

有机-无机光致杂化变色材料的研究进展

张玉才 阿不都卡德尔·阿不都克尤木*

(喀什大学化学与环境科学学院,喀什 844006)

摘要 由于有机-无机杂化材料各个组成部分之间具有良好的协同特性,这为获得新颖的“智能型”、优异性能的新材料提供了多种可能性。随着人们研究的不断拓宽,有机-无机杂化材料在扩展现有的光致变色材料,制备光敏器件及探索新的光致变色材料领域显示出巨大的应用潜力。简要回顾了金属氰化物、多金属氧酸盐、金属硫化物及金属有机配合物类杂化变色材料的研究进展。

关键词 有机-无机杂化,光致变色,金属配合物

Research progress of organic-inorganic photochromic material

Zhang Yucai Abdukayum Abdukader

(College of Chemistry and Environmental Science, Kashgar University, Kashgar 844006)

Abstract Due to the good synergistic properties between the various components of organic-inorganic hybrid material, this offers many possibilities for obtaining novel “smart”, superior properties of new materials. With the continuous expansion of research, organic-inorganic hybrid materials have shown great potential in expanding existing photochromic materials, preparing photosensitive devices and exploring new photochromic materials. The research progress of metal cyanide, polyoxometallate, metal sulfur compound and metal organic complex hybrid color changing materials were briefly reviewed.

Key words organic-inorganic hybrid, phototropy, metal complex

光致变色现象是指一类化学物质的可逆转化,通过电磁辐射的作用使 2 种不同形式的振动吸收光谱在一个或两个方向被诱导。这 2 种形态的转换通常伴随着一些物理性质的改变,如折射率、介电常数和电导率等^[1-2]。由于有机-无机杂化材料在变色器件^[3]、防伪标识、显示存储及光度测力学等领域^[4-6]的重要应用而备受关注。有机光致变色材料包括二芳基乙烯类、全氟环戊烯、螺吡喃、俘精酸酐、偶氮类化合物、多环芳香族化合物和多环醌等^[7]。无机光致变色化合物包括 VI B 族金属的氧化物^[8]、多金属氧酸盐和 V B 族金属的氧化物, I B、I A 和 II A 族金属的卤化物、碱金属叠氮化合物、Ni-Al 层状双氢氧化物及互变异构的普鲁士蓝类似物等^[9]。

有机光致变色化合物是进行分子修饰的主要对象,它们容易通过精心设计来达到官能团的修饰目的。阴极极化和光照射是物理预处理的常用手段。科研人员十分注重探索新的光响应多组分体系,采

用光发色基团嵌入或锚定至功能单体/低聚物或各种聚合物基体中来实现^[10]。有机-无机杂化光致变色材料不仅可以保存或改善各组分的特征,而且它们之间的协同作用会产生新的特性^[11]。有机-无机杂化材料通用的物理和化学性质、组成和加工技术为制造特殊的光致变色材料提供了可能^[12]。

1 金属卤化物和金属氰化物的光致变色材料

1.1 金属卤化物光致变色杂化材料

自从 1932 年 Michaelis 发现紫罗碱的还原反应以来,具备电子接受能力的紫罗碱已在生物学、电化学和光化学等领域得到了广泛的关注^[13-15]。紫罗碱的光致变色性能衍生光催化的电子从抗衡阴离子转移至紫精二价阳离子,光致杂化的颜色变化已在液晶、溶液或膜类中发现,但较少出现在结晶状中。该研究一直集中在紫精和金属卤化物阴离子之间的电荷转移,并报道了首个以紫罗碱为模板的光致变色

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金(2016D01A017)

作者简介:张玉才(1989-)男,硕士,讲师,研究方向为功能材料的制备及性能研究。

联系人:阿不都卡德尔·阿不都克尤木,男,博士,教授,主要从事功能纳米材料的合成与应用研究。

杂化金属卤化物-八氯化二铋(Bi_2Cl_8)^[16],与其中添加紫精阳离子作为起始试剂的紫精类杂化物的合成不同, Bi_2Cl_8 的制备导致二价阳离子 MV^{2+} 的原位产生,该法可作为新颖、绿色合成紫罗碱类杂化材料的方法。

1.2 金属氰化物光致变色材料

该领域研究主要集中在含氰基多聚磷酸盐(PCPC)主体和光致变色活性二价阳离子 $[\text{MV}^{2+}$ 、6,7-二氢二吡啶并吡嗪(DQ^{2+})或1,10-二乙基-4,40-双吡啶鎓(EV^{2+})]^[17]。

2 多金属氧酸盐和金属硫化物光致变色材料

2.1 多金属氧酸盐

多金属氧酸盐(POMS)在无机光致变色体系中一直是最具潜力的一类,它是用于构建功能活性体的典型无机材料。POMS可以接受电子或质子变为有色混合价态物质,这使得它们适合于光致变色和电致变色材料^[18]。与纯无机材料相比,有机模板POMS杂化物在光致变色改性及其制备中提供了创新性的思路,杂化物的着色和褪色动力学涉及有机阳离子的性质及其在有机-无机界面处与POMS的相互作用,因此许多研究者致力于选用不同的有机组分进行光致变色材料的有效修饰。Dessapt等^[19]制备了一系列杂化物哌嗪或二甲基乙酰胺,并发现通过改变有机铵根离子(NH_4^+)的性质可以成功地调节光致变色的速率。Zhao等^[20]研究3D氧化钨基无机-有机(TOD)微花材料,这种通过大量的非水性的经济途径制备的微花材料(尺寸为1~5nm),为其他无机-有机微/纳米结构的制备开辟了新的路径。与三氧化钨(WO_3)相比它实现了增强的光致变色与从紫外光到近红外区域(700nm)的延长光响应值。合成的微花显示出良好的光致变色可逆性和增强的光致变色响应,使这类微花结构有望用于光信号处理和非发射显示器等实际应用中。

2.2 金属硫族杂化物

Zhu等^[21]通过含巯基的连接体将染料连接到量子点(QD)纳米晶体,用于制造光学可寻址装置。通过紫外光照射将染料异构化导致其内在纳米粒子荧光的显著损失,荧光淬灭效率随着荧光发射和有色花青(MC)吸收带光谱重叠的增加而显著增强,这与荧光共振能量转移(FRET)发生淬灭的机制一致。通常完全淬灭需要每个颗粒至少结合80个染料分子,由于QD的荧光具有实际和精确调制的优

点,因此结合染料和QD来设计光致变色纳米晶体组件是个好途径。

3 光致变色金属-有机络合物类光致变色材料

光致变色金属-有机络合物(MOC)的历史最早可追溯到Meriwether等^[22]在1965年对金属双硫脲盐的研究。Decurtins等^[23]首次发现了“光诱导的激发自旋态俘获(LIESST)效应”。光致变色系统研究方向可以划分为3个方面:(1)通过金属配位修饰的有机配体的光致变色行为;(2)用光致变色配体转换金属中心的性质;(3)通过光致变色有机配体的异构化设计分子马达和金属释放/吸附装置。

3.1 光诱导电子转移

开发不含光致变色有机配体的光致变色材料策略之一是基于不同的电子转移机理设计光致双稳态系统,如金属中心电子跃迁(MC)、配体对金属电荷转移(LMCT)、金属到金属(MMCT)、内部配体(ILCT)和配体到配体(LLCT)。电子转移光致变色(MOCS)是电活化性与两个或多个能级相近的电子引起明显的电子振动对外界光扰动的敏感性。当该化合物的电子传递吸收带被光照射所激发,亚稳异构体可以通过激发态的弛豫过程被捕获。基于LMCT机理的光诱导价态互变异构光致变色化合物仅在氧化还原活性半琥珀酸酯和儿茶酚配体的钴络合物中发现,这些化合物在溶液或固态中的光诱导化合价互变异构通常发生在低温状态下,这是由于高光诱导价键互变异构和自旋交叉是2种典型的电子转移体系,其中金属离子涉及不同的跃迁方式。金属离子在2个双稳态分子中的价态或自旋态相互转换通常伴随有光学、电学和磁性性能的改变,这使得金属离子能更好地应用于显示器、存储器及分子器件领域。ILCT或LLCT光致变色体系需要在相同配体或不同配体中的给电子和受电子基团共存,光照射导致电子配体的分布,通常产生自由基。ILCT或LLCT的发生是金属离子辅助的结果。

3.2 光解与光化学过程

“弱链接方法”是开发双稳态MOC材料的策略之一,这些MOC材料包含不稳定的金属-有机配位键,其可经受外部刺激发生键的断裂,其中的金属离子通常是具有不同氧化态的路易斯酸,后过渡金属离子如钌离子(Ru^{2+})、铑离子(Rh^{2+})、钯离子(Pd^{2+})、铱离子(Ir^{2+})和铂离子(Pt^{2+}),以及金属羰基化合物都是典型的路易斯酸。相关物质利用MOC的辐射可以诱导路易斯酸与“不稳定”配体的

MLCT 配位,其结果是金属-有机键被削弱直至破裂,光解离之后可以立即进行一些可逆化学过程,如配体交换、连接异构化、几何异构化和解离-重组等。如果“不稳定”配位体的光解在其他路易斯碱的存在下可发生,则可触发配体的交换,这种光化学过程通常在溶液中极易观察到。如 Pt^{2+} 在某些配位溶剂[乙腈和二甲基亚砷(DMSO)]中经历配体的交换,其涉及交替溶剂末端羰基配位点的占据,该逆反应发生在 420~500nm 之间的可见光区照射及 250~350nm 的紫外光, Ru^{2+} -吡啶基胺络合物与二亚胺配体同时显示出显著的结构变化,在 CO 气氛下可进行可逆的光致配体与溶剂的互换^[24]。

金属卟啉类化合物在功能生物中具有极其重要的应用,如氧运输和血红蛋白的储运,它们的光物理和光化学性能基本上取决于金属中心离子的大小。卟啉位于顶部,金属离子处于配体平面外,在光照射条件下动力学行为是不稳定的。Inamo 等^[25]广泛研究了溶液中一系列氯(Cl)-铬离子(Cr^{3+})-卟啉络合物的可逆光解离行为,反应通过五配位 Cl- Cr^{3+} -卟啉中间体从 4S1 激发态进行,具有电荷转移特性,在溶液中的钛离子(Ti^{3+})-卟啉络合物中也能观察到类似的结果。

3.3 光诱导的构象异构化

众所周知,一组部分填充简并轨道的非线性分子在外部刺激下具有固有的 Jahn-Teller 不稳定性,一些能够配位不饱和键的二胺载体铜离子(Cu^{2+})的阳离子在固态下表现出可逆的光致异构化构象^[26]。第一个实例是在 35℃ 的紫外光照射下,二烯-N=N-二乙基乙二胺的颜色从红色变为紫色^[27],光致变色起源于从正方形平面结构到环绕铜原子的扭曲四面体结构,77℃ 条件下亚稳态的寿命超过几个小时。光产物可以通过 150℃ 以上的热处理或通过可见光照射来漂白,表现出相似的光致变色现象,X 射线吸收光谱研究表明,光诱导态是一种新的亚稳态,在结构上不等同于高温或低温相。

4 结语

伴随着软化学、纳米化学和晶体工程的发展,出现了越来越多精心设计的混合光致变色材料。然而大多数已知的光致变色化合物不能有效在实际器件领域的应用,将有机光致变色材料掺杂到无机材料中制得的各式各样的变色器件不仅提升了光学器件的感官效果,同时由于变色材料对紫外光等有害光线的吸收,而降低了器件对人体的直接伤害。因此,

鉴于对许多光致杂化体系的影响因素和内在机制了解甚少,这就迫切需要进一步探索新颖的化合物,详细的理论研究和精确的物理测定。一方面有助于理解结构-功能的关系与机制;另一方面对诸如 3D 响应性记忆的特殊应用是有利的。随着混合光致变色化合物新领域的蓬勃发展,对实际应用(如存储器和电信领域)缺少全光学可控的光致变色材料,具有新颖功能的智能光响应装置将在未来不断问世。

参考文献

- [1] Exelby R, Grinter R. Phototropy (or photochromism) [J]. *Chemical Reviews*, 1965, 65(2): 247-260.
- [2] 高婷婷,常丹,刘凤岐,等.无机杂化水凝胶的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(6): 183-190.
- [3] 马明亮,林静,万菲,等.有机-无机杂化一维磁性自组装聚合物纳米链的研究[J]. *材料导报 A(综述篇)*, 2017, 31(3): 29-33.
- [4] 肖娟,张浩力.新型有机-无机杂化钙钛矿发光材料的研究[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(8): 1894-1912.
- [5] Agranovich V M, Gartstein Y N. Hybrid resonant organic-inorganic nanostructures for optoelectronic applications [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(9): 5179-5214.
- [6] 陈超,杨修春,刘巍.有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的研究[J]. *化工学报*, 2017, 68(3): 811-820.
- [7] Wang M S, Xu G, Zhang Z J, et al. Inorganic-organic hybrid photochromic materials [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(3): 361-376.
- [8] 王国成,黄达,李爽,等.聚氨酯/硅氧烷改性纳米无机杂化材料的研究[J]. *有机硅材料*, 2017, 31(2): 127-132.
- [9] Sato O, Tao J, Zhang Y Z. Control of magnetic properties through external stimuli [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(13): 2152-2187.
- [10] 程贤,程传焯.12-钼磷酸与聚乙烯醇固体的光致变色及其稳定性[J]. *化学学报*, 2000, 58(3): 277-282.
- [11] Aminuzzaman M, Watanabe A, Miyashita T. Photochemical surface modification and characterization of double-decker-shaped polysilsesquioxane hybrid thin films [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(42): 5092-5097.
- [12] 林坚,柴文祥,杨芸芸,等.有机-无机杂化光致变色材料的研究进展[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(10): 2977-2983.
- [13] Yoshikawa H, Nishikiori S, Suwinska K, et al. Crystal structure of a polycyano-polycadmiate host clathrate including a charge-transfer complex of methylviologen dication and mesitylene as a guest [J]. *Chemical Communications*, 2001, 15(15): 1398-1399.
- [14] Bose A, He P, Liu C, et al. Strong electron-acceptor methylviologen dications confined in a 2D inorganic host: synthesis, structural characterization, charge transport and electrochemical properties of (MV)(0.25)V(2)O(5) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(1): 4-5.

(下转第 12 页)