

含偶氮苯生色团的树枝状大分子的研究进展

王国杰, 王晓工^{*}

(清华大学材料科学与工程研究院, 化工系高分子所, 北京 100084)

摘要: 含偶氮苯生色团的树枝状大分子是一类新型的功能化大分子, 是目前功能大分子研究中最活跃的方向之一。本文分类综述了含偶氮苯生色团的树枝状大分子的合成方法、结构及主要性能, 并对其光响应性能进行了重点讨论。

关键词: 树枝状大分子; 偶氮苯; 光响应

1 树枝状大分子与偶氮苯分子概述

树枝状大分子是一类架构紧密、结构对称、内部有众多空洞的新型球型大分子。结构规整的树枝状大分子由中心核、数层枝化单元和外围基团通过化学键连接而成。树枝状大分子的合成有两种方法, 即“发散法”和“收敛法”^[1]。“发散法”由 Voglet 等^[2]提出, 采用由内而外的合成过程, 伯胺分子与丙烯腈通过迈克尔加成反应制得一代分子二腈基胺, 腈基还原为胺后与丙烯腈反应制得二代分子二腈基胺, 多次循环上述反应得到多代树枝状大分子。每次反应点随几何级数增长, 外围空间位阻也逐渐加大, 造成下一步反应不完全。“收敛法”由 Frechet 等^[3]提出, 采用由外而内的合成过程, 一代苄溴与 3, 5-二羟基苯甲醇反应生成二代苄醇, 二代苄醇在三苯膦和四溴化碳作用下生成二代苄溴, 二代苄溴与 3, 5-二羟基苯甲醇反应生成三代苄醇, 此反应继续循环进行制得多代结构规整的树枝状大分子。这种方法的优点是随着繁衍次数的增加, 每次反应活性点并不增加, 因而有利于完全反应。树枝状大分子特殊的结构赋予其与线型分子不同的物理和化学性能。树枝状大分子具有广阔的应用前景, 可用于生物制药、催化剂、物质分离技术、自组装及“光天线”等各个领域^[4~6]。

偶氮类光电信息材料是目前国际上十分活跃的研究课题^[7]。芳香族偶氮分子在光照射下会产生可逆的顺-反异构, 且在偏振光作用下能发生分子取向重排。偶氮苯聚合物的光致各向异性、光致变色等功能, 在光信息存储、光放大、光电子学、光计算、光控分子取向、分子开关、二次谐波产生、电光调制、光折变效应、集成光学等方面具有巨大的应用潜力。

含偶氮苯生色团的树枝状大分子是近几年发展起来的一类新型功能高分子^[8~21]。树枝状结构赋予此类大分子以独特的光响应性, 其科学意义和在信息材料等方面的应用价值已引起科学界和工业部门的极大兴趣。

2 含偶氮苯生色团的树枝状大分子

根据偶氮苯生色团处于树枝状大分子的位置, 可把含偶氮苯树枝状大分子分为三类: (1) 偶氮

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59925309); 博士后科学基金资助项目;

作者简介: 王国杰 (1971—), 男, 博士后, 主要从事具有特殊光电性能的高分子设计、合成与性能研究;

^{*} 通讯联系人。

苯位于中心的树枝状大分子;(2)偶氮苯位于枝链的树枝状大分子;(3)偶氮苯位于外围的树枝状大分子。尽管大分子都具有偶氮生色团,其性能具有明显差别,分类叙述如下。

2.1 偶氮苯位于中心的树枝状大分子

McGrath 研究小组^[8]首先报道了偶氮苯位于中心的苯甲基芳基醚为枝链的树枝状大分子,结构如图 1a 所示。采用收敛法制备了苯甲基芳基醚树枝状分子,然后再把它通过醚键连接到偶氮苯上。发现在紫外光照射和热作用下偶氮苯反式与顺式构型可以相互转换,不受树枝链空间体积的影响。随后他们又报道了三个偶氮苯单元为中心的树枝状大分子,并观察到了每个偶氮苯的顺反异构^[9]。1997 年 Aida 研究小组在 *Nature* 杂志上^[10]详细报道了此类大分子的光响应行为,其结构如图 1b 所示。具有 5 代树枝状偶氮苯分子在红外光(芳香环伸缩振动吸收能)作用下顺式构型变为反式构型的速率是热转变(21℃)的 260 倍,是可见光(440±9nm, 21℃)作用下的 23 倍,相当于 60℃ 下的热回复速率。然而对于低代(1 代, 3 代)树枝状偶氮苯却没有此现象。1 代分子 L1AZO 和 5 代分子 L5AZO 的顺式结构在不同温度和红外光作用下的反式回复如图 2 所示。作者提出高代树枝状基体隔离了内部单元的相互碰撞从而消除了碰撞能的产生,使吸收的红外能量通过枝链收集到分子中心偶氮苯处,起到了光天线的作用。McGrath 研究小组还研究了偶氮苯为中心,苯乙炔基刚性构架为枝链的树枝状大分子的结构和性能^[11]。他们还制备了含偶氮苯的两亲性大分子^[12](结构如图 1c 所示),以偶氮苯连接冠醚为亲水部分,以脂肪链连接苯甲基芳基醚枝链为疏水部分,通过 LB 技术制备了稳定的单层膜,研究了紫外光对膜表面的影响规律。Banthia 等人^[13]合成了偶氮苯为中心,聚酰胺-胺为枝链的树枝状大分子,结构如图 1d 所示。其光热顺反异构行为与小分子偶氮苯的非常相似。一些偶氮苯位于中心的树枝状大分子,特别是高代的树枝状大分子具有与一般偶氮小分子和聚合物明显不同的光响应性,并可望在药物传输和释放方面有重要的应用价值。

2.2 偶氮苯位于枝链的树枝状大分子

Nagasaki 等^[14]合成了以杯芳烃为核心,偶氮苯为枝链的树枝状大分子,并研究了其光响应性。3 代、4 代大分子都具有典型偶氮苯的光致顺反异构性能。但由于空间排斥,紫外光(365nm)照射下 3 代的反式/顺式异构平衡的比例为 20/80,而四代为 35/65。在可见光(436nm)照射下,反式构型完全回复。Yokoyama 等^[15~16]合成了以带电子给体、受体的偶氮苯为枝链单元,中心单元为甲酸酯,外围为脂肪链的树枝状大分子(结构如图 1e),其具有锥形构象,从而无需外加电场就可在宏观尺寸下形成非中心对称性,非线性光学系数随偶氮苯枝链单元的增加而增大。不同代数的偶氮苯树枝状分子的光学和非线性光学性能如表 1 所示。

2.3 偶氮苯位于外围的树枝状大分子

Vogtle 研究小组合成了树枝状聚丙撑亚胺外围带有偶氮苯基团的大分子^[17],结构如图 1f 所示。大分子上的偶氮苯具有偶氮苯单体相似的光致顺反异构行为,光异构量子产率不受大分子的空间约束。此类大分子可做为全息数据存储材料。其还可做为主体材料,客体材料存在于树枝分子的空隙之中,外围偶氮苯为顺式结构时容纳客体的能力比反式结构时的强^[18]。Vogtle 等还用发散法制备了以苯环为中心,外围为偶氮苯的树枝状大分子^[19],结构如图 1g 所示。在紫外光照射(313nm)下反式变为顺式,5min 达到平衡,436nm 可见光照射下转变为反式经 3min 达到平衡。Meijer 等^[20~21]用偶氮苯及脂肪链连接到聚丙撑亚胺树枝状大分子的外围(结构如图 1h),通过 LB 技术制备了自组装单层膜,偶氮苯链沿面的垂直方向排列。顺反异构是一级动力学模型。大分子 1h-1a 和 1h-3 自组装单层膜的紫外吸收光谱如图 3 所示。由于 1h-1a 的偶氮苯含量是 3 的 2 倍,因此吸收强度是大分子 3 的 2 倍。偶氮苯链的 H 型聚集导致了其最大吸收峰的蓝移($\lambda_{\text{max}, 1a} =$

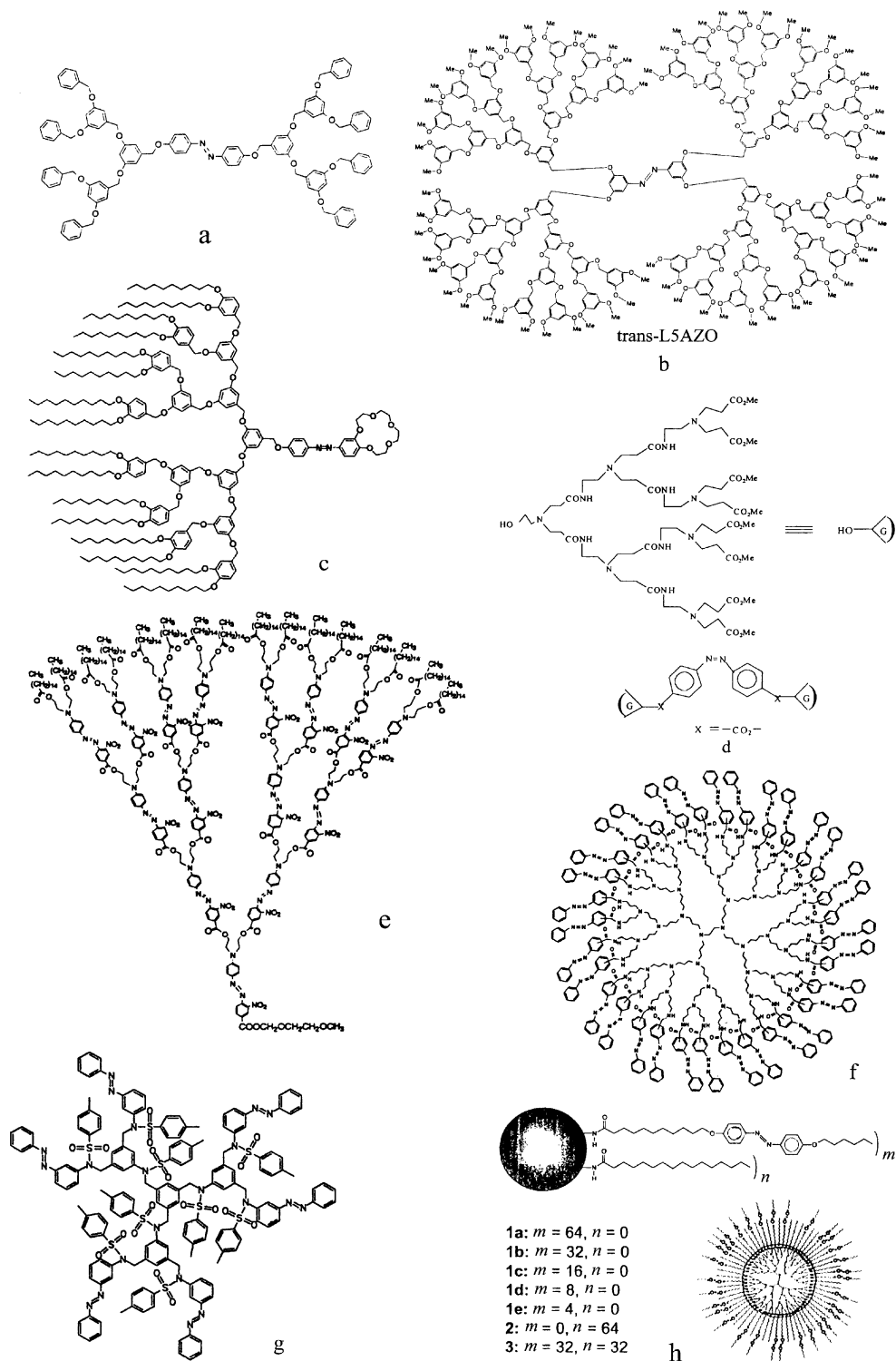


图1 含偶氮苯树枝状大分子的结构

320nm, $\lambda_{\max,3}=340\text{nm}$)。

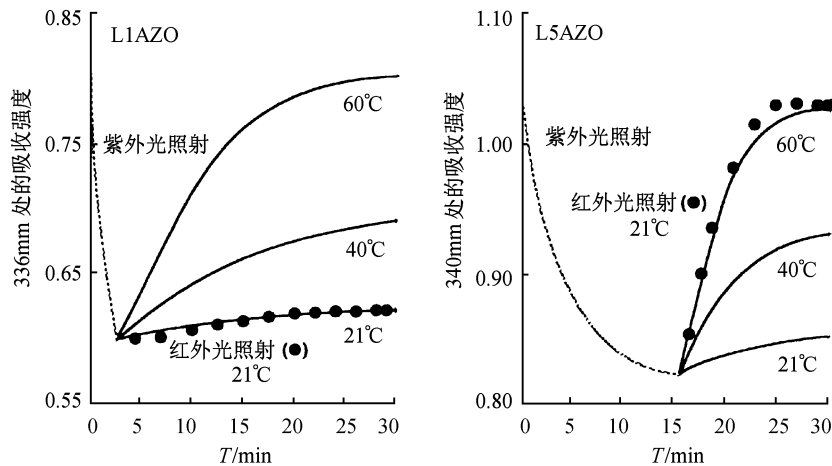


图 2 1 代分子 L1AZO 和 5 代分子 L5AZO 的顺式结构在不同温度和红外光作用下的反式回复^[10]

表 1 不同代数的偶氮苯树枝分子在氯仿中的光学和非线性光学性能^[16]

树枝分子	n_c	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\beta_{\text{zzz}}^2/\beta_{\text{zzz}}^2$	$\beta/10^{-30}\text{esu}$	$\beta_0/10^{-30}\text{esu}$	n_cf
G1	1	455	4.6	673	150	(1.0)
G2	3	458	4.9	2380	500	3.36
G3	7	460	4.5	6760	1430	9.32
G4	15	460	4.5	14640	3010	20.2

n_c —生色团数; $\lambda_{\max}$ —最大吸收波长; β —实测一阶超极化率; β_{zzz} —实测一阶超极化率在 zzz 方向上的分量; β_{zz} —实测一阶超极化率在 xzz 方向上的分量; β_0 —无共振的一阶超极化率; f —局部场因子。

3 展望

含偶氮苯树枝状大分子具有偶氮苯光响应性和树枝状大分子结构特性,树枝状大分子结构特性赋予其特殊光电性能及良好的机械加工性能,从而具有广阔的应用前景。但目前对其光学性能与结构的相关性研究亟待深入,这方面的研究不仅可以加深人们对偶氮苯光响应的结构本质及光学特性的认识,同时可以为该材料的分子设计提供理论指导。由于超支化大分子具有部分类似树枝状大分子的空间结构,同时制备简单,成本低廉,更具有产业化潜力。因此,含偶氮苯超支化大分子的研究也必将受到科学界和工业界的广泛关注。

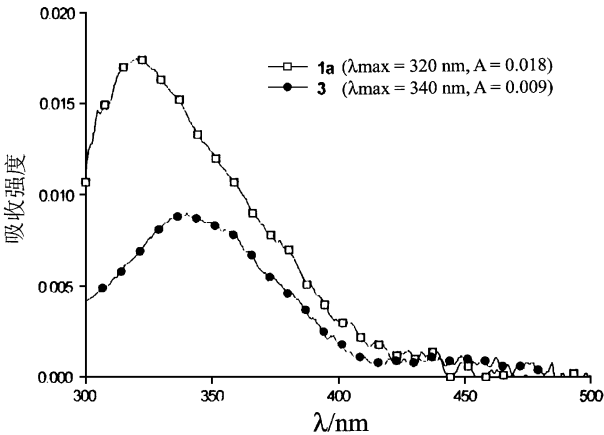


图 3 大分子 1a 和 3 自组装单层膜的紫外吸收光谱^[21]

参考文献:

- [1] Lnoue K. Prog Polym Sci, 2000, 25, 453.
- [2] Bahleier E, Wehner W, Vogtle F. Synthesis, 1978, 2, 155.
- [3] Hawker C, Frecher J M J. J Am Chem Soc, 1990, 112, 7638.
- [4] Matthews O A, Shipway A N, Stoddart J F. Prog Polym Sci, 1998, 23, 1.
- [5] Adronov A, Frecher J M J. Chem Commun, 2000, 1701.
- [6] Haag R. Chem Eur J, 2001, 7, 327.
- [7] Kumar G S. Azo Functional Plymers. Lancaster, Pa, USA. Technomic Pub. Co, 1992.
- [8] Junge D M, McGrath D V. Chem Commun, 1997, 857.
- [9] Junge D M, McGrath D V. J Am Chem Soc, 1999, 121, 4912.
- [10] Jiang D L, Aida T. Nature, 1997, 388, 454.
- [11] Liao L, McGrath D V. Polym Prep, 2000, 41(1), 870.
- [12] Sidorenko A, Houphouet-Boigny C, Vilavicencio O, et al. Langmuir, 2000, 16, 10569.
- [13] Ghosh S, Banthia A K. Tetrahedron Lett, 2001, 42, 501.
- [14] Nagasaki T, Tamagaki S, Ogino K. Chem Lett, 1997, 717.
- [15] Yokoyama S, Nakahama T, Otomo A, et al. Chem Lett, 1997, 1137.
- [16] Yokoyama S, Nakahama T, Otomo A, et al. J Am Chem Soc, 2000, 122, 3174.
- [17] Archut A, Vogtle F, DeCola L, et al. Chem Eur J, 1998, 4, 699.
- [18] Archut A, Azzellini G C, Balzani V, et al. J Am Chem Soc, 1998, 120, 12187.
- [19] Mekelburger H B, Rissanen K, Vogtle F. Chem Ber, 1993, 126, 1161.
- [20] Schenning A P H, Elissen-Roman C, Weener J W, et al. J Am Chem Soc, 1998, 120, 8199.
- [21] Weener J W, Meijer E W. Adv Mater, 2000, 12, 741.

Recent Advances in Azobenzene Dendrimers

WANG Guo-jie, WANG Xiao-gong

(School of Materials Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100080, China)

Abstract: Dendrimers containing azobenzene chromophores is a new kind of functional macromolecules. The study on its synthesis and photoresponsive properties is one of the most active research fields in macromolecular science. This article reviews the synthesis, structure and properties of the dendrimers with photoresponsive azobenzene units in the exterior, interior, or throughout the dendritic architecture. The photoresponsive properties are discussed in detail.

Key words: Dendrimer; Azobenzene; Photoresponsive property