科 学 通 报
第 42 卷 第 6 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 3 月

【研究简报】

光电双活性偶氮苯自组装单分子膜的设计

于化忠 王永强 王 健 蔡生民 刘忠范*
(北京大学化学与分子工程学院智能材料研究中心, 北京 100871. *联系人)

关键词 偶氮苯 自组装膜 光致异构化 电化学

具有光化学和电化学活性的有机分子在功能器件开发方面具有潜在的应用前景. 偶氮苯衍生物是典型的化合物之一, 如图 1A 所示, 它具有光致顺反异构化和电化学氧化还原反应的双重活性[1,2]. 利用偶氮苯衍生物有序分子组装体系的光电化学性质, 我们提出了"单向循环"的新型信息存储原理[3]. 在过去的工作中, 我们利用 Langmuir-Blodgett 技术将偶氮苯长链脂肪酸衍生物分子固定在 ITO 导电玻璃上而形成高度有序的单分子膜. 由于偶氮苯衍生物分子是物理吸附在基底上, 在反复进行光化学及电化学测试过程中, 常常脱落到电解质溶液中, 从而造成单分子膜的脱落; 同时偶氮苯从反式到顺式过程伴随着空间的增大, 因此在致密有序的 LB 膜中顺反异构化效率较低[4]. 我们利用自组装技术将偶氮苯衍生物通过与基底的

80%). 环己烷及甲醇重结晶. m.p. 86～87℃, MS(m/z):418(M^+), 403, 382, 209, 181. ^{1}H NMR($CDCl_3$, δ):0.86(d, J=7 Hz, 6H, 2×—CH_3), 1.40～1.90(m, 2H, 2×—CHMe), 2.30～2.80(m, 4H, 2×ArCH_2), 3.81(s, 18H, 6×ArOCH_3), 6.40(s, 4H, 4×ArH).

(6) (±)-Deoxyschizandrin 10

由化合物 **9** 参照文献[8]方法合成化合物 **10**(收率 50%), 甲醇重结晶. m.p. 113～113.5 (114～115℃), MS(m/z):416(M^+), 401, 385, 360, 359, 235, ^{1}H NMR($CDCl_3$, δ):0.80(d, J=7 Hz, 3H, —CH_3), 1.0(d, J=7 Hz, 3H, —CH_3), 1.8～2.05(m, 2H, 2×—CHMe), 2.10～2.60(m, 4H, 2×ArCH_2—), 3.55(s, 6H, 2×ArOCH_3), 3.85(s, 12H, 4×ArOCH_3), 6.45(s, 2H, 2×ArH).

波谱数据与文献值吻合.

参 考 文 献

1 宋万志, 肖培根. 中国五味子科药用植物及其木脂素成分. 中草药, 1982, 13(1): 40～48
2 Ward R S. The synthesis of lignans and neolignans. Chem Soc Res, 1982, 11: 75～125
3 Ghera E, David Y B, Becker D. Desoxyschizandrin, stereochemistry and total synthesis. Tetrahedron Lett, 1977, 5: 463～466
4 Biftu T, Hazra B G, Stevenson R. Synthesis of (±)-Deoxyschizandrin. J Chem Soc, Perkin I, 1979, 2 276～2 281
5 Gunasekaran A, Balasubramanian K. Syntheses of (±)-Deoxyschizandrin and the lignan. Indian J Chem, 1988, 27B: 308～310
6 Knorr L. Synthesis of acetonyl acetone. Ber, 1900, 33: 1 219～1 221
7 李良助编. 有机合成中氧化还原反应. 北京: 高等教育出版社, 1989. 136～137
8 Schnerders G E, Stevenson R. Structure and synthesis of (±)-wuweizisuc. J Org Chem, 1981, 46: 2 969～2 971
9 王洪洁, 陈延镛. 红花五味子中木脂素成分的化学研究. 药学学报, 1985, 20(11): 832～841
10 Shriner R L, Schmidt A G, Roll L J. Ethyl benzoylacetate. Org Syntheses, 1943, 2: 266～267

(1996-04-09 收稿, 1996-11-07 收修改稿)

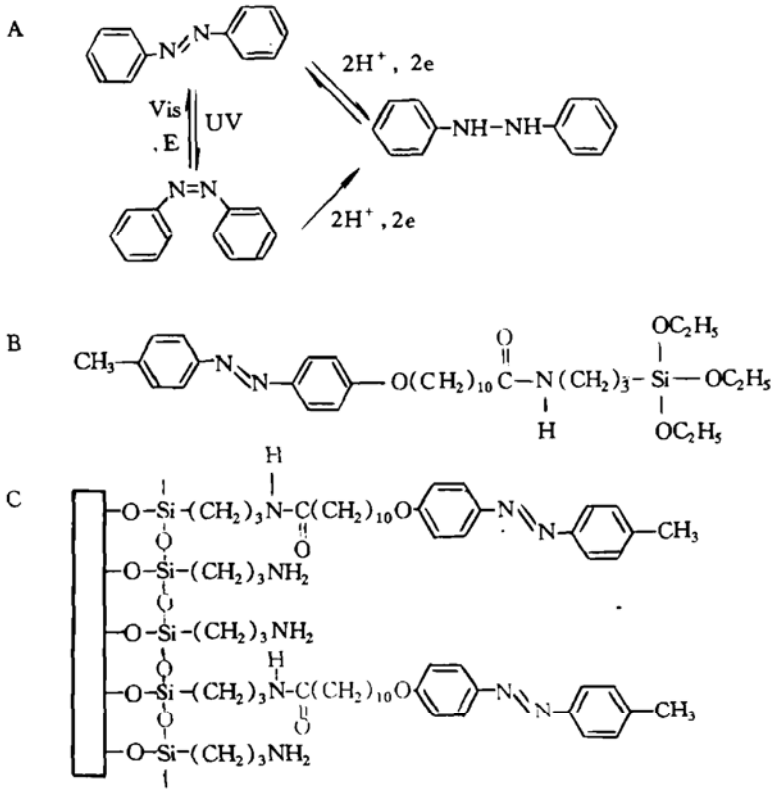

图 1

A. 偶氮苯光电双重活性示意图;B. 偶氮苯硅烷衍生物结构;C. 偶氮苯硅烷衍生物在羟基表面自组装膜结构示意图

化学吸附固定在羟基化基底表面,通过组装条件的控制及组装方法的设计获得了高度有序的组装体系中高效的偶氮苯顺反异构化的光化学反应,以及相应于顺式偶氮苯的电化学响应.

1　实验

偶氮苯硅烷衍生物结构式如图 1B 所示,其合成工作在本实验室完成. 自组装用的石英和 ITO 玻璃在四氢呋喃中超声 5 min,干燥后在浓盐酸中回流 2 h 以增加表面羟基密度. 取出后用超纯水冲洗,在 120℃条件下干燥 30 min 后,浸入 1.0 mmol/L 偶氮苯硅烷衍生物和 2.0 mmol/L 的胺丙基三乙氧基硅烷的二氯甲烷溶液中. 室温下放置 24 h 后取出,用二氯甲烷冲洗,并在二氯甲烷中超声 15 min,超纯水反复冲洗,氮气吹干后用于表征. 电化学测试中以偶氮苯硅烷修饰的 ITO 导电玻璃作为工作电极,Ag/AgCl,饱和 KCl 作参比电极,Pt 作对电极. 所有测量均在 B-R 缓冲溶液(主要成分为硼酸、磷酸二氢钾和巴比妥钠)中进行,支持电解质为 0.1 mol/L $NaClO_4$. 实验前溶液通高纯氮 15 min 以上以除去溶解氧. 500 W 氙灯(USHIO)作光源,通过加入不同波长通透的滤光片获得需要波长的光,V-550(日本分光公司)光谱仪记录紫外可见吸收谱.

2　结果与讨论

2.1　偶氮苯自组装单分子膜的设计与组装

偶氮苯从稳定反式到顺式伴随着空间的增大,在长链偶氮苯脂肪酸衍生物的刚性的 LB

膜中，偶氮苯基团由于空间位阻因素不能有效地进行光异构化，而自组装膜具有类似于 LB 膜的致密性，偶氮苯基团在自组装膜中的光异构化的空间位阻仍然存在．我们通过引入冠醚作空间间隔基，在 LB 膜中获得了高效的偶氮苯基团的光异构化反应[5]．由于有机硅烷对水非常敏感，合成和提纯难度较大，尤其是复杂的合成，因此我们不是通过合成具有较大空间间隔基团的复杂分子而是希望通过分子组装技术来解决偶氮苯光异构化的空阻问题．基于有机硅烷混合组装情况下分相不严重[6]，我们用短链的胺丙基三乙氧基硅烷与偶氮苯有机硅衍生物进行混合组装，这样形成的自组装膜中偶氮苯分子为长度较短的胺丙基三乙氧基硅烷分子所"稀释"，使得偶氮苯基团部分有足够的空间进行顺反异构化反应．图 1C 是最终形成自组装单分子膜结构的示意图．

2.2 石英表面偶氮苯自组装膜的光异构化反应

图 2 是偶氮苯自组装膜在石英表面不同条件下紫外-可见吸收谱．反式体偶氮苯分子的 π-π^* 跃迁峰位是 346 nm，与溶液中偶氮苯分子以单体形式存在的峰位 350 nm 接近．一般来讲，吸收谱中峰位的变化表明了体系中分子的存在状态，在长链偶氮苯脂肪酸衍生物在 LB 膜中，π-π^* 跃迁峰位与单体相比蓝移 30 nm，说明在 LB 膜中偶氮苯分子之间形成了 H-聚体[4]，而在石英表面其 π-π^* 跃迁峰位与单体相同，最合理的解释是自组装膜中短链的胺丙基三乙氧基硅烷充分地间隔了偶氮苯基团使之不发生聚集，以单体形式存在，证明了混合组装设计思想的成功．当紫外光照射偶氮苯自组装膜后，光谱曲线从图 2 曲线 1 明显地变成曲线 2，它表明偶氮苯基团从反式变成了顺式，而且具有非常高的异构化效率；在可见光照射下其反向过程也同样实现．顺反异构化过程可以多次地反复进行，证明偶氮苯分子以及自组装膜具有很好的稳定性．应该注意的是在反复的紫外可见光照射过程中，反式体的 π-π^* 跃迁峰没有发生位移，这种现象明显区别于简单的偶氮脂肪酸化合物 LB 膜在反复的光异构化过程中 π-π^* 跃迁峰位红移的现象[4]，同样说明在自组装中偶氮苯基团是以单体形式存在，没有发生明显的聚集现象．

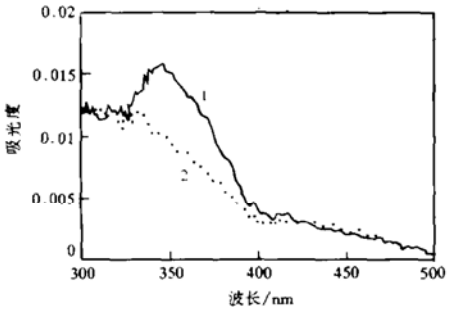

图 2 不同条件下偶氮苯自组装膜吸收谱的改变

1 为紫外光照前，2 为 350 nm 紫外光照 1 min 后

2.3 偶氮苯自组装膜的电化学响应

由于基底的非导电性，在石英表面组装的单分子膜无法用于电化学研究．而 ITO 导电玻璃则给我们提供了这样的机会．但是 ITO 表面的羟基密度较低，为此我们将其通过浓盐酸回流在一定程度上提高了表面的反应活性．

图 3 是修饰在 ITO 基底上偶氮苯自组装膜的循环伏安图，曲线 1 是未经光照的自组装膜的循环伏安曲线，没有明显的 Faraday 响应，

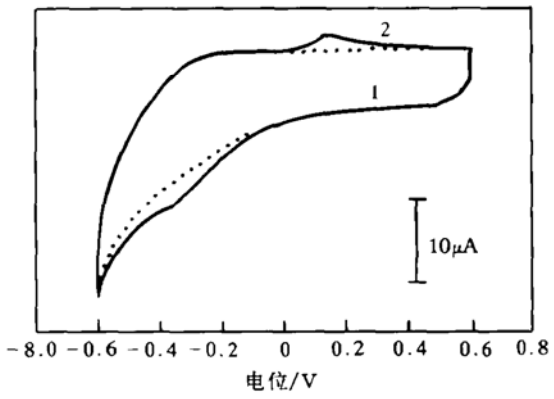

图 3 ITO 导电玻璃表面偶氮苯自组装膜循环伏安图

扫速：20 mV/s，B-R 缓冲溶液，pH：3.0．

1 为紫外光照前，2 为 350 nm 的紫外光照射 1 min

科 学 通 报
第 42 卷 第 6 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 3 月

【研究简报】

$G@C_{60}$(G = He, Ne, Ar)分子晶体晶胞参数、结合能及压缩系数的计算

刘奉岭 王泽新 姜云生
(山东师范大学化学系,济南 250014)

关键词 $G@C_{60}$(G = He, Ne, Ar) 笼内包合物分子 分子晶体 晶胞参数 结合能 压缩系数

自从 Fullerenes 被发现并能常量制备以来,由于其特殊的结构及潜在广阔的应用前景,实验和理论工作者对其进行了大量研究. Fullerenes 分子是空心的笼状分子,许多原子和分子可以处于其笼中形成 Fullerene 笼内包合物. 在笼内包合物中,由 He, Ne, Ar 这三种惰性气体原

说明偶氮苯基团在此扫描电位范围内没有发生氧化还原反应;而进行紫外光照射后,第一圈扫描观察到明显的法拉第电流(曲线 2),进行第二圈扫描则又恢复到曲线 1 的情况. 整个过程和偶氮苯 LB 膜的响应一致[4]. 这种特征的电化学响应对应于反式体偶氮苯基团和顺式体偶氮苯基团不同的氧化还原性质,顺式体较反式体更容易被电化学还原,而还原产物氢化偶氮苯则被氧化为反式的偶氮苯,从而形成一个"光电化学耦合的单向循环"[2]. 为了进一步证实曲线 2 的法拉第响应是顺式体产生的. 我们在紫外光照后用可见光照,循环伏安曲线相同于曲线 1 的情况,无任何法拉第电流,说明生成的顺式体重新变成了反式体,在我们的电位扫描范围内是非活性的. 多次的电位扫描对于图 3 所示的循环伏安曲线没有任何影响,证明这种偶氮苯自组装膜相对于 LB 膜来讲是相当稳定的. 遗憾的是,从氧化还原峰面积估算,偶氮苯分子的表面浓度较低,可能是由于 ITO 表面羟基密度低,导致组装的偶氮苯衍生物分子的量较少所致. 提高有机分子在 ITO 表面的组装密度正在进一步研究中.

致谢 本工作为国家"攀登"计划资助项目.

参 考 文 献

1 Sekkat Z, Wood J, Knoll W, et al. A "smart" ultrathin photochromic layer. Langmuir, 1995, 11: 2 856~2 959
2 Liu Z F, Hashimoto K, Fijishima A, et al. A novel photoelectrochemical hybrid "one-way" process observed in the azobenzene system. J Electroanal Chem, 1991, 297: 133~144
3 Liu Z F, Hashimoto K, Fijishima A. Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative. Nature, 1990, 347: 658~659
4 Liu Z F, Baba R, Fijishima A, et al. Excellent reversible photochromic behavior of 4-octyl-4′-(5-carboxyl-pentamethyleneoxy)-azobenzene in organized monolayer assemblies. Chem Lett, 1990, 1 023~1 026
5 Wang Y Q, Yu H Z, Liu Z F, et al. Highly efficient photochromism of a crown ether derived azobenzene in Langmuir-Blodgett films. Chem J Chin Univ, 1995, 11: 107~110
6 Ulman A. An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. Boston: Academic Press, 1991

(1996-01-15 收稿,1996-11-07 收修改稿)