二芳基乙烯类酸致变色材料的光机械效应

彭江, 叶开其, 岳元, 刘成, 孙静波, 卢然*

吉林大学化学学院, 超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012

*通讯作者, E-mail: luran@mail.jlu.edu.cn

收稿日期: 2019-06-21; 接受日期: 2019-07-20; 网络版发表日期: 2019-11-07

国家自然科学基金(编号: 51773076)和超分子结构与材料国家重点实验室开放课题(编号: SKLSSM2019019)资助项目

摘要 本文合成了氟代萘乙烯基苯并噻唑**BO1N4F**和氟代萘乙烯基苯并噻唑**BT1N4F**, 二者在紫外光照下可发生拓扑[2+2]环加成反应, 生成的主产物为 β -型二聚体. 由于前者的光化学反应效率高于后者, 因此, **BO1N4F**的光二聚反应导致晶体内部产生较大的张力. 当累积在棒状晶体中的张力快速释放时, 晶体发生爆裂, 产生的碎片跳离原位置; 当累积在针状晶体中的张力缓慢释放时, 晶体发生显著的背光弯曲. 此外, 光二聚反应将平面形二芳基乙烯分子转化为蝴蝶形环丁烷衍生物, 共轭分子的去平面化导致基于二聚体**D-BO1N4F**的薄膜对三氟乙酸蒸气的检测限低于薄膜**BO1N4F**. 可见, 光诱导[2+2]环加成反应不仅能改善二芳基乙烯衍生物在薄膜中的荧光传感性能, 而且是分子晶体产生光机械效应的驱动力.

关键词 二芳基乙烯, 拓扑化学, [2+2]环加成反应, 酸致变色, 光机械效应

1 引言

自然界中的生命活动对环境的酸碱度具有依赖性, 酸性物质的高灵敏度检测在环境监测、食品安全和检验医学等领域具有重要意义. 在诸多检测手段中, 荧光传感器件由于具有灵敏度高、选择性好、响应速度快、便携等特点, 得到了人们广泛关注^[1-3]. 目前, 科研工作者已制备出基于有机染料分子、聚合物、金属有机骨架、纳米粒子等类型的可高效检测有毒、有害物质及生物分子的荧光传感材料^[4-11]. 其中, 发光有机小分子易于通过结构裁剪而选择性地识别待测物, 引起了人们的研究兴趣, 例如, 人们将对酸敏感的杂环化合物引入到共轭体系中制备了多种酸致变色材料,

包括吡啶^[12,13]、螺吡喃^[14,15]、罗丹明B^[16]、苯并吡啶^[17]、吡啶^[18]衍生物等. 值得一提的是, 共轭分子之间的强 π - π 相互作用通常会导致聚集状态下的荧光下降甚至淬灭, 不利于构筑对气态物质具有高灵敏度响应的荧光传感薄膜. 2001年, 唐本忠等^[19-22]提出了聚集诱导发光(AIE)概念, 使人们对固态发光材料及其应用有了全新的认识, “分子内运动受限”机制已成为设计AIE分子的重要依据. 另外, 合成具有位点分离作用的树枝形、星形等共轭分子或在共轭结构中引入非平面、大体积基团也是阻止聚集导致发光淬灭(ACQ)的有效途径^[23-26]. 薄志山等^[27]利用树枝状结构单元的调控获得了具有强发光的三联苯类聚集体. 房喻等^[28]将具有三维多面体结构的 o -碳硼烷引入到吡啶修饰的对

引用格式: Peng J, Ye K, Yue Y, Liu C, Sun J, Lu R. Photomechanical effects of acidochromic diarylethene derivatives. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 108–117, doi: 10.1360/SSC-2019-0075

苯二甲酸二乙酯中制备了可原位检测气态样品中乙醇-水含量的荧光传感薄膜; 他们还合成了含有两个茚二酰胺亚胺单元的“V-形” σ -碳硼烷衍生物, 获得了能够非接触式识别和分辨气态非法药物分子的发光薄膜^[29]. 可见, 阻断发光基团间的强 π - π 相互作用是设计高效固态发光材料的有效策略. 在前期工作中, 本课题组利用小分子有机凝胶剂的胶凝化构筑了基于菲并咪唑^[30]、苯并噻唑^[31]、嘧啶取代的 β -亚胺酮二氟化硼^[32]、苯乙炔基噻啉^[33]、苯乙炔基苯并噻唑衍生物^[34]的纳米纤维薄膜, 它们均表现出酸致变色性质. 考虑到二芳基乙烯类化合物的平面性较好, 如果对其进行去平面化处理, 可能会提高材料在固态的发光效率. 因此, 本文拟利用[2+2]环加成反应将平面形的二芳基乙烯分子转化成蝴蝶形的环丁烷衍生物, 以期获得对酸蒸气更为敏感的传感材料.

有趣的是, 我们发现基于茚乙炔基含氮稠杂环化合物的分子晶体在365 nm光照射下显示出快速、明显的光机械效应. 与聚合物类光致动材料相比, 分子晶体拥有较高的弹性模量、较快的光响应速度以及易于通过分子堆积模式来理解其光致动机理的优点^[35-38]. 因此, 有机光化学反应驱动分子晶体产生机械运动的研究引起了科研工作者的浓厚兴趣^[39]. 已有研究表明, 在紫外光诱导下的环加成、顺-反异构和电环化等反应是晶体发生弯曲^[40-42]、蜷曲^[43]、扭转^[44-46]、爬行^[47]、跳跃和爆裂^[48,49]等运动的驱动力. Macgillivray课题组^[50]发现由间-苯二酚与反-1,2-双(4-吡啶基)乙烯形成的共晶在紫外光照射下能发生[2+2]环加成反应, 导致晶体发生断裂. Naumov课题组^[49]合成了以苯乙炔基吡啶衍生物为配体的 Ag^+ 配合物, 光二聚反应引起晶体发生爆裂和跳跃现象. 本课题组^[51-53]报道了基于芳基乙炔基苯并噻唑衍生物分子晶体的光致弯曲、蜷曲、爆裂和跳跃行为. 由于在共轭体系中引入氟原子有利于获得能够发生拓扑光二聚反应的分子堆积方式^[54], 故在本文中合成了新的氟代茚乙炔基苯并噻唑(**BO1N4F**)和氟代茚乙炔基苯并噻唑衍生物**BT1N4F** (图1). 紫外光照射引起针状和棒状晶体(**BO1N4F**)分别发生快速背光弯曲和爆裂. 此外, 基于**BO1N4F**的光二聚产物的薄膜对三氟乙酸(TFA)蒸气的检测限略低于薄膜**BO1N4F**. 可见, 含有稠杂环单元的二芳基乙烯衍生物可作为荧光传感和光能-机械能转换材料^[55,56].

图1 化合物**BO1N4F**和**BT1N4F**的合成路线
Figure 1 The synthetic routes for **BO1N4F** and **BT1N4F**.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

二甲基亚砜、乙腈、乙酸乙酯、甲苯、三氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺、石油醚、二氯甲烷(分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司, 中国)、三氟乙酸(99%, 萨恩化学技术(上海)有限公司, 中国)、盐酸(分析纯, 沈阳化学试剂厂, 中国)、冰乙酸(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂, 中国)、甲酸(分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司, 中国)不经纯化直接使用.

Bruker-Avance III核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克仪器公司)用于测试核磁共振氢谱和碳谱; Nicolet-360傅里叶变换-红外光谱仪(瑞士布鲁克仪器公司)用于测试红外光谱; 安捷伦1290-microTOF Q II (美国安捷伦科技有限公司)用于测试高分辨质谱; UV-1601PC紫外-可见-近红外光光度计(日本岛津公司)用于测定溶液和薄膜的吸收光谱; RF-5301荧光分光光度计(日本岛津公司)用于测定溶液和薄膜的荧光光谱; R-AXIS RAPID衍射仪(日本理学电机株式会社)用于测定单晶结构, **BO1N4F**和**D-BO1N4F**的单晶衍射数据是在 ω -扫描模式下搜集的, 辐射源为石墨单色 MoK_α ($\lambda=0.71073$ Å), 样品分别在199和100 K下进行数据收集; YJ-150A匀胶机(中国, 北京杰雅利电子技术有限公司)用于制备薄膜.

2.2 实验方法

紫外光照后微晶的核磁共振氢谱测试: 微晶**BO1N4F**和**BT1N4F**经365 nm (3W)光照射2和5 min后溶解在DMSO- d_6 中, 待测.

紫外光照后微晶的电子光谱测试: 在研钵中将微晶**BO1N4F**和**BT1N4F**轻微研磨后, 涂在石英片上, 待测.

单晶的制备: 单晶**BO1N4F** (CCDC 1912076)是在体积比为1:1的二氯甲烷/石油醚中通过自然挥发法得

到的. 将微晶**BO1N4F**在365 nm (3 W)光照射30 min后, 利用柱层析(硅胶, 石油醚/二氯甲烷($V/V=2:1$))分离得到 β -型二聚体**D-BO1N4F**, 在石油醚/二氯甲烷($V/V=2:1$)中通过自然挥发法得到单晶**D-BO1N4F** (CCDC 1912077).

光致动性质测试: 棒状和针状晶体**BO1N4F**是分别在体积比为1:1和1:4的二氯甲烷/石油醚中通过自然挥发法得到的. 片状晶体**BT1N4F**是在体积比为1:2的二氯甲烷/石油醚中通过自然挥发法得到的. 室温下将上述晶体放置于盖玻片或石英格子上, 在光学显微镜下观察晶体在365 nm (3 W)光照下随时间变化的运动过程.

酸响应性质测试: 将制备的薄膜置于宽度为10 mm的石英池中, 封口, 用微量注射器注入一定量的饱和蒸气, 待测.

密度泛函理论计算: **BO1N4F**和**BT1N4F**的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)是利用高斯03 W软件在B3LYP/6-31水平进行计算的, 通过Gaussview观察分子轨道图.

无水四氢呋喃(分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司, 中国)的制备: 在四氢呋喃中加入金属钠, 以二苯甲酮为指示剂, 回流, 溶液变紫色后蒸馏, 备用.

目标分子的合成. (*E*)-2-(2-(4-氟萘-1-基)乙烯基)苯并[*d*]噻唑(**BO1N4F**)的合成: 在干燥的100 mL两颈瓶中加入叔丁醇钾(1.28 g, 11.4 mmol)和干燥的四氢呋喃(20 mL), 在0℃下搅拌10 min. 向体系中缓慢滴加2-甲基苯并噻唑(0.92 g, 6.9 mmol), 继续在0℃下搅拌30 min. 然后, 将4-氟-1-萘甲醛(1.00 g, 5.7 mmol)的干燥四氢呋喃(10 mL)溶液缓慢滴加到上述体系中, 在0℃搅拌3 h. 将混合物倒入饱和冰盐水(200 mL)中, 抽滤, 收集固体, 水洗, 干燥, 得粗产物, 经柱层析(硅胶, 乙酸乙酯/石油醚($V/V=1/10$))提纯, 得到黄色固体(1.15 g), 产率为70%. M.p.: 131.0~133.0℃; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.56 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 8.44 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.16 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.80~7.72 (m, 4H), 7.50~7.39 (m, 4H) (图S27, 网络版补充材料); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ 162.74, 150.35, 142.18, 135.14, 132.56, 128.76, 127.59, 126.13, 125.93, 125.84, 125.30, 124.10, 123.46, 123.30, 121.05, 120.18, 116.59, 111.18, 110.40 (图S28); FTIR (KBr, cm^{-1}): 3047, 1642, 1531, 1510, 1454, 1399, 1357, 1246, 1176, 954, 919,

856, 745; HRMS (ESI): 分子式: $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NOF}$, 其 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 的 m/z 计算值: 290.0976; 测量值: 290.0976 (图S29).

(*E*)-2-(2-(4-氟萘-1-基)乙烯基)苯并[*d*]噻唑(**BT1N4F**)的合成: 与**BO1N4F**的合成方法类似, **BT1N4F**是由叔丁醇钾(1.28 g, 11.4 mmol)、2-甲基苯并噻唑(1.03 g, 6.9 mmol)和4-氟-1-萘甲醛(1.00 g, 5.7 mmol)合成的. 粗产物经柱层析(硅胶, 乙酸乙酯/石油醚($V/V=1/10$))提纯得到黄色固体(1.16 g), 产率为67%. M.p.: 130.0~132.0℃; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.45~8.37 (m, 2H), 8.16~8.09 (m, 3H), 8.03 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.80~7.72 (m, 2H), 7.68 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 7.55 (t, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.49~7.44 (m, 2H) (图S30); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 166.74, 153.89, 134.70, 133.15, 132.50, 129.17, 128.61, 127.56, 127.07, 126.04, 125.65, 124.76, 124.29, 123.30, 123.13, 122.71, 120.97, 110.60, 110.40 (图S31); FTIR (KBr, cm^{-1}): 3061, 1628, 1497, 1462, 1428, 1338, 1312, 1260, 1106, 960, 813, 754, 728; HRMS (ESI): 分子式: $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NSF}$, 其 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 的 m/z 计算值: 306.0747; 测量值: 306.0748 (图S32).

3 结果与讨论

3.1 合成与表征

氟代萘乙烯基苯并噻唑和氟代萘乙烯基苯并噻唑的合成路线如图1所示. 4-氟-1-萘甲醛分别与2-甲基苯并噻唑和2-甲基苯并噻唑在叔丁醇钾催化下通过Knoevenagel缩合反应生成**BO1N4F**和**BT1N4F**, 产率分别为70%和67%^[34]. 粗产物经柱层析提纯, 利用核磁共振氢谱、碳谱、红外光谱和高分辨质谱对目标分子的结构进行表征. **BO1N4F**的单晶结构表明分子中碳-碳双键为*E*-构型.

3.2 光物理性质

化合物**BO1N4F**和**BT1N4F**在环己烷中的紫外-可见吸收和荧光发射光谱如图S1所示, 它们的最大吸收峰分别出现在343 nm ($\epsilon=3.26\times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)和350 nm ($\epsilon=2.68\times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 其发射峰分别出现在426和431 nm. 与**BO1N4F**相比, **BT1N4F**的共轭程度较好, 吸收峰和发射峰发生了轻微红移^[56].

3.3 密度泛函理论计算

如图S2所示, 密度泛函理论计算结果表明, 化合物 **BO1N4F** 和 **BT1N4F** 的 HOMO 与 LUMO 分布在整个分子的共轭骨架上, 说明 π -电子具有较好的离域性. **BO1N4F** 的 HOMO 与 LUMO 能级分别为 -5.72 和 -2.16 eV, **BT1N4F** 的 HOMO 和 LUMO 能级与之接近, 分别为 -5.78 和 -2.16 eV.

3.4 光机械效应

首先, 制备了棒状晶体 **BO1N4F** ($2000\ \mu\text{m} \times 165\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$). 如图2(a)和视频S1 (网络版补充材料)所示, 经 $365\ \text{nm}$ 光照射 $20\ \text{s}$ 后, 在棒状晶体横轴方向上出现裂痕; 光照 $41\ \text{s}$ 后, 在裂痕处断裂, 产生的碎片跳离原位; 随着紫外光照时间的延长, 晶体不断爆裂, 有的碎片跳离视野; 光照 $73\ \text{s}$ 后, 绝大部分碎片跳离视野. 其次, 制备了针状晶体 **BO1N4F**, 如图2(b)和视频S2所示, 针状晶体垂直于水平面放置 ($0\ \text{s}$). 紫外光照后, 晶体发生明显的背光弯曲, 同时, 有细纤维从晶体表面沿着晶体长轴方向剥离, 且细纤维的背光弯曲程度更大. 随着光照时间的延长, 晶体的弯曲程度继续变大, 还有一些细纤维跳离晶体表面. 当光照时间为 $112\ \text{s}$ 时, 晶体弯曲程度达到最大, 呈半圆形. 停止光照后, 晶体不再发生运动. 为了计算晶体弯曲产生的应力, 测得了针状晶体的宽度 ($d=20\ \mu\text{m}$) 和弯曲半径 ($r=1400\ \mu\text{m}$), 利用方程: $\epsilon=d/2r$ 计算出应力为 0.7% (图S3)^[57].

为了解释产生上述光致动现象的原因, 测试了微晶 **BO1N4F** 在紫外光照射不同时间的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱变化. 如图S4(a)所示, 光照前晶体在 205 和 $338\ \text{nm}$ 处给出两个吸收峰; 光照 $10\ \text{s}$ 后, 位于 $338\ \text{nm}$ 处的吸收峰显著下降, 在 224 和 $286\ \text{nm}$ 处出现新的吸收峰; 随着光照时间的延长, 新出现的吸收峰强度逐渐增强. 同时, 紫外光照射致使位于 $483\ \text{nm}$ 处的发射峰强度下降并蓝移 (图S4(b)); 光照 $30\ \text{s}$ 后, **BO1N4F** 给出最大发射波长位于 $447\ \text{nm}$ 的宽发射带, 微晶的发光颜色从光照前的蓝绿色变为蓝色. 上述光致变色现象说明紫外光照可能引起 **BO1N4F** 发生了光化学反应^[58].

为证实上述推论, 将微晶 **BO1N4F** 在 $365\ \text{nm}$ 光照射 2 和 $5\ \text{min}$ 后的样品溶于 $\text{DMSO}-d_6$, 测试其核磁共振氢谱. 如图3所示, 光照 $2\ \text{min}$ 后, 在 5.87 和 $5.29\ \text{ppm}$ 处

出现两个双重峰, 对应于环丁基上氢的核磁信号, 表明 **BO1N4F** 在晶体中发生了光诱导 $[2+2]$ 环加成反应^[52]. 当光照时间延长至 $5\ \text{min}$ 时, 位于 5.87 和 $5.29\ \text{ppm}$ 处的信号峰强度明显增大, 且在 5.62 和 $5.56\ \text{ppm}$ 处又出现了新的多重峰, 意味着生成了其他构型的光二聚体 (环丁烷衍生物的构型将在后面讨论). 据此, 计算出光照 $5\ \text{min}$ 后样品中对应于 H^1 ($8.59\ \text{ppm}$) 和 H^3 ($5.87\ \text{ppm}$) 信号峰的积分比值为 $1:1.37$, 对应于 H^1 与位于 $5.62\ \text{ppm}$ 处 H 信号峰的积分比值为 $1:0.18$. 可见, $365\ \text{nm}$ 光照射微晶 **BO1N4F** $5\ \text{min}$ 可使 54% 和 7% 的分子分别转化成两种构型不同的二聚体 (**D-BO1N4F**).

已有研究表明, 影响 $[2+2]$ 环加成反应的因素较多^[59]. 1971年, Schmidt^[60] 提出晶体中的“乙烯对”的距离小于 $4.20\ \text{\AA}$ 时才能发生光二聚反应; 1985年, Ramamurthy 课题组^[61] 发现除了“乙烯对”的距离要小于 $4.20\ \text{\AA}$ 以外, 双键的扭转角 (θ_1)、 “乙烯对”构成的形成平行四边形中的钝角 (θ_2) 以及烯烃的取代基与双键构成的四元环平面的角度 (θ_3) 分别接近于 0° 、 90° 和 90° 时有利于发生光二聚反应 (图S5). 在此, 将利用 **BO1N4F** 的单晶结构讨论其拓扑光化学反应. 如图4所示, **BO1N4F** 单晶属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 每个晶胞中含有两个分子. 在单晶中分子 **BO1N4F** 接近于共平面, 萘和苯并噻唑之间的夹角为 32.85° . 从 a -轴方向观察, 分子交叉排列, 潜在反应的分子平行堆积. 从 c -轴观察, 分子呈“之”字形堆积. 相邻分子间存在氢键 ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ ($2.735\ \text{\AA}$), $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($3.094\ \text{\AA}$), $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ ($2.574\ \text{\AA}$)) 和 $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ ($2.878\ \text{\AA}$, $2.978\ \text{\AA}$) 相互作用. 单晶中“乙烯对”的距离为 $3.852\ \text{\AA}$, θ_1 和 θ_2 分别为 0° 和 107.51° , θ_3 对应于苯并噻唑与环丁烷的二面角以及萘与环丁烷的二面角, 分别为 56.56° 和 53.73° . 由于晶体中分子的堆积方式满足 $[2+2]$ 环加成反应条件, 光二聚反应成为分子晶体 **BO1N4F** 显示光机械效应的驱动力. 众所周知, 拓扑化学反应具有优异的立体选择性, 为了确定二聚体 **D-BO1N4F** 的构型, 测定了其单晶结构. 如图4(e)所示, 拓扑化学反应生成的主产物是 β -型 **D-BO1N4F**, 显然与单晶中 **BO1N4F** 的堆积是对应的. 值得一提的是, 在以前的工作中我们发现 (E)-5-氯-2-(2-(萘-1-基)乙烯基)苯并[d]噻唑的光二聚反应生成的主产物和次产物分别为 β -型和 α -型环丁烷衍生物^[52], 而微晶 **BO1N4F** 经紫外光照 $5\ \text{min}$ 后的核磁共振氢谱的变化与之类似. 尽管没有得到 **BO1N4F** 的光二聚次产物的单晶结构, 但是,

图2 (a) 棒状晶体BO1N4F (2000 $\mu\text{m} \times 165 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$)在365 nm (3 W)光照下的爆裂过程; (b) 针状晶体BO1N4F (2000 $\mu\text{m} \times 34 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$)在365 nm (3 W)光照下的背光弯曲过程(光学显微镜照片, 箭头表示光照方向) (网络版彩图)

Figure 2 The optical microscope photos for (a) photolabile behavior of the rod-like crystal BO1N4F (2000 $\mu\text{m} \times 165 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$) and (b) light-induced bending of the needle-like crystal BO1N4F (2000 $\mu\text{m} \times 34 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$) under 365 nm light (3 W) for different times (the arrows indicate the irradiation direction) (color online).

图3 微晶BO1N4F在365 nm (3 W)光照前(a)与照射2 min (b)和5 min (c)后的核磁共振氢谱(400 MHz, DMSO- d_6)

Figure 3 ^1H NMR spectra (400 MHz) of BO1N4F before (a) and after irradiating the microcrystals by 365 nm light (3 W) for 2 min (b) and 5 min (c), followed by dissolved in DMSO- d_6 .

据此可以推测BO1N4F在紫外光照射下除了生成 β -型D-BO1N4F以外, 可能还生成了少量 α -型D-BO1N4F. 在单晶 β -型D-BO1N4F中, 环丁基中碳-碳单键的键长分别为1.550和1.587 Å, 有一个键角为89.62°. 可见, 光二聚后, 原来潜在反应双键中的碳原子之间的距离由反应前的3.852 Å减小到1.587 Å, θ_2 由原来的107.51°变为89.62°. 同时, 环丁烷的生成导致萘和苯并噻唑环像蝴蝶展翅一样偏离了原来的位置, 二聚体中两个端侧

的氟原子之间距离变为6.864 Å, 两个苯并噻唑中远端氢原子之间距离变为7.623 Å, 故[2+2]环加成反应引起原子发生了较大位移. 从核磁共振氢谱数据可知, 微晶BO1N4F在365 nm光照2 min后, 生成 β -型二聚体的转化率为14% (图3中b谱图, 对应于 H^1 和 H^3 信号峰的积分为1:0.16); 光照5 min后, 光化学反应转化率达到61% (图3中c谱图). 可见, 分子晶体BO1N4F的光二聚反应效率较高. 由于短时间内在晶体表面发生了显著

图 4 (a) 单晶BO1N4F中的氢键和C-H $\cdots\pi$ 相互作用; (b) 萘与苯并噻唑的二面角以及潜在反应双键之间的距离和角度; (c) 从a-轴方向观察的单晶结构; (d) 从c-轴方向观察的单晶结构; (e) β -型D-BO1N4F的单晶结构(网络版彩图)

Figure 4 (a) H-bonding and the C-H $\cdots\pi$ interactions in single crystal BO1N4F; (b) the dihedral angle between the naphthalene and benzoxazole rings, and the distance in “olefin pair”, and the angle between the line joining the nearest carbons in “olefin pair” and vinyl group; (c) the single crystal structure viewed along *a*-axis; (d) the single crystal structure viewed along *c*-axis; (e) the configuration of β -type D-BO1N4F in single crystal (color online).

的分子水平上的运动,使晶体产生张力.累积的张力在棒状晶体中难以缓慢释放,当累积到一定程度快速释放时,晶体发生爆裂,产生的碎片跳离原来的位置.针状晶体具有较高的表面积-体积比,在光二聚反应过程中产生的张力可以得到有效扩散,累积的张力能够缓慢释放,导致晶体发生明显的背光弯曲^[45].

另外,制备了片状晶体BT1N4F.如图S6和视频S3所示,光照前晶体表面只有少量横向的裂痕(0 min).随着光照时间的延长,在近乎平行于晶体弯曲方向上出现明显的裂痕;光照16 min后,裂痕扩展到整个晶体,但没有观察到爆裂现象.微晶BT1N4F在365 nm光照前后的紫外-可见吸收、荧光发射光谱和核磁共振氢谱的变化与BO1N4F类似(图S7, S8),说明在分子晶体中BT1N4F发生了[2+2]环加成反应.但是,从光照5 min后对应于H¹分别与两种二聚体中环丁基上氢的信号峰(5.95和5.43 ppm)的积分比(1:0.18和1:0.02)可以看出(图S8),此时的反应转化率只有17%,远低于BO1N4F.因此,片状晶体BT1N4F在紫外光照下只表现出微弱的光致动现象.遗憾的是,没有获得BT1N4F的单晶结构数据,无法明确地给出分子晶体中BO1N4F与BT1N4F的光二聚反应活性差异的原因.

3.5 酸致变色性质

如图5(a)所示,薄膜BO1N4F的最大发射波长位于491 nm,发射蓝绿色荧光;随着体系中TFA蒸气浓度的增大,薄膜的荧光强度逐渐降低,发射波长发生轻微红移.当TFA浓度达到4160 ppm时,荧光强度下降87%,发射波长红移至510 nm.利用动力学扫描模式测得薄膜BO1N4F对TFA蒸气的响应时间(τ)为1.1 s.从TFA蒸气浓度依赖的荧光淬灭效率曲线推算出薄膜对TFA蒸气的检测限为3.2 ppm(图5(b)).为了考察蝴蝶形二聚体是否在薄膜中显示出较强的酸响应能力,测试了薄膜D-BO1N4F(样品的核磁共振氢谱如图S9所示)对TFA蒸气的传感性能.如图5(c)所示,D-BO1N4F在薄膜中的最大发射波长位于439 nm,发射蓝光荧光;TFA蒸气引起D-BO1N4F的荧光强度下降及最大发射波长轻微红移.当TFA蒸气浓度为7680 ppm时,薄膜的荧光强度下降93%,最大发射波长红移至483 nm.类似地,得到了薄膜D-BO1N4F对TFA蒸气的响应时间和检测限,分别为1.9 s和2.6 ppm(图5(d)).与薄膜BO1N4F相比,薄膜D-BO1N4F对TFA蒸气的传感能力略有提高,可见,利用[2+2]环加成反应使分子去平面化用以改善其荧光传感性能的思路是可行的,希望在后续工作中

图5 (a) 薄膜BO1N4F在不同浓度TFA蒸气中的荧光发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm); (b) 薄膜BO1N4F在饱和TFA蒸气中的荧光衰减曲线(检测波长: 495 nm; 激发波长: 350 nm); (c) 薄膜D-BO1N4F在不同浓度TFA气体中的荧光发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=280$ nm); (d) 薄膜D-BO1N4F在饱和TFA气体中的荧光衰减曲线(检测波长: 447 nm; 激发波长: 280 nm). 插图: (a, c) 薄膜在饱和TFA蒸气熏蒸前后的发光照片; (b, d) TFA蒸气浓度依赖的荧光淬灭效率曲线(网络版彩图)

Figure 5 (a) Fluorescence emission spectra of BO1N4F in the film upon exposure to different amounts of TFA vapor ($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm); (b) time-course fluorescence quenching of BO1N4F in the film upon exposure to saturated TFA vapor, and the intensity was monitored at 495 nm ($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm); (c) fluorescence emission spectra of D-BO1N4F in the film upon exposure to different amounts of TFA vapor ($\lambda_{\text{ex}}=280$ nm); (d) time-course fluorescence quenching of D-BO1N4F in the film upon exposure to saturated TFA vapor, and the intensity was monitored at 447 nm ($\lambda_{\text{ex}}=280$ nm). Insets: (a, c) photos of film before and after exposure to saturated TFA vapor; (b, d) the concentration-dependent fluorescence quenching efficient ($1-I/I_0$) towards different amounts of TFA vapor (color online).

能筛选出性能更为优异的光二聚型传感材料。

为了了解酸致变色机理, 给出了BO1N4F和D-BO1N4F在溶液中的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱滴定实验结果. 如图S10(a)所示, 随着TFA含量的增大, BO1N4F位于348 nm处的吸收峰强度逐渐降低并蓝移, 位于286 nm处的吸收峰逐渐增强, 并在260和310 nm处出现等吸收点, 表明新物质生成, 推测可能是BO1N4F被质子化的结果. 为此, 测试了在BO1N4F中加入10当量TFA后的核磁共振氢谱, 发现多数氢的信号峰发生了位移, 其中, H^5 和 H^6 分别由8.58和7.15 ppm位移至9.09和7.46 ppm (图S11, S12), 表明BO1N4F被TFA质子化^[62]. 因此, 随着TFA加入量的增大, 位于430 nm处发射峰强度逐渐降低并蓝移(图S10(b))^[63].

为了进一步获得BO1N4F与TFA的相互作用情况,

首先利用Stern-Volmer方程($F_0/F=1+K_{\text{sv}}[Q]$, 其中, F_0 为未加入淬灭剂时探针分子的荧光发射强度, F 为加入浓度为 $[Q]$ 的淬灭剂后体系的荧光发射强度, K_{sv} 代表Stern-Volmer常数)计算出BO1N4F检测TFA时的Stern-Volmer常数为 26893 M^{-1} (图S10(c))^[64], 说明二者之间存在较强相互作用. 在二氯甲烷中BO1N4F对TFA的检测限($\text{LOD}=3\sigma/K_{\text{sv}}$)为 $1.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$. 其次, 利用如下方程:

$$\log[(F-F_{\min})/(F_{\max}-F)]=n\log[\text{TFA}]+B$$

(其中, $F_{\min}$ 、 $F_{\max}$ 和 F 分别代表未加淬灭剂、加入饱和淬灭剂和一定浓度淬灭剂时的荧光发射强度; $[\text{TFA}]$ 为TFA的浓度; n 表示探针分子与质子的结合数; B 表示结合常数($\log K_{\text{ass}}$))得到了BO1N4F与TFA的结合常数和Hill系数^[65]. 从图S10(d)中得到BO1N4F与TFA的 $\log K_{\text{ass}}$ 值为4.9223, 进一步说明二者之间存在较强的

相互作用. Hill系数 n 为1.0448, 表明**BO1N4F**与TFA是以1:1的比例结合的.

溶液中TFA对**D-BO1N4F**的光谱滴定曲线表明, 随着TFA含量的增大, **D-BO1N4F**位于278 nm处的吸收峰没有明显变化, 位于231 nm处的吸收峰强度逐渐增强, 没有出现等吸收点(图S13(a)), 说明TFA并没有使**D-BO1N4F**质子化. 在**D-BO1N4F**中加入10当量TFA后, 其核磁共振氢谱的变化也不明显, 其中, H^5 和 H^6 的信号峰分别从5.95和4.91 ppm位移至5.91和5.41 ppm, H^1 的信号峰从7.70 ppm位移至7.85 ppm(图S14, S15), 据此推测**D-BO1N4F**与TFA之间发生了较弱的分子间作用, 二者之间可能形成了氢键^[62], 且氢键作用仍能引起**D-BO1N4F**的荧光强度显著下降(图S13(b)). 计算得到**D-BO1N4F**与TFA的Stern-Volmer常数仅为 119 M^{-1} (图S13(c)), 说明 **D-BO1N4F**与TFA的相互作用较弱. 在二氯甲烷中**D-BO1N4F**对TFA的检测限($\text{LOD}=3\sigma/K_{\text{sv}}$)为 $2.5\times 10^{-5}\text{ mol/L}$, $\log K_{\text{ass}}$ 值为1.79493, Hill系数为1.09447 (图S13(d)). 故**D-BO1N4F**与TFA的相互作用较弱可能是导致薄膜**D-BO1N4F**对TFA的荧光响应性能没有显著提高的原因.

薄膜**BO1N4F**对HCl气体也显示出荧光响应能力, 其检测限和响应时间分别为23.6 ppm和4.8 s(图S16). 但是, 当薄膜暴露在浓度为4160 ppm的甲酸和乙酸蒸气中, **BO1N4F**的荧光光谱没有明显变化(图S17). 一些挥发性有机溶剂(如二甲基亚砷、乙腈、乙酸乙酯、甲苯、三氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺)也不能引起薄膜发光性质的改变. 可见, 薄膜**BO1N4F**能选择性地识别强酸. 同样地, HCl气体能引起薄膜**D-BO1N4F**的荧光强度下降, 薄膜对其检测限和响应时间分别为13.9 ppm和3.2 s (图S18). 薄膜**D-BO1N4F**不能作为检测甲酸和乙酸的传感材料, 有机溶剂不会干扰薄膜对强酸的检测(图S19).

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- de Silva AP, Gunaratne HQN, Gunnlaugsson T, Huxley AJM, McCoy CP, Rademacher JT, Rice TE. *Chem Rev*, 1997, 97: 1515–1566
- Ambrose WP, Goodwin PM, Jett JH, Van Orden A, Werner JH, Keller RA. *Chem Rev*, 1999, 99: 2929–2956
- Chen S, Liu J, Liu Y, Su H, Hong Y, Jim CKW, Kwok RTK, Zhao N, Qin W, Lam JWY, Wong KS, Tang BZ. *Chem Sci*, 2012, 3: 1804–1809

另外, 测试了薄膜**BT1N4F**和**D-BT1N4F**(样品的核磁共振氢谱如图S20所示)的酸响应性能. TFA蒸气能显著地淬灭薄膜**BT1N4F**的绿色荧光(图S21), 并能使薄膜**D-BT1N4F**的强蓝色荧光转变成弱的黄色荧光(图S24). 薄膜**BT1N4F**和**D-BT1N4F**对气态TFA的检测限分别为2.4和1.6 ppm, 进一步说明光二聚引起的二芳基乙烯衍生物去平面化能改善薄膜的荧光传感性能. 类似地, 只有强酸(如TFA和HCl)能引起上述薄膜的酸致变色现象(图S22, S25), 弱酸和有机溶剂不会干扰其对强酸的荧光传感性能(图S23, S26).

4 结论

本文合成了新的氟代萘乙烯基苯并噻唑**BO1N4F**和苯并噻唑衍生物**BT1N4F**. **BO1N4F**在晶体中的堆积方式满足发生拓扑光二聚反应的条件, 因此, 在紫外光照下生成了以 β -型**D-BO1N4F**为主产物的环丁烷衍生物. 光诱导[2+2]环加成反应引起了分子尺度上的运动, 致使在晶体中产生张力. 由于累积的张力在棒状晶体中不能缓慢释放, 当在某些瞬间快速释放时, 棒状晶体爆裂, 产生的碎片跳离原位置. 对于针状晶体而言, 累积的张力在缓慢释放中导致晶体发生背光弯曲. 尽管**BT1N4F**在分子晶体中也发生了光二聚反应, 但是, 其光化学反应效率偏低, 在紫外光照射下片状晶体表面只出现了裂痕. 故光二聚反应效率、晶体形状对光机械效应具有显著影响. 此外, 薄膜**BO1N4F**和**D-BO1N4F**的荧光只能被强酸性蒸气(如TFA和HCl)淬灭, 薄膜**BO1N4F**和**D-BO1N4F**对TFA蒸气的检测限分别为3.2和2.6 ppm, 而薄膜**BT1N4F**和**D-BT1N4F**对TFA蒸气的检测限分别为2.4和1.6 ppm. 可见, 利用[2+2]环加成反应使二芳基乙烯衍生物的去平面化能改善薄膜的荧光传感性能.

- 4 Chen X, Lin L, Li P, Dai Y, Wang X. *Anal Chim Acta*, 2004, 506: 9–15
- 5 Satsuma A, Shimizu K, Hattori T, Nishiyama H, Kakimoto S, Sugaya S, Yokoi H. *Sens Actuatur B-Chem*, 2007, 123: 757–762
- 6 Roy B, Reddy MC, Hazra P. *Chem Sci*, 2018, 9: 3592–3606
- 7 Wei P, Yuan W, Xue F, Zhou W, Li R, Zhang D, Yi T. *Chem Sci*, 2018, 9: 495–501
- 8 Ma H, Li F, Li P, Wang H, Zhang M, Zhang G, Baumgarten M, Müllen K. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 2025–2031
- 9 Mallick A, El-Zohry AM, Shekhah O, Yin J, Jia J, Aggarwal H, Emwas AH, Mohammed OF, Eddaoudi M. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 7245–7249
- 10 An L, Tang Y, Feng F, He F, Wang S. *J Mater Chem*, 2007, 17: 4147–4152
- 11 Xu Q, An L, Yu M, Wang S. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 390–395
- 12 Yang Z, Qin W, Lam JWY, Chen S, Sung HHY, Williams ID, Tang BZ. *Chem Sci*, 2013, 4: 3725–3730
- 13 Hauck M, Schönhaber J, Zuccherro AJ, Hardcastle KI, Müller TJJ, Bunz UHF. *J Org Chem*, 2007, 72: 6714–6725
- 14 Kundu PK, Olsen GL, Kiss V, Klajn R. *Nat Commun*, 2014, 5: 3588
- 15 Kong L, Wong HL, Tam AYY, Lam WH, Wu L, Yam VWW. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 1550–1562
- 16 Yu HX, Zhi J, Chang ZF, Shen T, Ding WL, Zhang X, Wang JL. *Mater Chem Front*, 2019, 3: 151–160
- 17 Singh P, Baheti A, Thomas KRJ. *J Org Chem*, 2011, 76: 6134–6145
- 18 Xu L, Zhu H, Long G, Zhao J, Li D, Ganguly R, Li Y, Xu QH, Zhang Q. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 9191–9196
- 19 Luo J, Xie Z, Lam JWY, Cheng L, Chen H, Qiu C, Kwok HS, Zhan X, Liu Y, Zhu D, Tang BZ. *Chem Commun*, 2001, 1740–1741
- 20 Chen M, Chen R, Shi Y, Wang J, Cheng Y, Li Y, Gao X, Yan Y, Sun JZ, Qin A, Kwok RTK, Lam JWY, Tang BZ. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1704689
- 21 Huang G, Jiang Y, Yang S, Li BS, Tang BZ. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1900516
- 22 Chen Y, Lam JWY, Kwok RTK, Liu B, Tang BZ. *Mater Horiz*, 2019, 6: 428–433
- 23 Li B, Li J, Fu Y, Bo Z. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3430–3431
- 24 Li H, Lv F, Zhang S, He G, Fang Y. *Chin Sci Bull*, 2008, 53: 394–399 (in Chinese) [李慧慧, 吕凤婷, 张淑娟, 何刚, 房喻. 科学通报, 2008, 53: 394–399]
- 25 Zuccherro AJ, Wilson JN, Bunz UHF. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 11872–11881
- 26 Abd-El-Aziz AS, Abdelghani AA, Wagner BD, Bissessur R. *Macromol Rapid Commun*, 2019, 40: 1800711
- 27 Chen Y, Lv Y, Han Y, Zhu B, Zhang F, Bo Z, Liu CY. *Langmuir*, 2009, 25: 8548–8555
- 28 Huang R, Liu K, Liu H, Wang G, Liu T, Miao R, Peng H, Fang Y. *Anal Chem*, 2018, 90: 14088–14093
- 29 Liu K, Shang C, Wang Z, Qi Y, Miao R, Liu K, Liu T, Fang Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 1695
- 30 Peng J, Sun J, Gong P, Xue P, Zhang Z, Zhang G, Lu R. *Chem Asian J*, 2015, 10: 1717–1724
- 31 Sun J, Xue P, Sun J, Gong P, Wang P, Lu R. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 8888–8894
- 32 Mi W, Qu Z, Sun J, Zhang F, Zhai L, Zhao J, Ye K. *New J Chem*, 2018, 42: 12882–12890
- 33 Zhao J, Sun J, Simalou O, Wang H, Peng J, Zhai L, Xue P, Lu R. *Dyes Pigments*, 2018, 151: 296–302
- 34 Wang H, Zhao J, Yang G, Zhang F, Sun J, Lu R. *Org Biomol Chem*, 2018, 16: 2114–2124
- 35 Ko H, Javey A. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 691–702
- 36 Abendroth JM, Bushuyev OS, Weiss PS, Barrett CJ. *ACS Nano*, 2015, 9: 7746–7768
- 37 Lv JA, Liu Y, Wei J, Chen E, Qin L, Yu Y. *Nature*, 2016, 537: 179–184
- 38 Yu H, Ikeda T. *Adv Mater*, 2011, 23: 2149–2180
- 39 Kim T, Zhu L, Al-Kaysi RO, Bardeen CJ. *ChemPhysChem*, 2014, 15: 400–414
- 40 Nath NK, Pejov L, Nichols SM, Hu C, Saleh N, Kahr B, Naumov P. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 2757–2766
- 41 Naumov P, Kowalik J, Solntsev KM, Baldrige A, Moon JS, Kranz C, Tolbert LM. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 5845–5857
- 42 Koshima H, Ojima N. *Dyes Pigments*, 2012, 92: 798–801
- 43 Uchida K, Sukata S, Matsuzawa Y, Akazawa M, Jong JJD, Katsonis N, Kojima Y, Nakamura S, Areephong J, Meetsma A, Feringa BL. *Chem Commun*, 2008, 326–328
- 44 Zhu L, Al-Kaysi RO, Bardeen CJ. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12569–12575
- 45 Kim T, Zhu L, Mueller LJ, Bardeen CJ. *CrystEngComm*, 2012, 14: 7792–7799

- 46 Shtukenberg AG, Freudenthal J, Kahr B. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9341–9349
- 47 Uchida E, Azumi R, Norikane Y. *Nat Commun*, 2015, 6: 7310
- 48 Naumov P, Sahoo SC, Zakharov BA, Boldyreva EV. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9990–9995
- 49 Medishetty R, Sahoo SC, Mulijanto CE, Naumov P, Vittal JJ. *Chem Mater*, 2015, 27: 1821–1829
- 50 Bučar DK, Macgillivray LR. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 32–33
- 51 Wang H, Chen P, Wu Z, Zhao J, Sun J, Lu R. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 9463–9467
- 52 Peng J, Ye K, Liu C, Sun J, Lu R. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 5433–5441
- 53 Peng J, Zhao J, Ye K, Gao H, Sun J, Lu R. *Chem Asian J*, 2018, 13: 1719–1724
- 54 Cheng XM, Huang ZT, Zheng QY. *Tetrahedron*, 2011, 67: 9093–9098
- 55 Zhang L, Naumov P. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 8642–8647
- 56 Zhao J, Peng J, Chen P, Wang H, Xue P, Lu R. *Dyes Pigments*, 2018, 149: 276–283
- 57 Hayashi S, Asano A, Kamiya N, Yokomori Y, Maeda T, Koizumi T. *Sci Rep*, 2017, 7: 9453
- 58 Simao C, Mas-Torrent M, André V, Duarte M T, Techert S, Veciana J, Rovira C. *CrystEngComm*, 2013, 15: 9878
- 59 Fonseca I, Hayes SE, Bertmer M. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 10211–10218
- 60 Schmidt GMJ. *Pure Appl Chem*, 1971, 27: 647–678
- 61 Gnanaguru K, Ramasubbu N, Venkatesan K, Ramamurthy V. *J Org Chem*, 1985, 50: 2337–2346
- 62 Xue P, Yao B, Wang P, Sun J, Zhang Z, Lu R. *RSC Adv*, 2014, 4: 58732–58739
- 63 Tolosa J, Solntsev KM, Tolbert LM, Bunz UHF. *J Org Chem*, 2010, 75: 523–534
- 64 Vishnoi P, Walawalkar MG, Sen S, Datta A, Patwari GN, Murugavel R. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 10651–10658
- 65 Huang W, Su H, Yao S, Lin H, Cai Z, Lin H. *J Fluoresc*, 2011, 21: 1697–1702

Photomechanical effects of acidochromic diarylethene derivatives

Jiang Peng, Kaiqi Ye, Yuan Yue, Cheng Liu, Jingbo Sun, Ran Lu*

State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

*Corresponding author (email: luran@mail.jlu.edu.cn)

Abstract: Naphthalenylvinylbenzoxazol **BO1N4F** and naphthalenylvinylbenzothiazole **BT1N4F** have been synthesized, and led to topo-photochemical reactions. Compared with **BT1N4F**, the dimerization efficiency of **BO1N4F** is so high that more stress is yielded in the crystals during [2+2] cycloaddition reaction. When the accumulated strain is released rapidly, the rod-like crystals **BO1N4F** are burst and the fragments jump away. The needle-like crystal **BO1N4F** bend away from UV light source since the accumulated strain during dimerization is released slowly. Cracks are observed in the slice-like crystal **BT1N4F** under UV light on account of low efficiency of dimerization. In addition, the planar-like diarylethene molecules **BO1N4F** and **BT1N4F** can be transformed into butterfly-like cyclobutanes via topochemical reactions, which improves the fluorescent response abilities of the films in the detection of TFA vapor. Therefore, the light-induced [2+2] cycloaddition reaction of diarylethene not only enhances the performance in sensory property of the film, but also becomes the driving force for the photomechanical effects.

Keywords: diarylethene, topochemistry, [2+2] cycloaddition, acidochromism, photomechanical effects

doi: [10.1360/SSC-2019-0075](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0075)