordinul unu, iar în soluția de polimer ca și în cazul matricii de PMMA cinetica procesului depinde de temperatura la care are loc reacția. La temperaturi mici de 40, 50 °C cinetica este biexponențială iar la temperaturi de peste 60 °C este monoexponențială. În cazul cineticii biexponențiale, procesul rapid este atribuit fracției de izomeri *cis* tensionați.

- În soluție, azobismaleimida ABM2 în conformația *trans* este un stingător de fluorescență eficient pentru fluoroforul (MI). Stingerea de fluorescență respectă modelul lui Perrin care corespunde unui mecanism static.

- Iradierea ansamblului azocromofor-fluorofor (ABM2/MI) în soluție cu radiația de 365 nm determină creșterea în intensitate a fluorescenței datorită

izomerizării *trans-cis* a azocromoforului, demonstrând astfel că din cei doi izomeri doar izomerul *trans* stinge eficient fluorescența. Prin iradierea cu radiația de 436 nm are loc izomerizarea *cis-trans* odată cu scăderea în intensitate a benzii de emisie a fluoroforului. În aceste condiții azocromoforul ABM2 poate fi utilizat pentru modularea radiativă a fluorescenței fluoroforului MI.

- Modularea radiativă a fluorescenței în soluție utilizând p(ABM2) este mai puțin eficientă decât în cazul utilizării ABM2 datorită gradului redus de conversie la fotoizomerizarea *trans-cis* a primului.

- Procesul de modulare radiativă a fluorescenței în soluție a fost efectuat în mai multe cicluri de fotoizomerizare *trans-cis-trans* a azocromoforului, demonstrând că acest proces este reproductibil.

- Cinetica fotoizomerizării azocromoforilor ABM2 și p(ABM2) în soluție nu este afectată de prezența fluoroforului ABM2.

- Ansamblul ABM2/MI înglobat în matrice de PMMA are o eficiență redusă a modulării fluorescenței datorită unui efect de sensibilizare a izomerului *cis*, fapt care determină inhibarea procesului de fotoizomerizare *trans-cis*.

- Fotoizomerizarea *trans-cis* și *cis-trans* a azobismaleimidei ABM2 în prezența fluoroforului MI în matrice polimeră se caracterizează printr-o cinetică de ordinul unu cu dispariția etapei lente în cadrul primei reacții și a etapei rapide pentru cea de a doua.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

16. H. Rau, Photochemistry and Photophysics, J. F. Rabek, Ed., vol. 2, CRC Press, Boca Raton, 1990
41. T. Schultz, J. Quenneville, B. Levine, A. Toniolo, T. J. Martinez, S. Lochbrunner, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski, A. Stolow, J. Am. Chem. Soc., 125, 8098 (2003)
42. N. Tamai, H. Miyasaka, Chem. Rev., 100, 1875 (2000)
43. C. R. Crecca, A. E. Roitberg, J. Phys. Chem. A, 110, 8188 (2006)
44. L. Wanga, X. Wang, J. Mol. Structure: THEOCHEM, 847, 1 (2007)
45. T. Fujino, T. Tahara, J. Phys. Chem. A, 104, 4203 (2000)
46. T. Tahara, H. Hamaguchi, M. Tasumi, J. Phys. Chem., 91, 5875 (1987)
47. T. Tahara, H. Hamaguchi, M. Tasumi, Chem. Phys. Lett., 152, 135 (1988)
48. Tahara, T. Hamaguchi, H. Tasumi, M. J. Phys. Chem., 94, 170 (1990)
65. G. S. Kumar, D. C. Nechers, Chem. Rev., 89, 1915 (1989)
66. M. Irie, T. Ikeda, Photoresponsive Polymers. In K. Takemoto, R. M. Ottenbrite, M. Kamachi (Eds.), Functional Monomers and Polymers, CRC Press, New York, 1997
91. S. Malkin, E. J. Fischer, J. Phys. Chem., 66, 2482 (1962)
138. Y.-Q. Shen, H. Rau, Makromol. Chem. 192, 945 (1991)
144. G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik, J. Am. Chem. Soc., 80, 3528 (1958)
145. E. Fischer, J. Phys. Chem., 71, 3704 (1967)
146. **N. Fifere**, M. Homocianu, A. Airinei, C. Găină, V. Găină, A XXXI-a Conferință Națională de Chimie, 6-8 oct. 2010, Râmnicu Vâlcea
147. A. Airinei, M. Homocianu, **N. Fifere**, C. Găină, V. Găină, Optoelectr. Adv. Mater.- Rapid Commun., 5, 655 (2011)
148. A. Altomare, F. Ciardelli, N. Tirelli, R. Solaro, Macromolecules., 30, 1298 (1997)
149. Z. Sekkat, J. Wood, W. Knoll, J. Phys. Chem., 99, 17226 (1995)
150. A. Airinei, **N. Fifere**, M. Lupu, C. Hulubei, R. I. Tigoianu, 5 th Conference „New Research Trends in Materials Science”, ARM-5, Sept. 5-7, 2007, Sibiu
151. M. Boccio, A. Sayago, A. G. Asuero, Int. J. Pharm., 318, 70 (2006)
153. H. Rau, S. Yu-Ouan, J. Photochem. Photobiol. A, 42, 321 (1988)
154. **N. Fifere**, A. Airinei, M. Homocianu, C. Gaina, V. Gaina, B. C. Simionescu, Rev. Roum. Chim. (in press)
155. A. T. Asano, T. Okada, J. Org. Chem., 49, 4387 (1984)
156. A. Airinei, **N. Fifere**, M. Homocianu, C. Găină, V. Găină, B. C. Simionescu, Int. J. Mol. Sci., 12, 6176 (2011)
157. A. Airinei, **N. Fifere**, M. Homocianu, C. Găină, V. Găină, XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry, July, 11-16, 2010, Ferrara, Italy
166. S. Deshmukh, L. Bromberg, K. A. Smith, T. A. Hatton, Langmuir, 25, 3459 (2009)
167. M. S. Beattie, C. Jackson, G. D. Jaycox, Polymer, 39, 2597 (1998)
168. L. L. Norman, C. J. Barrett, J. Phys. Chem. B, 106, 8499 (2002)
169. J. Labsky, F. Mikes, J. Kalal, Polym. Bull., 4, 711 (1981)
172. **N. Fifere**, A. Airinei, C. Hulubei, Bull. Transilvania Univ. Brasov, Suppl. BRAMAT 2007, vol. 4, 35 (2007)
173. **N. Fifere**, A. Airinei, M. Homocianu, C. Hulubei, Zilele Univ. “Al. I. Cuza” Iasi, Editia 2009, Sesiunea de Comunicari a Facultatii de Chimie, 30-31 oct. 2009, Iasi

174. I. Mancheva, I. Zhivkova, S. Nespurek, J. Optoelectr. Adv. Mater, 7, 253 (2005)
175. N. Tirelli, A. Altomare, R. Solaro, F. Ciardelli, Can. J. Chem., 73, 1849 (1995)
176. G. Martinez-Ponce, T. Petrova, N. Tomova, V. Dragostinova, T. Todorov, L. Nikolova, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 6, 324 (2004)
177. E. J. Lee, J. H. Choi, D. Shin, Spectrochimica Acta A, 77, 478 (2010)
178. K. Kamide, T. Dobashi, Physical Chemistry of Polymer Solutions, Elsevier Science Amsterdam 2000
179. M. Irie, R. Iga, Macromolecules, 19, 2480 (1986)
180. K. Tamada, H. Akiyama, T. X. Wei, S. A. Kim, Langmuir, 19, 2306 (2003)
181. C. J. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon, Macromolecules, 27, 4781 (1994)
182. L. L. Norman, C. J. Barrett, J. Phys. Chem. B, 106, 8499 (2002)
193. I. Teraoka, Polymer Solutions. An Introduction to Physical Properties, John Wiley, New York 2002
194. A. Altomare, C. Carlini, F. Ciardelli, R. Solaro, Polymer, 24, 95 (1983)
209. T. Tanino, S. Yoshikawa, T. Ujike, D. Nagahama, K. Moriwaki, T. Takahashi, Y. Kotani, H. Nakano, Y. Shiota, J. Mater. Chem., 17, 4953 (2007)
210. H. Nakano, T. Takahashi, T. Tanino, Y. Shiota, Dyes and Pigments, 84, 102 (2010)
211. Y. Shiota, H. Utsumi, T. Ujike, S. Yoshikawa, K. Moriwaki, D. Nagahama, H. Nakano, Optical Materials, 21, 249, (2003)
212. A. Altomare, C. Carlini, F. Ciardelli, R. Solaro, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 22, 1267 (1984)
213. **N. Fifer**, M. Homocianu, A. Airinei, C. Găină, V. Găină, R. I. Tigoianu, G. E. Hitruc, Ann. „Dunarea de Jos” Univ. Galati, Fasc. II: Mathematics, Phys., Theoret. Mechanics, 3 (34), 233 (2011)
218. M. Ueda, H. B. Kim, T. Ikeda, K. Ichimura, J. Non-Crystalline Solids, 163, 125 (1993)
219. G. Pawlik, A. C. Mitus, A. Miniewicz, F. Kajzar, J. Chem. Phys. 119, 6789 (2003)
220. B. Lebeau, P. Innocenzi, Chem. Soc. Rev., 40, 886 (2011)
221. J. D. Badjic, M. Nenad Kostic, J. Phys. Chem. B, 105, 7482 (2001)
228. Z. F. Liu, K. Morigaki, T. Enomoto, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Phys. Chem, 96, 1875, (1992)
263. I. Yildiz, E. Deniz, F. M. Raymo, Chem. Soc. Rev., 38, 1859 (2009)
273. E. J. Harbron, D. A. Vicente, M. T. Hoyt, J. Am. Chem. Soc., 108, 18790 (2004)
275. A. F. Grimes, S. E. Call, D. A. Vicente, D. S. English, E. J. Harbron, J. Phys. Chem. B, 110, 19183 (2006)
276. **N. Fifer**, A. Airinei, C. Gaina, V. Gaina, M. Grigoras, B. C. Simionescu, Rev. Roum. Chim. (in press)