

二芳基乙烯化合物的合成及光致变色性能研究

陈金香,黄川聪,周涛,吴玉萍

(福建工程学院 材料科学与工程学院,福建 福州 350118)

摘要:在氮气保护下,制备了 3 种二芳基乙烯化合物 1o、2o 和 3o,通过核磁共振进行结构表征,运用紫外-可见吸收光谱对其光致变色性能进行研究。在紫外光照射下,3 种化合物在可见光区均出现了特征的关环吸收峰,最大吸收波长分别为 440、511 和 605 nm,溶液的颜色分别由无色变为黄色、红色和蓝色,到达光稳态时间分别为 150、160 和 600 s。到达光稳态的溶液在可见光照射下,发生开环反应,溶液颜色由有色恢复到无色。实验结果表明,乙烯环与二芳基不同位点的连接影响着二芳基乙烯分子的 π - π 共轭性,从而影响化合物的光致变色性能。

关键词:光致变色;二芳基乙烯;合成;光稳态

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:1672-4348(2021)03-0211-05

Synthesis and photochromic properties of dithienylethene compounds

CHEN Jinxiang, HUANG Chuangcong, ZHOU Tao, WU Yuping

(School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Three dithienylethene compounds, 1o, 2o, and 3o were synthesized under nitrogen protection. Their structural characterization was carried out by NMR, and their photochromic properties were investigated by UV-vis spectra. When the solutions of three compounds in CH_2Cl_2 were irradiated with UV light, intense absorption bands due to photocyclization emerged in visible region, the ring-closing absorption maximum was observed at 440, 511, and 605 nm, respectively. The colourless solution turned yellow, red, and blue, respectively, the time taken to reach the PSS state (the photostationary state) was 150 s, 160 s, and 600 s, respectively. The photocloreversion was observed when the solution in the PSS state was irradiated with Vis light, and the solutions turned back colourless. Experimental results show that the π - π system is influenced by the site of the cyclopentene moiety attached to the thienyl ring, resulting in the difference of the photochromic properties of dithienylethene compounds.

Keywords: photochromism; dithienylethene; synthesis; photostationary state

鉴于二芳基乙烯具有的优异性能和潜在应用价值^[1-5],科研工作者们投入许多精力对这类化合物进行结构上的修饰。Yam 等人^[6]将苯并磷杂环戊二烯作为二芳基乙烯的乙烯官能团,产物具有良好的光致变色和机械变色性能,可用于多重响应材料领域的研究。胡等人^[7]在二芳基的一端修饰卟啉官能团,制备得到的二芳基乙烯具有良好的抗疲劳性和荧光性能,有望获得数据的

无损读取。

然而,目前可用于设计合成二芳基乙烯的环状烯烃和芳环种类较少,其功能化衍生手段也有限。考虑到二芳基乙烯关环吸收波长受到二芳基与乙烯环连接位点的影响,本文在原有二芳基和乙烯环的基础上设计出 3 类不同连接位点的光致变色化合物 1o、2o 和 3o,分别对应二芳基的 2 和 2',2 和 3',3 和 3' 碳位点连接乙烯环。

收稿日期:2021-04-27

基金项目:福建省自然科学基金资助项目(2020J01894);福建省教育厅科技项目(JK2017030)

第一作者简介:陈金香(1983—),女,福建漳州人,讲师,博士,研究方向:光致变色材料。

1 实验仪器和试剂

实验中除化合物 1 和 5 是在空气中合成,其他产物的合成均在氮气氛围下进行。NMR (Bruker Avance III (400 MHz) 核磁共振仪, Perkin-Elmer Lambda 25 紫外可见光谱仪, ZF5 型的手提式紫外灯, 可见光源采用 1kW 白炽灯。化合物 3^[8]、4^[8] 和 5^[9] 依据文献方法合成。四氢呋喃溶剂在使用前采用标准方法进行干燥、蒸馏, 其他试剂均购于国内外试剂公司。

2 实验结果与分析

2.1 二芳基乙烯化合物的合成

图 1 为光致变色化合物 1o、2o 和 3o 的合成路线。由双溴取代的噻吩原料先合成化合物 1 和 5, 再分别与苄基氯和溴代嘧啶反应, 合成中间体 2 和 6, 2 和 6 与氟试剂 3 和 4 的进一步反应, 分别得到目标产物 1o、2o 和 3o。利用柱色谱技术对产物进行分离提纯, 核磁共振对产物结构进行表征。具体过程见图 1。

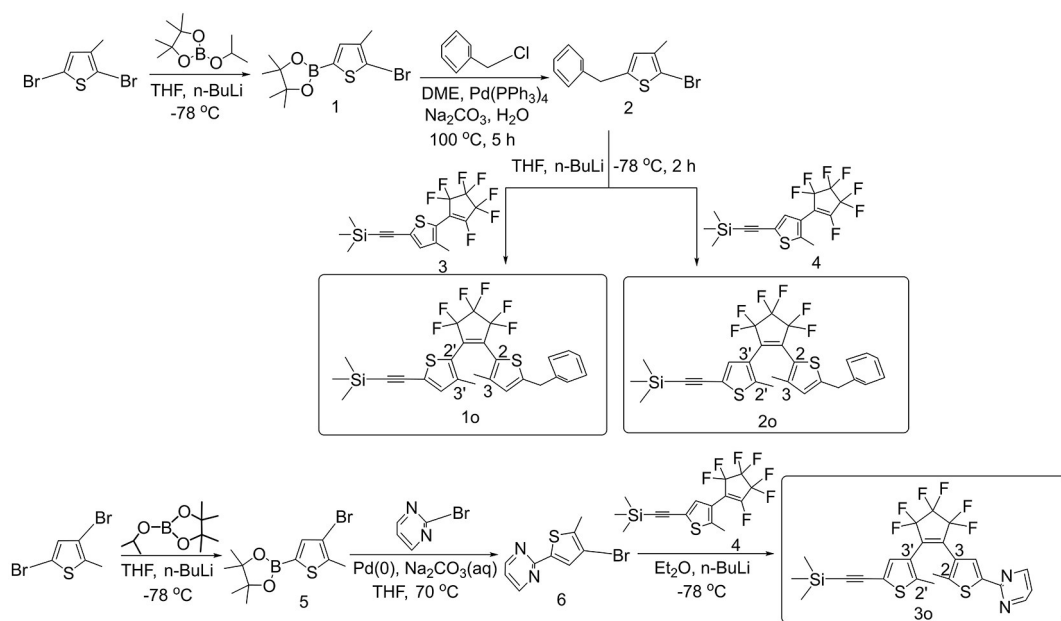


图 1 二芳基乙烯化合物 1o-3o 的合成路线

Fig.1 Synthesis routes for 1o-3o

2.1.1 化合物 1 的合成

往 Schelenk 反应瓶中加入 3 g 的 2,5-二溴-3-甲基噻吩和无水四氢呋喃, 将反应液置于 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 15 min 后, 缓慢滴加 8.0 mL 的正丁基锂 (1.6 mol/L), 于该温度下反应 1 h 后, 缓慢滴加 3.1 mL 的异丙醇频哪醇硼酸酯, 并于 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 2 h, 提至室温搅拌过夜, 加水淬灭, 石油醚萃取 3 次, 有机相合并, 加入无水硫酸镁干燥, 利用硅胶柱色谱 (洗脱剂: 乙酸乙酯/石油醚 = 1/4) 分离提纯, 获得白色液体, 产率 62%。¹H NMR (400 Hz, CDCl_3): δ 6.893 (s, 1H, thiophene), 2.401 (s, 3H, CH_3), 1.256 (s, 12H, $\text{BO}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2)_2$)。

2.1.2 化合物 2 的合成

称取 3.12 g 的化合物 1 和 1.3 mL 苄基氯, 加入 Schelenk 反应瓶中, 再加入二氯乙烷溶剂和

浓度为 2 mol/L 的碳酸钠水溶液, 最后加入 230 mg 四三苯基磷钯作为催化剂。反应体系加热回流 8 h, 结束后, 利用石油醚萃取 3 次, 合并有机相, 干燥, 浓缩, 利用硅胶柱色谱 (洗脱剂: 石油醚/二氯甲烷 = 1/2) 分离提纯, 获得黄色液体, 产率 59%。¹H NMR (400 Hz, CDCl_3): δ 7.30~7.21 (m, 5H), 6.46 (s, 1H), 3.99 (s, 2H), 2.09 (s, 3H)。

2.1.3 化合物 6 的合成

化合物 6 的合成条件与化合物 2 类似, 产率 81%。熔点: $80\sim 81\text{ }^{\circ}\text{C}$; ¹H NMR (400 Hz, CDCl_3): δ 8.67 (d, $J = 4.88\text{ Hz}$, 2H), 7.81 (s, 1H), 7.09 (t, $J = 4.88\text{ Hz}$, 1H), 2.46 (s, 3H)。

2.1.4 化合物 1o 的合成

往 Schelenk 反应瓶中加入 576 mg 原料 6 和无水四氢呋喃,将反应液置于 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,15 min 后,缓慢滴加 1.4 mL 正丁基锂(1.6 mol/L),并于该温度下反应 1 h 后,向体系中缓慢滴加 823 mg 经无水四氢呋喃稀释的化合物 3,并于 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 2 h,提至室温搅拌过夜,加水淬灭,石油醚萃取 3 次,有机相合并,干燥,浓缩,利用硅胶柱色谱(洗脱剂:二氯甲烷/石油醚 = 2/1)分离提纯,获得黄色固体,产率 50%。熔点: $276\sim 278\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 Hz, CDCl_3), δ 7.36~7.22 (m, 5H), 7.20 (s, 1H), 6.50 (s, 1H), 4.03 (s, 2H), 1.86 (s, 3H) 1.66 (s, 3H), 0.24 (s, 9H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 148.2, 143.1, 141.0, 139.3, 132.4, 129.3, 128.5, 128.1, 126.4, 124.9, 120.8, 120.31, 99.8, 95.9, 36.0 (PhCH₂), 14.9 (CH₃), 14.0 (CH₃), -0.2 (SiCH₃)。

2.1.5 化合物 2o 的合成

2o 的合成与 1o 类似,只是氟试剂变换成化合物 4,产率 53%。熔点: $273\sim 275\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 Hz, CDCl_3), δ 7.34~7.20 (m, 5H), 7.19 (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 4.06 (s, 2H), 1.88 (s, 3H) 1.67 (s, 3H), 0.25 (s, 9H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 148.5, 143.4, 141.2, 139.1, 132.5, 129.2, 128.7, 128.6, 126.9, 125.1, 121.4, 121.1, 99.7, 96.4, 36.1 (PhCH₂), 15.5 (CH₃), 14.2 (CH₃), -0.2 (SiCH₃)。

2.1.6 化合物 3o 的合成

3o 的合成条件也和 1o 类似,使用的原料为化合物 6,氟试剂为化合物 4,产率 40%。熔点: $201\sim 202\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 Hz, CDCl_3), δ 8.71 (d, $J = 4.92\text{ Hz}$, 2H), 8.00 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.15 (t, $J = 4.88\text{ Hz}$, 1H), 1.99 (s, 3H), 1.93 (s, 3H), 0.27 (s, 9H). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 160.6, 157.3, 146.3, 143.3, 141.1, 132.1, 128.4, 126.0, 124.7, 121.7, 118.9, 99.9, 96.2, 14.9 (CH₃), 14.5 (CH₃), -0.2 (SiCH₃)。

2.2 二芳基乙烯光致变色性能研究

2.2.1 化合物 1o 的紫外-可见吸收光谱

如图 2 所示,当无色的 1o 二氯甲烷溶液在 365 nm 紫外光照射下,358 nm 处的吸收峰减弱,在 440 nm 处出现新的吸收峰为典型的分子开关

单元闭环吸收峰,溶液的颜色由无色变成黄色,说明 1o 在紫外光照射下进行了关环反应生成 1c。延长光照射时间,150 s 到达光稳态。光稳态溶液在 430 nm 照射下,440 nm 处的吸收峰逐渐减弱,同时,358 nm 处的吸收峰逐渐增强,200 s 至光稳态,溶液颜色由关环时的黄色变回无色,说明关环异构体 1c 发生了开环反应,生成 1o。

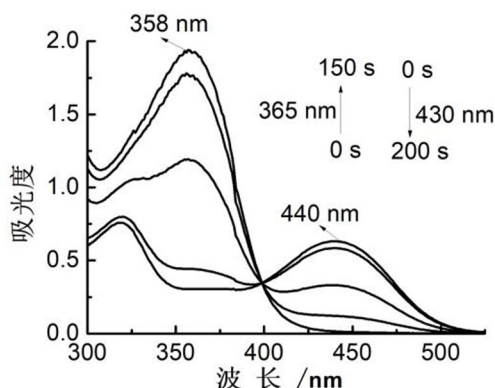


图 2 化合物 1o 和 1c 的 CH_2Cl_2 溶液($2\times 10^{-5}\text{ mol/L}$) 在 365 nm 和 430 nm 光照下的紫外吸收光谱变化图
Fig. 2 UV-vis absorption spectral changes of 1o and 1c in CH_2Cl_2 ($2\times 10^{-5}\text{ mol/L}$) upon irradiation with 365 nm and 430 nm light

2.2.2 化合物 2o 的紫外-可见吸收光谱

类似地,化合物 2o 在 289 和 298 nm 处出现两个最大吸收峰(图 3),选用 312 nm 对其二氯甲烷溶液进行照射,在 511 nm 处出现闭环体的特征吸收峰,且随着光照时间的延长,强度逐渐增强,而 289 和 298 nm 处的峰逐渐减弱,溶液颜色由无色变成红色,说明 2o 发生了关环反应,生成 2c,160 s 到达光稳态。光稳态溶液使用 530 nm 照射时,511 nm 处的峰逐渐减弱,289 和 298 nm 处的峰逐渐增强,240 s 至光稳态,溶液颜色由红色变回无色,说明 2c 发生了开环反应,生成 2o。

2.2.3 化合物 3o 的紫外-可见吸收光谱

化合物 3o 在紫外-可见光照射下的紫外吸收光谱变化如图 4 所示,开环态的 3o 在 275 和 298 nm 处出现了强的吸收峰,当选用 312 nm 的紫外光对 3o 的二氯甲烷溶液进行照射时,这两个吸收峰逐渐减弱,同时在 377、396 和 605 nm 处出现 3 个新的吸收峰,605 nm 的吸收峰归属为分子开关单元闭环体的特征吸收峰。溶液的颜色伴随着光照的进行由无色变成蓝色。600 s 到达光稳态。

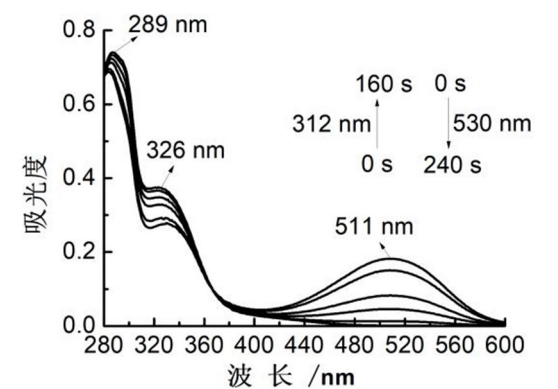


图 3 化合物 2o 和 2c 的 CH₂Cl₂ 溶液(2×10⁻⁵ mol/L) 在 312 nm 和 530 nm 光照下的紫外吸收光谱变化图

Fig. 3 UV-vis absorption spectral changes of 2o and 2c in CH₂Cl₂(2×10⁻⁵ mol/L) upon irradiation with 312 nm and 530 nm light

光稳态溶液在 560 nm 照射下,闭环体的 3 个吸收峰逐渐减弱,275 和 298 nm 的峰逐渐增强,900 s 至光稳态,溶液颜色由关环时的蓝色变回无色,说明关环异构体 3c 发生了开环反应,生成 3o。

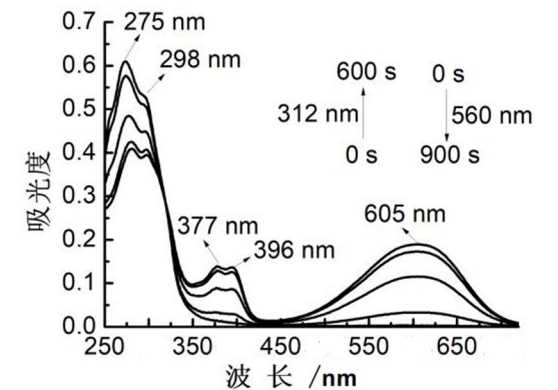


图 4 化合物 3o 和 3c 的 CH₂Cl₂ 溶液(2×10⁻⁵ mol/L) 在 312 nm 和 560 nm 光照下的紫外吸收光谱变化图

Fig. 4 UV-vis absorption spectral changes of 3o and 3c in CH₂Cl₂(2×10⁻⁵ mol/L) upon irradiation with 312 nm and 530 nm light

图 5 描述了 3 种二芳基乙烯开(关)环时分子中 $\pi-\pi$ 共轭性的改变。表 1 归纳了它们在关环态和开环态时紫外-可见吸收光谱的最大值、到达光稳态所需的时间。由于环状烯烃与二芳基连接位点的不同,导致 3 种化合物共轭程度的差异(图 5)。在开环态时,共轭程度由高到低顺序为 1o > 2o > 3o(结构式中加粗的键),因此开环

时的最大吸收峰波长由长到短为 1o > 2o > 3o。关环时,3c 的 $\pi-\pi$ 共轭体系延伸到整个分子,因此,其关环最大吸收峰红移最多(605 nm)。其次是 2c(511 nm),1c 因 $\pi-\pi$ 共轭性最差,所以最大吸收波长最短(440 nm)。1c 和 2c 的 $\pi-\pi$ 共轭性虽比开环体 1o 和 2o 小,但由于关环后平面性增加,因此关环吸收峰也发生了红移(与开环吸收峰对比)。3 种化合物关环和开环反应时到达光稳态的时间也有较为明显的区别,关环时,1o→1c(150 s)最快,其次 2o→2c(160 s),3o→3c(600 s)最慢。开环时也一样,1c→1o(200 s)最快,2c→2o(240 s)次之,3c→3o(900 s)最慢,可能是由于 3 种化合物吸收光的效率不同(图 2、3、4)所致。

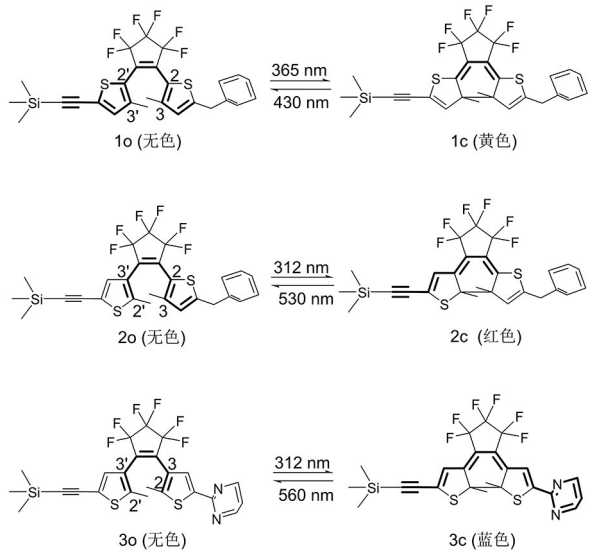


图 5 化合物 1o-3o 的光致变色反应 (加粗的键为 $\pi-\pi$ 共轭部分)

Fig. 5 Photochromic reactions and color changes of 1o-3o (the bold bonds in the structures are $\pi-\pi$ systems)

表 1 化合物 1o、2o 和 3o 的光致变色数据			
Tab. 1 Photochromic data of compounds 1o, 2o, and 3o			
化合物	吸收波长/nm	开环时间→ 关环时间/s	关环时间→ 开环时间/s
1o	358	150	200
1c	319,440		
2o	289,326	160	240
2c	289,326,511		
3o	275,298	600	900
3c	275,298,377,396,605		

3 结论

采用无水无氧技术合成了3种二芳基乙烯化合物,由于乙炔环与二芳基的连接位点不同,形成了3种不同 π - π 共轭体系的结构,导致光致变色性能具有明显的差别。关环体3c的最大吸收波长605 nm最长,溶液颜色呈蓝色,2c最大吸收波长为511 nm,溶液颜色为红色,1c最大吸收波长

为440 nm,溶液颜色为黄色。此外,3类化合物关环后都可发生开环反应,且开(关)环的时间具有较大的差异,可能受到吸光度不同的影响,化合物1o和1c表现为最快的关(开)环时间,2o和2c次之,3o和3c最慢。将这3类二芳基乙烯化合物混合可获得多种状态和颜色的光致变色体系,有望用在多频信息存储领域。

参考文献:

- [1] HUANG X H, LI T. Recent progress in the development of molecular-scale electronics based on photoswitchable molecules[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(3):821-848.
- [2] ANDRÉASSON J, PISCHEL U. Light-stimulated molecular and supramolecular systems for information processing and beyond[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 429:213695.
- [3] IRIE M, FUKAMINATO T, MATSUDA K, et al. Photochromism of diarylethene molecules and crystals: memories, switches, and actuators[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(24):12174-12277.
- [4] PU S Z, SUN Q, FAN C B, et al. Recent advances in diarylethene-based multi-responsive molecular switches[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(15):3075-3093.
- [5] LI Z Y, HE C J, LU Z Q, et al. Recent progress in all-visible-light-triggered diarylethenes[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 182:108623.
- [6] WU N M W, NG M, YAM V W W. Photochromic benzo[b]phosphole alkynylgold(I) complexes with mechanochromic property to serve as multistimuli-responsive materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(10):3027-3031.
- [7] 刘成, 胡炳成, 余传明, 等. 卟啉-二芳基乙烯分子的合成及其无损读取性能[J]. *应用化学*, 2017, 34(5):527-533.
- [8] LIU Y F, LAGROST C, COSTUAS K, et al. A multifunctional organometallic switch with carbon-rich ruthenium and diarylethene units[J]. *Chemical Communications*, 2008(46):6117.
- [9] PU S Z, FAN C B, MIAO W J, et al. The effect of substituent position upon unsymmetrical isomeric diarylethenes bearing a methoxy group[J]. *Dyes and Pigments*, 2010, 84(1):25-35.

(责任编辑:陈雯)