

双二芳基乙烯配体构建的Ag(I)配合物及多色光致变色性质

余 中¹ 叶 娜² 陈 昊² 郭 婷² 韩 晶^{*,2}

(¹西安理工大学应用化学系, 西安 710054)

(²西安理工大学材料物理与化学系, 西安 710048)

摘要: 采用闭环态紫外最大吸收波长不同的2个二芳基乙烯: 1,2-双(2'-甲基-5'-(4"-苯腈)-3'-噻吩)全氟环戊烯(L1)和顺-1,2-二氰基-1,2-双(2',4',5'-三甲基-3'-噻吩)乙烯(L2)为配体,以Ag(I)为金属离子、具有强配位能力的CF₃COO⁻为阴离子,合成了一个新的双组分光致变色Ag(I)配合物**1**。通过红外光谱、核磁共振氢谱及质谱对其进行结构表征。以直接混合的双配体体系(L1+L2)为对照,用UV-Vis光谱法研究了配合物**1**在四氢呋喃(THF)溶液和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜中的多色态光致变色性质。结果表明,银离子配位没有抑制而是调节了2个配体的光致变色性质,经254、405 nm和大于550 nm波长光的不同组合照射,可选择性地使**1**中2个配体发生分步光异构化反应,成功实现了黄色、蓝色、红色和紫色4个色态的转变。

关键词: 光致变色; 二芳基乙烯; 配合物; 双组分; 多色

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)10-1727-11

DOI: 10.11862/CJIC.2021.217

Multi-colored Photochromism of Ag(I) Complex Constructed by Two Diarylethene Ligands

YU Zhong¹ YE Na² CHEN Hao² GUO Ting² HAN Jing^{*,2}

(¹Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

(²Department of Materials Physics and Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: A new two-component photochromic Ag(I) complex **1** was synthesized by employing two diarylethenes bearing separated absorption wavelengths as ligands, *i.e.* 1,2-bis(2'-methyl-5'-(4"-cyanophenyl)-3'-thienyl) perfluorocyclopentene (L1) and *cis*-1,2-dicyano-1,2-bis(2', 4', 5'-trimethyl-3'-thienyl) ethylene (L2), Ag(I) as metal ions as well as strong coordinating CF₃COO⁻ as anions. The complex was characterized structurally by IR, ¹H NMR and MS. The multi-colored photochromism of complex **1** was investigated in tetrahydrofuran (THF) and polymethylmethacrylate (PMMA) films by UV-Vis spectra with the mixture of two ligands as control. The results show the coordination of silver ions doesn't inhibit the photochromism but regulates the photo-isomerizations of the two ligands. The four color transformations of yellow, blue, red and purple in complex **1** were realized successfully by the selective step-wise photo-isomerization of the distinct ligands upon irradiation with combination of different wavelengths lights (254 nm, 405 nm, > 550 nm).

Keywords: photochromism; diarylethylene; complex; two-component; multi-color

日本科学家 Masahiro Irie 于 1988 年首次合成了具有光致变色性质的二芳基乙烯^[1],其光致变色反应实质是光激发的异构化反应,由通常无色态的己

三烯环化生成有色态的环己二烯。二芳基乙烯因具有灵敏的光响应性、特征的开/闭环双稳定性以及优异的光致变色和耐疲劳性,被公认为是最有可能

收稿日期:2021-05-12。收修改稿日期:2021-08-24。

教育部留学回国人员启动基金、陕西省教育厅自然科学基金项目(No.12JK0614)和陕西省科技厅重点研发计划(No.2018PT-27, 2018GY-125, 2019NY-201)资助。

*通信联系人。E-mail: hanj@xaut.edu.cn

实用化的高密度信息存储材料。

目前对二芳基乙烯的研究主要集中在单组分体系,如新分子设计和合成^[2]、光信息的无损读取^[3]、光致变色高聚物^[4]以及功能配合物^[5]等方面。单组分体系的读取记录位点上只含有一种光致变色组分,因此该点上只可表达2种状态,而多组分(多色)体系含有多种光致变色组分,就可在一个位点上记录更多的数据。例如,双组分体系一个记录位点可以表达4(即 2^2)种状态,这使得多组分光致变色材料在超高密度的数据存储和无损读取方面具有很大优势,尤其适用于多频光学存储和多色显示器。目前研究多组分二芳基乙烯体系主要基于以下几种策略:

(1) 多组分混合体系,即将几种二芳基乙烯混合于一种溶液^[6]或形成一种晶体^[7-8]中。其突出特点是容易合成,可轻松实现多种组分的筛选,并且颜色的深浅可通过各组分的比例调节。但显而易见,溶液体系不具备实用性;晶相产物难以合成,或一种组分所占百分比很小,甚至X射线单晶衍射分析都无法进行^[7],这毫无疑问制约了其多色性质的调控。

(2) 共价键结合的多组分单分子体系,即设计一种含有多种光致变色单元的新分子,各单元之间通过共价键连接。这种体系又可分为2类:一是多种光致变色单元都是二芳基乙烯^[9-10],或通过桥连单元形成二聚体^[11]、三聚体^[12]和四聚体^[13]等;二是多个组分中至少有一个是二芳基乙烯,其余的光致变色单元是噻吩^[14]、萘并萘醌^[15]、偶氮苯^[16]和恶唑烷^[17]等

光致变色分子。这种体系比多组分混合体系具有更高的图像分辨率和更稳定的储存性,但相连的二芳基乙烯单元相互影响。此外,多色性质的调控必须重新设计新分子结构,调控周期长,不易实现。

(3) 多组分光致变色共/均聚物,即将二芳基乙烯接枝至聚合物侧链^[18-19]。与前面的2个策略相比,多组分聚合物具有合成简便、易成膜、固相的光致变色性能稳定等突出优点,是一种可实用化的策略。但其不可避免的缺点是光致变色单元的百分含量低(最高也仅为53%^[20])、多色性质差。通过将二芳基乙烯单元引入均聚物主链可以提高其含量,但聚合产率低,聚合物疲劳性差的问题仍然存在。

基于此研究背景,我们从晶体工程角度出发,提出设计一个配位键自组装形成的双组分金属配合物体系。为了成功地实现4个色态的转变,选择了2个二芳基乙烯化合物1,2-双(2'-甲基-5'-(4"-苯腈)-3'-噻吩)全氟环戊烯(L1)和顺-1,2-二氰基-1,2-双(2',4',5'-三甲基-3'-噻吩)乙烯(L2)为配体,其闭环环颜色分别为蓝色和红色(L1: $\lambda_{\text{max,closed}}$ =606 nm, L2: $\lambda_{\text{max,closed}}$ =512 nm,图1),光环化反应的激发波长分别为254和405 nm^[21],间隔较好;且2个配体具有相同的配位官能团氰基,可等同地与金属银离子组装形成结构稳定的配合物。合成的配合物1用红外光谱、核磁共振氢谱及质谱进行了结构表征。以直接混合的配体体系为对照,用UV-Vis光谱法研究了配合物1在四氢呋喃(THF)溶液和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜中的多色态光致变色性质。

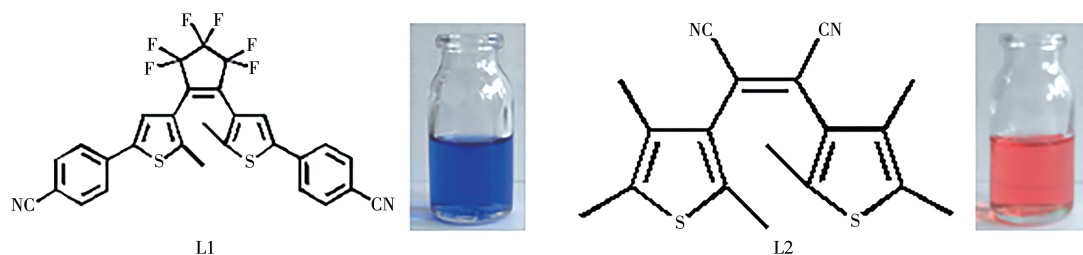


图1 L1和L2的结构和颜色

Fig.1 Structures and colors of L1 and L2

1 实验部分

1.1 实验仪器

本实验过程所用试剂均为市售。红外测试以KBr为压片介质,在日本岛津公司的IR Prestige-21型傅里叶变换红外光谱仪上测定。UV-Vis光谱分析采用岛津UV-3600紫外分光光度计,溶液浓度约

为 $1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,光照采用100 W Xe灯,不同波长的光源通过滤光片实现(Andover 254 FS25、RANYAN BP 550-10 K)。核磁共振氢谱测试使用德国Bruker公司的AVANCE III-400 MHz型超导核磁共振波谱仪(溶剂为 CDCl_3)。质谱测试采用德国Bruker公司的MicroTOF-Q II型电喷雾四级杆串联飞行质谱仪,采用电喷雾离子源(ESI),测定质量(m/z)范围为

100~3 000。

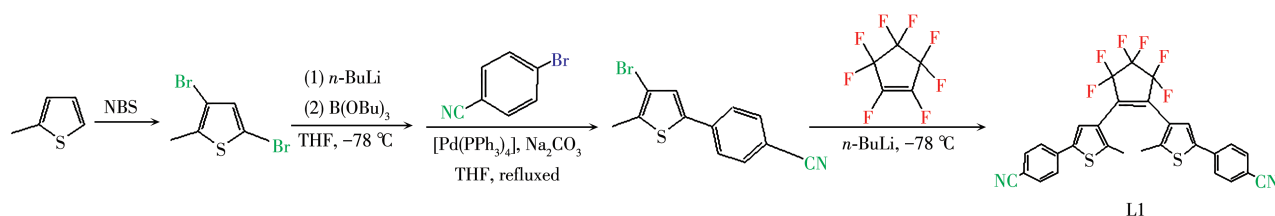
1.2 合成

L1的合成:配体L1的合成采用改进的文献方法^[22],如Scheme 1所示。以2-甲基噻吩为原料,经过溴化、锂化、硼酸化以及铃木偶联得到3-溴-2-甲基-5-(4'-苯腈)噻吩,之后进行锂化反应以及全氟环戊烯的取代反应得到产物L1,然后用柱色谱提纯,经蒸发溶剂、重结晶后得到L1的固体粉末。IR(KBr压片, cm^{-1}): 2 360(m), 2 218(m), 1 595(m), 1 261(m), 1 101(s), 983(s), 823(s), 743(m)。¹H NMR(CDCl_3 , 400 MHz): δ 7.68(d, 4H, $J=8.5$ Hz, cyanophenyl H), 7.63(d, 4H, $J=8.6$ Hz, cyanophenyl H), 7.40(s, 2H, thienyl H), 2.00

(s, 6H, methyl)。

配合物1的合成:称取L1(0.057 g, 0.1 mmol)和L2(0.033 g, 0.1 mmol)溶解于混合溶剂THF和 CHCl_3 (1:1, V/V)中,加入 AgCF_3COO (0.044 g, 0.2 mmol),避光搅拌后缓慢蒸发溶液,一周后得到黄色晶状粉末,然后在THF中重结晶得到配合物1晶体。

PMMA膜样品制备:60 $^{\circ}\text{C}$ 下,将1.0 g PMMA加入10 mL的THF中至完全溶解。吸取约0.25 mL上述溶液旋涂于石英载玻片上,待溶剂挥发后得到无色透明的PMMA膜参比样品。配体混合体系和配合物1的PMMA膜的制备方法同上,L1和L2的物质的量相同,配体的质量分数约为2%。



Scheme 1 Synthesis of L1

2 结果与讨论

2.1 配合物1的结构

2.1.1 红外光谱图

为了研究金属离子配位后的结构变化,以L1和L2直接混合的样品(1:1, n/n , 记为L1+L2)作为对照。如图2b所示,红外光谱中2 976、2 951、2 920、2 858 cm^{-1} 的峰归属于配合物1中C—H的对称或非对称伸缩振动峰(配体的对应吸收在2 978、2 947、2 920和2 853 cm^{-1})。2 226 cm^{-1} 的峰归属于 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动峰(配体的对应吸收在2 223 cm^{-1})。1 603 cm^{-1} 的峰为 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动(配体的对应吸收在1 605 cm^{-1})。ii区归属为苯环和噻吩环的骨架振动峰,分别位于1 558、1 543、1 506、1 437和1 339 cm^{-1} 处(配

体i区在1 558、1 541、1 508、1 441和1 339 cm^{-1})。1 275 cm^{-1} 归属于C—F键的特征吸收峰(配体的对应吸收在1 275 cm^{-1})。

值得说明的是,配合物1的红外光谱中出现了2个L1+L2没有的强吸收峰,分别位于1 676和1 202 cm^{-1} 处,应归属为阴离子 CF_3COO^- 中 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰(游离 CF_3COO^- 的对应吸收峰分别位于1 682和1 209 cm^{-1} 处)。而且与配体直接混合体系相比, $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动峰蓝移3 cm^{-1} ,表明配体中的氰基可能已经与银离子配位。由以上分析初步判定,配合物1已经形成。

2.1.2 核磁共振氢谱

配合物1的核磁共振氢谱如图3所示,溶剂为添加了标准物质四甲基硅烷(TMS)的 CDCl_3 。图中 $\delta=2.00$ (d, $J=8.7$ Hz, 4H)和7.69(d, $J=8.7$ Hz, 4H)的信号分别归属为配体L1的噻吩环甲基中的质子L1-I和L1-II, $\delta=7.64$ (s, 6H)和7.40(s, 2H)的信号分别归属于苯环上氰基间位的质子L1-III和苯环上氰基邻位的质子L1-IV。 $\delta=1.85$ (s, 3H)、2.09(s, 3H)和2.21(s, 3H)的信号分别归属为配体L2的噻吩环上甲基中的质子L2-i、L2-ii和L2-iii。这些信号峰进一步表明配合物1中包含配体L1和L2,与前面红外分析的结果一致。此外, $\delta=1.97$ (d, $J=6.5$ Hz, 4H)和3.78(t, $J=6.6$ Hz, 4H)的信号应归属为THF溶剂分子中的质子

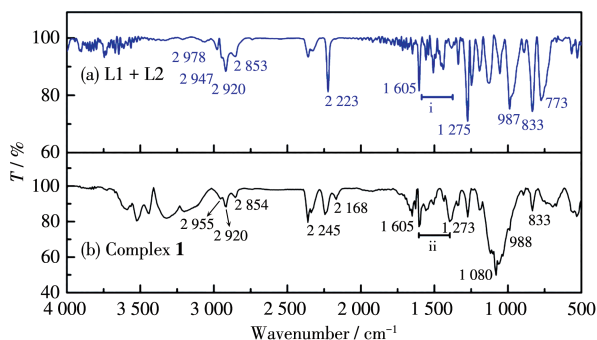


图2 L1+L2 (a)和配合物1 (b)的红外光谱图

Fig.2 IR spectra of L1+L2 (a) and complex 1 (b)

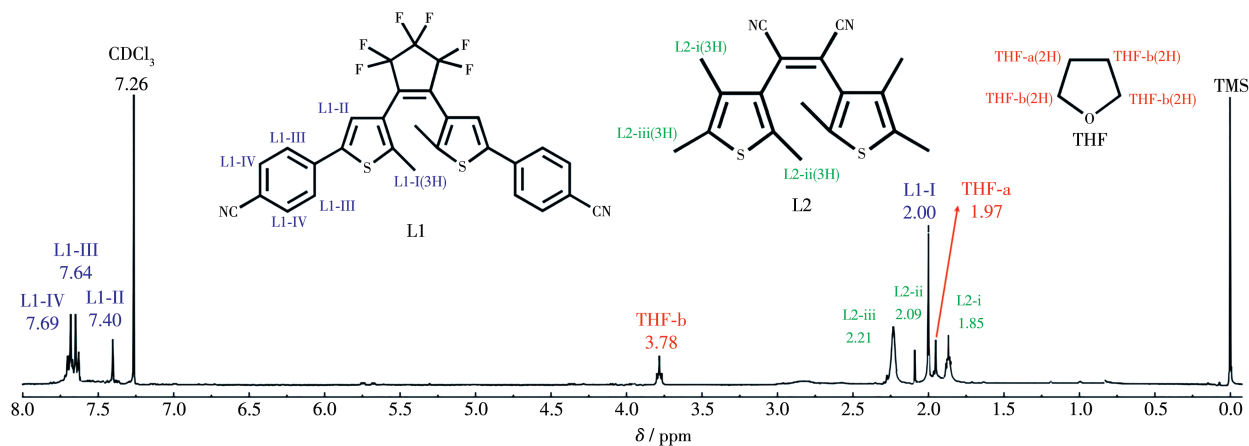


图3 配合物1的核磁共振氢谱

Fig.3 ^1H NMR spectrum of complex 1

THF-a和THF-b,因此,配合物1的核磁测试样品中含有溶剂THF。通过对上述配体L1和L2的信号进行进一步的面积积分计算,可得配合物1中L1与L2之比为1:2。

2.1.3 质谱分析

尽管红外光谱和核磁共振谱图的分析结果均

初步证实形成了配合物1,但仍没有Ag(I)离子直接配位的证据,因此继续对配合物1进行了质谱分析(图4),表1为质谱图的离子碎片归属,其中 m/z 为713、771、1 005、1 049、1 098和1 225的碎片离子全部都含有Ag(I)、L1和L2,清楚地表明Ag(I)与2个配体都发生了配位反应。 m/z 为655、899和1 225的碎

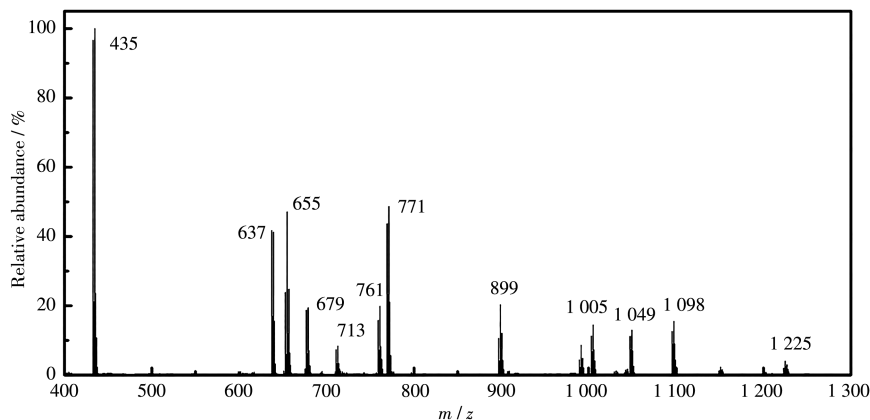


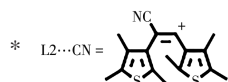
图4 配合物1的质谱图

Fig.4 MS spectrum of complex 1

表1 配合物1质谱图的归属

Table 1 Assignments of MS spectrum of complex 1

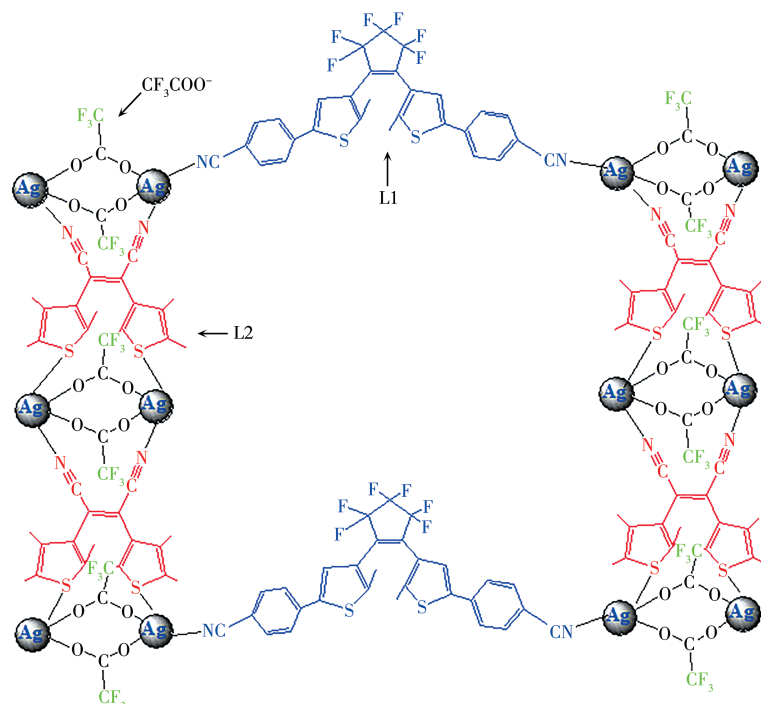
m/z	Assignment	m/z	Assignment
435	$[\text{Ag}(\text{L}2)]^+$	771	$[\text{Ag}(\text{L}1)_2(\text{L}2\cdots\text{CN})]^{2+*}$
637	$[\text{Ag}(\text{CN})(\text{L}1)_2]^{2+}$	899	$[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{COO})(\text{L}1)]^+$
655	$[\text{Ag}_2(\text{CF}_3\text{COO})(\text{L}2)]^+$	1 005	$[\text{Ag}(\text{L}1)(\text{L}2)]^+$
679	$[\text{Ag}(\text{L}1)]^+$	1 049	$[\text{Ag}(\text{COO})(\text{L}1)(\text{L}2)]^+$
713	$[\text{Ag}_2(\text{L}1)(\text{L}2)_2]^{2+}$	1 098	$[\text{Ag}(\text{L}1)_2(\text{L}2)_2(\text{L}2\cdots\text{CN})]^{2+}$
761	$[\text{Ag}(\text{L}2)_2]^+$		



片离子均含有 CF_3COO^- , 表明阴离子也参与了配位, 进一步支持了前面红外分析得到的阴离子参与配位的结论。

综合以上红外光谱、核磁共振氢谱和质谱的分析结果, 可以得出银离子与2个配体均配位, 且2个

配体的比例为1:2, 阴离子也参与配位, 再结合我们前期得到的 AgCF_3COO 分别和配体 L1 和 L2 合成的配合物单晶结构^[23-24], 初步推定合成的配合物 **1** 可能的结构式如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Proposed structure of complex **1**

2.2 溶液相光致多色态变化

2.2.1 L1+L2 双组分混合体系

在 THF 溶液中配体 L1 和 L2 光致闭环反应激发光波长分别为 254 和 405 nm, 两者相差 151 nm; L1 和 L2 的闭环体紫外最大吸收波长分别为 606 nm^[23,25] (颜色为蓝色) 和 512 nm^[1] (颜色为红色), 间隔较好, 因此从理论上推断, 通过不同波长的光激发 L1+L2 (1:1, n/n) 双组分混合体系应可以实现分步的环化-环转化反应, 即实现光致多色态变化。为论述方便, 以下用 **1o** 表示 L1 开环体, **1c** 表示 L1 闭环体, **2o** 表示 L2 开环体, **2c** 表示 L2 闭环体。

2.2.1.1 双色态可逆变化

未经紫外光照射前, 双组分配体混合体系 **1o2o** 为淡黄色, 最大吸收峰在 301 和 324 nm 处, 这归因于其噻吩环结构产生的 $\pi-\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 的混合跃迁 (图 5a)。在 254 nm 紫外光持续照射下, 混合体系 **1o2o** 由淡黄色变为紫色, 其 UV-Vis 光谱中的可见区出现 2 个新的吸收峰, 分别位于 537 和 605 nm (游离态 **2c** 最大吸收为 512 nm, 游离态 **1c** 最大吸收为 606 nm),

经过 60 min 光照后, 可见区的这 2 个吸收峰强度不再增强, 表明达到光静止状态 (PSS)。这些颜色和光谱变化说明混合体系 **1o2o** 中 2 个配体在 254 nm 光照射下, 各自发生了光致闭环反应, 生成了闭环体混合体系 **1c2c**。与游离配体相比较, 混合体系中归属为配体 L2 的闭环体吸收峰位于 537 nm, 产生了 25 nm 红移, 这可能归因于混合体系中 2 个配体间的弱相互作用及配体和溶剂间的弱相互作用。继续用大于 550 nm 的可见光照射上述溶液, 颜色由紫色变回为黄色, 且新的可见区吸收峰强度逐渐减弱直至恒定, 表明光静止态的混合体系又变回为 **1o2o** (图 5b)。因此, 双组分配体混合体系在 254 nm 和大于 550 nm 的光的交替照射下可以实现溶液相的双色态可逆变化。

2.2.1.2 三色态的可逆变化

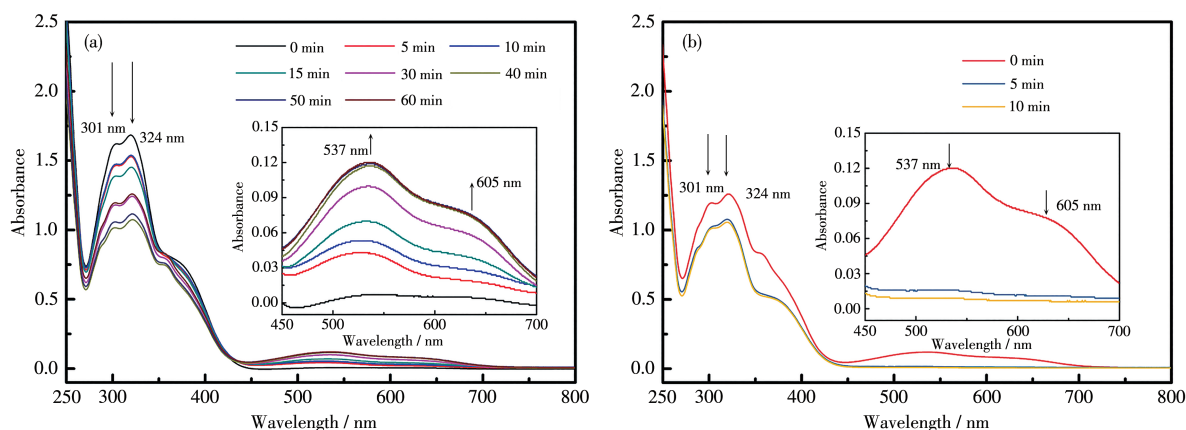
前期研究表明, 在 405 nm 的光激发下游离 **2o** 会变为 **2c**^[21,26], 而 **1o** 在此波长激发下不会发生光致闭环反应, 因此选用 405 nm 波长作为激发光源可选择性地使 L2 发生闭环反应。

如图6a,当采用405 nm波长照射上述 **1o2o** 的 THF 溶液,可见区在 537 和 605 nm 仍旧出现了新的归属为 **1c** 和 **2c** 的吸收峰,颜色由黄色变为红紫色,50 min 后达到光静止态,这说明尽管 **1o** 在 405 nm 处吸收峰较弱,但配体 L1 在此波长光照射下也发生了闭环反应生成了 **1c**,即采用 405 nm 波长导致 2 个配体同时闭环。继续用波长 254 nm 的光照射(图6b),537 nm 处的吸收不再增强,但 605 nm 处的吸收又逐渐增强,溶液变为紫色,20 min 后 605 nm 处吸收峰

达到光静止状态。这一现象表明之前用 405 nm 激发并未使 **1o** 最大限度地转化为 **1c**,其红紫色光静止态应为 **1o1c2c**。因此,采用波长为 405 和 254 nm 的光组合照射可以实现混合体系 **1o2o**(黄色)→**1o1c2c**(红紫色)→**1c2c**(紫色)的颜色变化(图7a)。

2.2.2 配合物 **1**

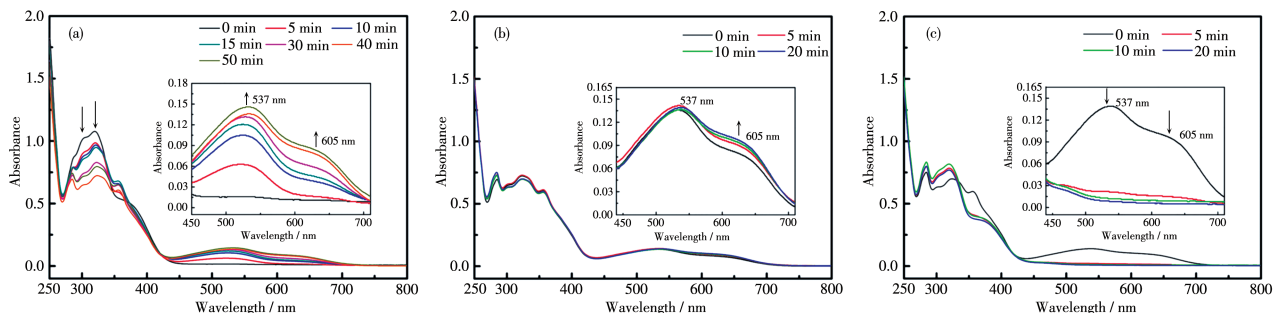
基于上述对混合配体体系的初步研究结果,以 254 和 405 nm 组合光作为激发光,继续研究配合物 **1** 在 THF 溶液中的光致多色态变化性质。



(a) $\lambda=254$ nm, (b) $\lambda>550$ nm; Inset: corresponding enlarged view

图5 L1+L2 的 THF 溶液经不同波长光照射的 UV-Vis 光谱图

Fig.5 UV-Vis spectra of L1+L2 in THF upon irradiation with different wavelengths



(a) $\lambda=405$ nm, (b) $\lambda=254$ nm, (c) $\lambda>550$ nm; Inset: corresponding enlarged view

图6 L1+L2 的 THF 溶液经不同波长光照射的 UV-Vis 光谱图

Fig.6 UV-Vis spectra of L1+L2 in THF upon irradiation with with different wavelengths

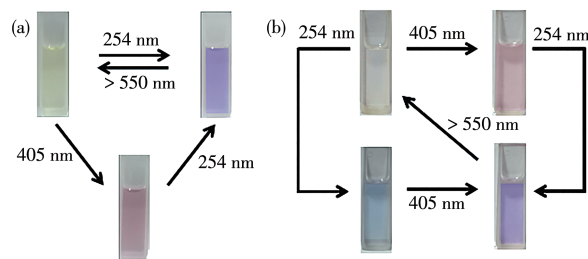


图7 L1+L2 (a)和配合物 **1** (b)在 THF 中的光致变色图

Fig.7 Photochromic pictures of L1+L2 (a) and complex **1** (b) in THF

2.2.2.1 按组合光为254、405 nm和大于550 nm的顺序照射

如图8a,先用波长254 nm的紫外光照射配合物**1**的THF溶液,UV-Vis光谱在600 nm处出现归属为**1c**的吸收峰,溶液颜色由浅黄色变为蓝色,并随光照时间强度逐渐增加,80 min后不再变化,达到光静止状态,说明配合物**1**从**1o2o**变为**1c2o**。和配体混合体系(L1+L2)不同,配合物**1**在254 nm光照射下,配体L2并未转变为闭环体,很好地实现了选择性光致闭环反应。

之后用波长405 nm光照射,UV-Vis光谱在525 nm处出现归属为**2c**的吸收峰,其强度随光照时间延长而不断增加,与此同时600 nm处的峰强度持续减弱(图8b),表明配体L1在405 nm光照射下,部分闭环态又转变为开环态。光照25 min后,2处峰值均不再变化,溶液颜色变为紫色。这些颜色和光谱变化说明配合物**1**由**1c2o**转变为**1c1o2c**。值得指出的是,配合物**1**中归属为**2c**的吸收峰位于525 nm,与游离L2的最大吸收波长512 nm相比,红移13 nm,这归因于Ag(I)与L2发生了配位反应,调节了其光致变色性质。

此后用 $\lambda > 550$ nm的光照射,525和600 nm峰的强度均不断地减弱,直至15 min后趋于平缓达到稳定(图8c),溶液颜色恢复为黄色,说明体系回到**1o2o**

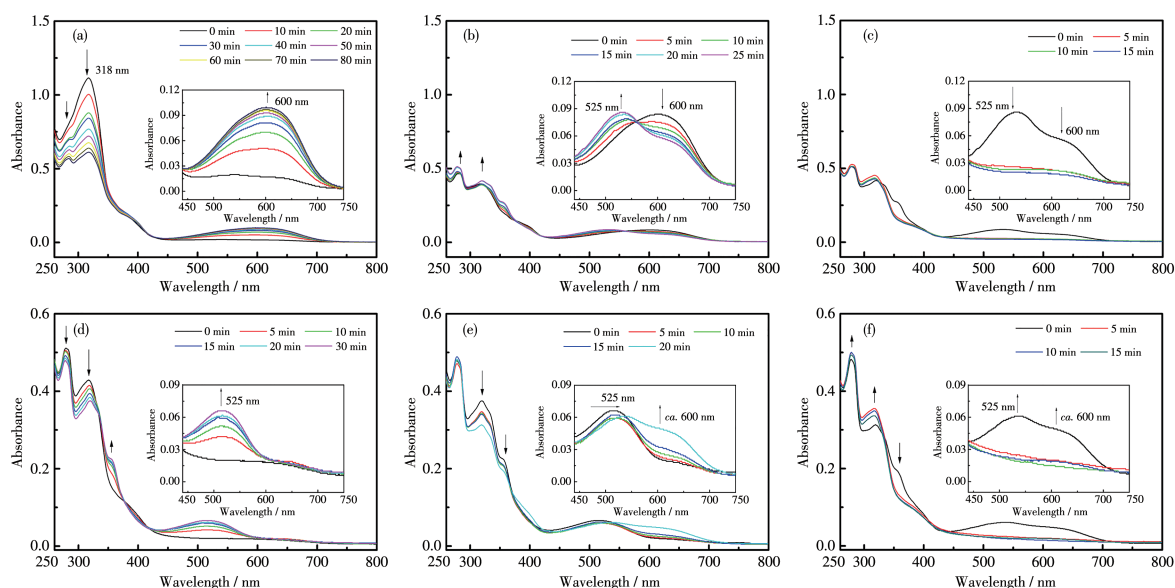
状态。因此,通过254和405 nm组合光照射,配合物**1**可以实现黄色 $\rightarrow$ 蓝色 $\rightarrow$ 紫色 $\rightarrow$ 黄色的颜色变化(图7b)。

2.2.2.2 按组合光为405、254 nm和大于550 nm的顺序照射

在此基础上,改变组合光的辐照顺序,继续研究了配合物**1**在THF溶液中的光致多色态变化性质。先用波长为405 nm的光照射配合物**1**的THF溶液,UV-Vis光谱(图8d)在525 nm处出现归属为**2c**的吸收峰,30 min后强度不再增强,溶液颜色由浅黄色变为微红色,表明体系由**1o2o**变为**1o2c**。即用405 nm光激发实现了配合物**1**中配体L2的选择性闭环反应。克服了配体混合体系中2个配体同时闭环的缺点。

接着用波长为254 nm的光继续照射,归属为**1c**的600 nm峰出现,并逐渐增强,525 nm峰强度基本不变(图8e),溶液颜色由微红色变为紫色,20 min后到达光静止态。这表明配合物由**1o2c**变为**1c2c**。最后用 $\lambda > 550$ nm的光照射15 min后,配合物**1**回到初始的**1o2o**态(图8f)。

综上,在THF溶液中通过引入Ag(I)与2个配体配位形成配合物,采用254、405 nm和大于550 nm组合光作为激发光,配合物体系可以实现用254 nm光照选择性使L1闭环,用405 nm光照选择性使L2闭



In the order of $\lambda=254$ nm (a), $\lambda=405$ nm (b) and $\lambda>550$ nm (c); In the order of $\lambda=405$ nm (d), $\lambda=254$ nm (e) and $\lambda>550$ nm (f);

Inset: corresponding enlarged view

图8 不同波长组合光照射配合物**1**的THF溶液后的UV-Vis光谱图

Fig.8 UV-Vis spectra of complex **1** in THF solution upon irradiation with combined light of different wavelengths

环,克服了混合体系2个配体相互干扰的缺点。通过调节组合光的辐照顺序,可以实现黄色、蓝色、红色、紫色4个色态的变化。

2.3 PMMA膜光致多色态变化

在实际中,光致变色分子通常需要附着在一定的载体上,如制成固相薄膜才能应用;且在固相薄膜中,配合物分子被限定在特定的构型,与溶液相的结构也可能不同。因此下面继续以双组分混合体系PMMA膜为对照,研究配合物**1**在PMMA膜中光致多色变化性质。

2.3.1 L1+L2双组分混合PMMA膜体系

2.3.1.1 按组合光为254、405 nm和大于550 nm的顺序照射

采用254、405 nm和大于550 nm的辐照顺序研究了L1+L2混合体系在PMMA膜中的光致变色性质,其UV-Vis光谱图见图9。由光谱图变化可以看出,混合配体经历了**1o2o**(黄)→**1c2o**(蓝)→**1c2c**(紫)→**1o2o**(黄)的变化(图10a)。和溶液相不同,采用254和405 nm的激发光在PMMA膜中可以独立激发2个配体的闭环反应。

2.3.1.2 按组合光为405、254 nm和大于550 nm的顺序照射

采用405、254 nm和大于550 nm的波长光的顺序辐照L1+L2混合体系的PMMA膜,得到的UV-Vis光谱图见图11。可以发现,混合配体经历了**1o2o**(黄)→**1o2c**(红紫)→**1c2o2c**(紫)→**1o2o**(黄)的结构变化(图10a)。即在PMMA膜中,254 nm光照射成功激发了L1的环化反应但同时引发了L2的开环反应,这对于双组分体系是不利的。

2.3.2 配合物**1**

2.3.2.1 按组合光为254、405 nm和大于550 nm的顺序照射

图12a~12c为采用254、405 nm和大于550 nm组合光顺序照射配合物**1**的PMMA膜的UV-Vis光谱图,可以看出其经历了**1o2o**(黄)→**1c2o2c**(蓝)→**1c2c**(紫)→**1o2o**(黄)的结构变化(图10b)。归属为**2c**的吸收峰位于530 nm,相比游离配体(512 nm)红移约18 nm,相比溶液相配合物归属为**2c**的吸收峰(525 nm)红移5 nm,表明配合物**1**在PMMA膜中的结构和溶液相不同。和溶液相配合物的光致变色性质相比,用254 nm光照射时PMMA膜中L1的光致环化时间由80 min缩短至20 min,但有部分L2也发生了环化反应;用405 nm光照射时,L1发生开环的比例减小;与配体混合体系在PMMA膜中的光致变

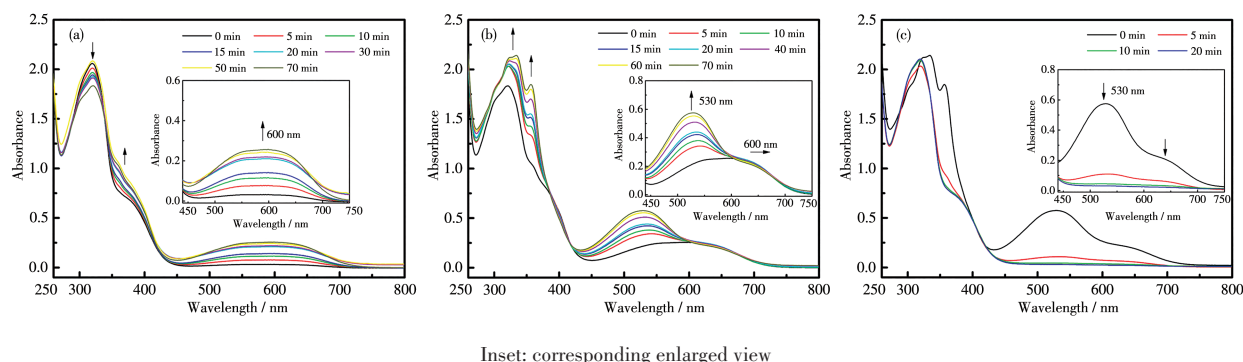


图9 不同波长组合光照射L1+L2的PMMA膜后的UV-Vis光谱图:按 $\lambda=254$ nm (a), $\lambda=405$ nm (b)和 $\lambda>550$ nm (c)的顺序
Fig.9 UV-Vis spectra of L1+L2 in PMMA film upon irradiation with combined light of different wavelengths: in the order of $\lambda=254$ nm (a), $\lambda=405$ nm (b) and $\lambda>550$ nm (c)

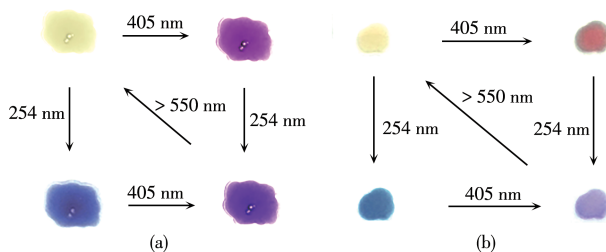


图10 L1+L2 (a)和配合物**1** (b)在PMMA膜中的光致变色图

Fig.10 Photochromic pictures of L1+L2 (a) and complex **1** (b) in PMMA films

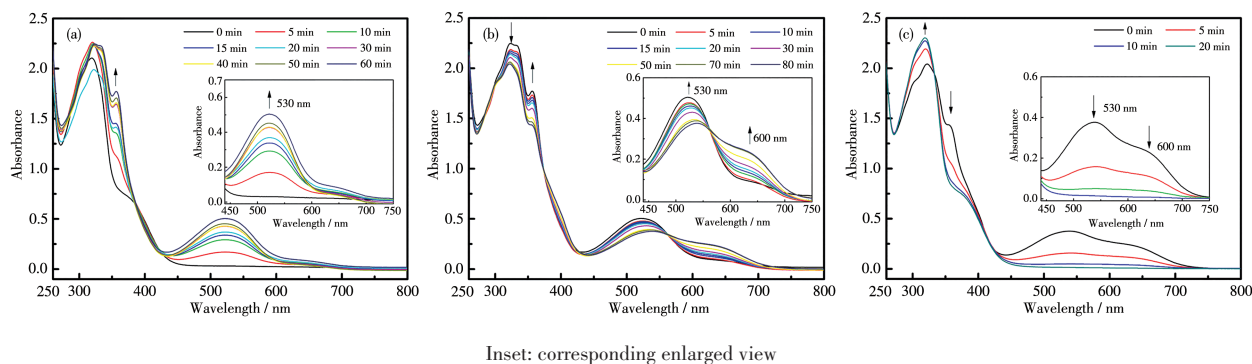
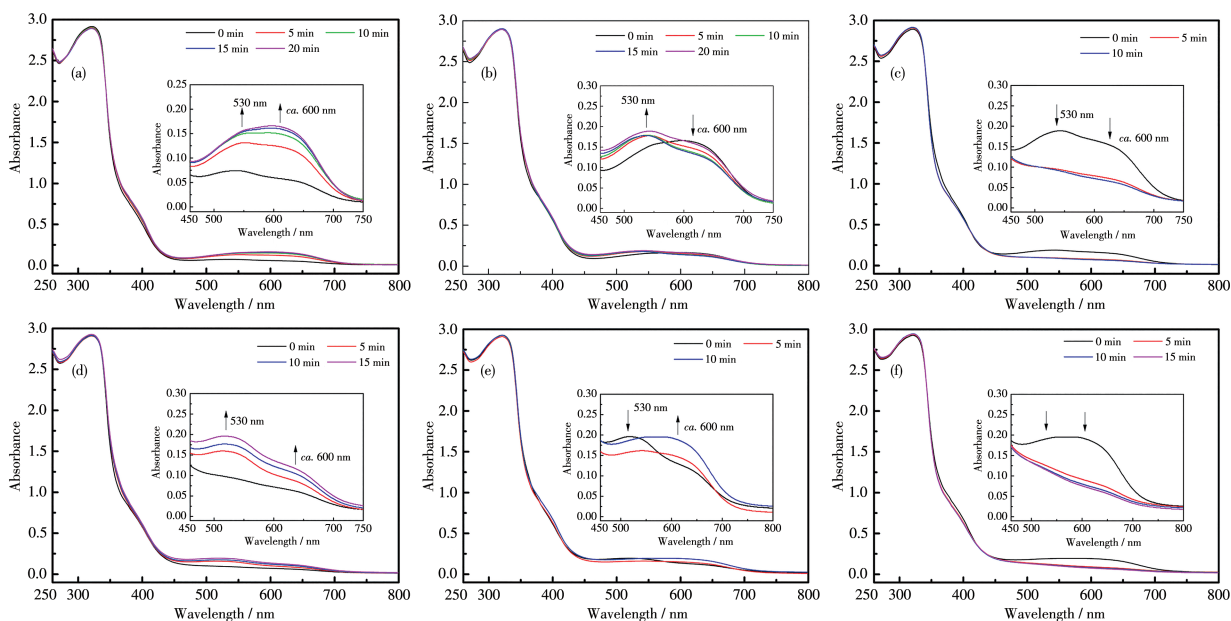


图11 不同波长组合光照射L1+L2的PMMA膜后的UV-Vis光谱图: 按 $\lambda=405$ nm (a), $\lambda=254$ nm (b)和 $\lambda>550$ nm (c)的顺序
Fig.11 UV-Vis spectra of L1+L2 in PMMA film upon irradiation with combined light of different wavelengths: in the order of $\lambda=405$ nm (a), $\lambda=254$ nm (b) and $\lambda>550$ nm (c)



In the order of $\lambda=254$ nm (a), $\lambda=405$ nm (b) and $\lambda>550$ nm (c); In the order of $\lambda=405$ nm (d), $\lambda=254$ nm (e) and $\lambda>550$ nm (f);
Inset: corresponding enlarged view

图12 不同波长组合光照射配合物1的PMMA膜后的UV-Vis光谱图

Fig.12 UV-Vis spectra of complex 1 in PMMA film upon irradiation with combined light of different wavelengths

色性质相比,3个波长照射到达光静止态的时间也大大缩短(表2)。

2.3.2.2 按组合光为405、254 nm和大于550 nm的顺序照射

图12d~12f为采用405、254 nm和大于550 nm组合光顺序照射配合物1的PMMA膜的UV-Vis光谱图,可以发现,配合物1先后经历了1o2o(黄)→1o2c(红色)→1c2o2c→1c2c(紫)→1o2o(黄)的结构和颜色变化(图10b),和混合体系在PMMA膜中的光致结构变化类似,但用254 nm光照射时,L2的开环反应比例显著减小。

综上,通过UV-Vis光谱研究发现,灵活采用254、405 nm和大于550 nm组合光的辐照顺序,配合物1在PMMA膜中可以实现红、黄、蓝、紫4个色态的变化(图10b),实现了我们对于光致多色态转变的设想。与混合配体体系相比,金属Ag(I)离子的引入在很大程度上抑制了2个配体间的相互影响。

2.4 光致多色态变化分析

由以上研究结果可以发现,引入Ag(I)离子,并没有抑制L1和L2的光致变色性质。与游离配体相比,在溶液和薄膜相,配体L2的最大吸收峰都有不同程度的红移(表2),如在溶液相红移13 nm,在

表2 L1+L2和配合物1的光致变色性质
Table 2 Photochromism of L1+L2 and complex 1

System	$\lambda_{\max}$ (UV-Vis) / nm	Time / min	
		254, 405, >550 nm ^a	405, 254, >550 nm ^b
L1	606	—	—
L2	512	—	—
L1+L2 (THF)	605, 537	60 (254, >550 nm)	70
Complex 1 (THF)	600, 525	80	30
L1+L2 (PMMA)	599, 530	70	60
Complex 1 (PMMA)	600, 530	20	15

^a Irradiation in the order of $\lambda=254$ nm, $\lambda=405$ nm and $\lambda>550$ nm; ^b Irradiation in the order of $\lambda=405$ nm, $\lambda=254$ nm and $\lambda>550$ nm

PMMA膜中红移18 nm,表明配体L2与Ag(I)配位后配体的结构发生了较大的变化,红移数值不同是因为L2在溶液相和薄膜相的结构不同。而配体L1的最大吸收峰配位后在溶液相和薄膜相均发生了6 nm蓝移,说明配合物中L1在溶液相和薄膜相的结构类似,且配位后配体L2的闭环体最大吸收波长变化大于L1,这是由于配体L2具有更为柔性的结构,而L1结构相对刚性较大,发生光致闭环反应后,柔性的L2的空间结构变化更大。

此外,与混合配体体系相比,配合物1在PMMA膜中达到光稳态时间大幅缩短,这些都反映出Ag(I)离子配位对光致变色性质的调控作用。

3 结 论

通过引入金属Ag(I)离子与双光致变色配体发生配位反应形成配合物1,达到了调节和改善多色态光致变色性质的目的。在溶液相和PMMA薄膜中,通过设计和组合不同波长的光照射配合物,可选择性地使2个配体独立地发生光致闭环反应,成功实现黄色、蓝色、红色及紫色4个色态间的转变。在溶液相中配合物1的多色态性质克服了配体混合体系中2个配体同时闭环的缺点,且在PMMA薄膜中1的2个配体间光反应相互影响的比例降低。因此,通过金属离子与光致变色配体的配位反应可以改善配体混合体系的固有缺陷,成功实现4个色态间的转变。

在今后的研究中,可设计和采用具有更大闭环体最大吸收波长差值的2个配体,进一步克服配体间光致变色性质相互影响的弊病,或者通过在金属离子与配体间插入间隔基来减弱这种相互干扰。同时还可通过调节:(1)光致变色单体的形状、大小

和配位原子;(2)金属离子的种类和配位数;(3)阴离子的形状、半径和配位能力这3个途径对配合物的拓扑结构进行调控,从而得到具有不同维度和建筑结构特点的框架结构,最终实现灵活可调的多色光致变色性质。

参考文献:

- [1] Irie M, Mohri M. *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*(4):803-808
- [2] Pu S Z, Ma L L, Liu G, Ding H C, Chen B. *Dyes. Pigm.*, **2015**, *113*(1): 70-77
- [3] Wu T Q, Branda N R. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*(23):8636-8644
- [4] (a)Chen H, Yao X Y, Ma X, Tian H. *Adv. Opt. Mater.*, **2016**, *4*(9):1397-1401
(b)Wesenhagen P, Areephon J, Landaluce T F, Heures N, Katsonis N, Hjelm J, Rudolf P, Browne W R, Feringa B L. *Langmuir*, **2008**, *24*(12):6334-6342
- [5] (a)Cao D K, Wei R H, Li X X, Chen F, Ward M D. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*:4289-4296
(b)Li B, Wen H M, Wang J Y, Shi L X, Chen Z N. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*(21):12511-12520
(c)Nakai H, Matsuba K, Akimoto M, Nozaki T, Matsumoto T, Isobe K, Irie M, Ogo S. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*(23):4349-4352
- [6] (a)Tsivgoulis G M, Lehn J M. *Adv. Mater.*, **1997**, *9*(8):627-630
(b)Acebes A F, Lehn J M. *Adv. Mater.*, **1999**, *11*(11):910-913
- [7] (a)Morimoto M, Kobatake S, Irie M. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*(15):1027-1029
(b)Yamada T, Kobatake S, Masahiro I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2002**, *75*(1):167-173
- [8] Morimoto M, Kobatake S, Irie M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*(36): 11080-11087
- [9] (a)Higashiguchi K, Matsuda K, Irie M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*(30):3537-3540
(b)Peters A, Branda N R. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **2000**, *10*(6):245-249
- [10] Higashiguchi K, Matsuda K, Tanifuji N, Irie M. *J. Am. Chem. Soc.*,

- 2005,127**(25):8922-8923
- [11](a)Kobatake S, Irie M. *Tetrahedron*, **2003,59**(42):8359-8364
(b)Yagi K, Irie M. *Chem. Lett.*, **2003,32**(9):848-849
(c)Matsuda K, Irie M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001,123**(40):9896-9897
- [12]Zeng D X, Chen Y. *Chin. J. Chem.*, **2006,24**(2):264-268
- [13]Kaieda T, Kobatake S, Miyasaka H, Murakami M, Iwai N, Nagata Y, Irie M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002,124**(9):2015-2024
- [14](a)Frigoli M, Mehl G H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005,44**(32):5048-5052
(b)Delbaere S, Vermeersch G, Frigoli M, Mehl G H. *Org. Lett.*, **2006,8**(21):4931-4934
(c)Delbaere S, Mischeau J C, Frigoli M, Mehl G H, Vermeersch G. *J. Phys. Org. Chem.*, **2007,20**(11):929-935
(d)Delbaere S, Vermeersch G, Frigoli M, Mehl G H. *Org. Lett.*, **2010,12**(8):4090-4093
- [15]Myles A J, Wigglesworth T J, Branda N R. *Adv. Mater.*, **2003,15**(9):745-748
- [16]He Y N, Zhu Y, Chen Z, He W, Wang X G. *Chem. Commun.*, **2013,49**:5556-5558
- [17]Sevez V, Gan J, Delbaere S, Vermeersch G, Sanguinet L, Levillain E, Pozzo J L. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2010,9**(2):131-135
- [18]Wang S, Li X C, Chen B, Luo Q F, Tian H. *Macromol. Chem. Phys.*, **2004,205**(11):1497-1507
- [19]Wigglesworth T J, Branda N B. *Chem. Mater.*, **2005,17**(22):5473-5480
- [20]Li X C, Tian H. *Macromol. Chem. Phys.*, **2005,206**(17):1769-1777
- [21]Han J, Nabei A, Suenaga Y, Maekawa M, Isihara H, Kuroda-Sowa T, Munakata M. *Polyhedron*, **2006,25**(13):2483-2490
- [22]Liu G, Tu Q, Zhang Q, Fan C, Yang T. *Acta Cryst.*, **2006,62**(7):3028-3030
- [23]Han J, Li Q, Yu Z, Quan C Y, Liu X, Han J C. *Inorg. Chim. Acta*, **2020,509**:119666
- [24]Konaka H, Wu L P, Munakata M, Kuroda-Sowa T, Suenaga Y. *Inorg. Chem.*, **2003,42**(6):1928-1934
- [25]Castagna R, Nardone V, Pariani G, Parisini E, Bianco A. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2016,325**:45-54
- [26]Han J, Li S, Yu Z, Chen H, Zang Y, Wang Q J. *Inorg. Chim. Acta*, **2017,464**:11-17