

文章编号: 1006-4710(2014)03-0331-05

光致变色的钴(II)配合物合成和性质研究

权春艳, 韩晶, 余中, 高琪

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 以光致变色的 1,2-双(2'-甲基-5'-(羧基)-3'-噻吩)全氟环戊烯(BM-5-CATP, H_2L)为配体,合成了一个新的金属钴(II)配合物,用红外光谱,核磁共振,元素分析,质谱和热重分析进行了结构表征。在光激发下,配合物 $[Co_2Cl_2L(H_2O)_2(MeOH)_2]_n$ 在不同的溶液中具有不同的可逆光异构化反应。配合物的甲醇溶液在紫外光和可见光的交替照射下,溶液颜色在粉红色和蓝紫色之间可逆改变,表现出典型的可逆光致变色反应。然而,以较强极性的 DMSO 为溶剂时,配合物溶液经 254 nm 紫外光照射后,分别在可见区 550 nm 和 620 nm 处出现两个新的吸收峰,这归因于基于顺旋模式的光环化反应产生了两种闭环异构体,且这两种异构体在溶液中独立地发生光环化反应。

关键词: 二噻吩乙烯; 光致变色; 配合物; 溶剂

中图分类号: O614.121 **文献标志码:** A

Research on synthesis and properties of photochromic cobalt (II) complex

QUAN Chunyan, HAN Jing, YU Zhong, GAO Qi

(Faculty of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: A new copper(II) complex with 1,2-bis(2'-methyl-5'-(carboxylic acid)-3'-thienyl)perfluorocyclopentene (BM-5-CATP, H_2L) is synthesized and characterized by Infrared spectra, nuclear magnetic resonance analysis, elemental analysis, mass spectrum and thermogravimetric analysis. In case of photoexcitation, $[Co_2Cl_2L(H_2O)_2(MeOH)_2]_n$ displays distinct reversible photochromic reactions in different solvents. The MeOH solution of complex shows typical photochromism accompanying the color interconversion between pink and bluish violet upon irradiated alternatively by UV light and visible light. However, irradiation of 254 nm light leads to observation of two new absorptions at 550 nm and 620 nm, respectively, when complex is dissolved in polar DMSO. These new absorptions are attributed to the two conformers formed by photocyclization in a conrotary mode and the two conformers occur to have photocyclization independently.

Key words: dithienylethene; photochromism; complex; solvent

有机光致变色分子因在信息存贮和光开关方面具有潜在应用而受到很多学者的研究和关注。二芳基乙烯作为其中之一,因其优异的耐疲劳性和灵敏的响应性被公认为是最有可能实用化的有机光致变色材料^[1-4]。二芳基乙烯的基本骨架结构特点是其乙烯基团具有两个芳基杂环,利用 1,3,5-己三烯和

1,3-环己二烯之间的光异构化反应可以实现光化学的环化反应。理论计算和实验均证明,当芳基为五元噻吩环时,其具有较低的芳香化稳定能,因而可进行热不可逆的环化/开环反应^[5]。而二芳基乙烯所具有的这种特征性的热稳定性正是其优于其他有机光致变色化合物,如偶氮苯和噻吡喃的关键原因。

收稿日期: 2014-04-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21101125); 陕西省教育厅科学研究计划自然科学专项基金资助项目(12JK0614,12JK0621); 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); 教育部留学回国人员启动基金(韩晶,余中)。

作者简介: 权春艳,女,硕士生,研究方向为功能材料化学。

韩晶,女,博士,副教授,研究方向为功能材料化学。E-mail: hanj@xaut.edu.cn。

近年来对二芳基乙烯的研究已经延伸至很多方面,如晶体相的光致变色性质^[6],手性二芳基乙烯^[7],基于 π 共轭的“开关”效应^[8]和光致的表面形貌变化^[9]。

另一方面,研究者发现当金属离子通过配位键连接在二芳基乙烯的两个噻吩环上时,金属离子之间的相互作用可以通过桥联的二噻吩乙烯被光激发^[10-12]。金属离子和光致变色二噻吩乙烯通过自组装形成配位聚合物,在保持原有光致变色性质的同时,由于金属离子的引入和随之产生的配位结构特色,聚合物可具有新的光物理和光化学性质。这些功能物化性质可通过调节金属离子、阴离子、结晶溶剂、模板以及合成方法进行调控^[13]。因此,构建光致变色金属配合物是实现构建光致变色多功能材料的有效手段之一。

尽管如此,从晶体工程角度构建基于二芳基乙烯的金属配合物的研究仍然非常有限^[14-16]。笔者曾报道过一系列的二芳基乙烯光致变色配合物,在这些配合物中产生了一些新颖的性质,如有趣的金属-配体电荷转移(MLCT)引发的光致变色反应^[17],以及在晶体相失去配位溶剂后仍具有可逆的光致变色性质^[18]。

作为前期研究工作的延伸,本研究报道一个新的基于1,2-双(2'-甲基-5'-(羧基)-3'-噻吩)全氟环戊烯(BM-5-CATP, H_2L ,图1)的钴(II)配合物,通过红外、核磁共振、质谱和热重分析表征其结构,并用紫外光谱法研究了配合物在不同溶液中的光致变色反应。

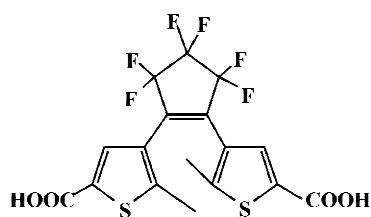


图1 BM-5-CATP 的结构式
Fig. 1 Structure of BM-5-CATP

1 实验部分

1.1 实验仪器

如无特殊说明,合成中所有试剂均为市售(分析级),使用前未经特殊处理。红外光谱在 SHIMADZU(IR-Prestige-21)光谱仪上测试(KBr 压片);元素分析在 VarolEL III 元素分析仪上测试;核磁共振在 Varian INDVA NMR 上测试,溶剂分别为 MeOH- d_4 和 DMSO- d_6 ,以四甲基硅烷为内标;质谱

在 AXIMA-CFRTM plusMALDI-TOF 上测试,测试条件为:大气压电喷雾离子源,负离子模式检测。热重分析在 WRT-3P 微热天平上进行。配合物的紫外-可见吸收光谱在 SHIMADZU UV-2450 上测试。

1.2 配体和配合物合成

1.2.1 配体

配体 BM-5-CATP 按文献报道的方法合成^[17]。IR (KBr, cm^{-1}): 1688 (s), 1533 (m), 1272 (m)。¹HNMR (MeOH- d_4 , 400MHz) 7.720 (s, 1H), 4.913(s, 1H), 3.300(s, 3H) 1.975(s, 3H)。UV-vis (MeOH): λ_{max} = 300 nm,光照后 λ_{max} = 610 nm。

1.2.2 配合物 $[Co_2Cl_2L(H_2O)_2(MeOH)_2]_n$

将 BM-5-CATP (68.5 mg, 150 μ mol) 和 $Co_2Cl_2 \cdot 6H_2O$ (68.5 mg, 150 μ mol) 溶于 5 mL 甲醇溶液,搅拌 30 min,自然蒸发溶剂后得到粉红色晶体,产率为 95.5%。元素分析(分子式 $Co_2Cl_2C_{19}H_{20}F_6O_8S_2$) 计算值: C, 30.73; H, 2.72%; 实验值: C, 30.90; H, 2.48%; ¹HNMR (DMSO- d_6 , 400MHz)7.709 (s, 1H), 3.810 (s, 1H), 3.216 (s, 3H), 2.567 (q, 6H, DMSO- d_6), 1.991 (s, 3H)。

2 结果与讨论

2.1 配合物的结构

配合物的结构用 IR, ¹HNMR, MS, 元素分析和热重分析进行表征。红外光谱分析发现 $\nu(C-F)$ 的特征峰出现于 $1271 cm^{-1}$ 处(配体的 $\nu(C-F)$ 的特征峰位于 $1272 cm^{-1}$),这说明配合物中包含了配体。在 $3429 cm^{-1}$ 处的振动峰应归属为 $\nu_s(O-H)$,说明配合物结构中可能含有水;此外,配合物的 $\nu_{as}(CO_2)$ 和 $\nu_s(CO_2)$ 的特征峰分别位于 $1600 cm^{-1}$ 和 $1392 cm^{-1}$ 处,其 Δ 值($\Delta = \nu_{as}(CO_2) - \nu_s(CO_2) = 208 cm^{-1}$) 远大于配体的 Δ 值,说明在配合物中羧基的配位模式可能为单齿配位。

由图2可见,在配合物溶于氘代二甲基亚砜的¹HNMR 图谱中,7.709 ppm 和 1.991 ppm 处的化学位移(图2(b)中的 b 峰和 a 峰)应归属为配体结构中噻吩环和甲基上的 H 的化学位移(游离配体溶于氘代甲醇的¹HNMR 图谱中相应的化学位移分别位于 7.720 ppm 和 1.975 ppm 处,见图2(a)中的 b 峰和 a 峰),这进一步说明配体参与了配位。此外,在配合物的¹HNMR 图谱中 3.810 ppm 和 3.216 ppm 处的化学位移为甲醇的特征化学位移,这说明配合物结构中含有甲醇。

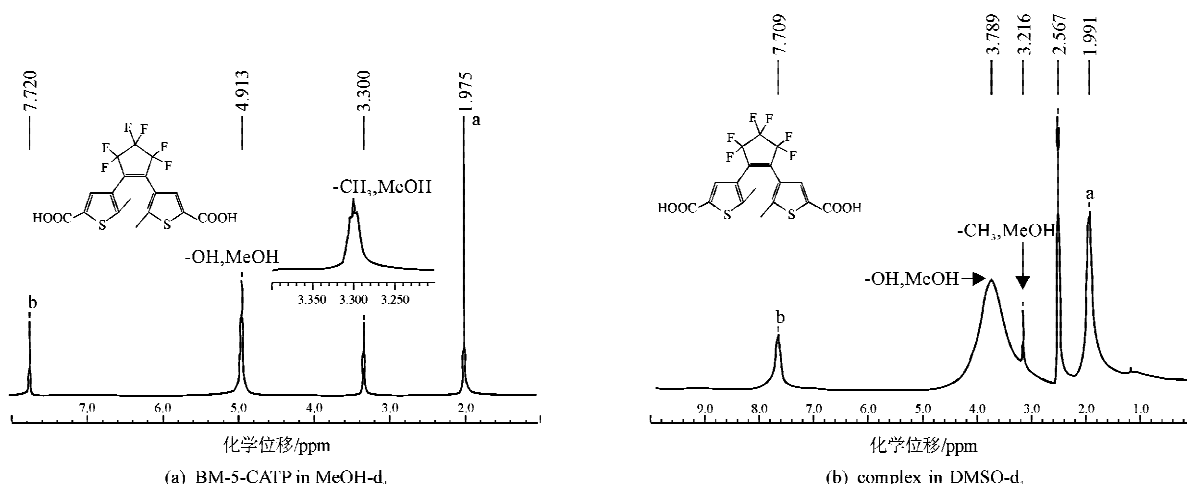


图 2 配体(a)和配合物(b)的¹H NMR 图谱
Fig. 2 ¹H NMR spectra of BM-5-CATP (a) and complex (b)

图 3 为配合物的电喷雾质谱图。其中 $m/z = 547.8971$ 对应于 $[\text{CoClL}]^-$, 说明 Cl^- 参与了配位, $m/z = 678.7714$ 对应于 $[\text{CoCl}_2\text{L}(\text{MeOH})_3]^-$, $m/z =$

911.0117 对应于 $[\text{Co}_4\text{Cl}_4\text{L}(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, 进一步说明甲醇和水进入了配合物结构。而且, 质谱图中出现的四核结构, 表明配合物为聚合物结构^[19]。

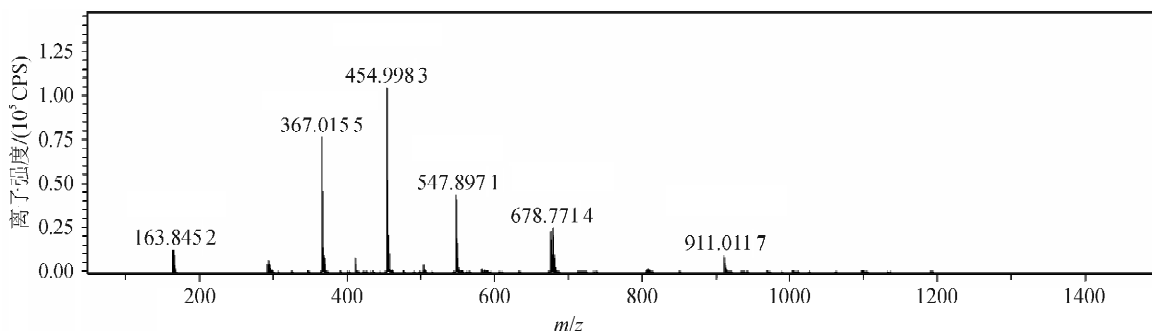


图 3 配合物的电喷雾质谱图
Fig. 3 ESI-MS spectrum of complex

配合物的热重曲线如图 4 所示, 第一步的热失重温度区间为 $62^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$, 失重 8.82%, 对应于两分子配位甲醇的失去(理论值 8.63%), 配合物颜色由粉色变为浅紫色。第二阶段的失重开始于大约 95°C , 失重 2.80%, 应归属为一分子的配位水的失去(理论值 2.43%)。第三阶段的失重发生在 133°C 至 198°C , 失重 2.80%, 对应于另一分子配位水的失去(理论值 2.43%)。进一步加热至 522°C , 配合物持续失重, 失去 Cl^- 和配体。热重分析结果进一步证实了配合物结构中包含两分子的甲醇和两分子的水。

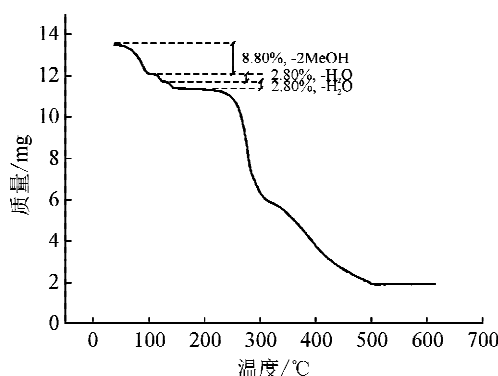


图 4 配合物的热重曲线
Fig. 4 TG curve of complex

基于以上的谱学研究和元素分析结果, 可得到以下结论: ① Cl^- 参与配位; ② 两分子甲醇和两分子水也参与了配位; ③ 配合物为双核聚合物结构, 因此, 其分子式可表达为 $[\text{Co}_2\text{Cl}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2]_n$ 。

2.2 配合物的光致变色性质

本研究分别在甲醇和二甲基亚砷溶液中研究了配合物的光致变色性质, 图 5 为其紫外-可见光谱图。配合物甲醇溶液的最大吸收峰位于 380 nm (配体为 300 nm), 归因于配体间的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 n

$\rightarrow\pi^*$ 跃迁。用 254 nm 光照射配合物甲醇溶液,颜色由粉红色变为蓝紫色,同时在紫外光谱图中的可见区 580 nm 处出现一个新的吸收峰,且随着照射时间的延长,吸收峰的强度逐渐增强。这表明开环体结构在紫外光的照射下转变为闭环体结构。配体与金属离子的配位导致闭环体的最大吸收峰蓝移了 30 nm (配体闭环体最大吸收为 610 nm)。用 $\lambda \geq 550$ nm 的可见光继续照射配合物溶液,蓝紫色逐渐褪去,变为初始时的粉红色,表明闭环体又转换为开环体结构。由此可见,配合物在甲醇溶液中具有可逆的光致变色性质。

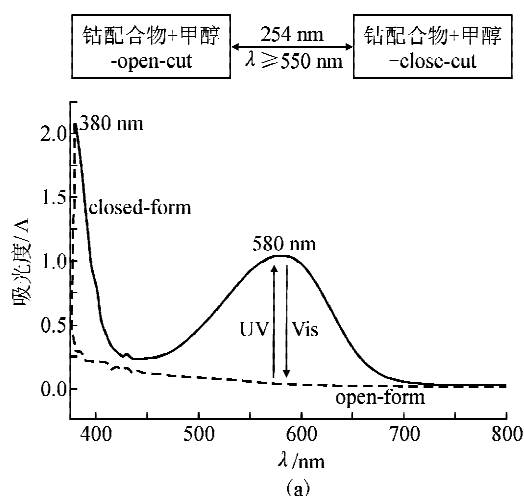


图 5(b)为配合物在二甲基亚砷中的紫外-可见光谱图。紫外光照射前,溶液颜色为绿色,最大吸收峰位于 370 nm,用 254 nm 紫外光照射后,370 nm 处的吸收峰强度逐渐减弱,在可见区 550 nm 和 620 nm 处出现两个新的吸收峰,且随着照射时间延长,这两个吸收峰的强度逐渐增强,溶液颜色由绿色变为蓝紫色,表明配合物由开环体转变为闭环体。相同地,用 ≥ 550 nm 的可见光照射闭环体溶液,550 nm 和 620 nm 处的吸收峰强度逐渐减弱,溶液颜色又变回原来的绿色,表明闭环体在可见光的照射下恢复为开环体。

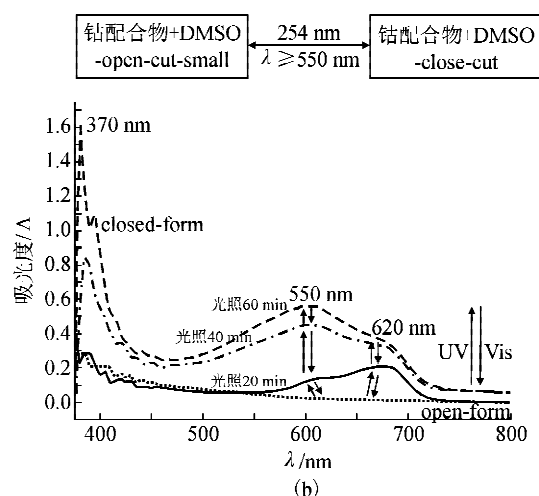


图 5 配合物在甲醇(a)和二甲基亚砷溶液(b)中的紫外-可见光谱变化图
Fig. 5 UV-Vis spectra of complex in MeOH (a) and in DMSO (b)

对比配合物在甲醇和二甲基亚砷溶液中的紫外-可见光谱变化,可以看出配合物在不同极性的溶剂中其光致变色性质不同。其在二甲基亚砷溶液中的光致变色性质的最大特点是,紫外光照射后可见区出现了两个新的吸收峰,这是由于用紫外光照射时,二芳基乙烯的环化反应以顺旋模式进行,因此会形成 S,S 和 R,R 两种构型的闭环体异构体,550 nm 和 620 nm 处的吸收峰对应为这两种构型并存于二甲基亚砷溶液中。当用可见光照射时,这两种构型又分别独立地发生开环反应,转化为相应的开环体结构 Irie. M 曾报道过二芳基乙烯单晶的类似紫外光谱变化^[20],但对二芳基乙烯配合物的这种光致变色性质的报道还很少,笔者之前曾报道过一个二芳基乙烯闭环铜配合物在晶体相中受到不同波长光激发后产生的相似紫外光谱变化^[21],本研究是二芳基乙烯配合物在液相发生环化反应产生两种异构体的又一个实例。

用紫外光照射配合物的甲醇溶液,只在可见区形成了一个新的吸收峰,这可能是由于甲醇的极性

低于二甲基亚砷。即极性溶剂有利于形成对映异构体^[22]。而且,两种对映异构体的比例反映出两个吸收峰的强度不同。这些结果和之前的研究报道也是一致的^[22]。

3 结论

1) 合成并表征了一个新的基于二芳基乙烯配体的钴(II)配合物,配合物在不同极性的溶剂中显示出不同的光致变色性质。

2) 配合物溶于强极性的二甲基亚砷溶液中时,环化反应产生了两种闭环异构体,且这两种闭环异构体独立地进行光异构化反应。

参考文献:

- [1] Higashiguchi K, Matsuda K, Irie M. Photochromic reaction of a fused dithienylethene; multicolor photochromism[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42 (30):3537-3540.
- [2] Carella A, Coudret C, Guirado G, et al. Electron-triggered motions in technomimetic molecules[J]. *Dalton*

- Transactions, 2007, 36 (2):177-186.
- [3] Tian H, Yang S J. Recent progresses on diarylethene based photochromic switches[J]. Chemical Society Reviews, 2004, 33 (2): 85-97.
- [4] 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-A European Journal, 1995, 1 (5): 275-284.
- [5] Irie M, Diarylethenes for memories and switches[J]. Chemical Reviews, 2000, 100(5): 1685-1716.
- [6] Morimoto M, Irie M, Electron-triggered motions in technomimetic molecules [J]. Chemical Communications, 2005, 41(28):3895-3905.
- [7] Yamaguchi T, Inagawa T, Nakazumi H, et al. Photoinduced pitch changes in chiral nematic liquid crystals formed by doping with chiral diarylethene[J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11 (10) :2453-2458.
- [8] Peters A, McDonald R, Branda N R, et al. Regulating π -conjugated pathways using a photochromic 1,2-dithienylcyclopentene[J]. Chemical Communications, 2002, 38 (19): 2274-2275.
- [9] Nakai H, Uemura S, Miyano Y, et al. Photoreactivity of crystals of a rhodium dithionite complex with ethyl-tetramethylcyclopentadienyl ligands; Crystal surface morphology changes and degradation[J]. Dalton Transactions, 2011, 40 (10): 2177-2179.
- [10] 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 Communications, 2001, (4): 363-364.
- [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] Munakata M, Wu L P, Kuroda-Sowa T, et al. Reversible photochromism of a crystalline dithienylethene Copper (I) polymer [J]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118(13): 3305-3306.
- [13] Carlucci L, Ciani G, Proserpio D M, Polycatenation, polythreading and polyknotting in coordination network chemistry[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2003,246 (1-2): 247-289.
- [14] Qin B, Yao R X, Zhao X L, et al. Enhanced photochromism of 1,2-dithienylcyclopentene complexes with metal ion[J]. Organic&Bimolecular Chemistry, 2003, 1(12): 2187-2191.
- [15] Luo Q F, Chen B Z, Wang M Z, et al. Mono-bisthienylethene ring-Fused versus multi-bisthienylethene ring-fused photochromic hybrids[J]. Advanced Functional Materials, 2003, 13(3): 233-239.
- [16] Fernández -Acebes A, Lehn J M. Optical switching and fluorescence modulation in photochromic metal complexes [J]. Advanced Materials, 1998, 10(18): 1519-1522.
- [17] 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.
- [18] Munakata M, Han J, Maekawa M, et al. A MLCT-switched photochromic copper(II) coordination polymer with 1,2-bis(2'-methyl-5'-(4"-pyridyl)-3'-thienyl)perfluorocyclopentene in crystalline phase [J]. Inorganic Chimica Acta, 2007, 360(8): 2792-2796.
- [19] Fei, B L, Sun W Y, Yu K B, et al, Construction of co-ordination networks of 1, 6-bis(4'-pyridyl)-2, 5-diazahexane with silver(I) and copper(I). Structural diversity through change in metal ions and counter ions [J]. Journal of Chemical Society, Dalton Transactions, 2000,2000(5):805-811.
- [20] Yamamoto S, Matsuda K, Irie M, Absolute asymmetric photocyclization of a photochromic diarylethene Derivative in single crystals [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(14): 1636-1639.
- [21] Munakata M, Han J, Nabei A, et al. Syntheses, structures and photochromism of two novel copper(II) complexes with 1, 2-bis(2'-methyl-5'-(2"-pyridyl)-3'-thienyl)perfluorocyclopent-ene[J]. Polyhedron, 2006, 25(18): 3519-3525.
- [22] Yamaguchi T, Uchida K, Irie M. Asymmetric Photocyclization of Diarylethene Derivatives[J]. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(26): 6066-6071.

(责任编辑 李虹燕)