

# 萘并吡喃-四苯乙烯稠合化合物的合成、光致变色与荧光性质

刘珂君<sup>1,2</sup>, 魏瑞琪<sup>1,2</sup>, 周睿远<sup>2</sup>, 沈日佩<sup>2</sup>, 韩杰<sup>2</sup>

(1. 喀什大学化学与环境科学学院, 喀什 844008;

2. 南开大学化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

**摘要** 设计合成了一系列萘并吡喃-四苯乙烯稠合化合物(NP1~NP5), 并研究了其光致变色及荧光性质. 与萘并吡喃母体化合物NP0相比, 化合物NP5的褪色速率显著提高, 其褪色半衰期( $\tau_{1/2}$ )达到0.75 min. 该类化合物还具有光响应迅速及耐疲劳性好等优点. 此外, 化合物NP2的四氢呋喃溶液的荧光性质可通过紫外光照调控, 即在360 nm紫外光照射前具有荧光性质, 光照后荧光性质消失, 但并无聚集诱导发光现象.

**关键词** 光功能材料; 萘并吡喃; 聚集诱导发光

中图分类号 O621

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240201

## Synthesis, Photochromism and Fluorescence of Naphthopyran-tetraphenylethylene Hybrid

LIU Kejun<sup>1,2</sup>, WEI Ruiqi<sup>1,2</sup>, ZHOU Ruiyuan<sup>2</sup>, SHEN Ripei<sup>2</sup>, HAN Jie<sup>2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Kashi University, Kashi 844008, China;

2. Key Laboratory of Advanced Energy Material Chemistry,

College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** A novel class of naphthopyran-tetraphenylethylene hybrids NP1—NP5 were designed and synthesized, and their photochromic and fluorescent properties were investigated in detail. Compared to 2, 2-diphenyl-2H-benzo[h]chromene(NP0), the thermal fading rate of NP5 has significantly improved with the fastest half-time( $\tau_{1/2}$ ) of 0.75 min. Such kind of compounds also exhibited fast photo-responsive speed and excellent fatigue resistance. In addition, the tetrahydrofuran solution of NP2 is fluorescent, which can be quenched by an irradiation with 360 nm UV light. However, no aggregation-induced emission was observed for these compounds.

**Keywords** Photo-functional material; Naphthopyran; Aggregation-induced emission

有机光致变色化合物包括二芳基乙烯<sup>[1]</sup>、螺噁嗪<sup>[2,3]</sup>、螺吡喃<sup>[4]</sup>、联茛满烯二酮<sup>[5,6]</sup>以及萘并吡喃<sup>[7,8]</sup>等多种类型. 其中, 萘并吡喃具有光响应迅速、耐疲劳性优异及色彩丰富等优点, 被广泛用于变色眼镜<sup>[9]</sup>及服装领域<sup>[10]</sup>, 在智能窗户<sup>[11]</sup>与太阳能电池<sup>[12]</sup>等领域也具有潜在的应用前景, 受到广泛关注. 按照分子结构特点, 萘并吡喃化合物主要分为2H-萘并吡喃和3H-萘并吡喃两种类型, 二者具有相似的光致变色机理<sup>[13]</sup>. 以2H-萘并吡喃类化合物NP0为例, 其变色机理如Scheme 1所示. 在紫外光照射下, 2H-萘并吡喃无色闭环体(CF)发生快速开环反应, 分子内C—O单键的异裂和异构化形成共轭体系增大的部花菁有色异构体[反式-顺式(TC)和反式-反式(TT)异构体]; 在可见光照射或避光情况下, 开环体

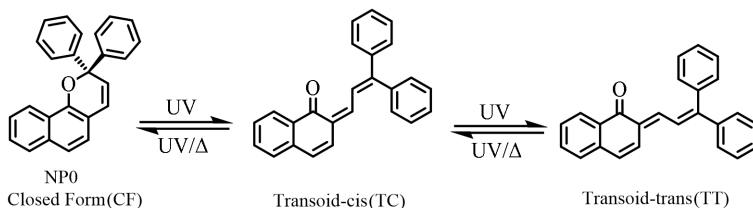
收稿日期: 2024-04-22. 网络首发日期: 2024-07-05.

联系人简介: 韩杰, 男, 博士, 教授, 主要从事有机光功能材料化学及超分子化学方面的研究. E-mail: hanjie@nankai.edu.cn

基金项目: 天津孚信阳光光致变色材料创新项目(批准号: F1035631)资助.

Supported by the Innovation Program for Novel Photochromic Materials from Tianjin Forshen Optical Ltd., China(No.F1035631).

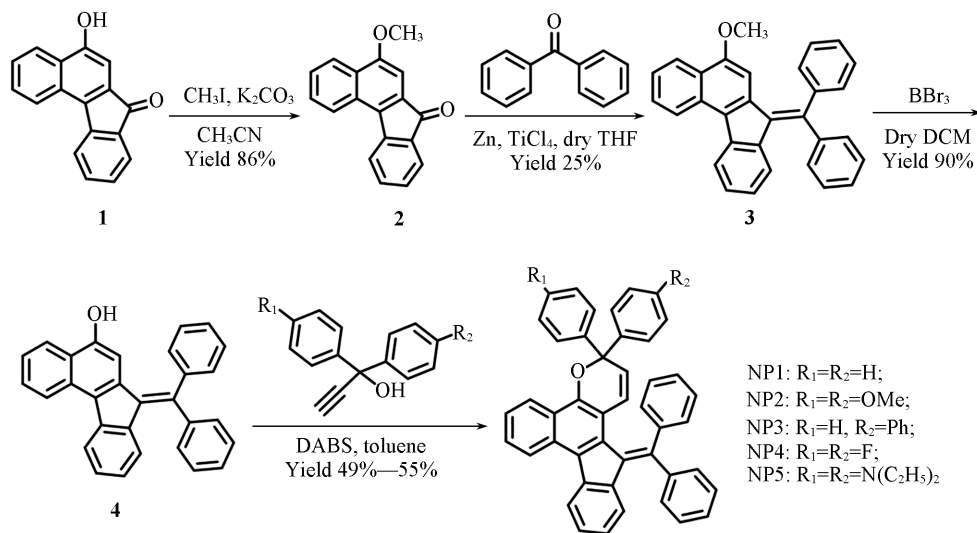
经过关环反应生成最初的闭环体. 与开环反应相比, 关环过程速率较慢, 主要是TT异构化为TC并进一步转化为CF结构通常需要几分钟甚至几个小时, 严重制约了2H-萘并吡喃光致变色材料的实际应用, 提高褪色速率已成为是该领域的挑战性问题<sup>[14]</sup>. 通常, 在2-芳基引入具有不同电子效应的取代基可调节TC和TT的比例, 从而调控褪色速率. 此外, 通过氢键作用<sup>[15]</sup>、超分子作用<sup>[8,16]</sup>及空间位阻效应<sup>[17]</sup>等策略可有效改进褪色速率. 其中, 在萘并吡喃骨架上引入稠环结构单元不仅能够提高褪色速率, 同时可使2H-萘并吡喃光致变色材料具有良好的色度<sup>[18]</sup>.



Scheme 1 Photochromic mechanism of NP0

聚集诱导发光(AIE)是指一类荧光生色团在溶液状态下微弱发光甚至不发光, 而在固态或聚集状态下荧光显著增强的一种光物理现象. 自2001年Tang等<sup>[19]</sup>首次提出AIE概念以来, 聚集诱导发光材料已经在化学、材料科学和生物医药等领域展现出广泛的应用前景. 近年来, 将具有AIE功能的四苯基乙烯结构单元与光致变色基团如二芳基乙烯<sup>[20]</sup>、螺吡喃<sup>[21]</sup>、萘并吡喃及螺噁嗪<sup>[22]</sup>结合开发了多功能光响应材料, 已成为有机光功能材料领域的重要研究方向.

为提高2H-萘并吡喃光致变色化合物的褪色速率, 同时开发具有光致变色及荧光性质的双功能材料, 本文结合萘并吡喃和四苯基乙烯的结构特点, 设计合成了一系列新型萘并吡喃-四苯基乙烯稠合化合物(NP1~NP5), 合成路线及反应条件如Scheme 2所示. 重点研究了二芳基亚甲基刚性结构的位阻效应对目标化合物褪色速率的影响, 探索了光致变色及荧光性质之间的关系.



Scheme 2 Synthetic route and reaction conditions for NPs

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

碘甲烷、四氯化钛和三溴化硼, 分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司; 无水二氯亚锡, 分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司; 十二烷基苯磺酸(DABS), 化学纯, 安耐吉化学公司; 反应过程中使用薄层析色谱(TLC)监测反应; 柱层析分离使用200~300目硅胶, 青岛海洋化工有限公司; 分别参照文献<sup>[18]</sup>和<sup>[23]</sup>方法合成化合物1及二苯基丙炔醇衍生物.

Bruker Avance-400型核磁共振波谱仪(NMR),以 $\text{CDCl}_3$ 和 $\text{DMSO-d}_6$ 为溶剂,德国Bruker公司;Varian 7.0 TFTMS型傅里叶变换高分辨质谱仪(ESI-HRMS),美国Varian公司;Analytikjena specord 210 plus型紫外-可见(UV-Vis)分光光度仪,德国耶拿公司,测试条件:波长范围350~750 nm,速度200 nm/s,光栅缝隙0.5 nm;Edinburgh-FS5型荧光光谱仪,英国Edinburgh Instruments公司;亿欧思Xe-150氙灯(365 nm, 200 mW/cm<sup>2</sup>),美国EOS Technologies Inc.;X-4型数字显示熔点仪,北京泰克仪器有限公司.

## 1.2 实验过程

**1.2.1 化合物2的合成** 向100 mL干燥的圆底烧瓶中加入1.2 g(4.87 mmol)化合物1、1.04 g(7.31 mmol)碘甲烷、2.69 g(19.49 mmol)碳酸钾以及30 mL无水乙腈,搅拌下加热至回流,TLC监测下反应3 h;待反应液冷却后用旋转蒸发仪除去溶剂,粗产品经硅胶柱层析( $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=20:1$ )分离纯化,得到0.95 g砖红色固体化合物2,产率75%,m. p. 142.6~143.8 °C. 文献<sup>[24]</sup>值:142.0~143.3 °C.

**1.2.2 化合物3的合成** 在Ar气保护下,向250 mL Schlenk瓶中加入3.22 g(49.18 mmol)活化的锌粉及80 mL无水四氢呋喃,于冰浴条件下搅拌10 min后,逐滴加入2.70 mL(24.59 mmol) $\text{TiCl}_4$ ;待反应体系缓慢恢复至室温后,加热至回流反应2 h;待反应体系缓慢冷却至室温后,于冰浴条件下向反应体系滴加60 mL含有1.60 g(26.15 mmol)化合物2及1.34 g(7.38 mmol)二苯甲酮的无水四氢呋喃溶液;将反应体系自然升温至室温,用TLC监测反应,加热回流反应12 h;待反应结束后,冷却至室温,缓慢加入100 mL饱和氯化铵水溶液,用乙酸乙酯萃取(50 mL $\times$ 3),合并有机相,用无水硫酸钠干燥,过滤,用旋转蒸发仪除去溶剂,粗产品经硅胶柱层析( $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=80:1$ )分离纯化,得到520 mg橙红色固体化合物3,产率19%,m. p. 190.6~191.6 °C. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.72(d,  $J=8.5$  Hz, 1H), 8.34~8.19(m, 2H), 7.63(t,  $J=7.7$  Hz, 1H), 7.50(d,  $J=7.4$  Hz, 1H), 7.47(s, 8H), 7.33(t,  $J=7.6$  Hz, 1H), 7.23~7.00(m, 2H), 6.92(t,  $J=7.6$  Hz, 1H), 6.77(d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 6.29(s, 1H), 3.48(s, 3H); <sup>13</sup>C NMR(101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 153.9, 146.1, 143.5, 143.3, 143.0, 141.8, 139.0, 137.9, 135.4, 130.4, 130.2, 129.8, 128.8, 128.6, 128.5, 128.4, 128.2, 127.8, 127.2, 126.0, 125.9, 125.0, 124.5, 124.0, 123.0, 121.4, 101.9, 54.7; HRMS( $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{O}^+$ 计算值),  $m/z$ : 411.1700(411.1704)[M+H]<sup>+</sup>.

**1.2.3 化合物4的合成** 在Ar气保护下,向120 mL Schlenk管中加入500.00 mg(1.22 mmol)化合物3及30 mL无水二氯甲烷,在冰浴条件下搅拌10 min,逐滴加入586.79 mmol(6.09 mmol)三溴化硼,自然升至室温进行反应;用TLC监测至反应完毕,在冰浴条件下向反应液中加入30 mL水;采用二氯甲烷萃取(50 mL $\times$ 3),合并有机相,用无水硫酸钠干燥,过滤,用旋转蒸发仪除去溶剂,粗产品经硅胶柱层析( $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=40:1$ )分离纯化,得到320 mg橘红色固体化合物4,产率66%,m. p. 219.5~220.5 °C. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ : 9.93(s, 1H), 8.70(d,  $J=8.5$  Hz, 1H), 8.28~8.17(m, 2H), 7.64(t,  $J=7.7$  Hz, 1H), 7.53~7.43(m, 7H), 7.41~7.32(m, 4H), 7.27(t,  $J=7.5$  Hz, 1H), 6.83(t,  $J=7.6$  Hz, 1H), 6.45(d,  $J=9.3$  Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR(101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ : 152.53, 146.9, 143.7, 142.7, 141.7, 138.8, 138.3, 134.5, 130.0, 129.7, 129.7, 129.5, 129.2, 129.1, 128.9, 128.4, 127.9, 127.1, 125.7, 125.1, 124.6, 124.3, 124.2, 123.7, 121.6, 106.1; HRMS( $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{O}^-$ 计算值),  $m/z$ : 395.1440(395.1441)[M-H]<sup>-</sup>.

**1.2.4 化合物NP1的合成** 向100 mL圆底烧瓶中依次加入500.00 mg(1.26 mmol)化合物4、341.42 mg(1.64 mmol)1,1-二苯基丙-2-炔-1-醇、40 mL甲苯及1滴十二烷基苯磺酸,搅拌下加热至55 °C反应3 h;用旋转蒸发仪除去溶剂,粗产品经硅胶柱层析( $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=40:1$ )分离纯化,得到410 mg砖红色固体化合物NP1,产率55%,m. p. 218.4~219.4 °C. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.69(d,  $J=8.5$  Hz, 1H), 8.47(d,  $J=8.4$  Hz, 1H), 8.21(d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 7.60(t,  $J=7.7$  Hz, 1H), 7.53~7.43(m, 4H), 7.35(d,  $J=7.3$  Hz, 2H), 7.30~7.22(m, 10H), 7.20(s, 1H), 7.12(t,  $J=7.4$  Hz, 1H), 6.97(d,  $J=7.6$  Hz, 2H), 6.88~6.77(m, 3H), 6.48(d,  $J=9.9$  Hz, 1H), 6.39(d,  $J=8.0$  Hz, 1H), 5.61(d,  $J=9.9$  Hz,

1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 147.7, 145.2, 143.6, 143.5, 140.9, 140.6, 135.9, 134.9, 132.3, 131.4, 130.1, 129.5, 129.1, 128.8, 128.6, 128.2, 128.1, 128.0, 127.9, 127.6, 127.3, 127.1, 127.0, 126.9, 125.4, 125.3, 124.7, 124.6, 124.5, 124.1, 123.6, 123.5, 123.3, 122.8, 121.4, 111.8, 82.3; HRMS ( $\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{O}^+$ 计算值),  $m/z$ : 587.2293(587.2370)[M+H] $^+$ .

1.2.5 化合物 NP2~NP5 的合成 化合物 4 分别与 1,1-双(4-甲氧基苯基)-2-丙炔-1-醇、1-苯基、1-(4-联苯基)-2-丙炔-1-醇、1,1-双(4-氟苯基)-2-1-丙醇及 1,1-双(4-二乙氨基苯基)-2-丙炔-1-醇反应,采用相似的步骤,分别合成化合物 NP2~NP5.

化合物 NP2, 390 mg 砖红色固体,产率 50%, m. p. 212.4~213.6  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.61(d,  $J=8.5$  Hz, 1H), 8.34(d,  $J=8.3$  Hz, 1H), 8.13(d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 7.51(t,  $J=7.7$  Hz, 1H), 7.44~7.36(m, 4H), 7.29(d,  $J=7.3$  Hz, 2H), 7.16(d,  $J=7.3$  Hz, 2H), 7.11~7.06(m, 4H), 6.92(d,  $J=7.6$  Hz, 2H), 6.85(t,  $J=7.6$  Hz, 2H), 6.77~6.71(m, 5H), 6.38(d,  $J=9.9$  Hz, 1H), 6.31(d,  $J=8.0$  Hz, 1H), 5.46(d,  $J=9.9$  Hz, 1H), 3.69(s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 158.8, 147.8, 147.6, 143.8, 143.6, 140.9, 140.7, 137.7, 136.0, 134.9, 132.4, 131.4, 130.0, 129.4, 129.1, 128.8, 128.6, 128.4, 128.3, 128.2, 127.9, 127.3, 127.2, 125.5, 125.3, 124.5, 124.0, 123.6, 122.9, 122.7, 121.4, 113.2, 111.7, 81.9, 77.3, 55.3; HRMS ( $\text{C}_{47}\text{H}_{35}\text{O}_3^+$ 计算值),  $m/z$ : 647.2534(647.2581)[M+H] $^+$ .

化合物 NP3, 360 mg 砖红色固体,产率 51%, m. p. 221.3~222.6  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.77(d,  $J=8.5$  Hz, 1H), 8.55(d,  $J=8.3$  Hz, 1H), 8.28(d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 7.68(t,  $J=7.5$  Hz, 1H), 7.62(d,  $J=8.0$  Hz, 3H), 7.60~7.54(m, 5H), 7.53~7.50(m, 1H), 7.49~7.45(m, 2H), 7.44~7.41(m, 3H), 7.40~7.36(m, 5H), 7.32(d,  $J=7.1$  Hz, 2H), 7.30(s, 1H), 7.21(t,  $J=7.4$  Hz, 1H), 7.05(d,  $J=7.6$  Hz, 2H), 6.95(t,  $J=7.4$  Hz, 2H), 6.87(t,  $J=7.6$  Hz, 1H), 6.57(d,  $J=9.9$  Hz, 1H), 6.45(d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 5.71(d,  $J=9.9$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 147.7, 145.1, 144.2, 143.7, 143.5, 140.9, 140.8, 140.6, 140.2, 135.9, 134.9, 132.4, 131.4, 130.1, 129.6, 129.1, 128.8, 128.6, 128.0, 127.6, 127.4, 127.3, 127.1, 127.0, 126.8, 125.4, 124.6, 124.1, 123.6, 123.5, 123.4, 122.8, 121.4, 111.8, 82.2; HRMS ( $\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{O}^+$ 计算值),  $m/z$ : 663.2655(662.2682)[M+H] $^+$ .

化合物 NP4, 300 mg 砖红色固体,产率 55%, m. p. 212.3~213.6  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.71(d,  $J=8.5$  Hz, 1H), 8.39(d,  $J=8.3$  Hz, 1H), 8.22(d,  $J=7.9$  Hz, 1H), 7.62(t,  $J=7.6$  Hz, 1H), 7.54~7.45(m, 4H), 7.36(d,  $J=7.2$  Hz, 2H), 7.29~7.13(m, 7H), 7.04~6.94(m, 7H), 6.83(t,  $J=7.7$  Hz, 1H), 6.53(d,  $J=9.9$  Hz, 1H), 6.40(d,  $J=8.0$  Hz, 1H), 5.52(d,  $J=9.9$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 162.1(d,  $^1J_{\text{C-F}}=246.5$  Hz), 147.8, 147.2, 143.8, 143.4, 140.9, 140.8(d,  $^4J_{\text{C-F}}=3.1$  Hz), 140.5, 135.9, 134.8, 132.5, 131.4, 130.1, 129.8, 129.2, 128.9, 128.8, 128.6, 127.9, 127.4(d,  $^2J_{\text{C-F}}=10.8$  Hz), 125.5, 125.3, 124.7, 124.2, 123.7, 123.3, 123.1, 122.8, 121.5, 114.9(d,  $^2J_{\text{C-F}}=21.4$  Hz), 111.6, 81.5; HRMS ( $\text{C}_{45}\text{H}_{29}\text{F}_2\text{O}^+$ 计算值),  $m/z$ : 623.2132(623.2181)[M+H] $^+$ .

化合物 NP5, 380 mg 墨绿色固体,产率 50%, m. p. 215.1~216.4  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.67(d,  $J=8.5$  Hz, 1H), 8.45(d,  $J=8.4$  Hz, 1H), 8.21(d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 7.57(t,  $J=7.7$  Hz, 1H), 7.49(t,  $J=8.0$  Hz, 3H), 7.40~7.35(m, 3H), 7.23~7.19(m, 1H), 7.14(d,  $J=7.3$  Hz, 1H), 7.08(d,  $J=8.5$  Hz, 3H), 7.01(s, 2H), 6.91(t,  $J=7.5$  Hz, 2H), 6.79(t,  $J=7.6$  Hz, 1H), 6.64(t,  $J=8.3$  Hz, 1H), 6.57(d,  $J=8.6$  Hz, 4H), 6.41~6.35(m, 2H), 5.54(d,  $J=9.9$  Hz, 1H), 3.32(q,  $J=7.0$  Hz, 8H), 1.14(t,  $J=7.0$  Hz, 12H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 148.3, 147.4, 146.8, 143.7, 140.9, 136.1, 135.0, 132.6, 132.3, 131.4, 129.9, 128.9, 128.7, 128.5, 128.4, 127.9, 127.2, 127.0, 125.6, 125.0, 124.3, 123.9, 122.7, 121.9, 121.3, 111.7, 110.9, 82.5, 44.3, 12.7; HRMS ( $\text{C}_{53}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}^+$ 计算值),  $m/z$ : 729.3857(729.3840)[M+H] $^+$ .

中间体化合物3, 4及目标化合物NP1~NP5的核磁共振氢谱、核磁共振碳谱及高分辨质谱谱图见本文支持信息图S1~S21.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光致变色性质

2.1.1 溶剂选择 以乙腈、四氢呋喃、丙酮、甲苯、乙酸乙酯和氯仿为溶剂, 分别配制浓度为 $8 \times 10^{-5}$  mol/L的NP1溶液. 由图1(A)可见, 室温下经紫外光照射至光稳态状态, NP1的氯仿溶液的吸光度最高, 故选择氯仿作为化合物NP1~NP5的最佳测试溶剂. 为满足光致变色化合物光照至饱和时的最大吸光度值在0.6~0.9范围内, 分别配制NP1浓度为 $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $8 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ 和 $1 \times 10^{-5}$  mol/L的氯仿溶液, 并测试其在紫外光照至光稳态时的紫外可见吸收曲线. 由图1(B)可见, NP1浓度为 $8 \times 10^{-5}$  mol/L时, 最大吸光度值为0.64. 因此, 选择 $8 \times 10^{-5}$  mol/L作为最佳测试浓度.

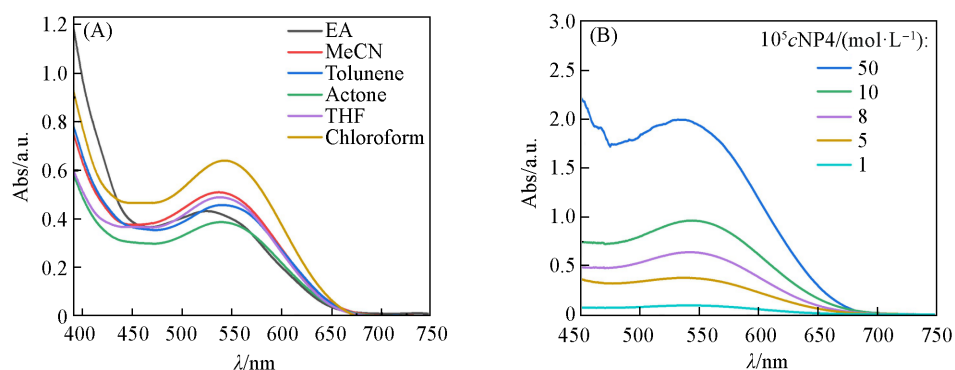


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of NP1( $8 \times 10^{-5}$  mol/L) in different organic solvents(A) and at different concentrations in chloroform(B)

2.1.2 光响应速率 配制化合物NP1~NP5浓度为 $8 \times 10^{-5}$  mol/L的氯仿溶液, 测试其在365 nm紫外光照射前及分别连续光照不同时间至光稳态的紫外-可见吸收光谱. 图2(A)示出了NP2的紫外-可见吸收光谱随光照时间的变化, 图2(B)示出其最大吸收波长的吸光度随照射时间的变化及溶液光照前后颜色变化(其它目标化合物的变色性质见本文支持信息图S22~S25). 由图2(A)可见, 紫外光照射前NP2的氯仿溶液在450~750 nm范围内无明显吸收, 溶液呈浅黄色; 用360 nm紫外光照射后, 在 $\lambda_{\max}=560$  nm处出现强吸收峰, 溶液变为紫色; 光照时间为50 s时, 达到光稳态. 其它化合物达到光稳态的时间均为45~55 s, 表明该类化合物具有较快的光响应速率.

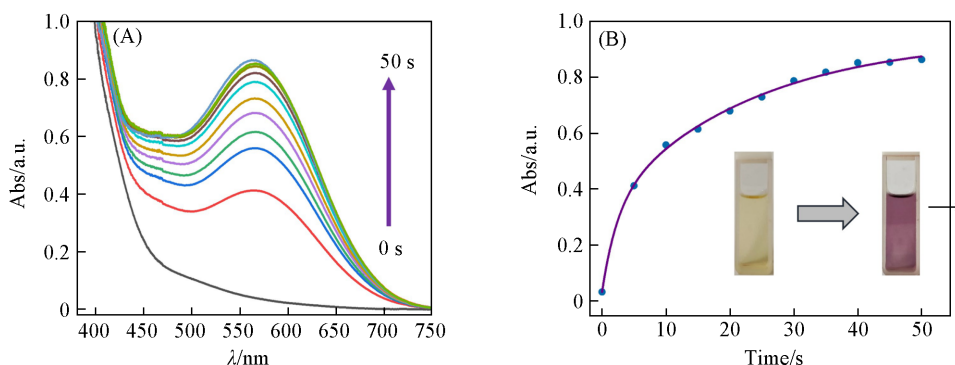


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of NP2( $8 \times 10^{-5}$  mol/L) in chloroform at 298 K(A) and time-dependent coloring curve of the solution upon irradiation with UV light for different time(B)

Inset: color change of NP2 in chloroform upon UV irradiation to photo stationary state.

2.1.3 褪色速率 2H-萘并吡喃的褪色速率通常满足双指数函数:

$$f(t) = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} + A_{th} \quad (1)$$

式中:  $A_1$  ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 和  $k_1$  ( $\text{s}^{-1}$ ) 分别为快速衰减部分对开环体初始光密度的贡献值和反应速率常数;

$A_2$  ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 和  $k_2$  ( $\text{t}^{-1}$ ) 为慢速衰减部分对开环体初始光密度的贡献值和反应速率常数;  $A_{th}$  ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 则反映了光致变色分子闭环形式和开环形式之间的热平衡状态. 配制化合物 NP1~NP5 浓度为  $8 \times 10^{-5}$  mol/L 的氯仿溶液, 分别用紫外光照射至光稳态, 随后在室温避光状态下每间隔 10 s 测量一次紫外吸收光谱. 图 3(A) 为 NP2 溶液的吸光度 ( $A$ ) 与吸收波长 ( $\lambda$ ) 之间的褪色曲线图, 图 3(B) 为最大吸光度 ( $A$ ) 与褪色时间 ( $t$ ) 的动力学非线性拟合曲线. 其它化合物的相关数据见本文支持信息图 S26~S29.

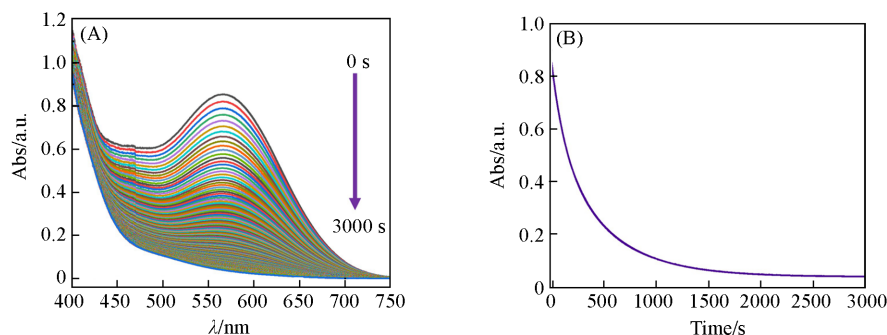


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of NP2 ( $8 \times 10^{-5}$  mol/L) in chloroform at 298 K (A) and time dependent thermal bleaching curve of the solution after irradiation with 365 nm light (B)

化合物 NP0 及 NP1~NP5 的最大吸收波长、吸光度、褪色半衰期及其它主要动力学参数列于表 1. 相对于化合物 NP0, 化合物 NP1~NP5 在光稳态时的最大吸收波长及吸光度均有显著提高, 说明茝稠环结构的引入能够提高分子的共轭程度. 其中, 2-苯基对位上的给电子取代基使最大吸收波长红移, 而吸电子基则使最大吸收波长蓝移. 其原因是给电子取代基能够与苯环形成  $p-\pi$  共轭, 从而增加开环醌中间体的共轭程度. 同样, 给电子取代基也有利于提高褪色速率, 相对于 NP0 ( $\tau_{1/2} = 7.12$  min) 和 NP1 ( $\tau_{1/2} = 18.08$  min), 甲氧基取代的 NP2 ( $\tau_{1/2} = 3.97$  min) 和二乙基胺基取代的 NP5 ( $\tau_{1/2} = 0.75$  min) 的褪色半衰期小, 褪色速率快, 可能是由于 2-位苯基对位给电子取代基会加快 TC 向 CF 转变所致. 另外, 茝稠环结构中的二苯亚甲基具有大的空间位阻作用, 不利于闭环体的形成. 因此, 相对于母体化合物 NP0, 化合物 NP2 与 NP5 的褪色速率显著提高.

Table 1 Maximum-absorption wavelength ( $\lambda_{\text{max}}$ ) for the colored form at the photo-stationary state, the fastest half-time ( $\tau_{1/2}$ ), and the kinetic parameters for the thermal back reaction of the colored species of NPs in chloroform ( $8 \times 10^{-5}$  mol/L) at 298 K

| Dye | $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ | $A_{\text{max}}$ | $10^{-4}\epsilon/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ | $\tau_{1/2}/\text{min}$ | $k_1/\text{min}^{-1}$ | $k_2/\text{min}^{-1}$ | $A_1/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ | $A_2/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ |
|-----|----------------------------------|------------------|--|-------------------------|-----------------------|-----------------------|---|---|
| NP0 | 470                              | 0.57             | 1.30   | 7.12                    | 0.002                 | 0.0011                | 0.276                                   | 0.178                                   |
| NP1 | 542                              | 0.65             | 1.30   | 18.08                   | 0.008                 | 0.0004                | 0.061                                   | 0.320                                   |
| NP2 | 560                              | 0.88             | 1.76   | 3.97                    | 0.007                 | 0.002                 | 0.298                                   | 0.520                                   |
| NP3 | 554                              | 0.81             | 1.62   | 23.15                   | 0.009                 | 0.0004                | 0.046                                   | 0.537                                   |
| NP4 | 533                              | 0.63             | 1.26   | 7.93                    | 0.0025                | 0.001                 | 0.131                                   | 0.185                                   |
| NP5 | 640                              | 0.70             | 1.40   | 0.75                    | 0.0233                | 0.0015                | 0.323                                   | 0.0445                                  |

2.1.4 耐疲劳性质 以化合物 NP2 为例考察了目标化合物在氯仿溶液中的耐疲劳性质. 首先采用 365 nm 紫外光照射 NP2 的氯仿溶液 ( $8 \times 10^{-5}$  mol/L) 40 s, 达到光稳态时, 测定其紫外-可见吸收光谱并记录最大吸收波长的吸光度. 然后, 将溶液在室温下避光放置 10 min, 再次测定其吸收光谱并记录最大吸收波长的吸光度, 如此反复循环 10 次. 由图 4 可见, 化合物 NP2 经过 10 次变色/褪色循环后, 最大吸光度基本保持不变, 说明该类化合物具有理想的耐疲劳性质.

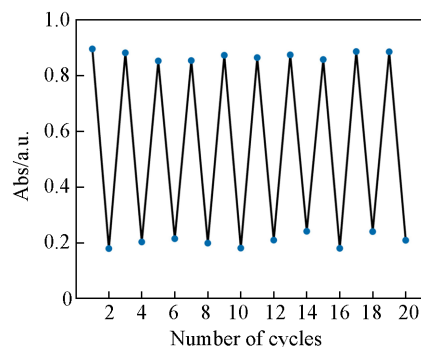


Fig. 4 Absorbance values at  $\lambda_{\text{max}}$  of the color generation and decoloration of NP2 in chloroform ( $8 \times 10^{-5}$  mol/L) at room temperature

## 2.2 荧光性质

以化合物NP2为例,测定了其浓度为 $8 \times 10^{-5}$  mol/L的四氢呋喃溶液的激发光谱和荧光发射光谱.由图5(A)可见,该溶液的最大激发波长和荧光发射波长分别为322和421 nm,斯托克斯位移值为99 nm.进一步考察了NP2的四氢呋喃溶液随着含水量变化的荧光发射光谱.当溶液中含水量逐渐增加时,荧光强度逐渐降低,溶液中水的比例为90%时,荧光猝灭95%,表现出典型的聚集荧光猝灭(ACQ)现象[图5(B)].这是因为随着不良溶剂的增多导致光致变色分子聚集,分子间发生因 $\pi$ - $\pi$ 堆积导致非辐射跃迁从而发生荧光猝灭.此外,考察了紫外光照对光致变色分子荧光性质的调控作用.图5(C)为采用紫外光对NP2溶液照射不同时间的荧光光谱,可见紫外光照导致溶液的荧光发射强度显著降低,且当照射40 s,即光致变色现象达到光稳态时,荧光强度达到最低.这是由于紫外光照射导致光致变色化合物NP2发生开环反应,生成的部花菁结构开环异构体(TT与TC)的外吸收光谱与闭环体的荧光发射光谱重叠,导致荧光发生猝灭.

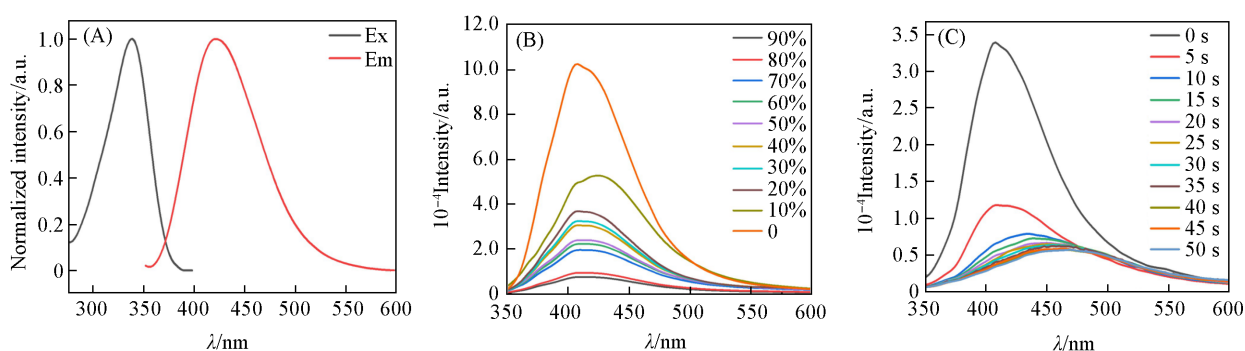


Fig. 5 Excitation and emission spectra( $\lambda_{\text{ex}}=322$  nm) of NP2 in THF( $8 \times 10^{-5}$  mol/L) (A), fluorescence spectra of NP2 in THF( $8 \times 10^{-5}$  mol/L) with different water fractions(B) and fluorescence spectra of NP2 in THF( $8 \times 10^{-5}$  mol/L) upon irradiation with UV light for different time(C)

## 3 结 论

为开发双功能有机材料,本文结合光致变色萘并吡喃分子及聚集诱导发光四苯基乙烯分子的结构特点,合成了一系列新型萘并吡喃-四苯基乙烯稠合化合物(NP1~NP5),并研究了其光致变色性质和荧光性质.在360 nm紫外光照射下,化合物NP1~NP5的氯仿溶液由无色变为紫色或绿色,达到光稳态的时间为45~55 s.茛菪环结构能够提高分子的共轭程度,从而提高光稳态时的吸光度且最大吸收波长红移.2-位苯基取代基可有效调控褪色速率,给电子基团有利于提高褪色速率,最快褪色半衰期( $\tau_{1/2}$ , min)可达0.75 min,但茛菪环结构却使褪色速率降低.该类化合物具有良好的耐疲劳性,经过光致变色/热致褪色循环10次,最大吸光度无明显变化.化合物NP1~NP5的四氢呋喃溶液在360 nm紫外光照前具有荧光性质,光照后荧光性质消失,在聚集态时由于分子间 $\pi$ - $\pi$ 堆积导致非辐射跃迁导致荧光猝灭,没有出现诱导发光现象.本文将为光致变色及荧光双功能材料的设计提供参考.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240201>.

## 参 考 文 献

- [1] Li Q. F., Zhang L. L., Shen M. D., Wang J. T., Jin L., Wang Z. L., *J. Mater. Chem. C*, **2023**, *11*(38), 12828—12847
- [2] Zhang T. Z., Lou X. Y., Li X. Y., Tu X., Han J., Zhao B., Yang Y. W., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(11), 2210551
- [3] Pang M. L., Lou Z. G., Pang C. C., Yang T. T., Meng J. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2012**, *33*(4), 761—767(庞美丽, 姜志刚, 庞成才, 杨涛涛, 孟继本. 高等学校化学学报, **2012**, *33*(4), 761—767)
- [4] Long S. J., Chen M. M., Zhao Y. J., Wang X. T., Li X. T., Liao Y. G., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, *39*(5), 1078—1083(龙世军, 陈明敏, 赵友姣, 王小涛, 李学锋, 廖永贵. 高等学校化学学报, **2018**, *39*(5), 1078—1083)
- [5] Han J., Meng J. B., *J. Photochem. Photobio. C*, **2009**, *10*(3), 141—147

- [ 6 ] Han J., Wang J. Y., Pang M. L., Meng J. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 31(7), 1360—1364(韩杰, 王娟玉, 庞美丽, 孟继本. 高等学校化学学报, **2010**, 31(7), 1360—1364)
- [ 7 ] Xu Z., Sun J. J., Yan T. S., Zhang H. C., Han J., *J. Mater. Chem. C*, **2024**, 12(8), 2961—2967
- [ 8 ] Liu S. Y., Yan T. S., Wu Q. X., Xu Z., Han J., *Chin. Chem. Lett.*, **2022**, 33(1), 239—242
- [ 9 ] Malic N., Campbell J. A., Ali A. S., York M., D'Souza A., Evans R. A., *Macromolecules*, **2010**, 43(20), 8488—8501
- [ 10 ] Pinto T. V., Costa P., Sousa C. M., Sousa C. A. D., Pereira C., Silva C. J. S. M., Pereira M. F. R., Coelho P. J., Freire C., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(42), 28935—28945
- [ 11 ] Klaue K., Garmshausen Y., Hecht S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(5), 1414—1417
- [ 12 ] Huauilmé Q., Mwalukuku V. M., Joly D., Liotier J., Kervella Y., Maldivi P., Narbey S., Oswald F., Riquelme A. J., Anta J. A., Demadrille R., *Nat. Energy*, **2020**, 5(6), 468—477
- [ 13 ] Towns A. D., *Industrial Photochromism in Applied Photochemistry: When Light Meets Molecules*, Springer International Publishing AG, Switzerland, **2016**, 227—279
- [ 14 ] Kuroiwa H., Inagaki Y., Mutoh K., Abe J., *Adv. Mater.*, **2019**, 31(2), 1805661
- [ 15 ] Inagaki Y., Kobayashi Y., Mutoh K., Abe J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(38), 13429—13441
- [ 16 ] Wu Q. X., Zhang T. Z., Li X. Y., Tu X., Zhang H. C., Han J., *Polymer*, **2021**, 231, 124112
- [ 17 ] Yan T. S., Li X. Y., Xu Z., Yang Z. M., Han J., He Z. J., *Dyes Pigments*, **2023**, 211, 111070
- [ 18 ] Yan T. S., Tu X., Xi Z. Q., Du S. Y., Han J., Zhao B., He Z. J., *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10(14), 5542—5549
- [ 19 ] Zhao Z., Zhang H. K., Lam J. W. Y., Tang B. Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(25), 9888—9907
- [ 20 ] Ma L. W., Li C. P., Yan Q., Wang S., Miao W. G., Cao D. R., *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, 31(2), 361—364
- [ 21 ] Wu Z., Pan K., Mo S. Z., Wang B. J., Zhao X. J., Yin M. Z., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(36), 30879—30886
- [ 22 ] Peng S. C., Wen J. H., Hai M. T., Yang Z., Yuan X. T., Wang D., Cao H., He W. L., *New J. Chem.*, **2019**, 43(2), 617—621
- [ 23 ] Van Gemert B., *Photochromic Indeno-fused Naphthopyrans*, US005645767A, 1997-7-8
- [ 24 ] Coelho P. J., Salvador M. A., Oliverra M. M., Carvalho L. M., *Tetrahedron*, **2004**, 60(11), 2593—2599

(Ed.: L, W, K)