

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.004

SP-DASAs光致变色共价偶联分子的合成、光响应行为及应用

黄烨婷,王东,宋如,余敏,韩小瑜

(浙江科技大学生物与化学工程学院,杭州 310023)

摘要:针对单一光致变色材料功能单一、供体-受体斯坦豪斯加合物(DASAs)在紫外光辐照下易发生不可逆降解的技术难题,融合螺吡喃(SP)正光致变色与DASAs负光致变色特性,通过烷基链共价偶联策略,设计合成了新型光响应SP-DASAs共价偶联化合物SD。采用核磁共振波谱、高分辨质谱、紫外-可见吸收光谱表征SD结构与光响应性能,系统探究溶剂效应、暗态平衡稳定性及光致变色行为,结合对照实验和物理混合实验对SP与DASAs单元的相互作用机制进行初步探索,最后对共价偶联化合物SD在聚合物领域的潜在应用进行研究。结果表明,SD具有显著溶剂变色效应,低极性溶剂中暗态稳定性优异,365 nm紫外光可选择性激发SP单元开环,一定程度上缓解DASAs的氧化降解,提升DASAs单元紫外结构稳定。基于该致变特性,SD可与聚氨酯树脂复合制备光控书写薄膜与动态二维码防伪材料,实现紫外光驱动的可逆图案化显示与信息加密。该共价偶联策略提升了DASAs的紫外稳定性,为高稳定光致变色体系的分子设计与性能调控及其在智能响应高分子材料中的应用提供研究新思路。

关键词:螺吡喃;供体-受体斯坦豪斯加合物;光致变色;智能材料;光响应行为

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0031-09

Synthesis, photoresponsive behavior and applications of molecules covalently coupled with SP and DASAs photochromism

HUANG Yeting, WANG Dong, SONG Ru, YU Min, HAN Xiaoyu

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: Aiming at limited functionality of single photochromic materials and the irreversible degradation of donor-acceptor Stenhouse adducts (DASAs) under UV irradiation, by combining the positive photochromism of spiropyran (SP) and negative photochromism of DASAs, a novel photoresponsive SP-DASAs covalent compound SD was designed and synthesized through an alkyl chain covalent coupling strategy. Structure and light response properties of SD were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy, high-resolution mass spectrometry and UV-visible absorption spectroscopy. Its solvatochromic effect, dark stability and photochromic behavior were systematically investigated. The interaction mechanism between SP and DASAs units was preliminarily explored via control and physical mixing experiments, and the potential applications of covalent coupling compound SD in the field of polymers were further studied. The results indicate that SD presents prominent solvatochromic behavior and superior dark-state stability in low-polarity solvents. 365 nm UV light selectively triggers the ring-opening of SP units, relieving the oxidative degradation to some extent and improving the UV structural stability of DASAs. Based on these photoresponsive features, SD can be compounded with polyurethane to fabricate light-controllable writing films and dynamic QR code anti-counterfeiting materials, achieving reversible pattern display driven by UV and information encryption. This covalent coupling strategy improves stability of DASAs, offering a new idea for molecular design, performance regulation and smart polymer applications of high-stability photochromic systems.

Keywords: spiropyran; donor-acceptor Stenhouse adducts; photochromism; smart materials; photoresponsive behavior

基金项目: 国家自然科学基金项目(22508361),浙江省自然科学基金项目(LQN26E030035),浙江科技大学研究生科研创新基金项目(0101320464)

通信作者: 韩小瑜,教授,硕士生导师,研究方向为精细化学品合成及光固化功能材料研发

收稿日期: 2026-04-15

引用格式: 黄烨婷,王东,宋如,等.SP-DASAs光致变色共价偶联分子的合成、光响应行为及应用[J].工程塑料应用,2026,54(7):31-39.

HUANG Yeting, WANG Dong, SONG Ru, et al. Synthesis, photoresponsive behavior and applications of molecules covalently coupled with SP and DASAs photochromism[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 31-39.

光致变色材料能够在外界光刺激下发生分子构型与共轭结构的可逆转变,伴随显著的颜色或吸收光谱变化,在信息加密、动态防伪、智能传感、柔性显示等领域展现出巨大应用潜力^[1]。在众多有机光致变色体系中,螺吡喃(SP)与供体-受体斯坦豪斯加合物(DASAs)具有响应速度快、可逆性好、结构易于修饰等特点,成为近年来的研究热点。SP属于典型的正光致变色分子,其闭环无色体在365 nm紫外光照射下发生C—O键断裂,形成平面共轭的开环部花菁结构,实现从无色到有色的转变;该过程还可受温度、极性、pH值等外界刺激调控,具备多模式响应能力,适合用于构建多刺激响应智能材料^[2-3]。DASAs是一类新型可见光驱动负光致变色分子,由给电子单元、吸电子受体单元以及共轭三烯桥连接而成。与传统光致变色分子需要紫外光激发不同,DASAs在可见光照射下由有色的线性共轭结构转变为无色的环状结构,具备低生物毒性、响应条件温和、显色鲜明等优势,在生物成像、光控器件及可视化传感等场景中更具应用前景^[4-5]。根据分子结构的迭代优化,DASAs可划分为三代:第一代DASAs以二烷基胺为给体、麦氏酸或巴比妥酸为受体,合成路线简单、产率较高,但仅在非极性芳香溶剂中表现出良好的光致变色性能,在极性溶剂中稳定性差、响应效率显著下降,溶剂适用范围有限;第二代与第三代DASAs对分子结构进行优化,有效改善了第一代溶剂适应性差等缺陷,但合成难度和成本显著提高,限制了其大规模应用^[6]。综合制备难度与性能可调性,第一代DASAs仍为基础光响应机制研究的理想模型,其溶剂依赖性强、稳定性易调控的特点,也为探究分子结构与光致变色行为的构效关系提供了便利。

将SP与DASAs两种光致变色单元结合,有望构建紫外-可见光双模式响应的多重光致变色体系,突破单一分子功能有限、响应模式单一的局限。然而,目前多数多重光致变色体系采用物理混合方法,易出现相分离、响应不可控、稳定性差等问题^[7]。尤其DASAs分子在紫外光环境中易发生系间窜跃,生成三线态激发态并与氧气作用产生单线态氧,导致共轭结构氧化降解,出现不可逆褪色,严重限制DASAs在复杂条件下的应用^[4]。为提升DASAs在紫外环境下的稳定性,研究者开展了多种探索。Mcdonough等^[8]通过滤除紫外光或在基体中添加紫外吸收剂,使DASAs

光照后热回复率接近100%,显著抑制紫外光引发的光降解与疲劳。高昂^[9]通过研究酯环境对DASAs光异构化的影响,发现酯分子某种程度上可以减少紫外光对DASAs的破坏。然而,上述方法多属于外部条件调控或环境层面的保护,难以从分子结构层面实现对DASAs本征稳定性的根本改善。因此,在分子水平上设计共价连接的SP-DASAs杂化分子,有望通过SP单元优先吸收紫外光能,减少激发态能量向DASAs单元传递,进而在一定程度上抑制其氧化降解;同时共价连接结构可能对分子内相互作用与光响应行为产生调控作用,以期从分子设计角度缓解DASAs在紫外光下易降解的问题,实现双光致变色单元响应行为的定向调控,为构建高稳定、高选择性的新型光致变色体系提供新思路,对开发高可靠、高精度智能光功能材料具有重要意义。

基于此,本文以烷基链为共价连接单元,将SP与第一代DASAs键合,设计并合成新型光响应SP-DASAs共价偶联分子SD。利用核磁共振波谱、紫外-可见吸收光谱对SD结构与光致变色性能进行表征,系统研究溶剂极性对光谱特性与暗平衡稳定性的影响,探究不同波长光照下的光响应行为与可逆转变规律,并通过对照实验初步探索分子内相互作用及稳定性,最后对SD分子在高分子材料领域的潜在应用进行研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

糠醛、2,2-二甲基-1,3-二恶烷-4,6-二酮、2,3,3-三甲基-3H-吡啶、5-硝基水杨醛、1,5-二溴戊烷、丙胺、二乙胺、碘化钾(KI)、三乙胺(TEA)、2-(叔丁基氨基)乙基甲基丙烯酸酯(TBEMA)、二月桂酸二正丁基锡(DBTDL)、乙醇(EtOH)、二氯甲烷(DCM)、甲醇(MeOH)、四氢呋喃(THF)、乙腈(ACN)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、甲苯(Toluene)、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO):分析纯,安耐吉化学有限公司;

聚四氢呋喃(PTMG、数均分子量 $M_n=1\ 000\ \text{g/mol}$)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业级,奥利隆(济宁)化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

核磁共振波谱(NMR)仪:AV500,德国Bruker公司;

高分辨质谱(ESI)仪:Finnigan MAT 95XL-T,美国Thermo Fisher Scientific公司;

紫外-可见分光光度计:UV-5500PC,上海元析仪器有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 目标化合物SD的制备

参考已有文献,由2,3,3-三甲基-3H-吡啶和1,

5-二溴戊烷合成1-(5-溴戊基)-2,3,3-三甲基-3H-吡啶鎓溴盐^[10](化合物1),由糠醛和2,2-二甲基-1,3-二恶烷-4,6-二酮合成了5-(呋喃-2-基亚甲基)-2,2-二甲基-1,3-二氧六环-4,6-二酮^[11](化合物4)。SD的合成路线如图1所示。

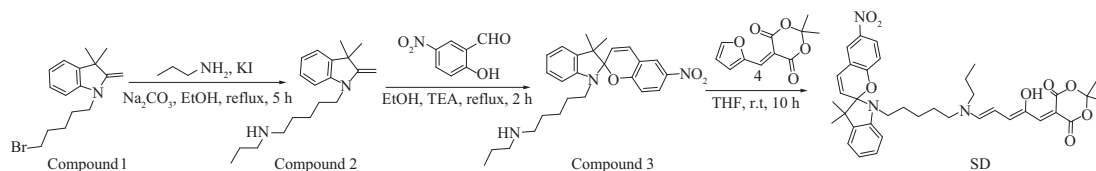


图1 SD的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of SD

将化合物1(0.5 g、1.62 mmol)、 Na_2CO_3 (1.176 g、2.43 mmol)、丙胺(0.479 g、8.1 mmol)和KI(0.027 g、0.162 mmol)溶解于30 mL EtOH中,在压力瓶中封管反应5 h。使用薄层色谱法(TLC)对反应过程进行持续监测。反应结束后,将混合物冷却至室温。减压抽滤,除去滤液。无需进一步纯化,将上述产物2(0.2 g、0.70 mmol)、5-硝基水杨醛(0.117 g、0.70 mmol)和三乙胺(0.779 g、0.77 mmol)溶解于5 mL EtOH中,在压力瓶中封管反应2 h。使用TLC对反应过程进行了持续监测。反应结束后,将混合物冷却至室温。减压抽滤,除去滤液。以硅胶层析柱的方法进行纯化,所用有机洗脱剂及其体积比例为($V_{\text{DCM}}/V_{\text{MeOH}}=20/1$),纯化得氨基取代硝基螺吡喃化合物3,为紫红色油状液体(0.122 g,产率40%)。通过高分辨质谱(ESI)计算得到该化合物理论分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3$,其质子化分子离子 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 的理论质荷比(m/z)应为436.260 0,实际测得值为 $m/z=436.259$ 8,与理论值吻合,证实所合成产物为目标化合物3。

将化合物3(0.1 g、0.23 mmol)和化合物4(0.153 g、0.69 mmol)溶解于2 mL THF中,在避光条件下室温反应10 h,使用TLC对反应过程进行了持续监测。反应结束后,将混合物冷却至室温。减压旋蒸除去四氢呋喃,粗产物经硅胶柱层析纯化($V_{\text{DCM}}/V_{\text{MeOH}}=20/1$),得到化合物SD为红色油状液体(0.094 g,产率62%)。通过ESI计算得到该化合物理论分子式为 $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_8$,其质子化分子离子 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论质荷比(m/z)应为658.312 8,实际测得值为 $m/z=658.312$ 5,与理论值吻合,证实所合成产物为目标化合物SD。

1.3.2 DASAs单元化合物5的制备

参照文献[12],糠醛与2,2-二甲基-1,3-二恶烷

-4,6-二酮通过缩合反应合成米氏酸型DASAs单元化合物5,它的结构式见图2。

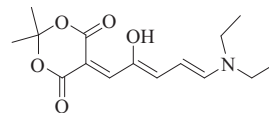


图2 DASAs单元化合物5的结构式

Fig. 2 Chemical structure of DASAs-based compound 5

1.3.3 光固化聚氨酯复合薄膜的制备

N_2 氛围下,将PTMG缓慢滴入IPDI中,以0.1%(相对PTMG与IPDI总质量)DBTDL为催化剂在65 °C下机械搅拌反应4 h;加入TBEMA继续保温搅拌1 h完成封端得到光固化聚氨酯树脂。将0.5%响应分子溶于少量甲苯,与聚氨酯树脂、1%TPO光引发剂混合,避光充分分散并脱泡后注入模具,经405 nm光源固化,制得粉红色柔性复合薄膜。

1.4 测试与表征

紫外-可见吸收光谱测试:采用紫外-可见分光光度计测试样品在不同条件下的光吸收特性,测试波段为300~800 nm。针对不同溶剂体系(如Toluene、DCM、THF、ACN、MeOH、DMF等),分别使用对应的未添加样品的纯溶剂作为参比,在室温下测定吸收光谱。使用不同波长的LED光源来触发致变分子的光异构化,LED光源波长分别为365 nm和530 nm。本文中使用的单个波长LED光源功率均为5 W。除特别注明外,紫外-可见吸收光谱测试均以甲苯作为溶剂。

核磁共振氢谱(^1H NMR)测试:采用NMR仪,以氘代氯仿为溶剂,测试频率为500 MHz,测试温度为298 K,测得SD化合物的 ^1H NMR谱图。

分子量测试:采用高分辨质谱仪,电喷雾电离ESI,质量分析范围 m/z 为50~1 500,用于表征SD合

成中间体及目标产物的分子量。

2 结果与讨论

2.1 SD的结构表征

图3为SD化合物的 ^1H NMR谱图。由图3可知,化学位移 δ 为8.01~6.72处为螺吡喃单元的芳氢信号, δ 为6.29~5.25处为DASAs共轭链的烯氢信号, δ 为3.0~2.8处为侧链亚甲基质子,证明了SD化合物的成功制备,实现了螺吡喃单元与DASAs单元的共价偶联。

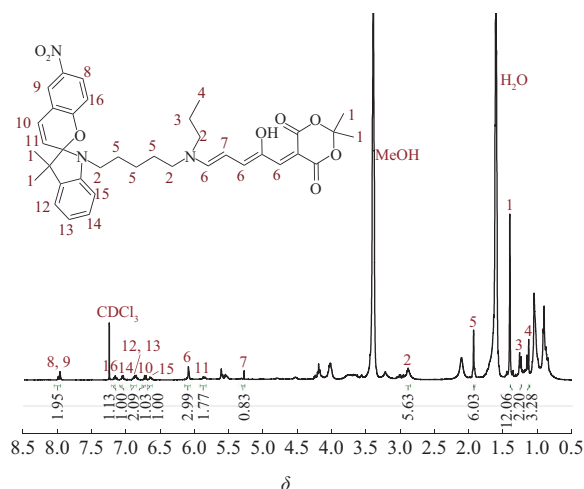


图3 SD的 ^1H NMR谱图

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of SD

2.2 SP与DASAs单元化合物光致变色性能

为明确SP与DASAs单元各自的光致变色特性,为后续SD性能分析提供对照依据,分别对单一结构单元进行光响应测试。将SP化合物3与DASAs化合物5配制成甲苯溶液(2.5×10^{-5} mol/L),在对应波长光照下记录紫外-可见吸收光谱变化。

图4为365 nm紫外光照射SP化合物3的紫外-

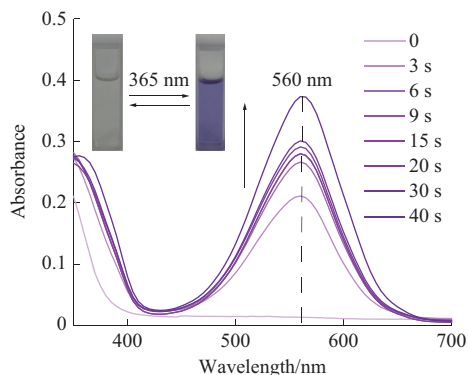


图4 365 nm紫外光照射SP化合物3在不同照射时间下的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of SP compound 3 under 365 nm UV irradiation at different irradiation times

可见吸收光谱。如图4所示,SP单元化合物3在甲苯溶液中处于热力学稳定的闭环(cyclic)态,溶液呈无色,当采用365 nm紫外光照射后,在560 nm左右出现明显的新吸收峰,且吸收峰强度随照射时间延长而逐渐增大,溶液颜色由无色逐渐变为蓝色。停止紫外光照射,置于可见光或黑暗环境中,溶液颜色逐渐恢复为无色,吸收峰强度回落至初始水平,表明SP单元的光致变色过程具有良好的可逆性,与典型SP类化合物的光异构化规律一致^[12]。图5为SP化合物3的光异构化示意图。

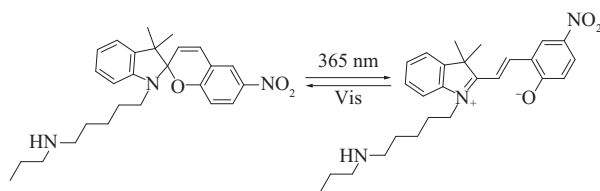


图5 SP化合物3的光异构化示意图

Fig. 5 Photoisomerization schematic of SP compound 3

图6为530 nm光照射DASAs化合物5的紫外-可见吸收光谱。由图6可知,与SP单元的正光致变色特性不同,DASAs化合物5是负光致变色分子,在甲苯溶液中处于热力学稳定的线性共轭有色态即开环(linear)态时,溶液呈红色,在530 nm处出现强特征吸收峰。采用530 nm可见光照射后,530 nm处的特征吸收峰强度随照射时间延长逐渐下降,溶液颜色由红色逐渐变为无色,表明DASAs单元从linear态转化为无色的cyclic态;停止光照后,将溶液置于黑暗环境中,特征吸收峰强度快速回升,溶液恢复为红色,实现了linear态与cyclic态的可逆转换。图7为DASAs化合物5的光异构化示意图。

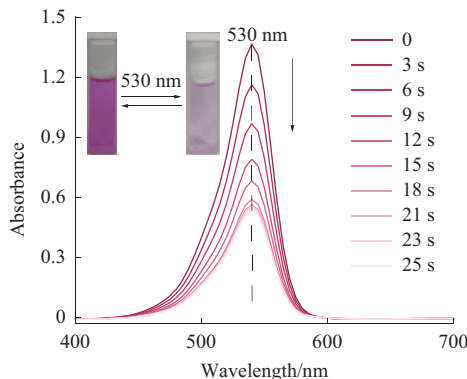


图6 530 nm光照射DASAs化合物5在不同照射时间下的紫外-可见吸收光谱

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of DASAs compound 5 under irradiation with 530 nm light at different irradiation times

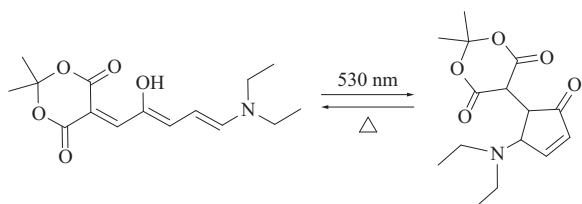


图7 DASAs化合物5的光异构化示意图

Fig. 7 Photoisomerization schematic of DASAs compound 5

上述实验结果表明,SP单元与DASAs单元均具有典型、稳定的光致变色性能,响应波长无重叠,可作为理想结构单元用于构建共价偶联型双功能光响应分子。

2.3 SD的光谱性能与溶剂变色效应

溶剂极性是影响DASAs类化合物光谱特征与异构化行为的关键因素,尤其第一代DASAs单元对溶剂极性高度敏感,易表现出明显的溶剂变色现象^[13]。实验系统考察SD在不同环境中的光谱响应规律,将其分别溶于Toluene、DCM、THF、ACN、MeOH及DMF六种极性递增的溶剂中,浓度均控制为 1×10^{-5} mol/L,通过紫外-可见吸收光谱与目视观察进行表征。

SD在不同极性溶剂中的颜色变化如图8所示,SD在不同极性溶剂中呈现出明显的颜色差异,且变化趋势与溶剂极性高度相关,体现出典型的正溶剂变色效应。在低极性的甲苯中,溶液呈现鲜艳的紫红色;随着溶剂极性逐步提高,溶液颜色逐渐变浅,在高极性的MeOH与DMF中仅呈现淡粉色。这一现象与第一代DASAs的本征特性一致:在低极性环境中,DASAs单元的linear态更稳定,分子内电荷转移程度更强,共轭体系平面性更高,因此呈现出更深的颜色;而在极性溶剂中,溶剂分子与DASAs单元产生较强的偶极-偶极相互作用,使激发态更稳定,增大基态与激发态间的能差,使电子跃迁所需能量升高,宏观表现为溶液颜色变浅^[4]。

紫外-可见吸收光谱进一步验证了上述规律,如图9所示。相对于Toluene来说,SD的最大吸收峰

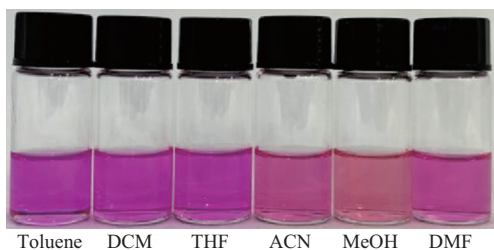


图8 SD在不同极性溶剂中的颜色变化图

Fig. 8 Color changes of SD in different polar solvents

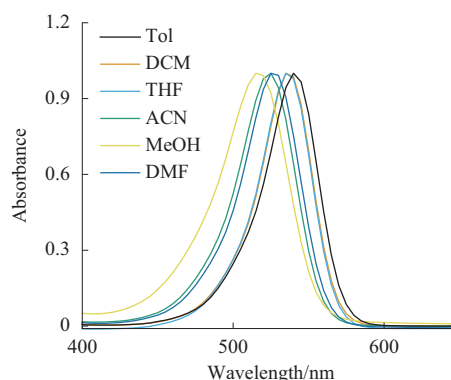


图9 SD在不同极性溶剂中的紫外-可见吸收光谱

Fig. 9 UV-Vis absorption spectra of SD in different polar solvents

波长($\lambda_{\max}$)随溶剂极性的增加整体蓝移:在甲苯中 $\lambda_{\max}$ 约为530 nm,在甲醇中蓝移至515 nm左右,总蓝移幅度可达25 nm。上述结果说明,SD化合物继承了第一代DASAs对溶剂极性的敏感响应特性,溶剂极性可显著调控其光谱位置与显色强度,为后续光致变色性能测试提供了重要的溶剂筛选依据。

2.4 SD在不同溶剂中的稳定性

DASAs分子在溶液中始终处于有色linear态与无色cyclic态的热力学动态平衡,DASAs在暗环境下的稳定性直接决定光致变色材料的实际应用可靠性。对于第一代DASAs,溶剂极性与质子化能力是影响平衡分布与自发异构化速率的核心因素^[14]。为明确SD的最佳应用环境,考察它在六种不同极性溶剂中黑暗放置300 min内的吸收强度变化,以吸光度变化率衡量稳定性。

图10为SD在不同溶剂中的稳定性曲线。由图10可知,SD的暗平衡稳定性具有显著的溶剂依赖性。在低极性非质子溶剂甲苯与二氯甲烷中,特征吸收峰强度几乎保持不变,放置300 min后吸光度变化率低于5%,表明DASAs单元可稳定维持在

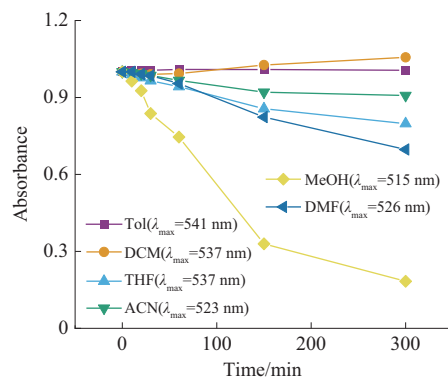


图10 SD在不同溶剂中的稳定性曲线

Fig. 10 Stability curves of SD in different solvents

linear态,自发环化趋势极弱,稳定性优异。在中等极性的四氢呋喃与乙腈中,吸光度略有下降,300 min变化率约为20%,稳定性有所降低。而在强极性质子溶剂甲醇中,吸光度快速衰减,300 min内变化率超过60%,说明甲醇中的羟基可与DASAs单元形成氢键,显著降低环化能垒,加速自发异构化进程^[15]。

综合溶剂变色效应与暗态稳定性数据可以确定,甲苯是SD进行光致变色测试的最优溶剂。在该体系中,SD显色鲜明、暗态稳定,可真实反映分子本征的光响应行为,为后续选择性光激活与稳定性机制研究奠定可靠基础。

2.5 SD的光致变色及回复性能

基于以上溶剂效应与暗态平衡稳定性结果,选取甲苯为测试溶剂,系统考察SD在530 nm可见光与365 nm紫外光下的光响应行为,明确其选择性光激活规律。

2.5.1 365 nm 紫外光照射下的光响应行为

在365 nm紫外光照射下,SD表现出明显的光响应变化,如图11所示。随着照射时间延长,溶液由初始的紫红色逐渐转变为紫色;DASAs单元在530 nm附近的特征吸收峰显著衰减,衰减幅度超过

70%。同时,560 nm附近出现新的轻微吸收峰,对应SP单元共轭有色态(MC)的特征吸收,表明SP单元在紫外光激发下成功发生闭环-开环异构化转变。

2.5.2 530 nm 可见光照射下的光响应行为

图12为SD在530 nm的光照射下的紫外-可见吸收光谱。当530 nm可见光照射时,SD溶液的最大吸收峰强度仅随照射时间的延长缓慢下降,下降幅度不足10%,溶液颜色无明显变化,表明530 nm可见光无法有效触发DASAs单元的环化异构化反应。

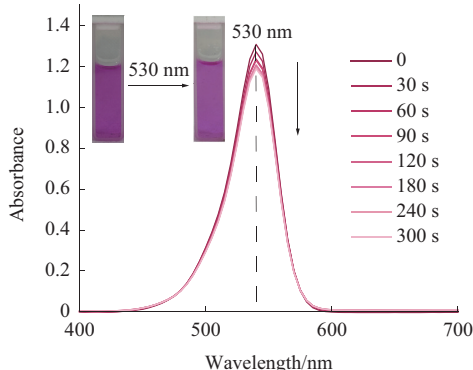


图12 SD在530 nm的光照射下紫外-可见吸收光谱

Fig. 12 UV-Vis absorption spectra of SD under 530 nm irradiation

2.6 光响应行为的作用机制初步探索

为明确SD的光响应规律及结构与性能的构效关系,通过进一步设计对照实验,从反向波长光激发和单元组合方式两方面开展验证研究,结合实验现象初步阐释SP与DASAs单元间的相互作用规律,为后续深入探究其内在作用机制提供实验依据。

2.6.1 光致变色单元的反向波长光激发验证

将SP化合物3、DASAs化合物5分别配制成甲苯溶液(2.5×10^{-5} mol/L),分别采用530 nm可见光照射SP化合物3、365 nm紫外光照射DASAs化合物5,通过紫外-可见吸收光谱表征其光响应行为,如图13至图14所示。实验结果表明,两种化合物在反向波长光照射下均未出现明显光响应现象:SP化合物3在530 nm可见光照射下始终为无色,无特征吸收峰生成,说明化合物3无法吸收可见光能量实现开环异构化;DASAs化合物5在365 nm紫外光照射下保持红色,530 nm处特征吸收峰强度无显著变化,表明紫外光无法诱导化合物5发生环化异构化。

该结果验证了SP与DASAs单元的光响应具有严格的波长选择性——SP单元仅对365 nm紫外光

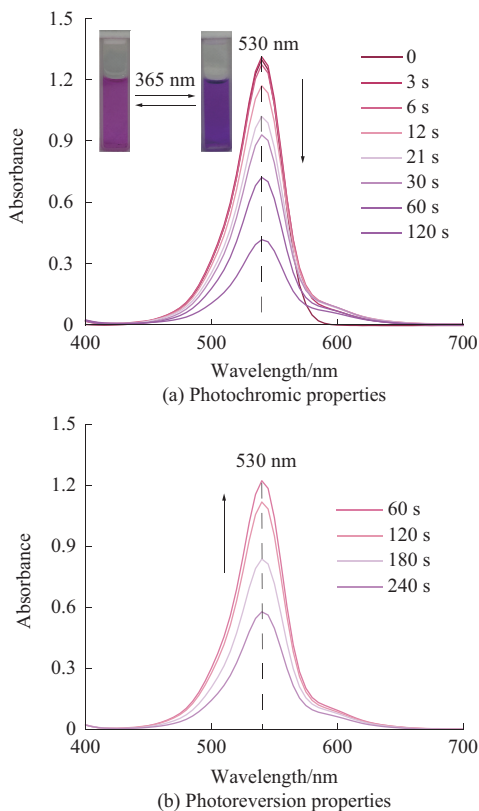


图11 SD在365 nm光照射下的紫外-可见吸收光谱

Fig. 11 UV-Vis absorption spectra of SD under 365 nm irradiation

敏感,DASAs单元仅对530 nm可见光敏感,二者响应波长无重叠。根据文献报道,DASAs单元在365 nm紫外光下未发生异构化,并非完全不吸收紫外能量,仅因短时间光照下能量累积不足,尚未达到引发结构降解的阈值;而在长时间紫外光辐照或光敏环境中,DASAs易通过系间窜跃生成三线态激发态,与氧气作用产生单线态氧,最终导致共轭结构氧化降解^[8,16]。

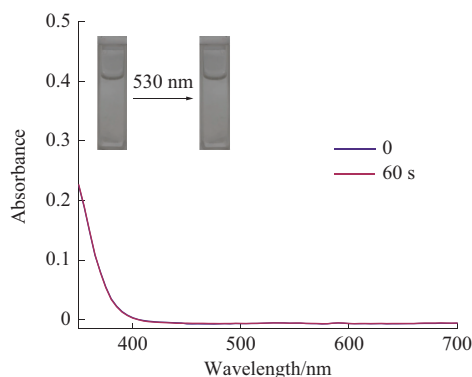


图13 SP单元化合物3在530 nm光照下的紫外-可见吸收光谱

Fig. 13 UV-Vis absorption spectra of SP unit compound 3 under 530 nm irradiation

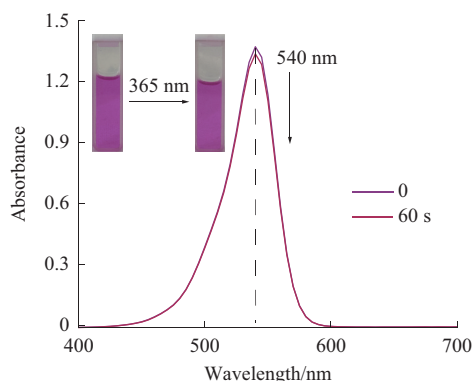
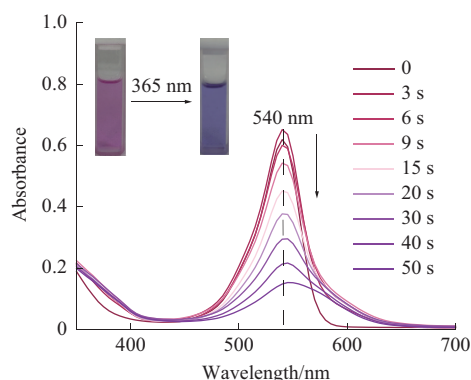


图14 DASAs单元化合物5在365 nm光照下紫外-可见吸收光谱

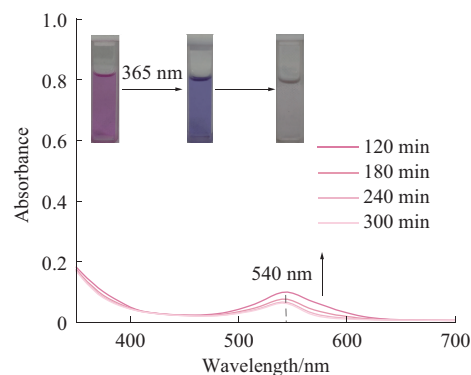
Fig. 14 UV-Vis absorption spectra of DASAs unit compound 5 under 365 nm UV irradiation

2.6.2 单元物理混合体系与共价偶联体系的光响应研究

将SP化合物3与DASAs化合物5按等浓度(2.5×10^{-5} mol/L)配制成甲苯物理混合溶液,分别在365 nm紫外光、530 nm可见光下测试其光响应及恢复性能,如图15和图16所示,并与SD共价偶联体系进行对比(见图11、图12)。结果显示,530 nm可见光照射下,物理混合体系中DASAs单元可快速实现linear态与cyclic态的可逆转换,性能与单一单元一致(见图6),说明可见光下SP单元的存在对DASAs单元无明显影响;而365 nm紫外光照射下,



(a) Photochromic properties



(b) Photoreversion properties

图15 物理混合体系在365 nm光照射的紫外-可见吸收光谱

Fig. 15 UV-Vis absorption spectra of physical mixture under 365 nm light irradiation

物理混合体系虽能激发SP单元开环,使溶液变为紫色,但停止照射后,DASAs单元的530 nm特征吸收峰无法恢复,溶液逐渐变为无色,表明DASAs单元发生了不可逆的结构降解。

结合文献研究,该现象可能源于物理混合体系中,SP开环生成的部分花菁作为光敏剂,加速单线态氧的产生^[17],大幅促进DASAs单元的氧化分解;而SD共价偶联体系中,365 nm紫外光仅选择性激发SP单元开环,DASAs单元可保持结构稳定,降解现象不明显。对比结果表明,烷基链共价偶联方式可有效调控SP与DASAs单元间的相互作用,缓解物理混合体系的光敏降解问题,显著提升DASAs单元的紫外稳定性。

在烷基链共价连接的SD分子体系中,分子内的近距离与固定取向可能形成高效分子内能量转移通道。SP受光后可通过Cspiro-N键断裂与重组发生超快非辐射弛豫,优先捕获并耗散激发态能量^[18],从而减少DASAs被激发的概率,抑制其系间窜越与单线态氧等活性氧生成^[19],从而避免光敏降解,使共价体系比物理混合更稳定。而共价柔性链

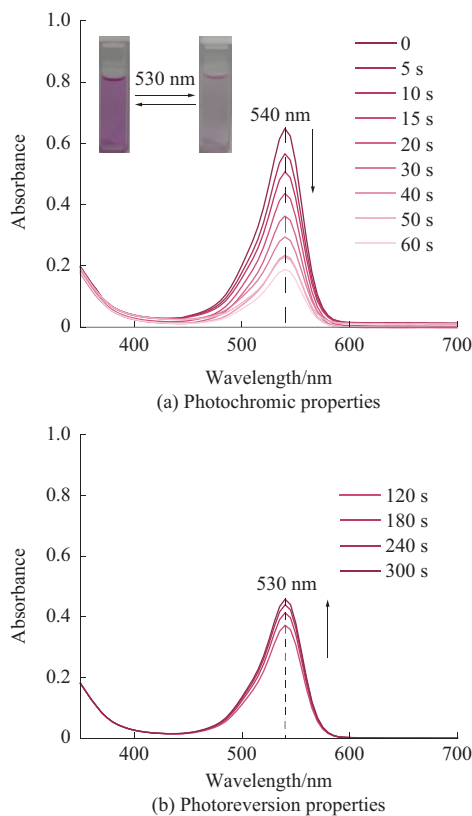


图16 物理混合体系在530 nm光照下的紫外-可见吸收光谱

Fig. 16 UV-Vis absorption spectra of physical mixture under 530 nm light irradiation

可能存在因C—C单键的旋转、链折叠等构象调整消耗激发态能量而造成构象弛豫,导致DASAs单元无法满足环化反应的能垒要求,从而表现为致变效率低^[20]。

综上,本研究通过对照实验初步明确了SD共价偶联分子的光响应规律及单元间的相互作用特征,但其分子内能量传递路径、烷基链的空间构象调控机制^[21]等深层问题,仍需后续结合分子模拟计算、瞬态吸收光谱等表征手段进一步深入探究,为该类光致变色分子的结构优化与性能调控提供更精准的理论支撑。

2.6.3 SD在高分子材料中的潜在应用

将SD分子与光固化聚氨酯树脂混合,经405 nm照射制备红色柔性复合薄膜。该薄膜在初始状态下呈粉红色,为SD中DASAs单元的线性共轭有色态,如图17所示,通过定制掩膜对薄膜进行图案化遮挡后,在365 nm紫外光照射下,未被遮挡区域的SD分子SP单元发生可逆光致变色反应,颜色由粉红色转变为深紫色,从而实现精准可控的光写效果;移除光源后,颜色可在暗态下逐渐恢复,具备可

擦写特性。基于这一动态响应特性,我们进一步将该体系拓展至动态二维码防伪场景:二维码的背景区域采用含SD的光固化聚氨酯薄膜,而将二维码中黄色标注的三个定位方框部分用含DASAs化合物5的光固化聚氨酯填充,使二维码在初始状态下整体对比度较低,难以被设备识别;利用DASAs在紫外光下易降解的特性,经365 nm紫外光照射后,方框部分轮廓因颜色变化而清晰显现,同时SD基SP单元开环致变使背景区域颜色加深,二维码整体对比度显著提升,可被成功读取。这种基于SD和DASAs化合物5两种光致变色材料的协同响应,为高安全等级的动态防伪提供了新的实现路径。

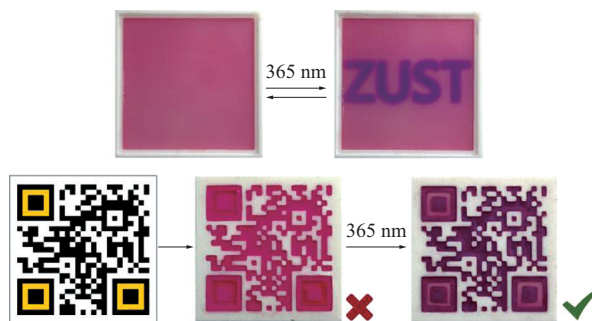


图17 SD分子在高分子材料中的潜在应用

Fig. 17 Potential applications of SD molecules in polymers

3 结论

(1)通过烷基链共价偶联策略成功合成SP-DASAs光致变色化合物SD,系统研究了它的光谱性能、溶剂效应、暗稳定性及光响应行为,并通过对照实验揭示了可能作用机制。

(2)化合物SD具有显著的溶剂变色效应,最大吸收峰随溶剂极性增大而蓝移,在低极性非质子溶剂中暗态稳定性更优。

(3)SD表现出明显的选择性光响应,365 nm紫外光可有效激活SP单元开环,而530 nm可见光难以触发DASAs单元异构化。

(4)共价偶联有利于DASAs单元在紫外光下的稳定性,在一定程度上缓解DASAs氧化降解,提升紫外稳定性。

(5)基于SD的致变性能,可以制备光写薄膜与紫外可控动态二维码防伪材料,在信息加密与智能防伪领域具有应用潜力。

参考文献

- [1] SONG Z H, LIAO J M, HAO F, et al. Multigated photochromic materials: Mechanism, progress, and application[J]. Research, 2026, 9. DOI:10.34133/research.1153.

- [2] KOZLENKO A S, OZHOGIN I V, PUGACHEV A D, et al. A modern look at spiropyrans: From single molecules to smart materials[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2023, 381(1). DOI: 10.1007/s41061-022-00417-2.
- [3] KEYVAN RAD J, BALZADE Z, MAHDAVIAN A R. Spiropyran-based advanced photoswitchable materials: A fascinating pathway to the future stimuli-responsive devices[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2022, 51. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100487.
- [4] CLERC M, SANDLASS S, RIFAIE-GRAHAM O, et al. Visible light-responsive materials: The (photo)chemistry and applications of donor-acceptor Stenhouse adducts in polymer science[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(23): 8 245–8 294.
- [5] BLANDÓN-CUMBRERAS F G, JURTIK M, ZÁVODNÁ A, et al. Reversible photoswitching of donor-acceptor stenhouse adducts in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148(1): 130–134.
- [6] 孙梵熙. 给体-受体斯坦豪斯加合物: 从分散态到聚集态的光电性质及应用研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2025.
- SUN Fanxi. Donor-acceptor stenhouse adducts: Optoelectronic properties and applications from dispersed state to aggregated state [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2025.
- [7] MA J Y, XU M, ZHUO Z Q, et al. Plasticizer design principle of “like dissolves like”: Semiconductor fluid plasticized stretchable fully π -conjugated polymers films for uniform large-area and flexible deep-blue polymer light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(52). DOI:10.1002/adma.202411449.
- [8] MCDONOUGH R, RUDGLEY N, MAJEWSKI O, et al. Fatigue of donor-acceptor stenhouse adducts in polymer matrices and solution [J]. *ChemPhotoChem*, 2023, 7(4). DOI:10.1002/cptc.202200247.
- [9] 高昂. 给体—受体斯坦豪斯加合物的异构化调控及信息加密应用[D]. 成都: 电子科技大学, 2024.
- GAO Ang. Isomerization regulation of donor-acceptor stenhouse adducts and applications in information secrecy[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2024.
- [10] NILSSON J R, PARENTE C C, LI S M, et al. Switching properties of a spiropyran-cucurbituril supramolecular assembly: Usefulness of the anchor approach[J]. *ChemPhysChem*, 2012, 13(16): 3 691–3 699.
- [11] 陈鸿皓. 基于给体-受体斯坦豪斯加合物实现二维材料表面性质的光控研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2025.
- CHEN Honghao. Study of two-dimensional materials surface light modulation based on donor-acceptor stenhouse adducts[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2025.
- [12] GAO A, SUN F X, DUAN Y L, et al. Programmable encryption based on photochromism of spiropyrans and donor – acceptor stenhouse adducts[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34 (26). DOI:10.1002/adfm.202316457.
- [13] 姚遥. 二甲基二氢茚(DHP)衍生物的非线性光学性质的理论研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2023.
- YAO Yao. The nonlinear optical properties of dimethyldihdropyrrene (DHP) derivatives: A theoretical study[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2023.
- [14] 纪英豪. 基于给体—受体斯坦豪斯加合物的微米小球[D]. 成都: 电子科技大学, 2025.
- JI Yinghao. Microspheres based on donor-acceptor stenhouse adducts[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2025.
- [15] 段永丽. 给体-受体斯坦豪斯加合物的结构扩展及其光敏感性质的研究与应用[D]. 成都: 电子科技大学, 2023.
- DUAN Yongli. Explore the molecular structure and investigate the photoisomerization and application of donor-acceptor stenhouse adducts[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2023.
- [16] ZHANG J, ZHANG J, TENG X D, et al. Fabricating and modulating robust multi-photoaddressable systems with the derivatives of diarylethylene and donor-acceptor stenhouse adducts[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(16):3 611–3 620.
- [17] WU Y C, WU C Y, TSAI S W, et al. Merocyanine complexes coupled with plasmonic Au nanoparticles for inhibiting tau aggregation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(12): 17 613 – 17 621.
- [18] FRANSÉN L, ROUX B, CORIANI S, et al. Tracking photophysical relaxation in spiropyran with simulated time-resolved X-ray absorption spectroscopy[J]. *Communications Physics*, 2025, 8. DOI:10.1038/s42005-025-02175-1.
- [19] DI DONATO M, LERCH M M, LAPINI A, et al. Shedding light on the photoisomerization pathway of donor – acceptor stenhouse adducts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (44):15 596–15 599.
- [20] FIHEY A, PERRIER A, BROWNE W R, et al. Multiphotochromic molecular systems[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44 (11):3 719–3 759.
- [21] VAYÁ I, LHIAUBET-VALLET V, JIMÉNEZ M C, et al. Photoactive assemblies of organic compounds and biomolecules: Drug – protein supramolecular systems[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(12):4 102–4 122.