

偶氮苯光致异构化对紫精 - 曙红络合的调控*

刘天军 吴世康

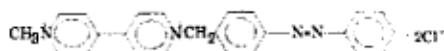
(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

摘要 报导了 α, ω -偶氮苯、紫精双发色团化合物的合成与性质研究. 结果表明偶氮苯的光致顺反异构化可以调控与之相连的紫精与曙红的络合行为, 其作用程度的强弱与连接两者的亚甲基链的长度有关. 借助 ^1H NMR, 通过对构象进行分析解释了上述的研究结果.

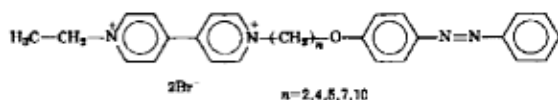
关键词: 光致异构化, 光调节, 光化学分子器件, 偶氮苯, 紫精, 曙红

作为自然界一种重要的光化学现象, 视觉过程的主要机制是基于光致异构化反应. 这一灵敏的生物分子器件是由具有光致异构化能力的分子嵌入到生物大分子的母体中而构成的, 因光致变色组分的异构化使得母体生物大分子的构象发生改变, 并且调控了随后的反应^[1-3], 而输入有关的视觉信息. 正因为如此, 光致变色的分子与它们相应的光致异构化反应在分子光化学中得到了广泛的重视^[4].

将光致变色的组分嵌入超分子的结构中, 可得到人工的光响应体系, 可用作光化学的分子器件和理论研究的模型, 因而具有很高的价值. 设计一个人工光响应的超分子体系需要满足下列基本要求: (1) 超分子体系必须对光敏感; (2) 光激发必须能引起发色团或其它组分发生结构改变; (3) 伴随分子结构的改变, 须引发另一部分或整个超分子体系功能的改变. 目前, 人工合成的超分子体系中, 常用的光化学活性组分是偶氮苯^[5]、螺吡喃化合物^[6]、烯炔类化合物^[7]和 TICT 化合物^[8]等. 基于结构变换的超分子有着广泛的应用前景, 如一方面可用作光开关器件, 在信息储存系统和光信号放大领域有着较大的用途, 另一方面也可用于调控超分子的化学性质^[9-14]. 最近, Willner 等^[15]报导了偶氮苯-紫精二元体系对曙红的络合行为, 其所用化合物的结构如下:



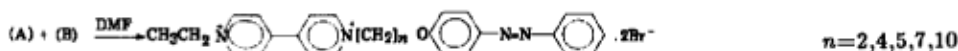
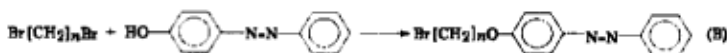
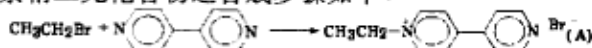
他们发现紫精 (V^{2+}) 与曙红 (Eo^{2-}) 的络合行为受制于偶氮苯 (Azo) 的光致异构化, 当 Azo 处于顺式时, V^{2+} 与 Eo^{2-} 之间的络合常数为 $38000\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; 当 Azo 处于反式时, 二者之间的络合常数仅为 $3080\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. 两者之比在 12 倍以上, 因而这种分子可考虑用作分子开关. 但该体系在 V^{2+} 与 Azo 之间仅有一个 CH_2 基, 距离较小, 事实上许多类似的光功能分子其光敏部分与功能执行部分间有着不同的距离, 因而对该类光功能化合物分子内上述两部分间距离的改变对分子功能所带来的影响就是一个有普遍意义的问题. 为此, 我们设计并合成了下列不同链长的偶氮苯-紫精二元体系化合物:



分别记作 Azo-V²⁺-2、Azo-V²⁺-4、Azo-V²⁺-5、Azo-V²⁺-7、Azo-V²⁺-10. 并对其光物理行为进行初步研究.

1 实验

偶氮苯-紫精二元化合物之合成步骤如下:



所得产物均经 ¹H NMR 谱表征, 表明产物结构正确无误 [16].

工作中所用曙红系东京化成产品, 用前未作进一步纯化. 它在水中的吸收光谱峰值波长为 518~520nm, 而在 DMF 中为 530nm, 和前人报导的结果相一致.

工作用吸收光谱来监测光异构化反应的进行, 所用仪器为 Hitachi 330 UV-Vis 分光光度计. 荧光光谱则在 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪上记录. 实验中所用光源为 400W 高压汞灯, 照射时选用 QB₁ 滤色片, 其中心透过波长为 350nm. 为了测定偶氮苯-紫精化合物对曙红间的络合常数, 我们将 trans Azo-V²⁺-2 溶液 [*c* < 10⁻⁴ mol·dm⁻³] 置于石英试管内, 经高纯氮驱氧 15min 后透过 QB₁ 滤色片, 用 400W 的高压汞灯持续照射 1.5h, 以完成偶氮苯由反式异构化到顺式, 并用该溶液研究了 cis-Azo-V²⁺-2 与曙红的络合行为.

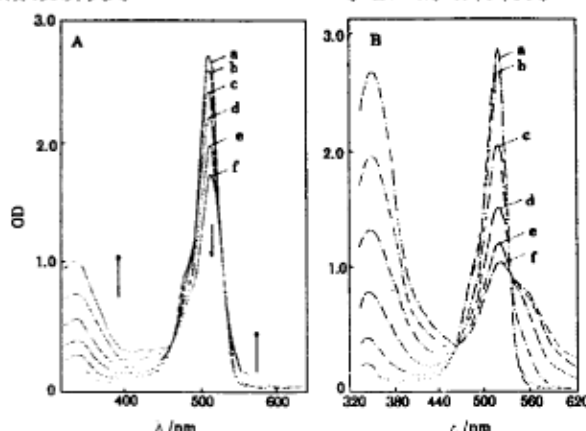


图 1 Azo-V²⁺-2 与 Eo²⁻ 络合的吸收光谱随 Azo-V²⁺-2 浓度的改变

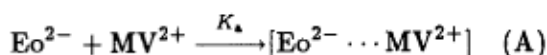
Fig.1 The absorption spectra for the complex of Azo-V²⁺-2 with Eo²⁻ changing with the concentration of Azo-V²⁺-2, A) trans-azo state, B) cis-azo state
Solvent: H₂O, [Eo²⁻]=1.2×10⁻⁵ mol·dm⁻³. The concentration (mol·dm⁻³) of trans Azo-V²⁺-2:
a, 0, b, 1.5×10⁻⁵, c, 3.75×10⁻⁵, d, 6.4×10⁻⁵, e, 1.0×10⁻⁴

2 结果与讨论

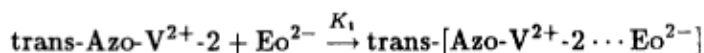
图 1 中列出了链长 $n=2$ 的偶氮苯-紫精二元化合物与曙红在水中的吸收光谱。可以看出, 随着 $\text{Azo-V}^{2+}-2$ 浓度的增加, 曙红的吸收带略有红移, 峰值吸收降低, 而且在长波范围出现一新形成的吸收, 其峰值在 520nm 附近。吸收光谱中还存在一明显的等吸收点, 这意味着 Eo^{2-} 与 V^{2+} 二者间形成了一个新的组分。

但若将未联有紫精的 *trans* 偶氮苯的乙醇溶液加入到曙红的水溶液中, 得到的是二者的加和吸收谱, 曙红的吸收强度、峰形、峰位均未发生变化。这表明 *trans* 偶氮苯对曙红间不会发生基态相互作用, 因而 $\text{Azo-V}^{2+}-2$ 与曙红的络合归因于其中的紫精部分与曙红的络合。

Willner^[17] 曾经详细研究了紫精与曙红的络合行为: 在 DMF 中二者首先形成一个不稳定的 1:1 的络合物 (A), 随后该络合物迅速转变成夹心面包式的聚集体 (B), 即



对于 (A), 其峰值吸收波长为 533nm, 而 (B) 其峰值吸收波长在 538nm; 在 DMSO 中, 紫精与曙红间同样形成了 1:1 的络合物, 该结构有着很好的稳定性, 其峰值吸收在 535nm 附近。考虑到偶氮苯与曙红间的作用很弱, 以及图 1 的结果, 可以认为在水溶液中测得 $\text{Azo-V}^{2+}-2$ 与 Eo^{2-} 间形成的络合物应该为 1:1 络合物, 即



按照 Benesi-Hildebrand 公式^[18], 我们可以对 *trans-Azo-V}^{2+}-2* 与 Eo^{2-} 间的络合常数进行测定。所用 Benesi-Hildebrand 公式在形成 1:1 络合物条件下有如下式关系:

$$c_0/\Delta\text{OD} = (1/K_t) \cdot (1/\text{OD}_t) + 1/\epsilon \quad (1)$$

式中 K_t 为 *trans-Azo-V}^{2+}-2* 与 Eo^{2-} 的络合常数, c_0 为体系中加入的 $\text{Azo-V}^{2+}-2$ 的初始浓度, $\Delta\text{OD}=\text{OD}_0-\text{OD}_t$, OD_0 、 OD_t 分别为 Eo^{2-} 的初始吸收值与平衡时的吸收值; ϵ 为 Eo^{2-} 的摩尔消光系数。

按照式 (1) 将 $c_0/\Delta\text{OD}$ 与 $(1/\text{OD}_t)$ 作图, 得到图 2。它表明, 在 $[\text{trans-Azo-V}^{2+}-2 \cdots \text{Eo}^{2-}]$ 的平衡体系中, $c_0/\Delta\text{OD}$ 与 $(1/\text{OD}_t)$ 之间有着很好的线性关系, 这进一步说明了 *trans-Azo-V}^{2+}-2* 与 Eo^{2-} 在水溶液中可形成 1:1 的络合物, 该络合物的平衡常数为图 2 中直线斜率的倒数。

对于不同链长的偶氮苯-紫精二元体系, 我们可采取类似于 *trans-Azo-V}^{2+}-2* 与 Eo^{2-} 络合物的研究步骤得到各自对应的吸收光谱和相应的络合常数, 结果列于表 1。

偶氮苯从结构上看类似于二苯乙烯, 但其反式异构体较顺式异构体稳定得多, 偶氮苯及其所有的衍生物几乎都是无色的, 因为除其主要吸收带 (π, π^*) 在紫外区 320nm 处外, 同时在 450nm 处还有一个弱带 (n, π^*) 吸收。当其转化为顺式之后, 其中 π, π^* 吸收带向短波方向移动, 但 n, π^* 吸收的强度得到了提高, 结果这些化合物在由 *trans*→*cis* 之后, 颜色加深^[19], 很多单取代的偶氮苯衍生物 (不包括芳香环上含有氨基或羟基的偶氮苯), 在顺式状态是很稳定的, 以至于可以分离出来。偶氮苯的顺式与反式之间可以相互转化, 在波长为 350-410nm 的光照射下, 取代的偶氮苯可以从反式异构化为顺式, 而在暗处静置一段时间或用波长大于 470nm 的光照射, 其又可由顺式转化到反式^[19,20]。

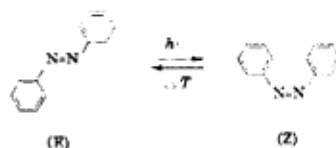


图 1B 为在不同浓度的 cis-Azo-V²⁺-2 与 Eo²⁻ 络合的吸收光谱随 cis-Azo-V²⁺-2 浓度的变化, 图 2 列出了对应的 Hildebrand 关系曲线.

其它几个化合物 cis-Azo-V²⁺-4, cis-Azo-V²⁺-5 等均按相同的步骤进行了测定, 结果列于表 1.

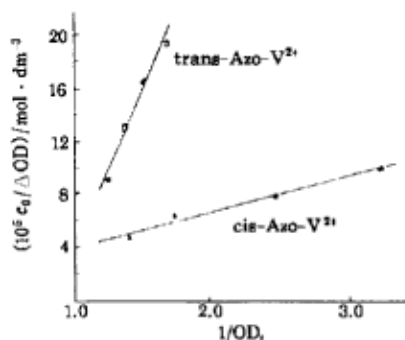


图 2 [Azo-V²⁺-2...Eo²⁻] 平衡体系中 c₀/ΔOD 与 (1/OD_t) 之间的关系
Fig.2 The plot of C₀/ΔOD with 1/OD_t in the equilibrium system of Azo-V²⁺-2...Eo²⁻

表 1 在水溶液中不同链长的偶氮苯紫精化合物与 Eo²⁻ 的络合常数

Table 1 The association constants for Azo-V²⁺-n With Eo²⁻ in aqueous solution (unit: mol⁻¹·dm³)

Compounds	10 ⁻⁴ K _{cis}	10 ⁻³ K _{trans}
Methyl-V ²⁺		4.4(*)
Benzyl-V ²⁺		4.2
Azo-V ²⁺ -1 [15]	3.8	3.0
Azo-V ²⁺ -2	3.9	4.5
Azo-V ²⁺ -4	3.5	4.4
Azo-V ²⁺ -5	2.3	5.3
Azo-V ²⁺ -7	2.9	19
Azo-V ²⁺ -10	4.2	24

* The value reported by Willner is 4500mol⁻¹·dm³[17]

由表 1 中可以看出, 在水溶液中甲基紫精与苄基紫精间对曙红的络合常数较小; 而当紫精通过共价键与偶氮苯相连接之后, 偶氮苯处于顺式时, 紫精与曙红间有着很强的相互作用; 当偶氮苯处于反式时, 曙红与紫精间的络合程度较弱, 和未联偶氮苯基的甲基、苄基间的络合常数基本相同. 这种因 Azo 异构化而引起的变化在连接体较短时, 如 Azo-V²⁺-1~Azo-V²⁺-5 之间尤为突出; 当连接体较长时, 如 Azo-V²⁺-7、Azo-V²⁺-10 尽管仍然是顺式络合能力较强, 但两者的络合能力差别变小, 即此时在 Azo 为反式条件下也有较大的络合常数. 上述这些变化可从偶氮苯的光致异构化机理以及核磁共振数据和所形成的络合物的结构得到说明.

已知偶氮苯的异构化涉及了程度较大的结构重排和大的偶极变化 [21], 偶氮苯中两苯环对位碳原子间的距离从反式的 9.0Å 减小到顺式的 5.5Å, 且反式偶氮苯呈平面结构, 其偶极矩很小为 0.5D; 而顺式偶氮苯是非平面的, 两个苯环相靠拢, 使其具有 3.0D 的偶极矩. 我们通过光谱研究证明了偶氮苯与曙红间的作用很弱或不存在相互作用, 因而偶氮苯顺反异构化的调控作用只有通过偶极作用或结构变化而影响紫精与曙红的络合行为.

通过核磁共振数据可清晰地揭示溶液中 Azo-V²⁺-n 体系中偶氮苯与紫精间的构象排布:

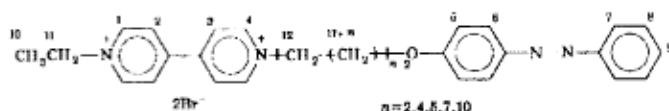
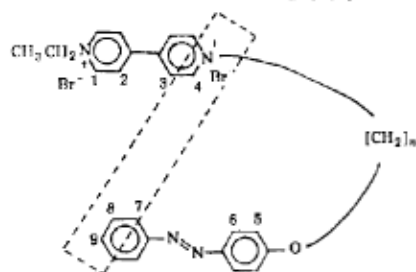


表 2 Azo-V²⁺-n 的 ¹H NMR 数据 (单位: ppm)
Table 2 ¹H NMR data of Azo-V²⁺-n. (solvent: d₆-DMSO)

n	2	4	5	7	10
H-1	9.48(d)	9.47(d)	9.44(d)	9.43(d)	9.42(d)
H-2	8.82(d)	8.82(d)	8.83(d)	8.82(d)	8.79(d)
H-3	8.89(d)	8.86(d)	8.85(d)	8.84(d)	8.81(d)
H-4	9.52(d)	9.49(d)	9.46(d)	9.45(d)	9.43(d)
H-5	7.90(d)	7.90(d)	7.90(d)	7.90(d)	7.89(d)
H-6	7.84(d)	7.85(d)	7.87(d)	7.86(d)	7.86(d)
H-7	7.55(d)	7.55(d)	7.55(d)	7.58(d)	7.58(d)
H-8	7.54(d)	7.54(d)	7.53(d)	7.56(d)	7.50(d)
H-9	7.19(d)	7.12(d)	7.10(d)	7.13(d)	7.13(d)
H-10	4.75(qa)	4.73(qa)	4.72(qa)	4.72(m)	4.70(m)
H-11	1.60(t)	1.60(t)	1.60(m)	1.60(m)	1.60(m)
H-12	5.20(t)	4.74(t)	4.74(m)	4.75(m)	7.72(m)
H-13	4.75(t)	2.10(m)	2.10(m)	2.00(m)	1.95(m)
H-14		4.75(m)	1.55(m)	1.41(m)	1.40(m)
H-15			1.81(m)	1.75(m)	1.30(m)
H-16			4.10(m)	4.10(m)	1.75(m)
H-17					4.05(m)

Note: Some overlap occurred in ¹H NMR spectra for hydrogen atoms in the spacer linkage

显然, 伴随 Azo 与 V²⁺ 之间的链长加长, 紫精与偶氮苯两者芳环上的质子的化学位移均有不同程度地向高场漂移, 而中间亚甲基链上质子的化学位移向高场漂移得更为显著, 在 0.05-0.10ppm 之间. 众所周知, 诱导效应沿单键传递是成指数关系递减的 [22], 因而对于 n > 1 的 Azo-V²⁺-n 体系, 偶氮苯与紫精间通过诱导效应相互影响会逐步变弱, 特别对有较长亚甲基链的体系, 如 n > 7, 偶氮苯顺反异构化对紫精的影响只可能通过空间排布的不同, 使两者相互处于对方的屏蔽区域之中而造成, 因此, 这种小的化学位移变化应归结为屏蔽效应的结果, 而对于中间的亚甲基长链, 仅其中与氧原子、氮原子相连的亚甲基受着强烈的诱导效应, 而其它处于中间的则可能只有弱的诱导作用影响与屏蔽效应影响. 表 3 列出了 Azo-V²⁺-7 与 Azo-V²⁺-5 在重水溶液中的 ¹H NMR 数据. 可以看出, 较 Azo-V²⁺-5 而言, Azo-V²⁺-7, 芳环上质子的化学位移向高场与低场双向移动. 其中 H-7、H-8、H-9、H-4 均向高场漂移, 而 H-1、H-2、H-3、H-5、H-6 则向低场漂移. 这预示着高场部分处于相互屏蔽区域, 而低场漂移意味着处于对方的去屏蔽区, 这就要求 Azo-V²⁺-7 通过长链的自绕曲形成如下的 U 型结构. 显然这种 U



型排布有利于曙红进入它们的 U 型腔中, 使偶氮苯有可能通过偶极相互作用和 π - π 相互作用 [17] 而协同地稳定紫精与曙红形成的络合物. 对于短亚甲基链的化合物, 不难看出, 偶氮苯处于反式时, 紫精与偶氮苯二者间距离较远, 且偶极矩较小, 其对曙红的辅助稳定能力较弱; 而当偶氮苯处于顺式时, 紫精与偶氮苯间距离相对较近, 且其偶极矩较大, 通过偶

极作用对曙红的稳定作用较强, 故整个体系对曙红的络合常数较大. 对于能形成这种 U 型结构

的 Azo-V²⁺-7、Azo-V²⁺-10, 不论偶氮苯处于顺式或反式时, 它们都具有较大的络合常数, 但二者有别, 可以估计顺式要高些, 这与表 1 中所列结果相一致.

表 3 Azo-V²⁺-*n* (*n*=5,7) 在重水溶液中的 ¹H NMR 数据
Table 3 The ¹H NMR data of Azo-V²⁺-*n* in D₂O solution (unit:ppm)

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9
Azo-V ²⁺ -5	8.946	8.355	8.400	9.059	7.742	7.001	7.678	7.618	7.731
Azo-V ²⁺ -7	8.984	8.386	8.406	9.025	7.743	7.057	7.567	7.553	7.714

紫精与曙红间可通过静电作用, π - π 相互作用而形成了 1:1 的络合物, NMR、ESR 谱揭示了在该络合物间存在着不同程度的电荷转移^[17], 可以预见这种电荷转移作用将会影响曙红的发光行为. 图 3 绘出了 Azo-V²⁺-2 溶液加入到曙红溶液之后所观察到曙红的荧光猝灭. 从图中可见, 伴随 Azo-V²⁺-2 浓度的增加, 曙红的荧光强度依次减弱. 从曙红及紫精吸收光谱的峰值波长差异可知, 这里不可能发生能量转移型的荧光猝灭, 而只能是电子转移引起的猝灭. 依照 Stern-Volmer 曲线, 我们可以求出对应的常数 K_{st} (曙红的荧光寿命为 2.56ns^[23]) 和猝灭常数. 表 4 列出了不同链长的偶氮苯紫精二元化合物对曙红发光的猝灭结果.

从表 4 可以看出, 对于同一 Azo-V²⁺-*n*, 顺式与反式两者对曙红的猝灭能力接近, 且这种猝灭能力并不随链长的增长而有明显的改变, 与其基态相互作用有着明显的不同这种差异可从下述二者的作用机制上加以说明. 基态相互作用是指 π - π 相互作用、静电相互作用、偶极相互作用以及溶剂化作用等, 凡是能加强和稳定二者络合的因素都可使其平衡常数加大. 因此, 顺反异构化引起的构象改变与偶极改变就能明显地反映在基态的相互作用上来, 而激发态荧光的猝灭纯粹是电子转移或能量转移的作用机制所引起, 因而偶氮苯顺反异构化, 以及链长的变化对紫精接受电子能力改变不大, 即无论偶氮化合物是处于顺式或反式时, 与之相连的紫精组分对曙红荧光的猝灭常数基本相近. 值得注意的是, 这里列出的猝灭常数达 10^{12} , 超过电子转移猝灭的所谓扩散控制的范围, 显然和基态时紫精和曙红已相互络合有关, 因而就出现如表 4 中列出的变化趋势.

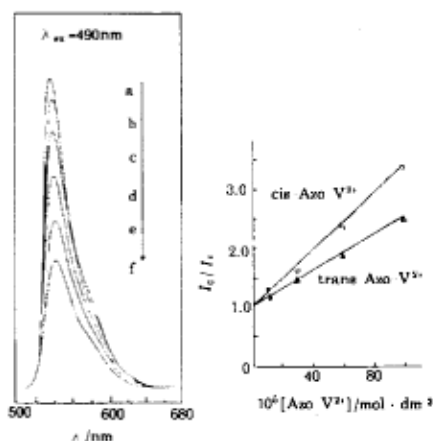


图 3 Azo-V²⁺-2 对曙红的荧光猝灭光谱, 以及相应的猝灭曲线 (solvent: 水)
Fig.3 The fluorescent spectra of Eo²⁻ quenched by Azo-V²⁺-2, and the correspondent quenching plot

The concentration (mol·dm⁻³) for Azo-V²⁺-2: a) 0, b) 1.5×10^{-5} , c) 3.65×10^{-5} , d) 6.4×10^{-5} , e) 1.0×10^{-4} , f) 1.4×10^{-4}

表 4 Azo-V²⁺-n 对 Eo²⁻ 的荧光猝灭常数
Table 4 The fluorescent quenching constants
of Azo-V²⁺-n to Eo²⁻

Compounds	$K_{q(cis)}$	$K_{q(trans)}$
Azo-V ²⁺ -2	8.3×10^{12}	6.0×10^{12}
Azo-V ²⁺ -4	5.76×10^{12}	4.5×10^{12}
Azo-V ²⁺ -5	5.8×10^{12}	3.4×10^{12}
Azo-V ²⁺ -7	6.0×10^{12}	4.5×10^{12}
Azo-V ²⁺ -10	6.5×10^{12}	4.8×10^{12}

偶氮苯热异构化速率变化

在 Azo-V²⁺-n 二元体系化合物中 Azo 的异构化带来了结构上的变化和偶极矩的改变, 从而促进了紫精与曙红的络合. 反过来, 紫精与曙红的络合将对偶氮苯的热致异构化产生影响. 表 5 列出了在不同条件下偶氮苯由顺式异构化到反式的速率常数.

表中结果表明, 紫精与曙红的络合加强了偶氮苯由顺式向反式的转化, 并且这种强化作用伴随中间体链长的加长而减弱. 这从偶氮苯异构化的机制得到解释: 偶氮苯热异构化是通过围绕其中一个氮原子的翻转而进行的^[19]. 在 Azo-V²⁺-n 体系中, Azo 与 V²⁺ 间存在着相互诱导效应, 使得 Azo 双键氮原子上电荷密度降低, 理应不利于热异构化. 但当 Eo²⁻ 与 V²⁺ 络合之后, Azo 受 V²⁺ 的诱导作用变弱, 使氮原子上电荷密度相对增加, 且 V²⁺ 与 Eo²⁻ 之间由于电子转移而离域, 都将有利于偶氮苯的平面翻转, 因而使产生场效应异构化速率加大, 但由于场效应与诱导效应伴随链长的加长而减弱, 因此对于较长中间链节的化合物, 所测得的数值变小.

综上所述, 偶氮苯-紫精二元体系由于偶氮苯的异构化引起分子结构的变化与偶极矩的改变, 从而影响了分子内紫精组分与曙红间的基态作用程度. 由于基态相互作用和激发态相互作用机制上的差异, 因此激发态的影响较弱. 反过来, 紫精部分与曙红的络合也加快了偶氮苯部分由顺式向反式转化的速率.

表 5 不同环境中偶氮苯由 cis → trans 的速率常数

Table 5 The rate constants for azobenzene isomerization from cis state to trans state in different environment (unit: s⁻¹)

Compounds	Free state	[Azo-V ²⁺ -n...Eo ²⁻]
Azo-V ²⁺ -1 ^[9]	4×10^{-3}	3.9×10^{-2} ^[9]
Azo-V ²⁺ -2	2.67×10^{-3}	6.2×10^{-3}
Azo-V ²⁺ -4	2.67×10^{-3}	5.1×10^{-3}

参 考 文 献

- 1 Erlanger B F. *Annu. Rev. Biochem.*, **1976**, **45**:267
- 2 Matinek K, Berezin I V. *Photochem. Photobiol.*, **1987**, **29**:637
- 3 Erlanger B F. *Molecular Models of Photoresponsiveness*. Montagnoli G, Erlanger B F eds. New York: Plenum, 1983.Ch1
- 4 Allen M T, Whihen D G. *Chem. Rev.*, **1989**, **89**:1691
- 5 Willner I, Rubin S, Riklin A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**:3321
- 6 Winkler J D, Deshayes K, Shao B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**:769
- 7 Hader D D, Tevini M. *General Photobiology*. Oxford: Pergamon, 1987, Ch1
- 8 Rettig W. *Modern Models of Bonding and Delocalization*. Liebmann J F, Greenberg A eds. New York: VCH Publishers, 1988, p.229
- 9 Shinkai S, Minami T, Kusano Y, Manabe O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **105**:1851
- 10 a Ueno A, Saka R, Osa T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**:2779
b Ueno A, Saka R, Osa T. *Chem. Lett.*, **1979**, **841**
- 11 Olahata Y. *Acc. Chem. Res.*, **1986**, **19**:57
- 12 Ishihara K, Shinohara I. *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, **1984**, **22**:515
- 13 Ishihara K, Hamada N, Kato S, Shinohara I. *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, **1984**, **22**:121

- 14 a Iric M, Menju A, Hayaski K. *Macromolecules*, **1979**, **12**:176
- b Iric M, Hayaski K. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1979**, **A13**:511
- 15 Willner I, Marx S, Eichen T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, **31**:1243
- 16 刘天军. 博士论文. 中科院感光化学研究所, 1995
- 17 Willner I, Eichen Y, Rabinovitz M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**:637-644
- 18 Benesi H A, Hildebrand J H, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, **71**:2703
- 19 Ross D L, Blanc J. Photochromism. Brown G H ed. New York: Wiley, 1971, p.471
- 20 a Lovrien R. *Proc. U.S. Natl. Acad. Sci.*, **1967**, **57**:236
- b Zimmerman G, Chow L, Paik U. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, **80**:3528
- 21 a Bortolus P, Monti S. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**:5046 and references therein
- b Bortolus P, Monti S. *J. Phys. Chem.*, **1979**, **83**:648
- 22 高振衡编. 高等有机化学. 高等教育出版社, 1982
- 23 Shen T, Zhao Z G, Yu Q, Xu H J. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **1989**, **47**:203-212

The Photoisomerization of Azobenzene for Regulating the Complex Behavior of Viologen with Eosin

Liu Tianjun Wu Shikang

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101, China*)

Abstract In this paper, the synthesis of α, ω -azobenzenes, viologen bichromophore long chain compounds, and the study on their photochemical and photophysical properties have been reported. The results indicated that the photoisomerization of azobenzene could regulate the constant of complexation between the viologen and eosin, and the photoregulating effect is correlated strongly with the length of the polymethylene spacer between two chromophores. Based on the spectra data of ^1H NMR, the conformation effect has also been discussed and explained preliminarily.

Keywords: Photoisomerization, Photoregulation, Photochemical molecular devices, Azobenzene, Eosin, Viologen