華東理工大學学报 自然科学版 Natural Science Edition
JOURNAL OF EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

四甲酸酯长波长光致变色染料构建及性能探究

黄磊 张志伟 张隽佶

Construction and Characterization of Perylenetetracarboxylic Ester Long-Wavelength Photochromic Dyes

HUANG Lei, ZHANG Zhiwei, ZHANG Junji

在线阅读 View online: http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20250723001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

内源手性二芳基乙烯光调控手性液晶

Photo-Regulation on Chiral Liquid Crystal by Intrinsic Chiral Diarylethene

华东理工大学学报（自然科学版）. 2025, 51(4): 437-445 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20250402001

位阻和电子效应对位阻型二芳基乙烯光响应性能的影响

Steric and Electronic Effects on the Light-Responsive Performance of Sterically-Hindered Diarylethenes

华东理工大学学报（自然科学版）. 2020, 46(5): 642-652 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20190505001

氢键对位阻型二芳基乙烯有机凝胶性能影响

Effect of Hydrogen Bond on the Performance of Organic Gel Based on Sterically-Hindered Diarylethenes

华东理工大学学报（自然科学版）. 2023, 49(1): 1-11 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20220426001

炔丙氧基苯基对酚醛型氰酸酯固化反应和性能的影响

Effect of Propargyloxyphenyl Side Groups on the Cure Reaction and Properties of Novolac-Type Cyanate Ester

华东理工大学学报（自然科学版）. 2020, 46(3): 376-384 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20190321004

pH/光双敏感含偶氮苯聚合物分子的设计及药物载体的应用

Design and Drug Carrier Application of a Photo-Responsive and pH-Sensitive Azobenzene Polymer Molecule

华东理工大学学报（自然科学版）. 2021, 47(2): 137-146 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20191227005

基于葫芦脲衍生物超分子聚合物的构建与性能

Preparation and Properties of Supramolecular Polymers Based on Cucurbit[*n*]uril Derivative

华东理工大学学报（自然科学版）. 2020, 46(4): 510-516 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20190417001

扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号：1006-3080(2026)01-0035-10 DOI：10.14135/j.cnki.1006-3080.20250723001

芘四甲酸酯长波长光致变色染料构建及性能探究

黄 磊，张志伟，张隽佶
（华东理工大学化学与分子工程学院，精细化工研究所，上海 200237）

摘要：光致变色染料是一类在特定光照下可发生结构可逆转化的光敏分子。其中，可见光驱动光致变色染料因良好的生物相容性而备受关注。本文采用“烯桥-侧链融合”策略，构建新型芘四甲酸酯型光致变色染料，在蓝光(475 nm)/近红外光(730 nm)光照下实现可逆循环驱动。溶剂极性显著影响光致变色染料的闭环反应效率及闭环体的热稳定性，但对开环反应过程影响较小。延长化合物侧链共轭程度可进一步红移闭环体的吸收波长，并提高闭环体的热稳定性。该类光致变色染料在光药理学等新兴领域展现出良好应用前景。

关键词：光致变色；芘四甲酸酯；长波长可见光；轨道分布；热稳定性

中图分类号：O069 **文献标志码：**A

光致变色染料 (Photochromic dyes) 是指在不同波长光照射下，可以在两种不同异构体间进行可逆转化的光敏分子[1-3]。其中，基于己三烯环化反应机制的光致变色染料 (例如二芳基乙烯类) 因其快速的光响应性、优异的热稳定性及良好的抗疲劳性，被广泛应用于分子存储[4-5]、有机光电[6-7]、手性自组装[8-9]、固态防伪[10-11]、金属有机框架[12-13] 等材料领域。近年来，随着交叉学科的不断深入发展，该类光致变色染料在超分辨成像[14-15]、光动力学治疗[16-17]、光药理学[18-19] 等化学-生物-医学交叉研究领域备受关注，成为光控智能材料领域研究热点之一。然而，传统光致变色染料通常需要在紫外光激发下才能发生光致变色反应。紫外光激发存在高耗能、高损伤、生物毒性大、组织穿透力差等缺点，长期使用紫外光激发会导致光致变色染料性能受损 (副产物积累、抗疲劳性下降) 以及材料基质的损伤，从而缩短光致变色光学材料的使用寿命[20]。此外，紫外光具有致癌性，容易诱发基因突变并导致细胞凋亡[21]，极大程度限制了二芳基乙烯类染料在化学、生物等新兴交叉领域的潜在应用。低耗能、低损伤的可见光 (400~600 nm) 满足体外成像以及皮肤、食道、结肠等浅表组织的应用研究，而近红外光 (600~1 100 nm) 则在组织内不易散射，具有生物毒性低、组织穿透力强 (~ 2 cm) 等优点，近红外光也是满足深层组织、活体内高时空分辨精准光调控的理想光源[22]。因此，设计合成长波长驱动二芳基乙烯类光致变色染料，对拓宽光致变色染料在化学-生物-医学交叉研究领域的实际应用具有深远意义。

对染料分子骨架进行修饰，可以有效降低染料最高占据分子轨道 (HOMO) 与最低未占分子轨道 (LUMO) 之间能极差，从而有效红移二芳基乙烯染料，激发波长。实现二芳基乙烯的近红外激发，通常需要引入大 π 共轭基团以增大母体分子 π 共轭程度，充分降低 HOMO-LUMO 轨道之间能极差，红移激发波长至近红外区域[23]。理论研究表明，长波长激发二芳基乙烯闭环反应需满足以下条件：开环体 LUMO 轨道分布需充分离域至己三烯单元活性碳原子[24]。然而，传统的侧链/烯桥修饰大 π 共轭分子策略，不仅合成难度大，且难以实现大 π 共轭单元与二芳基乙烯己三烯单元的 LUMO 轨道充分融合，染料分子 LUMO

收稿日期： 2025-07-23
基金项目： 国家自然科学基金面上项目 (22378121, 22478118)
作者简介： 黄 磊(1998—)，男，安徽舒城人，硕士生，主要研究方向为长波长光致变色分子设计与性能。E-mail: y30220380@mail.ecust.edu.cn
通信联系人： 张志伟，E-mail: zhiweizhang@ecust.edu.cn
引用本文： 黄 磊，张志伟，张隽佶. 芘四甲酸酯长波长光致变色染料构建及性能探究 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版)，2026, 52(1): 35-44.
Citation: HUANG Lei, ZHANG Zhiwei, ZHANG Junji. Construction and Characterization of Perylenetetracarboxylic Ester Long-Wavelength Photochromic Dyes[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2026, 52(1): 35-44.

轨道往往仍分布于大π共轭单元部分,导致光致变色染料吸收波长红移而激发波长并未红移[25-26]。例如,在课题组前期工作中,将苝单酰亚胺通过炔基与二芳基乙烯苯并噻吩侧链共轭修饰,所得分子的LUMO轨道分布于苝单酰亚胺部分,并未能离域至己三烯活性碳原子。虽然该染料分子吸收波长延伸至红光区(~ 600 nm),但经红光光照后,并未观察到光致变色现象[27]。将苝酰亚胺类化合物作为烯桥,侧链偶联噻吩环,所得二芳基乙烯分子的LUMO轨道未能离域于侧链芳环及活性碳原子上,光致变色性能消失。

针对上述存在的瓶颈问题,本文创新性地提出"烯桥-侧链融合"策略,即以成本低廉、结构易修饰的苝四甲酸酯染料作为二芳基乙烯烯桥及单侧芳环,偶联2,5-二甲基噻吩及2-甲基噻吩苯环侧链,构建"烯桥-侧链融合"型二芳基乙烯染料,确保大π共轭单元与己三烯单元的LUMO轨道充分融合,从而实现二芳基乙烯分子从可见光到近红外光激发,并对其光致变色性能机理进行深入和系统的探究。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

正丁醇(BuOH),*w*=99%,北京百灵威科技有限公司;甲苯,*w*=99%,上海医药集团股份有限公司;乙腈,*w*=99%,上海医药集团股份有限公司;乙醇,*w*=99%,上海医药集团股份有限公司;盐酸,*w*=99%,江苏恒瑞医药股份有限公司;溴代正丁烷(BuBr),*w*=99%,江苏恒瑞医药股份有限公司;1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU),*w*=99%,江苏恒瑞医药股份有限公司;碳酸氢钠,*w*=99%,中国生物制药有限公司;无水硫酸镁,*w*=99%,中国生物制药有限公司;*N*-溴代丁二酰亚胺(NBS),*w*=99%,中国生物制药有限公司;三氯化铁,*w*=99%,中国生物制药有限公司;无水碳酸钾,*w*=99%,北京百灵威科技有限公司;苝四酸酐,*w*=99%,中国生物制药有限公司;二氯甲烷,*w*=90%,石药控股集团有限公司;乙酸乙酯,*w*=90%,阿达玛斯试剂有限公司;石油醚,*w*=90%,阿达玛斯试剂有限公司;甲醇钠(甲醇溶液5 mol/L),*w*=99%,石药控股集团有限公司;5-二甲基噻吩-3-硼酸,*w*=97%,石药控股集团有限公司;(2-甲基-5-苯基噻吩-3-基)硼酸,*w*=97%,石药控股集团有限公司;1,1'-双二苯基膦二茂铁二氯化钯,*w*=99%,石药控股集团有限公司。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)和核磁共振碳谱(^{13}C-NMR)的测定采用德国Bruker公司的Bruker Avance (400 MHz)型超导傅里叶变换核磁共振波谱仪,室温下以四甲基硅烷(TMS,摩尔分数0.03%)为内标、氘代氯仿($CDCl_3$, δ = 7.26)为溶剂;高温核磁测定采用德国Bruker公司的AVNEO400WB (600 MHz)型超导傅里叶变换核磁共振波谱仪,120 ℃下以氘代四氯乙烷($C_2D_2Cl_4$, δ = 5.90)为溶剂。质谱测试采用美国沃特世公司的Waters LCTPremier XE spectrometer型质谱仪;紫外-可见光吸收光谱采用美国安捷伦公司的Agilent Cary 60(静态光谱)和青岛OceanOptics在线光学平台(动态光谱)进行测定。光致变色反应由北京泊菲莱科技有限公司的PLS-LED 100C型大功率LED光源照射引发。光强由美国Ophir公司的Ophir (PD 300-UV)光电二极管测定。理论计算采用Gaussian16软件进行。

1.3 中间体及目标化合物的合成

1.3.1 中间体**2**的合成 向250 mL三口烧瓶中依次加入苝四酸酐(5 g, 12.76 mmol)、BuOH (10 mL)、BuBr (10 mL)、DBU (15 mL)以及乙腈(10 mL),缓慢升温至80 ℃,随后反应体系持续搅拌21 h。反应终止后,加入碳酸氢钠溶液洗涤反应体系(10 mL×3),随后通过二氯甲烷进行萃取(20 mL×3)。所得有机层经无水硫酸镁干燥、抽滤、浓缩得到粗产品,经柱色谱法(洗脱剂从纯石油醚逐步过渡到石油醚与乙酸乙酯的体积比为1∶2)进行纯化,得到化合物**2** (4.2 g,产率为50.4%)。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.16 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.97 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 4.34 (t, J = 6.8 Hz, 8H), 1.81~1.76 (q, 8H), 1.53~1.47 (q, 8H), 1.00 (t, J = 7.4 Hz, 12H)。

1.3.2 中间体**3**的合成 向250 mL三口烧瓶中依次加入化合物**2** (3.5 g, 5.37 mmol)、NBS (2.67 g, 15 mmol)、三氯化铁(732 mg, 4.51 mmol)和乙腈(10 mL),反应体系升温至70 ℃后搅拌过夜。反应终止后,用饱和硫代硫酸钠溶液洗涤反应体系(10 mL×3),加入乙酸乙酯进行分液(10 mL×3),转移有机层后抽滤,经旋蒸去除有机液体。通过柱色谱法对体系进行纯化(石油醚与乙酸乙酯的体积比为1∶3),经重结晶后得到化合物**3** (3 g,产率为68.9%)。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.95 (d, J = 8.0Hz, 2H), 8.29 (s, 2H), 8.09 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.34 (t, J = 6.8 Hz, 8H), 1.80~1.77 (m, 8H), 1.54~1.46 (m, 8H), 1.01~0.98 (m, 12H)。

1.3.3 中间体**4**的合成 向250 mL三口烧瓶中依次加入化合物**3** (2.5 g, 3.09 mmol)、5.4 mol/L的甲醇钠的甲醇溶液(1.9 mL, 7 mmol)、乙酸乙酯(10 mL)和甲苯(10 mL),反应体系升温至80 ℃,持续反应12 h。反

应终止后, 向反应体系中加入浓度为 2 mol/ L 的盐酸并将 pH 调至中性, 加入碳酸氢钠溶液洗涤反应体系 (10 mL×3), 随后加入二氯甲烷进行分液 (10 mL×3), 所得有机相经无水硫酸镁干燥、抽滤、旋蒸后得到化合物 **4** (1.5 g, 产率为 89.3%)。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.87~8.85 (d, J = 10.25 Hz, 2H), 8.01~7.76 (m, 6H), 4.07 (s, 6H), 3.93 (s, 12H)。

1.3.4　中间体 **5** 的合成　向 250 mL 三口烧瓶中依次加入化合物 **4** (1 g, 1.84 mmol)、NBS (1.07 g, 6 mmol)、三氯化铁 (243.31 mg, 1.5 mmol) 和二氯甲烷 (7 mL), 室温条件下持续搅拌 12 h。待反应终止后, 用饱和碳酸氢钠溶液洗涤反应体系 (10 mL×3), 随后用二氯甲烷萃取分液 (10 mL×3), 转移有机层后加入无水硫酸镁干燥、抽滤, 经旋蒸仪去除有机液体, 得到目标化合物粗品, 通过柱色谱法对体系进行纯化 (石油醚与乙酸乙酯的体积比为 2∶1), 最终获得红色固体化合物 **5** (390 mg, 产率为 34.07%)。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.86~8.84 (d, J = 6.2 Hz, 1H), 8.02~7.99 (m, 2H), 7.88~7.85 (m, 2H), 4.12 (m, 6H), 3.93 (m, 12H)。

1.3.5　PTE-1o 的合成　向 250 mL Schlenk 管中依次加入化合物 **5** (112.14 mg, 0.18 mmol)、2, 5-二甲基噻吩-3-硼酸 (74.4 mg, 0.48 mmol)、碳酸钾水溶液 (347.25 mg, 1 mL)、甲苯 (7 mL)、乙醇 (2 mL) 及催化剂 1,1'-双二苯基膦二茂铁二氯化钯 ($Pd(dppf)Cl_2$, 17.36 mg)。在氩气保护下进行冻抽除氧, 反应液在 80 ℃ 条件下避光回流 12 h。反应终止后, 用饱和氯化钠溶液洗涤反应体系 (15 mL×3), 随后二氯甲烷分液 (15 mL×3), 所得有机相经无水硫酸镁干燥、抽滤、旋蒸后得到粗品, 后经柱色谱法对体系进行纯化 (石油醚与二氯甲烷的体积比为 3∶2), 得到橙黄色固体苝四甲酸酯衍生物 PTE-1o (92 mg, 产率为 78.13%)。^{1}H-NMR (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 120 ℃, δ): 9.10~9.03 (m, 1H), 8.12~7.89 (m, 5H), 4.18 (s, 6H), 4.00~3.97 (m, 12H), 2.53~2.36 (m, 3H), 1.89~1.85 (m, 3H)。

1.3.6　PTE-2o 的合成　向 250 mL Schlenk 管中依次加入化合物 **5** (137 mg, 0.22 mmol)、(2-甲基-5-苯基噻吩-3-基) 硼酸 (115.7 mg, 0.54 mmol)、碳酸钾水溶液 (327.41 mg, 1.5 mL)、甲苯 (7 mL)、乙醇 (2 mL) 及催化剂 $Pd(dppf)Cl_2$ (18.45 mg)。在氩气保护下进行冻抽除氧, 反应液在 80 ℃ 条件下避光回流 12 h。待反应终止, 用饱和氯化钠溶液洗涤反应体系 (15 mL×3), 随后二氯甲烷分液 (15 mL×3), 所得有机相经无水硫酸镁干燥、抽滤、旋蒸后得到粗品, 后经柱色谱法对体系进行纯化 (石油醚与二氯甲烷的体积比为 3∶2), 得到橙黄色固体苝四甲酸酯衍生物PTE-2o (113.89 mg, 产率为 72.3%)。^{1}H-NMR (400 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 120 ℃, δ): 9.21~8.84 (m, 4H), 8.11~7.85 (m, 6H), 7.53 (s, 1H), 4.18 (s, 6H), 4.01~3.97 (m, 12H), 2.53~2.36 (m, 3H), 1.67~1.58 (m, 3H)。

图 1 示出了中间体 **2**~中间体 **5** 及终产物 PTE-1o、PTE-2o 的合成路线图, 图 2 是各化合物对应的紫外吸收光谱图。

2　结果与讨论

2.1　目标分子设计

延长光致变色染料的共轭程度可有效降低其 HOMO-LUMO 能级差, 从而实现吸收波长的有效红移。然而, 采用该策略设计得到的染料分子往往呈现出吸收波长红移而激发波长并未红移的现象。实现激发波长红移需要对染料分子结构进行精心设计, 确保分子的 LUMO 轨道充分离域至光响应己三烯单元。为此, 本文选取大 π 共轭染料苝四甲酸酯作为核心骨架, 并在其湾区引入甲氧基与芳香侧链, 成功构建光致变色染料分子 PTE-1 和 PTE-2。其中, 甲氧基的引入不仅可以增大染料分子的共轭程度, 同时可以有效提升周环反应所得闭环体稳定性, 从而提升目标分子的光致变色性能。此外, 本文选取二芳基乙烯体系中常见的 2,5-二甲基噻吩与 2-甲基噻吩苯环作为侧链芳环, 系统探究侧链结构在不同极性溶剂中对光致变色染料光反应性能的影响。

2.2　化合物 PTE-1 和 PTE-2 的吸收性能研究

本文首先探究了目标化合物在甲苯溶液中的光致变色性能。如图 3(b)~3(c)所示, PTE-1 与 PTE-2 均表现出典型的苝四甲酸酯结构吸收特征, 即在 495 nm 处出现明显的强吸收峰, 并于 470 nm 左右呈现出较强肩峰。由于化合物在 350~550 nm 处存在不同程度的吸收, 二者溶液颜色均呈现为黄色。化合物在甲苯溶液中经蓝光(475 nm)照射后, 吸收谱图发生显著变化: 495 nm 处的特征吸收峰强度逐渐降低, 并在 550~800 nm 处生成新的宽吸收带, 同时溶液颜色由亮黄色逐渐转变为暗黄色。该变化归因于化合物在蓝光光照下发生了己三烯单元的 6π 电环化闭环反应, 形成具有更大共轭体系的闭环体结构(图 3(a))。化合物 PTE-1c(PET-1o 的闭环异构体形式)与 PTE-2c(PET-2o 的闭环异构体形式)的最大吸收波长分别位于 610 nm 和 620 nm, 其中 PTE-2c 相较于 PTE-1c 红移约 10 nm, 这是由于 PTE-2c 侧链上的苯环进一步扩大了染料的 π 共轭体系。目标化合物 PTE-1o 与 PTE-2o 均表现出显著的蓝光光响应特性, 其闭环转

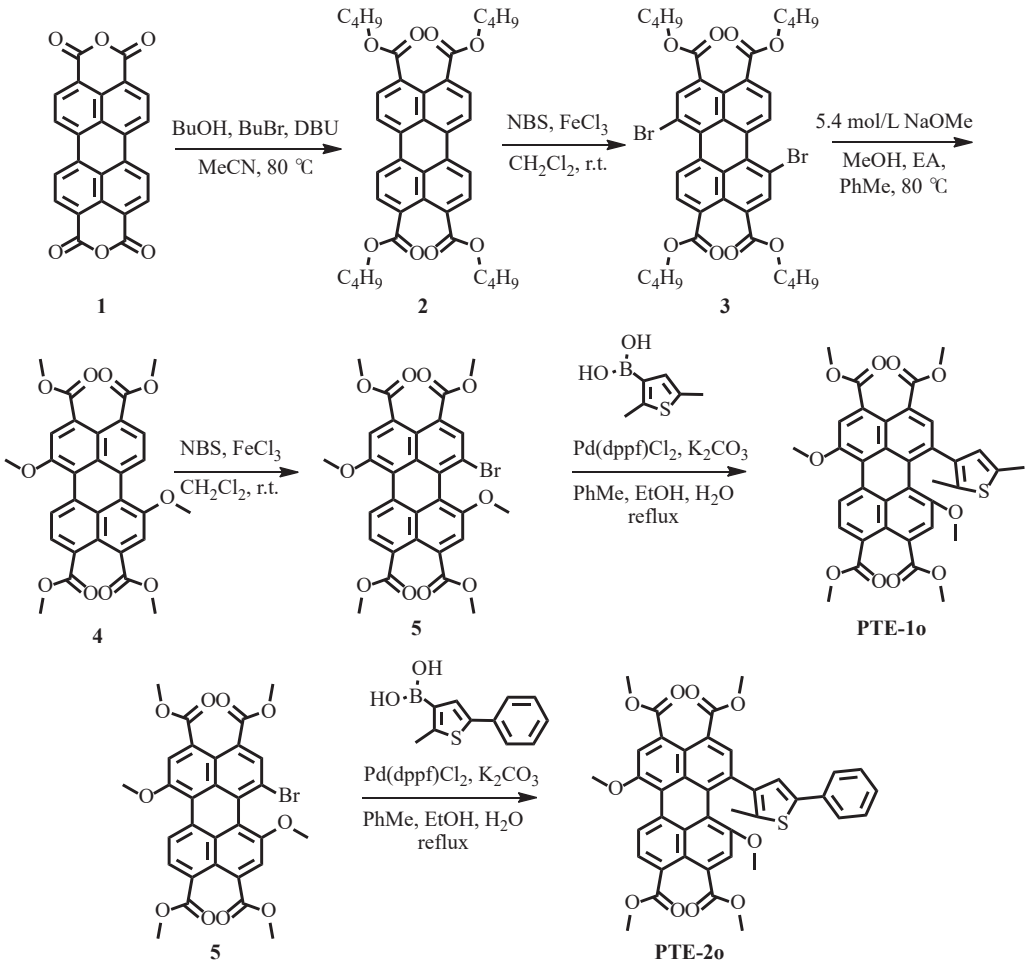

图 1 苝四甲酸酯衍生物的分子合成路线

Fig. 1 Molecular synthesis route of perylene tetramethyl ester derivatives

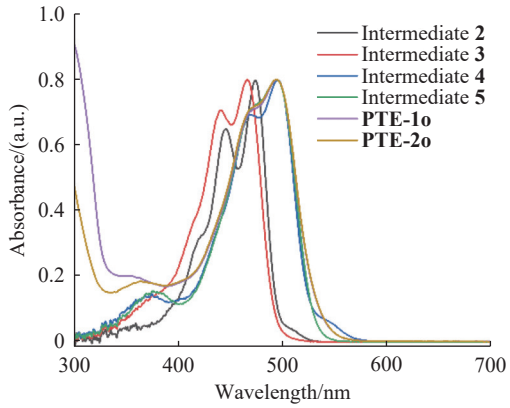

图 2 中间体及终产物的紫外吸收光谱图

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of intermediates and the final products

化率分别为 51.0% 和 48.5%, 对应的闭环量子产率分别为 13.1% 和 2.9%。二者相对较低的闭环转化率可能是由于开环异构体与闭环异构体的吸收光谱存在一定程度的交叠所致。此外, 所得闭环体经近红外光 730 nm 照射后可以迅速恢复至初始状态, 开环转化率分别高达 93.4% 和 95.0%, 对应的开环量子产率分别为 1.5%和 0.3%。两个化合物均表现出了较好的抗疲劳性。PTE-1 经 20 个光照循环后(图 3(d)), 其在 610 nm 处的吸光度下降 17.8%, 而 PTE-2 在 620 nm 处的吸光度则下降 13.0%。PTE-2 相对较好的抗疲劳性可能源于侧链更大的 π 共轭程度。两个化合物在甲苯溶剂中的光谱特性汇总于表 1。

2.3 化合物的溶剂化效应研究

本文探究了溶剂极性对目标化合物光致变色性能的影响[28]。图 4 示出了化合物 PTE-1、PTE-2 分别在乙腈和乙醇溶剂中吸收谱图的变化, 其中, 闭环、开环反应分别使用 475 nm 蓝光和 730 nm 近红外光驱动。如图 4(a)~4(b)所示, PTE-1o 在乙腈与乙醇溶剂中的特征吸收峰与在甲苯溶剂中类似, 最大吸收峰分别位于 490 nm 和 489 nm 处。在蓝光(475 nm)照射下, PTE-1o 在两种溶剂中均发生闭环反应, 闭环异构体的最大吸收峰分别位于 609 nm(乙腈)和 607 nm(乙醇)处。进一步研究发现, PTE-1 在乙腈溶剂中展现出良好的光致变色性能, 其闭环转化率与闭环量子产率分别为 49.8% 与 12.8%。闭环体经红光光照

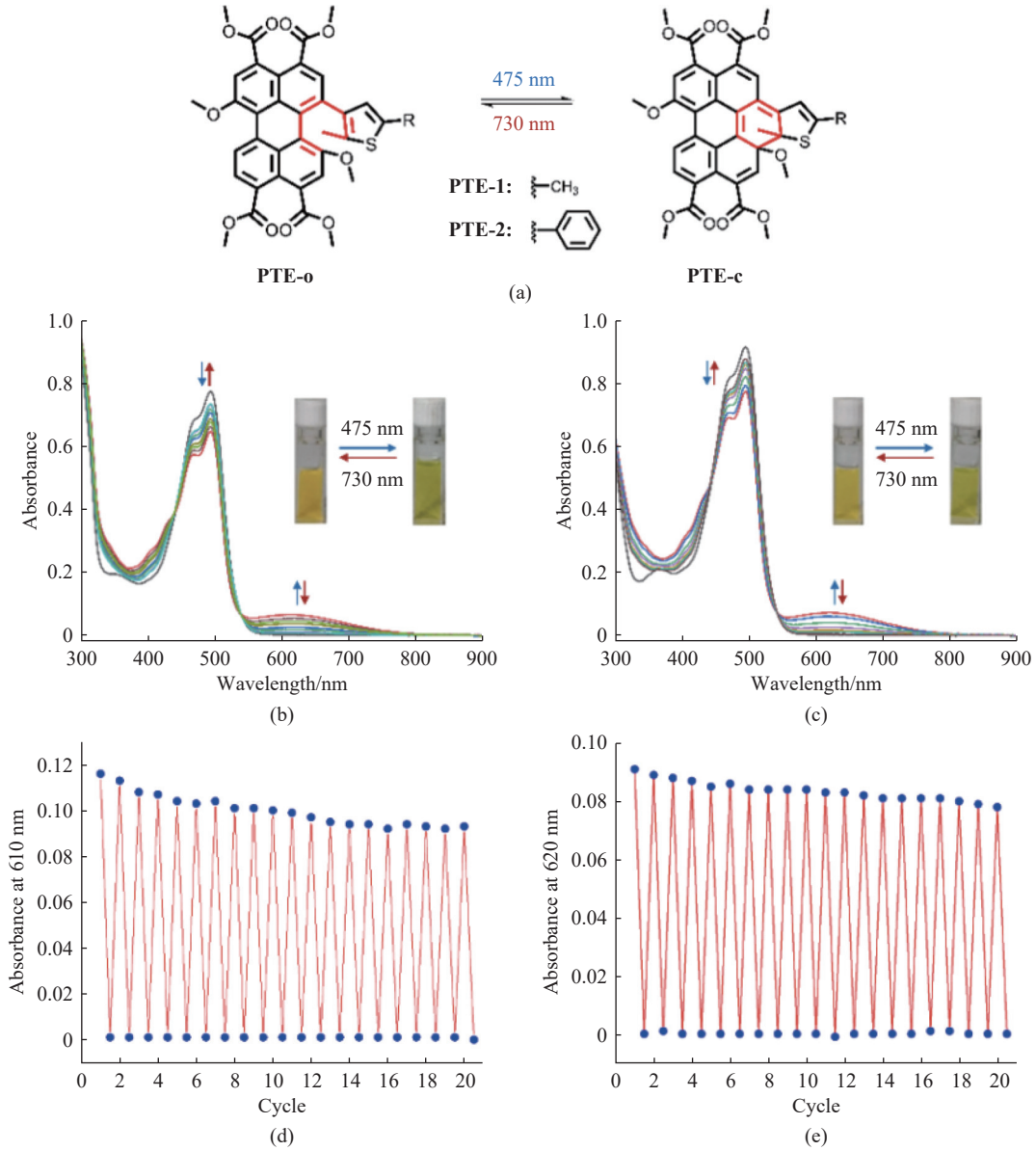

图 3　化合物 PTE-1、PTE-2 光致变色反应式 (a); PTE-1 (b)、PTE-2 (c) 的紫外吸收谱图变化(甲苯, $c = 10^{-5}$ mol/L), 插图为化合物在蓝光和近红外光照下达到光稳态时的溶液颜色照片; PTE-1 (d)、PTE-2 (e) 的抗疲劳性测试

Fig. 3　Photochemical isomerization scheme of compounds PTE-1 and PTE-2 (a); UV-Vis absorption spectral changes of PTE-1 (b) and PTE-2 (c) in toluene ($c = 10^{-5}$ mol/L), insets show solution color photographs at photostationary states under irradiation with blue and red light; Changes in the anti-fatigue spectra of PTE-1 (d) and PTE-2 (e)

后可快速开环, 转化率高达 93.0%, 对应开环量子产率为 1.6%。然而, 在乙醇溶剂中, PTE-1 的闭环反应效率显著降低, 闭环转化率及量子产率分别下降至 29.4%与 6.4%, 而其开环反应效率则未受到明显影响。化合物 PTE-2 也表现出类似的溶剂化效应(图 4(c)~4(d))。与甲苯溶剂(转化比为 48.5%)相比, PTE-2 在乙醇溶液中闭环光反应效率降低至 29.4%, 而开环效率未表现出明显影响。这是因为, 开环体结构中给电子特性的噻吩侧链与吸电子特性的苝四甲酸酯单元间存在一定程度的分子内电荷转移过程, 电子转移过程与闭环反应过程相互竞争, 乙醇溶液较大的介电常数促进分子内电荷转移过程, 从而导致化合物闭环反应效率显著降低[29]。目标化合物 PTE-1 与 PTE-2 在不同溶剂中的详细光谱数据汇总于表 1。

2.4　闭环体热稳定性研究

相关研究结果表明, 光致变色染料异构体的热稳定性通常随激发波长的红移而下降[30]。为评估上述目标化合物闭环体的稳定性, 本文对目标化合物在不同极性溶剂中的热驰豫过程进行了研究。通过紫外-可见吸收光谱, 实时监测化合物闭环体在不同溶剂中的热衰减动力学曲线, 并通过线性拟合测定相应的动力学常数(k)和半衰期(τ), 数据拟合见式(1):

$$\ln A_t - \ln A_0 = -kt \tag{1}$$

表 1 目标化合物在不同溶剂中的光谱数据

Table 1 Spectroscopic data of target compounds in different solvents

Compound	Solvent	λ_{max}		Molar extinction coefficient[c]/	Quantum yield[d]/%		Conversion ratio[e]/%	
		Typical[a]	Calculated[b]	(10^3 L·mol^{-1} cm^{-1})	o-c	c-o	o-c	c-o
PTE-1o	Toluene	495	544	12.7	13.1	—	51.0	—
	Acetonitrile	490	539	11.9	12.8	—	49.8	—
	Ethanol	489	539	11.1	6.4	—	29.4	—
PTE-1c	Toluene	610	682	2.2	—	1.5	—	93.4
	Acetonitrile	609	681	1.8	—	1.6	—	93.0
	Ethanol	607	678	1.6	—	1.5	—	93.2
PTE-2o	Toluene	494	546	31.1	2.9	—	48.5	—
	Acetonitrile	492	541	30.2	2.7	—	45.2	—
	Ethanol	490	540	29.2	1.8	—	29.4	—
PTE-2c	Toluene	620	737	4.2	—	0.3	—	95.0
	Acetonitrile	618	733	4.0	—	0.4	—	95.3
	Ethanol	615	730	3.9	—	0.3	—	95.2

a) Typical maximal absorption of the open or closed isomers in the visible light region; b) Calculated maximal absorption at PBE1PBE/TZVP level in toluene; c) At the maximum absorption wavelength; d) Quantum yield of photocyclization under 475 nm irradiation or photocycloreversion under 730 nm irradiation; e) Conversion ratio from the open-to-closed process upon 475 nm irradiation or the closed-to-open process upon 730 nm irradiation

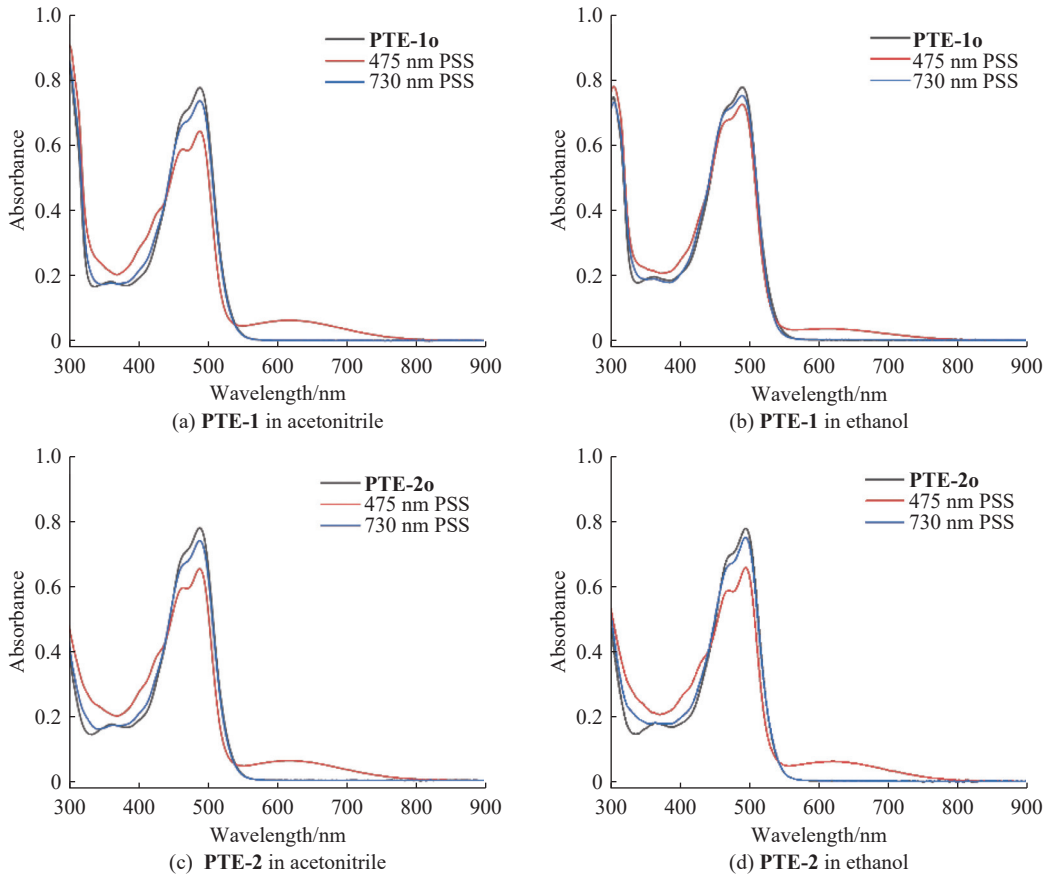

图 4 化合物 PTE-1 在乙腈 (a) 和乙醇 (b) 溶剂中吸收谱图变化; 化合物 PTE-2 在乙腈 (c) 和乙醇 (d) 溶液中吸收谱图变化

Fig. 4 UV-Vis absorption spectral changes of compound PTE-1 in acetonitrile (a) and ethanol (b); UV-Vis absorption spectral changes of compound PTE-2 in acetonitrile (c) and ethanol (d)

表 2　293 K 下目标化合物 PTE-1c 与 PTE-2c 在不同溶剂中的热衰减动力学数据

Table 2　Thermal decay kinetics of compound PTE-1c and PTE-2c in various solvents at 293 K

Compound	Toluene		Acetonitrile		Ethanol	
	k/min^{-1}	τ/min	k/min^{-1}	τ/min	k/min^{-1}	τ/min
PTE-1c	1.07×10^{-3}	647.8	1.61×10^{-2}	43.0	3.03×10^{-1}	2.3
PTE-2c	8.14×10^{-4}	851.5	1.55×10^{-2}	44.7	2.71×10^{-1}	2.6

式中, A_t 和 A_0 分别代表目标化合物闭环体在任意时刻(t)及初始时刻($t = 0$)的吸光度。PTE-1c 和 PTE-2c 在不同溶剂体系中的热衰减动力学实验结果汇总于表 2, 相应的动力学衰减过程如图 5 所示。

从表 2 数据可见, 化合物 PTE-1c 的热稳定性表现出明显的溶剂依赖性。在极性较低的甲苯溶剂中, 其闭环体衰减速率较慢, 衰减速率常数为 1.07×10^{-3} min^{-1}, 半衰期长达 647.8 min; 而随着溶剂极性增大, 闭环体热衰减速率明显加快, 其在乙腈和乙醇中的半衰期分别降低至 43.0 min(速率常数为 1.61×10^{-2} min^{-1})和 2.3 min(速率常数为 3.03×10^{-1} min^{-1})。化合物 PTE-2c 也呈现类似的趋势。值得注意的是, PTE-2c 的热稳定性略优于 PTE-1c: 在甲苯溶剂中, PTE-2c 的半衰期达到 851.5 min, 较 PTE-1c 提高约 31.4%; 在乙腈和乙醇中, PTE-2c 的半衰期也分别延长至 44.7 min 和 2.6 min。两个化合物热稳定性的差异可能源于侧链结构的不同, PTE-2c 侧链上的噻吩环与苯环相连, 使闭环异构体的共轭体系进一步扩大, 有效抑制了甲氧基迁移所导致的闭环体热衰减, 从而提升了其整体的热稳定性[31]。

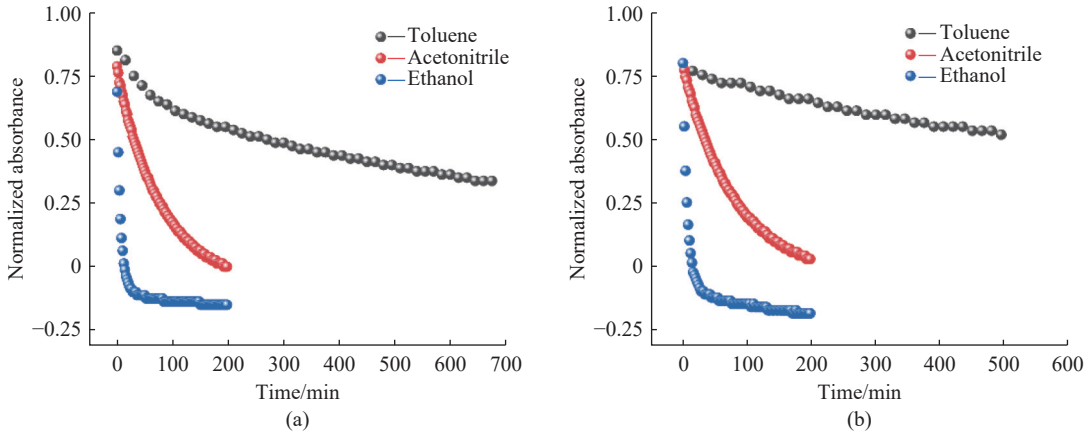

图 5　293 K 下化合物 PTE-1c 与 PTE-2c 在不同溶剂中的衰减曲线

Fig. 5　Decay curves of compound PTE-1c and PTE-2c in different solvents at 293 K

2.5　DFT 理论计算光致变色性能

一般而言, 二芳基乙烯的开环态存在两种构象异构体: 具有光响应活性的反平行构象异构体(Anti-parallel conformer, *ap*-conformer)以及光惰性的平行构象异构体(Parallel conformer, *p*-conformer)。根据伍德-霍夫曼(Woodward-Hoffmann)规则, 只有反平行构象能够通过光诱导电环化反应形成闭环产物。为深入探究目标化合物的长波长光响应特性, 本文利用 Gaussian16 软件对 PTE-1 与 PTE-2 的结构及分子轨道分布进行了理论计算分析。

图 6 示出了目标化合物开环体构象优化及 LUMO 轨道离域分析(B3LYP/6-31G(d) 级)。如图 6(a)~6(b)所示, 在苝四甲酸酯骨架湾区引入噻吩侧链后, 其原本的平面结构出现明显扭曲; 目标化合物 PTE-1o 与 PTE-2o 结构中的二面角(C2–C1–C5–C6与C2'–C1'–C5'–C6')分别达到−32.2°与−32.4°, 这个结果与已有文献[32]报道的趋势一致。更重要的是, 这两种化合物均呈现出有利于 6π 电环化反应的反平行构象, 其中侧链噻吩环与苝四甲酸酯之间的二面角分别为−49.3°(C1–C2–C3–C4)与−49.8°(C1'–C2'–C3'–C4'), 为光致电环化反应的顺利发生提供了构象基础。

如图 6(c)~6(d)所示, 目标化合物的 HOMO 与 LUMO 表现出类似的分布特征。PTE-1o/1c 和 PTE-2c 的 HOMO、LUMO 轨道均充分离域于苝四甲酸酯骨架及侧链噻吩环, 其中开环异构体的分子轨道沿苝四甲酸酯的纵轴方向延伸, 而闭环异构体的轨道分布则转变为横向延伸。值得注意的是, PTE-2o 的 HOMO 轨道部分延伸至侧链苯环, 但 LUMO 轨道并

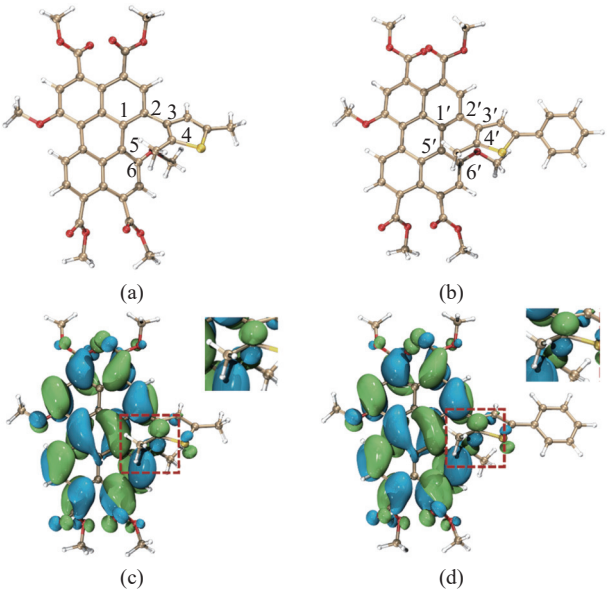

图 6 目标化合物 PTE-1(a) 与 PTE-2(b) 开环体构象优化及 PTE-1(c) 与 PTE-2(d) LUMO 轨道离域分析 (B3LYP/6-31G(d) 级)

Fig. 6 Optimized geometry of the open-ring isomers PTE-1(a) and PTE-2(b) of the target compounds and corresponding PTE-1(c) and PTE-2(d) LUMO orbital delocalization analysis at B3LYP/6-31G(d) level

未明显离域至该侧链苯环，这个现象较好地解释了 PTE-2 闭环体最大吸收红移而开环体未明显红移的实验结果。此外，两个开环体结构的 LUMO 轨道均明显延伸至侧链噻吩环的活性碳原子，这种轨道分布确保了 6π 电环化反应可被开环异构体的最大吸收波长有效激发。进一步计算目标化合物的 HOMO-LUMO 能级差（图 7）发现，PTE-1o 与 PTE-2o 的 HOMO/LUMO 能级相近，二者的能级差分别为 2.63 eV 与 2.61 eV。经光照转变为闭环异构体后，PTE-1c 与 PTE-2c 的 HOMO/LUMO 能级差明显降低至 2.22 eV

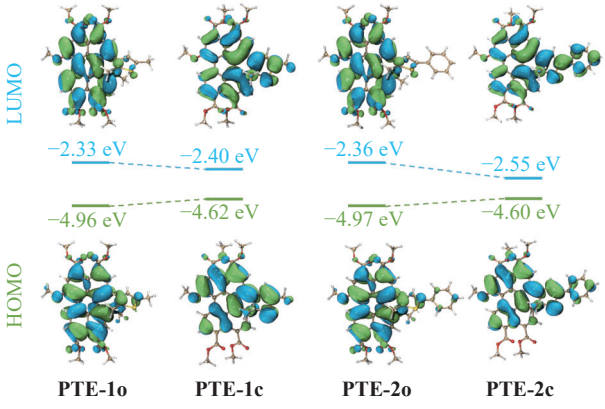

图 7 目标化合物开/闭环体分子轨道分布及能量分析 (B3LYP/6-31G(d) 级)

Fig. 7 Molecular orbital distributions and corresponding energy level analysis of the open-ring and closed-ring isomers of the target compounds at B3LYP/6-31G(d) level

与 2.05 eV，这与实验观测的吸收谱图变化趋势一致。闭环体较小的 HOMO-LUMO 能级差可归因于其更刚性的分子骨架以及更广泛的 π 共轭体系。

3 结 论

本文创新性地提出“烯桥-侧链融合”分子设计策略，以大 π 共轭染料苝四甲酸酯为核心骨架，在其湾区位置引入噻吩或噻吩苯环侧链，构建了两种具有 6π 电环化特性的苝四甲酸酯型光致变色染料（PTE-1 与 PTE-2）。目标化合物表现出良好的长波长驱动光致变色性能，在蓝光 (475 nm) /近红外光 (730 nm) 照射下可迅速实现闭环/开环反应，且具有较高的转化率和可观的光反应量子产率。研究发现，侧链共轭体系的延伸并未明显影响染料开环体吸收波长，却可红移闭环体吸收波长。溶剂极性对染料光致变色性能具有显著影响：极性质子型溶剂可明显抑制目标化合物的闭环反应效率，但对开环反应的影响较小。此外，溶剂极性还显著影响闭环异构体的热稳定性；随着溶剂极性增强，闭环体的衰减速率明显加快，半衰期大幅缩短。理论计算进一步表明，目标化合物的反平行优势构象及其 LUMO 轨道充分离域，共同确保其能有效发生蓝光/近红外驱动的光致变色反应。该类新型长波长光致变色分子为功能响应染料构建提供了新思路，可用于构建新型光控药物（释放）体系，在光动力学治疗、光药理学等精准诊疗领域展现出重要潜力。例如，通过将酰亚胺结构中的羰基氧原子更换为硫原子，利用重原子效应，构建可逆光控光敏染料，有望提升肿瘤光动力学治疗选择性。

参考文献：

[1] IRIE M. Diarylethenes for memories and switches[J]. Chemical Reviews, 2000, 100(5): 1685-1716.

[2] ZHANG Z, WANG W, O'HAGAN M, *et al*. Stepping out of the blue: From visible to near-IR triggered photoswitches[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(31): e202205758.

[3] 李萌祺, 张志鹏, 朱为宏. 位阻和电子效应对位阻型二芳基乙烯光响应性能的影响 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2020, 46(5): 642-652.

[4] BALTER M, LI S, NILSSON J R, *et al*. An all-photonic molecule-based parity generator/checker for error detection in data transmission[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(28): 10230-10233.

[5] TANG Y Y, ZENG Y L, XIONG R G. Contactless manipulation of write-read-erase data storage in diarylethene ferroelectric crystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(19): 8633-8640.

[6] 牛雪倩, 李萌祺, 朱为宏. 内源手性二芳基乙烯光调控手性液晶 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2025, 51(4): 437-445.

[7] ZHENG Z, HU H, ZHANG Z, *et al*. Digital photoprogramming of liquid-crystal superstructures featuring intrinsic chiral photoswitches[J]. Nature Photonics, 2022, 16(3): 226-234.

[8] CAI Y, GUO Z, CHEN J, *et al*. Enabling light work in helical self-assembly for dynamic amplification of chirality with photoreversibility[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(7): 2219-2224.

[9] QIN Y, WANG Y T, YANG H B, *et al*. Recent advances on the construction of diarylethene-based supramolecular metallacycles and metallacages via coordination-driven self-assembly[J/OL]. Chemical Synthesis, (2021-07-08). http://dx.doi.org/10.20517/cs.2021.05.

[10] WU H, CHEN Y, LIU Y. Reversibly photoswitchable supramolecular assembly and its application as a photoerasable fluorescent ink[J]. Advanced Materials, 2017, 29(10): 1605271-1605275.

[11] LI T, LI X, WANG J, *et al*. Photoresponsive supramolecular assemblies based on a C_3-symmetric benzene-1, 3, 5-tricarboxamide-anchored diarylethene[J]. Advanced Optical Materials, 2016, 4(6): 840-847.

[12] LUO F, FAN C B, LUO M B, *et al*. Photoswitching CO_2 capture and release in a photochromic diarylethene metal-organic framework[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(35): 9298-9301.

[13] BENCHIMOL E, TESSAROLO J, CLEVER G H. Photoswitchable coordination cages[J]. Nature Chemistry, 2024, 16(1): 13-21.

[14] YANG H, LI M, LI C, *et al*. Unraveling dual aggregation-induced emission behavior in steric-hindrance photochromic system for super resolution imaging[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(22): 8560-8570.

[15] 卞欣筠, 李方慧, 赵伟军. 全可见光调控二芳基乙烯光响应探针用于溶酶体 STORM 成像 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2025, 51(6): 757-764.

[16] QIN Y, CHEN L J, DONG F, *et al*. Light-controlled generation of singlet oxygen within a discrete dual-stage metallacycle for cancer therapy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(22): 8943-8950.

[17] YAO Y, CHEN S, YAN C, *et al*. Photo-triggered fluorescence polyelectrolyte nanoassemblies: Manipulate and boost singlet oxygen in photodynamic therapy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(2): e202416963.

[18] LIU Y, WANG T, WANG W P. Photopharmacology and photoresponsive drug delivery[J]. Chemical Society Reviews, 2025, 54(12): 5792-5835.

[19] KOBAURI P, DEKKER F J, SZYMANSKI W, *et al*. Rational design in photopharmacology with molecular photoswitches[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(30): e202300681.

[20] ANDREW T L, TSAI H Y, MENON R. Confining light to deep subwavelength dimensions to enable optical nanopatterning[J]. Science, 2009, 324(5929): 917-921.

[21] BANERJEE G, GUPTA N, KAPOOR A, *et al*. UV induced bystander signaling leading to apoptosis[J]. Cancer Letters, 2005, 223(2): 275-284.

[22] KALKA K, MERK H, MUKHTAR H. Photodynamic therapy in dermatology[J]. Journal of the American Academy of Dermatology, 2000, 42(3): 389-413.

[23] FUKAMINATO T, HIROSE T, DOI T, *et al*. Molecular design strategy toward diarylethenes that photoswitch with visible light[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(49): 17145-17154.

[24] HERDER M, UTECHT M, MANICKE N, *et al*. Switching with orthogonal stimuli: Electrochemical ring-closure and photochemical ring-opening of bis(thiazolyl)maleimides[J]. Chemical Science, 2013, 4(3): 1028-1040.

[25] MORENO J, SCHWEIGHOFER F, WACHTVEITAL J, *et al*. Reversible photomodulation of electronic communication in a π-conjugated photoswitch-fluorophore molecular dyad[J]. Chemistry: A European Journal, 2016, 22(3): 1070-1075.

[26] FUKAMINATO T, DOI T, TAMAOKI N, *et al*. Single-molecule fluorescence photoswitching of a diarylethene-perylenebisimide dyad: Non-destructive fluorescence readout[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(13): 4984-4990.

[27] MAO W, ZHANG J, LI X, *et al*. Regioisomerically pure multiaryl coronene derivatives: Highly efficient synthesis via bay-extended perylene tetrabutylester[J]. Chemical Communications, 2018, 53(36): 5052-5055.

[28] 李相晔, 王宛洛, 徐首红. 光敏感两亲聚合物的光异构化行为及其在可控释放中的应用 [J]. 功能高分子学报, 2015, 28(4): 337-345.

[29] LI W, JIAO C, LI X, *et al*. Separation of photoactive conformers based on hindered diarylethenes: Efficient modulation in photocyclization quantum yields[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(18): 4691-4695.

[30] KLAUE K, GARMSHAUSEN Y, HECHT S. Taking photochromism beyond visible: Direct one-photon NIR photoswitches operating in the biological window[J].

Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(5): 1414-1417.

[31] ZHANG F, ZHANG Z, DENG L, *et al*. Green-light responsive perylene bisimides for atom-economic thiol generation and click-ligation[J]. Organic Letters, 2023, 25(5): 872-876.

[32] ZHANG X, WU Y, LI J, *et al*. Synthesis and characterization of perylene tetracarboxylic bisester monoimide derivatives[J]. Dyes and Pigments, 2008, 76(3): 810-816.

Construction and Characterization of Perylenetetracarboxylic Ester Long-Wavelength Photochromic Dyes

HUANG Lei, ZHANG Zhiwei, ZHANG Junji

(Institute of Fine Chemicals, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Photochromism refers to a reversible chemical reaction in which a compound undergoes structural changes under specific light irradiation. Photochromic molecules based on such reactions have attracted significant attention in fields such as materials science, biology, and medicine. In recent years, visible-light photochromic dyes have emerged as a research hotspot in this area due to their low biological toxicity and strong tissue penetration capabilities. In this work, a novel "vinylene-bridged side-chain fusion" strategy is adopted to construct 6π electrocyclization photochromic units using perylenetetracarboxylic ester dyes, which are an inexpensive, readily modifiable class of chromophores with extended π-conjugated backbones. Computational results indicate that the photochromic molecules preferentially adopt an anti-parallel conformation, with their lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) fully delocalized across the thiophene reactive carbons. This electronic structure, in line with the Woodward-Hoffmann rules, ensures efficient photoresponsiveness at the maximal absorption wavelength. The target compounds undergo rapid ring-closing reactions upon irradiation with blue light (475 nm), efficiently switching to the closed-ring state, and subsequently revert to their initial open-ring configuration under near-infrared light (730 nm), demonstrating robust, reversible photochromic behavior. The polarity of the solvent has a significant effect on the efficiency of the ring-closing reaction and the stability of the closed form, but has little influence on the ring-opening process. Moreover, extending the conjugation on the side chain effectively red-shifts the absorption wavelength of the closed form and meanwhile enhances its thermal stability. These new long-wavelength responsive photochromic dyes show promising potential for application in emerging interdisciplinary fields such as photodynamic therapy and photopharmacology.

Key words: photochromism; perylenetetracarboxylic ester; long-wavelength visible light; orbital distribution; thermal stability

（责任编辑：李娟）