

含偶氮苯类星型液晶化合物的光致变色^{*}

刘建强^{a,b,**}, 张其震^c, 张静智^c

(山东大学 a. 物理与微电子学院, b. 胶体与界面化学教育部重点实验室, c. 化学与化工学院, 济南 250100)

摘要: 研究了一种以 Si 为中心外围含 4 个丁氧基偶氮苯液晶基元的星型液晶化合物 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 的光致变色规律, 利用紫外-可见吸收光谱研究了在氯仿和四氢呋喃溶液中的量子产率、光致变色和光回复反应。实验结果表明样品在各溶液的光致变色和光回复反应均为一级动力学反应, 并求算了光致变色反应的正、逆反应速率常数均为 10^{-1} s^{-1} 数量级, 是偶氮类侧链液晶高分子的速率常数的 10^7 倍, 表明 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 的星型结构对末端偶氮基团的吸收光谱没有明显影响, 产物具有类似小分子的光致变色性, 并且 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 的正、逆反应速率常数比值小于液晶基元的比值, 表明具有更好的光可逆性, 有望作为光控开关和新型信息功能材料。

关键词: 光致变色; 星型液晶; 量子产率; 光回复

中图分类号: O631, TQ57 文献标识码: A

Photochromism of the Star-like Liquid Crystals Containing Azobenzene^{*}

Liu Jianqiang^{a,b,**}, Zhang Qizhen^c, Zhang Jingzhi^c

(a. School of Physics and Microelectronics, b. Key Laboratory of Education Ministry on Colloid & Interface Chemistry, c. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100)

Abstract The photochromism of a new star-like liquid crystal that was written by $\text{Si}(\text{AZO})_4$ centered by Si and containing four butoxyazobenzene mesogens in its periphery was described. The quantum yield, photoisomerization and photo back-isomerization of $\text{Si}(\text{AZO})_4$ in CHCl_3 and THF are studied by UV/Vis absorption spectra. The results indicate that the photochromism and photo back-isomerization of $\text{Si}(\text{AZO})_4$ in CHCl_3 and THF were in accordance with the first order kinetics. The photochromism and photo back-isomerization rate constants are 10^{-1} s^{-1} , which are 10^7 times larger than that of side-chain liquid crystalline polymers containing the same azobenzene moieties. These results indicate that the star-like structure does not significantly affect the photoisomerization activity of the azobenzene mesogen in its periphery. The k_i/k_e of $\text{Si}(\text{AZO})_4$ is less than that of azobenzene mesogen which shows that the $\text{Si}(\text{AZO})_4$ has better photo-reversibility. So the star-like liquid crystal has potential applications and will become a new type photocontrolable switch and information functional material.

Key words Photochromism, Star-like liquid crystal, Quantum yield, Photo back-isomerization

1 引言

光致变色材料可用于照射密度的调控与测量、光能转换、信息记录和存储等诸多领域, 成为近年来研究热点之一^[1-5]。将液晶化合物与光致变色物质

相结合, 使其既有液晶的显示功能, 又包含光致变色材料的信息存储潜在应用, 能够开发各种新型的光学器件实现液晶功能化。含偶氮苯的高分子液晶材料是目前研究全息存储材料的热点, 具有分辨率高、存储容量大、响应速度快、容易实现分子水平多维存

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29874020).

** Corresponding author, Email: jqliu@sdu.edu.cn Received 1 November 2004; in final form 6 April 2005.

储的优点^[6-8]. 本工作利用紫外-可见吸收光谱研究了一种以 Si 为中心外围含 4 个丁氧基偶氮苯液晶基元的星型液晶化合物 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 在不同溶液中的光致变色规律, 其合成、表征及液晶性能研究见文献^[9].

2 实 验

2.1 材 料

含 4 个丁氧基偶氮苯液晶基元的星型液晶化合物 $\text{SiO}_{12}\text{C}_{88}\text{H}_{116}\text{N}_8$, 简称 $\text{Si}(\text{AZO})_4$, 结构如图 1 所示^[9], 其他试剂均为分析纯.

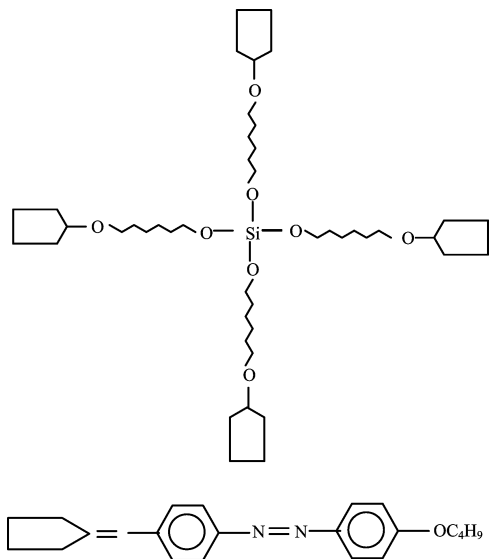


图 1 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 和液晶基元结构示意图

Fig. 1 The structures of $\text{Si}(\text{AZO})_4$ and mesogenic unit

2.2 仪 器

美国惠普公司 HP8451A 型二极管阵列分光光度计; 美国 Oriel Hg-Xe 弧灯, 功率为 200 W; 瑞士 HEUER 计秒表, 10^{-1}s ; 501 型超级恒温槽; 1 cm 石英比色皿.

2.3 光反应^[10]

功率为 200 W 的 Hg-Xe 弧灯的白光经滤光片以取得窄带光作光反应光源, 其中 360 和 470 nm 滤光片为日本岛津 UV240 紫外分光光度计附件, 透过率大于 99%, 样品距光源 1 m, 二者之间安置一凸透镜以获得平行光. 由三草酸铁钾或雷氏盐作光量计, 在光反应前后各进行一次测定, 取其平均值为光强. 取 3cm^3 溶液置于 1 cm 带塞石英比色皿中, 用 360 nm 紫外光照射样品溶液, 记录光照时间, 随即测其 UV/Vis 光谱吸收谱图及最大吸收 λ_{max} 处吸光

度. 光回复: 另取 3 mL 溶液于带塞比色皿中, 用 360 nm 紫外光照射 3 ~ 5 min 达到稳定状态, 摇匀, 测其 UV/Vis 光谱及 λ_{max} 处吸光度. 然后更换 470 nm 滤光片照射样品溶液, 记录光照时间, 测其 UV/Vis 光谱吸收谱图及 λ_{max} 处吸光度.

3 结果与讨论

3.1 量子产率

用三草酸铁钾作化学露光计测定光强 $I_0 = I_a / (1 - 10^{-A_{360}})$, $I_a = 1.89 \times 10^{-7} \text{ J/s mol}^{[10]}$. 取系列浓度的溶液, 于 300 ~ 600 nm 扫描, 找出最大吸收峰 $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$, 于 360 nm 处分别测量上述系列溶液的吸光度, 对浓度作图得一直线(图 2), 直线斜率即样品的摩尔吸光系数 ϵ . 实验测得 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 在氯仿 (CHCl_3) 和四氢呋喃 (THF) 中 360 nm 处的 ϵ 分别为 1.31×10^5 和 $1.17 \times 10^5 \text{ dm}^3/\text{mol cm}$. 与文献^[10]中液晶基元的相应数值相比, 星型液晶化合物 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 的 ϵ 值约为液晶基元的 ϵ 值的 2.7 ~ 3.8 倍, 说明分子跃迁几率依次增大, 光反应活性依次升高, 表明星型液晶化合物的吸光能力大于液晶基元, 反映了星型化合物中偶氮功能基元数目多的结构特性. 另外, $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 在 THF 中的 ϵ 值大于在氯仿中的 ϵ 值, 说明溶剂的极性会提高 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 的 ϵ 值.

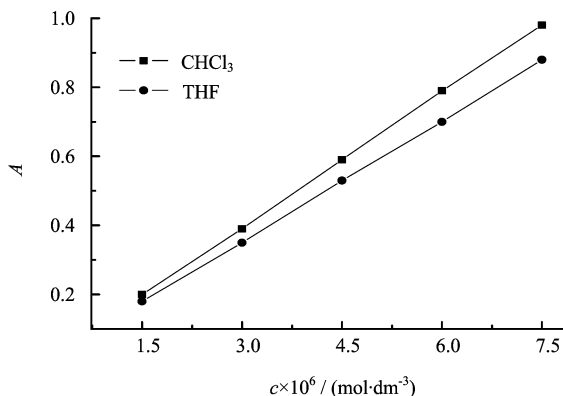


图 2 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 吸收光谱随浓度的变化图

Fig. 2 Spectrum of the absorption change with concentration of $\text{Si}(\text{AZO})_4$

根据量子产率的计算公式

$$\varphi = \Delta AV / \epsilon I_a t$$

其中光强 $I_a = 1.89 \times 10^{-7} \text{ J/s mol}$; ΔA 为光照前后吸光度之差, 溶液体积 $V = 3.0 \text{ cm}^3$, 容器长度 $L = 1 \text{ cm}$, 照射时间 $t = 1.0 \text{ s}$, 求出星型液晶化合物 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 在氯仿和 THF 中量子产率 φ 分别为

0.127 和 0.152. 在同种溶剂中, $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 的 φ 小于液晶基元 C_4BN 的 φ 值,基本上和外围功能基的个数成正比,说明分子虽然容易激活但并不与光化学反应成正比关系.

3.2 光致变色反应

用 360 nm 紫外光照射样品溶液,记录吸收光谱随光照时间的变化规律,如图 3 所示. 光照前最大吸收波长位于 360 nm ($\pi-\pi^*$),肩峰波长位于 440 nm ($n-\pi^*$), $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 外围的四个偶氮苯基元的共轭电子在紫外光的照射下产生 $\pi-\pi^*$ 跃迁,使偶氮苯基元由反式构型转变为顺式构型. 发现 $\lambda_{\max}$ 处吸光度值随光照时间的延长逐渐减小,肩峰处的吸光度值略有增加,在 320 和 425 nm 处出现两个等吸收点,但没有新的吸收峰出现,光照稳定后 ($t = \infty$) 的吸收曲线 9 类似顺式偶氮苯的吸收曲线,证明以上化合物在氯仿和 THF 溶液中 360 nm 光照只发生光异构化反应,而没有其他如光交联、光降解等副反应. $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 吸收光谱与偶氮苯基元的峰形相似,表明 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 的星型结构对末端偶氮基团的吸收光谱没有明显影响,产物具有类似小分子偶氮苯基元的光致变色性.

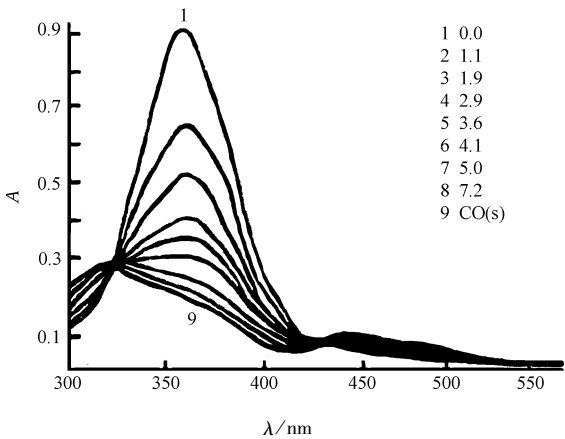


图 3 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 在氯仿中 UV/Vis 光谱

Fig. 3 UV/Vis spectrum of $\text{Si}(\text{AZO})_4$ in CHCl_3

根据下面公式作图 4.

$$\ln\left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty}\right) = k_p t$$

其中, A_0 为光照前的吸光值; A_t 为光照 t 时刻的吸光值; A_∞ 为光照 $t = \infty$ 时刻的吸光值; k_p 为反应速率常数. 从实验结果看出, $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 在各溶液中的 $\ln\left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty}\right) \sim t$ 图均为直线,表明它们的光致变色

反应是一级动力学反应,直线斜率即反-顺异构化反应速率常数 k_p . 星型液晶化合物 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 在氯仿和 THF 中 k_p 分别为 0.567 和 0.514 s^{-1} ,液晶基元的分别为 0.628 和 0.564 s^{-1} [10]. 在不同溶剂中,同种物质的速率常数一般为在氯仿中大于在 THF 中,该变化规律与液晶基元的相似,由于溶剂极性小,对光反应的阻碍作用也小;此外,本工作合成的化合物在以上溶液中的光致变色速率常数仅略小于液晶基元的速率常数,并且数量级都是 10^{-1}s^{-1} ,都远远大于偶氮类侧链液晶高分子在相同实验条件下的光致变色速率常数的数量级(约为 10^{-8}s^{-1})[11],比后者高 7 个数量级,说明本工作中的星型液晶化合物的外围液晶基元具有较好的光致变色性和光响应速度,其光致变色性远远优于类似的侧链高分子,这是它的一个应用优势.

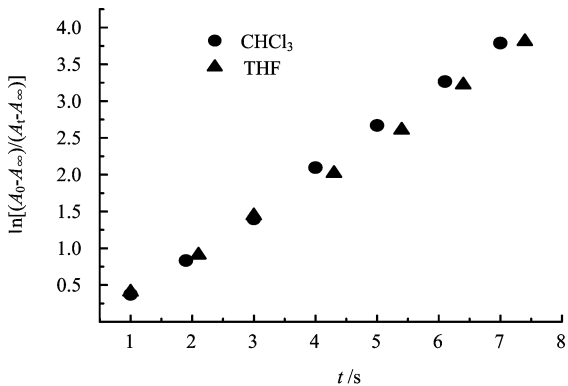


图 4 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 在氯仿和 THF 中光反应动力学曲线

Fig. 4 Photoisomerization of $\text{Si}(\text{AZO})_4$ in CHCl_3 and THF

3.3 光回复异构反应

$\text{Si}(\text{AZO})_4$ 的光致变色反应是一个可逆过程,若用一定波长的可见光照射经 360 nm 紫外光照射稳定后的样品,就会发生光致变色反应的逆反应,即光回复异构反应. 根据公式:

$$\ln\left(\frac{A_e - A_\infty}{A_t - A_\infty}\right) = \left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_e - A_\infty}\right) k_i t$$

其中, A_0 和 A_∞ 为 360 nm 光照前和光照稳定后的吸光度值; A_t 为用 470 nm 可见光光照 t 时刻的 $\lambda_{\max}$ 处吸光度值; A_e 为用 470 nm 可见光光照后光回复异构正逆反应达到平衡时的吸光度; k_i 为用 470 nm 可见光光照时,在光回复过程中由顺式异构体转变为反式结构(即正反应)的反应速率常数. 作 $\ln\left(\frac{A_e - A_\infty}{A_t - A_\infty}\right) \sim t$ 图,若反应为一级动力学反应,则应

得一条直线,斜率为 $\frac{A_0 - A_\infty}{A_e - A_\infty} k_t$,可求出光回复反应正反应速率常数 k_t . 再由光回复正逆反应平衡条件:
 $k_c = \frac{A_0 - A_e}{A_e - A_\infty} k_t$, k_c 为由反式异构体转变为顺式结构(即逆反应)的反应速率常数,求得 470 nm 光照时光回复逆反应的反应速率常数 k_c . 由图 5 可见, $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 在氯仿和 THF 中 $\ln\left(\frac{A_e - A_\infty}{A_e - A_t}\right) \sim t$ 图均为直线,表明 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 在 470 nm 光照下光回复异构反应为一级动力学反应. k_t/k_c 为正逆反应速率常数的比值,可以由此评价光回复过程中顺/反异构体处于动态平衡的平衡位置,反映光回复异构化的结果和回复程度, k_t/k_c 越接近 1,表示光可逆性越好. $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 在氯仿和 THF 中光回复的 k_t/k_c 分别为 5.5 和 4.9,均小于液晶基元在同种溶剂中的 k_t/k_c 比值^[10],表明星型液晶化合物具有更好的光可逆性,有望作为光控开关.

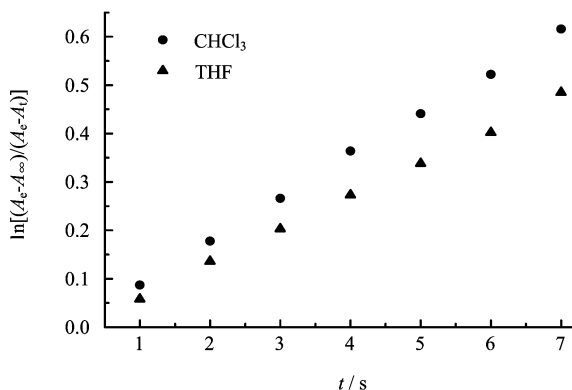


图 5 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 在氯仿和 THF 中光回复曲线

Fig. 5 Photo back-isomerization for $\text{Si}(\text{AZO})_4$ in CH_3Cl and THF

4 结 论

具有光致变色以硅为核心的含 4 个丁氧基偶氮苯液晶基元的星型液晶化合物 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 是一种新型液晶,它的出现在理论和应用上都丰富了液晶的

研究领域^[12]. $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 在不同溶液中的光致变色和光回复反应均为一级动力学反应,其光致变色反应的速率常数均为 10^{-1}s^{-1} 数量级,远远大于偶氮类侧链液晶高分子的速率常数,并且 $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 光回复反应的正、逆反应速率常数比值小于偶氮液晶基元的比值,表示具有更好的光可逆性. $\text{Si}(\text{AZO})_4$ 的星型结构对末端偶氮基团的吸收光谱没有明显影响,使其具有类似小分子的光活性,有作为光控开关和新型信息功能材料的潜在应用.

参 考 文 献

- [1] Kawata S, Kawata Y. *Chem. Rev.*, 2000, **100**: 1777
- [2] Yasuhiko S, Hisayuki U, Toshiki U. *Opt. Mater.*, 2002, **21**: 249
- [3] Sandhya K, Yesodhaa, Chennakattu K. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, **29**: 45
- [4] Zhang J Z (张静智), Zhang Q Z (张其震). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1997, **55**: 930
- [5] Wang Y H (王彦华), Sun Y H (孙元红), Wang C K (王传奎). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2004, **17**: 518
- [6] Ichimura K. *Chem. Rev.*, 2000, **100**: 1847
- [7] Kurihara S, Nomiyama S, Nonaka T. *Chem. Mater.*, 2002, **12**: 9
- [8] Bobrovsky A, Pakhomov A, Zhu X, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 540
- [9] Liu Jianqiang, Zhang Qizhen, Zhang Jingzhi. *Chin. Chem. Let.*, 2004, **15**: 1423
- [10] Zhang Q Z (张其震), Liu J Q (刘建强), Yin X Y (殷晓颖), et al. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2003, **61**: 1108
- [11] Zhang Q Z (张其震), Zhang J Z (张静智), Wang Y (王艳). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1996, **1**: 121
- [12] Heinrich L, Bettina L. *Adv. Mater.*, 2001, **13**: 1523