

## 偶氮型光致变色液晶树状大分子的量子产率、 异构转化率和活化能研究\*

张其震<sup>1\*\*</sup> 刘建强<sup>1,2</sup> 侯昭升<sup>1</sup> 王艳<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>山东大学化学化工学院 <sup>2</sup>山东大学物理与微电子学院 <sup>3</sup>山东大学环境科学与工程学院 济南 250100)

**摘要** 研究了化合物端基含36个己氧基偶氮苯介晶基元的二代(G2)光致变色液晶树状大分子在氯仿及四氢呋喃溶液中的量子产率 $\phi$ 、吸收光强 $I_a$ 、活化能 $E$ 、异构转化率 $A/A_0$ 、热回复异构化速率常数 $k_H$ 及其反/顺异构体组分比 $A'/A'$ ,并与一代光致变色液晶碳硅烷树状大分子(G1)及介晶基元化合物(M3)的光化学行为进行了比较.在氯仿及四氢呋喃溶液中的量子产率的顺序均为 $M3 > G1 > G2$ ,吸收光强 $I_a$ 在氯仿及四氢呋喃溶液中的顺序分别为 $G2 > G1 > M3$ (氯仿)和 $M3 > G1 > G2$ (四氢呋喃),在氯仿及四氢呋喃溶液中活化能的顺序均为 $M3 > G2 > G1$ ,在氯仿及四氢呋喃溶液中热回复异构化速率常数 $k_H$ 的顺序均为 $G1 > G2 > M3$ ,在热回复异构化反应中的反/顺异构体组分比 $A'/A'$ .在氯仿及四氢呋喃溶液中的顺序均为 $G2 > G1 > M3$ .

**关键词** 量子产率,吸收光强,异构转化率,热回复异构化速率常数,活化能,光致变色液晶树状大分子

当今功能性树状大分子已经成为树状大分子的研究前沿,液晶树状大分子作为一类功能性树状大分子的出现,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<sup>[1]</sup>.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的优点,树状大分子既有高聚物的优异性能又有望改善后者的缺点,本文报道的含有36个己氧基偶氮苯基元树状大分子是一种光致变色液晶树状大分子,它兼有树状大分子、液晶和光致变色性及光响应性三者的优点与属性<sup>[1]</sup>.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行为<sup>[2-5]</sup>.McGrath<sup>[6]</sup>、Nagasaki<sup>[7]</sup>和Voegtle<sup>[8]</sup>等<sup>[6-10]</sup>合成了偶氮基元分别位于树中心、树枝链和树外围的树状大分子,但它们均无液晶性,光化学反应的定量数据(如速率常数)也报道较少,而树状大分子的量子产率、吸收光强、异构转化率及热回复异构化反应中反/顺异构体组分比 $A'/A'$ .则鲜见报道.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大分子,研究其

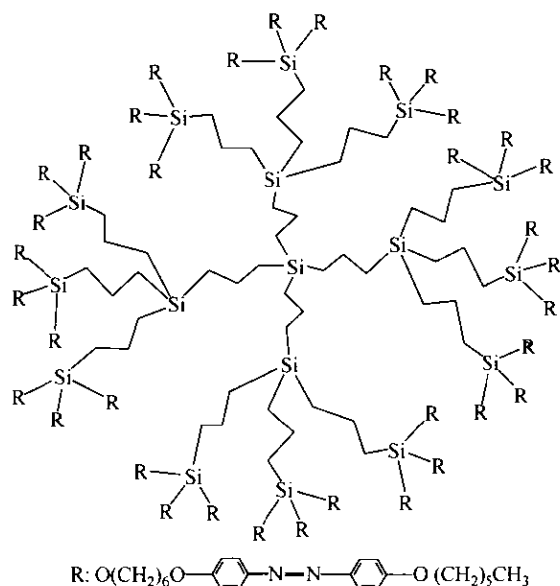
合成、结构、液晶性及光化学反应,开发新一代液晶材料、光电信息存储材料和色谱固定相<sup>[11,12]</sup>.本文报道含36个己氧基偶氮苯端基的二代光致变色液晶树状大分子的量子产率、吸收光强、异构转化率、活化能和热回复异构化速率常数等6项物化参数.有关其液晶性能则另文报道.

### 1 实验部分

#### 1.1 材料和仪器

二代(G2)和一代(G1)含有己氧基偶氮基元光致变色液晶树状大分子及其介晶基元单体(M3,简称基元)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'-羟己氧基偶氮苯(M3),G2、G1和M3的制备及结构表征见文献<sup>[11,12]</sup>,分别含36、12和1个端基,G2和G1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大分子,G2和G1的液晶态相行为分别为K90N105I113N75K和K92N126I124N78K<sup>[11,12]</sup>,其它试剂为分析纯,G2的结构式如下.

\* 2004-06-28 收稿,2004-09-17 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



HP8451A型二极管阵列型分光光度计,美国Oriental Hg-Xe灯,瑞士秒表,1/10 s,501型超级恒温槽。

## 1.2 光反应

1.2.1 光源 功率为200 W的Hg-Xe灯的白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滤液的0.5 cm石英比色皿组成360 nm和470 nm滤光片是930型荧光光度计的附件(上海第三分析仪器厂)。

1.2.2 光强测定 用草酸铁或雷氏盐作光量计<sup>[2]</sup>,在光反应前后各进行一次测定,取其平均值。

1.2.3 光反应 参照文献<sup>[2]</sup>在1 cm带磨口塞石英杯中进行,记录不同光照时间下溶液的吸收光谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光强 $I_a$

根据公式  $I_a = I_0(1 - 10^{-A_{360}}) = 1.89 \times 10^7 \times (1 - 10^{-A_{360}}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 分别求出二代(G2)、一代(G1)树状大分子和基元(M3)在360nm处在各溶液中的吸收光强  $I_a$ , 由表1可见  $I_a$  值在氯仿和THF中的顺序为  $G2 > G1 > M3$  ( $\text{CHCl}_3$ ),  $M3 > G1 > G2$  (THF); G2在氯仿中的  $I_a$  值高于它在THF中的  $I_a$  值, 而G1及M3的情况与G2的情况相反, 即G1及M3在氯仿中的  $I_a$  值小于在THF中的对应值; 在5种溶剂中M3的  $I_a$  值顺序为  $\text{C}_6\text{H}_6 > \text{THF} > \text{DMF} > \text{CHCl}_3 > \text{EtOH}$ . G2、G1和M3

的  $I_a$  值在1.271 ~ 1.370之间。

**Table 1** The quantum yield  $\Phi$  and intensity of light absorbed  $I_a$  of dendrimers G2、G1 and azobenzene mesogenic compound M3

Sample	Solvent	$A_{360}$	$\Delta A_{360}$	$\Phi/\Phi'$	$I_a \times 10^{-2}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
G2	$\text{CHCl}_3$	1.074	0.230	0.0148/0.533	1.370
	THF	0.920	0.211	0.0150/0.540	1.322
G1	$\text{CHCl}_3$	0.964	0.251	0.0470/0.564	1.339
	THF	0.979	0.219	0.0406/0.487	1.345
M3	$\text{CHCl}_3$	0.910	0.228	0.528/0.528	1.318
	THF	1.022	0.230	0.6450/0.450	1.360
	EtOH	0.812	0.200	0.428/0.428	1.271
	DMF	0.953	0.201	0.634/0.634	1.335
	$\text{C}_6\text{H}_6$	1.039	0.179	0.412/0.412	1.365

### 2.2 量子产率 $\Phi$

已知  $V = 3.0 \times 10^{-3} \text{ L}$ ,  $L = 1 \text{ cm}$ ,  $t = 1.0 \text{ s}$ , 根据公式量子产率  $\Phi = (\Delta C \cdot V) / (I_a \cdot t)$ , 求出G2、G1和M3在各溶液中的量子产率, 其中  $\Phi'$  为表观量子产率,  $\Phi$  为单位基元数的量子产率, 简称量子产率, G2、G1和M3的  $\Phi'$  值分别除以各自的端基数目36、12和1个, 即为G2、G1和M3各自的  $\Phi$  值, 由表1可见G2、G1和M3的表观量子产率  $\Phi'$  值, 在0.412 ~ 0.634之间, 在氯仿中  $\Phi'$  值的顺序为  $G1 > G2 > M3$ , 在THF中  $\Phi'$  值的顺序为  $G2 > G1 > M3$ , G2的单位基元数量子产率(量子产率)  $\Phi$  值低于G1的  $\Phi$  值, 后者约为前者的2.7 ~ 3.1倍, G2的  $\Phi$  值更远低于M3的  $\Phi$  值, 后者约为前者的30 ~ 36倍, G2和G1及M3的  $\Phi$  值相差的倍数约为它们之间偶氮基元端基数相差的倍数, 其原因可能是二代树状大分子的偶氮基元端基与树干相连, 受激分子将部分能量转移至树干上, 树干的位阻束缚也有部分限制作用, 导致  $\Phi$  值下降; G2在氯仿中的  $\Phi$  值和  $\Phi'$  值低于它在THF中的对应值, G1和M3的情况与此相反, 它们在氯仿中的  $\Phi$  值和  $\Phi'$  值均高于在THF中的对应值; 在5种溶剂中M3的  $\Phi$  值顺序为



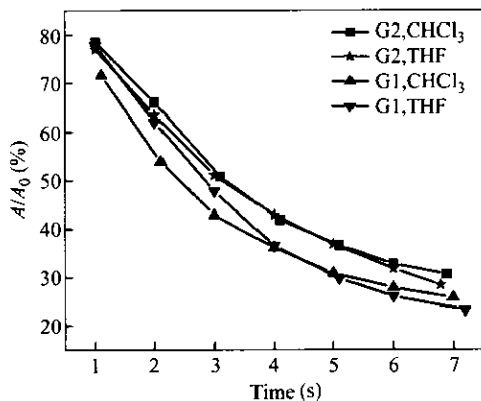
### 2.3 反式/顺式偶氮基元组分比 $A/A_0$ (异构转化率)

$A/A_0$  值表示反式异构体在原组分中的相对百分含量,  $A/A_0$  值越小, 反式异构体转变为顺式异构体的比例越大, 即异构转化率越大. 由表2及图1可见, G2、G1和M3在氯仿中的  $A/A_0$  值大于在THF中的对应值, 表明氯仿易稳定反式异构体; G2、G1和M3在THF中接近光稳定态时, 它们

的  $A/A_0$  值分别趋近 20.76%、19.26% 和 18.40%。表明 G2、G1 及 M3 分别有 79.24%、80.74% 和 81.60% 的偶氮基元由反式异构体转变为顺式,即在 360 nm 光照下三者的异构转化率分别为 79.24%、80.74% 和 81.60%,其顺序为  $G2 > G1 > M3$ ;在氯仿中三者的  $A/A_0$  值分别趋近 25.42%、23.33% 和 23.66%,三者  $A/A_0$  顺序为  $G2 > M3 > G1$ ,三者的异构转化率分别为 74.58%、76.67% 和 76.34%,三者的异构转化率的顺序为  $G1 > M3 > G2$ ;G2、G1 和 M3 对于 360 nm 光照射十分敏感,在大约 8s 内就由全部为反式异构体达到大部分为顺式异构体的反/顺异构平衡,进入光稳定态后,其  $A/A_0$  趋近某一定值,改变溶液浓度,其光稳定态无明显变化;用 360 nm 和 470 nm 光轮流反复照射,其 UV-Vis 光谱呈现良好可逆性,说明  $A/A_0$  值及异构转化率与光照过程无关,仅与最后的光照波长相关。

**Table 2** The  $A/A_0$ ,  $k_H$  and  $E$  of the dendrimers G2, G1 and azobenzene unit compound M3 in various solution

Sample	Solvent	$A/A_0$ (%) (360 nm)	$k_H \times 10^6 / T$ ( $s^{-1}/^\circ C$ )	$E \times 10^4$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )				
G2	CHCl <sub>3</sub>	25.42	1564/13	2.77				
			2110/25					
			2660/30					
			3080/35					
	THF	20.76	2.187/11	1.21				
G1	CHCl <sub>3</sub>	23.33	888.9/14	2.31				
			2610/25					
			3050/30					
			3360/35					
	THF	19.26	4.761/13	0.92				
M3	CHCl <sub>3</sub>	23.66	694.4/16	6.03				
			1130/25					
			2090/30					
			2410/35					
	THF	18.40	23.66	7.5/16	2.44			
				119/25				
				137/30				
				163/35				
				DMF		23.52	7.639/16	
				EtOH		20.04	5.07/14	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	22.33	56.82/15						



**Fig. 1** Plot of  $A/A_0$  versus irradiation time ( $t$ ) for G2 and G1 in CHCl<sub>3</sub> and THF solution at  $\lambda_{ir} = 360$  nm

## 2.4 热回复异构化反应

反式偶氮苯类化合物在光照条件下转化为顺式结构后,于暗处可自发地转变为较稳定的反式结构,这就是偶氮苯的热回复异构。以 360 nm 光照达到光稳定态的  $A_x$  为起点,以  $A_0$  为终点,代入公式  $\ln[(A_0 - A_x)/(A_0 - A_t)] = k_H \cdot t$ ,作  $\ln[(A_0 - A_x)/(A_0 - A_t)] \sim t$  图,直线斜率为热回复异构化反应速率常数  $k_H$  ( $s^{-1}$ ),由表 2 及图 2 可见(1)同一温度下,二代树、一代树和基元在氯仿和 THF 中  $k_H$  值顺序均为  $G1 > G2 > M3$ ;(2)偶氮苯的热回复过程是一个吸热过程,提高温度有利于稳定反式异构体,因此温度越高, $k_H$  值越大。热回复速度和同样时间内所能回复到的最大值  $A_t$  也越大,二代树、一代树和基元在各溶液中的热回复过程均满足一级动力学关系,热回复异构化反应实际上是光致变色反应的逆反应,若有足够的回复时间,顺式偶氮苯可全部异构化为反式结构。热回复速率常数  $k_H$  比光致变色反应速率常数  $k_p$  和光回复异构化反应速率常数  $k_i$  及  $k_r$  要小很多,分别相差 4 个和 3 个数量级。

## 2.5 活化能

由表 2 及图 3 可见 G2、G1 和 M3 在氯仿中的活化能大于它们在 THF 中的对应值;在氯仿及 THF 中活化能值的顺序均为  $M3 > G2 > G1$ 。

## 2.6 热回复异构化反应中的反/顺偶氮基元组分比 $A'/A'_0$

$A'/A'_0$  值表示在 360 nm 光照达到光稳定态后,在热回复异构化反应中反式偶氮苯异构体在原组分中的百分含量,由图 4 可见,高温下 G2 在氯仿及 THF 中的  $A'/A'_0$  值均高于低温下其对应

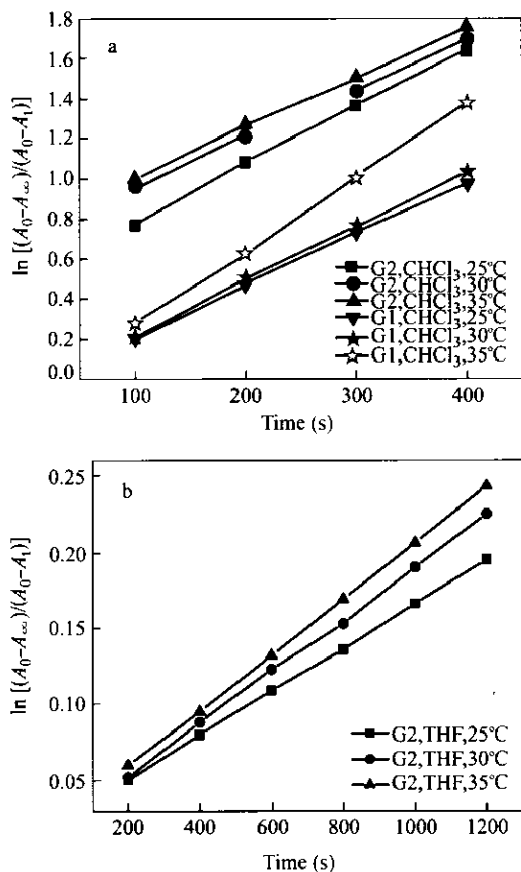


Fig. 2 The first kinetic reaction relation of the thermal back-isomerization for dendrimers G2 and G1 after irradiation at the photostationary state at  $\lambda_{ir} = 360$  nm in solution (a)  $\text{CHCl}_3$ , and (b) THF

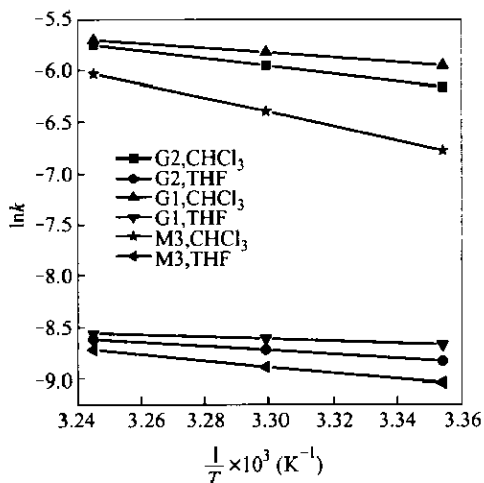


Fig. 3 The activation energy  $E$  in the thermal back-isomerization reaction for dendrimers G2, G1 and azobenzene unit compound M3 in  $\text{CHCl}_3$  and THF

值,说明升温可提高反式异构体含量,高温下反式比顺式异构体更稳定;由图 5 可见,在氯仿中的

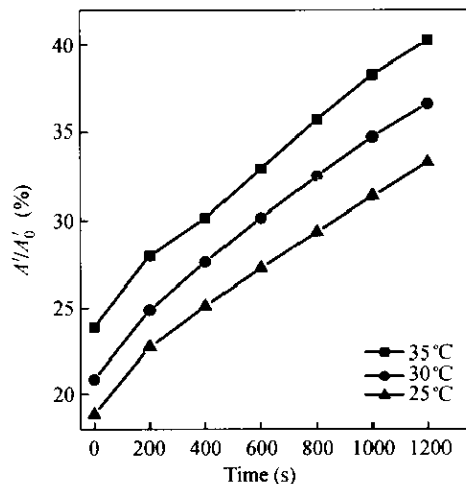


Fig. 4 Plot of  $A'/A_0'$  versus time ( $t$ ) of the thermal back-isomerization after irradiation ( $\lambda_{ir} = 360$  nm) at the photostationary state for dendrimers G2 in THF solution

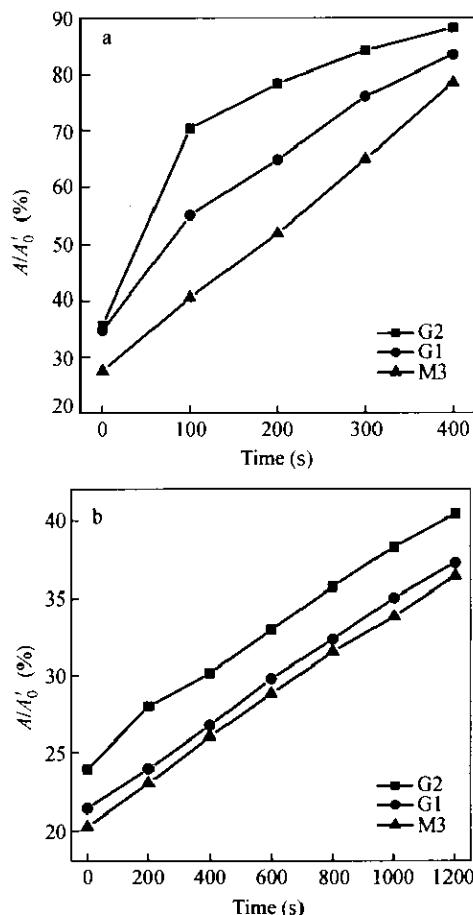


Fig. 5 Plot of  $A'/A_0'$  versus time ( $t$ ) at  $35^\circ\text{C}$  of thermal back-isomerization after irradiation ( $\lambda_{ir} = 360$  nm) at the photostationary state for dendrimers G2, G1 and azobenzene moieties compound M3 in solution (a)  $\text{CHCl}_3$  and (b) THF

G2、G1 和 M3 的  $A'/A'_0$  值均高于它们在 THF 中的对应值,说明氯仿的溶剂化作用有利于反式异构体的稳定化;在氯仿及 THF 中三者的  $A'/A'_0$  值的顺序均为  $G2 > G1 > M3$ 。

本文给出了一种新型光电信息存储材料,并研究了该光致变色液晶树枝状大分子的量子产率、吸收光强、活化能、异构转化率、热回复异构化

反应速率常数及其在该反应中的反/顺异构体组分比等 6 项物化参数。由于树枝状大分子既有高聚物优越的物性又没有高聚物链缠结的缺点,因此这种新型光电信息存储材料有望具有较快的光响应速度,具有传统的光致变色液晶高分子材料没有的优点。

## 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 Industry Press(化学工业出版社), 2000. 259 ~ 291
- 2 Zhang Jinzhi(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 Jinzhi(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, Yan K Z, Zhang Q Z. Mol Cryst Liq Cryst, 1997, 295: 93 ~ 96
- 5 Chen X, Xue Q B, Yan K Z, Zhang Q Z. Supramol Sci, 1998, (5): 591 ~ 593
- 6 Junge D M, McGrath D V. J Am Chem Soc, 1999, 121: 4912 ~ 4913
- 7 Nagasaki T, Tamagaki S, Ogino K. Chem Lett, 1997, (3): 717 ~ 719
- 8 Archut A, Azzellini G C, Balzani V, Voegtle F. J Am Chem Soc, 1998, 120: 12187 ~ 12191
- 9 liao L X, Sellacci F, McGrath D V. J Am Chem Soc, 2004, 127: 2181 ~ 2185.
- 10 Boiko N, Zhu X, Bobrovsky A, Shibaev V. Chem Mater, 2001, 13: 1447 ~ 1452
- 11 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
- 12 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

## STUDIES ON QUANTUM YIELD, ACTIVATION ENERGY AND PHOTOISOMERIZATION CONVERSION PERCENTAGE OF A PHOTOCROMIC LIQUID CRYSTALLINE DENDRIMER G2

ZHANG Qizhen<sup>1</sup>, LIU Jianqiang<sup>1,2</sup>, HOU Zhaosheng<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>3</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, <sup>2</sup> School of Physics and Microelectronics,

<sup>3</sup> School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

**Abstract** The photochemical behavior of a photochromic liquid crystalline (LC) dendrimer of the second generation (G2) in chloroform and tetrahydrofuran was described. Thirty-six 4-*n*-hexyloxyazobenzene mesogenic fragments were attached in its periphery. The photochemical behavior of carbosilane dendrimer of the second generation (G2) was compared with that of the carbosilane dendrimer of the first generation (G1) and the mesogenic unit compound (M3). The quantum yield  $\Phi$  and intensity of light absorption  $I_a$  of G2, G1 and M3 were determined. In chloroform and tetrahydrofuran (THF)  $\Phi$  was in an order of M3 > G1 > G2, while  $I_a$  in chloroform and tetrahydrofuran (THF) had orders of G2 > G1 > M3 and M3 > G1 > G2, respectively. The reaction rate constant of the thermal back-isomerization  $k_H$  at different temperature and the activation energy  $E$  of G2, G1 and M3 were discussed. At the same temperature,  $k_H$  in chloroform and tetrahydrofuran (THF) was in an order of G1 > G2 > M3. The photoisomerization conversion percentage and *trans/cis* isomer absorbance ratio at the thermal back-isomerization of G2, G1 and M3 were described. The photoisomerization conversion percent were in chloroform and tetrahydrofuran (THF) showed orders of G1 > M3 > G2 and G2 > G1 > M3, respectively. The *trans/cis* isomer absorbance ratio at the thermal back-isomerization  $A'/A'_0$  in chloroform and tetrahydrofuran (THF) was in order of G2 > G1 > M3.

**Key words** Quantum yield, Intensity of light absorbed, Photoisomerization conversion percentage, Reaction rate constant of thermal back-isomerization, Photochromic liquid crystalline dendrimer