
偶氮苯力敏团光-力化学响应特性

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/25267.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

偶氮苯力敏团光-力化学响应特性。 2023年12月5日，南京大学物理学院王伟教授、曹毅教授团队联合日本北海道大学龚剑萍教授、Satoshi Maeda教授在Nature Chemistry期刊上发表了一篇题为Azobenzene as a photoswitchable mechanophore的研究成果。论文第一作者是南京大学物理学院李一然研究员。

该成果利用单分子力谱技术，定量研究了偶氮苯二羧酸不同异构体力学性质。通过多种物理模型及量子化学计算，详细解释了顺式/反式偶氮苯分子受力断裂的微观机制，并在宏观层面实现了光调控含偶氮苯力敏团凝胶的力学性能。

力敏团 (Mechanophore) 是一类对机械刺激具有响应性的小分子单元。近几十年来，科学家们致力于设计和合成能够在力刺激下改变颜色、发光、释放小分子、产生反应性物质或在力激活时能够改变化学性质的力敏团。这些力敏团赋予聚合物材料许多吸引人的性质，包括损伤报告、自修复、机械感知和其他独特的机械特性。偶氮苯是被研究最广泛的光响应分子之一，通过照射365nm或435nm的光，偶氮苯分子可以发生顺/反可逆异构化。基于光调控的偶氮苯顺反异构化已被用于可逆相分离、表面改性、光致驱动分子机器等应用。在这些工作中，偶氮苯基团会受到相当大的机械载荷，偶氮苯分子受力断裂将导致整个材料发生不可逆的损坏。然而，目前关于偶氮苯受力断裂的研究报道并不多见。因此，定量研究偶氮苯化合物的光-力化学响应至关重要。本工作详细阐明了偶氮苯顺反异构体的机械性能和受力断裂的微观过程以及其物理化学机制。

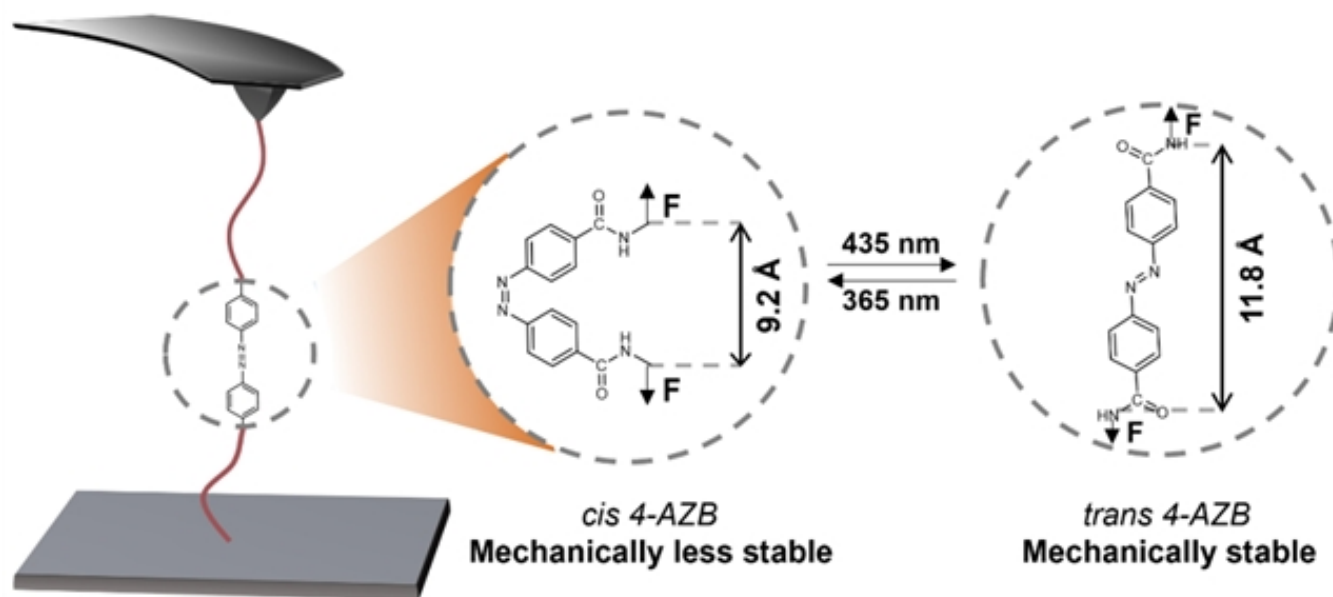


图1：光调控偶氮苯可逆顺反异构及单分子力谱测量示意图。

(Yiran Li, et al. Nature Chemistry (2023): <https://doi.org/10.1038/s41557-023-01389-6>)

李一然研究员及课题组使用基于原子力显微镜 (AFM) 的单分子力谱技术 (SMFS) 研究了对位、间位、邻位等三种偶氮苯二羧酸顺反异构体的机械力响应。单分子力谱结果表明，反式的偶氮苯二羧酸分子机械强度要明显高于顺式分子。动态力谱结果显示，偶氮苯二羧酸断裂力是力加载速率依赖的 (Loading rate dependent)。应用Bell-Evans模型、Friddle-Noy-De Yoreo模型以及Dudko-Hummer-

Szabo模型对动态力谱实验进行分析，结果表明：不同偶氮苯异构体的转变态距离 (distance to transition states, x^{\ddagger}) 各不相同，而转变态距离对偶氮苯分子断裂力的大小起主导作用，同时转变态距离也影响着自由能的变化 (ΔG)。此外，作者还使用超声力化学方法验证了对位偶氮苯顺/反异构体的机械稳定性，并利用凝胶渗透色谱 (GPC)、紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis)、核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$)、电子顺磁共振 (EPR) 等方法研究了偶氮苯断裂产物。

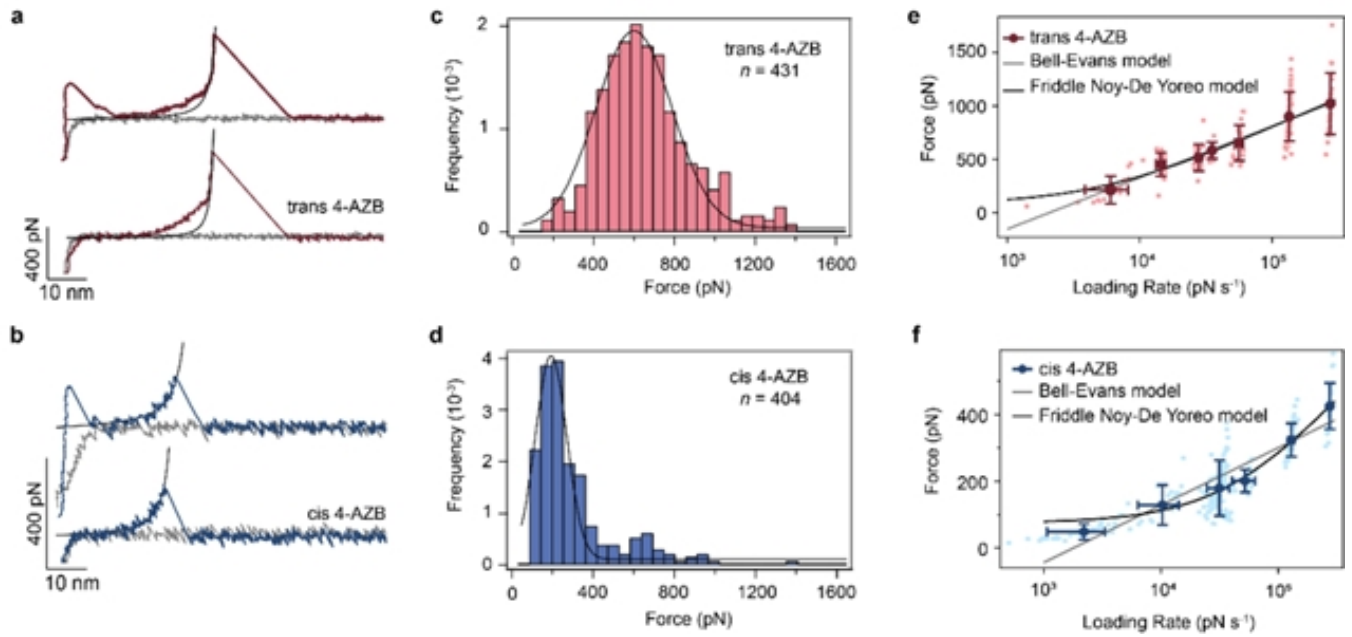


图2：对位偶氮苯单分子力谱实验结果。

(Yiran Li, et al. Nature Chemistry (2023): <https://doi.org/10.1038/s41557-023-01389-6>)

量化计算进一步解释了偶氮苯顺反异构体在受力状态下微观断裂过程。计算结果表明，偶氮苯不同的区域异构体具有不同过渡态的位置，这些差异使其在偶氮苯异构体的力敏感性中发挥关键作用。此外，计算出的力耦合自由能垒显示顺式异构体相对于反式异构体更具反应性，这一结论与实验观测一致。

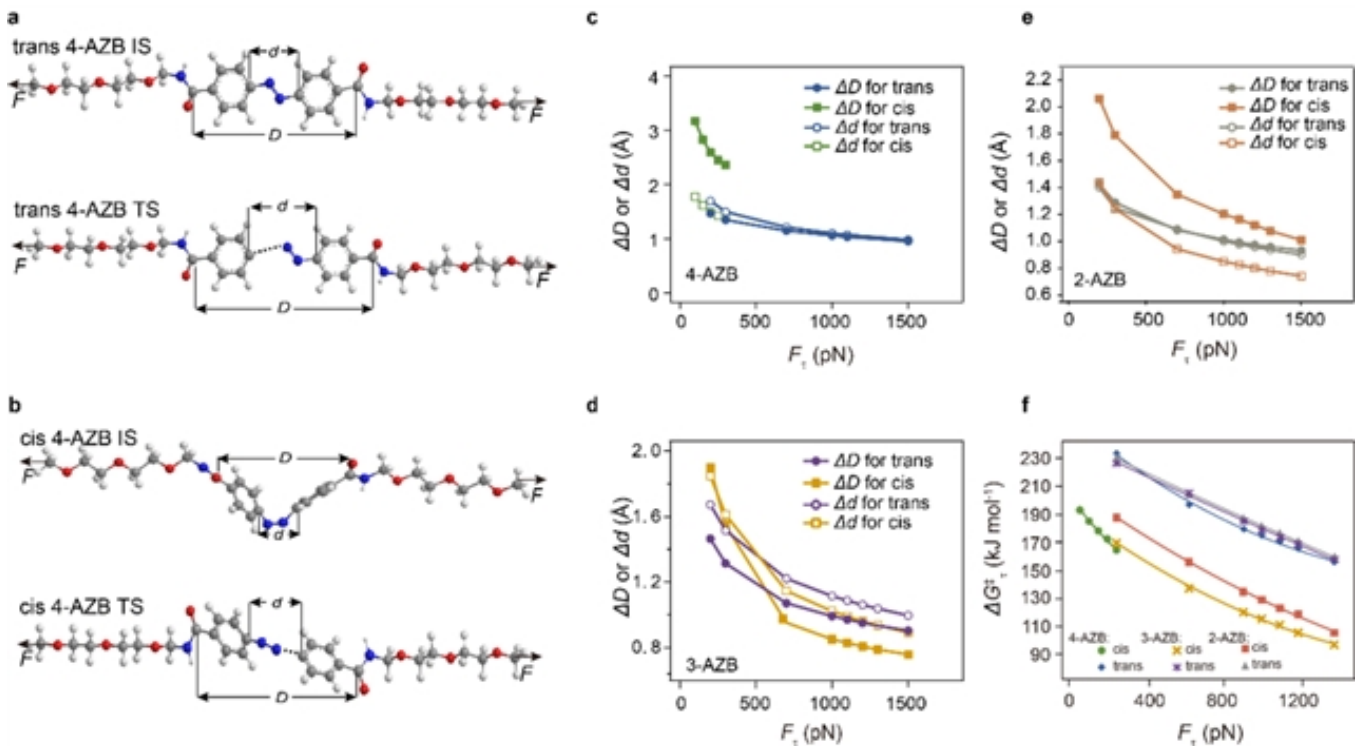


图3：量化计算模拟偶氮苯分子受力断裂过程。

(Yiran Li, et al. Nature Chemistry (2023): <https://doi.org/10.1038/s41557-023-01389-6>)

最后，作者成功在宏观材料层面通过光调控偶氮苯力敏团分子顺反结构，实现了材料整体力学性质的调控以及可控断裂等应用。

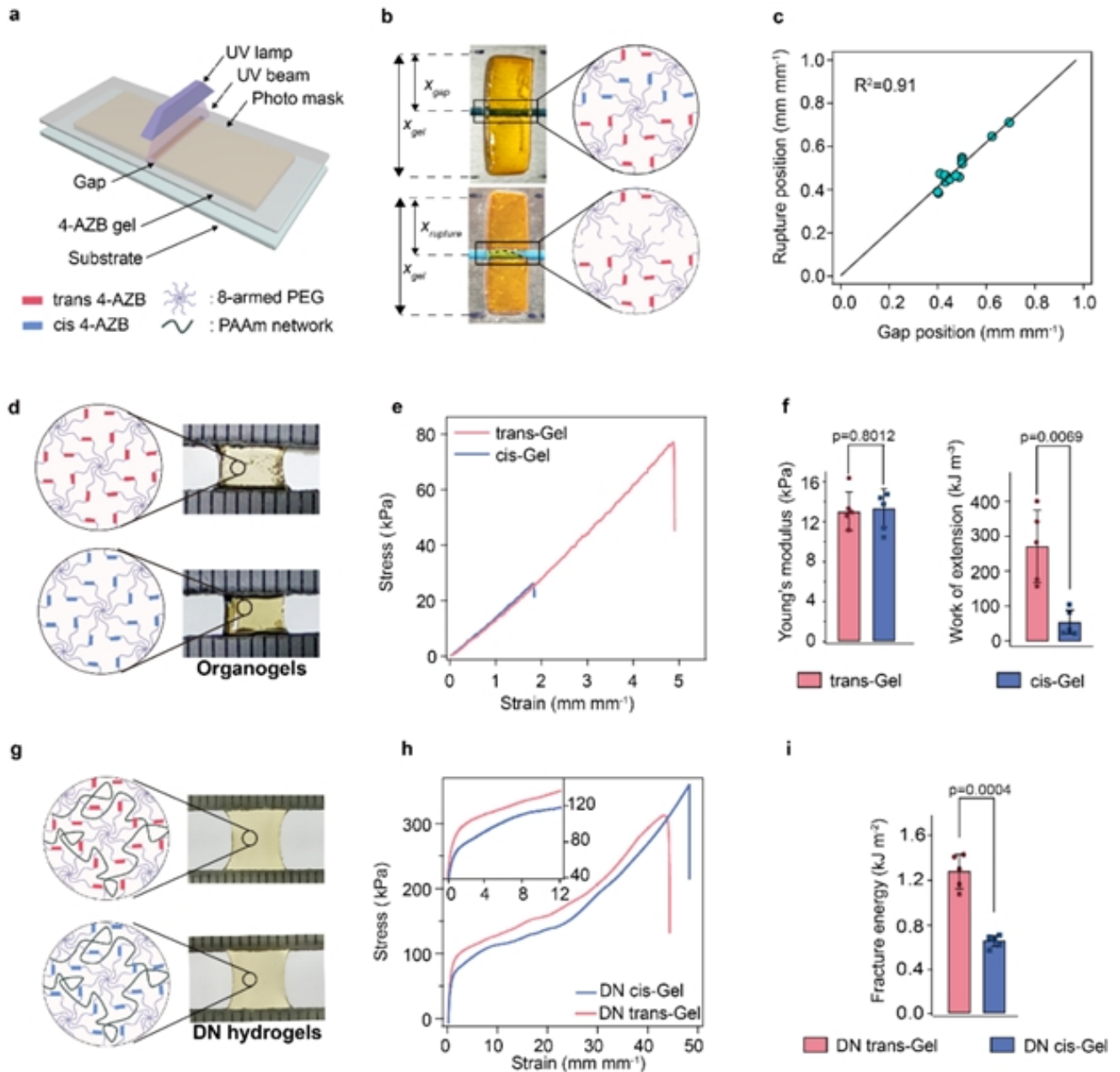


图4：含偶氮苯力敏团的凝胶材料力学性质表征。

(Yiran Li, et al. Nature Chemistry (2023): <https://doi.org/10.1038/s41557-023-01389-6>)

偶氮苯衍生物具有许多独特的特性：包括易合成、对光照迅速响应、区域异构化依赖的力学稳定性，以及在光照作用下机械强度可发生大幅、可逆的变化。偶氮苯作为材料科学中的光响应元素

已经被广泛地研究、探索以及应用，然而偶氮苯作为力响应基团的研究探索还鲜有报道。本研究首次揭示了偶氮苯具有光调控的机械强度变化，成功实现了利用光诱导偶氮苯力敏团构象变化来改变宏观材料的力学响应。此外，该工作中关于偶氮苯受力断裂机理方面的研究，还为设计具有光-力可调机械性能的聚合物网络提供了一种全新途径和理论支持。

该工作得到南京人工微结构科学与技术协同创新中心、南京大学固体微结构物理国家重点实验室和南京大学脑科学研究中心的支持，国家自然科学基金、科技部重点研发计划、中央高校基本科研业务费、江苏省自然科学基金的资助。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-023-01389-6>

作者：曹毅等 来源：《自然-化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发