

• 研究论文 •

三代碳硅烷光致变色液晶树状物的光化学研究 ——端基含 108 个 4-丁氧基偶氮苯介晶基元

张其震^{*,a} 殷晓颖^a 王艳^b

(山东大学 ^a化学化工学院 ^b环境科学与工程学院 济南 250100)

摘要 报道了新化合物含 108 个丁氧基偶氮基元端基的三代(D3)碳硅烷光致变色液晶树状物在各溶液中的反-顺光异构化(光致变色)反应速率常数 k_p , 光化学回复异构化正/逆反应速率常数 k_t 和 k_c , 热回复异构化反应速率常数 k_H , 光化学回复异构化反应平衡常数 k_t/k_c , 活化能 E , 异构化转换率及热回复异构化反应中的反-顺异构体组分比。D3 的光致变色反应速率常数为 10^{-1} s^{-1} , 而含偶氮基元的光致变色液晶聚硅氧烷的光致变色反应速率常数为 10^{-8} s^{-1} , 因此, D3 的光响应速度比后者快 10^7 倍。

关键词 光致变色液晶树状物; 光电信息存储材料; 反-顺光异构化; 光回复异构; 热回复异构; 活化能; 异构转换率

Study on Photochemistry of Carbosilane Photochromic Liquid Crystalline Dendrimer of the Third Generation Containing 108 4-Butoxyazobenzene Mesogenic Groups on Periphery

ZHANG, Qi-Zhen^{*,a} YIN, Xiao-Ying^a WANG, Yan^b

(^aSchool of Chemistry and Chemical Engineering, ^bSchool of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The photochemical behavior of a new photochromic liquid crystalline (LC) carbosilane dendrimer of the third generation (D3) was described. 108 4-butoxyazobenzene mesogenic fragments were attached to its periphery. The reaction rate constant of *trans/cis* photochemical isomerization k_p , thermal back-isomerization k_H and photochemical back-isomerization k_t and k_c of D3 were described. The transition percent of isomer A/A_0 , activation energy E , *trans/cis* ratio in thermal back-isomerization A'/A_0 and equilibrium constant of photochemical back-isomerization reaction k_t/k_c of D3 were discussed. Photochromic rate constant of D3 is 10^{-1} s^{-1} , but that of photochromic LC polysiloxanes containing azobenzene moieties in side chain is 10^{-8} s^{-1} , thus the photoresponsive rate of LC dendrimer D3 is 10^7 times larger than that of the latter.

Keywords photochromic liquid crystalline dendrimer; photo-electro informational storage material; *trans/cis* photo-isomerization; photochemical back-isomerization; thermal back-isomerization; activation energy; transition percent of isomer

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所

不具有的优点。树枝状大分子既有高聚物的优异性能又能克服后者光响应速度慢的缺陷, 本文报道的含 108 个

* E-mail: qzzhang@sdu.edu.cn

Received October 10, 2004; revised December 3, 2004; accepted January 24, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 29874020, 59573029)和山东省自然科学基金资助项目。

丁氧基偶氮苯基元树状物是一种光致变色液晶树状物,它兼有树枝状大分子,液晶和光致变色及光响应性三者的优点.

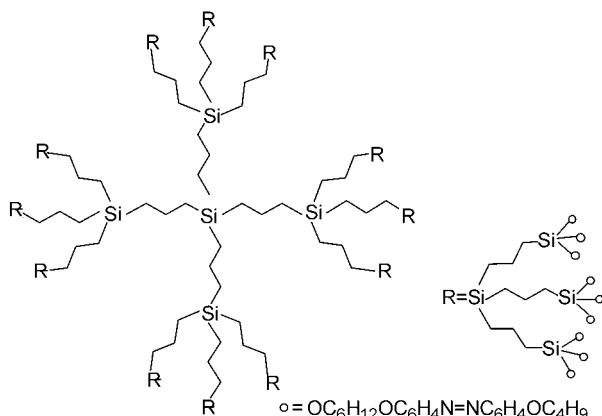
Liao, Anna, Bobrovsky 和 Yokoyama 等^[1-6]合成了偶氮基元分别位于树中心、树枝链和树外围的树状物,但对其光化学反应的定量数据(如速率常数)报道较少,在内容上侧重于光异构化和热回复异构化,而树状物的光回复异构化反应平衡常数 k_t/k_c , 光回复异构化反应速率常数 k_t 和 k_c , 至今未见报道,并且上述树状物均无液晶性.

我们通过分子设计手段改变树中心、树枝链以及树外围介晶基元种类、数目、端基及其配合物,旨在构筑一系列新型功能性树状大分子,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^[7-15]. 本文主要报道含 108 个丁氧基偶氮苯端基的三代光致变色液晶树状物的反-顺光异构化,光回复异构化和热回复异构化反应速率常数,光回复异构化反应平衡常数,活化能,异构转化率及组分比 A'/A_0 等物理参数.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

HP8451A 型二极管阵列式分光光度计,美国 Oriol Hg-Xe 弧灯,瑞士秒表,1/10 s, 501 型超级恒温槽. 三代(D3)、二代(D2)、一代(D1)和零代(D0)树状物和偶氮基元化合物(M5)的制备及液晶性见文献[7~10], D2, D1, D0 和 M5 的光反应见文献[11~13], 其他试剂为分析纯. D3 的结构式如下:



1.2 光反应

光源是功率为 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. 溶液滤光器是由一组盛溶液的 0.5 cm 石英比色皿组成. 360 和 470 nm 滤光片是

930 型荧光光度计附件(上海第三分析仪器厂). 参照文献[16]在 1 cm 带磨口塞石英杯中进行光反应,记下光照时间,记录不同光照波长及时间溶液的 UV-vis 吸收光谱.

2 结果与讨论

2.1 反-顺光异构化(光致变色)反应

浓度为 3.00×10^{-5} mol/L 的 D3 的 THF 溶液光照前($t=0$)的 UV-vis 吸收曲线(图 1 曲线 1)的 300~410 nm(最大吸收波长 $\lambda_{\max}=357.6$ nm)和 400~600 nm ($\lambda_{\max}=442.0$ nm)区域出现的强吸收峰和弱肩峰分别归属于反式 D3 的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 电子跃迁. 用 360 nm 紫外光照射后,强峰的 λ_{\max} 处吸光度迅速减小,峰位蓝移,肩峰的 λ_{\max} 处吸光度略有增加,峰位略有蓝移. 曲线 2 为长时间光照($t=5$ min)至光稳态(延长光照时间吸收曲线的峰形、峰位不变)的吸收曲线,它的 2 个等消光点(拐点)分别在 321.0 和 424.5 nm. 参照小分子和高分子光化学的实践^[17], 根据 360 nm 光照 t 时刻各吸收曲线在 $\pi-\pi^*$ 跃迁区域 λ_{\max} 处吸光度的减小,2 个等消光点的出现,曲线 2 和顺式偶氮苯小分子吸收曲线的近似性,以及图中除了峰位移动没有增加新吸收峰等情况,认为反式 D3 在 360 nm 紫外光照条件下仅发生了反-顺光异构化反应,部分反式 D3 转变为顺式 D3,未发生光交联或光降解等副反应. 但曲线 2 不是顺式 D3 的吸收曲线,除曲线 1 是反式 D3 的吸收曲线之外,360 nm 光照下 D3 的其它各吸收曲线均是某一比例的反-顺式 D3 相互叠加的吸收曲线,以曲线 2 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁区域吸收峰为例,若已知 D3 在光稳态的反-顺异构体组分比[测定曲线 2 与曲线 1 强吸收峰在 λ_{\max} 处吸光度比值(见 2.3 节)或用色谱法分

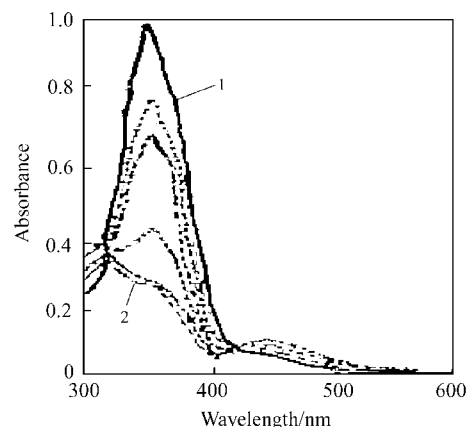


图 1 树状物 D3 在 THF 中光照(360 nm)前(1)、后(2)的紫外-可见光谱变化

Figure 1 UV-vis spectra of dendrimer D3 in THF before (1) and after (2) irradiated at 360 nm

Curves 1 to 2 refer to irradiation time of 0, 1, 2, 3, 4 and 180 s, respectively

离, 用 $^1\text{H NMR}$ 法测定反-顺 D3 含量], 则可将曲线 2 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁区域吸收峰细分为分别归属于顺式 D3 和反式 D3 的两条高斯曲线^[18], 若已知各吸收带的标准吸收曲线及其高斯曲线, 则可绘出顺式 D3 和各种反-顺比 D3 的 UV-vis 吸收曲线, 求出相应的最大吸收波长. 光照前后在氯仿和 THF 溶液中的 D0, D1, D2, D3 和 M5 的 UV-vis 光谱峰形大体上相似, 表明三代树状物的树干对于树外围末端偶氮基元的 UV-vis 吸收光谱无明显影响, 这一性质使三代树状物具有类似于小分子偶氮基元化合物的光致变色性.

设 A_0 为光照前($t=0$)的吸光度, A_t 为光照(360 nm) t 时刻的吸光度, A_∞ 为光照(360 nm) $t=\infty$ 时刻(5 min)的吸光度, 在 $3.00 \times 10^5 \text{ mol/L}$ 的 D3 的 CHCl_3 或 THF 溶液中测定. 当 $t=5 \text{ min}$ 时为光稳定态, 实际上当 $t=20 \text{ s}$ 时, 它的 UV-vis 吸收曲线已经趋近光稳定态. 根据公式 $\ln[(A_0-A_\infty)/(A_t-A_\infty)]=k_p t$ 作图(见图 2), 直线的斜率即为 D3 在各溶液中的反-顺光异构化速率常数 $k_p (\text{s}^{-1})$, 由图 2 及表 1 可见: 在氯仿及 THF 中的 k_p 值的顺序均为: $\text{D1} > \text{D2} > \text{D3}$; D3 在氯仿中的 k_p 值小于它在 THF 中的 k_p 值, D1 的情况与 D3 相同, 但 D2 的情况与 D3 相反. 三代、二代、一代和零代树状物及基元 M5^[11-13] 在各溶液中的 k_p 值为同一数量级(10^{-1} s^{-1}), 表明树干对于树外围基元的能量转移和空间位阻束缚影响较小, 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} s^{-1} ^[16], 前者的光响应速度比后者快 7 个数量级, 表明三代、二代、一代和零代树状物无高聚物链缔结及主链对侧链的束缚, 因而具有较好的光致变色性和光响应特性.

有关树状大分子代数对于光化学异构化过程中动力学的影 响是一个重要论题, 但目前尚未见相关文献报道, 树状物代数的影响可能源于偶氮端基在局部的高浓度, 树状物随代数增加, 其端基以几何级数定律形式增

加, 在 D0-D1-D2-D3 系列树状物中, 其端基数目 $m=3^n \times 4$ (n 为代数), 而树状物的表面仅以半径的平方形式增加($s=\pi r^2$), 因此, 每一个端基所占据的表面曲率随代数的增加以近似于指数级数减少, 从而增加了端基之间

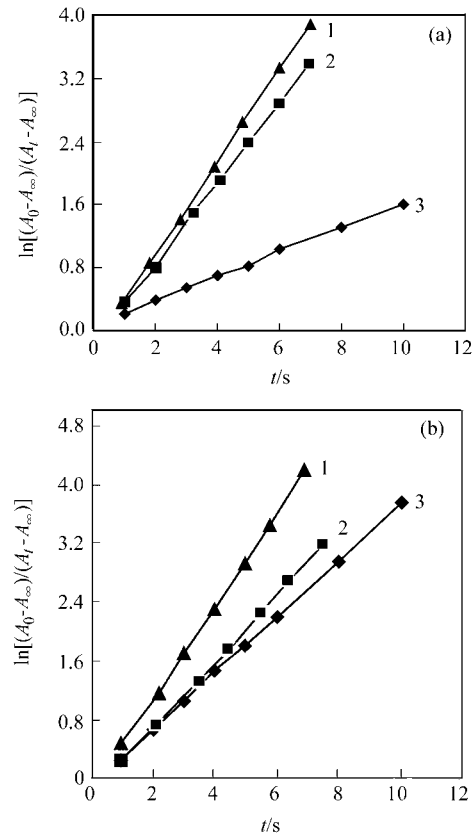


图 2 三代(D3)、二代(D2)和一代(D1)树状物的 $\ln[(A_0-A_\infty)/(A_t-A_\infty)]$ 对照射时间 t ($\lambda_{\text{irr}}=360 \text{ nm}$) 作图

Figure 2 Plots of $\ln[(A_0-A_\infty)/(A_t-A_\infty)]$ vs. irradiation time t for dendrimers D3, D2 and D1 in (a) CHCl_3 and (b) THF under irradiation conditions (360 nm, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 and 10 s)

a— CHCl_3 ; b—THF; 1—D1; 2—D2; 3—D3

表 1 三代(D3)、二代(D2)、一代(D1)和零代(D0)树状物在 CHCl_3 和 THF 中的 k_p , k_t , k_c , k_t/k_c , A/A_0 , k_H 和 E 值

Table 1 k_p , k_t , k_c , k_t/k_c , A/A_0 , k_H and E of dendrimers D3, D2, D1 and D0 in CHCl_3 and THF

	CHCl_3				THF			
	D3	D2	D1	D0	D3	D2	D1	D0
$k_p/(10^{-1} \text{ s}^{-1})$	1.59	5.18	6.01	5.67	3.84	4.35	6.24	5.14
$k_t/(10^{-2} \text{ s}^{-1})$	2.78	15.3	6.51	4.82	2.70	4.86	6.43	5.05
$k_c/(10^{-3} \text{ s}^{-1})$	6.36	44.9	14.9	8.68	5.25	9.06	12.2	10.3
k_t/k_c	4.372	3.41	4.369	5.55	5.14	5.36	5.27	4.90
A/A_0 (360 nm)	0.30	0.262	0.258	0.23	0.49	0.21	0.20	0.18
$k_H/(10^{-4} \text{ s}^{-1})$	1.15/18	18.67/12	3.91/13	8.61/18	3.41/18	0.52/12	0.26/14	0.12/18
$T/^\circ\text{C}$	2.49/23	19.00/25	25.8/25	61.40/25	17.7/28	21.70/30	31.7/30	68.70/30
		26.80/35	42.3/35	75.30/35		1.85/30	1.72/30	1.65/30
						1.95/30	1.87/35	1.87/35
$E/(10^{-4} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.19	2.29	3.36	1.53		1.06	1.37	1.98

的相互排斥作用及空间障碍,反-顺光化学异构化反应的结果是部分反式异构体转变为顺式结构,顺式异构体为弯曲形结构,反式异构体近似地为线型结构,它们的空间排斥作用是顺式大、反式小,由于高代数树状物的端基局部浓度大(每一个端基占据的表面小),空间排斥作用大,因此高代数树状物的反/顺光异构化速率常数小于对应的低代数树状物,这是一种树状大分子的结构效应。

2.2 光回复异构化反应

设 A_0 为光照(360 nm)前 λ_{\max} 处的吸光度, A_∞ 为经光照(360 nm) $t = \infty$ 时刻(5 min)达到光稳定态,测其 λ_{\max} 处的吸光度, A_t 为再用470 nm可见光照射 t 时刻测其 λ_{\max} 处的吸光度, A_e 为用470 nm可见光照射后,光回复异构化正反应和逆反应达到动态平衡时(本例 $t = 5$ min)的吸光度。 C_{te} 和 C_{ce} 分别为达到光回复异构化反应动态平衡时,反式异构体和顺式异构体的浓度,二者之和为 C_0 , k_t 为470 nm可见光照射时,光回复过程中,由顺式异构体转变为反式结构(即光回复异构化正反应)的一级动力学反应速率常数, k_c 为由反式异构体转变为顺式结构(即光回复异构化逆反应)的一级动力学反应速率常数。二者比值 k_t/k_c 为光回复异构化反应平衡常数,据此可评估顺-反两种异构体所处的平衡位置,异构化的结果和回复的程度。 A_0 , A_∞ , A_t 和 A_e 的测定方法如下:以D3为例,用360 nm紫外光照射 3.00×10^5 mol/L的D3的 CHCl_3 或THF溶液达到光稳定态,按2.1节方法测出 A_0 和 A_∞ 。然后更换滤光片,用470 nm可见光照射 t 时刻测定各时刻在300~600 nm范围内UV-vis吸收曲线图及其 λ_{\max} 处的吸光度 A_t 在360 nm光照时随光照时间的延长, λ_{\max} 处的吸光度下移,在470 nm光照下,随时间的延长,吸光度上移。后者是一个光回复异构化过程,直至在一个平衡位置稳定下来。该位置顺、反两种结构处于动态平衡之中,两者仍存在相互转化过程,但转变速率相同。即溶液的吸光度相对稳定,本例中以用470 nm光照300 s(实际上几十秒时已经趋近平衡)时的吸光度 A_e 为平衡时的吸光度。根据公式

$$\ln \frac{A_e - A_\infty}{A_e - A_t} = \frac{A_0 - A_\infty}{A_e - A_\infty} k_t t$$

作图,直线斜率为 $\frac{A_0 - A_\infty}{A_e - A_\infty} k_t$,求出 k_t (s^{-1}),再根据光回

复异构化正/逆反应达到平衡时的条件:

$$k_c = \frac{C_0 - C_{te}}{C_{te}} k_t = \frac{A_0 - A_e}{A_e - A_\infty} k_t,$$

求出 k_c (s^{-1})。

由表1及图3可见:在氯仿和THF中平衡常数 k_t/k_c

的顺序为: $D_0 > D_3 > D_1 > D_2$ (CHCl_3)和 $D_2 > D_1 > D_3 > D_0$ (THF);在氯仿及THF中速率常数 k_t 及 k_c 的顺序为: $D_2 > D_1 > D_0 > D_3$ (CHCl_3)和 $D_1 > D_0 > D_2 > D_3$ (THF); D_3 , D_2 和 D_1 在氯仿中的 k_t/k_c 值分别小于其在THF中的对应值, D_0 的情况与此相反,即 D_0 在氯仿中的 k_t/k_c 值大于它在THF中的对应值;而其 k_t 和 k_c 的情况与此相反; D_3 , D_2 和 D_1 在氯仿中的 k_t 和 k_c 值分别大于其在THF中的对应值, D_0 的情况与此相反,即 D_0 在氯仿中的 k_t 或 k_c 值小于它在THF中的对应值。三代、二代、一代和零代树状物的 k_t/k_c 值在3.41~5.55之间,相差2.14,三代树状物在氯仿及THF中的 k_t/k_c 值分别为4.37和5.14,相差仅0.77,表明树主干的空间束缚,能量转移及溶剂化作用对于树外围偶氮基元的光化学活性影响较小,这和存在链缠结的高聚物^[16]不同。 k_t/k_c 值越趋近于1,表示光响应的可逆性好,有作为光控开关的应用前景。

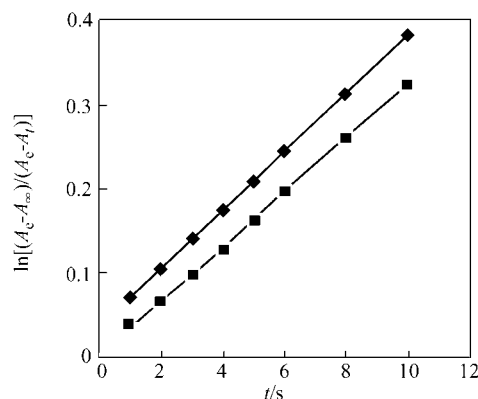


图3 三代树状物在 CHCl_3 和THF溶液中于光照射(470 nm)下的光化学回复异构化一级动力学反应图

Figure 3 First kinetic reaction relation of photochemical back-isomerization reaction for dendrimer D3 in CHCl_3 and THF solution under irradiation conditions (470 nm, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 and 10 s)

1— CHCl_3 ; 2—THF

2.3 反-顺式异构体组分比 A/A_0 (异构转换率)

根据在D3-D2-D1-D0等多种样品的光化学实验中均未发现与Beer定律有偏差的例子^[18],故直接从反式D3和顺-反混合体吸收曲线最大值的比值计算反式D3的异构化转换(为顺式)的程度(A_0 , A_t 和 A_∞ 符号的物理意义和测定方法见2.1节)。 A 是 A_t 和 A_∞ 的总称。 A/A_0 值表示反式偶氮苯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,即异构体转换率越大。由表2及图4可见:在达到光稳定态后,D3,D2,D1和D0的 A/A_0 值与溶液浓度无关,四者在氯仿和THF中 A/A_0 顺序均为: $D_3 > D_2 > D_1 > D_0$;其异构转换率的顺序与 A/A_0 值顺序相反($D_3 < D_2 < D_1 < D_0$)。树状物代数对于异构转换率的影响也可用“树状大分子的结

构效应”解释. 高代数树状物的每一个端基所具有的表面低于同类低代数树状物, 造成端基的局部高浓度, 并产生较大的排斥作用. 此时弯曲状的顺式异构体比线型的反式异构体有更大的空间排斥作用. 因此代数越高反式异构体所占比例越高, A/A_0 值越大, 异构体转换率越小. D2, D1 和 D0 在氯仿中的 A/A_0 值均大于在 THF 中的对应值, 而 D3 在 CHCl_3 中的 A/A_0 值小于它在 THF 中的对应值. 其原因基于树状大分子与溶剂的相互作用, “良”溶剂使树状大分子膨胀从而增加分子半径, 减少端基间的空间位阻作用, 有利于顺式异构体所占比例增加, 导致 A/A_0 值的减少和异构转换率的增加, 而“劣”溶剂则使树状大分子的树干压缩, 从而减少分子半径, 增加端基间的空间位阻作用, 有利于反式异构体所占比例增加, 导致 A/A_0 值的增加和异构转换率的减少. 在本例中氯仿为 G3 的“良”溶剂, THF 为 G3 的“劣”溶剂, 用 360 和 470 nm 光轮流反复照射, 其 UV-vis 谱呈现良好可逆性, 说明 A/A_0 值与光照过程无关, 仅与最后过程的光照波长相关, 表明上述光异构化反应无其它光副反应.

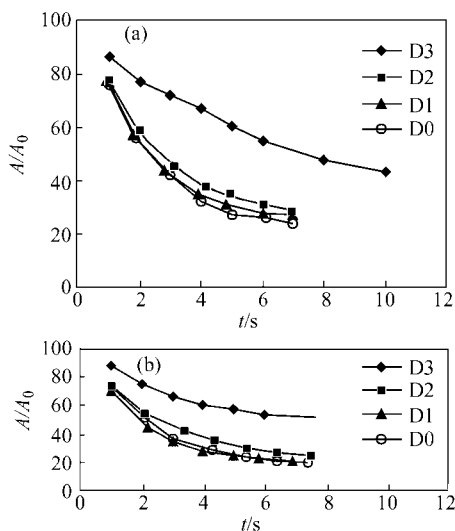


图 4 三代(D3), 二代(D2), 一代(D1)和零代(D0)树状物的 A/A_0 随光照时间 t 的变化

Figure 4 Plots of A/A_0 vs. irradiation time (t) for dendrimer D3, D2, D1 and D0 at $\lambda_{\text{irr}}=360$ nm in (a) CHCl_3 and (b) THF
a— CHCl_3 ; b—THF ($\lambda_{\text{irr}}=360$ nm)

2.4 热回复异构化反应

A_0 和 A_∞ 符号的物理意义和测定方法见 2.1 节. 首先测定无光照条件下 3.00×10^5 mol/L 的 D3 的 THF 溶液在 λ_{max} 处的吸光度 A_0 , 其次用 360 nm 光照该溶液 5 min 至光稳定态测定 D3 UV-vis 吸收曲线 $\pi-\pi^*$ 跃迁区 λ_{max} 处的吸光度 A_∞ . 第三, 分别测定控温于 18, 23 和 (28 ± 0.05) °C 的各 t 时刻的 D3 溶液在 300~600 nm 范围内的 UV-vis 吸收曲线图及其在 $\pi-\pi^*$ 跃迁区的 λ_{max} 处的吸光度 A_t . 由于在该过程中, 时间增加, A_t 增大, $A_t \sim t$ 图呈上升

曲线, 反式 D3 增多, 这和反-顺光异构化反应(时间 t 增加, A_t 减少, $A_t \sim t$ 图呈下降曲线, 反式 D3 减少)恰恰相反, 是一个回复过程, 并且没有光照, 只有供热(控温), 故称为热回复过程和热回复异构化反应. 为此, 以 360 nm 光照至光稳定态的 A_∞ 为起点, A_0 为终点代入一级动力学推导公式, 可得

$$\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} = k_H t$$

作图后, 直线斜率为热回复异构化反应速率常数 k_H (s^{-1}), 由表 1 及图 5 可见: 同一温度下, D3 在氯仿中的 k_H 值小于它在 THF 中的 k_H 值. 偶氮苯的热回复过程是一个吸热过程, 升高温度有利于稳定反式异构体, 因此温度越高, D3, D2, D1 和 D0 的 k_H 值均比低温下的对应 k_H 值大, 热回复异构化速率和同样时间内所能回复到的最大值 A_t 也越大, 热回复异构化速率常数 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_c 要小得多, 分别相差 3 个和 2 个数量级.

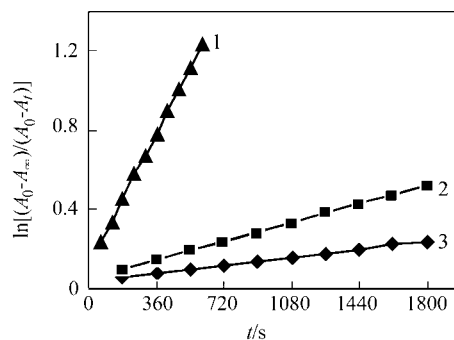


图 5 树状物 D3 在 CHCl_3 中, 在 360 nm 光照至光稳定态后的热回复异构化一级动力学反应图

Figure 5 First kinetic reaction relation of the thermal back-isomerization for dendrimer D3 in CHCl_3 after irradiation at the photostationary state at $\lambda_{\text{irr}}=360$ nm under experimental conditions (180, 360, 540, 720, 900, 1080, 1260, 1440, 1620 and 1800 s)

1—18 °C; 2—23 °C; 3—28 °C

2.5 活化能 E

根据公式 $\frac{d \ln k_H}{dT} = \frac{E}{RT^2}$, 积分得 $\ln k_H = -\frac{E}{RT} + B$,

作 $\ln k_H \sim \frac{1}{T}$ 图, 得一直线, 斜率为 $-\frac{E}{R}$ ($R = 8.341$

$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 求出活化能 E . 由表 1 及图 6 可见, 在氯仿中 E 值顺序为 $D3 < D0 < D2 < D1$, D0 是一个例外, 而在 D3-D2-D1 树状物体系中, 代数越高, 活化能越小, 说明高代树状物比低代树状物更容易发生热回复异构化反应, 更易转变为反式异构体, 其原因是高代数状物

的端基的局部浓度大, 它的空间排斥作用比低代树状物大, 这不利于具有弯曲结构的顺式异构体的存在。

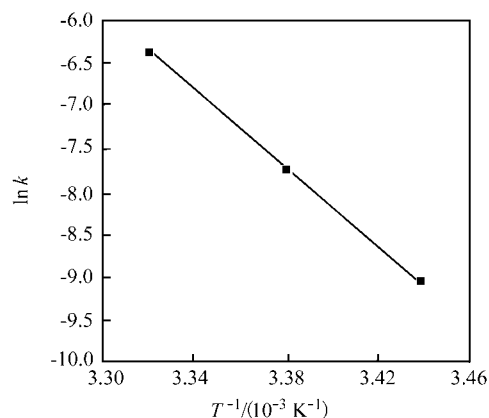


图6 三代树状物在 CHCl_3 中热回复异构化反应中的活化能
Figure 6 Activation energy in thermal back-isomerization reaction for dendrimer D3 in CHCl_3

2.6 热回复异构化反应中的反-顺偶氮基元组分比 (A'/A_0)

光照前 D3 的 $3.00 \times 10^5 \text{ mol/L}$ CHCl_3 或 THF 溶液在 λ_{max} 处的吸光度为 A_0 (参见 2.1 节). 用 360 nm 光照至光稳定态后, 避光, 控温, 发生热回复异构化反应, 顺式 D3 自发地转变为 D3. 时间增加, 反式 D3 增多, 记录各 t 时刻在 300~600 nm 范围的吸收曲线图及其在 λ_{max} 处的吸光度 A' . 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相对百分含量. 由图 7 可见, 高温下 D3 在氯仿中的 A'/A_0 值高于低温下其对应值, 说明升温可提高反式异构体含量, 高温下反式异构体更稳定; 由图 7 可见, 18 °C

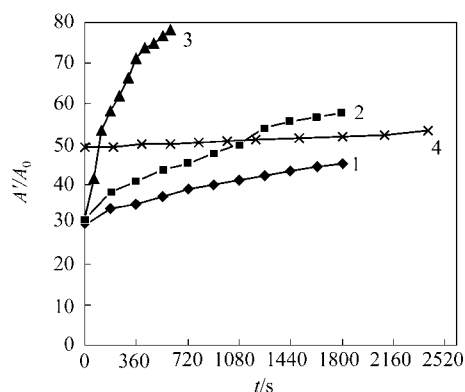


图7 树状物 D3 在 360 nm 光照射至光稳定态后的热回复异构化过程中 A'/A_0 随时间的变化

Figure 7 Plots of A'/A_0 vs. time (t) of thermal back-isomerization after irradiation ($\lambda_{\text{irr}} = 360 \text{ nm}$) at the photo-stationary state for dendrimer D3 under experimental conditions (180, 360, 540, 720, 900, 1080, 1260, 1440, 1620 and 1800 s)

1—18 °C, CHCl_3 ; 2—23 °C, CHCl_3 ; 3—28 °C, CHCl_3 ; 4—18 °C, THF

在氯仿中 D3 的 A'/A_0 低于它在 THF 中的对应值。

References

- Liao, L.-X.; Seilanci, F.; Mcgrath, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2181.
- Liao, L.-X.; Junge, D. M.; Mcgrath, D. V. *Macromolecules* **2002**, *35*, 319.
- Anna, C. S.; Chrimstrian, R.; Dieter, O.; Luis, M. *Chem-biochem.* **2001**, *2*, 542.
- Bobrovsky, A. Y.; Pakhomov, A. A.; Zhu, X.-M. *Polym. Sci., Ser. A* **2001**, *43*, 431.
- Yokoyama, S.; Nakahama, T.; Otomo, A.; Mashiko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3174.
- Archut, A.; Azzellini, G. C.; Balzani, V.; Cola, L.; Voegtle, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12187.
- Zhang, Q.-Z.; Liu, J.-Q.; Yin, X.-Y.; Zhang, J.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 2232 (in Chinese). (张其震, 刘建强, 殷晓颖, 张静智, 化学学报, **2002**, *60*, 2232.)
- Zhang, Q.-Z.; Liu, J.-Q.; Yin, X.-Y.; Zhang, J.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 416 (in Chinese). (张其震, 刘建强, 殷晓颖, 张静智, 化学学报, **2003**, *61*, 416.)
- Zhang, Q.-Z.; Yin, X.-Y.; Wang, D.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 619 (in Chinese). (张其震, 殷晓颖, 王大庆, 化学学报, **2003**, *61*, 619.)
- Zhang, Q.-Z.; Liu, J.-Q.; Li, A.-X.; Zhang, J.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 312 (in Chinese). (张其震, 刘建强, 李爱香, 张静智, 化学学报, **2004**, *62*, 312.)
- Zhang, Q.-Z.; Liu, J.-Q.; Yin, X.-Y.; Zhang, J.-Z.; *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1108 (in Chinese). (张其震, 刘建强, 殷晓颖, 张静智, 化学学报, **2003**, *61*, 1108.)
- Zhang, Q.-Z.; Liu, J.-Q.; Zhang, J.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 317 (in Chinese). (张其震, 刘建强, 张静智, 化学学报, **2004**, *62*, 317.)
- Zhang, Q.-Z.; Liu, J.-Q.; Tang, X.-D.; Zhang, J.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1822 (in Chinese). (张其震, 刘建强, 唐新德, 张静智, 化学学报, **2004**, *62*, 1822.)
- Zhang, Q.-Z.; Sheng, X.; Yin, X.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1478 (in Chinese). (张其震, 盛昕, 殷晓颖, 化学学报, **2003**, *61*, 1478.)
- Tang, X.-D.; Zhang, Q.-Z.; Li, A.-X.; Fan, X.-H.; Chen, X. F.; Zhou, Q.-F. *Chin. J. Chem.* **2004**, *22*, 1034.
- Zhang, Q.-Z.; Zhang, J.-Z.; Wang, Y. *Acta Polym. Sinica* **1996**, *121* (in Chinese). (张其震, 张静智, 王艳, 高分子学报, **1996**, 121.)
- Angeloni, A. S.; Caretti, D.; Carlini, C. *Liq. Cryst.* **1989**, *4*, 513.
- Eisenbach, C. D. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 2489.