

光响应性二芳基乙烯聚合物研究进展

陈 振, 和亚宁

(清华大学 化工系, 教育部先进材料重点实验室, 北京 100084)

摘要: 二芳基乙烯(简称二芳烯)作为一种新的光响应化合物, 具有非常好的热稳定性和抗疲劳性能。在不同波长的光(如紫外光和可见光)的作用下, 二芳烯化合物会发生开环体与闭环体之间的光致可逆转变。这种开环体与闭环体之间的转变会引起化合物颜色的显著变化, 同时还会引起化合物各种性质, 如折射率、介电常数、氧化-还原电势的可逆变化, 因此二芳烯化合物可用于光存储和光开关等。将二芳烯光响应功能基团引入到聚合物当中, 结合聚合物自身的特点则能进一步发挥其功能优势从而进行广泛应用。本文综述了近年来含二芳烯光响应功能基团聚合物的研究进展, 并对光响应性二芳烯聚合物今后的发展进行了展望。

关键词: 二芳烯; 光响应聚合物; 可逆转变

引言

光响应聚合物是指在分子主链或侧链(基)结构中含有光响应功能基团的聚合物。光响应聚合物在外界光的刺激下其化学或物理性质会发生明显变化。光与热、pH 等其它外界刺激相比可以通过非接触的方式来实现材料的响应性, 同时光有着定位精确且光的强度、波长、偏振方向等方便可控的优点。光响应聚合物在未来光通讯及光控制领域有着潜在的广泛应用价值^[1~3]。因此, 近年来研究和开发对光信号产生响应的新型光响应聚合物材料引起了广大学者的研究兴趣。

光响应聚合物种类繁多, 其光响应功能基团目前主要有螺吡喃、偶氮、俘精酸酐、二芳基乙烯(以后简称二芳烯)等^[4~9]。在所有的这些光响应性功能基团中, 二芳烯是近年来最为引人注目的新一代光响应分子之一。Irie 等于 1988 年在二苯乙烯的基础上设计合成的一类新型的光响应性化合物——二芳烯^[7]。正因为二芳烯分子是近年来才出现的新的光响应分子, 有关光响应二芳烯聚合物的报道还相对较少。本文将综述近年来含二芳烯光响应功能基团聚合物的研究进展, 并对光响应性二芳烯聚合物今后的发展进行展望。

1 二芳烯化合物的结构和性能

二芳烯分子(典型结构式见图 1)有开环和闭环两种光活性的异构体, 当受紫外光辐照时, 会发生环化反应, 开环体转化成闭环体; 当闭环体受到可见光照射时, 会发生开环反应, 转化为开环体。二芳烯分子与其它光响应性分子相比有着其独特的性能, 如^[6]: (1)很好的热稳定性, 多数的二芳烯分子开/闭环体都是热稳定的(可在 80 °C 下稳定); (2)很好的抗疲劳性能, 二芳烯分子开环/闭环循环次数甚至可以达上万次; (3)快速的光响应行为, 二芳烯分子开环/闭环的光响应行为在短短的几个 ps 内即可发生; (4)高的开闭环转化率, 大多数的二芳烯分子在光作用下其开环/闭环转化率可接近 100%。二芳烯化合物的开环态与闭环态由于结构不同(如图 1 所示), 紫外-可见吸收光谱有着很明显的差异。同时开环态与闭环态的诸多物理化学性质也有很大的不同, 如: 折射率、氧化/还原电位、偶极距、几何构型、荧光等^[9]。具有上述功能的二芳烯材料在光存储、光开关、传感器等领域有十分广泛的应用前景。最近 Irie 等还报道了由二芳烯化合物形成的晶体在不同波长光的作用下可发生完全可逆的光致形变, 可被用于光驱动材料,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21074065);

作者简介: 陈振(1986—), 男, 硕士, 主要从事光功能高分子材料研究;

*通讯联系人: E-mail: heyanning@mail.tsinghua.edu.cn.

从而开辟了二芳烯类材料的又一新用途^[8]。

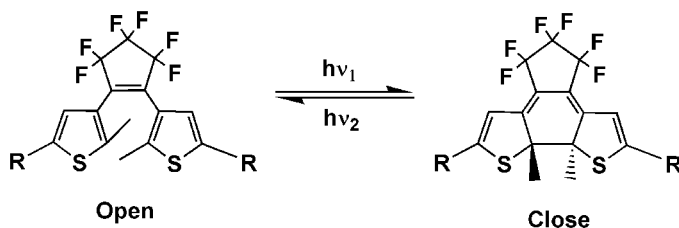


图1 典型二芳烯化合物的光致开环与闭环反应示意图

Figure 1 Typical photochromic reaction of dithienylethenes

2 光响应性二芳烯聚合物

目前为止,有关二芳烯材料的研究多集中于有机小分子。最近,二芳烯分子被用作构筑超分子聚集体的功能结构单元来实现相应的功能性^[9~11]。而如果将二芳烯功能基团引入到聚合物当中,结合聚合物自身的特点则能进一步发挥其功能优势从而有可能进行广泛应用。将二芳烯小分子与聚合物进行简单共混是最容易、最直接的方法^[12~14]。然而由于相分离等原因,这种方法很难获得高含量光响应基团体系,同时二芳烯小分子经较长时间后会慢慢从聚合物中析出,造成体系的不稳定性。另外,混有二芳烯小分子的聚合物的机械性能也会有一定程度的降低。利用共价键的方式将二芳烯分子引入聚合物体系将能解决上述问题^[15]。目前,已经报道的二芳烯聚合物主要有侧链型、主链型以及交联型等。

2.1 侧链型二芳烯聚合物

田等^[16]利用自由基聚合合成出了一种侧链含二芳烯基团的聚合物 **1**(见图2),其中二芳烯的摩尔含量约0.34%。研究发现这种共聚物在固体膜中有着较高的量子产率。聚合物膜的开关循环次数在室温下比共混膜的抗疲劳性能要好很多。Kim等^[17]将苯乙烯、甲基丙烯酸正丁酯和二芳烯单体聚合得到了共聚物 **2**(图2),其二芳烯含量为22%(wt)。这种聚合物膜表现出高的光致开闭环转化率(大约70%),同时有明显的折光指数的变化。Kobatake等报道了苯乙烯基二芳烯均聚物 **3**(见图3),其固体膜表现出了很高的开闭环转化率(大于90%)^[18]。

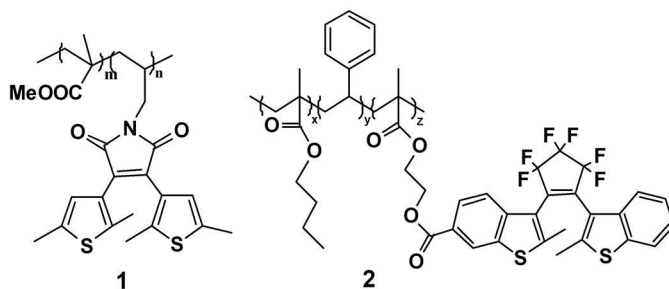


图2 侧链型二芳烯共聚物

Figure 2 Side chain copolymers containing dithienylethene units

开环易位聚合(ROMP)由于反应条件温和,功能基团稳定以及分散系数可控等优点,Branda等^[19,20]成功地利用ROMP得到二芳烯系列均聚物 **4**(见图4),所获得的二芳烯聚合物分子量分布较窄,在溶液和固体膜中都能很好地保持二芳烯的光致变色性能。

Kobatake的研究小组^[21]利用RAFT成功合成了低分布的含二芳烯功能化的苯乙烯均聚物 **5**以及相应的嵌段聚合物 **6**(见图5),然后与金纳米粒子复合得到二芳烯改性的金纳米复合粒子。利用紫外/可见光谱研究它们的光响应性行为。金纳米粒子对二芳烯聚合物的光响应行为有着显著的影响。

利用二芳烯结构单元可以作为光开关来改变和控制聚合物的性能。 π -共轭结构主链的聚合物具有一定的荧光,将二芳烯单元引入到聚合物的侧链就可以实现聚合物荧光的发射和淬灭。田等^[22]制备了

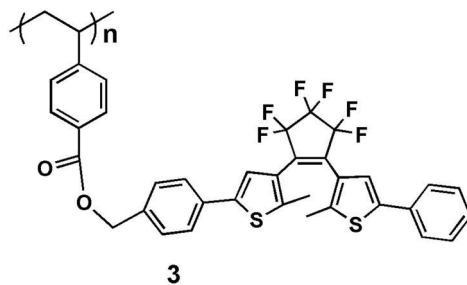


图 3 苯乙烯基侧链型二芳烯均聚物

Figure 3 Polystyrene based side chain polymer containing dithienylethene units

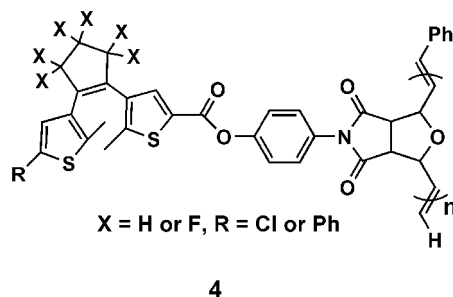


图 4 由 ROMP 方法制备的侧链型二芳烯均聚物

Figure 4 Side chain dithienylethenes homopolymers prepared from ROMP method

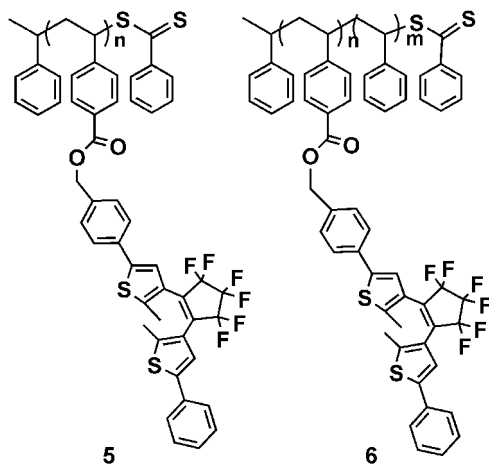


图 5 由 RAFT 方法制备的侧链型二芳烯均聚物或嵌段共聚物

Figure 5 Side chain dithienylethene homopolymer or block-copolymer prepared from RAFT method

具有 π 共轭结构的主链、高含量二芳烯侧链的聚合物**7**(见图 6), 其中二芳烯与茆的摩尔比是 2: 1, 二芳烯基团起到了很好的光控荧光开关作用。Akagi 等^[23] 合成了两种新型的侧链含光响应性二芳烯聚合物, 主链是 π -共轭的聚合物**8**和**9**(见图 7)。研究表明, 侧链上的二芳烯分子对聚合物**8**和**9**的溶液和固体膜都能够起到荧光发射和淬灭的开关功能。取向后的**9**固体膜表现出线性偏振荧光, 在二芳烯的光控开关作用下, 实现了各向异性的荧光发射和淬灭。随后, 他们进一步将手性分子引入到聚合物侧链中, 合成得到了同时具有荧光、手性和光响应性的聚合物**10**和**11**(见图 8)^[24]。由于手性分子的作用, 聚合物左旋和右旋态的手性偏振荧光存在明显差别, 而二芳烯分子的闭环体又可以将手性偏振荧光淬灭。

2.2 主链型二芳烯聚合物

需要指出的是并非所有的二芳烯开环体都具有光学活性, 或者说都能发生光环化反应。开环体有两

化率明显高于 **13**, 从而导致其光电导是 **13** 的十倍多, 并且这种光电导的抗疲劳性能也很优秀。

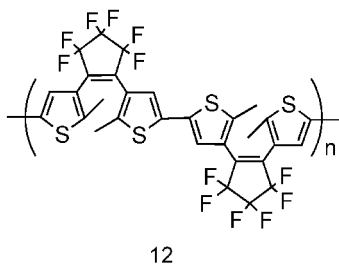


图 9 具有高量子产率的全二芳烯主链聚合物

Figure 9 High quantum yield dithienylethene-backbone polymer

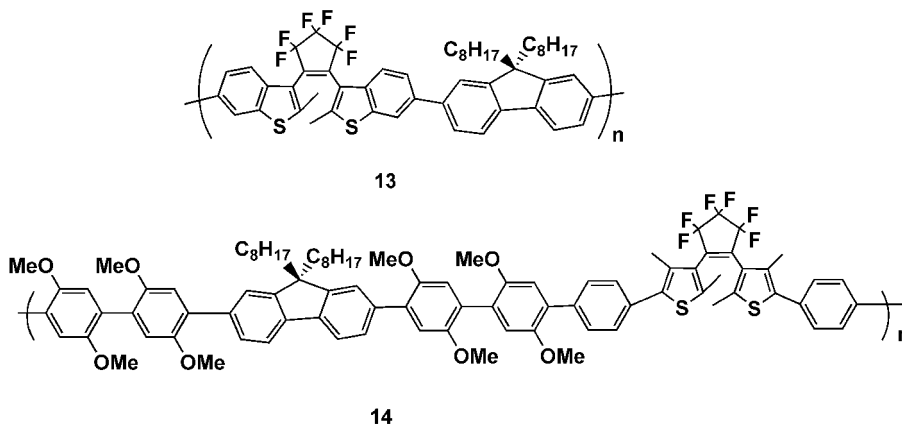


图 10 主链含二芳烯基团的导电聚合物

Figure 10 Conducting polymer having dithienylethene derivative in the main chain

将二芳烯分子引入聚合物主链中, 不仅可以实现光控光电导的变化, 也能实现光控荧光强度的变化。Park 等^[29] 将二芳烯分子引入到缩聚物 **15**(见图 11)中。因分子链中含聚集诱导荧光增强的结构单元, 此聚合物在固体膜中也具有很好的荧光效应。利用二芳烯结构作为荧光光控开关实现了固体膜的荧光发射和淬灭(荧光强度相差 10 倍以上)。

Kim 等利用 Friedel-Crafts 烷基化反应聚合制得了主链型二芳烯均聚物^[30], 并且利用这一反应聚合得到了另一种高荧光量子产率的主链型二芳烯光致变色均聚物 **16**(见图 12)^[31]。它的荧光量子产率是其单体的 6 倍, 在光稳态下, 聚合物的抗疲劳性能也强于单体。更重要的是, 聚合物膜跟聚合物溶液一样, 都有高的光致开闭环效率和荧光强度。

最近, 沈等报道了利用 ATRP 的方法制备了主链及侧链均含二芳烯结构单元的共聚物 **17**(见图 13), 表现出了很好的光致变色和荧光性能^[32]。

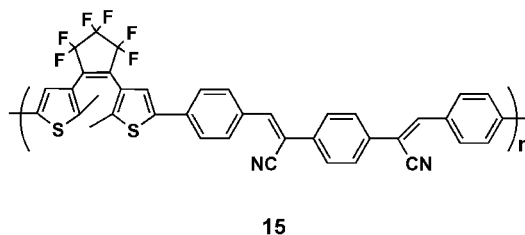


图 11 聚集诱导荧光增强主链二芳烯聚合物

Figure 11 Aggregation-induced enhanced emission fluorescent photochromic polymer

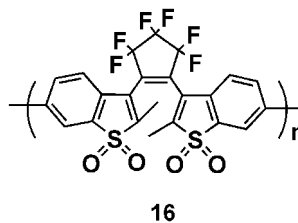


图 12 强荧光全二芳烯主链聚合物

Figure 12 Highly fluorescent dithienylethene-backbone polymer

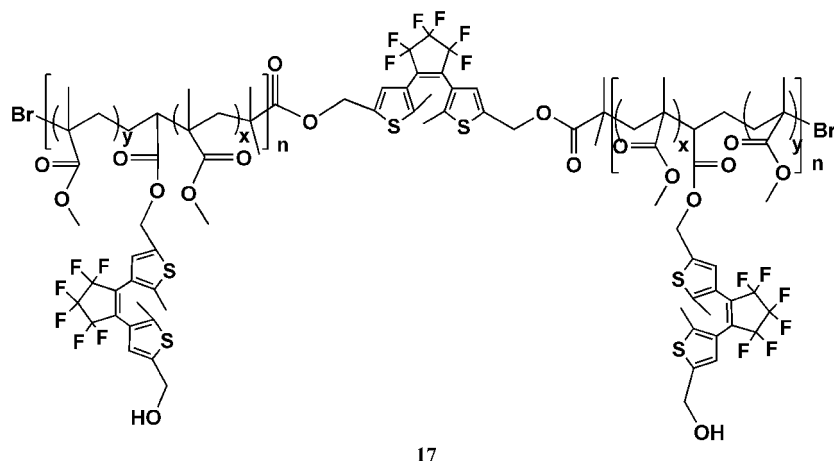


图 13 主侧链均含二芳烯基团的聚合物

Figure 13 Polymers having dithienylethene moieties both in the main chain and side chain

2.3 交联型二芳烯光致变色聚合物

Irie 等^[33] 将二芳烯引入到交联的聚硅氧烷中得到了聚合物 **18**(见图 14)。聚合物较大的空间自由体积使得二芳烯闭环转化率达到 70%~80%。Boilot 等^[34] 成功地制得了含有二芳烯分子的高度交联的聚硅氧烷凝胶膜 **19**(见图 14)。这种材料表现出很好的性能,例如高的光致变色转化率,好的热稳定以及高的二芳烯含量。当凝胶膜受到 UV 光辐射时,膜的折光指数会发生很大变化(0.04)。Kim 等^[39] 具体研究了自由体积对于二芳烯开闭量子产率的影响。他们利用硅烷交联反应合成了被二芳烯取代的聚硅氧烷 **20** 和 **21**(见图 14)。两者二芳烯含量都大约在 5%(wt)左右,但各自的开闭环量子产率却相差很

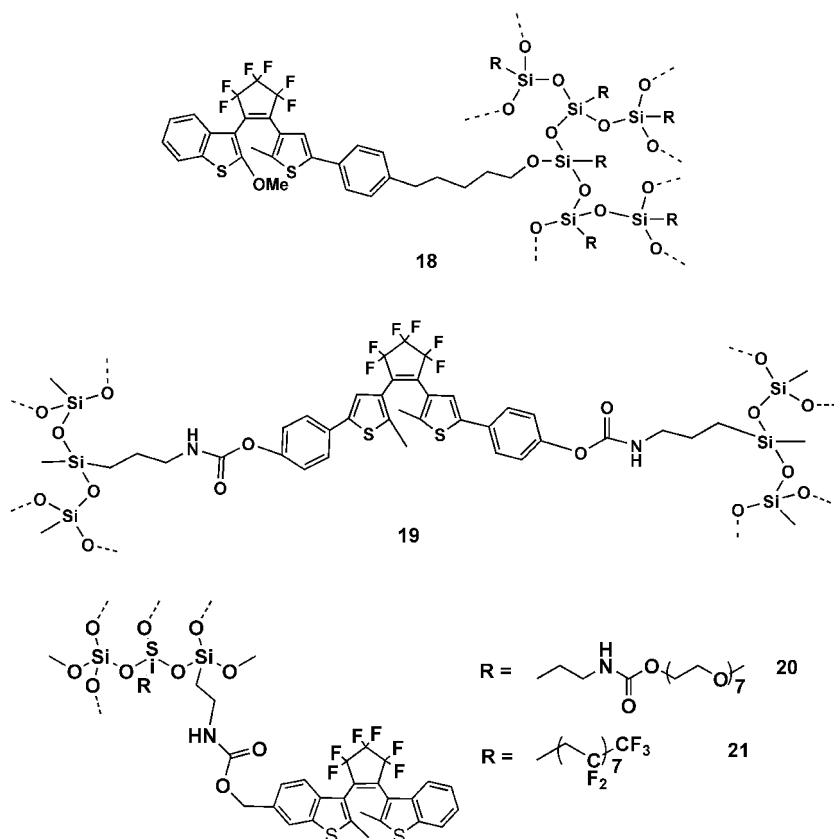


图 14 交联型聚硅氧烷二芳烯聚合物

Figure 14 Polysiloxanes based dithienylethene polymers

大。**20** 和 **21** 闭环的量子产率分别为 0.2 和 0.02, 开环的量子产率分别为 0.42 和 0.12。这说明聚合物中的二芳烯开闭环的量子产率受到聚合物自由体积的很大影响。并不是所有的交联型光致变色二芳烯聚合物都能表现出良好的性能。Branda 等^[19] 利用 ROMP 方法制得了高度交联的聚合物 **22** (见图 15), 相比侧链型均聚物 **3**, 交联聚合物 **22** 则表现出低的光致闭环反应转化率。这主要是由于交联后, 二芳烯在受限的自由体积中无法转变成反平行构象从而进行闭环反应。Uchida 等^[36] 利用氧化聚合制得了高度交联的二芳烯聚合物 **23** (见图 16)。聚合物的光致变色性能并不突出, 闭环转化率也不到 20%, 其主要原因还是自由体积的受限作用。所以, 他们先将二芳烯单体完全转化成闭环体后, 再进行氧化聚合, 得到的交联物可以通过测定在红外图谱中 1590cm^{-1} 处的改变来实现信息的非破坏性读取^[37]。

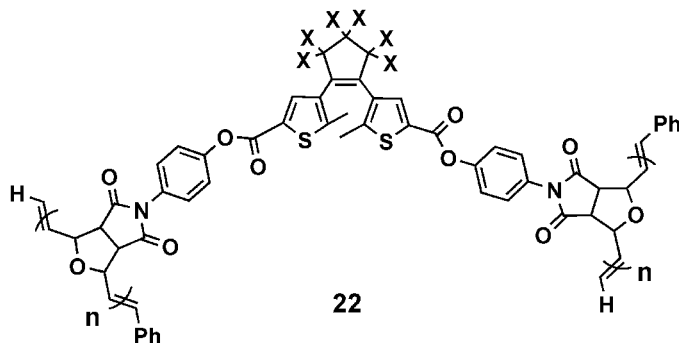


图 15 由 ROMP 方法制备的交联型二芳烯聚合物

Figure 15 Cross-linked dithienylethene polymers prepared from ROMP method

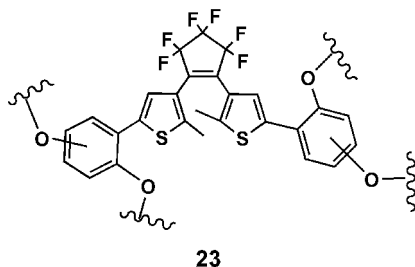


图 16 氧化聚合制备交联型二芳烯聚合物

Figure 16 Cross-linked dithienylethene polymers by oxidation polymerization

3 总结及展望

二芳烯分子由于具有的良好热稳定性、抗疲劳性能、高的光致异构效率和快速的光响应行为, 使其成为了目前光响应分子领域内的研究热点。但有关二芳烯材料的研究多集中于有机小分子, 如果将二芳烯功能基团引入到聚合物当中, 结合聚合物自身的特点则能进一步发挥其功能优势从而能广泛应用。但与其它传统的光响应聚合物相比, 报道的二芳烯聚合物种类还非常少, 有关二芳烯聚合物的研究才刚刚起步。目前, 已报道的二芳烯聚合物的研究主要包括: 通过分子设计提高聚合物中二芳烯光响应基团的含量; 利用聚合物的特殊链结构来提高二芳烯基团闭环反应的量子产率; 将二芳烯的光开关性能引入到聚合物中实现聚合物的荧光和电导等功能的光控可逆开关等等。可以看到, 有关二芳烯聚合物材料的研究还有许多工作要做, 如设计制备更多种具有特殊链结构的二芳烯聚合物, 研究其特殊的光响应行为, 得到一批有实用前景的新材料。相信在不久的将来光响应性二芳烯聚合物的研究必将取得重要进展。

参考文献:

- [1] Seki T. B Chem Soc Jpn., 2007, 80(11): 2084.
- [2] Delaire J A, Nakatani K. Chem Rev, 2000, 100(5): 1817.

- [3] Natansohn A, Rochon P. *Chem Rev*, 2002, 102(11): 4139.
- [4] Minkin V. *Chem Rev*, 2004, 104(5): 2751.
- [5] Yokoyama Y. *Chem Rev*, 2000, 100(5): 1717.
- [6] Irie M. *Chem Rev*, 2000, 100(5): 1685.
- [7] Irie M, Mohri M. *J Org Chem*, 1988, 53(4): 803.
- [8] Kobatake S, Takami S, Muto H, Ishikawa T, Irie M. *Nature*, 2007, 446(12): 778.
- [9] Zhou Y F, Xu M, Yi T, Xiao S Z, Zhou Z G, Li F Y, Huang C H. *Langmuir*, 2007, 23(11): 202.
- [10] Takeshita M, Hayashi M, Kadota S, Mohammed K H, Yamato T. *Chem Commun*, 2005, 6: 761.
- [11] He Y N, Yamamoto Y, Jin W S, Fukushima T, Saeki A, Seki S, Ishii N, Aida T. *Adv Mater*, 2010, 22(7): 829.
- [12] Murase S, Teramoto M, Furukawa H, Miyashita Y, Horie K. *Macromolecules*, 2003, 36(4): 964.
- [13] Corredor C C, Huang Z L, Belfield K D, Morales A R, Bondar M V. *Chem Mater*, 2007, 19(21): 5165.
- [14] Kitagawa D, Yamashita I, Kobatake S. *Chem Commun*, 2010, 46: 3723.
- [15] Wigglesworth T J, Myles A J, Branda N R. *Eur J Org Chem*, 2005, 1233.
- [16] Tian H, Tu H Y. *Adv Mater*, 2000, 12(21): 1597.
- [17] Kim E, Choi Y K, Lee M H. *Macromolecules*, 1999, 32(15): 4855.
- [18] Kobatake S, Kuratani H. *Chem Lett*, 2006, 35(6): 628.
- [19] Myles A J, Branda N R. *Macromolecules*, 2003, 36(2): 298.
- [20] Wigglesworth T J, Branda N R. *Chem Mater*, 2005, 17(22): 5473.
- [21] Nishi H, Kobatake S. *Macromolecules*, 2008, 41(11): 3995.
- [22] Li X C, Tian H. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206: 1769.
- [23] Hayasaka H, Tamura K, Akagi K. *Macromolecules*, 2008, 41(7): 2341.
- [24] Hayasaka H, Miyashita T, Tamura K, Akagi K. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1243.
- [25] Tellauci F, Bertarelli C, Toscano F, Gallazzi M C, Zotti G, Zerbi G. *Adv Mater*, 1999, 11(4): 292~295.
- [26] Bertarelli C, Bianco A, Boffa V, Mirenda M, Gallazzi M C, Zerbi G. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(11): 1129.
- [27] Kawai T, Kunitake T, Irie M. *Chem Lett*, 1999, 9(13): 905.
- [28] Kawai T, Nakashima Y, Irie M. *Adv Mater*, 2005, 17(3): 309.
- [29] Lim S J, An B K, Park S Y. *Macromolecules*, 2005, 38(15): 6236.
- [30] Jeong Y C, Park D G, Kim E, Yang S I, Ahn K H. *Macromolecules*, 2006, 39(9): 3106.
- [31] Jeong Y C, Yang S I, Kim E, Ahn K H. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1769.
- [32] Shen L, Ma C, Pu S Z, Cheng C J, Xu J K, Li L, Fu C Q. *New J Chem*, 2009, 33: 825.
- [33] Nakashima H, Irie M. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200(4): 683.
- [34] Biteau J, Chaput F, Lahliil K, Boilot J P. *Chem Mater*, 1998, 10(7): 1945.
- [35] Shin H W, Kim Y R, Kim E. *Macromol Res*, 2005, 13(4): 321.
- [36] Uchida K, Takata A, Saito M, Murakami A, Nakamura S, Irie M. *Adv Funct Mater*, 2003, 13(10): 755.
- [37] Uchida K, Takata A, Saito M, Murakami A, Nakamura S, Irie M. *Adv Mater*, 2003, 15(10): 785.

Research Progress of Photo-responsive Dithienylethene Polymers

CHEN Zhen, HE Ya-ning

(*Department of Chemical Engineering, Laboratory for Advanced Materials,
Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: As a new type of photoresponsive compound, dithienylethene has excellent thermal stability and fatigue resistance. Irradiation with appropriate wavelength of light, the dithienylethene can undergo reversible photocyclization between colourless open-ring isomer and coloured closed-ring isomer. At the same time, many molecular properties will also be changed reversibly, such as refractive index, dielectric constant, electrochemical properties, and so on. It can be used in optoelectronic devices such as memory media, optical switches and sensors. For practical applications, the dithienylethenes should be incorporated into polymers that can be easily fabricated into films, sheets, or beads. This microreview provides an overview of the prepared dithienylethene based polymers.

Key words: Dithienylethene; Photoresponsive polymers; Reversible