

4,5-双(5-氯-2-甲基噻吩-3-基)-1,2-二苯基-1H-咪唑的光致变色性能

彭雪峰¹, 侯洁苹¹, 于海斌¹, 张景成¹, 徐海兵²

1. 中国海洋石油总公司天津化工研究设计院有限公司催化技术重点实验室, 天津 300131

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所四川省新材料研究中心, 成都 621900

摘要 设计合成了4,5-双(5-氯-2-甲基噻吩-3-基)-1,2-二苯基-1H-咪唑化合物L,通过¹HNMR、¹³CNMR和元素分析对其分子结构进行表征,并研究了酸效应对其吸收光谱、荧光光谱和热稳定性的影响。结果表明,酸效应对化合物L吸收光谱的影响很小,但通过酸效应能够对化合物L的荧光光谱和热稳定性进行有效的调节。另外,化合物L在质子化前后均表现出良好的光致变色性能,并显示出与众不同的“on to on”荧光特性。

关键词 光致变色;二芳基乙烯;酸效应;荧光;热稳定性

光致变色是一种化学物理现象,包含无机、有机、生物、聚合物等光诱导的化学与物理反应,从其发现至今已有100多年历史。可逆性是光致变色现象非常重要的特征,在光作用下不可逆反应产生的颜色变化只是一般意义上的化学反应,而不属于光致变色的范畴。在光致变色过程中,不仅化合物的最大吸收波长会发生变化,而且其他化学行为及物理性质,如磁性,折射率、介电常数、发光强度及氧化-还原电势等也会发生相应的变化,使其在分子存储^[1]、分子逻辑门^[2]、离子识别与传感^[3]、生物分子标签^[4]、表面润湿性的调节^[5]、分子催化剂^[6]、分子制动器^[7]、分子导线^[8]、药物的传输与释放^[9]、分子开关^[10]、生物成像^[11]、分子马达^[12]及非线性光学器件^[13]等方面有潜在应用。光致变色材料已经成为人们广泛关注和研究的热点^[14]。在各种光致变色体系中,二芳基乙烯化合物由于其优异的光致变色性能,使其成为最有应用前景的一类光致变色化合物,研究人员对其进行了广泛而深入的研究^[15]。

二芳基乙烯类化合物通常由噻吩单元和烯桥单元2部分组成,通过对这2个结构单元进行化学修饰可以有效地调节其光致变色性能。对于以环戊烯单元及其强拉电子性的类似物,例如全氟环戊烯、马来酰亚胺或马来酸酐等为烯桥的二芳基乙烯化合物在光致变色过程中荧光强度的变化通常较小,不利于其在光学存储和分子开关中的应用,为此,研究

人员以咪唑为烯桥单元构筑了具有快速响应和高灵敏度的新型荧光分子开关,研究了取代基效应、溶剂效应和金属配位效应对其光致变色性能的影响^[16]。由于咪唑等碱性基团能和酸发生酸碱作用,因此,本文设计合成4,5-双(5-氯-2-甲基噻吩-3-基)-1,2-二苯基-1H-咪唑化合物L,并研究酸效应对其吸收光谱、荧光光谱和热稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

上海驰唐电子有限公司WFH-203B四用紫外分析仪, Edinburgh Instruments FLSP 920 spectrophotometer 荧光光谱仪, Perkin-Elmer Lambda 35 UV-Vis 紫外-可见吸收光谱仪, 所用试剂均为分析纯,使用前未做任何处理。

1.2 目标化合物的设计与合成路线

为研究酸对二芳基乙烯化合物光致变色性能的影响,将与酸发生酸碱作用的咪唑基团被引入体系中;同时为增强分子的荧光强度以构筑荧光分子开关,苯基被引入至咪唑的1位和2位上;为便于在体系中进一步引入其他官能团以构筑多功能的光致变色化合物,易于反应的氯原子被引入至2-甲基噻吩基团上。设计的目标化合物L合成路线如图1所示。

收稿日期:2015-11-18;修回日期:2016-01-20

基金项目:中国工程院科学技术基金项目(CAEP-2012B0302039);中国工程物理研究院化工材料研究所科技创新基金项目(KJCX-201204)

作者简介:彭雪峰,博士,研究方向为功能材料、石油化工催化剂的研发与应用,电子信箱:jxfengye@163.com

引用格式:彭雪峰,侯洁苹,于海斌,等. 4,5-双(5-氯-2-甲基噻吩-3-基)-1,2-二苯基-1H-咪唑的光致变色性能[J]. 科技导报, 2016, 34(8): 40-44; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.08.007

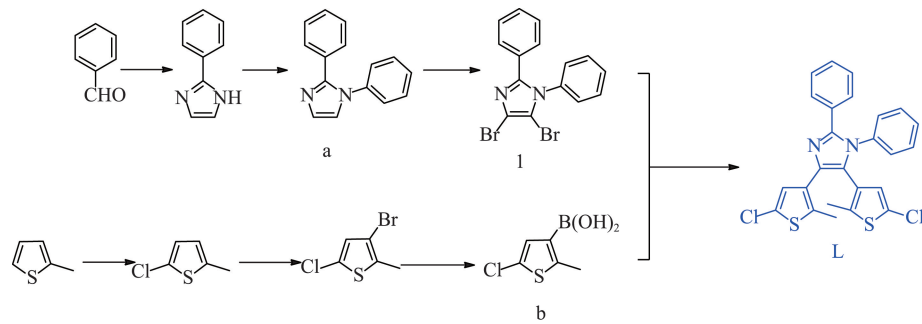


图1 目标化合物L的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of L

1.3 化合物的合成与表征

按照文献[16]报道的方法制备化合物a和b。

化合物1的制备:将磁子、氯仿(100 mL)和化合物a(2.2 g, 10 mmol)依次加入250 mL的单口圆底烧瓶中,室温搅拌,将氯仿(20 mL)和 Br_2 (1.4 mL, 26.5 mmol)的混合液通过恒压漏斗缓慢滴入圆底烧瓶中,滴加完毕后,加热回流反应3 h,然后将反应液冷却至室温,依次用10%的亚硫酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤反应液,分液,有机相用无水硫酸钠干燥,过滤,真空旋除溶剂,通过硅胶柱层析分离提纯产物,得到3.4 g白色的化合物1,产率为91%。

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): δ 7.52–7.54 (m, 3H), 7.40–7.42 (m, 2H), 7.25–7.32 (m, 5H); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO): δ 147.4, 136.2, 129.9, 129.7, 129.0, 128.3, 128.2, 127.8, 117.0, 107.2. Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2$: C, 47.65; H, 2.67; N, 7.41. Found: C, 47.58; H, 2.68; N, 7.38。

目标化合物L的制备:将磁子、化合物1(0.38 g, 1 mmol)、四三苯基磷钼(0.12 g, 0.1 mmol)、1,4-二氧六环(20 mL)和化合物b(0.44 g, 2.5 mmol)依次加到100 mL三口圆底烧瓶中,室温搅拌,往反应液中加入2 mol/L碳酸铯水溶液(5 mL, 10 mmol),氮气保护下,加热回流反应5 h,冷却至室温,用乙酸乙酯萃取,分液,有机相用无水硫酸钠干燥,过滤,真空旋除溶剂,通过硅胶柱层析分离提纯产物,得到0.31 g白色的化合物L,产率为63%。

^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): δ 7.47–7.50 (m, 1H), 7.39–7.42 (m, 3H), 7.35–7.37 (m, 3H), 7.27–7.29 (m, 3H), 6.75 (s, 1H), 6.64 (s, 1H), 2.40 (s, 3H), 1.94 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, d_6 -DMSO): δ 146.2, 138.6, 136.5, 134.8, 134.3, 130.6, 130.0, 129.4, 129.0, 128.7, 128.5, 128.2, 128.1, 126.9, 126.5, 126.0, 125.3, 124.0, 123.5, 14.3, 13.5. Anal. Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_2$: C, 62.37; H, 3.77; N, 5.82. Found: C, 62.21; H, 3.78; N, 5.79。

2 结果与讨论

2.1 酸对化合物L吸收光谱和荧光光谱的影响

如图2所示,在紫外光和可见光照射下能够实现开环态

L_o 和关环态 L_c 之间的可逆转变,由于开环态 L_o 和关环态 L_c 共轭结构的差异,使得二者紫外-可见吸收光谱和荧光光谱具有明显的差异。

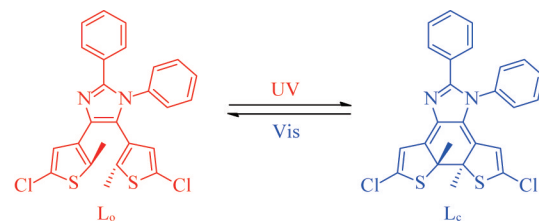


图2 化合物L光致变色反应示意

Fig. 2 Schematic diagram of photochromic reaction of L

如图3(a)所示,由于咪唑和噻吩基团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁^[16],使得开环态 L_o 的甲醇溶液(5×10^{-5} mol/L)在278 nm附近有一个强烈的紫外吸收峰,在302 nm的紫外光照射下,化合物L在278 nm处的紫外吸收峰逐渐减弱并发生轻微的红移,330及560 nm附近出现了新的吸收峰,并在285 nm处有一个清晰的等吸点,这表明化合物L在紫外光作用下发生了一个双组分光致变色反应^[17],在这个过程中,开环态的 L_o 逐渐转变成关环态的 L_c 。由于激发态的荧光基团与闭环态的二芳基乙烯单元之间往往会发生能量转移过程^[18],从而导致荧光淬灭,使二芳基乙烯荧光分子开关通常表现出“turn off”的荧光性能^[19],在302 nm的紫外光照射下,开环态 L_o 的甲醇溶液(5×10^{-5} mol/L)在380 nm($\lambda_{em}=300$ nm)处的荧光发射峰逐渐减弱(图3(b)),并在455 nm($\lambda_{em}=368$ nm)处逐渐产生一个新的荧光发射峰(图3(c)),这说明开环态 L_o 通过光环化反应逐渐转变成关环态 L_c 的过程中,化合物L展现出了一个与众不同的“on to on”的荧光性能。

为研究酸对化合物L吸收光谱和荧光光谱的影响,将浓度为0.05 mol/L的稀盐酸溶液逐渐滴入化合物L的甲醇溶液(5×10^{-5} mol/L)中,如图4(a)所示,其紫外-可见吸收光谱变化很微弱,但在271 nm处有一个等吸点,这说明化合物L在盐酸作用下发生了有效的双组分质子化反应。在盐酸作用下,化合物L在380 nm($\lambda_{em}=300$ nm)处的荧光发射峰逐渐减弱(图4(b)),并在440 nm附近逐渐形成一个新的荧光发射峰

(图4(b)、4(c)),这说明酸对化合物L吸收光谱的影响很小,但对其荧光光谱的影响较大。另外,当盐酸的添加量达到10

倍时,440 nm附近的荧光发射峰达到最大值,表明此时的化合物L已经被盐酸完全质子化。

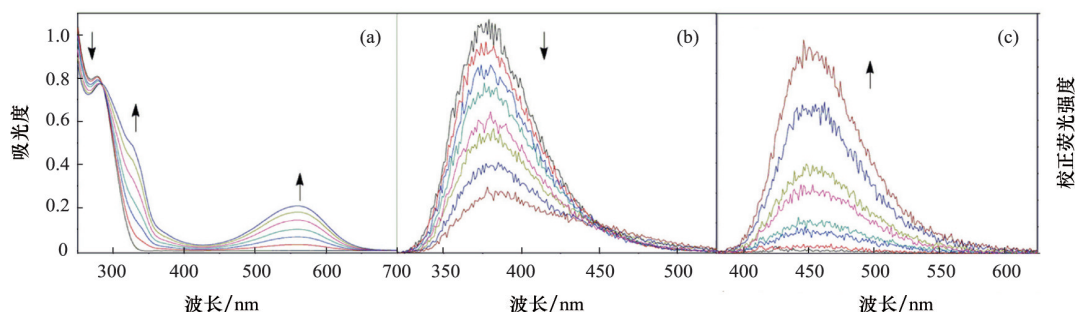


图3 化合物L在紫外光照射下的(a)吸收光谱,(b)荧光光谱($\lambda_{ex}=300\text{ nm}$),(c)荧光光谱($\lambda_{ex}=368\text{ nm}$)变化

Fig. 3 Absorption spectra (a), fluorescence spectra ($\lambda_{ex}=300\text{ nm}$, b) and fluorescence spectra ($\lambda_{ex}=368\text{ nm}$, c) of L upon irradiation with UV light

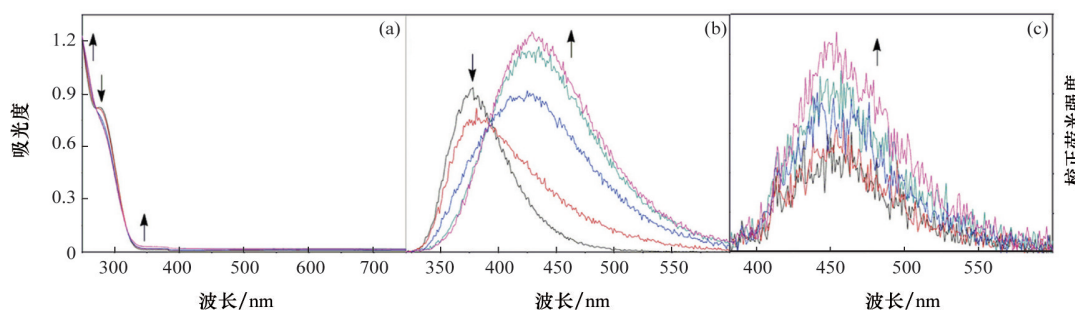


图4 化合物L在1倍→2倍→5倍→10倍盐酸作用下的(a)吸收光谱,(b)荧光光谱($\lambda_{ex}=300\text{ nm}$),(c)荧光光谱($\lambda_{ex}=368\text{ nm}$)变化

Fig. 4 Absorption spectra (a), fluorescence spectra ($\lambda_{ex}=300\text{ nm}$, b) and fluorescence spectra ($\lambda_{ex}=368\text{ nm}$, c) of L under the effects of 1eq→2eq→5eq→10eq HCl

为研究化合物L质子化后的光致变色性能,用302 nm的紫外光对添加有10倍量盐酸的化合物L的甲醇溶液($5\times 10^{-5}\text{ mol/L}$)进行照射,如图5(a)所示,其在290、325和570 nm处出现了新的吸收峰,并在270 nm处有一个等吸点,这说明质子化后的化合物L也能发生有效的双组分光致变色反应。如图5(b)所示,在302 nm的紫外光照射下,质子化后的化合物

L的甲醇溶液($5\times 10^{-5}\text{ mol/L}$)在440 nm($\lambda_{ex}=300\text{ nm}$)处的荧光发射峰逐渐减弱(图5(b)),并在460 nm($\lambda_{ex}=368\text{ nm}$)处逐渐产生一个新的荧光发射峰(图5(c)),这说明质子化后的化合物L在光致变色过程中,同样表现出与众不同的“on to on”的荧光性能。

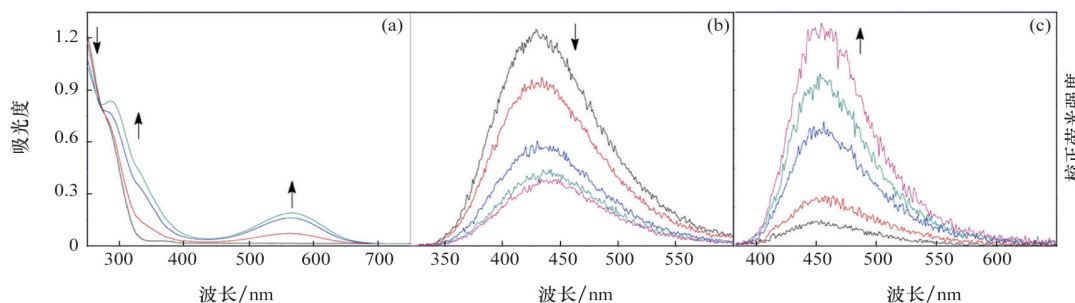


图5 10倍盐酸酸化后的化合物L在紫外光照射下的(a)吸收光谱,(b)荧光光谱($\lambda_{ex}=300\text{ nm}$),(c)荧光光谱($\lambda_{ex}=368\text{ nm}$)变化

Fig. 5 Absorption spectra (a), fluorescence spectra ($\lambda_{ex}=300\text{ nm}$, b) and fluorescence spectra ($\lambda_{ex}=368\text{ nm}$, c) of L under the effect of 10eq HCl upon irradiation with UV light

2.2 酸对化合物L热稳定性的影响

热稳定性是指光致变色化合物的开环态和闭环态在一定温度下的稳定性。通常光致变色化合物分为T型和P型2类^[20],其中,光生同分异构体在黑暗的室温下热不稳定,会自发地转变成原同分异构体的T型光致变色化合物在热致变色材料中有潜在的应用^[21];而光生同分异构体在黑暗的室温下是热稳定的,只能通过光照射来恢复至原同分异构体形式的P型光致变色化合物则在分子存储等领域有潜在的应用。通常,二芳基乙烯化合物的开环态都是热稳定的,但其闭环态的热稳定性则取决于化合物的分子结构。由于盐酸能和咪唑等碱性基团发生酸碱作用,因此,本文通过往化合物L中添加盐酸来考察酸对其热稳定性的影响。

如图6所示,对于光稳态化合物L甲醇溶液(5×10^{-5} mol/L)而言,在黑暗的室温下放置时间越长,其可见区最大吸收峰的强度衰减的越严重,表现出半衰期为116 min的T型二芳基乙烯分子开关的特性,而盐酸的引入会使其光稳态时的热稳定性进一步降低,对于L-10eq HCl而言,其半衰期只有28 min。进一步的实验结果显示,光稳态的化合物L酸化后的衰减速率与酸的强弱和添加量有关:酸性越强,添加量越多,则化合物L光稳态时的衰减速率就越快。

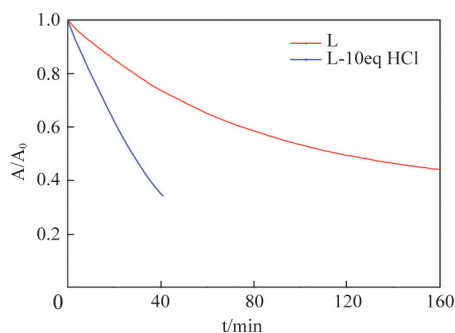


图6 光稳态的化合物L和L-10eqHCl甲醇溶液在室温($T=25^{\circ}\text{C}$)下的热力学衰减曲线

Fig. 6 Thermodynamic decay curve of the photostationary states L and L-10eqHCl at room temperature ($T=25^{\circ}\text{C}$)

3 结论

1) 设计合成了4,5-双(5-氯-2-甲基噻吩-3-基)-1,2-二苯基-1H-咪唑化合物L,并通过¹HNMR、¹³CNMR和元素分析对其进行了结构表征。

2) 盐酸对化合物L吸收光谱的影响很小,但对其荧光光谱的影响较大。质子化前后,化合物L均表现出良好的光致变色性能,且展示出与众不同的“on to on”的荧光特性。

3) 化合物L在质子化前后均表现出T型分子开关的特性,而且光稳态的化合物L酸化后的衰减速率与酸的强弱和添加量有关:酸性越强,酸量越多,则化合物L光稳态时的衰减速率就越快。

参考文献 (References)

- [1] Kawata S, Kawata Y. Three-dimensional optical data storage using photochromic materials[J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(5): 1777-1788.
- [2] Szaciłowski K. Digital information processing in molecular systems[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(9): 3481-3548.
- [3] Zheng C, Pu S, Liu G, et al. A highly selective colorimetric sensor for cysteine and homocysteine based on a new photochromic diarylethene [J]. *Dyes and Pigments*, 2013, 98(2): 280-285.
- [4] Soh N, Yoshida K, Nakajima H, et al. A fluorescent photochromic compound for labeling biomolecules[J]. *Chemical Communications*, 2007 (48): 5206-5208.
- [5] Uchida K, Nishikawa N, Izumi N, et al. Phototunable diarylethene microcrystalline surfaces: lotus and petal effects upon wetting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(34): 5942-5944.
- [6] Neilson B M, Bielawski C W. Illuminating photoswitchable catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(8): 1874-1885.
- [7] Terao F, Morimoto M, Irie M. Light-driven molecular-crystal actuators: rapid and reversible bending of rodlike mixed crystals of diarylethene derivatives[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(4): 901-904.
- [8] Meng F, Hervault Y M, Norel L, et al. Photo-modulable molecular transport junctions based on organometallic molecular wires[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(10): 3113-3118.
- [9] Tong R, Hemmati H D, Langer R, et al. Photoswitchable nanoparticles for triggered tissue penetration and drug delivery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(21): 8848-8855.
- [10] Tian H, Wang S. Photochromic bisthiénylene as multi-function switches[J]. *Chemical Communications*, 2007(8): 781-792.
- [11] Kim Y, Jung H Y, Choe Y H, et al. High-Contrast reversible fluorescence photoswitching of dye-crosslinked dendritic nanoclusters in living vertebrates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51 (12): 2878-2882.
- [12] Feringa B L. The art of building small: from molecular switches to molecular motors[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2007, 72(18): 6635-6652.
- [13] Castet F, Rodriguez V, Pozzo J L, et al. Design and characterization of molecular nonlinear optical switches[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(11): 2656-2665.
- [14] 徐海兵, 何亭, 唐明静, 等. 光致变色金属(Ru, Pt, Ln)-二芳基乙烯分子开关[J]. *科学通报*, 2014, 59(30): 2900-2917. Xu Haibing, He Ting, Tang Mingjing, et al. Progress on photochromic properties of metal (Ru, Pt, Ln)-diarylethene[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(30): 2900-2917.
- [15] Zhang J, Zou Q, Tian H. Photochromic materials: more than meets the eye[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(3): 378-399.
- [16] Peng X, Deng J G, Xu H B. Substituent and solvent effects on the fluorescent and photochromic properties of 2-(2-pyridyl)imidazole containing diarylethene derivatives[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(46): 24146-24153.
- [17] Wu Y, Chen S, Yang Y, et al. A novel gated photochromic reactivity controlled by complexation/dissociation with BF₃[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(4): 528-530.
- [18] Monaco S, Semeraro M, Tan W, et al. Multifunctional switching of a photo- and electro-chemiluminescent iridium-dithienylene complex [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(69): 8652-8654.
- [19] Pang S C, Hyun H, Lee S, et al. Photoswitchable fluorescent diaryleth-

- ene in a turn-on mode for live cell imaging[J]. Chemical Communications, 2012, 48(31): 3745-3747.
- [20] Shoji H, Kobatake S. Thermal bleaching reactions of photochromic diarylethenes with thiophene-S,S-dioxide for a light-starting irreversible thermosensor[J]. Chemical Communications, 2013, 49(23): 2362-2364.
- [21] 余林颇, 陈政. 离子液体在热致变色材料中的应用[J]. 科技导报, 2015, 33(24): 98-105.
- Yu Linpo, Chen Zheng. Application of ionic liquids in thermochromic materials[J]. Science & Technology Review, 2015, 33(24): 98-105.

Study on the photochromic properties of 4, 5-bis(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)-1, 2-diphenyl-1H-imidazole

PENG Xuefeng¹, HOU Jieping¹, YU Haibin¹, ZHANG Jingcheng¹, XU Haibing²

1. Key Laboratory of Catalysis Technology, CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., CNOOC, Tianjin 300131, China
2. New Materials Research Center of Sichuan Province, Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 621900, China

Abstract 4, 5-bis(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)-1, 2-diphenyl-1H-imidazole (L) is synthesized and characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR and elemental analysis. The effects of acid on the absorption spectra, fluorescence spectra and thermal stability of L are investigated. The results show that the acid effect on the absorption spectra of L is very little, but the fluorescence spectra and thermal stability of L can be effectively regulated by the acid. In addition, L shows good photochromism before and after the protonation, as well as the distinctive "on to on" fluorescence characteristic.

Keywords photochromism; diarylethene; acid effect; fluorescence; thermal stability

(编辑 田恬)