

端基含 36 个己氧基偶氮苯基元的二代碳硅烷光致变色 液晶树状高分子的光化学研究*

张其震^{1**} 刘建强^{1,2} 唐新德¹ 张静智¹

(¹ 山东大学化学化工学院 ² 物理与微电子学院 济南 250100)

摘 要 研究了含 36 个己氧基偶氮苯介晶基元的二代(G2)光致变色液晶树枝状高分子在氯仿和四氢呋喃溶液中的最大吸收波长,摩尔消光系数,反-顺光异构化反应速率常数,光化学回复异构化正/逆反应速率常数及其平衡常数,G2 和 G1 的光致变色反应速率常数 k_p 为 10^{-1} s^{-1} ,而含偶氮基元光致变色液晶聚硅氧烷的 k_p 为 10^{-8} s^{-1} ,因此液晶树状高分子的光响应速率比后者快 10^7 倍.

关键词 光致变色液晶树状高分子,反-顺光异构化,光化学回复异构化,碳硅烷

当今功能性树状高分子已经成为树状高分子的研究前沿,液晶树状高分子作为一类功能性树状高分子的出现,突破了 Flory 经典液晶理论的诠释,具有重要的理论和实际意义^[1].将光致变色性和液晶性结合于一体的光致变色液晶高分子材料具有普通有机和高分子光致变色材料没有的优点,树状高分子既有高聚物优异性能又有望改善后者的缺点,本文报道的含 36 个己氧基偶氮基元无树状高分子是一种光致变色液晶树状高分子,它兼有树枝状高分子,液晶和光致变色及光响应性三者的优点与属性^[1].文献中的偶氮小分子和含偶氮基高聚物大多涉及反-顺光异构化,我们曾报道含偶氮基元侧链液晶聚硅氧烷的本体,溶液和 LB 膜的光异构化,光回复异构化和热回复异构化^[2-5]. McGrath^[6], Nagasaki^[7] 和 Voegtli^[8] 等合成了偶氮基元分别位于树中心,树枝链和树外围的树状高分子,但它们均无液晶性,光化学反应的定量数据(如速率常数)报道较少,而树状高分子的光回复异构化正/逆反应平衡常数 k_i 和 k_e 及其平衡常数 k_i/k_e ,也鲜见报道.我们通过分子设计改变树中心,树枝链和树外围的介晶基元种类、数目、端基及其配合物,旨在构筑一系列新型功能树状高分子,研究其合成,结构,液晶性及光化学反应,开发新一代液晶材料,光电信息功能材料和色谱固定相^[9-19].本文报道含 36 个己氧基偶氮苯端基二代树状高分子的反-顺光异构化反应速率常数,光回复异构化正/逆反应速率常数及平衡常

数等物理参数.

1 实验部分

1.1 原材料(G1)

二代(G2)和一代(G1)含己氧基偶氮苯介晶基元光致变色液晶树状高分子及其介晶基元单体(简称基元 M3)的化学名称分别为四-[三-(4-正-己氧基偶氮苯氧己氧基)硅丙基]硅丙基硅烷(G2);四-[三-(4-正-己氧基偶氮苯氧己氧基)硅丙基]硅烷(G1)和 4-正己氧基-4'-羟-正-己氧基偶氮苯(M3).G2,G1 和 M3 系自制^[9-11],分别含 36 个,12 个和 1 个端基,G2 和 G1 为新化合物,具有中心“辐射式”(“starburst”)和“树枝形”(“dendrimer”)的结构特点.因 G2 和 G1 显示液晶态和光致变色性故称为光致变色液晶树状高分子,G2 和 G1 的液晶态相行为分别是 K90N105I113N75K 和 K92N126I124N78K^[9-11],其它试剂为分析纯.G2 的结构式如下页所示.

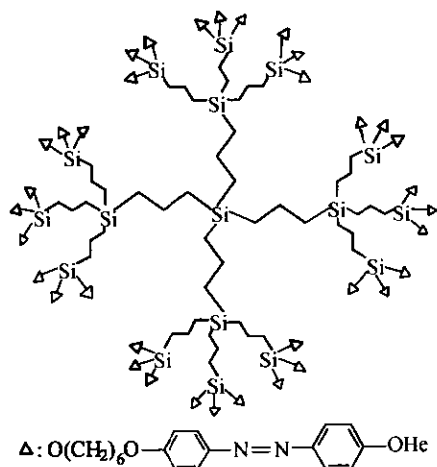
1.2 仪器

HP8451A 型二极管阵列式分光光度计,美国 Oriel Hg-Xe 弧灯,瑞士 Heuer 秒表,1/10 s,501 型超级恒温槽.

1.3 光反应

1.3.1 光源 功率为 200 W 的 Hg-Xe 灯的光经滤光片或溶液滤光器以取得窄带光.溶液滤光器由一组盛溶液的 0.5 cm 石英比色皿组成,360 nm 和 470 nm 滤光片是 930 型荧光光度计的

* 2004-04-01 收稿,2004-06-24 修稿;国家自然科学基金(基金号 29874020,59573029),山东省自然科学基金(基金号 Y95B0720)和中科院高分子物理重点实验室资助项目;** 通讯联系人,E-mail:qzhang@sdu.edu.cn



附件(上海第三分析仪器厂)。

1.3.2 光反应 参照文献[2]在 1 cm 带磨口塞石英杯中进行,记下光照时间,摇匀后立即测定溶液的 UV-Vis 光谱,如光照时间较长,须隔一定时间摇晃石英杯,记录不同光照时间下溶液的吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 最大吸收波长 $\lambda_{\max}$

由表 1 及图 1 可见,二代(G2)和一代(G1)树状高分子和基元(M3)在 5 种溶液中的 $\lambda_{\max}$ 均在 360 nm 附近,这是偶氮基元 $\pi-\pi^*$ 跃迁的特征吸收峰,随溶剂和树状物的代数及偶氮基元数目的变化而略有不同,G2,G1 和 M3 的 24 个数据在 360 nm 上下波动 $-3.0 \sim +2.5$ nm,G2 在 5 种溶液中

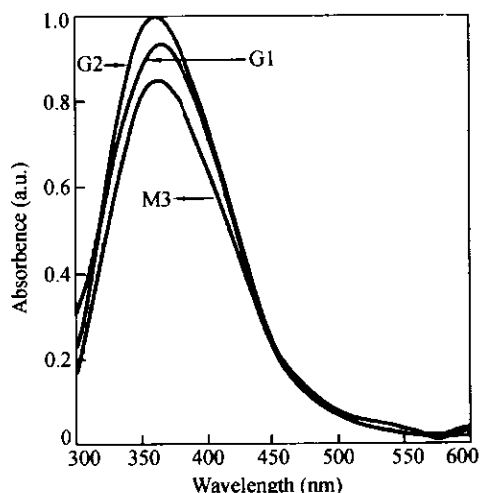


Fig. 1 UV-Vis spectra of dendrimers G2 and G1 and azobenzene unit compound M3 in $3.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ chloroform solution

的数据在 360 nm 上下波动仅 $-2.1 \sim +2.2$ nm;当树状物由一代到二代,即由 12 个增加到 36 个偶氮基元端基时,它们在氯仿,THF,苯,DMF 和乙醇中的 $\lambda_{\max}$ 分别蓝移 3,0.6,0.8,0.1,9.8 nm;G2,G1,M3 在 5 种溶液中 $\lambda_{\max}$ 值顺序分别为,DMF $>$ C₆H₆ $>$ CHCl₃ $>$ THF $>$ EtOH (G2); EtOH $>$ DMF $>$ C₆H₆ $>$ CHCl₃ $>$ THF (G1)和 CHCl₃ = DMF $>$ C₆H₆ $>$ THF $>$ EtOH (M3).除 EtOH 外,G2 和 G1 在其它 4 种溶液中的 $\lambda_{\max}$ 值的顺序相同。

Table 1 The $\lambda_{\max}$ and ϵ_{360} of dendrimers G2 and G1 and azobenzene unit compound M3

Sample	Solvent	A_{360}	ΔA_{360}	$\epsilon_{360} \times 10^{-4}$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\max}$ (nm)
G2	CHCl ₃	1.074	0.230	113	358.5
	THF	0.920	0.211	106	358.4
	EtOH				357.9
	DMF				362.2
	C ₆ H ₆				361.2
	CHCl ₃	0.964	0.251	39.8	361.5
G1	THF	0.979	0.219	40.0	359.0
	EtOH				367.7
	DMF				362.3
	C ₆ H ₆				362.0
	CHCl ₃	0.910	0.228	3.27	362.5
	THF	1.022	0.230	3.75	359.5
M3	EtOH	0.812	0.200	3.67	357.0
	DMF	0.953	0.201	2.37	362.5
	C ₆ H ₆	1.039	0.179	3.17	360.5

根据公式 $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ 得出 $\lg A = \lg \epsilon + \lg b + \lg c$,公式中 A 为吸光度, ϵ 为摩尔吸光系数, b 为溶液薄层厚度, c 为溶液浓度,当温度, b , c 及溶剂相同时,G2,G1 及 M3 三者 $\lg A$ 值的差值由三者的 $\lg \epsilon$ 值大小决定.G2,G1 及 M3 三者所含偶氮基元数目(36,12,1)虽然不同,但是它们分子结构的特点相同.例如其苯环的共轭单元数(偶氮苯)生色团结构(N=N),助色团结构(RO)及溶剂(氯仿)相同.因此,它们之间的 ϵ 值及 A 值虽然有小的差别,但是它们的紫外光谱的吸光度差别并不非常大。

2.2 摩尔吸光系数 ϵ

由表 1 可见,二代树 G2 的 ϵ 值高于一代树 G1 的 ϵ 值,约为后者的 2.7~2.8 倍,G2 的 ϵ 值远高于基元 M3 的 ϵ 值约为其 25~33 倍,G2 的 ϵ 值比 G1 及 M3 增大的倍数大体上是它的偶氮基元端基(36 个)增大的倍数,说明偶氮基元端基越多 ϵ 值越高;G2 在氯仿中的 ϵ 值大于它在 THF 中的 ϵ 值,而一代树状物和基元的情况与此相反,G1

及 M3 在氯仿中的 ϵ 值小于它们在 THF 中的对应值. 但 G2, G1 及 M3 在 CHCl_3 及 THF 两种溶液中 ϵ 值差别很小, 而树状物代数及端基数目的增加对于 ϵ 值起主要作用. 在 5 种溶剂中 M3 的 ϵ 值的顺序为 $\text{THF} > \text{EtOH} > \text{CHCl}_3 > \text{DMF} > \text{C}_6\text{H}_6$. 和非极性溶剂(如苯)比较, 极性溶剂(如乙醇)能够增加 M3 的 π 电子的流动性, 增加 M3 的吸收强度, 产生增色效应, 从而增加摩尔吸光系数 ϵ 的数值.

2.3 反-顺光异构化(光致变色)反应

用 360 nm 光照射 G2, G1 和 M3 的溶液, 记录各自的 UV-Vis 吸收光谱, 图 2 表示 G2 在氯仿溶液中的吸收光谱随光照时间的变化, G2 的树外围的 36 个偶氮基元的共轭电子在紫外光照射下产生 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 使偶氮基元由反式构型转变为顺式构型, 由于光致异构造成平面共轭构型和对称禁阻破坏, 随光照时间的延长对于 $\pi-\pi^*$ 跃迁的 358.5 nm 处吸光值迅速减小, 最大吸收峰位红移而肩峰的吸光值略有增加, 图 2 的曲线 9 为长时间光照后的吸收曲线, 两个等(光)吸(收)点分别在 309 nm 和 410 nm 处, 前者比 G1 的第一等光吸收点蓝移约 17 nm, 后者比 G1 的第二等光吸收点蓝移约 16 nm, 表明在 360 nm 紫外光照射下大部分反式偶氮苯基元转变为顺式. 图中除了峰位移动外没有增加新吸收峰, 表明在光照条件下仅发生了偶氮基元的反-顺光异构化反应, 没有出现光交联或光降解等副反应, 光照前一代树状高分子 G1 和基元 M3 在氯仿溶液中的吸收光谱及其峰形与 G2 相似, 但是峰位偏移(M3 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁

峰位红移至 362.5 nm, G1 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁峰位红移至 361.5 nm), 这表明二代树状高分子 G2 的树干对于树外围末端偶氮基元的 UV-Vis 吸收光谱性质没有明显的影响, 这一性质使二代树状高分子具有类似于小分子偶氮基元化合物的光致变色性.

根据公式 $\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} = k_p \cdot t$, 作 $\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} \sim t$

图, 直线的斜率即为 G2, G1 及 M3 在各溶液中的反-顺光异构化速率常数 k_p (s^{-1}). 由图 3 及表 2 可见, G2, G1 及 M3 在各溶液中的反-顺光异构化反应均为一级动力学反应, 它们的 k_p 值相近; 在氯仿和 THF 中 k_p 值的顺序分别为 $\text{G2} < \text{G1} < \text{M3}$ (CHCl_3) 和 $\text{G1} > \text{M3} > \text{G2}$ (THF); 二代树在氯仿中的 k_p 值大于它在 THF 中的 k_p 值, G1 和 M3 的情况与 G2 相同. 二代及一代树状高分子和基元在各溶液中的 k_p 值均为同一数量级 ($10^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 表明树干对于树外围基元的能量转移和空间位阻的束缚影响较小; 而含偶氮基元的侧链聚硅氧烷在相同溶液中的 k_p 值的数量级均为 $10^{-8} \cdot \text{s}^{-1}$ [3], 前者的光响应速度比后者快 7 个数量级. G2 和 G1 是树状高分子, 没有通常高分子化合物的链缠结, 这是它的光响应速度快的主要原因. 其次是二者结构的差别, G2 和 G1 中偶氮基元的两端均为推电子的己氧基, 聚硅氧烷侧链中偶氮基元无端基, 另一端内连酰胺键, 前者外端的己氧基有助色团作用使树状高分子的光致变色反应加快, 后者内连的酰胺键使分子间形成氢键, 使聚硅氧烷的光致变色反应延缓. 此外, 树状高分子每生成一代便具有一层结构, 每层结构中具有一定的空腔, 这些空腔可包容客体分子, 用作纳米反应器, 因此树

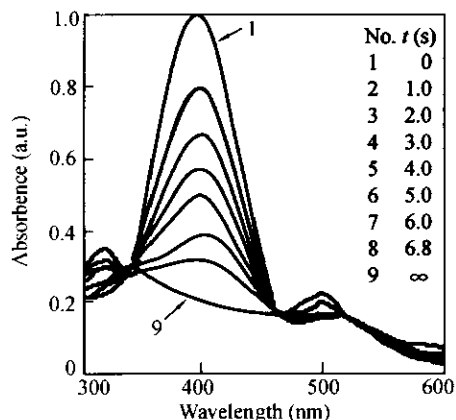


Fig. 2 UV-Vis spectra changes of dendrimer G2 in $7.5 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ chloroform solution before and after irradiation at 360 nm

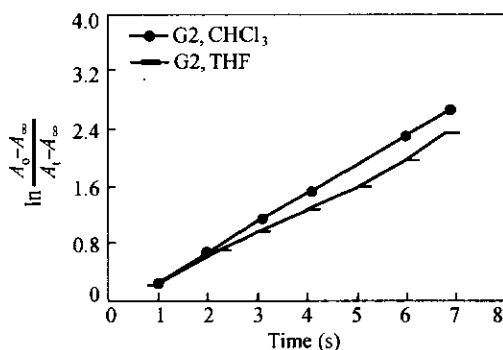


Fig. 3 Plot of $\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty}$ versus irradiation time for dendrimer G2

状高分子的堆砌密度小,有利于它们的光反应进行,而聚硅氧烷等高分子化合物具有无规线团结构,堆砌密度较大,导致后者的光响应速度慢.

Table 2 The k_p , k_i , k_c , and k_i/k_c of the dendrimers G2 and G1 and azobenzene unit compound M3 in various solvents

Sample	Solvent	k_p (s^{-1})	$k_i \times 10^3$ (s^{-1})	$k_c \times 10^3$ (s^{-1})	k_i/k_c
G2	CHCl ₃	0.416	128	30.8	4.16
	THF	0.346	17.7	3.28	5.40
	CHCl ₃	0.512	53.7	9.90	5.42
G1	THF	0.479	87.5	21.5	4.07
	CHCl ₃	0.514	55.9	11.7	4.78
	THF	0.417	32.4	6.25	5.18
M3	DMF	0.519	34.8	6.05	5.75
	EtOH	0.475	34.2	7.02	4.86
	C ₆ H ₆	0.381	45.6	9.45	4.83

2.4 光回复异构化反应

k_i 和 k_c 分别为光回复异构化正反应(由顺式异构为反式)和逆反应(由反式异构为顺式)速率常数,二者的比值 k_i/k_c 为光回复异构化反应平衡常数,据此可评估光回复异构化过程中顺/反两种异构体所处的平衡位置,光回复异构化的结果和回复程度,根据公式 $\ln \frac{A_c - A_\infty}{A_c - A_i} = \frac{A_o - A_\infty}{A_c - A_\infty} \cdot k_i \cdot t$,作 $\ln \frac{A_c - A_\infty}{A_c - A_i} \sim t$ 图,直线斜率为 $\frac{A_o - A_\infty}{A_c - A_\infty} \cdot k_i$,据此求出 k_i (s^{-1}),再根据光回复异构化正逆反应达到平衡时的条件 $k_c = \frac{A_o - A_c}{A_c - A_\infty} \cdot k_i$,求出 k_c (s^{-1}).由图 4 可见,G2 的 $\ln \frac{A_c - A_\infty}{A_c - A_i} \sim t$ 图为直线,表明在 470 nm 光照下光回复异构化反应为一级动力学反应,与上述分析吻合.由图 4 及表 2 可见,光回复异构化反应平衡常数的顺序为 M3 > G2 > G1(CHCl₃)或 M3 > G1 > G2(THF);速率常数 k_i 和 k_c 的顺序均为 G2 > M3 > G1(CHCl₃)或 G1 >

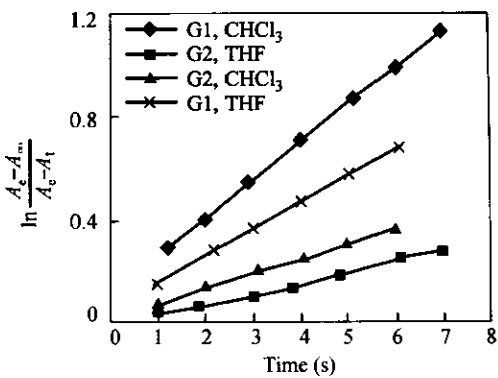


Fig. 4 The first kinetic reaction relation of photo back-isomerization reaction for dendrimers G2 and G1 in CHCl₃ and THF at $\lambda_{ir} = 470$ nm

M3 > G2(THF);G2 和 M3 在氯仿中的平衡常数 k_i/k_c 小于它们在 THF 中的对应值;G2 和 M3 在氯仿中的速率常数 k_i 和 k_c 均大于它们在 THF 中的对应值;G1 在氯仿中的平衡常数 k_i/k_c 和速率常数 k_i 和 k_c 均小于它在 THF 中的对应值;G2,G1 和 M3 在各溶液中的平衡常数 k_i/k_c 为同一数量级,在 4.07 ~ 5.75 之间,相差仅 1.68,表明树状高分子的光回复异构化反应平衡常数和具有同一偶氮基元的小分子的参数相近,说明树状高分子没有链缠结,其光响应性能和小分子相近,这和具有链缠结的高聚物不同, k_i/k_c 值表示光响应的可逆性,说明其作为光控开关的应用价值.

与普通有机及高分子光致变色材料比较,光致变色液晶高分子材料有很多优点^[1].偶氮苯型光致变色液晶高分子的抗疲劳性好,可以多次重复擦写信息,它是一种有前途光电信息存储材料^[3],但由于高聚物的链缠结导致光响应速度慢.限制了它的应用,本文提出一种新型光电信息功能材料——光致变色液晶树状高分子,由于树状高分子不存在链缠结从而有望克服高聚物的缺点,具有较高的光响应速度.

REFERENCES

1 Zhang Qizhen(张其震). Liquid Crystalline Polymeric Materials(液晶高分子材料). In: Ma Jianbiao(马建标), eds. Functional Polymeric Materials(功能高分子材料). Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 2000. 259 ~ 291

2 Zhang Jingzhi(张静智), Zhang Qizhen(张其震). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1997, 55(7): 930 ~ 936

3 Zhang Qizhen(张其震), Zhang Jingzhi(张静智), Wang Yan(王艳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (1): 121 ~ 125

4 Chen X, Xue Q B, Zhang Q Z. Mol Cryst Liq Cryst, 1997, 295(1): 93 ~ 96

5 Chen X, Xue Q B, Zhang Q Z. Supramol Sci, 1998, (5): 591 ~ 593

6 Junge D M, McGrath D V. J Am Chem Soc, 1999, 121(20): 4912 ~ 4913

7 Nagasaki T, Tamagaki S, Ogino K. Chem Lett, 1997(3): 717 ~ 719

- 8 Archut A, Azzellini G C, Balzani V. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(47): 12187 ~ 12191
- 9 Zhang Qizhen(张其震), Liu Jianqiang(刘建强), Yin Xiaoying(殷晓颖). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2003, 24(9): 1704 ~ 1707
- 10 Zhang Qizhen(张其震), Liu Jianqiang(刘建强), Yin Xiaoying(殷晓颖). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2003, 24(10): 1887 ~ 1891
- 11 Zhang Qizhen(张其震), Yin Xiaoying(殷晓颖), Wang Daqing(王大庆). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2004, 25(1): 170 ~ 173
- 12 Zhang Qizhen(张其震), Sun Jirun(孙继润), Cui Li(崔利). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1997, 18(1): 158 ~ 159
- 13 Zhang Qizhen(张其震), Sun Jirun(孙继润), Wang Daqing(王大庆). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1998, 19(5): 827 ~ 829
- 14 Zhang Qizhen(张其震), Sun Jirun(孙继润), Wang Daqing(王大庆). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1998, 19(7): 1175 ~ 1177
- 15 Yu Z J, Zhang Q Z, Zhou Q F. *Chin Chem Lett*, 2003, 14(5): 465 ~ 467
- 16 Zhang Qizhen(张其震), Liu Jianqiang(刘建强), Yin Xiaoying(殷晓颖). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2002, 60(12): 2232 ~ 2237
- 17 Zhang Qizhen(张其震), Liu Jianqiang(刘建强), Yin Xiaoying(殷晓颖). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2003, 61(3): 416 ~ 421
- 18 Zhang Qizhen(张其震), Yin Xiaoying(殷晓颖), Wang Daqing(王大庆). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2003, 61(4): 619 ~ 624
- 19 Zhang Qizhen(张其震), Sheng Xin(盛昕), Yin Xiaoying(殷晓颖). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2003, 61(9): 1478 ~ 1483

STUDIES ON PHOTOCHEMISTRY OF A CARBOSILANE PHOTOCROMIC LIQUID CRYSTALLINE DENDRIMER OF SECOND GENERATION CONTAINING THIRTY-SIX 4-HEXYLOXYAZOBENZENE MESOGENIC GROUPS IN ITS PERIPHERY

ZHANG Qizhen¹, LIU Jianqiang^{1,2}, TANG Xinde¹, ZHANG Jingzhi¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering,

² School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The photochemical behavior of a photochromic carbosilane liquid crystalline(LC) dendrimer of second generation(G2) in chloroform and tetrahydrofuran were described. Thirty-six 4-hexyloxyazobenzene mesogenic fragments were attached in its periphery. The maximum absorption wave length and molar extinction coefficient of G2 were determined. The reaction rate constants of trans/cis photochemical isomerization and positive/counter photochemical back-isomerization and the equilibrium constant of photochemical back-isomerization reaction for G2, G1 and M3 were discussed. Their absorbance A_{360} in CHCl_3 and maximum absorption wave length $\lambda_{\max}$ in CHCl_3 and THF around 360 nm are in $\text{G2} > \text{G1} > \text{M3}$ and $\text{G2} < \text{G1} < \text{M3}$ order, respectively. $\lambda_{\max}$ of G2 in solutions shows an order of $\text{DMF} > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{CHCl}_3 > \text{THF} > \text{EtOH}$. Their molar extinction coefficient ϵ_{360} in CHCl_3 and THF and their reaction ratio constant of photochemical isomerization k_p in CHCl_3 are in $\text{G2} > \text{G1} > \text{M3}$ and $\text{G2} < \text{G1} < \text{M3}$ orders, respectively. The rate constant of photochromic reaction of G2 is 10^{-1} s^{-1} , but that of the photochromic LC polysiloxanes containing the azobenzene moieties is 10^{-8} s^{-1} , thus the photoresponsive rate of the LC photochromic dendrimer G2 is 10^7 times larger than that of the latter.

Key words Trans/cis photoisomerization, Photochemical back-isomerization, Photochromic liquid crystalline dendrimer, Carbosilane