

文章编号: 1007-2780(2012)01-0014-07

含偶氮基团的弯曲型分子的光谱特性研究

董 寅, 沈 冬*, 郑致刚

(华东理工大学 理学院 化学物理研究室, 上海 200237, E-mail: xry_dy@163.com)

摘 要: 偶氮连接基团(—N=N—)有着特殊的热化学和光化学行为, 在适当波长光的照射下, 能发生可逆的顺反异构反应, 从而发生吸收波长的变化。在分子设计、光定位、光致变色和热致变色等方面, 偶氮连接基团的非线性光化学性质都有着潜在的应用价值。文章以含有偶氮基作为侧翼的弯曲型分子作为研究对象, 比较了弯曲型和直线型分子的吸收光谱; 并用计算机模拟计算了弯曲型分子的角度, 发现分子弯曲角和紫外可见吸收光谱存在着密切的关系。

关 键 词: 偶氮; 分子弯曲角; 紫外可见吸收

中图分类号: O753⁺.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20122701.0014

Spectral Characteristics of Bent-Core Azobenzen Monomers

DONG Yin, SHEN Dong*, ZHENG Zhi-gang

(Laboratory of Chemical Physics, School of Science, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China, E-mail: xry_dy@163.com)

Abstract: The azo (—N=N—) linkage has the particular thermochemistry and actinocchemistry behavior, the azobenzene group can undergo reversible cis-trans isomerization under light irradiation and its nonlinear optical properties possess the potential applications in the aspects of molecular design, photofixation, photochromics, thermochromism, etc. The UV-Vis absorbance of sixteen bent-core or linear monomers containing azobenzene as side arms and substituted para/m-aminobenzoic acid as central units was studied. The angle of the bent-core molecules was simulated. The trans-form of azo compounds showed a strong band in the UV region (330~370 nm) and a weak band at 440~450 nm. It was found that it has a close relationship between the angle of the molecules and the UV-Vis absorption.

Key words: azo; angle of molecules; UV-Vis absorption

1 引 言

偶氮苯及其衍生物是一类拥有良好光敏特性的化合物, 近年来, 一系列含有偶氮基团的弯曲型分子因为其光致变色和光异构化的特性而被报道^[1-4]。由于 —N=N— 连接基团在合适波长的光照射下能发生顺反异构, 使得此类弯曲型分子

的物性变得多样化^[5-6], 这些偶氮化合物因具有非线性的光学性质而被用于信息存储和光学存储器^[3]等研究或应用领域^[7-8]。

由于偶氮分子光致顺反异构是可逆的, 在光驱动条件下反式可以异构化为顺式, 在去除光驱动后, 能量较高的顺式又缓慢地异构化为更为稳定的反式。这种特性使其适合作为光驱动的存储

收稿日期: 2011-11-29; 修订日期: 2011-12-07

基金项目: 国家自然科学基金(No. 60878047, No. 61108065)

作者简介: 董寅(1986—), 女, 安徽宣城人, 硕士研究生, 主要从事双轴向列液晶的合成和性能研究。

* 通讯联系人, E-mail: shen@ecust.edu.cn

介质,光驱动的存储与其吸收光波长成反比,吸收波长越短,存储容量越大。在课题组的前期工作中,合成了一系列以 3-氨基-2-甲基苯甲酸和 3-氨基-2-氟苯甲酸为中心弯曲核、酯基和偶氮为连接基团、烷(氧)基为端链的不对称弯曲型液晶分子^[9]。研究了这些偶氮分子的液晶性能以及光谱特性,结果表明:弯曲型偶氮分子的吸收反式时在近紫外光区(~ 350 nm),顺式时在可见光区(~ 450 nm),在紫外光照条件下,这些偶氮液晶分子由反式转变为顺式的异构化速度很快,而顺式到反式的热回复弛豫一般需要较长的时间;共轭度较大的五芳环和四芳环偶氮分子比共轭度小的三芳环偶氮分子在 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的较强吸收峰蓝移,在 $n-\pi^*$ 跃迁引起的较弱吸收峰则红移,这与通常的共轭度增加紫外吸收波长红移的现象有所不同。但分子的吸收光谱受影响的因素较多,分子结构、形状等都会影响吸收光谱,到底哪个起主要作用很难判断。本文考虑了弯曲型分子的特殊形状,探索了分子的弯曲角与吸收光谱之间的关系。

本文首先合成了一系列与李增俊报道的^[9]弯曲型偶氮分子结构相对应的以 4-氨基-3-甲基苯甲酸、4-氨基-3-氟苯甲酸、对氨基苯甲酸为中心核,酯基、西夫碱基或偶氮基为连接基团,烷(氧)基为端链的不对称直线型偶氮分子,测试了这些直线型的偶氮化合物的紫外可见吸收光谱,并与弯曲型分子的吸收光谱做比较。为了研究分子的弯曲角对吸收光谱的影响,本文计算了分子弯曲角,并找出了分子共轭度、分子弯曲角、连接基团与吸收光谱之间的关系。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

试剂:4-氨基-3-甲基苯甲酸、4-氨基-3-氟苯甲酸(上海韶远化学科技有限公司,纯度 $>98\%$),对氨基苯甲酸(国药集团化学试剂有限公司,纯度 $>98\%$),二氯亚砷、亚硝酸钠(上海振欣试剂厂,分析纯 99%),苯酚(上海菲达工贸有限公司和桥分公司,分析纯 99%),对氟苯甲酸、3,4-二氢吡喃(阿拉丁试剂,分析纯 99%),碳酸钾、碳酸钠、无水硫酸钠、氢氧化钠、盐酸(37%)、尿素、对甲苯磺酸(上海凌峰化学试剂有限公司,分析纯),对羟基苯甲醛、对羟基苯甲酸乙酯、2-丁酮、1-溴代正丁

烷、1-溴代正辛烷、1-溴代正十二烷、烯丙基溴、三氯化硼、水合肼(80%)、二缩三乙二醇(国药集团化学试剂有限公司),对十二烷基苯胺(天津深拓精益化学研发中心,纯度 $>97\%$),N, N'-二环己基碳二亚胺(DCC)、N, N-二甲基吡啶(DMAP)(上海化学试剂公司,化学纯),硅胶(青岛海洋化工有限公司),以上这些试剂均直接使用,没有再经过特别的处理。二氯甲烷经过五氧化二磷回流干燥,其他所有的反应、柱层析、重结晶所需试剂均为市售分析纯试剂。

测试仪器: ^1H NMR;Bruker AVANCE 核磁共振仪(Bruker 公司制造),溶剂 CDCl_3 ,内标 TMS;紫外可见分光光度计:UV-5501 天津港东科技发展股份有限公司制造。

本文所合成的化合物均由 ^1H NMR 表征其分子结构。

2.2 直线型含偶氮基团的化合物的合成

本文合成的直线型含偶氮基团的分子结构如图 1 所示,它们含有 3 个芳环或 4 个芳环。

这些直线型化合物与弯曲型分子的合成方法相似^[9],均是常规的合成方法,化合物的分子结构以 ^1H NMR 验证。现以化合物 B01 为例,给出其合成路线(图 2)及 ^1H NMR 数据如下:

^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.88(t, $J = 6.70$ Hz, 3H), 1.26~1.34(m, 18H), 1.64~1.69(m, 2H), 2.63(t, $J = 7.63$ Hz, 2H), 2.78(s, 3H), 4.65(d, $J = 5.28$ Hz, 2H), 5.35(d, $J = 10.52$ Hz, 1H), 5.46(d, $J = 17.24$ Hz, 1H), 6.04~6.12(m, 1H), 7.05(d, $J = 9.16$ Hz, 2H), 7.32(d, $J = 8.28$ Hz, 2H), 7.39(d, $J = 8.80$ Hz, 2H), 7.68(d, $J = 8.44$ Hz, 1H), 7.85(d, $J = 8.24$ Hz, 2H), 7.96~8.01(m, 4H), 8.10(dd, $J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 8.36$ Hz, 1H), 8.19(d, $J = 7.51$ Hz, 1H)。

用与图 2 相类似的方法合成其他直线型目标化合物,经 ^1H NMR 表征,各个化合物的结构与测试结果一致。

2.3 紫外可见吸收光谱实验

紫外可见吸收光谱的测试使用天津港东科技发展股份有限公司生产的 UV-5501 紫外分光光度计。将偶氮化合物分别溶解在分析纯的乙酸乙酯溶剂中,配成浓度为 2.5×10^{-5} mol/L 的稀溶液,选用石英比色皿,分析纯的乙酸乙酯溶剂作为参

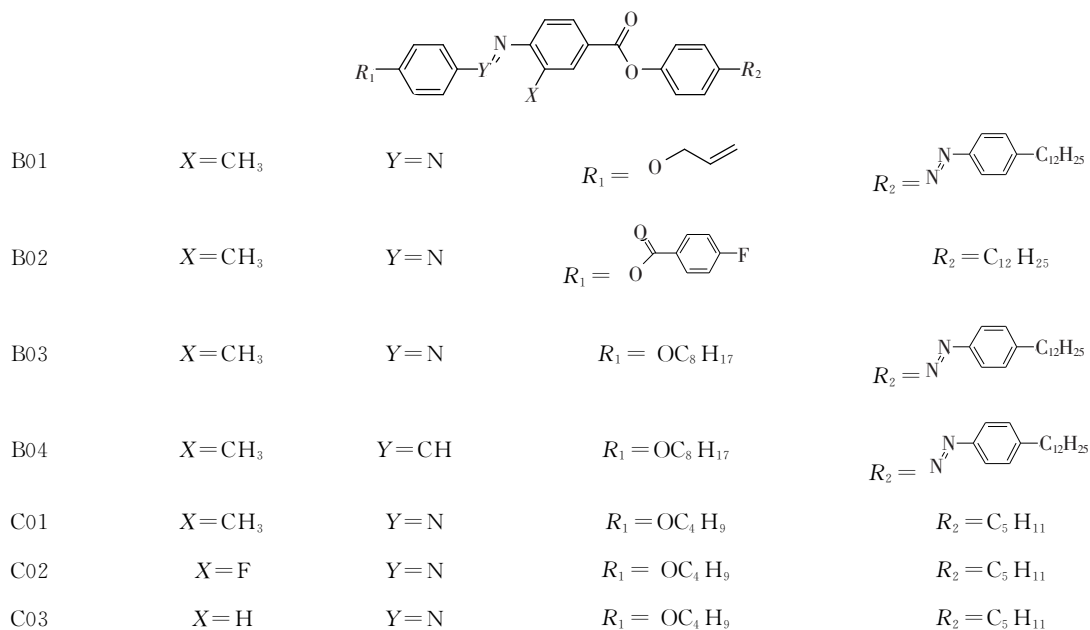


图 1 本文合成的直线型分子结构

Fig. 1 Linear molecular structures synthesized in this article

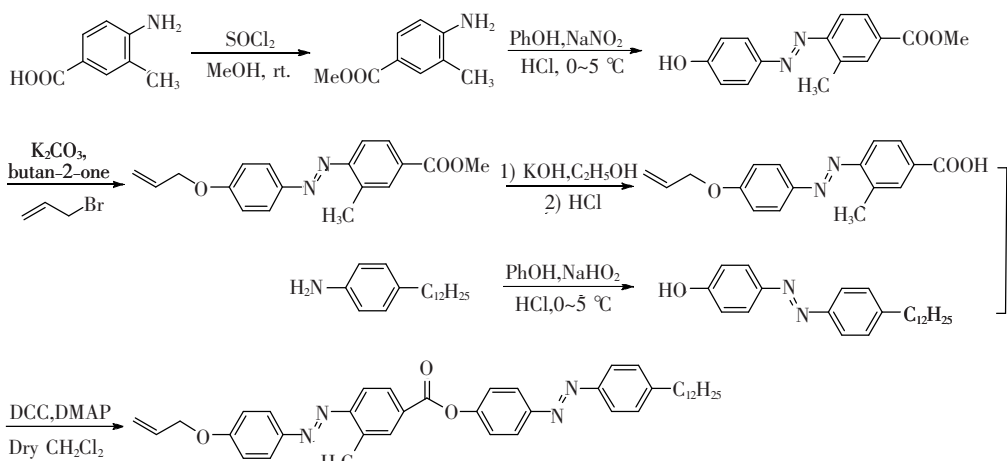


图 2 含四芳环的不对称直线型偶氮分子 B01 的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of four-ring asymmetric linear molecule B01

比液,采用 200~600 nm 波长扫描,扫描速率为 1 nm/s (间距 p 为 1 nm,滤波 S 为 10)。

3 结果与讨论

3.1 紫外可见吸收光谱-溶剂的影响

为了表达的方便,我们将所有的研究对象分子划分为五芳环、四芳环和三芳环偶氮分子 3 组分别做对比。在课题组其他成员已报道的论文中,所有弯曲型化合物的紫外可见吸收光谱都是以氯仿作为溶剂的^[9](分子结构如图 3 所示),考虑到氯仿比较容易挥发,我们用分析纯

的乙酸乙酯作为溶剂,将这 17 个弯曲型和直线型偶氮分子分别配成浓度为 2.5×10^{-5} mol/L 的乙酸乙酯稀溶液,对其进行紫外可见吸收光谱测试,表 1 和表 2 给出了所有弯曲型和直线型偶氮化合物的吸收峰波长,图 4 和图 5 给出了化合物的吸收曲线。

所有弯曲型的偶氮化合物分别以氯仿和乙酸乙酯作为溶剂,在 350 nm 左右处的紫外光区吸收峰值略有不同,表 1 中的数据显示用乙酸乙酯作为溶剂比用氯仿作为溶剂时紫外光区的吸收峰值有变小的趋势,共轭度越大的弯曲型偶氮分子,

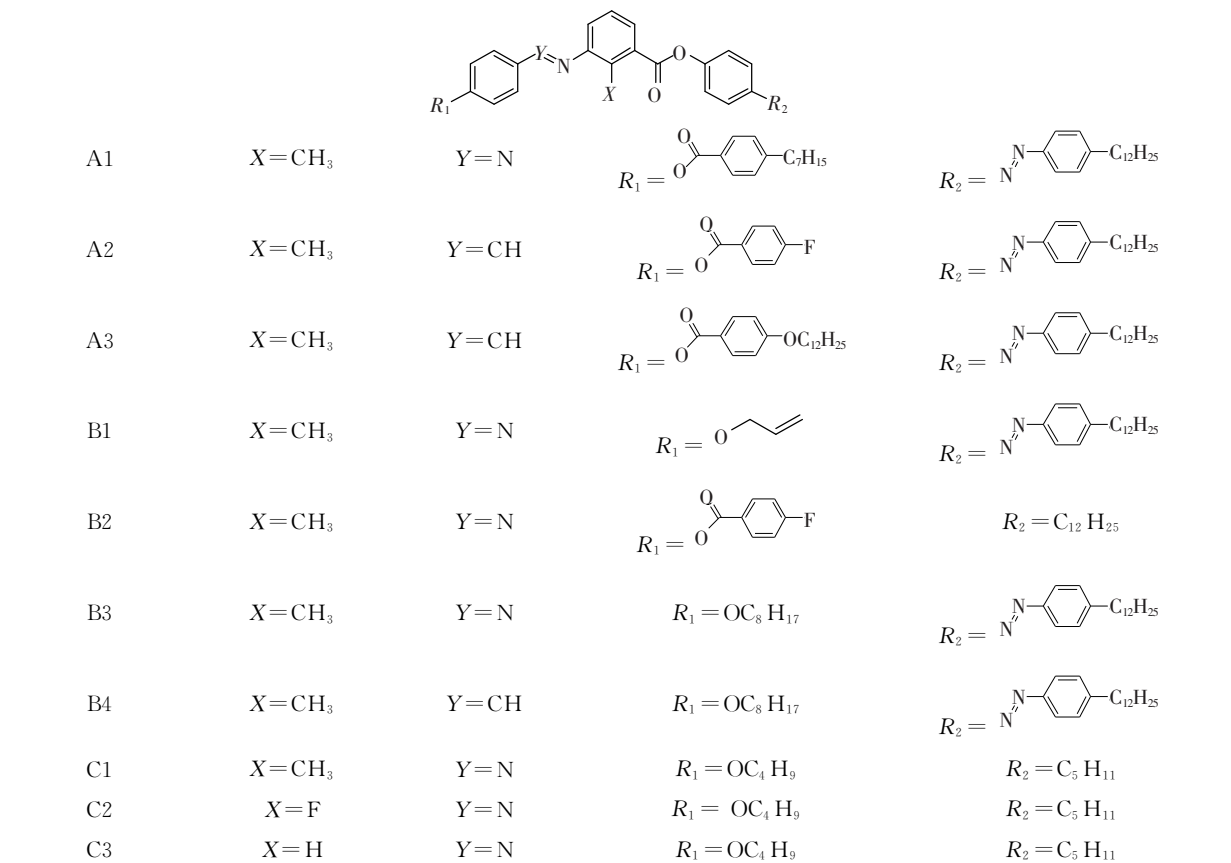


图 3 10 个不对称弯曲型含偶氮基团的液晶分子^[9]

Fig. 3 Ten asymmetric bent-core liquid crystals containing azo linkage^[9]

表 1 弯曲型分子在乙酸乙酯溶剂中的紫外-可见吸收峰波长

Table 1 UV-Vis absorption peaks of the bent-core molecules in EA

化合物		吸收峰 波长/nm		与氯仿溶剂的 吸收峰差值/nm		分子弯 曲角/(°)
		UV	Vis	UV	Vis	
五芳环	A1	334	451	−3	+9	140
	A2	332	440	−2	+4	147
	A3	331	444	−3	+5	153
四芳环	B1	340	442	−1	0	157, 145
	B2	330	458	−1	+7	155
	B3	340	440	−1	+1	155,138
	B4					150
三芳环	C1	353	443	0	+5	140
	C2	359	431	0	+1	135
	C3	351	438	0	0	141

表 2 直线型分子在乙酸乙酯溶剂中的紫外-可见吸收峰波长

Table 2 UV-Vis absorption peaks of the linear molecules in EA

化合物		较大吸收 波长/nm		与弯曲型分子 吸收峰差值/nm	
		UV	Vis	UV	Vis
四芳环	B01	346	439	6	−3
	B02	336	455	6	−3
	B03	346	436	6	−4
	B04	339	437	7 ^a	−2 ^a
三芳环	C01	364	444	11	−1
	C02	370	431	11	0
	C03	362	437	11	−1

a: 因没有乙酸乙酯溶剂的数据,采用氯仿溶剂的数据。

差值越大,而共轭度较小的弯曲型三环偶氮化合物中,最大吸收峰值差值为零。而在可见光区,乙

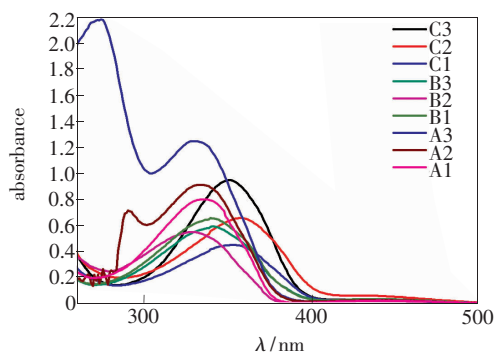


图 4 弯曲型分子的 UV-Vis 吸收曲线

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of bent-core molecules

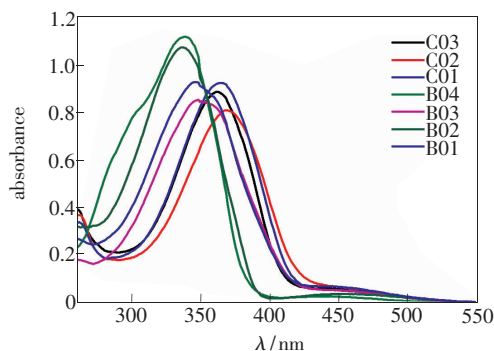


图 5 直线型分子的 UV-Vis 吸收曲线

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of linear molecules

酸乙酯作溶剂比氯仿用作溶剂时的吸收峰值均有变大的趋势,吸收峰差值见表 1。

从上述紫外可见吸收曲线的谱图中可以看出,所有的偶氮化合物 UV-Vis 吸收曲线形状类似,波长位于 330~360 nm 处强吸收峰是由于偶氮连接基团的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁引起的紫外吸收,波长位于 430~450 nm 处的弱吸收峰是由于 $n-\pi^*$ 电子跃迁引起的可见光吸收。其中,由于分子中的西夫碱基团的吸收,弯曲型分子 A2、A3 在 270~290 nm 处有一个明显的吸收峰,直线型分子 B04 在 310 nm 处有一个小的吸收峰。表 1 和表 2 给出了所有偶氮分子的吸收峰波长。一般来讲,反式结构比顺式结构要稳定,在常规的合成方法下,得到的产物中反式含量较大,350 nm 左右的吸收峰较强。

弯曲分子 A1 和 A3 结构类似,忽略末端烷氧基的影响,只是将化合物 A1 中的偶氮连接基团换成了 $-\text{CH}=\text{N}-$ 连接基团,紫外光区的吸收峰蓝移 3 nm; A2、A3 化合物均含有一个西夫碱基团,且偶氮基团直接连接的苯环上含有羟基,并以此羟基形成酯基。它们的最大吸收波长为 331~

332 nm,吸收峰值改变不明显。弯曲分子 B1 和 B3 均为双偶氮连接基团且结构类似,仅是末端连接基团修饰的改变,它们的最大吸收峰值均为 340 nm,说明末端烷氧基链的改变,并未对其紫外吸收产生太大的影响。

一般来说,共轭体系的形成使吸收峰移向长波方向,具有大的共轭体系的化合物在紫外或可见光区域产生吸收强度很大的 K 带。观察表 1 中数据,对比弯曲型分子的共轭度和吸收峰的关系发现,共轭度越大的化合物其吸收峰值蓝移,共轭度较大的五环和四环偶氮化合物吸收峰波长反而比共轭度较小的三环偶氮化合物普遍要小; A 组和 B 组类弯曲型偶氮分子的吸收峰和 C 组类的弯曲型偶氮分子相比,平均大约蓝移了 20 nm。如果单从共轭度方面是无法解释这一现象的,由于分子具有弯曲的形状,很可能是这些弯曲型分子的形状(即分子的弯曲程度)影响了紫外可见吸收光谱,而不仅仅是分子结构的影响。我们采用半经验的量子化学运算法则 AM1^[10],计算模拟了弯曲型偶氮分子的最优化几何构型,以取代苯甲酸衍生物作为弯曲中心核,分子两端两条侧链作为刚性轴,计算了分子的夹角,如图 6 所示。各个弯曲型偶氮化合物的分子结构不同,弯曲程度不同,分子夹角也不同,计算结果见表 2。其中弯曲型分子 B1 和 B3 因为有两个偶氮连接基团,有两种稳定的几何构型排列,构型不同,弯曲夹角也不同,其中夹角分别为 157° 和 155° 的构型原子的共平面性更好,分子更趋近于直线结构。同样含有两个偶氮连接基团的弯曲型分子 A1 在模拟其分子的最优化几何构型时,只出现一种稳定的构型排列。

观察表 1 中吸收峰波长与弯曲角的关系,虽然没有严格的规律,但总的趋势是:弯曲角增大,紫外区的吸收峰波长变短,而可见区的吸收峰波长变长,弯曲型分子的弯曲角度和吸收峰值之间的趋势如图 7 所示。弯曲型偶氮分子中, B2 有最大的弯曲角 155°, 其紫外区吸收波长 330 nm 最短,可见区吸收波长 458 nm 最长, C2 有最小的弯曲角 135°, 其紫外区吸收波长 359 nm 最长,可见区吸收波长 431 nm 最短,而 A、B、C 3 组的分子结构有很大差别,其分子长度及连接基团均不同,说明分子的弯曲角在吸收峰波长中起着决定性的作用。

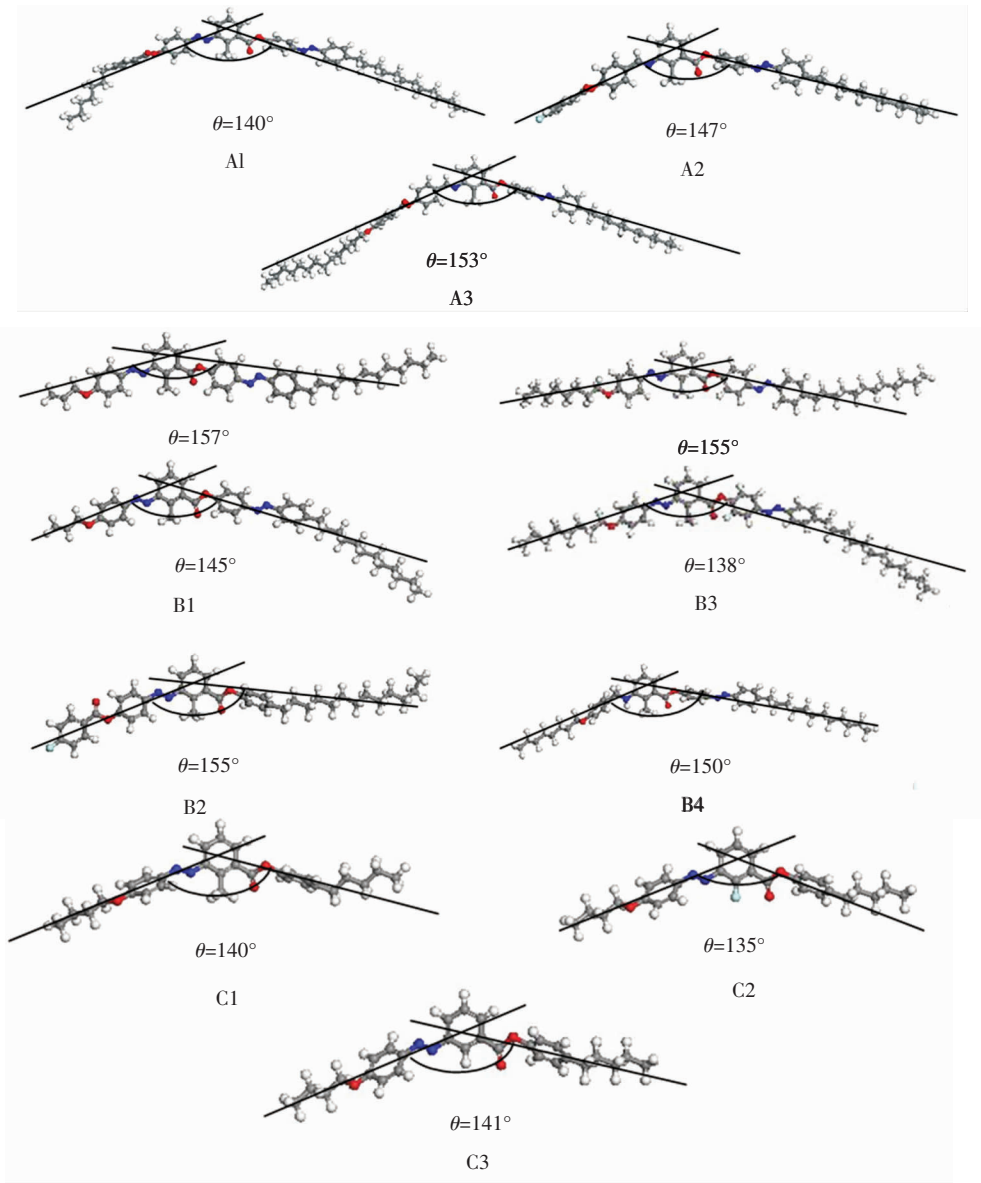


图 6 分子模拟和弯曲角
Fig. 6 Molecular models and the corresponding bent angles

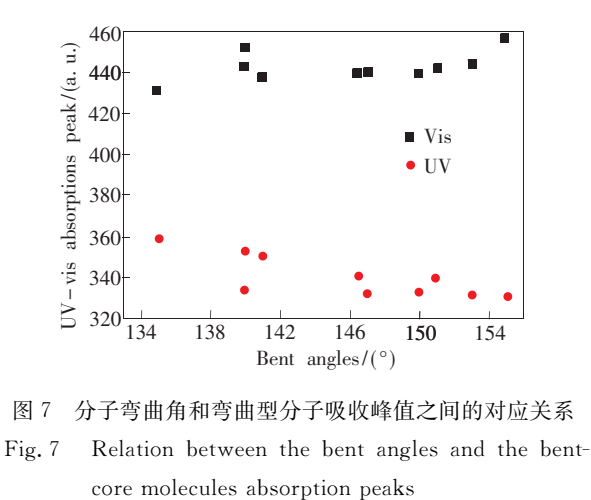


图 7 分子弯曲角和弯曲型分子吸收峰值之间的对应关系
Fig. 7 Relation between the bent angles and the bent-core molecules absorption peaks

与弯曲型分子相对应的直线型化合物的吸收光谱图及吸收峰波长见图 5 及表 2,与弯曲型分子相比,直线型分子在紫外区的吸收均向长波方向移动,而在可见区的吸收变化不大,表 2 列出了弯曲型分子和直线型分子之间的吸收峰差值,其中,四芳环直线型偶氮分子和与之结构相对应的弯曲型的分子的最大吸收波长做对比,均发生 6 nm 左右的红移,对于三芳环偶氮化合物,直线型分子最大吸收峰波长较之弯曲型分子均红移 11 nm。这可能是由于在直线型偶氮分子结构中,苯环的大 π 键和偶氮连接基团的 π 键相连形成的直线型共轭体系,使得电子云流动性增大,分子中的 $\pi-\pi^*$

跃迁的能级差减小,因此吸收波长红移。而弯曲型偶氮分子中,由于偶氮和羰基处于间位,并不像两者处于对位时分子的共轭程度大,故发生蓝移。

4 结 论

通过比较弯曲型和直线型不对称含偶氮基团

的化合物的紫外-可见吸收曲线,表明分子的弯曲形状和电子的不同分布较大地影响了吸收光谱,对于弯曲型偶氮化合物,分子的弯曲角对吸收峰波长有决定性的影响。

参 考 文 献:

- [1] Prasad V. Liquid crystalline compounds with V-shaped molecular structures: synthesis and characterization of new azo compounds [J]. *Liq. Cryst.*, 2001, 28(1):145-150.
- [2] Jáklí A, Prasad V, Shankar Rao D S, *et al.* Light-induced changes of optical and electrical properties in bent-core azo compounds [J]. *Phys. Rev. E*, 2005, 71(1):021709-021715.
- [3] Prasad V, Kang S W, Qi X H, *et al.* Photo-responsive and electrically switchable mesophases in a novel class of achiral bent-core azo compounds [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14 (9):1495-1502.
- [4] Lutfar M R, Hegde G, Kumar S, *et al.* Synthesis and characterization of bent-shaped azobenzene monomers: Guest-host effects in liquid crystals with azo dyes for optical image storage devices[J]. *Opt. Mater.*, 2009, 32(1): 176-183.
- [5] Blinov L M. Photoinduced molecular reorientation in polymers, Langmuir- Blodgett films and liquid crystals [J]. *Opt. Phys. Mater.*, 1996,5(2):165-187.
- [6] Lutfar R, Sandeep K, Carsten T, *et al.* Synthesis and photoswitching properties of bent-shaped liquid crystals containing azobenzene monomers[J]. *Liq. Cryst.*, 2009,36(4):397-407.
- [7] Liu Z F, Hashimoto K, Fujishima A. Photoelectro chemical information storage using an azobenzene derivative [J]. *Nature*, 1990, 347:658-660.
- [8] Ikeda T, Tsutsumi O. Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal film [J]. *Science*, 1995, 268(5219):1873-1875.
- [9] 李增俊,沈冬. 含偶氮基团的不对称弯曲型液晶分子的合成及光谱特性研究 [J]. *液晶与显示*, 2011, 26(3): 274-280.
- [10] Cheung D L, Clark S J, Wilson M R. Calculation of the rotational viscosity of a nematic liquid crystal [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 356(1-2):140-146.