

文章编号: 1006-4710(2011)04-0430-05

# Ag(I) 二噻吩乙烯配合物的合成及光致变色性质研究

韩晶<sup>1</sup>, 余中<sup>2</sup>, 马中琦<sup>1</sup>, 代平<sup>1</sup>, 李朋<sup>1</sup>, 王云<sup>1</sup>

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048; 2. 西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710048)

**摘要:** 以 2-甲基-3,5-二溴噻吩为原料通过溴代、suzuki 偶合反应与全氟代环戊烯反应合成了 1,2-双(2'-甲基-5'-(4"-吡啶基)-3'-噻吩)全氟代环戊烯 (BM-4-PTP), 以 IR, EA, ESI-MS 和 NMR 进行合成产物的结构表征。通过扩散法用 AgCF<sub>3</sub>COO 和 AgClO<sub>4</sub> 与 BM-4-PTP 反应合成了两个 Ag(I) 配合物, 用红外光谱进行表征。通过紫外光谱法研究了两个配合物在晶体相中的光致变色性质。结果表明: 在合适波长的光激发下, 伴随着在无色和紫色之间颜色的相互转换, 配合物 1 和 2 在晶体相显示了可逆的光致变色反应, 说明在晶体相两个配合物中的噻吩环均以反平行构型存在, 二噻吩乙烯与金属离子的配位并没有阻止晶体相基于环化反应的光致变色性质。

**关键词:** 光致变色; 二噻吩乙烯; 配合物

中图分类号: O614

文献标志码: A

## Syntheses of Ag(I) Complexes with Dithienylethene and Their Photochromic Properties

HAN Jing<sup>1</sup>, YU Zhong<sup>2</sup>, MA Zhongqi<sup>1</sup>, DAI Ping<sup>1</sup>, LI Peng<sup>1</sup>, WANG Yun<sup>1</sup>

(1. Faculty of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. Faculty of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** 1,2-Bis(2'-methyl-5'-(4"-pyridyl)-3'-thienyl)perfluorocyclopentene (BM-4-PTP) is synthesized through bromination using 2-methyl-3,5-dibromothiophene as the starting material and suzuki-coupling followed by reaction with octafluorocyclopentene. The structure is characterized by IR, EA, ESI-MS and NMR. Two Ag(I) complexes are prepared by complexation of AgCF<sub>3</sub>COO and AgClO<sub>4</sub> with photochromic BM-4-PTP using the diffusion method, respectively, and characterized by IR analysis. The photochromic properties of complexes 1 and 2 are examined in crystalline state by UV spectra. The results indicate that in the case of excitation with appropriate wavelength light, complexes 1 and 2 exhibit reversible photochromic reaction in crystalline state accompanying the color changes between colorless and purple. The effective photochromism of complexes 1 and 2 indicates that the thiophene rings of both complexes adopt antiparallel conformations in crystalline state and that the complexation can not restrict the photochromism based on the cyclization.

**Key words:** photochromism; dithienylethene; complex

由于光致变色化合物具有优异的热稳定性、抗疲劳性和灵敏的响应性而在可擦写信息存储及光开关等领域倍受关注<sup>[1-4]</sup>。迄今为止, 得到广泛而深入研究的有机光致变色体系主要有螺吡喃、偶氮苯、俘精酸酐和二芳基乙烯。在以上体系中具有二个噻吩环的二芳基乙烯(二噻吩乙烯)被认为是最有可能

实用化的分子<sup>[5-6]</sup>。

在溶液中二噻吩乙烯以平行构型(两个噻吩环成镜像对称)或反平行构型(两个噻吩环 C2 对称)存在。按照 Woodward-Hoffmann 规则, 在晶体相中二噻吩乙烯及其衍生物的光环化反应强烈地依赖于其分子构型, 并且光致变色反应只能在反平行构型

收稿日期: 2011-09-10

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(21101125); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划基金资助项目(2010JM2008、2011JM6007); 教育部留学回国人员启动基金资助项目(101-221004); 西安理工大学高学历人员科研启动基金资助项目(101-210711); 科学研究基金资助项目(101-211007、108-210921)。

**作者简介:** 韩晶(1975-), 女, 陕西西乡人, 博士, 副教授, 研究方向为功能材料化学。E-mail: hanj@xaut.edu.cn。

中发生。尤其值得指出的是晶体相中光环化的量子效率高于溶液相中的两倍多,而其开环反应的活化能量却远小于溶液相的。因此,鉴于光致变色二芳基乙烯的实用化需求,研究其在晶体相的光反应显得尤为重要。另外,当金属离子位于二个噻吩环末端时金属离子之间的相互作用可以被光照引发<sup>[7]</sup>。除此之外,金属离子与光致变色配体自组装可产生具有多种结构特色的配合物,利用开环体和闭环体的共轭结构或几何结构的不同,调节配合物的光物理、光化学性质,可实现无损读取、分子/离子识别等多种功能。因此,从晶体工程学角度出发,探讨光致变色反应与配位环境之间的规律,阐明光化学反应的机理,研究二芳基乙烯配合物在晶体相的性质具有重要的意义。尽管如此,目前研究二芳基乙烯配合物在晶体相性质的报道仍然非常有限<sup>[8-13]</sup>。

本研究探讨了两个 Ag(I) 与 1,2-双(2'-甲基-5'-(4"-吡啶基)-3'-噻吩)全氟代环戊烯(BM-4-PTP)的配合物的合成及其在晶体相的光致变色性质,证实了两个配合物在晶体相中均具有可逆的光

致变色性质,证明了在配合物中二个噻吩环均为反平行构型。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

红外光谱在 JASCO FT-IR 8000 光谱仪上测试(KBr 压片),室温下在 JEOLGSX 270 FT 核磁共振仪上进行 <sup>1</sup>H NMR 测试,四甲基硅烷为标准物质,溶剂为 CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。元素分析在 Varol EL III 元素分析仪上进行,电喷雾质谱在 Micromass Q-Tof 上进行测试。配合物晶相的紫外吸收光谱在 SHIMADZU UV-2450 上测试,以碳酸钡为空白对比。光照使用 150 W Xe 灯,通过单色器获取不同波长的单色光。

### 1.2 配体及配合物合成

#### 1.2.1 配体

BM-4-PTP 按文献[14]的方法合成,将原文献中由 2-甲基-3,5-二溴噻吩合成 4-(4-溴-5-甲基-2-噻吩)吡啶改为一步法合成(见图 1),其具体反应条件列示如下。

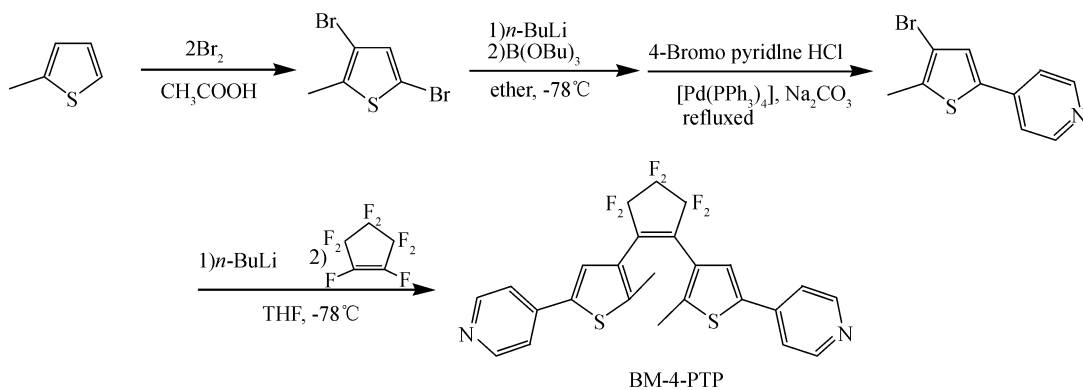


图 1 BM-4-PTP 的合成路线

Fig. 1 Syntheses of BM-4-PTP

1) 2-甲基-3,5-二溴噻吩的合成:0℃下,在 105 mL 冰醋酸中加入 2-甲基噻吩(25.5 g, 0.26 mol),缓慢滴加溴(30.0 mL, 0.61 mol)的冰醋酸溶液 45 mL,搅拌反应 30 h 后得黑紫色溶液。滴加碳酸钠中和至溶液 pH=7,乙醚萃取,有机层经无水硫酸镁干燥并浓缩,得到深紫色溶液。以己烷为洗脱剂,柱层析后得到桔黄色溶液,减压蒸馏(25 mmHg),收集 140℃馏分得到的淡黄色液体共 49.3 g,其计算产率为 74%。

2) 4-(4-溴-5-甲基-2-噻吩)吡啶的合成:在氩气保护下,将所得黄色液体(10.8 g, 42 mmol)溶于 300 mL 无水乙醚,缓慢滴加 *n*-BuLi(46.3 mL, 74 mmol),搅拌 30 min,滴加硼酸三丁酯(17.0 mL, 63 mmol),反应 4 h,加水停止反应,整个过程温度需控

制在 -78℃。升温至室温,分别加入催化剂四(三苯基膦)合钯(0)(0.5305 g, 0.45 mmol),碳酸钠水溶液 50 mL(20%, m/V),4-溴吡啶(7.64 g, 42 mmol),回流 24 h,冷却后用氯仿萃取,有机层分别用饱和食盐水和蒸馏水各洗涤两次,合并有机相,浓缩后以二氯甲烷为洗脱剂,经柱层析得黄色溶液,蒸干得黄色粉末 6.54 g,其计算产率为 61%。

3) BM-4-PTP 的合成:将所得黄色粉末产物(1.8380 g, 7 mmol)溶于新鲜蒸馏的 THF(100 mL),在 -78℃氩气保护下,缓慢滴加 *n*-BuLi(4.8 mL, 7.7 mmol),得深红色溶液。保持 -78℃并缓慢加入全氟代环戊烯(0.35 mL, 2.5 mmol),溶液颜色由红变绿,用 TLC 监控反应,持续反应 2 h 后,升至室温,加入盐酸(1.2 M, 17 mL)激烈搅拌,

减压蒸去 THF 溶液,用饱和氯化钠中和溶液至  $\text{pH} = 7$ ,生成物用二氯甲烷( $2 \times 150 \text{ mL}$ )萃取,浓缩有机层,用碳酸钠溶液洗涤,收集有机层,浓缩后经柱层析(洗脱剂二氯甲烷:乙酸乙酯 = 4: 1)分离,重结晶得无色晶体  $0.78 \text{ g}$ ,其计算产率为  $41\%$ 。将无色晶体进行元素分析(分子式  $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2$ ) 计算值为: C,  $57.46\%$ ; H,  $3.09\%$ ; N,  $5.36\%$ 。实验值为: C,  $57.57\%$ ; H,  $3.10\%$ ; N,  $5.34\%$ 。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3\ 067$  (w),  $2\ 854$  (w),  $1\ 594$  (m),  $1\ 564$  (m),  $1\ 557$  (m),  $1\ 499$  (m),  $1\ 466$  (m),  $1\ 438$  (m),  $1\ 270$  (s)。ESI-MS:  $m/z$  (%):  $522$  ( $[\text{M}]^+$ ),  $507$  ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ )。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $270.5 \text{ MHz}$ ):  $\delta = 2.011$  (s, 6H),  $7.420$  (m, 4H),  $7.497$  (m, 2H),  $8.575$  (m, 4H)。UV-vis (固相)  $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$ , 光照后(固相)  $\lambda_{\text{max}} = 597 \text{ nm}$ 。

### 1.2.2 配合物 1

配合物 1 晶体由扩散法合成。在一根直径约为  $7 \text{ mm}$  的圆底玻璃管的底部加入 BM-4-PTP ( $2.62 \text{ mg}$ ,  $5 \mu\text{mol}$ ) 的 THF ( $1 \text{ mL}$ ) 溶液,在溶液上部缓慢地加入溶有  $\text{AgCF}_3\text{COO}$  ( $1.1 \text{ mg}$ ,  $5 \mu\text{mol}$ ) 的苯溶液 ( $1 \text{ mL}$ ),封闭管口,室温下,约一周时间即可在界面处生长出无色晶体。将配合物晶体进行红外光谱分析(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $1\ 670$  (s),  $1\ 600$  (m),  $1\ 276$  (s),  $1\ 187$  (s),  $1\ 140$  (s)。

### 1.2.3 配合物 2

配合物 2 晶体的合成方法与配合物 1 类似,区别之处是配合物 2 晶体的合成采用了  $\text{AgClO}_4$  为金属盐,在  $\text{AgClO}_4$  ( $2.2 \text{ mg}$ ,  $10 \mu\text{mol}$ ) 的苯溶液 ( $1 \text{ mL}$ ) 上层缓慢地加入 BM-4-PTP ( $5.2 \text{ mg}$ ,  $10 \mu\text{mol}$ ) 的乙醚溶液 ( $1 \text{ mL}$ ),室温下进行扩散反应约一周,在界面处生长出无色晶体。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3\ 054$  (w),  $1\ 609$  (m),  $1\ 276$  (s),  $1\ 108$  (s),  $1\ 055$  (s)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱

配合物 1 和 2 的红外光谱提供了非常有用的结构信息。由图 2 可见,  $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  的特征  $\nu(\text{C}=\text{O})$  峰 ( $1\ 683 \text{ cm}^{-1}$ ) 以及 BM-4-PTP 的  $\nu(\text{C}-\text{F})$  ( $1\ 270 \text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{N})$  ( $1\ 594 \text{ cm}^{-1}$ ) 均可以在配合物 1 的红外光谱中观测到对应的吸收峰,分别位于  $1\ 670 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 600 \text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 276 \text{ cm}^{-1}$ , 说明  $-\text{CF}_3\text{COO}$  基团和 BM-4-PTP 参与了配位。相同地,  $\text{AgClO}_4$  的  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  特征峰 ( $1\ 138 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 087 \text{ cm}^{-1}$ ) 和配体的  $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{N})$  ( $1\ 594 \text{ cm}^{-1}$ ),

$\nu(\text{C}-\text{F})$  ( $1\ 270 \text{ cm}^{-1}$ ) 在配合物 2 的红外光谱中分别出现在  $1\ 108 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 055 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 609 \text{ cm}^{-1}$ , 和  $1\ 276 \text{ cm}^{-1}$  处(见图 3), 也可推断出  $\text{AgClO}_4$  与 BM-4-PTP 反应生成了配合物 2, 且  $\text{ClO}_4^-$  参与了配位。

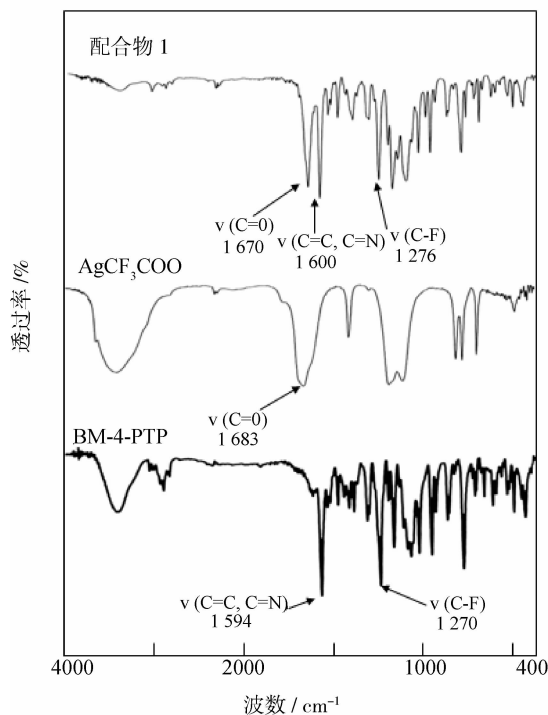


图 2 配合物 1、 $\text{AgCF}_3\text{COO}$  和 BM-4-PTP 的红外光谱  
Fig. 2 IR spectra of complex 1,  $\text{AgCF}_3\text{COO}$  and BM-4-PTP

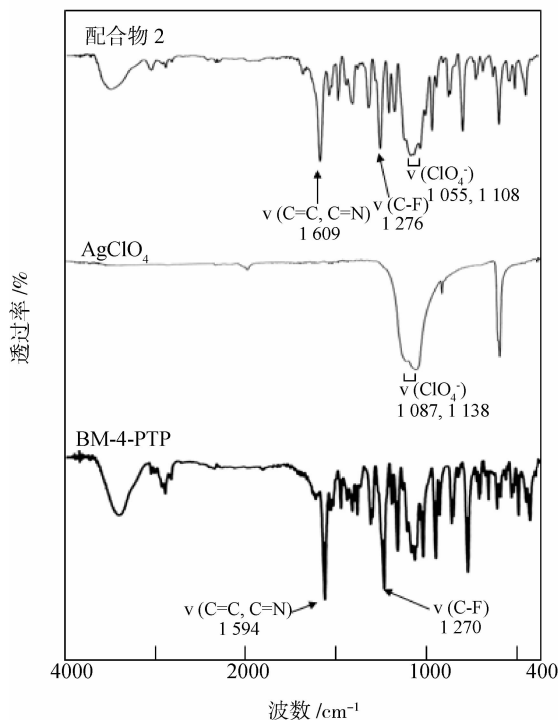


图 3 配合物 2、 $\text{AgClO}_4$  和 BM-4-PTP 的红外光谱  
Fig. 3 IR spectra of complex 2,  $\text{AgClO}_4$  and BM-4-PTP

## 2.2 光致变色性质

用紫外光谱测试配合物 1 和 2 在晶体相的光致变色反应。在光照下两个配合物的紫外光谱呈现出非常相似的变化,因此本研究仅给出配合物 1 在光照前后的紫外光谱图。如图 4 所示和配体 BM-4-PTP 一样,在光照前配合物 1 在可见光区没有吸收峰,其颜色为无色,经 315 nm 紫外光照射后,由于发生环化反应,在可见光区 605 nm 处出现了最大吸收峰,并且配合物由无色(开环体)变为蓝紫色(闭环体)(见图 5)。继续用波长为 605 nm 的可见光照配合物 1,其颜色又可逆地变为最初的无色。同样地,紫外光谱中 605 nm 吸收峰消失,表明闭环体又转变为开环体。这说明配合物 1 在晶体相具有可逆的光致变色性质。

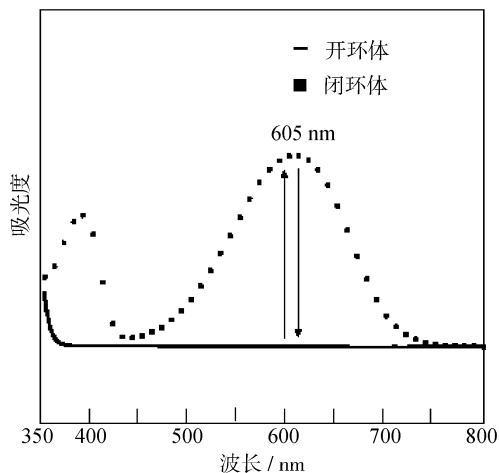


图 4 配合物 1 的紫外光谱  
Fig. 4 UV spectra of complex 1

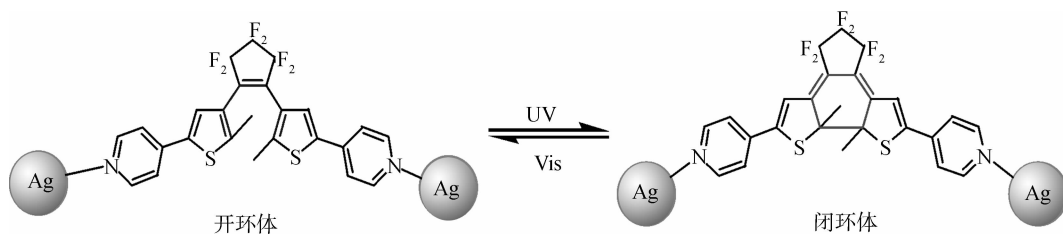


图 5 配合物的光致变色反应  
Fig. 5 Photochromic reaction of complex

和配合物 1 类似,配合物 2 在晶体相也具有可逆的光致变色性质,其闭环体的最大吸收峰位于 603 nm,与配体 ( $\lambda_{\max} = 597$  nm) 相比较,配合物 1 和 2 的闭环体最大吸收峰均发生了红移。

在光致变色反应中,环化-开环反应是基于二噻吩基团的旋转,当二噻吩乙烯参与配位后,这种旋转不可避免地受到配位环境的限制,甚至有可能被完全破坏。配合物 1 和 2 在晶体相的可逆光致变色性质说明,配体和金属 Ag 离子配位后,配合物的光异构化反应并没有被阻止,由此推断出在两个配合物中二噻吩基团处于具有光反应性的反平行构型。

关于金属 Cu(II)和 BM-4-PTP 的配合物多有报道<sup>[13]</sup>,该配合物在晶体相的紫外光谱出现了 MLCT (411 nm)吸收峰,其 ESR 在开环态和闭环态之间可逆地变化,且伴随着光致变色反应,Cu(II)和类似配体 BM-2-PTP 的配合物在晶体相的磁化率可逆地发生变化<sup>[15]</sup>。笔者用 SQUID 和 ESR 探讨了本研究的两个 Ag(I)配合物,均未出现磁性变化,说明即使配体相同,不同的金属离子配位会产生不同的配位结构,通过桥连光致变色配体连接的金属离子的相互作用并不一定总是能够被光引发。即使相同的金属离子和配体,仅仅是配位环境和(或)配位构型的不

同也可以导致磁性性质的不同。这些研究结果表明,二芳基乙烯在配位环境中的性质以及和金属离子之间的相互作用还有待进一步深入的研究。如能得到配合物的晶体结构信息,进而探讨结构-性质之间的相互关系,将能从理论上进行深入研究。

## 3 结论

通过扩散法分别用  $\text{AgCF}_3\text{COO}$  和  $\text{AgClO}_4$  与 1,2-双(2'-甲基-5'-(4"-吡啶基)-3'-噻吩)全氟代环戊烯(BM-4-PTP)反应合成了两个 Ag(I)配合物晶体。在合适波长的光激发下,伴随着溶液颜色在无色和紫色之间的相互转换,两个配合物在晶体相均显示出可逆的光致变色性质,说明在晶体相两个配合物中的噻吩环均以反平行构型存在,它们可以作为信息存储材料进行进一步的研究开发。

## 参考文献:

- [1] Moromoto M, Kobatake S. Polymorphism of 1,2-Bis(2-methyl-5-p-methoxyphenyl-3-thienyl) perfluorocyclopentene and photochromic reactivity of the single crystals[J]. Chemistry European Journal, 2003, 9 (3): 621-627.
- [2] Higashiguchi K, Matsuda K, Irie M. Photochromic reaction of a fused dithienylethene: multicolorphotochromism[J].

- Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42 (30):3537-3540.
- [3] Tian H, Yang S J. Recent progresses on diarylethene based photochromic switches [J]. Chemical Society Review, 2004, 33 (2): 85-97.
- [4] Xie N, Chen Y. Two addressable fluorescent switches based on a photochromic diarylethene [J]. Journal of Material Chemistry, 2006, 16(10): 982-985.
- [5] Irie M, Mohri M. Thermally irreversible photochromic systems reversible photocyclization of diarylethene derivatives [J]. Journal of Organic Chemistry, 1988, 53 (4): 803-808.
- [6] Irie M. Diarylethenes for memories and switches [J]. Chemical Review, 2000, 100(5): 1685-1716.
- [7] Matsuda K, Akayama K, Irie M. Single-crystalline photochromism of a linear coordination polymer composed of 1, 2-bis [ 2-methyl-5-(4-pyridyl)-3-thienyl ] perfluorocyclopentene and bis(hexafluoroacetyl-acetonato) zinc (II) [J]. Chemical Communication, 2001, (4): 363-364.
- [8] Munakata M, Wu L P, Kuroda S T, et al. Reversible photochromism of a crystalline dithienylethene Copper(I) polymer [J]. Journal of American Chemistry Society, 1996, 118(13): 3305-3306.
- [9] Konaka H, Wu L P, Munakata M, et al. Synthesis and structures of photochromic Silver (I) coordination polymers with cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl) ethane [J]. Inorganic Chemistry, 2003, 42 (6): 1928-1934.
- [10] Yam V W W, Ko C C, Zhu N Y. Photochromic and luminescence switching properties of a versatile diarylethene-containing 1,10-phenanthroline ligand and its Rhenium(I) complex [J]. Journal of American Chemistry Society, 2004, 126(40): 12734-12735.
- [11] Matsuda K, Takayama K, Irie M. Photochromism of metal complexes composed of diarylethene ligands and Zn(II), Mn(II), and Cu(II) hexafluoroacetylacetonates [J]. Inorganic Chemistry, 2004, 43(2): 482-489.
- [12] Han J, Maekawa M, Suenaga Y, et al. Photochromism of novel metal coordination polymers with 1,2-bis(2'-methyl-5'-(carboxylic acid)-3'-thienyl) perfluorocyclopentene in crystalline phase [J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(8): 3313-3321.
- [13] Munakata M, Han J, Maekawa M, et al. Reversible MLCT switching of a Copper(II) coordination polymer with 1,2-bis(2'-methyl-5'-(4"-pyridyl)-3'-thienyl) perfluorocyclopentene in crystalline phase [J]. Inorganic Chimica Acta, 2007, 36(8): 2792-2796.
- [14] Gilat S L, Kawast S H, Lehn J M. Light-triggered molecular devices: photochromical switching of optical and electrochromical properties in molecular wire type diarylethene species [J]. Chemistry European Journal, 1995, 1 (5): 275-284.
- [15] Han J, Yu Z, Bai L J, et al. Synthesis and photochromism of a novel photomagnetic Copper(II) complex with dithienylethene ligand [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(9): 1607-1611.

(责任编辑 李虹燕)