基于电荷转移及电子转移构筑刺激响应材料

崔景旺, 杨晓冬, 张杰*

北京理工大学化学与化工学院, 北京 102488

*通讯作者, E-mail: zhangjie68@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-05-14; 接受日期: 2020-06-17; 网络版发表日期: 2020-07-28

国家自然科学基金(编号: 21871027, 21573016)资助项目

摘要 近年来, 利用联吡啶鎓及其衍生物与金属离子构筑的功能配位化合物受到科研工作者的广泛关注. 凭借独特的易修饰性、缺电子性和光电化学活性, 该类化合物作为智能刺激响应材料在变色、开关、吸附、探针、磁性及催化等领域展现出巨大的应用前景. 本文从电子转移、电荷转移及电子转移和电荷转移的协同作用三个方面进行分析, 综述了近年来本课题组在联吡啶鎓及其衍生物的配位组装、结构调控和刺激响应性能方面的研究进展, 并对其在多刺激响应材料领域的未来研究方向做了进一步展望.

关键词 功能配合物, 联吡啶鎓, 电子转移, 电荷转移, 刺激响应材料

1 引言

刺激响应材料是一类对外界刺激产生快速响应的智能型材料, 能够对来自外界环境的物理或化学变化, 如光照、温度、压力、电磁场、离子、pH、有机分子等, 产生特异性响应^[1,2]. 随着科技的进步, 该类材料在智能玻璃、密写、探针、吸附分离、催化、防伪、光学开关、分子梭、可擦写纸等领域引起了广泛关注^[3~5]. 目前常见的刺激响应型有机基元包括二芳基乙烯、偶氮苯、俘精酸酐、螺吡喃、螺咪唑、联吡啶鎓及其衍生物等^[6~11], 其中, 基于联吡啶鎓及其衍生物构筑的刺激响应功能材料在近几年的发展尤为迅速.

1932年, Michaelis等^[12]发现1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶鎓在还原态时显示紫色, 于是将其称之为“紫精”. 随后的一个世纪里, 以紫精为基础的联吡啶鎓及其衍生物在不同领域展示出独特的优势. 作为众多氧化还

原反应体系中的重要一员, 联吡啶鎓及其衍生物具有优良的氧化还原活性、光电变色性质及电子接受能力. 一般来说, 这类分子可通过电子转移(electron-transfer, ET)产生较深颜色的自由基, 同时作为良好的电子受体与给电子基团形成电荷转移(charge-transfer, CT)复合物, 从而展现出丰富的性能变化. 此外, 这类分子内部还呈现出明显的电荷分离状态, 可在骨架结构中形成电荷梯度分布. 这些独特的性质使联吡啶鎓及其衍生物在刺激响应材料领域具有显著的优势及广泛的应用前景.

长期以来, 化学家们一直根据联吡啶鎓及其衍生物的结构特点来进行材料的设计与改造. 早期的研究侧重于通过共价键向大分子扩展, 如电化学聚合制备化学修饰电极、以紫精为电子中继体合成多元光敏偶极分子、将紫精引入高分子聚合物中制备光致变色材料、用于有机轮烷以及类轮烷的超分子组装等. 尤其

引用格式: Cui J, Yang X, Zhang J. Construction of stimuli-responsive materials based on charge transfer and electron transfer. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1045–1063, doi: 10.1360/SSC-2020-0079

是4,4'-联吡啶鎓在“分子马达”方面的应用,于2016年获得了诺贝尔化学奖^[13]。从配位化学角度对联吡啶鎓及其衍生物进行设计,利用配位键将其引入到功能配位聚合物中,在近几年也取得了显著进展^[14~18]。由于易于合成修饰的特点,联吡啶鎓及其衍生物具有丰富多样的配位位点,如吡啶氮原子、羧基、磷酸基及磺酸基氧原子等,可借助分子自组装方法,在金属离子和辅助配体的影响下,合成出新颖的配位聚合物,包括少见报道的异金属配合物^[19]。利用各组分间的协同效应,这类材料能够展现出单独的联吡啶鎓及其衍生物中难以观察到的优异性能。本文着重介绍了近年来我们利用联吡啶鎓及其衍生物(图1)功能基团的电子转移及电荷转移作用并结合配位组装策略在刺激响应材料方面的研究进展。

2 联吡啶鎓及其衍生物的特性

联吡啶鎓及其衍生物以其独特的氧化还原能力、电荷转移和电子转移特性及易于合成修饰的特点而受到科研工作者的广泛关注。具有代表性的4,4'-联吡啶鎓的氧化还原及变色性能主要涉及三种不同的氧化态:二价阳离子状态I、自由基状态II和中性分子状态III(图2)。其中无色的状态I是三种状态中最稳定的,一般环境下4,4'-联吡啶鎓及其衍生物通常都处于这种状态。状态I在外界刺激的诱导下发生电子转移生成具有较深颜色(蓝色或者紫色)的自由基状态II。状态II在空气中通常不稳定,会被氧气氧化再次回到状态I,并伴随褪色现象。值得注意的是,一旦处于惰性气体或者真空环境中,状态II能够长时间稳定存在。状态III具有极强的还原性,甚至有将氢离子还原成氢气的能力,但同时它也是三种状态中最不稳定的,在常见的实验条件下很难被捕捉到。联吡啶鎓及其衍生物的氧化还原及变色性能主要是通过状态I和状态II之间的互相转化表现出来^[20~22]。

3 电子转移

电子转移指的是电子从一个分子或离子(电子给体)转移到另一个分子或离子(电子受体)或者从分子的一个部位转移到另一个部位,前者被称为分子间电子转移,后者被称为分子内电子转移。作为一类普遍存

图1 文中联吡啶鎓及其衍生物的结构式及缩写

Figure 1 Bipyridinium and its derivatives used in the synthesis of coordination compounds.

图2 4,4'-联吡啶鎓化合物中三种不同的氧化态

Figure 2 Three redox states of 4,4'-bipyridinium compounds.

在于氧化还原过程中的基本反应,电子转移过程一直受到各个研究领域的广泛关注。涉及电子转移方面的研究成果已经多次获得诺贝尔化学奖,其中最为著名的就是美国学者Marcus^[23,24]在1956年创立的电子转移理论。在外界条件刺激下,缺电子的联吡啶鎓及其衍生物容易与电子给体发生电子转移,生成自由基状态并发生颜色及性质上的改变。以下针对联吡啶鎓及其衍生物的配位组装体基于电子转移过程在光致变色、客体识别和荧光开关等刺激响应材料方面的研究进展进行了概括总结。

3.1 光致变色

光致变色材料是指在一定波长和强度的光刺激作用下能发生颜色改变的一类材料,一直是无机化学、有机化学和材料化学领域的研究热点^[25,26]。与二芳基乙烯、偶氮苯、俘精酸酐、螺吡喃等基于分子异构化产生变色效应不同,联吡啶鎓及其衍生物作为具有缺电子结构的电子受体,主要通过分子间电子转移来实现光化学反应产生变色效应。因此除了引入强给电子基团,控制给受体间的排布方式和取向也是影响光致

变色性能的关键因素. 配位组装在分子堆积与排布的调控方面具有极大的优势, 利用这一特点, 我们从结构堆积、取代基和阴离子三个方面探索了对联吡啶镧配位化合物变色性能的调控策略.

3.1.1 结构堆积调控

在配位化合物的构筑过程中, 溶剂的影响至关重要: (1) 溶剂作为反应介质, 直接改变反应体系的极性 & 密度等; (2) 不同种类的溶剂分子可能会改变有机配体的配位模式; (3) 溶剂分子可作为配体与金属离子配位, 改变金属离子的配位环境; (4) 溶剂还能够作为客体分子, 游离存在于配位化合物的主体骨架之中. 因此, 溶剂效应很大程度上影响着配位组装体的整体结构, 进而对材料的性能进行调控.

单取代的“V”形配体BCbpy在不同的溶剂及pH条件下与Mn(II)离子组装得到了两例配位化合物(图3): $[\text{Mn}(\text{BCbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{BCbpy} \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (简称**Mn-Bpy-1**)和 $[\text{Mn}_2(\text{BCbpy})_4(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 4\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (简称**Mn-Bpy-2**)^[27]. 虽然配合物**Mn-Bpy-1**和**Mn-Bpy-2**由结构相同的单元组成, 但二者的光敏性存在很大差别. **Mn-Bpy-1**具有可逆的光致变色性质, 在空气环境中, 氙灯光源照射诱导**Mn-Bpy-1**从黄色转变为蓝绿色, 而在避光条件下完全褪回原色. 照射前后的固体紫外-可见漫反射光谱及电子自旋共振波谱变化证明变色现象是由光诱导电子转移产生联吡啶镧自由基所致. 相反, **Mn-Bpy-2**在氙灯照射下几乎不变色. 研究发现, 配位模式改变是造成**Mn-Bpy-1**和**Mn-Bpy-2**不同光敏性的根本原因. **Mn-Bpy-1**在水溶液中合成, 水分子占据Mn(II)离子赤道面的四个位点, 配体BCbpy的吡啶氮原子参与轴向配位, 而其羧基氧原子未参与配位; 当减少反应溶剂中水的含量时(甲醇和水的混合溶剂), 生成的**Mn-Bpy-2**中配位水分子数大大减少, BCbpy配体两端吡啶氮原子和羧酸氧原子均参与Mn(II)离子配位. Mn(II)离子的配位作用减弱了BCbpy中羧基的给电子能力, 是导致**Mn-Bpy-2**的光致变色能力下降的关键因素.

溶剂分子不仅影响金属离子和有机分子的配位模式, 还能调节配合物的结构堆积方式并由此控制光致变色性能. 在由双取代联吡啶镧Bpybc构筑的含有双螺旋结构的配位聚合物(图4): $\{[\text{Cd}(\text{Bpybc})_2] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[28], 配位的双螺旋链堆积成二维层, 层与层之

图3 (a) 配合物**Mn-Bpy-1**的配位结构; (b) 配合物**Mn-Bpy-2**的配位结构; (c) 配合物**Mn-Bpy-1**在氙灯照射前后的紫外-可见漫反射光谱变化及配合物**Mn-Bpy-1**和**Mn-Bpy-2**的光致变色照片^[27] (网络版彩图)

Figure 3 (a) The coordination structure of **Mn-Bpy-1**. (b) The coordination structure of **Mn-Bpy-2**. (c) UV-vis diffuse reflectance spectral changes of **Mn-Bpy-1** upon xenon lamp irradiation. Insets: the photoinduced color change of **Mn-Bpy-1** and **Mn-Bpy-2** ^[27] (color online).

间被游离的高氯酸根离子和水分子填充. 初始的样品在氙灯照射下未出现光致变色现象. 有趣的是, 样品在70℃被加热10 s后, 由淡黄色变为绿色; 而将热处理后的样品放在干燥的空气中一段时间, 绿色逐渐褪去, 此时的样品在氙灯照射下出现了变色现象. 由此可知, 加热过程不但导致配合物的热致变色现象, 还促使其发生了由光惰性状态到光活性状态的转变. 通过对比加热前后配合物的X射线粉末衍射峰位置变化, 可知外界热刺激造成了细微的晶体结构变化: 加热之后, (020)衍射峰和(200)衍射峰从5.66° ($d_{020}=15.60 \text{ \AA}$)和9.14° ($d_{200}=9.67 \text{ \AA}$)移动到6.05° ($d_{020}=14.60 \text{ \AA}$)和9.77° ($d_{200}=9.05 \text{ \AA}$), 表明(020)和(200)晶格收缩了1.00和0.62 Å, 导致结构中层与层之间的电子给受体距离拉近; 此外, (111)衍射峰从10.73° ($d_{111}=8.24 \text{ \AA}$)移动到10.56°

图4 (a) Cd(II)配合物的堆积结构; (b) Cd(II)配合物在不同状态下的热致和光致变色; (c) Cd(II)配合物热处理中紫外-可见漫反射光谱变化; 插图: Cd(II)配合物热处理前后X射线粉末衍射峰位置变化; (d) Cd(II)配合物在热处理后电子顺磁共振光谱的变化^[28] (网络版彩图)

Figure 4 (a) The stacking architecture of Cd(II) complex. (b) Thermochromic and photochromic effects of Cd(II) complex. (c) The UV-vis diffuse reflectance spectral changes during heat treatment. Inset: PXRD patterns show shifting of the diffraction peaks after heat-treatment. (d) The ESR spectral changes after heat treatment^[28] (color online).

($d_{111}=8.37 \text{ \AA}$), 表明晶体结构中相邻的螺旋链之间发生了滑移, 促使电子给受体之间处于有利于发生电子转移反应的空间构型。从固体紫外-可见漫反射光谱中观察到, 样品发生热致变色后, 在420及630 nm处出现了联吡啶镉自由基吸收峰。此外, 加热后的样品在 $g=2.0027$ 处存在较强的顺磁信号峰。由此可知, 加热不仅能作为激发源促进电子转移反应的发生, 同时可导致配合物中游离的溶剂分子脱去, 拉近电子给受体之间的距离, 使其满足发生光致变色的条件, 体现溶剂分子在调控联吡啶镉基配合物结构堆积及相关光化学活性方面的重要作用。

3.1.2 取代基调控

研究发现, 有机配体上的取代基是影响配合物的结构与性能的重要因素之一。它可以通过氢键、 π - π 相互作用、空间位阻效应等改变晶体内部的堆积模式, 从而调控晶体材料的各种性质^[29-33]。Yaghi课题组^[34]在

此方面开展了代表性的工作, 如利用溶剂热合成法得到了一系列基于对苯二酸的多孔配合物, 并通过改变其上取代基的种类, 成功实现了对催化及吸附性能的调控。

利用取代基的推拉电子效应, 我们探索了其对联吡啶镉基配合物的电子转移及相关变色性能的调控。通过引入辅助配体5-甲基间苯二酸(H_2mip)以及5-硝基间苯二酸(H_2nip), 我们构筑了两例同构的配位聚合物(图5): $\{[\text{Cd}(\text{Bpybc})_{0.5}(\text{mip})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (简称**Cd-mip**)和 $\{[\text{Cd}(\text{Bpybc})_{0.5}(\text{nip})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (简称**Cd-nip**)^[35]。配合物**Cd-mip**和**Cd-nip**具有相同的配位连接和堆积模式, 但辅助配体上取代基的不同造成了光致变色性能的差异: 在365 nm紫外光照射下, 配合物**Cd-mip**的颜色出现明显变化, 3 min后从浅黄色完全变为深蓝色; 而对于配合物**Cd-nip**, 即使照射时间达到15 min, 样品颜色也几乎没有改变。固体紫外-可见漫反射光谱显示, 变色的配合物**Cd-mip**在650和745 nm处出现新的吸收峰, 且峰强度随着光照时间延长而加强, 证明紫外光刺激诱导配合物中发生电子转移, 生成联吡啶镉自由基; 作为对比, 配合物**Cd-nip**的紫外-可见漫反射吸收峰在延长光照时间的情况下变化也很小。为了进一步验证自由基的产生, 我们对光照相同时间的**Cd-mip**和**Cd-nip**进行了半定量电子自旋共振分析, 结果显示, 二者在 $g=2.0038$ 处均出现顺磁信号, 但配合物**Cd-mip**的信号强度远远大于配合物**Cd-nip**。从晶体结构分析发现, 配合物**Cd-mip**中 mip^{2-} 的羧酸氧原子近似垂直于Bpybc的吡啶镉环($\text{O4}\cdots\text{N1}\cdots\text{C11}$ 角为 86.31°), 氧原子与氮原子的距离为 $3.17 \text{ \AA}$; 而在配合物**Cd-nip**中, 涉及 nip^{2-} 的羧酸氧原子和Bpybc中吡啶镉氮的夹角 $\text{O4}\cdots\text{N1}\cdots\text{C11}$ 为 84.50° , 氧氮原子距离为 $3.14 \text{ \AA}$ 。这些数据表明两个化合物中给受体单元具有类似的排布取向, 光致变色性能的差异主要源自于辅助配体上不同取代基的推拉电子效应: nip^{2-} 上的硝基取代基作为强吸电子基团, 不利于羧基给出电子, 而 mip^{2-} 上的甲基取代基具有推电子能力, 可促进羧基给出电子发生光诱导电子转移反应。

3.1.3 阴离子调控

阴离子在晶体工程中有着重要作用^[36,37], 主要体现在以下三方面: 其一是满足电荷平衡的需要, 作为抗衡离子游离在材料孔隙之中, 并起到支撑骨架的作

图 5 (a) Cd-mip 和 Cd-nip 的变色现象; Cd-mip (b) 和 Cd-nip (c) 的光诱导紫外-可见漫反射光谱; (d) Cd-mip 和 Cd-nip 在光照后的电子自旋共振波谱; (e) Cd-mip (左) 和 Cd-nip (右) 中给受体的距离^[35] (网络版彩图)

Figure 5 (a) The photochromism of Cd-mip and Cd-nip. UV-vis diffuse reflectance spectra of Cd-mip (b) and Cd-nip (c) upon 365 nm UV light. (d) The ESR spectra of Cd-mip and Cd-nip after irradiation. (e) The distance between the donor and acceptor in Cd-mip (left) and Cd-nip (right) [35] (color online).

用; 其二是结构导向作用, 阴离子作为模板剂通过诱导有机配体异构从而影响晶体结构; 其三是作为配位位点, 与金属离子直接配位, 使得与金属离子配位的配体属性改变, 许多阴离子(如硫酸根离子、硝酸根离子、卤素离子等)还能起到桥连基团的作用。在联吡啶鎓基配位组装体中, 阴离子不仅可参与配位作用, 同时还会对电子转移过程产生影响, 并由此改变材料的变色性能。

2016年, 我们通过变换金属盐种类, 利用联吡啶鎓分子Bpyen及辅助的甲基间苯二酸阴离子(mip^{2-}), 合成了两例含有不同卤素桥连阴离子的同构配位聚合物(图6): $[\text{Cd}_2(\text{Bpyen})_{0.5}(\text{mip})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{X}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 其中X代表Br或者I^[38]。虽然在氙灯光源照射下两个配合物均能够发生光致变色现象, 但前者在5 min内明显变为绿色, 而后者即使在延长光照条件下也仅淡染绿色。紫外-可见漫反射光谱和电子自旋共振波谱证实两个化合物的光致变色现象均源自光诱导自由基的生成。在相同光照时间下, 含溴配合物中自由基的量近似是含碘化合物的3倍, 说明前者发生了更为有效的光诱导电子转移反应。鉴于两个配合物具有相近的结构堆积,

两个配合物不同的光响应行为被认为与碘离子的重原子效应及快速的电荷复合有关。这一结果清楚表明了阴离子对联吡啶鎓基配合物光诱导电子转移及变色性能的调控作用。

3.2 环境响应材料

联吡啶鎓化合物不仅能在光诱导下发生电子转移形成着色自由基, 产生光致变色现象, 同时可在电、热、压力、还原性试剂甚至辐射诱导下发生电子转移并表现显著的颜色改变。这一特点使其可以对多种环境刺激产生应答。近年来, 我们通过配位组装策略对联吡啶鎓化合物的结构和性能进行了调控, 发展了其在X射线辐射响应、气体探针和多刺激响应材料等方面的应用。

3.2.1 X射线响应材料

X射线是由原子中的电子在能量相差悬殊的两个能级之间的跃迁而产生的粒子流, 具有强的穿透能力。目前, X射线被广泛应用于医疗诊断、科学研究、工业探伤及核能发电等领域^[39-41]。但X射线是一柄双刃

图6 (a) 两个配合物在氙灯照射下的变色现象; (b) 含溴配合物在氙灯照射下的紫外-可见漫反射光谱^[38] (网络版彩图)

Figure 6 (a) The photochromism of two complexes upon xenon lamp irradiation. (b) UV-vis diffuse reflectance spectral changes of the complex containing Br⁻ upon xenon lamp irradiation ^[38] (color online).

剑, 一旦使用不当, 会造成难以估量的损害. 因此, X射线的保护与检测至关重要, 尤其是对核电站的工作人员更是生命安全的保障. 如果X射线辐射量能够提前通过变色程度得到检测, 那么就可以有效发现并避免辐射所带来的伤害. 截至目前, 一些无机化合物, 如普鲁士蓝类似物、二价铁自旋交叉配合物、水锰矿、尖晶石、含铜的多金属氧酸盐等已被证实可通过光致变色现象对X射线进行检测, 但由于自身的限制使其只能在低温环境中检测或者只能检测软X射线($\lambda > 1 \text{ \AA}$)或硬X射线($\lambda < 1 \text{ \AA}$)中的一种. 近几年, 凭借联吡啶鎓基团的光敏感性易通过取代基修饰和晶体结构变化调节光活性的优势, 联吡啶鎓基配合物在可视化X射线检测方面受到越来越多科研工作者的关注, 已实现在常温下同时对软硬X射线作出变色响应^[42,43].

2017年, 我们采用H₂Bpybc·Cl₂和草酸(H₂Ox)作为反应前体, 合成出一例具有广谱光响应能力的配位聚合物: {[Cd(ox)(Bpybc)]·H₂O}_n (简称Cd-Bbc-ox)^[44]. 配合物Cd-Bbc-ox对日光和365 nm紫外光有很强的敏感

性, 在光照下快速地由黄色变为蓝色. 此外, 在对配合物Cd-Bbc-ox的晶体进行X射线衍射分析时, 发现配合物Cd-Bbc-ox发生了变色现象: 在硬X射线(波长为0.71073 Å的钨K α 射线)照射下, 晶体由黄色逐渐变为蓝色; 在软X射线(波长为1.54056 Å的铜K α 射线)照射下, 晶体则由黄色逐渐变为绿色(图7).

在此基础上我们利用相同配体与金属钴盐进行配位组装, 得到了具有Borromean构型的配位聚合物[Co(Bpybc)_{1.5}(H₂O)₃]·NO₃·OH·11H₂O (简称blm-Co)^[45], 配合物blm-Co对硬X射线和软X射线均有快速可逆的变色响应, 但对紫外光及可见光却无响应, 由此实现了对X射线的选择性识别. 在X射线照射下, 配合物blm-Co迅速由红色转化为深蓝色, 并在1 min内完成变色响应和褪色过程. X射线诱导变色伴随着一个可逆的单晶到单晶结构的转化过程(图8), 导致配合物blm-Co晶体部分结构发生收缩, 将富电子羧酸基团上的氧原子和缺电子联吡啶鎓上的氮原子之间的最短距离从4.288(6) Å缩短为4.166(5) Å. 此外, 配合物blm-Co还可以进一步加工成便携式薄膜材料, 用于检测X射线暴露的剂量. 值得注意的是, 配合物blm-Co的X射线变色响应可以在100~333 K的宽温度范围内发生, 这使其具有在室内或者室外广泛温度范围内的应用潜力. 需要指出的是, 这两例X射线响应材料中给受体单元的位置和取向均与常规电子转移途径存在一定偏离, 表明在体系中引入强的还原性物种或提高激发能有助于促进电子转移反应的发生.

3.2.2 气体探针材料

氨气作为蛋白质代谢的最终产物, 是自然界中常见的气体之一, 被广泛应用到食品、化肥、染料和制冷等行业, 但氨气具有强刺激性和毒性, 被人体吸收可诱发严重疾病. 此外, 氨气还会与大气成分发生反应生成二次颗粒物, 对大气能见度和全球辐射平衡造成破坏. 为了人类身体健康, 及时有效地对氨气泄露进行检测极为重要.

氨是具有还原性的路易斯碱, 可与缺电子的吡啶鎓单元(路易斯酸)作用并发生电子转移反应. 利用这一特点我们设计合成了对氨分子具有吸附及着色响应的联吡啶鎓基多孔配位聚合物: [Zn₂(Bpby)-(PMC)_{1.5}]·12H₂O (H₄PMC为均苯四酸)^[46]. 该配合物暴露于氨气环境中几秒钟即出现明显的变色现象, 由黄

图7 配合物Cd-Bbc-ox在可见光(a)、紫外光(b)和X射线(c)照射下的变色现象^[44] (网络版彩图)

Figure 7 The color changes of Cd-Bbc-ox under visible (a), UV (b) and X-ray (c) irradiation ^[44] (color online).

图8 配合物blm-Co在X射线照射下的变色现象(a)以及局部晶体结构变化(b)^[45] (网络版彩图)

Figure 8 The color evolution (a) and local structural changes (b) of blm-Co after X-ray irradiation ^[45] (color online).

色变为深蓝色(图9); 将变色后的样品放置在空气中约两周后, 样品又逐渐褪回至初始的颜色。上述实验现象表明配合物对氨气的变色响应具有可逆性。通过固体紫外-可见漫反射光谱和电子自旋共振波谱可知, 变色后的样品在620 nm处出现新的强吸收峰, 并且在 $g=2.0029$ 处存在较强的顺磁信号, 说明配合物的氨气变色响应能力来源于氨气诱导电子转移生成联吡啶鎓自由基。

3.2.3 多刺激响应材料

虽然联吡啶鎓配位聚合物作为变色响应材料已取得显著进展^[47], 但其中大部分仅对单一的刺激发生响应。事实上, 外界环境刺激种类多种多样, 单一的刺激响应行为在一定程度上限制了联吡啶鎓配位化合物材料在实际中的应用。为解决这一难题, 我们将Co(II)离子配位场相关的变色行为与联吡啶鎓的光诱导电子转移过程相结合, 发展了由联吡啶鎓DBCbpy和金属Co(II)离子基于配位键和氢键构筑的多刺激响应型超分子骨架材料: $[\text{Co}(\text{DBCbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (简称Co-SN)^[48]。Co-SN在光、热、氨气或有机胺及有机溶剂的多种刺激下, 均发生可逆的变色现象(图10)。

Co-SN在365 nm光照下发生显著颜色改变, 由橙色变成紫色。其固体紫外-可见漫反射光谱在405和610 nm处分别出现两个新吸收峰, 且峰强度随光照时间延长而增大。此外, 变色后的样品在 $g=2.0034$ 处出现较强的顺磁信号, 证实其变色现象是由紫外光诱导电子转移生成自由基导致。变色后的样品能够在3 min内

图9 多孔配合物对氨气的吸附响应策略(a), 配合物的氨气吸附-脱附等温曲线、氨气诱导单晶到单晶转化及伴随的颜色改变(b)^[46] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Strategy for ammonia adsorption with visual color response. (b) The N_2 sorption isotherm, structural transformation and color change of the crystal after exposure to NH_3 ^[46] (color online).

图 10 (a) Co-SN光照变色现象及空气中褪色现象; (b) Co-SN的光诱导紫外-可见漫反射光谱以及电子自旋共振波谱变化; (c) Co-SN热致变色及潮湿环境褪色现象; (d) Co-SN在加热前后的紫外-可见漫反射光谱及电子自旋共振波谱变化; (e) Co-SN在不同氨/胺熏蒸及溶剂浸泡下的变色现象^[48] (网络版彩图)

Figure 10 (a) The photochromism of Co-SN under 365 nm light. (b) UV-vis diffuse reflectance and ESR spectral changes of Co-SN under 365 nm light. (c) The color change of Co-SN upon dehydration and rehydration. (d) UV-vis diffuse reflectance and ESR spectral changes of Co-SN before and after dehydration. (e) The color change of Co-SN in the presence of ammonia/amine vapors and organic solvents ^[48] (color online).

褪回原色,并在多次生色和褪色循环中保持良好的光活性及结构稳定性。

Co-SN在80℃下加热3 min后,由橘黄色变为紫色,但热致变色后的电子自旋共振波谱未出现联吡啶鎓自由基的特征信号,表明Co-SN的热致变色并非由光诱导电子转移引起。通过比较变色前后Co-SN的紫外-可见漫反射光谱,发现变色样品在630 nm处出现新吸收峰,接近于三角双锥配位构型中Co(II)离子的 $^4A_2'(F) \rightarrow ^4E'(F)$ 电子跃迁。这些数据说明Co-SN的热致变色现象是由加热后晶体失水导致金属Co(II)离子配位环境改变引起的。

Co-SN的菱形孔道表面分布着大量的联吡啶鎓基团,是潜在的路易斯碱类物质的作用位点。这一特征使

得Co-SN对氨气或有机胺等路易斯碱呈现特有的变色响应。尺寸较小且具有强还原性的路易斯碱,如氨气和乙二胺,在30 s内即诱导Co-SN由橙黄色变为紫色。而在三乙胺、1,2-丙二胺及1,3-丁二胺等具有较大尺寸的路易斯碱熏蒸下,即使延长到30 min也无颜色变化。变色后的样品分别在 $g=2.0036$ 和 $g=2.0024$ 处出现顺磁信号,证明变色过程与联吡啶鎓自由基的产生相关。

除了氨气和乙二胺,一些常见的有机溶剂同样能诱导Co-SN变色。在二甲基亚砜(DMSO)和 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中浸泡后,Co-SN变为深紫色,在乙醇和甲醇溶液中浸泡后,Co-SN变为紫色,在乙腈和乙酸乙酯中浸泡后,Co-SN仅略显橙红色。该溶剂诱导变

色现象与溶剂的DN(donor number)值密切相关, DN值越大, 电子转移效率越高, 颜色变化越明显. 在以往的文献中, 很少有涉及超分子骨架材料溶致变色能力的报道, 即使是超高溶剂耐受性的HOF-8和SOF-7也不具有溶致变色能力^[49,50]. 而Co-SN不仅对不同极性的有机溶剂呈现变色响应, 还具有强溶剂耐受性, 在上述有机溶剂中浸泡24 h后, 其整体骨架仍能保持稳定.

3.3 开关材料

吡啶铕分子具有优异的光电化学活性, 其在光照条件下或遇见较强的还原剂能够发生电子转移反应产生自由基. 与带正电荷的吡啶铕基团相比, 自由基态的紫外吸收谱会产生新的吸收峰, 这种变化不仅会使化合物呈现出特有的颜色变化, 同时能对其荧光发射产生影响. 此外, 电子转移过程还会降低吡啶铕分子骨架上的电场梯度, 从而影响到客体分子间的相互作用. 因此, 利用吡啶铕分子的电子转移过程可以实现对配

合物的荧光发射以及吸附行为的有效调控.

3.3.1 荧光开关材料

荧光开关材料在信息存储、光学转换器件以及化学检测等领域均具有重要的应用前景. 然而如何在外部刺激条件下产生较明显的荧光对比信号并实现非损伤荧光读出仍是该领域的难点. 通过分子组装将具有光活性的有机小分子引入到配位聚合物骨架中, 利用光化学反应来调控荧光发射在解决上述问题方面具有很大的优势^[51].

2011年, 我们利用硝酸铕(III)与联吡啶铕Bpybc及苯甲酸钠进行组装合成了配位聚合物: $\{[\text{Eu}(\text{BA})\text{-(Bpybc)}_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{NO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (BA为苯甲酸根)^[52], 利用Eu(III)离子的发光结合联吡啶铕的光致变色性能实现了荧光开关调控(图11). 该配合物的光致变色行为具有波长依赖性, 在大于460 nm的可见光照射下, 无光致变色现象; 而在365 nm紫外光下几分钟内迅速由黄色变为深蓝色. 通过紫外-可见漫反射光谱可知, 变

图 11 (a) Eu(III)配合物在365 nm光照射下紫外-可见漫反射光谱及体相材料的颜色变化; (b) Eu(III)配合物在365 nm光照射前后的电子自旋共振波谱变化; (c) Eu(III)配合物在365 nm光持续照射下的荧光发射强度变化, 插图为其荧光激发光谱; (d) Eu(III)配合物的可逆荧光开关过程; (e) Eu(III)配合物的荧光无损读出表征及可逆荧光开关循环^[52] (网络版彩图)

Figure 11 (a) UV-vis diffuse reflectance spectral changes and color evolution of Eu(III) complex under 365 nm light. (b) ESR spectral changes of Eu(III) complex under 365 nm light. (c) The luminescence spectral changes of Eu(III) complex under 365 nm light. The inset shows its excitation spectrum. (d) An illustration of photoswitching of Eu(III) complex. (e) The nondestructive readout capabilities and switching cycle of Eu(III) complex^[52] (color online).

色后的配合物在410和630 nm处出现强吸收峰, 结合ESR信号的产生($g=2.0016$), 证明光诱导联吡啶鎇自由基的形成. 配合物在紫外-可见光区范围内存在多个激发谱带, 除355 nm处与配位相关的最强峰外, 还在395、416、465和536 nm出现归属于Eu(III)的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ 、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 和 ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_1$ 电子跃迁的尖峰, 有助于对激发波长进行选择以避免光致变色引起负面影响. 在465 nm激发波长下, 配合物的荧光发射波长为594、616、651和694 nm, 分别对应Eu(III)的 $f-f$ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j=1\sim4$)跃迁. 在365 nm紫外光下, 配合物出现光致变色现象, 且荧光强度随光照时间延长逐渐减弱并最终消失. 通过对比发现该配合物的荧光发射光谱与变色之后的紫外-可见漫反射光谱之间存在部分重叠. 因此, 荧光淬灭主要由处于激发态的Eu(III)与光生Bpybc $\cdot$ 自由基之间的分子内能量转移所致. 将荧光淬灭后的样品放在空气中一段时间后, 又能恢复初始的颜色和荧光强度. 这种可逆的荧光开关过程可循环至少7次. 荧光激发波长和光致变色波长的有效分离、多次可循环的开关过程、高的荧光对比度及稳定性表明联吡啶鎇基金属配合物在荧光无损读出材料领域广阔的发展空间.

同稀土金属相比, 过渡金属储量丰富且价格低廉, 在荧光开关材料构筑方面更具有实用性. 我们在阴离子调控联吡啶鎇配合物光致变色性能的基础上, 探究了过渡金属配合物 $[Cd_2(Bpyen)_{0.5}(mip)_2(H_2O)_2 \cdot DMF \cdot Br] \cdot 3H_2O$ ^[38]在荧光开关方面的应用. 该配合物具有宽的激发光谱, 最大激发波长在467 nm. 在此波长激发下, 配合物发射强荧光, 最大发射出现在590 nm, 主要源自联吡啶鎇配体的贡献, 这与稀土Eu(III)配合物

有很大差别. 该激发波长下样品不发生变色, 也不出现荧光强度损失. 但氙灯照射下, 样品由橙色变为绿色的同时, 荧光发射强度逐渐减弱直至消失. 将荧光淬灭后的样品置于黑暗和空气中几天后, 绿色褪为橙色且荧光发射又恢复到初始状态, 这表明利用联吡啶鎇基过渡金属配合物也可实现荧光激发波长和光致变色波长的分离, 并保障荧光开关响应的可逆性.

在此基础上, 我们利用双羧酸取代的联吡啶鎇DBCbpy $^-$ 与过渡金属Zn(II)离子组装得到配位聚合物: $\{[Zn_3(DBCbpy)_2(H_2O)_8] \cdot 2SO_4 \cdot 2H_2O\}_n$ ^[53]. 该配合物在氙灯或365 nm光照射下通过光诱导电子转移生成联吡啶鎇自由基, 并伴随由橙色到蓝色的颜色改变(图12). 在450 nm波长的光激发下, 配合物发出淡黄色荧光, 最大发射波长在542 nm, 源自联吡啶鎇配体的贡献. 在365 nm光源的照射下, 荧光发射强度逐渐减弱至消失. 变色后的样品在黑暗中放置后, 荧光发射会恢复到初始强度, 这个可逆过程能够循环多次而不明显影响荧光强度. 锌元素无毒、廉价并且储量丰富, 用其合成具有荧光非损伤读出性质的晶态材料可以很好地解决稀土金属价格昂贵且储量少、金属镉毒性较大等问题.

3.3.2 多孔材料的性能调控

随着化工行业的快速发展, 人们对具有可控吸附性能的智能多孔材料的需求日益扩大. 表面修饰作为一种有效改善多孔材料吸附能力的方法, 得到科研工作者的高度重视. 常见的修饰手段是将具有特殊功能的无机或者有机基团引入到多孔材料的孔壁上, 然而这种方法大多要求高温、无水、无氧等苛刻的实验条

图12 (a) 锌配合物的光诱导紫外-可见漫反射光谱变化及晶体的变色现象; (b) 锌配合物在365 nm光照射下的荧光发射强度变化; (c) 锌配合物的可逆荧光开关循环^[53] (网络版彩图)

Figure 12 (a) UV-vis diffuse reflectance spectral changes and color evolution of Zn(II) complex under light irradiation. (b) The luminescence spectral changes of Zn(II) complex under 365 nm light. (c) Fluorescence switching cycle of Zn(II) complex^[53] (color online).

件,极大地限制了其的推广和普及^[54].相比之下,光驱动的表面修饰法因其廉价、无环境污染、便于操作等优点可作为调控材料吸附能力的有效替代手段.目前已报道的光敏性有机配体主要有二芳基乙烯、偶氮苯、俘精酸酐、螺吡喃和螺噁嗪等^[6-10].在光照条件下,这些分子能发生开环和闭环、[2+2]环加成以及顺-反异构等反应,使得多孔材料的孔道结构发生变化,并由此调控其吸附性能.但能够保持原始的孔道结构,通过变换孔表面作用力来改善其吸附能力的例子还相当少见.吡啶鎓分子具有正负电荷分离的特点,分子骨架存在较大的电场梯度,容易与极性分子产生较强的相互作用.光照后,吡啶鎓分子发生电子转移生成自由基,表面的电场梯度变弱,会降低对极性分子的吸引力.利用这一特点可对多孔材料进行光驱动的表面修饰,由此调控其吸附选择性和吸附能力.

我们采用含有多个配位位点的单吡啶鎓化合物 $\text{H}_3\text{TTTPC}\cdot\text{Br}_3$ 通过自组装的方法得到一例含有稀土Eu的多孔配位聚合物: $[\text{Eu}(\text{TTTPC})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{NO}_3\cdot\text{Br}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (简称Eu-TPC)^[55].Eu-TPC对紫外光有强的光敏性,即使在强度较弱的365 nm紫外光(20%功率,66 mW)照射下,颜色也能在10 min内从无色变为淡黄色,并且在相同照射时间里光致变色程度与紫外光功率呈正相关(图13).固体紫外-可见漫反射光谱在450 nm处出现逐

渐增强的宽吸收峰,且变色的样品在 $g=2.0058$ 处存在较强的顺磁信号峰,证明光致变色现象由吡啶鎓自由基引起.X射线光电子能谱(XPS)分析证实光生自由基产生涉及从游离的溴离子及从羧酸根基团到吡啶鎓的两种光诱导电子转移过程.

Eu-TPC中一维孔道的最大特点是表面被TTTPC配体的吡啶鎓部分所修饰,这种独特的电荷梯度分布特点使其易于吸附极性溶剂分子,如甲醇和乙醇,并可通过光诱导电子转移对其吸附能力进行调控.变色后的配合物Eu-TPC对甲醇的吸附量由6.21降至1.95 mmol/g;乙醇的吸附量由4.54下降至1.68 mmol/g,减少量均超过60%.光照后的样品在吸附甲醇之后的PXRD图谱与初始样品一致,这说明光照后吸附量的降低与孔道坍塌无关.另一方面,固体紫外-可见光谱和ESR表明光照后的样品在吸附甲醇蒸气之后依然存在吡啶鎓自由基.因此吡啶鎓自由基的产生是导致甲醇吸附量降低的主要原因.在光照条件下,电子从羧酸根和游离的 Br^- 离子转移到吡啶鎓生成自由基,电荷的重新分布减弱了孔道中的电场梯度,使得孔道和甲醇分子间的相互作用减弱,最终导致吸附量下降.相比之下,Eu-TPC对非极性环己烷分子的吸附量很低,只有0.03 mmol/g,而且光照后吸附量也没有发生明显改变.

进一步研究发现,Eu-TPC还能吸附 I_2 分子,并且

图 13 (a) Eu-TPC在不同功率紫外光下450 nm处的吸收峰强度变化及变色现象; (b) Eu-TPC在365 nm光照下紫外-可见漫反射光谱; (c) Eu-TPC中一维孔道结构; (d) Eu-TPC在光照前后对甲醇和乙醇的吸附曲线; (e) 孔道内光诱导电子转移途径; (f) Eu-TPC吸附单质碘时紫外-可见吸收谱及230 nm处特征吸收峰的变化; (g) 吸附碘单质前后Br 3d的XPS能谱变化^[55] (网络版彩图)

Figure 13 (a) The relative intensity of the absorption band at 450 nm and the color evolution of Eu-TPC under 365 nm light with different powers. (b) UV-vis spectra of Eu-TPC upon 365 nm light. (c) The 1D channel in Eu-TPC. (d) Adsorption isotherms of the original and photoirradiated Eu-TPC toward methanol and ethanol. (e) Photoinduced electron transfer pathways in pore space. (f) Changes in UV-vis spectra and relative intensity of absorption band at 230 nm during I_2 adsorption. (g) XPS core-level spectra of Br 3d in Eu-TPC before and after I_2 adsorption^[55] (color online).

同样具有光控效应. 将粉末状**Eu-TPC**浸泡在含有碘单质的环己烷溶液中, 粉末样品逐渐变黄且环己烷溶液由粉红色变成无色. 同时, 碘单质的特征吸收峰随放置时间延长急剧下降, 证明碘单质被**Eu-TPC**有效吸附. XPS分析发现, 在吸附碘离子后, Br 3d的结合能移向高能区, 表明游离在孔道中的溴离子可与碘单质发生相互作用. 有趣的是, 光照后电子从溴离子转移到吡啶鎓单元后削弱了对 I_2 的结合能力, 不仅吸附效率明显变慢, 吸附量也显著下降.

4 电荷转移

早在1952年, 美国学者Mulliken^[56]就提出了电荷转移(CT)理论. 作为一种特殊类型的非共价相互作用, CT作用在超分子化学领域得到广泛关注. 不同于其他种类的分子间相互作用, CT作用发生在缺电子的电子受体和富电子的电子给体之间. 此外, 通过CT作用, 电子受体和电子给体之间还会形成电荷转移复合物, 从而产生颜色及性质方面的改变. 以下就基于CT作用构筑的联吡啶鎓配合物在骨架稳定化、离子探针和客体吸附响应材料三个方面的研究进展进行了概括总结.

4.1 骨架稳定化

配位聚合物中常见的超分子相互作用, 如氢键和 π - π 作用力, 在保持结构稳定性方面均有一定的缺点: 氢键作用力很容易被碱性环境破坏, 而 π - π 作用能够任意地在两个处于合适堆积取向的芳香环之间形成, 所以不具有可控性. 相比之下, CT作用不但具有可控性(必须在电子受体和给体之间形成), 而且电子受体和给体之间固有的互补特性赋予其更高的强度, 并不易受酸碱性的影响(图14). 因此, 将CT作用引入联吡啶鎓配位聚合物中有助于提升主体骨架的稳定性.

2018年, 我们通过含有羟基给电子基团的5-羟基间苯二酸(H_2 HIPA)与联吡啶鎓分子进行配位组装合成了化合物 $[Cd(Bpybc)(HIPA)(H_2O)] \cdot 5H_2O$ (简称**PSN-Cd**)^[57]. 在该化合物中, 含羟基给电子基团的 $HIPa^-$ 离子与缺电子的吡啶鎓分子之间存在CT作用(图15), 由此将离散的结构基元连接形成三维多孔框架. CT作用的存在可通过**PSN-Cd**显示很深的颜色(棕色, 不同于白色的反应物)及在450 nm处出现额外的特征吸收峰

图14 基于CT作用构筑多孔超分子骨架材料^[57] (网络版彩图)

Figure 14 Synthesis strategy of CT-bearing porous supramolecular networks (PSNs) ^[57] (color online).

图15 (a) PSN-Cd中含Bpybc侧臂的配位螺旋链; (b) 邻近螺旋链的堆积模式; (c) 含有蜂窝型孔道的三维堆积结构; (d) PSN-Cd中的六边形一维孔道^[57] (网络版彩图)

Figure 15 (a) The helical chains with lateral Bpybc ligands in PSN-Cd. (b) The stacking mode of adjacent helical chains. (c) Honeycomb-shaped 3D framework in PSN-Cd. (d) The hexagon-shaped 1D channel in PSN-Cd ^[57] (color online).

证实. 骨架中的强电荷转移作用使**PSN-Cd**显示出耐热、耐酸以及耐溶剂性, 即使将其浸泡在乙二醇四乙酸钠溶液中拔掉镉原子后, 整个骨架仍然能够保持稳定. 这表明CT作用在提升配位组装体的稳定性方面具有独特的优势. 此外, 该化合物的孔道表面分布着大量的 $-COO^-$ 和 $-OH$ 基团, 能与染料分子罗丹明B的 $-COOH$ 基团形成氢键, 不仅对其具有吸附作用, 还能将其从带有同种电荷且分子尺寸相近的染料分子中

分离出来, 弥补了离子交换法中MOF以及COF材料无法分离具有同种电荷的染料分子的弊端.

4.2 离子探针

CT作用不仅能作为结合力参与组装体的构筑, 诱导并稳定特定的骨架结构. 利用其形成电荷转移复合物后呈现的颜色改变, 还可以实现离子的选择性识别与响应. 将配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Bpybc})_2] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (简称**Cd-Bbc-1**)^[28]分别浸泡在含有卤素和拟卤素离子(Cl^- 、 SCN^- 、 N_3^- 和 I^-)的水溶液一段时间后, 通过离子交换作用, 得到系列配合物 $\{[\text{Cd}(\text{Cl})_2(\text{Bpybc})] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (简称**Cd-Bbc-2**)、 $\{[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{Bpybc})]\}_n$ (简称**Cd-Bbc-3**)、 $\{[\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{Bpybc})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (简称**Cd-Bbc-4**)和 $\{[\text{Cd}(\text{I})_2(\text{Bpybc})]\}_n$ (简称**Cd-Bbc-5**). 该过程以单晶到单晶的转换方式完成(图16), 并伴随着颜色的改变. 这一颜色变化随卤素和拟卤素离子的给电子能力增强而加深, 表明随着离子交换过程中具有较强给电子能力的阴离子引入, 它们会与联吡啶镉单元之间形成作用程度不同的电荷转移复合物. 阴离子给电子能力越强, 电荷转移作用也越强, 从而展示出不同的颜色. 配合物**Cd-Bbc-3**、**4**和**5**的固体紫外-可见漫反射光谱中分别在430、415和450 nm处出现了属于 SCN^- 、 N_3^- 和 I^- 离子与Bpybc配体形成的电荷转移带; 而由于 Cl^- 离子较弱的给电子能力, 电荷转移作用在配合物**Cd-Bbc-2**中表现的并不明显. 由此可见, 利用阴离子与吡啶单元的电荷转移作用不同, 可以开发对不同阴离子有颜色识别能力的探针材料.

4.3 客体吸附响应材料

不仅是无机阴离子, 有些含有芳香环的中性客体分子也能够诱导联吡啶镉配合物变色. 利用草酸根(ox^{2-})作为辅助配体进行组装, 得到联吡啶镉配位聚合物: $\{[\text{Mn}_2(\text{Bpybc})(\text{ox})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (简称**Mn-Bbc**)^[58]. 该配合物中草酸配体 ox^{2-} 与金属Mn(II)离子通过配位键形成一个蜂窝状的二维层结构, 联吡啶镉配体Bpybc则作为柱单元将邻近的层与层相连, 从而构成一个具有大孔道的三维结构(图17). 由于孔道表面的联吡啶单元具有缺电子性, 使得配合物**Mn-Bbc**吸附电子给体如对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚和苯胺, 并与之形成不同程度的电荷转移复合物, 从而起到颜色识别作用. 因此, 联吡啶镉基孔材料可作为性能优良的有机

图 16 (a) 阴离子交换实现的单晶到单晶转换过程; (b) **Cd-Bbc**系列配合物的颜色及在光照下的颜色改变; (c) 配合物**Cd-Bbc-1**(黑)、**2**(红)、**3**(绿)、**4**(蓝)和**5**(青绿)的固体紫外-可见漫反射光谱^[28] (网络版彩图)

Figure 16 (a) Anion exchange-induced structural transformation. (b) Anion- and photo-induced color changes of **Cd-Bbc** series. (c) UV-vis diffuse reflectance spectra of **Cd-Bbc-1** (black), **2** (red), **3** (green), **4** (blue) and **5** (dark green) ^[28] (color online).

图 17 (a) 配合物在[100]方向上的孔道结构; (b) 配合物**Mn-Bbc**吸附不同客体分子后的变色现象^[58] (网络版彩图)

Figure 17 (a) Perspective views of channels running along the [100] directions. (b) The color change of **Mn-Bbc** after guest-inclusion ^[58] (color online).

客体吸附响应材料.

在此基础上, 我们通过单晶到单晶转换的方式利用多孔配位聚合物 $[\text{Zn}_2(\text{L})(\text{PMC})_{1.5}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (简称**Zn-L**, L为Bpby)^[59]对不同种类的有机客体分子的吸附及变色响应进行了更深入的研究(图18). 将配合物**Zn-L**浸泡在5 mL的苯酚及其衍生物(苯酚、氨基苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚)水溶液中24 h后, 得到**Zn-L@phenol**、**Zn-L@catechol**、**Zn-L@resorci-**

图 18 配合物吸附苯酚及苯胺类客体分子后的晶体结构及颜色改变^[59] (网络版彩图)

Figure 18 Crystal structures and color changes of Zn-L@Guests ^[59] (color online).

nol、Zn-L@hydroquinone、Zn-L@o-aminophenol; 浸泡在2~3 mL的苯胺及硝基苯胺乙醇溶液中53 h, 得到了配合物Zn-L@1.5aniline、Zn-L@0.5m-nitroaniline; 但在相同的实验条件下, 苯和硝基苯并不能被吸附到配合物的主体骨架中. 从苯酚、间苯二酚、对苯二酚到邻苯二酚, 从硝基苯胺、苯胺到氨基苯酚, 随着客体分子给电子能力的增强, 客体包覆材料的颜色逐渐加深, 这一选择性的吸附及识别响应行为进一步表明给受体电荷转移作用起主导作用. X射线单晶衍射分析结果表明, 吸附客体分子后配合物的主体结构骨架依然保持原有的连接及堆积模式, 但随客体分子的构型及作用方式不同而产生一定的骨架形变. 需要指出的是, 该系列化合物中给受体的芳环之间并未采取传统电荷转移复合物中紧密的平行堆积方式, 而是芳环间存在较大的间距及偏转. 但固体紫外-可见漫反射光谱表明苯酚及苯胺类分子进入配合物的主体骨架中后均在350 nm以上的长波区出现新的宽吸收带, 证明主客体之间电荷转移作用的存在. 这一结构分析数据为进一步理解电荷转移作用提供了重要参考.

5 电子转移与电荷转移的协同作用

在分子组装体系中引入电荷转移作用可拓展其吸收范围, 并由此改变基态化合物的电子布居状态及颜

色. 如果将这一特征变化与联吡啶鎓及其衍生物的光诱导电子转移过程相结合, 有可能对该体系的光响应能力及光致变色行为产生影响. 此外, 光诱导电子转移生成吡啶鎓自由基, 改变了吡啶鎓环的电子云密度, 降低了其自身的缺电子属性, 使得其与给体分子间作用减弱, 导致相关组分间的电荷转移作用强度发生动态变化, 可由此实现分子骨架的动态运动并产生光机械现象. 基于这些考虑, 我们利用电子转移和电荷转移之间的协同作用, 构筑了一系列性能新颖的联吡啶鎓配位聚合物, 探索了其在光致变色材料的颜色调控、多态响应材料和动态结构响应材料领域的应用.

5.1 光致变色材料的颜色调控

联吡啶鎓小分子经第一步还原反应产生的自由基通常为蓝色或紫色, 这使得其作为光致变色材料因颜色不够丰富而在实际应用方面受到一定限制. 通过配位组装的方法引入额外的生色团或利用分子间的相互作用改变组装体的吸收范围, 可以实现对材料变色性能的调控. 例如, Bpybc作为内盐分子随晶型不同显白色或无色, 在光照条件下通过电子转移反应生成蓝色的自由基^[60], 将其与金属Cd(II)离子及卤素/拟卤素进行组装, 得到具有相同配位和堆积模式的配位聚合物 $\{[\text{Cd}(\text{Cl})_2(\text{Bpybc})] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ 、 $\{[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{Bpybc})]\}_n$ 和 $\{[\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{Bpybc})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[28]. 由于卤素和拟卤素阴离子给电子能力的差异, 它们与联吡啶鎓盐形成不同程度的电荷转移作用, 分别显黄白色、黄色和绿色. 在氙灯照射下则变为深蓝色、黄绿色和深绿色(图16). 半定量的顺磁共振分析表明, 在同一光源下照射相同时间后的自由基相对生成量是 $\text{Cl}^- > \text{N}_3^- > \text{SCN}^-$, 表明引入不同给电子能力的阴离子后极大地影响了配合物的光诱导电子转移效率及光生自由基的数量, 使材料变色的深浅产生差异, 而不同程度的电荷转移作用也对材料颜色有影响. 利用电荷转移与电子转移的协同作用, 不仅使得具有单一颜色的联吡啶鎓功能单元通过分子组装呈现多彩的颜色, 还可通过二者的复合对光致变色的终态颜色进行调控. 这一工作为对光致变色材料进行改性提供了新思路.

5.2 多态响应材料

迄今基于不同光活性基团的光刺激响应材料已被开发^[6-11]. 其中螺吡喃、螺噁嗪、二芳基乙烯、俘精酸

酞衍生物等是基于光诱导开环/闭环反应; 席夫碱的光致变色能力源于酮式和烯醇式的互变异构; 偶氮苯衍生物在光刺激下发生顺反异构; 联吡啶鎓及其衍生物则是通过光诱导自由基生成和氧气淬灭的方式完成可逆的颜色互变过程。上述光刺激材料的响应过程都是在两个状态之间相互转化。开发出能够利用不同波长的光源实现三个或者多个状态相互转化的刺激响应材料仍是材料领域面临的挑战。

1,2-二(4-吡啶基)乙烯(简称4,4'-bpe)作为绿色化学和超分子化学领域的“明星分子”, 能够在特定的堆积模式下发生光诱导[2+2]环加成反应, 生成环丁烷衍生物。对4,4'-bpe一端的吡啶氮采用季铵盐修饰的方法, 可以赋予该分子类似于联吡啶鎓的光致变色活性, 由此得到兼具光诱导[2+2]环加成活性和光致变色性质的乙烯基吡啶鎓材料。该类吡啶鎓的主要吸收带出现在270~400 nm区间, 紫外光照射不仅可以诱导[2+2]环加成反应, 同时也能促进光诱导电子转移反应的发生^[61], 这为利用不同波长的光源独立控制环加成反应

及电子转移反应两种反应途径以实现多态转化带来挑战。我们以烯烷基吡啶鎓分子BCbpe为主配体, 富电子的均苯四酸离子(btec⁴⁻)为辅助配体, 合成了一例优良的双刺激多态响应材料: [Cd(BCbpe)(btec)_{0.5}](简称**Cd-Bpe**)^[62]。富电子的btec⁴⁻既可以促进电子转移发生, 又能够与吡啶鎓环之间形成较强的电荷转移作用(图19), 将配合物**Cd-Bpe**的吸收波长扩展到长波范围, 借此实现不同波长调控环加成反应和电子转移过程。

虽然组装单元均为无色化合物, 但**Cd-Bpe**呈现较深的红色。除了最大峰值在320 nm的紫外区吸收峰, 固体紫外-可见漫反射光谱还在530 nm呈现宽的吸收峰, 证实电荷转移作用的形成。在可见光照射下, **Cd-Bpe**由红色变为棕色(**Cd-Bpe-550**), 并在长波区域(720和803 nm)出现两个新的吸收峰。**Cd-Bpe-550**的电子自旋共振波谱显示 $g=2.0026$ 处存在较强的顺磁信号, 但X射线粉末衍射和溶液中的核磁共振氢谱没有发生任何改变, 排除了发生光诱导[2+2]环加成反应的可能, 说明在550 nm的光照射下产生变色的原因是发生光诱

图 19 (a) 配合物**Cd-Bpe**中btec⁴⁻配体与吡啶鎓环之间的相互作用; (b) 配合物**Cd-Bpe**、**Cd-Bpe-550**和**Cd-Bpe-365**之间的相互转换过程; (c) 配合物**Cd-Bpe**在550 nm可见光照射前后紫外-可见漫反射光谱及变色现象; (d) 配合物**Cd-Bpe**、**Cd-Bpe-550**和**Cd-Bpe-365**的电子自旋共振波谱; (e) 配合物**Cd-Bpe**在365 nm光照下紫外-可见漫反射光谱及变色现象^[62] (网络版彩图)

Figure 19 (a) The intermolecular interaction in **Cd-Bpe**. (b) Dual-stimuli multi-state responsive process between **Cd-Bpe**, **Cd-Bpe-550** and **Cd-Bpe-365**. (c) UV-vis diffuse reflectance spectra and color evolution of **Cd-Bpe** under 550 nm light. (d) ESR spectra of **Cd-Bpe**, **Cd-Bpe-550** and **Cd-Bpe-365**. (e) UV-vis diffuse reflectance spectra and color evolution of **Cd-Bpe** under 360 nm light ^[62] (color online).

导电子转移生成烯烷基吡啶鎓自由基。

当**Cd-Bpe**暴露在365 nm的紫外光下会出现另一种光致变色现象,**Cd-Bpe**由红色变成黑红色(**Cd-Bpe-365**),并在晶体表面出现了开裂现象。随着照射时间的延长,720和803 nm处的乙烯基吡啶鎓自由基吸收峰逐渐被750 nm的吸收峰代替,而320 nm处的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子转移吸收峰强度急剧下降。核磁共振氢谱分析表明该过程发生了光环合反应。顺磁信号的出现、750 nm处的新吸收峰以及XPS的测定结果表明,365 nm光照不仅引发[2+2]光环加成反应,还诱导该环合产物发生光致电子转移形成含有环丁烷基团的自由基。在烯烷基吡啶鎓的研究工作中^[63],改变激发光波长或强度往往仅能发生环合反应或产生一种自由基态。但在配合物**Cd-Bpe**中,通过引入适宜的电荷转移作用拓展材料的光吸收到长波区,使得生成烯键连接的吡啶鎓自由基的过程与环合反应能够独立发生,保障了材料对不同激发光区别响应。这一策略为开发新型多态响应材料提供了新思路。

5.3 动态结构响应材料

近年来,光诱导动态结构响应材料由于在药物运输、人造肌肉、传感器等方面的广泛应用,已成为材料领域的研究热点^[64]。在众多光诱导动态响应材料中,配位化合物的结构多样性和柔性有利于动态响应过程的发生,而其结晶性的特征使得响应机理还能够通过X射线单晶衍射分析得以证明。在以往报道中,大多数的动态响应材料中含有光致变形分子,如二芳基乙烯、偶氮苯或烯基衍生物等,这些分子通过开环/闭环、顺反异构或者二聚化等方式引起结构的转变。联

吡啶鎓及其衍生物属于缺电子体系,在基态条件下能与给电子基团形成CT作用。在光照条件下,该类分子能通过电子转移生成自由基,改变吡啶鎓环的电子云密度,降低了其自身的缺电子性,使得与给体分子间作用减弱,可以导致相关组分间的CT作用强度发生动态变化,进而诱导分子骨架发生运动。通过合成吡啶鎓配合物,利用电子转移和电荷转移这一协同作用,有望获得优良的光诱导动态结构响应材料。

2018年,我们利用Bpyen²⁺以及5-甲基间苯二酸(H₂mip)辅助配体和Zn(II)离子通过自组装合成了配位聚合物:[Zn(Bpyen)_{0.5}(mip)(Hmip)]•3.5H₂O•0.5DMF(简称**Zn-mip**)^[65]。利用结构中Bpyen²⁺与mip²⁻离子间电子转移与电荷转移的协同效应实现了固态条件下的机械运动。在**Zn-mip**的结构中(图20),邻近的配位聚合网相互穿插形成二维层状结构。在相邻的层状结构间,缺电子的吡啶鎓环与富电子的Hmip⁻配体之间的质心距离为3.79 Å,两芳环的夹角为4.02°,这样的取向有利于CT作用的形成。**Zn-mip**为棕色,并且在480 nm附近出现不属于组装单元的宽带吸收,证实电荷转移作用的形成。用365 nm波长的光照射1 min时,**Zn-mip**的晶体颜色变为绿色。继续光照4 h后,绿色逐渐褪去,颜色最终变为黄色,而且单晶形貌也由直立状变成弯曲状。ESR光谱表明了绿色样品在g=2.0030处出现较强的信号,这一信号与联吡啶鎓自由基相似,说明产生绿色样品的原因是在光照条件下发生电子转移生成自由基。相比之下,黄色样品的ESR信号强度不但没有增加,反而趋于消失。通过对固体紫外-可见光谱中反射峰的信号强度监测发现,联吡啶鎓自由基在650 nm处的反射峰的强度随着光照时间先增强后减弱,而CT作用在

图 20 (a) 配合物**Zn-mip**中Bpyen²⁺的吡啶鎓环与相邻Hmip⁻之间电荷转移作用; (b) 配合物**Zn-mip**在365 nm光照下的变色及变形现象; (c) 配合物**Zn-mip**在365 nm光照下的紫外-可见漫反射光谱变化; (d) 配合物**Zn-mip**在365 nm光照下的X射线粉末衍射峰变化^[65] (网络版彩图)

Figure 20 (a) CT interaction in **Zn-mip**. (b) The photochromism and deformation of **Zn-mip** after 365 nm light irradiation. (c) UV-vis diffuse reflectance spectral changes of **Zn-mip** after 365 nm light irradiation. (d) PXRD patterns of **Zn-mip** after 365 nm light irradiation ^[65] (color online).

480 nm处的反射峰的强度随光照时间持续减弱. 这些光谱数据说明, 配合物**Zn-mip**的光致变色反应与以往报道的关于联吡啶鎓自由基的产生过程不一样, 其中存在CT作用的动态变化过程. 与配合物**Zn-mip**的PXRD图谱相比, 光照后的黄色样品的一些衍射峰的位置发生了明显的偏移, 例如, (110)晶面对应的 2θ 角由原来的 6.14° 移动到 6.35° , 发生晶面收缩. 由此表明, 配合物**Zn-mip**在365 nm的光照下发生变色以及形变的原因是光诱导电子转移及结构转化所致. 在光刺激下, 电子从**mip**²⁺配体的羧酸基团转移到联吡啶鎓生成自由基, 并导致吡啶鎓环上的电子云密度提高, 这种变化改变了吡啶鎓环与相邻**Hmip**⁻配体之间的分子间电荷转移作用, 造成二维层之间的滑移. 受光面和背光面的机械应力不同, 导致晶体宏观上发生外形弯曲现象.

6 总结与展望

近年来, 设计功能化的有机配体, 通过与金属离子配位组装的方式得到结构新颖、功能多样的配位化合物是刺激响应材料领域的热点之一. 在众多的有机配体中, 联吡啶鎓及其衍生物以其优异的光电化学活性、缺电子特征及变色性能展现独特的优势. 截至目前, 已有多种类型含有不同配位基团的联吡啶鎓及其

衍生物被设计出来, 并成功地应用于分子组装体中. 早期对于这些吡啶鎓基配位聚合物的研究主要集中在变色方面. 随着该领域的不断发展, 其在开关、吸附分离、探针感知、磁性及催化等方面也展现出巨大的应用前景. 考虑到联吡啶鎓及其衍生物高度的可设计性和修饰性, 未来仍然有很大的空间来探索合成新结构, 调整其物理化学性质并增强材料的多功能属性.

本文总结了近年来我们利用电子转移或电荷转移调控联吡啶鎓及其衍生物配位组装体的结构和刺激响应性能方面的研究进展, 并对电子转移和电荷转移之间的协同作用进行了阐述, 为设计合成新型高效的刺激响应材料提供了理论基础和实验依据. 然而在这一领域中, 仍存在一些亟待解决的问题. 大部分吡啶鎓基变色材料的刺激响应速率可控性较差, 且一般只能对一种或两种外部刺激产生应答, 这在一定程度上限制了其实际应用. 因此, 进一步改进结构稳定性, 提高刺激响应速度以及合成同时响应多种外界刺激的多刺激响应材料, 将会是未来研究工作中的重点. 此外, 这类材料的光响应范围基本都在紫外光区, 如何实现宽波段光响应是一项具有挑战性的工作. 对联吡啶鎓及其衍生物进行改性处理, 引入有助于长波吸收的生色团或助色团, 加入光敏剂及通过分子组装引入电荷转移作用使光吸收拓展到可见光区将是探索的主要方向.

参考文献

- 1 Theato P, Sumerlin BS, O'Reilly RK, Epps TH III. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 7055–7056
- 2 Roy D, Cambre JN, Sumerlin BS. *Prog Polym Sci*, 2010, 35: 278–301
- 3 Wang S, Gao W, Hu XY, Shen YZ, Wang L. *Chem Commun*, 2019, 55: 4137–4149
- 4 Gélinas B, Das D, Rochefort D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 28726–28736
- 5 Sun C, Wang MS, Li PX, Guo GC. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 554–558
- 6 Kim D, Kwon JE, Park SY. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1706213
- 7 Kanj AB, Müller K, Heinke L. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39: 1700239
- 8 Katritzky AR, Sabongi GJ. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol 1: Main Photochromic Families*. Boston: Springer US, 2002
- 9 Abdollahi A, Sahandi-Zangabad K, Roghani-Mamaqani H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 39279–39292
- 10 Sahoo PR, Kumar S. *Sens Actuatur B-Chem*, 2016, 226: 548–552
- 11 Jin XH, Wang J, Sun JK, Zhang HX, Zhang J. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1149–1153
- 12 Michaelis L, Hill ES. *J Gen Phys*, 1933, 16: 859–873
- 13 Koumura N, Zijlstra RWJ, van Delden RA, Harada N, Feringa BL. *Nature*, 1999, 401: 152–155
- 14 Sun JK, Yang XD, Yang GY, Zhang J. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 533–560
- 15 Li SL, Han M, Zhang Y, Li GP, Li M, He G, Zhang XM. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 12663–12672

- 16 Guo RY, Sun L, Pan XY, Yang XD, Ma S, Zhang J. *Chem Commun*, 2018, 54: 12614–12617
- 17 Gong T, Sui Q, Li P, Meng X, Zhou L, Chen J, Xu J, Wang L, Gao E. *Small*, 2019, 15: 1803468
- 18 Sun X, Zhang J, Fu Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 35671–35675
- 19 Sun YQ, Wan F, Li XX, Lin J, Wu T, Zheng ST, Bu X. *Chem Commun*, 2016, 52: 10125–10128
- 20 Spielberg ET, Edengeiser E, Mallick B, Havenith M, Mudring AV. *Chem Eur J*, 2014, 20: 5338–5345
- 21 Monk PMS. *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*. New York: Wiley, 1998
- 22 Ren CX, Cai LX, Chen C, Tan B, Zhang YJ, Zhang J. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 9015–9019
- 23 Marcus RA. *J Chem Phys*, 1956, 24: 966–978
- 24 Marcus RA. *J Chem Phys*, 1956, 24: 979–989
- 25 Jiang G, Song Y, Guo X, Zhang D, Zhu D. *Adv Mater*, 2008, 20: 2888–2898
- 26 Lavinda O, Mironova I, Karimi S, Pozzi F, Samson J, Ajiki H, Massa L, Ramig K. *Dyes Pigments*, 2013, 96: 581–589
- 27 Jin XH, Sun JK, Xu XM, Li ZH, Zhang J. *Chem Commun*, 2010, 46: 4695–4697
- 28 Sun JK, Wang P, Yao QX, Chen YJ, Li ZH, Zhang YF, Wu LM, Zhang J. *J Mater Chem*, 2012, 22: 12212–12219
- 29 Li X, Yu Z, Guan T, Li X, Ma G, Guo X. *Cryst Growth Des*, 2014, 15: 278–290
- 30 Dias HVR, Diyabalanage HVK, Eldabaja MG, Elbjeirami O, Rawashdeh-Omary MA, Omary MA. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 7489–7501
- 31 Lin RG, Xu G, Wang MS, Lu G, Li PX, Guo GC. *Inorg Chem*, 2013, 52: 1199–1205
- 32 Fu K, Ren CX, Chen C, Cai LX, Tan B, Zhang J. *CrystEngComm*, 2014, 16: 5134–5141
- 33 Yang XD, Chen C, Zhang YJ, Cai LX, Zhang J. *Inorg Chem Commun*, 2015, 60: 122–125
- 34 Li H, Laine A, O'Keefe M, Yaghi OM. *Science*, 1999, 283: 1145–1147
- 35 Chen M, Sun L, Yang XD, Guo RY, Zhang QQ, Zhang J. *Inorg Chem Commun*, 2018, 87: 53–56
- 36 Zhao J, Qu X, Wang J, Yan B. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 18533–18539
- 37 Li LK, Li HY, Li T, Quan LH, Xu J, Li FA, Zang SQ. *CrystEngComm*, 2018, 20: 6412–6419
- 38 Yang XD, Chen C, Zhang YJ, Cai LX, Tan B, Zhang J. *Dalton Trans*, 2016, 45: 4522–4527
- 39 Berben D, Andreas B, Buse K. *Appl Phys B*, 2014, 72: 729–732
- 40 Wang MS, Yang C, Wang GE, Xu G, Lv XY, Xu ZN, Lin RG, Cai LZ, Guo GC. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 3432–3435
- 41 Guo PY, Sun C, Zhang NN, Cai LZ, Wang MS, Guo GC. *Chem Commun*, 2018, 54: 4525–4528
- 42 Zhang H, Wu X. *Adv Sci*, 2016, 3: 1500224
- 43 Tao C, Wu J, Wang Y, Yan Y, Li J. *Inorg Chem Commun*, 2020, 112: 107720
- 44 Li WB, Yao QX, Sun L, Yang XD, Guo RY, Zhang J. *CrystEngComm*, 2017, 19: 722–726
- 45 Chen C, Sun JK, Zhang YJ, Yang XD, Zhang J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14458–14462
- 46 Tan B, Chen C, Cai LX, Zhang YJ, Huang XY, Zhang J. *Inorg Chem*, 2015, 54: 3456–3461
- 47 Sun JK, Zhang J. *Dalton Trans*, 2015, 44: 19041–19055
- 48 Yang XD, Zhu R, Yin JP, Sun L, Guo RY, Zhang J. *Cryst Growth Des*, 2018, 18: 3236–3243
- 49 Lü J, Perez-Krap C, Suetin M, Alsmail NH, Yan Y, Yang S, Lewis W, Bichoutskaia E, Tang CC, Blake AJ, Cao R, Schröder M. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 12828–12831
- 50 Luo XZ, Jia XJ, Deng JH, Zhong JL, Liu HJ, Wang KJ, Zhong DC. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 11684–11687
- 51 Jhang PC, Chuang NT, Wang SL. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 4200–4204
- 52 Sun JK, Cai LX, Chen YJ, Li ZH, Zhang J. *Chem Commun*, 2011, 47: 6870–6872
- 53 Yang XD, Sun L, Chen C, Zhang YJ, Zhang J. *Dalton Trans*, 2017, 46: 4366–4372
- 54 Ren J, Wang Y, Zhao J, Tan S, Petek H. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 4438–4444
- 55 Yang XD, Gao N, Ma S, Cui JW, Jia MZ, Zhang J. *Chem Commun*, 2019, 55: 12829–12832
- 56 Mulliken RS. *J Phys Chem*, 1952, 56: 801–822
- 57 Yang XD, Chen M, Zhu R, Zhang J, Chen B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 43987–43992
- 58 Yao QX, Pan L, Jin XH, Li J, Ju ZF, Zhang J. *Chem Eur J*, 2009, 15: 11890–11897
- 59 Tan B, Yang X, Sun L, Huang X, Zhang J. *Chem Eur J*, 2019, 25: 4136–4142
- 60 Yao QX, Xuan WM, Zhang H, Tu CY, Zhang J. *Chem Commun*, 2009, 59–61

- 61 Sun L, Guo RY, Yang XD, Ma S, Zhang J. *Dalton Trans*, 2018, 47: 9051–9056
- 62 Yang XD, Ma MJ, Pang XZ, Chen YR, Rooney D, Zhang J. *Chem Commun*, 2020, 56: 4126–4129
- 63 Zhang YJ, Chen C, Tan B, Cai LX, Yang XD, Zhang J. *Chem Commun*, 2016, 52: 2835–2838
- 64 Kitagawa D, Tsujioka H, Tong F, Dong X, Bardeen CJ, Kobatake S. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4208–4212
- 65 Yang XD, Zhu R, Sun L, Guo RY, Zhang J. *Inorg Chem*, 2018, 57: 2724–2729

Construction of stimuli-responsive materials based on charge transfer and electron transfer

Jingwang Cui, Xiaodong Yang, Jie Zhang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China

*Corresponding author (email: zhangjie68@bit.edu.cn)

Abstract: The fusion of bipyridinium and their derivatives and metal ions to construct functional coordination compounds has attracted tremendous attention recently. Due to their advantages in easy modification, electron-deficient characteristic and photoelectrochemical activity, such compounds as smart stimuli-responsive materials, show a wide variety of intriguing applications including chromic response, switching, adsorption, sensing, magnet, and catalysis, *etc.* Based on the electron transfer (ET), charge transfer (CT) and their synergism, this review summarizes the latest research progress of our group in regulating the structure and stimuli-responsive function of pyridinium-based complexes in recent years. Finally, we provide further prospects for the development of pyridinium-based complexes in the field of multi-stimuli-responsive materials in the future.

Keywords: functional coordination compound, bipyridinium derivatives, electron transfer, charge transfer, stimuli-responsive materials

doi: [10.1360/SSC-2020-0079](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0079)