

偶氮苯类衍生物材料性质及其研究进展

杨晨曦^{1,2,3,4*}, 王健^{1,2,3,4}, 曹婷婷^{1,2,3,4}, 周航^{1,2,3,4}

(1. 陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 西安 710075; 2. 陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 西安 710075; 3. 自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 西安 710075; 4. 陕西省土地整治工程技术研究中心, 西安 710075)

摘要:光可在不接触的条件下作用于材料,因此光是一种理想的触发机制并可以选择性、非破坏性和远程激活的施加外部刺激。偶氮苯类化合物作为一种芳香偶氮化合物染料分子,能够在不同光照下产生异构效应,并且芳香偶氮化合物分子具有可逆的异构体,这种基于不同波长导致的构型变化可使偶氮苯类化合物产生微观与宏观上的运动。基于这种宏观机械变形和可逆的机械驱动,这类光致变形化合物可以制作光机以及其它光机械产品,同时偶氮苯类衍生物在药物释放与超润湿性材料上也具有良好的性质。

关键词:偶氮苯; 异构; 光照; 应用; 改性

光敏材料指在光参量的作用下表现出特殊的物理、化学性能的材料,由于光敏材料特殊的无接触响应方式,因此其备受材料领域的关注^[1~3]。目前的光敏材料可分为具有光热性质的光热材料与光致结构变化材料,其中光热材料为各种碳黑类材料及有机杂环分子(聚吡咯、聚苯胺等)。在光致结构变化材料中常见的有偶氮苯^[4]、螺吡喃^[5]、香豆素^[6]等光致异构材料,其中偶氮苯类化合物以其快速的响应性、良好的异构性能及可逆性而备受关注。偶氮苯是两个苯环被偶氮键(—N=N—)分开的一类芳香偶氮化合物分子,偶氮基团相对稳定,因此最初偶氮苯类化合物广泛作为染料和着色剂^[7,8]。偶氮苯类化合物具有顺(Z)-反(E)-异构体,基于在不同的光照条件下可得到不同的异构体,因此偶氮苯类化合物具有光致异构性能,并且 π 电子离域扩展的芳香族结构能产生高的光学非线性^[9],因此其具有广泛的应用。

本文综述了可逆的反、顺式结构偶氮键的光异构化及其几何变化,同时总结了其光稳态的条件与光致移动的机理。通过偶氮苯类化合物和其它材料相结合,使得这种光诱导的含有偶氮苯体系材料可以用作药物释放、可逆润湿性材料、光开关等应用,同时针对机械、电子和光学等不同特性,实际应用于光功能材料、运动材料等光机材料。

1 偶氮苯光化学性

偶氮苯类化合物具有许多共同的性质,其中共轭 π 体系的强电子吸收是所有偶氮苯类化合物具有的共性。目前偶氮苯可分为偶氮苯类分子、氨基偶氮苯类分子和假二苯乙烯型偶氮苯(见图1),不同偶氮苯类分子具有相似的吸收特性与半衰期^[10]。偶氮苯上具有邻位或对位给电子取代基团时可产生红移吸收光谱和较短的半衰期,同时会导致强烈的不对称电子分布(通常称为“推/拉”取代模式),其中假二苯乙烯型偶氮苯会表现出明显红移与较短半衰期。

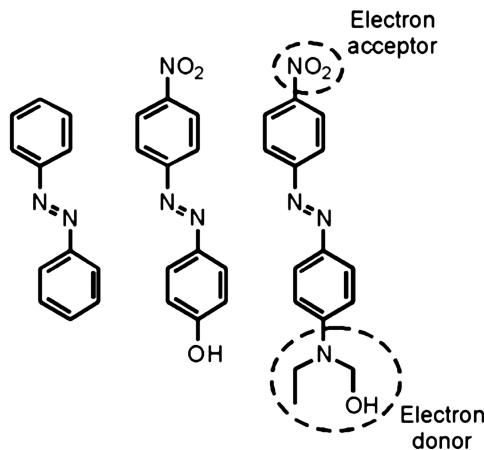
偶氮苯类化合物具有可逆的光异构化反应并可产生两种几何异构体,分别为热稳定的长链反式构型和不稳定的弯曲顺式构型。多数偶氮苯类化合物可在紫外(UV)光照下从反式到顺式进行光学异构,在

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.03.005

收稿:2021-01-20;修回:2021-09-06;

基金项目:陕西省土地工程建设集团内部科研项目-(DJNY2020-17, DJNY2021-22),陕西省自然科学基金基础研究计划(2021JZ-57),陕西省创新人才推进计划-青年科技新星项目(2021KJXX-88),陕西地建-西安交大土地工程与人居环境技术创新中心开放基金(2021WHZ0087, 2021WHZ0093);

* 通讯联系人:杨晨曦(1994-),男,陕西西安人,硕士研究生,主要从事功能材料及污染治理相关研究。E-mail:1098002212@qq.com.

图 1 三种偶氮苯类分子化学结构式^[10]Figure 1 Molecular chemical structure formula of three azobenzene^[10]

可见光(vis)照射下重新回到反式状态。在 UV 光照下,获得顺式偶氮苯的光激发态的能量势垒(异构化的阻挡层)为 200kJ/mol ^[11],在光异构化过程中,从反式到顺式光异构化仅需几皮秒^[12],而从顺式转变为反式需耗费几毫秒到几小时。

2 光稳态

长时间光照下偶氮苯类分子会达到光稳定状态,其稳态反/顺式异构体在光照下形成竞争效应并不断的在反-顺-反之间动态异构。除光照波长外,其分子异构性能还取决于辐照强度、温度和发色团环境,在混合 UV-Vis 照射下,偶氮苯的光稳定态组成以顺式为主,氨基偶氮苯的光稳定态组成以混合态为主,假二苯乙烯的光稳定态组成以反式为主。目前对于偶氮苯类化合物异构化的机理有多种假说,一是通过活化的 N—N 单键旋转并伴随着 π 键断裂或反转进行异构,二是以半线性的杂化过渡态进行的,其中 π 键保持完整^[13],目前学界认为两种光异构化都可解释偶氮苯类化合物异构化机理。

3 光致移动

光照引起偶氮苯类化合物的几何变化可转化为材料的大尺度运动,这些运动可发生在不同的尺度,但是由于任何尺度上的运动总是相互影响,因此这些效应通常是相互依赖的。

3.1 分子移动

在顺式偶氮苯中,苯环的异构化扭曲过程将 4 位和 4' 位之间的距离从反式的 0.99nm 减少到顺式的 0.55nm ,形状变化增加了偶极矩并改变了材料性质^[14]。由于分子形状变化产生了纳米级别的力,因此这种力可被设计为“棘轮运动”开关。Faupel 等^[15]合成了由多壁碳纳米管(MWCNT)聚合物与偶氮苯分子混合而成的装置,利用可逆的光控电导率转换和后者的光异构化,并通过简单的旋涂技术制备薄膜,结果表明 10% 的光电流开关幅度证明其成功的合成了光控电导开关。

3.2 宏观运动

宏观运动由于其应用广泛,因此对于实际应用更具有意义,研究表明偶氮苯类分子在光照下可以移动 $1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$,因此利用偶氮苯类衍生物的光致运动现象制造光运动机器对于未来的机械领域及环境领域具有重大的意义。

由偶氮苯类化合物引起的聚合物薄膜机械弯曲和伸直证明偶氮苯类材料实现了异构化^[16, 17]。此外,研究表明偶氮苯改性芳烃单分子层在光照下产生的表面能梯度可移动宏观油滴,并且偶氮苯表面活

性剂可被用于水溶液中,使得油酸液滴之间形成液-液界面^[18],利用偶氮苯表面活性剂光异构化产生的界面张力诱导界面流动,为材料在微流体领域应用提供了重要方向。

4 应用

基于偶氮苯类化合物良好的光致异构性、快速响应性、光致分子移动性能等,偶氮苯类化合物可以应用在多种领域,如刺激响应型材料的制备,机械运动光机的制造以及药物释放等领域。

4.1 药物释放

可控药物释放是目前药物缓释剂的研究重点之一。传统药物缓释剂仅能缓慢释放,这种缓慢释放无法实现药物浓度可控,无法解决单一时刻需要加大药物浓度等问题^[19, 20]。因此外部刺激响应释放药物缓释剂成为了解决此类问题的方法。光刺激响应药物缓释剂是目前较为先进的解决此类问题的策略之一,光刺激不直接接触药物且仅通过不同波长光照刺激药物载体,这种方便快捷的特性为此类问题提供了良好的解决策略。

基于此,利用外部光源刺激材料,使材料包裹的药物分子缓慢释放而成为了目前刺激响应型药物的合成方法。Gao 等^[21]合成了一种简便的光响应性百草枯的超分子囊泡(见图2)。在光照下,偶氮苯衍生物从反式转化为顺式,进而分离三元主客体络合物和囊泡,使得百草枯分子从囊泡中释放,这种百草枯泡囊制剂对体外细胞模型、体内斑马鱼模型和小鼠模型的细胞毒性评价显示出较强的安全性。Chen 等^[22]以生物炭、凹凸棒石(ATP)、草甘膦(Gly)、偶氮苯(AZO)和氨基硅油(ASO)为原料,制备了具有核壳结构的光响应型控释除草剂粒子(LCHP)(见图2)。其中,纳米网络结构的 ATP 均匀分布在生物炭的孔隙中,形成多孔生物炭 ATP 化合物,作为载体有效地负载农药和偶氮分子,所制备的生物炭 ATP-Gly-AZO 颗粒被 ASO 包覆,在 UV-Vis 光照下,偶氮分子会发生反-顺式和顺-反异构体转化,作为光刺激的“搅拌器”,通过孔洞促进 LCHP 中 Gly 的释放。

4.2 光致润湿性改变

润湿性材料由于其特殊的浸润性能而具有多种应用,如油水分离、防雾、防冰等应用^[23, 24],然而单一润湿性无法满足现实应用,因此合成外部刺激可变润湿性材料成为了目前的研究重点之一。偶氮苯类衍生物由于其良好的光致异构性能而被大量应用在光致可逆润湿性材料中,这是由于偶氮苯类衍生物可以在 UV 光与 vis 下发生结构变化而改变了材料表面的润湿性,这种快捷、无直接接触性、对材料无伤害性的刺激可以解决目前的现实问题。

Sun 等^[25]制备了具有独特可逆双刺激响应润湿性智能薄膜(见图3),通过 2-(二异丙基氨基)甲基丙烯酸乙酯(DPAEMA)、2-甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)的自由基聚合反应合成 ABC 型三嵌段共聚物,(4-(2-甲基丙烯酰氧基)乙氧基-4'-三氟甲氧基)偶氮苯(MAAZO)通过可逆加成-裂解链转移(RAFT)以及 PHEMA 中间段羟基与 SiO₂ 膜表面酰氯基团的反应接枝到 SiO₂ 膜表面,从而形成特定的 V 型聚合物刷。所制备的 V 型聚合物刷功能化膜具有独特的可逆双刺激响应润湿性,这种润湿性由 pH 和 UV 光共同作用引起的,这种独特的润湿性应归因于不同刺激条件下官能团化学状态的变化和表面聚合物刷的分布。

Ravichandran 等^[26]制备了一种刺激响应的生物聚合物材料(见图4),通过使用多巴胺聚合物在纤维素表面两侧进行官能化,并用偶氮苯氟硅烷材料进一步改性得到光刺激响应润湿性材料。所获得的材料在 UV 光照射下可通过异构化作用(反式-顺式)改变材料的性质,当材料暴露在 UV 光下时,表面变为亲水性质,这是由于偶氮苯-氟硅烷分子在光照下折叠和展开,使得疏水烷基暴露或隐藏,从而使得润湿性变化。

4.3 机械应用

液晶分子是一种具有有序排列特点的分子,并且分子之间具有良好的协同作用,当少量液晶分子在

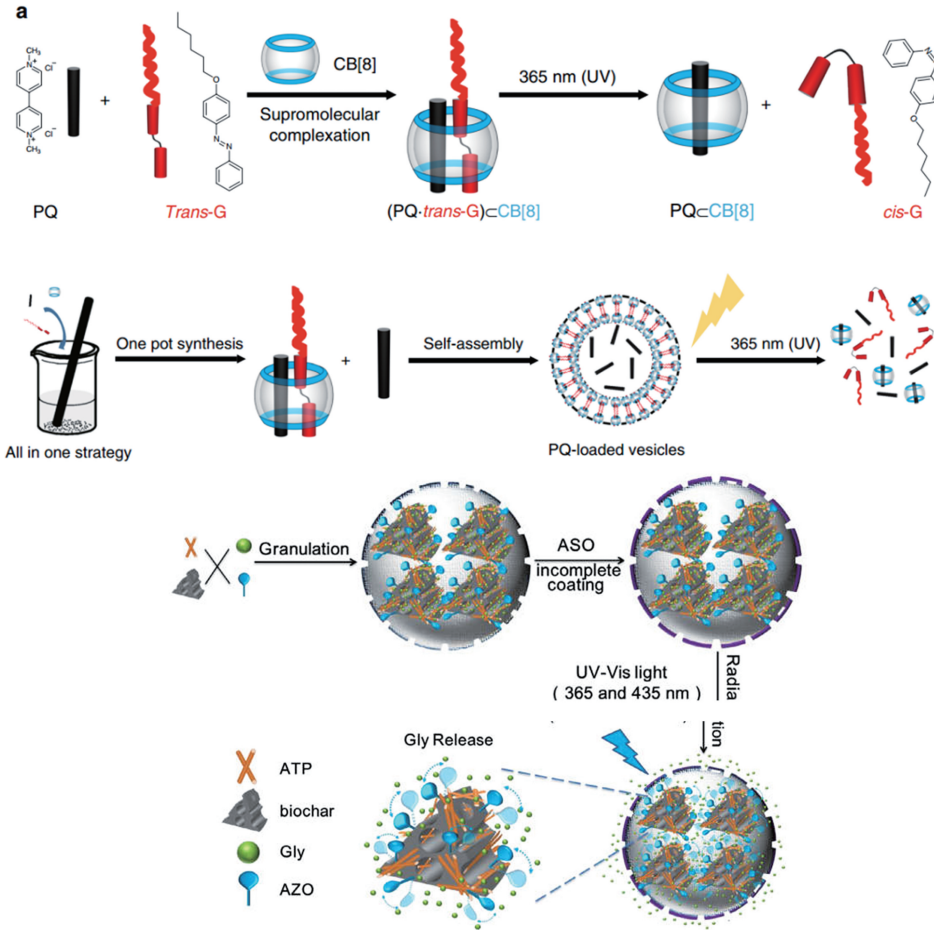


图 2 光响应农药合成过程及释放过程^[21,22]

Figure 2 Photo responsive pesticide synthesis and release process^[21,22]

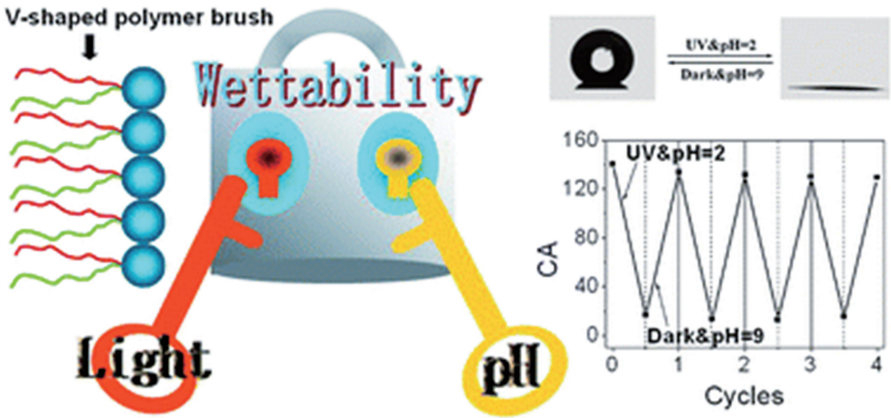


图 3 pH、UV 双重控制可逆双刺激响应润湿性智能薄膜^[25]

Figure 3 pH and UV dual control reversible double spike response wettability intelligent film^[25]

外部刺激下发生排列变化时,其它液晶分子也会随之发生取向改变,因此在实际应用中,改变整个液晶体系所需的能量较少^[27]。液晶高分子由于其分子质量轻、比强度高、耐疲劳等优良特点赋予了材料分子间协同作用以及各向异性,基于液晶聚合物可实现二维伸缩、三维弯曲等运动,因此可通过合理设计制成多

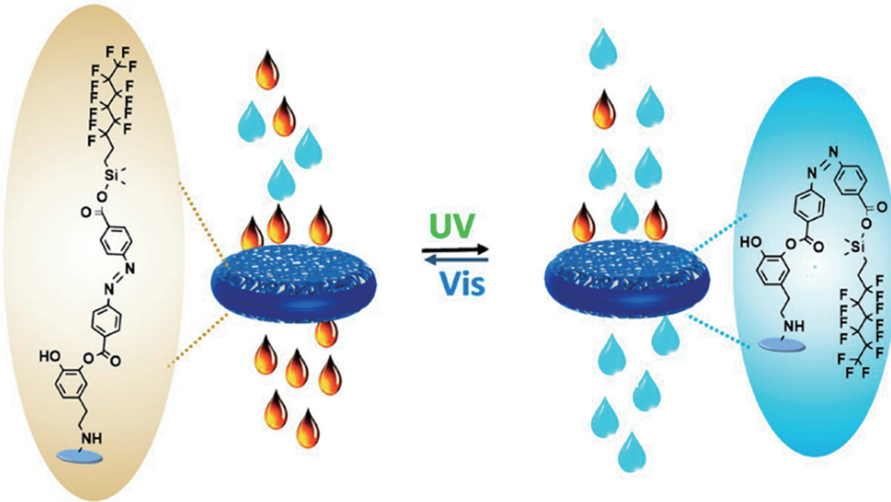


图 4 偶氮苯类刺激响应型聚合物表面用于油水分离^[26]

Figure 4 Azobenzene stimulus responsive polymer surface for oil-water separation^[26]

种智能柔性执行器,从而在人工肌肉、微型机器人、微泵、微阀等领域有广泛应用前景^[28~30]。

偶氮苯液晶聚合物是光机器的理想材料^[31, 32],这是因为其能够由光能远程供电,从而提供有效的机械驱动且无需额外组件电池或电线。此外,偶氮苯液晶具有加工性好、制造简易、密度低与成本低等特点^[33]。基于这种光致变形(膨胀/收缩和弯曲)驱动,能够设计具有实用性的光机。Ikeda 等^[34]合成了 azo-CLCP 薄膜,通过把偶氮苯薄膜用聚乙烯薄板连接,利用层压手段使得两端胶卷形成一个连续的环并将其安装到滑轮系统上,将所得皮带同时用 UV 线和 vis 照射驱动滑轮逆时针旋转,这种照射引起皮带局部收缩和膨胀力,两者的结合产生了光诱导运动(见图 5)。通过旋转继续将未经照射的皮带进行光照,产生的光收缩和膨胀导致连续的滑轮的旋转,Ikeda 等完美的实现了仅通过光照产生的宏观运动而导致光机运行。

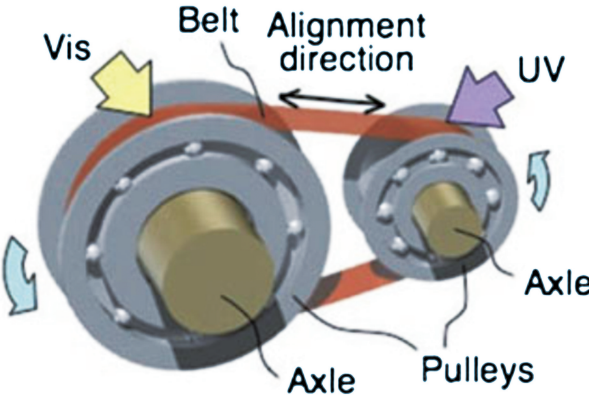


图 5 光照致滑轮机械运动^[34]

Figure 5 Mechanical movement of pulley caused by light^[34]

4.4 光致变色材料

光致变色材料是指材料在特定波长的光照下,其颜色会随材料分子变化而发生可逆的变化^[35]。光致变色材料因其独特的理化性质而被应用于变色眼镜、军用伪装涂料、信息存储元件、感光材料、变色服装等^[36]。近年来,开发出许多有机与无机光致变色材料,其中无机变色材料主要为过渡金属氧化物、金属氧酸盐、金属卤化物等^[37],其变色机理主要为可逆氧化还原反应与分解及再结合。有机变色化合物主

要有水杨醛羧苯胺类、六苯基双咪唑类、稠环芳香化合物、螺吡喃类、二芳基乙烯类、偶氮苯类等化合物, 基于材料的电子转移、键的断裂与异裂、周环化反应、顺反异构等^[38]。其中, 偶氮苯类化合物因其具有非破坏性的顺反异构而广泛用于光致变色材料中。

Zhu 等^[39]合成一种偶氮苯衍生物与芳基荧光团偶合材料(见图 6), 利用 C2 桥联偶氮苯的光化学性质合成了两个重氮杂环化合物(cAz1 和 cAz2)。所获得的耦合材料表现出显著的光致变色特性与荧光性质, 当 cAz1 的量子效率提高到 0.22 时表现出荧光状态, 荧光状态可通过热失活关闭, 与线性类似物(Az1-Az4)相比 cAz1 显示出更大的光学响应, 利用这种发光材料可以为新型光开关提供全新的思路。

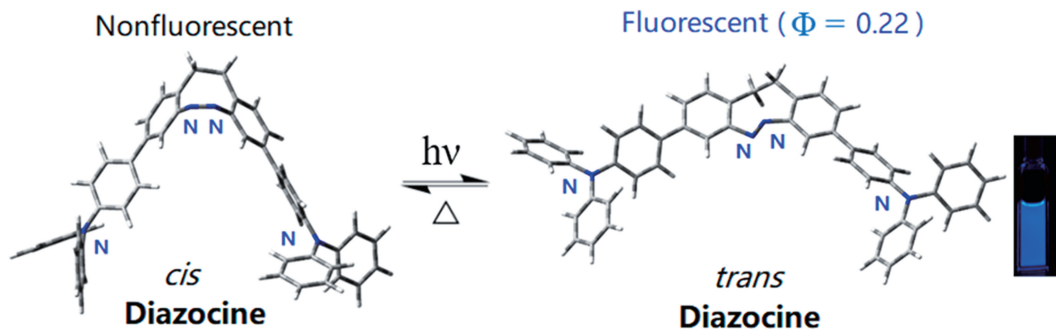


图 6 光照与加热条件下偶合材料的发光与变色行为^[39]

Figure 6 Luminescence and discoloration behavior of coupling materials under light and heating conditions^[39]

4.5 改性材料及其应用

生物材料因其能对其细胞、组织和器官进行治疗、修复或诱导再生而应用广泛。Mori 等^[40]通过改性丙烯酸树脂, 设计了一种在保护有益微生物的同时选择性抑制细菌病原体的丙烯酸树脂-共价羟基偶氮苯(OH-AAZO)涂层材料, 该材料可用于口腔护理中。研究表明, OH-AAZO 对防止致龋微生物(如变形链球菌)生长和增殖具有良好的效果, 而口腔生物膜/伴放线放线杆菌、葡萄球菌和大肠杆菌则不受影响, 杀菌机制研究表明对链球菌的靶向杀菌作用是由于膜离子电位的破坏导致细胞死亡。

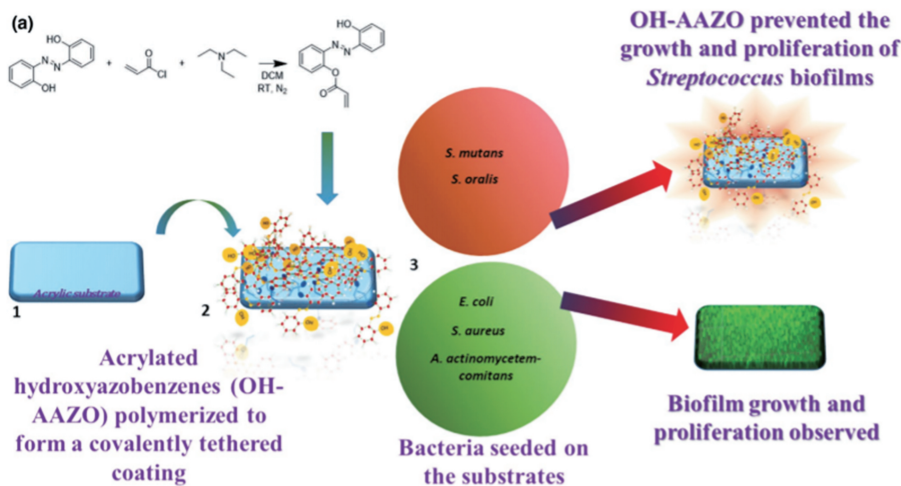
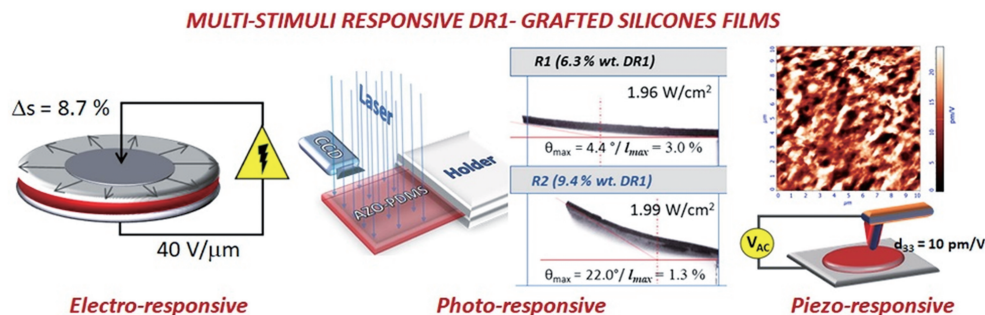


图 7 OH-AAZO 涂层上生物膜及其对链球菌生物膜选择性抑制作用^[40]

Figure 7 Biofilm on OH-AAZO coating and its selective inhibition on Streptococcus biofilm^[40]

Carmen 等^[41]采用巯基丙酸和分散红 1(DR1)对甲基乙烯基硅氧烷共聚物进行改性, 获得了透明的自支撑薄膜, 该膜显示出光响应和电驱动特性。通过不同表征结果表明 DR1 的分子接枝改性提高了 63% 的介电常数, 同时获得了 84V/ μm 的高击穿强度, 此外薄膜表现出电致、压电致和光致驱动机制。介电常数的增加使得在 40V/ μm 时横向驱动应变达到 8.7%。

图8 分散红1改性甲基乙烯基硅氧烷共聚物的多响应性能^[41]Figure 8 Multi response properties of Disperse Red 1 modified methyl vinyl siloxane copolymer^[41]

5 结论与展望

本文总结了偶氮苯类材料的光化学性、光稳态条件、光致移动机理,并通过不同的物理、化学特性介绍了目前偶氮苯类衍生物及其改性材料在药物释放、光致润湿性变换、机械等方面的应用,基于光的选择性、非破坏性和远程激活的触发机制,通过施加外部刺激实现了远程控制偶氮苯类材料的应用。

尽管目前偶氮苯类材料在传感材料、驱动材料、运动材料、光功能材料具有广阔的应用前景,但是其应用仍然有限,这是由于偶氮苯改性材料在长期光照下的响应速度变慢、易产生变色行为、宏观移动能力较弱、环境友好性较差等缺点。因此,未来研究出稳定性强、光响应速度快、偶氮基团不易改变等改性材料是未来的研究重点。

参考文献:

- [1] Li Y, Li E, Yu C, Gao C, Guo G, Gao Y. Electron Mater Lett, 2020, 16(2):131~139.
- [2] Wang X, Cui K, Xuan Q, Zhu C, Zhao N, Xu J. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(24): 21668~21674.
- [3] 张玉霞,梁青,刘博,彭彦泽,白彦坤,李小英. 标准科学,2017,3:57~59,68.
- [4] Bandara H, Burdette S. Chem Soc Rev, 2012, 41(5):1809~1825.
- [5] 张婷,陈鹏,王宇洋,张宇模,张晓安. 化学学报,2016,74(8):669~675.
- [6] 樊江莉,徐群利,朱浩,彭孝军. 有机化学,2014,34(8):1623~1629.
- [7] 冒海燕,张森,强思雨,杨小祥,王潮霞,殷允杰. 纺织学报,2016,37(2):79~84.
- [8] 秦经纬,曹红梅,朱亚伟. 印染,2017,43(11):12~15,24.
- [9] 冯奕钰. 光响应性有机共轭体和碳纳米管的制备和表征. 天津:天津大学,2007.
- [10] Mahimwalla Z, Yager K, Mamiya J, Shishido A, Priimagi A, Barrett C. Polym Bull, 2012, 69(8):967~1006.
- [11] Monti S, Orlandi G, Palmieri P. Chem Phys, 1982, 71(1):87~99.
- [12] Lednev I, Ye T, Hester R, Moore J. J Phys Chem, 1996, 100(32):13338~13341.
- [13] Ho C, Yang K, Lee S. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39(13):2296~2307.
- [14] Hartley G S. Nature,1937, 140:281.
- [15] Basuki S, Schneider V, Strunskus T, Elbahri M, Faupel F. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7 (21): 11257~11262.
- [16] Yu Y, Nakano M, Ikeda T. Nature, 2003, 425:145.
- [17] Yu Y, Nakano M, Maeda T, Kondo M, Ikeda T. Mol Cryst Liq Cryst, 2005, 436:1235~1244.
- [18] Diguët A, Guillermic R M, Magome N, Arnaud S, Che Y, Yoshikawa K, Baigl D. Angew Chem Int Ed, 2009, 48(49):9281~9284.
- [19] 梁樱,马莹,陈霞. 东华大学学报(自然科学版),2017,43(1):64~70.
- [20] 王英美,朱道明,杨阳,张珂,张修珂,吕明珊,胡力,丁帅杰,王亮. 化学学报,2020,78(1):76~81.
- [21] Gao C, Huang Q, Lan Q, Feng Y, Tang F, Hoi M, Zhang J, Lee S, Wang R. Nat Commun, 2018, 9(1):1~13.
- [22] Chen C, Zhang G, Dai Z, Xiang Y, Liu B, Bian P, Zheng K, Wu Z, Cai D. Chem Eng J,2018, 349(1): 101~110.
- [23] 陈立伟. 几种仿生超润湿性材料的制备及性能研究. 武汉:湖北大学,2017.

- [24] 张文博. 特殊浸润性生物质材料的制备及在油水分离上的应用. 哈尔滨:东北林业大学, 2017.
- [25] Sun W, Zhou S, You B, Wu L. J Mater Chem A, 2013, 1(36):10646.
- [26] Kollarigowda R, Bhyrappa H, Cheng G. ACS Appl Bio Mater, 2019, 2(10): 4249~4257.
- [27] 卿鑫, 吕久安, 俞燕蕾. 高分子学报, 2017, 11: 1679~1705.
- [28] 顾伟, 卿鑫, 韦嘉, 俞燕蕾. 科学通报, 2016, 61(19): 2102~2112.
- [29] Yamamoto T, Hasegawa R, Kawata Y, Kihara H. Chem Lett, 2018; cl. 171072.
- [30] Zhou L, Retailleau P, Morel M, Rudiuk S, Baigl D. J Am Chem Soc, 2019, 141(23): 9321~9329.
- [31] Kuang Z, Fan Y, Tao L, Li M, Zhao N, Wang P, Chen E, Fan F, Xie H. Acs Appl Mater Interfaces, 2018, 10(32): 27269~27277.
- [32] Yun J, Li C, Kim S, Cho M. J Phys Chem, 2018, 122(11): 6310~6317.
- [33] Mirfakhrai T, Madden J, Baughman R. Mater Today, 2007, 10(4): 30~38.
- [34] Yamada M, Kondo M, Mamiya J. Angew Chem Int Ed, 2008, 47(27): 4986~4988.
- [35] Wang M, Yang C, Wang G, Xu G, Lv X, Xu Z, Lin R, Cai L, Guo G. Angew Chem Int Ed, 2012, 51(14): 3432~3435.
- [36] 范菲. 棉纺织技术, 2016, 44(12): 80~84.
- [37] 张玉才, 阿不都卡德尔·阿不都克尤木. 化工新型材料, 2019, 47(4): 6~8, 12.
- [38] Zhao Z, Miyauchi M. Chem Commun, 2009, 16(16): 2204~2206.
- [39] Zhu Q, Wang S, Chen P. Org Lett, 2019, 21(11): 4025~4029.
- [40] Mori D, Schurr M, Nair D. Adv Mater Inter, 2020, 7(15): 1902149.
- [41] Racles C, Ursu C, Dascalu M, Tiron V, Bele A, Tugui C, Sabina T. Chem Eng J, 2020, 401: 126087.

Properties and Research Progress of Azobenzene Derivatives

YANG Chen-xi^{1,2,3,4*}, WANG Jian^{1,2,3,4}, CAO Ting-ting^{1,2,3,4}, ZHOU Hang^{1,2,3,4}

(1. Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an 710075, China; 2. ShaanXi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an 710075, China; 3. Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, the Ministry of Land and Resources, Xi'an 710075, China; 4. Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an 710075, China)

Abstract: Light can act on materials without contact, so it is an ideal trigger mechanism and can selectively, non-destructively and remotely activate external stimuli. As a kind of aromatic azo compounds, azobenzene compounds can produce isomeric effects under different light conditions, and this kind of aromatic azo compounds have reversible isomers. The configuration changes based on different wavelengths can make the azobenzene compounds produce micro and macro movements. Based on this macroscopic mechanical deformation and reversible mechanical drive, this kind of photomorphic compounds can be used to make photomechanical and other photomechanical products. Meanwhile, azobenzene derivatives have good properties in drug release and super wetting materials.

Key words: Azobenzene; Isomer; Light; Application; Modification