

光致变色化合物光学物理性质的变化 ~光反应评价装置 Lightway™ 的应用~

光致变色现象是指通过光线的照射，光学物理性质发生可逆性变化的现象。在这里，所发生的物质光学物理性质变化主要起因于分子结构的异构化，而二聚体的解离也会引起光学物理性质变化。

从热稳定性的观点出发，光致变色化合物可以分为 P 型和 T 型。P 型因光线照射而生成的化合物具有热稳定性，而可逆变化需要再次进行光线照射。与之相比，T 型因光线照射而生成的化合物会因受热而发生可逆变化。光致变色化合物主要应用于调光材料和光学记忆材料、光线传感器等用途，在我们身边常见的有调光太阳镜。

本公司开发的光反应评价装置 Lightway[®]1 可以在对样品照射光线的同时检测吸收光谱，很容易观测光致变色现象的变化过程。本文中介绍对市售的光致变色化合物进行光线照射时，观测其光学物理性质变化的情况。

K. Sobue, K. Kawahara

■ P 型光致变色化合物

Lightway 由两个正交的光学系统（照射光光学系统和吸收光谱检测光学系统）组成。照射光光学系统采用 LED 光源，可确保长时间的稳定检测。吸收光谱检测光学系统采用氙气闪光灯光源，使用光电二极管阵列 (PDA) 进行检测，可以按照最短 0.1 秒的间隔检测 250~800 nm 的波长范围。另外，在样品池支架下方设置了搅拌器，可以搅拌正在进行光反应检测的样品。

现在已知二芳基乙烯和缩醛乙二胺是 P 型光致变色化合物中具有代表性的物质，据报道，二芳基乙烯化合物的开环体在紫外线照射时会形成闭环结构。

本次检测了二芳基乙烯类化合物 1,2-Bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene 的乙醇溶液（浓度： 1×10^{-3} mol/L）。检测时使用的光反应评价装置 Lightway 的外观如图 1 所示，检测条件如表 1 所示。

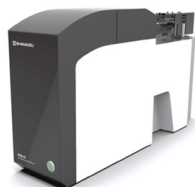


图 1 光反应评价装置 Lightway™ 外观
(与 CELL SYSTEM 公司生产的 LED 光源 Iris-S 组合而成的系统外观)

表 1 测定条件

使用装置	: Lightway
应用	: 光反应检测
照射波长	: 365 nm/550 nm
检测间隔 / 检测时间	: 1 sec./20 min.
照射光子数	: 1.00E16 光子 / 秒 (365 nm) 1.00E16 光子 / 秒 (550 nm)

图 2 所示为检测前后发生变化的样品颜色，图 3 所示为照射 365 nm 时的光谱变化，图 4 所示为完成 365 nm 照射后，进行 550 nm 时的光谱变化。

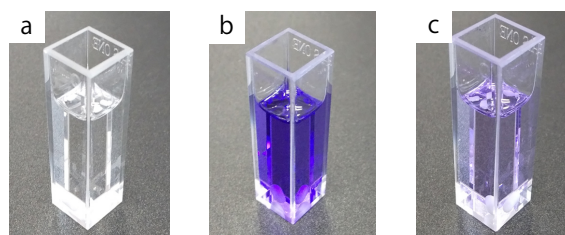


图 2 样品颜色的变化
(a: 照射前、b: 365 nm 照射 20 分钟后、c: 365 nm 照射 20 分钟 → 550 nm 照射 20 分钟后)

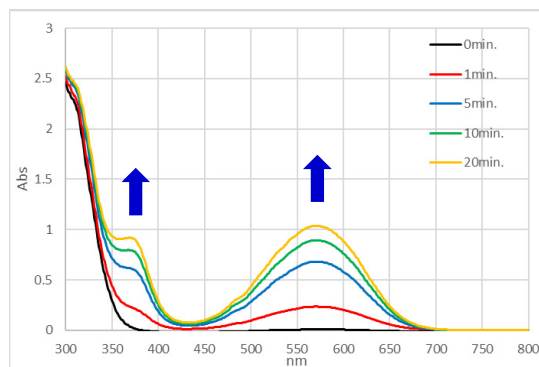


图 3 照射 365 nm 时的光谱变化

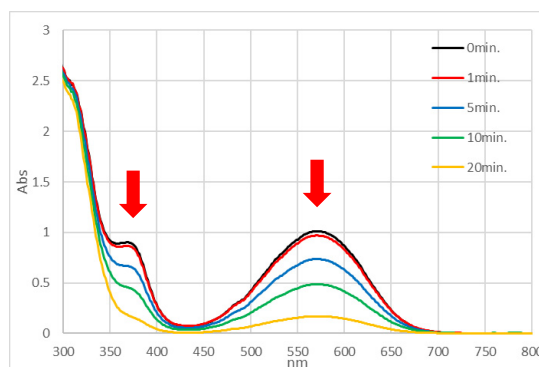


图 4 照射 365 nm 后，照射 550 nm 时的光谱变化

在图 3 中可以观察到，用 365 nm 光线照射时，随着时间的推移，在 375 nm 附近和 580 nm 附近出现吸收峰。如图 2 所示，由于上述吸收峰的出现，样品颜色从无色变成了蓝色。另外，在图 4 中可以观察到，在完成 365 nm 的照射后进行 550 nm 照射时，使用 365 nm 照射后出现的吸收峰减少。可以观察到 P 型光致变色化合物因光线照射而出现光学物理性质发生可逆变化。

T 型光致变色化合物

在 T 型光致变色化合物中，已知偶氮苯和螺吡喃是由分子结构的异构化引起光致变色的物质。据报道，螺吡喃类化合物受到紫外线区域的光线照射后，闭环体会发生光开环反应。在这里，按照表 2 的条件，对螺吡喃类化合物 1,3,3- 三甲基吡啶 -6'- 硝基苯并二氢吡喃的乙醇溶液（浓度： 5×10^{-4} mol/L）进行了检测。

图 5 所示为在进行检测前后发生变化的样品颜色，图 6 所示为进行 365 nm 照射时的光谱变化。另外，结束 365 nm 照射后，关闭光源，在室温环境下放置时的光谱变化如图 7 所示。

表 2 测定条件

应用	: 光反应检测 / 光谱检测
照射波长	: 365 nm (光反应检测)
检测间隔 / 检测时间	: 1 sec./3 min. (光反应检测) 30 sec./2 hr. (光谱检测)
照射光子数	: $1.00E16$ 光子 / 秒 (365 nm、光反应检测)

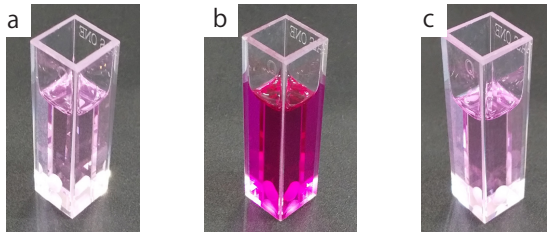


图 5 样品颜色的变化

(a: 照射前、b: 365 nm 照射后、c: 365 nm 照射 3 分钟后放置 2 小时)

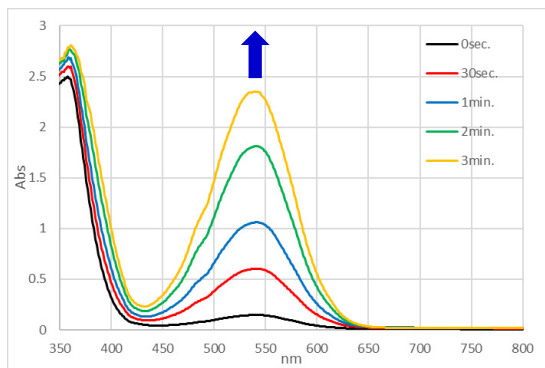


图 6 照射 365 nm 时的光谱变化

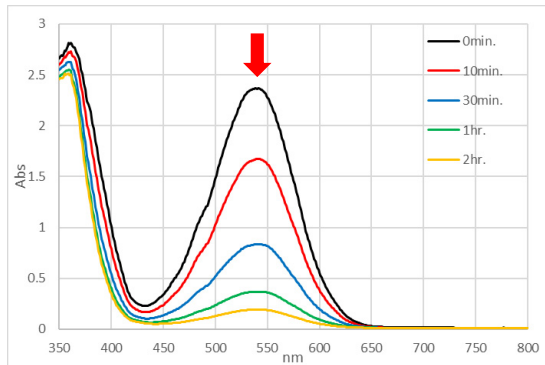


图 7 照射 365 nm 后，在室温环境下放置时的光谱变化

Lightway 及 PQY 是岛津制作所株式会社在日本和其他国家的商标。此外，本文中出现的公司名称和产品名称是各公司的商标及注册商标。本文中可能对“TM”和“®”进行了省略。

在图 6 中可以观察到，用 365 nm 照射时，随着时间的推移，545 nm 附近的吸收峰增加。如图 5 所示，由于该吸收峰增大，样品颜色变化成深红色。另外，在图 7 中可以观察到，关闭光源后在室温下放置时，545 nm 附近的吸收峰减少，经过两个小时左右复原。可以观察到 T 型光致变色化合物因光线照射而出现光学物理性质和受热可逆性变化。

众所周知，六芳基联咪唑 (2,2'- 双 (2- 氯苯基)-4,4',5,5'- 四苯基 -1,2'- 联咪唑: HABI) 出现的 T 型光致变色现象不是由于分子结构的异构化导致的。HABI 在光照下出现二聚体解离，并生成三苯基咪唑自由基 (TPIR)。之后，自由基发生热重组，从 TPIR 恢复为 HABI。这种热学变化比异构化速度更快。按照表 3 所示的条件检测了 HABI 的乙醇溶液（浓度： 1×10^{-3} mol/L）。检测结果如表 8 所示。

表 3 测定条件

应用	: 光谱检测
照射波长	: 365 nm
检测间隔 / 检测时间	: 0.2 sec./1 min.
照射光子数	: $1.00E16$ 光子 / 秒
照射时间	: 30 sec.

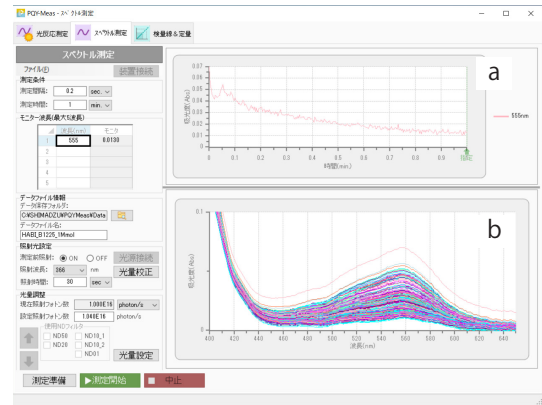


图 8 [PQY-Meas] 的画面
(a: 550 nm 的时程图、b: 光谱叠加)

对 HABI 照射 365 nm 后，随着时间的推移，550 nm 附近的吸收峰会增加，但使用 Lightway 控制软件 PQY-Meas 进行光谱检测时，在按照表 3 所示的时间照射光线后，可以自动关闭 LED 照射光源前面的装置快门，在遮光条件下进行检测。图 8(a) 所示为遮光后 1 分钟的时程图。从中可知，在遮光后 30 秒左右恢复原状。

总结

使用光反应评价装置 Lightway 可以观测 P 型和 T 型光致变色化合物在光线照射后出现的光学物理性质变化。P 型会因为光线照射而发生可逆性变化，T 型在因光线照射发生光学物理性质变化后，通过受热恢复原状。在 T 型光致变色化合物中，复原所需的时间取决于因光线照射而发生变化的结构。

*1 光反应评价装置 Lightway 是在国立大学法人东京工业大学理学院化学系石谷治教授和玉置悠祐助理教授的监制下，由本公司开发的装置。

岛津应用云



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2020 年 6 月