

4,4'-二甲氧基三苯胺取代偶氮苯开关分子的设计合成、
电化学及光化学性质研究鄢剑锋^a 张睿祺^a 原野^a 袁耀锋^{*,a,b}^(a) 福州大学化学学院 福州 350116)^(b) 中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350002)

摘要 通过 Pd 催化的 Sonogashira 偶联合成了三个以 4,4'-二甲氧基三苯胺基团为氧化还原中心的偶氮苯化合物 4~6, 电化学和光谱电化学的研究表明, 该类化合物具有优秀的氧化还原可逆性. 光致异构的实验表明, 三苯胺基团在偶氮苯上的取代位置对该类化合物的光化学性质有显著的影响. 化合物 4 不仅可以通过光照实现顺式到反式的异构化, 也可仅通过改变三苯胺基团的价态高效地实现.

关键词 三苯胺; 偶氮苯; 光致异构; 氧化还原

4,4'-Dimethoxy-triphenylamine Conjugated Azobenzene
Photochromic Switches: Synthesis, Electrochemical and
Photoisomerization StudiesYan, Jianfeng^a Zhang, Ruiqi^a Yuan, Ye^a Yuan, Yaofeng^{*,a,b}^(a) College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116)^(b) State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter,
Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

Abstract Three azobenzenes 4~6 conjugated with 4,4'-dimethoxy-triphenylamine redox center have been synthesized by palladium-catalyzed Sonogashira coupling reactions in moderate yield after column chromatographic purification. They are all stable when exposed in air and moisture in both the solid and solution state. The ¹H NMR spectra of 4~6 showed that the azobenzene groups are in the *trans* configuration. The UV/Vis spectra of the target molecule were studied. The UV/Vis absorption bands of 4~6 are less clearly separated, which is similar to those for aminoazobenzene or pseudostilbene. The absorption bands at the $\pi \rightarrow \pi^*$ band of 4 and 6 are redshifted, due to the strong electronic interaction between the azobenzene unit and the *para*-triphenylamine unit, which results in the formation of a longer conjugation system than the corresponding *meta* isomers. Electrochemical and spectroelectrochemical studies indicate excellent redox reversibility of these compounds. Significant spectra change upon the process of redox makes these compounds have potential applications of electrochemical switching. Among the derivatives, compound 4 exhibits the highest *cis* form (45%) in the photostationary state (PSS) upon light irradiation at 435 nm. The photoisomerization studies indicate that the photochemistry properties is strongly influenced by the substituted position of the triphenylamine moiety. Photoisomerization studies showed that these compounds have fast photoisomerization rate due to the higher photoisomerization quantum yield, which is an order of magnitude larger than that of ferrocenyl (ethynyl) azobenzenes. Both compounds 4 and 6 exhibit excellent fatigue resistance and reversibility under several repeated reversible isomerization cycles. The *cis*-to-*trans* photoisomerization of 4 can be not only achieved by irradiation at UV light, but also realized by a more efficient way of change the state of redox center. Our study will provide a good basis for research in design new type of multiple-response molecular switches.

Keywords triphenylamine; azobenzene; photoisomerization; redox

* Corresponding author. E-mail: yaofeng_yuan@fzu.edu.cn

Received February 18, 2019; revised March 10, 2019; published online March 21, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21772023), the Research Fund for the State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences (No. 20180020) and the Valuable Instrument and Equipment Open Test Fund of Fuzhou University (No. 2018T006).

国家自然科学基金(No. 21772023)、中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室基金(No. 20180020)和福州大学贵重仪器设备开放测试基金(No. 2018T006)资助项目.

随着对光电功能材料的需求不断增加,设计性能优良的多功能开关分子备受关注^[1].其中具有可修饰性高、耐疲劳度高的偶氮苯基团成为了最广泛使用的光开关单元,在分子器件、信息存储等方面有重要的意义^[2].在偶氮苯骨架中引入氧化还原基团,结合电化学和光化学两种功能基团,进一步丰富和拓展了开关分子的应用前景.目前有关含氧化还原中心偶氮苯开关分子的研究主要集中在含金属偶氮苯化合物^[3],对于以有机基团为氧化还原中心的偶氮苯开关分子的研究还比较少.含金属偶氮苯开关分子通常存在基于金属中心的重原子效应以及非辐射跃迁途径^[4],导致光致异构化过程的量子产率较低.若将具有氧化还原中心的金属单元替换为类似功能的有机基团,则在光致异构化过程中的量子产率有望得到大大提高^[5].

非平面结构的三苯胺是以氮原子为中心,相连的三个苯环拓扑成螺旋形结构.三苯胺具有很强给电子能力,氮原子上有一个未成键的电子对,易被氧化成稳定的阳离子自由基,具有独特的氧化还原特性^[6].若在三苯胺的苯环上引入取代基,如甲基、甲氧基等,既可以降低分子的对称性和刚性,又更有利于阳离子自由基的稳定.本文设计合成了三个以4,4'-二甲氧基三苯胺基团和偶氮苯基团分别作为电化学和光化学信号响应单元的开关分子,对其进行电化学和光化学性质研究,以期开发出含有多重开关响应的有机光电功能材料.

1 结果与讨论

1.1 分子的合成与表征

我们按照图1中所示的合成路线通过Pd催化的Sonogashira偶联反应合成了目标化合物4~6,并利用NMR和HRMS等手段对这些化合物进行表征.通过对图2的¹H NMR谱图解析,化合物4~6在 δ 3.80左右均出现一个单峰,归属为甲氧基上的H.化合物4~6在 δ 6.85、7.08和7.33附近的三组信号峰则归属为4,4'-二甲氧基三苯胺基团上的氢.其中 δ 6.85处的峰归属于与N原子相连苯环上的6个 α -H,由于这6个 α -H所处化学环境相似,严重重叠只显示出一组峰.由于甲氧基的给电子效应, δ 7.08处的峰归属于苯环上的甲氧基取代邻位的4个H.相应的由于C $\equiv$ C的吸电子效应,C $\equiv$ C取代邻位的2个H的信号峰出现在高场 δ 7.33附近.

化合物4~6均只出现单一构型的4,4'-二甲氧基三苯胺基团或偶氮苯基团的核磁信号峰,可以推测这些化合物中的偶氮苯基团均处于反式构型.

1.2 电化学性质

化合物4~6在CH₂Cl₂/CH₃CN (*V*:*V*=1:1)中的循环伏安法(CV)和差分脉冲伏安法(DPV)堆积图如图3

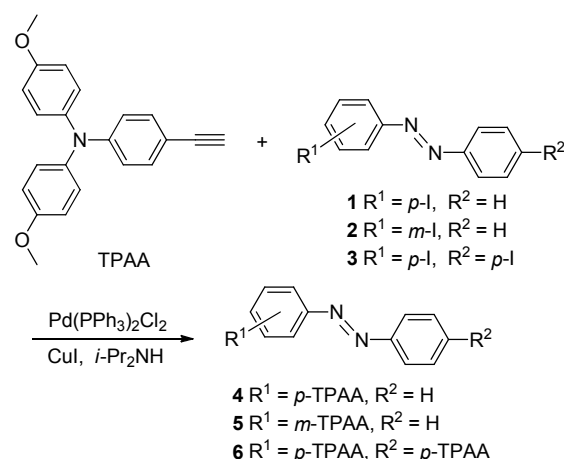


图1 化合物4~6的合成路线
Figure 1 Synthetic route for 4~6

所示,4,4'-二甲氧基三苯胺基团的CV数据如表1所示.有关电化学的测试按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的建议^[7],以二茂铁为内标校正.在0~500 mV过程中,4,4'-二甲氧基三苯胺氮原子上的孤电子对被氧化成阳离子自由基^[6a,8],该过程一般是可逆的.继续加大电压,该阳离子自由基容易发生二聚或其他副反应,对应于图中700~1200 mV的第二个不可逆的氧化过程.由于对位取代时,三苯胺基团与偶氮苯基团之间存在较强的共轭作用,化合物4中的三苯胺基团的电荷密度较低,导致氧化电位较化合物5向正方向移动16 mV.在化合物6中只出现一个严重重叠的氧化还原峰,说明在此测试条件下两个三苯胺基团化学环境相似,二者之间的作用较弱.

表1 化合物4~6的CV数据
Table 1 Electrochemical data of 4~6

化合物	TPA/TPA ⁺		
	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$\Delta E_p^a/\text{mV}$
4	304	226	78
5	288	205	83
6	320	238	88

^a $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$.

1.3 UV/Vis 光谱性质

化合物4~6 ($5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在乙腈溶液中的UV/Vis光谱叠加图如图4所示,从图中可以看出,该类化合物主要的吸收带重叠较严重.根据相关文献^[9]有关光致异构性质的研究可知,化合物4在412 nm处的强吸收带属于偶氮苯基团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,而偶氮苯基团的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带蓝移至紫外区,与4,4'-二甲氧基三苯胺基团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带严重重叠.而在化合物5中,各种跃迁吸收带重叠更加严重,谱图中几乎只能看到一组吸收峰.与化合物4相比,化合物6中存在更大的共轭体系,使得偶氮苯基团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带发生红移.

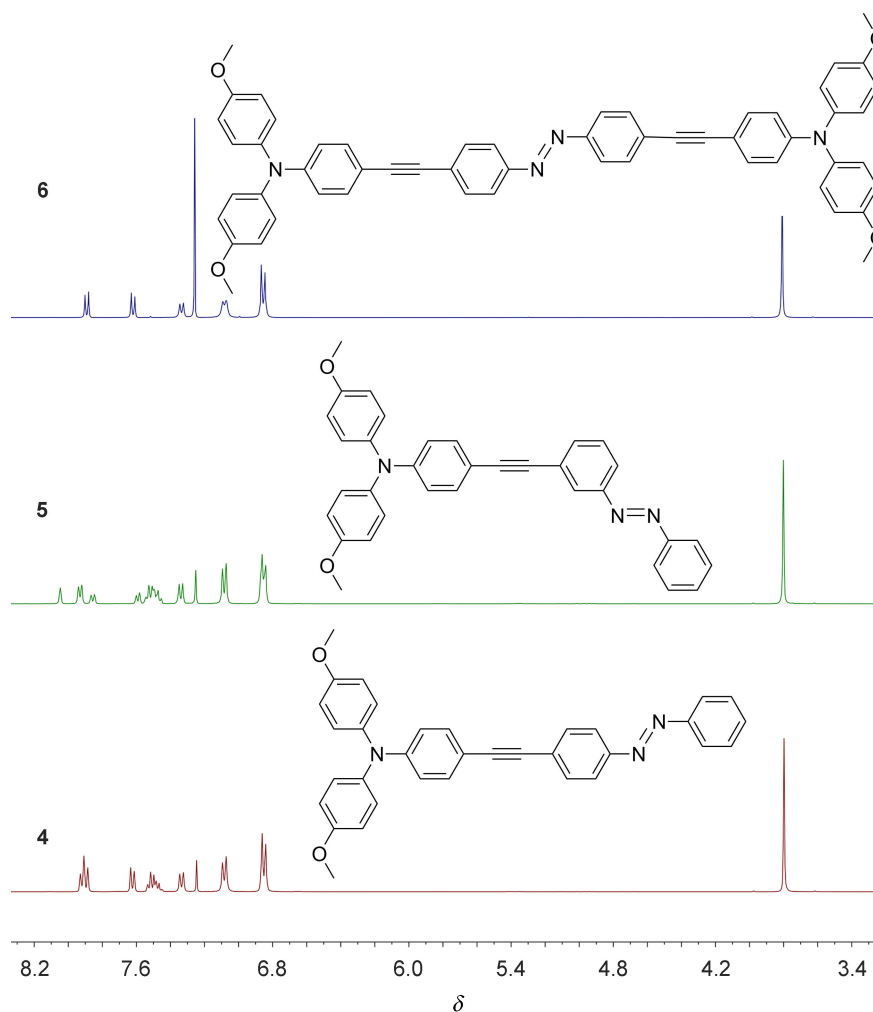


图2 化合物4~6的¹H NMR叠加图
Figure 2 Overlay plots of ¹H NMR spectra of 4~6

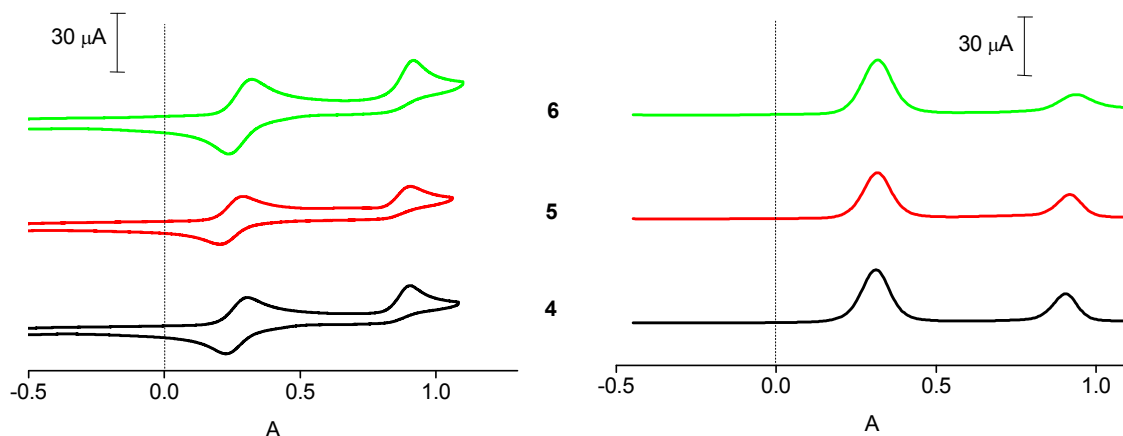


图3 化合物4~6的CV和DPV堆积图
Figure 3 Overlay plots of CV and DPV spectra of 4~6

该类化合物中三苯胺基团的N原子虽然离偶氮苯基团较远,但是基于共轭体系的远程传递效应同样可表现出类似氨基偶氮苯化合物或假1,2-二苯乙烯类型化合物的光谱性质^[10].

1.4 光谱电化学性质

通过对氧化态的光谱研究考察分子内部的电荷转移.以化合物4为例,当施加的电压从800 mV增加到1200 mV的过程中,谱图有着显著的变化(图5a).紫外

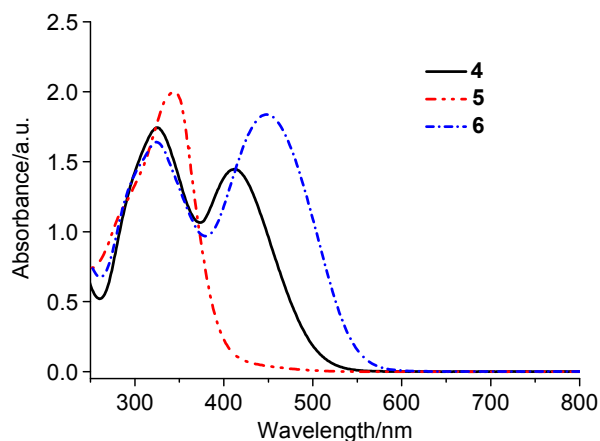


图4 化合物4~6的UV/Vis光谱叠加图

Figure 4 Overlay plots of UV/Vis spectra of 4~6

表2 化合物4~6的UV/Vis光谱数据

Table 2 UV/Vis absorption data of compounds 4~6

化合物	$\lambda/\text{nm} [\varepsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})]$	
	紫外区	可见光区
4	325 (34828), 307 (sh)	412 (28926)
5	345 (39916), 305 (sh)	—
6	324 (32814), 310 (sh)	448 (36752)

区在 329 nm 处的吸收带逐渐红移至 355 nm, 而 422 nm 处的吸收带逐渐下降。值得注意的是, 在 600~1000 nm 处出现一个十分明显的强吸收带, 其末端可延伸至近红外区, 归属于特征的三苯胺阳离子自由基的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁^[1]。在该氧化过程中, 可观察到在 340、392 和 490 nm 处各有三个明显的等吸收点, 说明了在此过程中没有发生降解等其他副反应。随后以 -200 mV 电压电解还原, 恢复了几乎所有的起始谱图(图 5b)。

对化合物 4 进行了化学氧化研究, 通过加入 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 或锌粉实现化合物 4 的氧化或还原。该过程的谱图变化如图 6 所示, 当滴加 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 时, 谱图变化趋势与电化学氧化(图 5a)的基本一致。在此过程中溶液颜色

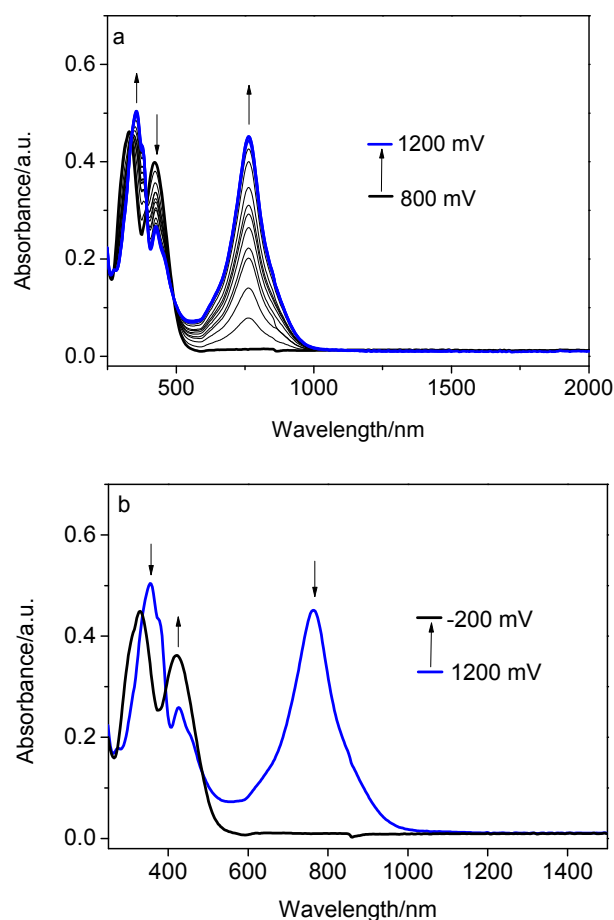


图5 化合物4的光谱电化学图

Figure 5 Spectroelectrochemical spectra change of 4

由黄色变为绿色, 随后加入过量的锌粉恢复了大部分的起始谱图以及溶液的颜色(Figure 6b)。化合物 5 和 6 在氧化过程中的谱图变化与化合物 4 的类似。研究表明, 这些化合物都具有优异的氧化还原可逆性, 其特征且显著的光谱响应在电化学开关方面具有潜在的应用前景。

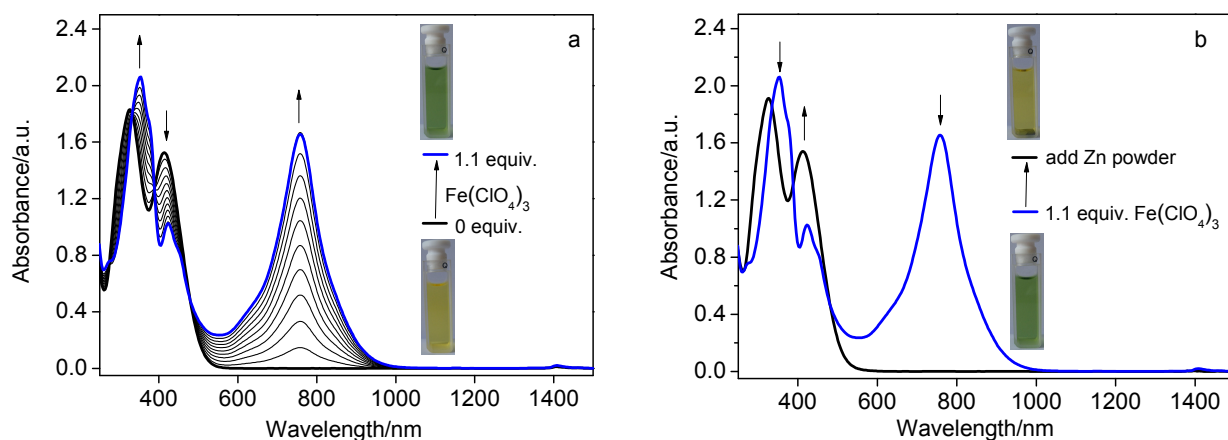


图6 化合物4的化学氧化(a)和还原(b)的UV/Vis/NIR光谱变化图

Figure 6 UV/Vis/NIR spectra change of 4 upon chemical oxidation (a) and subsequent reduction (b)

1.5 光致异构性质

我们结合 UV/Vis 光谱和核磁氢谱对化合物 **4**~**6** 在乙腈溶液中的光致异构性质进行跟踪研究. 化合物 **4** 在 435 nm 可见光照射下, 其 UV/Vis 光谱的变化如图 7 所示. 图 7a 所示过程中化合物 **4** 发生反式到顺式的异构化, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带逐渐降低, 在 30 s 后达到光稳态. 在波长 296、357 和 376 nm 处有三个等吸收点, 说明在光照过程中化合物 **4** 除了发生光致异构化反应, 并不发生光降解之类的副反应. 图 7b 是以 365 nm 光照射上述处于光稳态的样品溶液, 有恢复了部分的起始谱图, 发生顺式到反式的异构化.

相比处于反式构型的偶氮苯化合物, 顺式构型的芳基距离更近, 分子存在更强的去屏蔽效应, 因此核磁信号往往向高场移动^[3a,12]. 随着单色光照射的时间增加, 在高场处逐渐出现顺式构型的核磁信号. 化合物 **4** 的核磁变化如图 8 所示, 随着 435 nm 光照射的时间增加, 图中标星号处逐渐出现一组 *cis-4* 的核磁信号峰, 当达到光稳态时顺式构型的摩尔百分数为 45%. 随后以 365 nm 单色光照射, *cis-4* 的核磁峰信号将下降, 达到光稳态时顺式构型的摩尔百分数为 20%. 对化合物 **4** 进行光致异构抗疲劳测试的结果如图 7c 所示. 其中实线代表的是在 435 nm 光照射下反式到顺式的异构化过程, 而虚线则代表在 365 nm 光照射下的逆过程. 从图中可以看出, 化合物 **4** 表现出良好的可逆性及抗疲劳性能.

化合物 **5** 无论是在可见光还是紫外光照射下谱图变化都很小(图 9). 由于化合物 **5** 的 UV/Vis 光谱中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带存在较大程度的重叠, 导致了在 435 nm 光照射达到光稳态时顺式构型的摩尔百分数仅为 16%. 以上研究表明了 4,4'-二甲氧基三苯胺基团在偶氮苯上的取代位置对其分子内的电荷传递有显著的影响, 进一步影响了其光致异构性质.

与化合物 **4** 类似, 化合物 **6** 在 435 nm 光照射下达到光稳态时顺式构型的摩尔百分数为 40%. 随后以紫外光照射恢复到了 90% 的反式构型, 而在同样的测试条件下, 化合物 **4** 只恢复了 80% 的反式构型. 这可能是由于化合物 **6** 分子中大的共轭体系使得偶氮苯基团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带发生红移, 与 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收带重叠的较少. 在图 10c 所示抗疲劳测试中化合物 **6** 表现出良好的可逆性及抗疲劳性能, 其在反式到顺式的异构化过程中的量子产率为 2.9×10^{-2} , 与化合物 **4** (5.0×10^{-2}) 处在同一个数量级, 这比对应的二茂铁乙炔基取代的偶氮苯化合物(4.7×10^{-3})^[13]提高了一个数量级.

我们也对化合物 **4** 在光稳态时进行了氧化还原性质的研究. 首先将化合物 **4** 以 435 nm 光照射至光稳态, 然后以 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 进行氧化滴定(图 11b), 发现其谱图变化

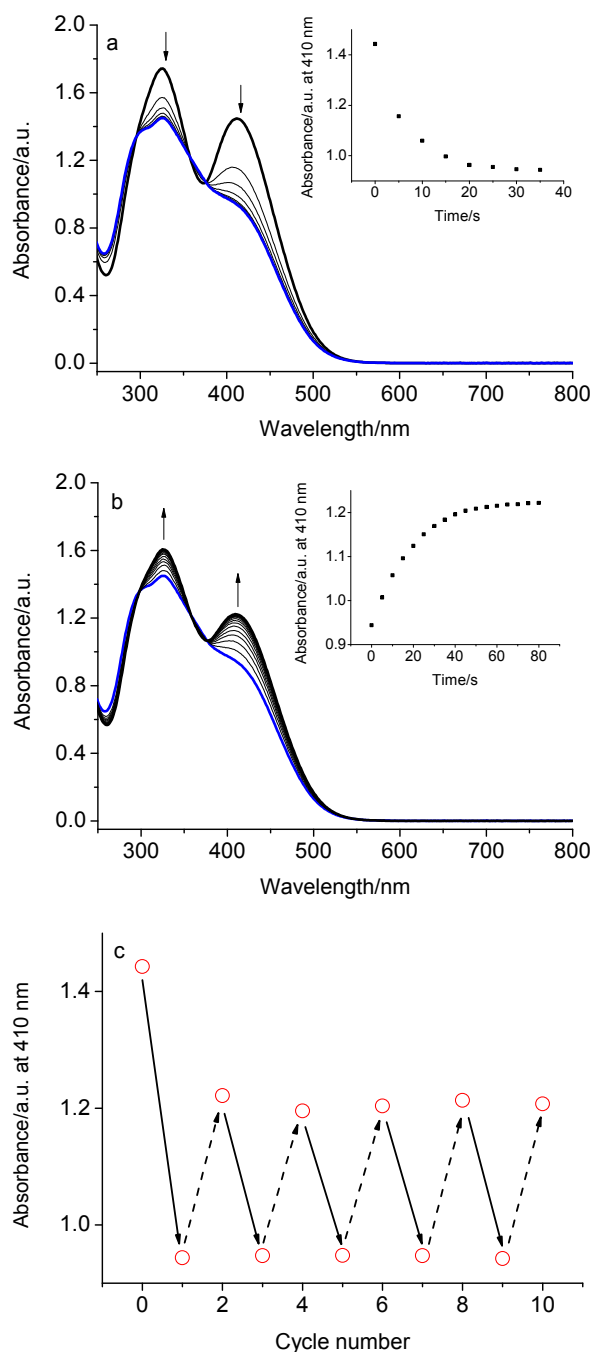


图 7 (a) 435 nm 可见光照射和(b) 365 nm 紫外光照射下化合物 **4** 的 UV/Vis 光谱变化图以及(c)抗疲劳测试图

Figure 7 UV/Vis spectra change of **4** upon irradiation at 435 nm for 35 s (a), subsequent irradiation at 365 nm for 80 s (b), and fatigue resistance test of **4** (c)

Reversible isomerization cycles of **4** were repeated several times between two photostationary states. The inset shows the absorbance change at 410 nm with irradiation time

与 *trans-4* 的氧化谱图变化(图 11a)几乎相同. 说明在氧化状态下 *cis-4* 是非常不稳定的, 在室温下即可发生快速的顺式到反式异构化. 参考相关含氧化还原活性的光开关分子的文献[14], 我们对该现象提出来一个可能的机理. 如图 12 所示, *cis-4* 在氧化后分子中存在一些破坏

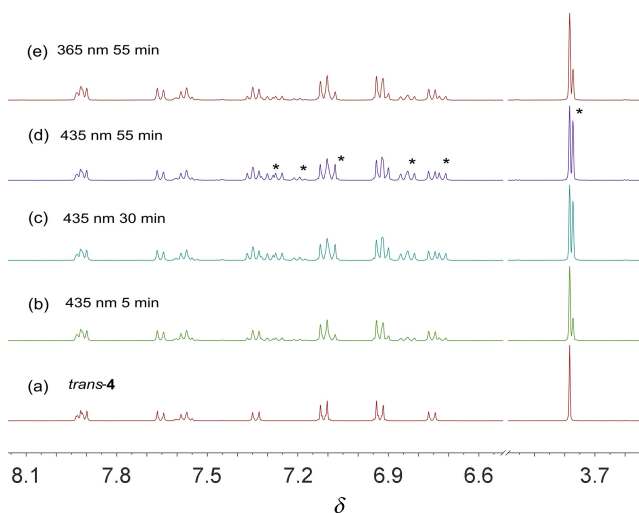


图8 化合物4的光照核磁变化图
Figure 8 ^1H NMR spectra change of 4

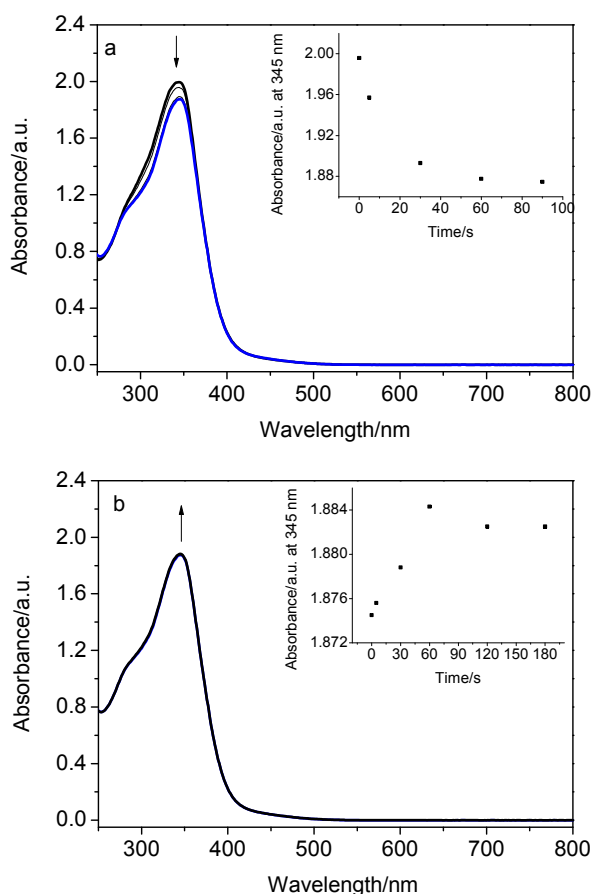


图9 (a) 435 nm 可见光照射和(b) 365 nm 紫外光照射下化合物5的UV/Vis光谱变化图

Figure 9 UV/Vis spectra change of 5 upon irradiation at 435 nm for 90 s (a), and subsequent irradiation at 365 nm for 160 s (b)

Reversible isomerization cycles of 5 were repeated several times between two photostationary states. The inset shows the absorbance change at 345 nm with irradiation time

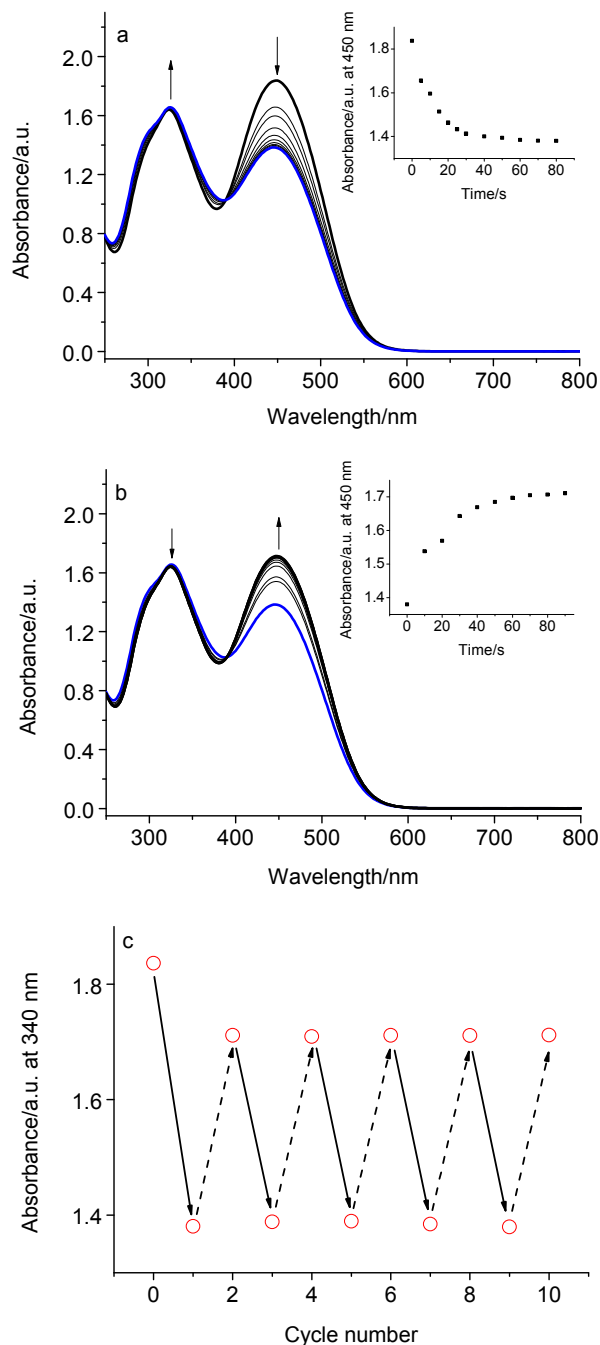


图10 (a) 435 nm 可见光照射和(b) 365 nm 紫外光照射下化合物6的UV/Vis光谱变化图以及(c)抗疲劳测试图

Figure 10 UV/Vis spectra change of 6 upon irradiation at 435 nm for 80 s (a), subsequent irradiation at 365 nm for 90 s (b), and fatigue resistance test of 6 (c)

Reversible isomerization cycles of 5 were repeated several times between two photostationary states. The inset shows the absorbance change at 450 nm with irradiation time.

了 $\text{N}=\text{N}$ 键的双键性质共振式, 如 cis-A^+ . 由于 $\text{N}=\text{N}$ 键能够快速自由旋转, 顺式到反式的异构化在室温下具有很高的速率. 因此 cis-4 可以不通过光照, 仅通过改变三苯胺基团的价态, 高效地实现顺式到反式异构化.

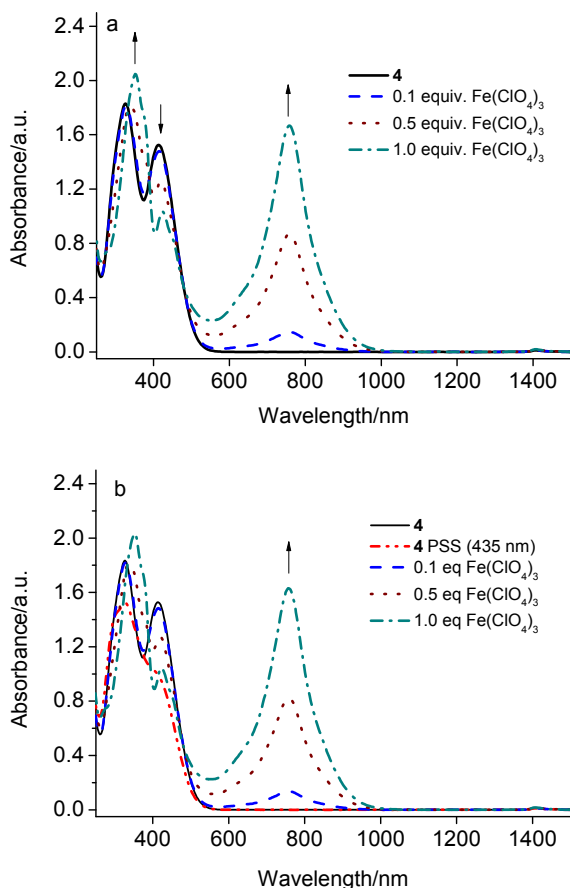


图 11 化合物 **4** 及其在光稳态时的化学氧化光谱变化图

Figure 11 UV/Vis/NIR spectra change of **4** and its PSS before and after the addition of $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$

1.6 热致异构性质

顺式偶氮苯化合物不仅可以在光照条件下进行顺式到反式的异构反应, 在加热条件下也可进行. 化合物 **4**~**6** 的乙腈溶液在 55 °C 时的热致异构图见图 13. 通过拟合一级反应的动力学方程得出相应的速率常数. 化合物 **4** 的热致异构速率常数为 $3.19 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 相比偶氮苯 ($5.84 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 苯)^[15] 提高了一个数量级, 这与氨基偶氮苯化合物或假 1,2-二苯乙烯类型化合物的顺式构型具有较高的热致异构速率^[16] 相符合, 在这三个化合物中化合物 **6** 具有最高的热致异构速率 ($3.18 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), 在 30 min 内顺式到反式的异构化即可达到平衡.

2 结论

设计合成了 3 个以 4,4'-二甲氧基三苯胺基团为氧化还原中心的偶氮苯化合物 **4**~**6**, 并对其结构进行了表征. 电化学和 UV/Vis 光谱的研究表明, 三苯胺基团在偶氮苯上的取代位置对该类化合物的电荷转移有显著的影响. 该类体系为电化学可逆体系, 氧化前后谱图存在显著的变化, 使得该类化合物具有潜在的电化学开关应

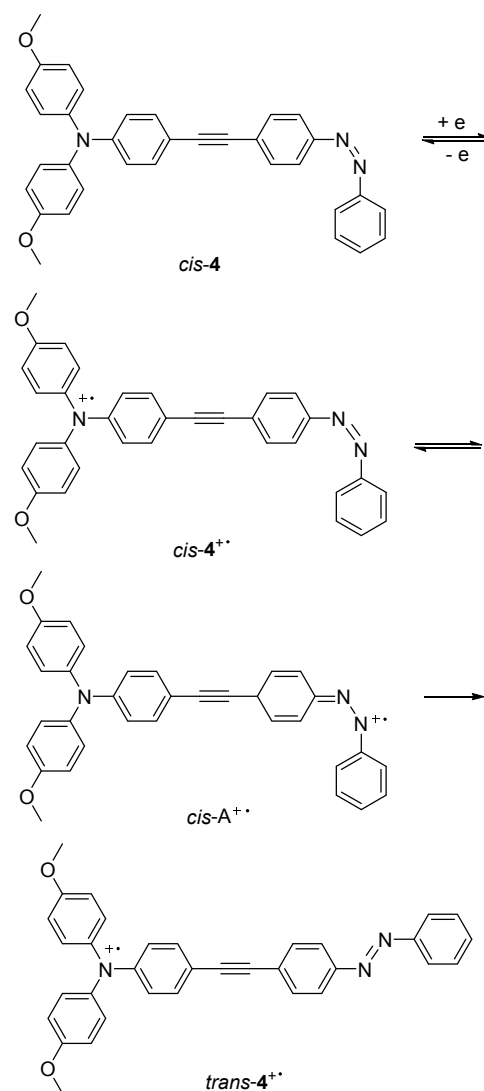


图 12 *cis*-**4** 在氧化态时异构化的可能机理

Figure 12 A possible mechanism for *cis*-**4** in the PSS after the addition of $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$

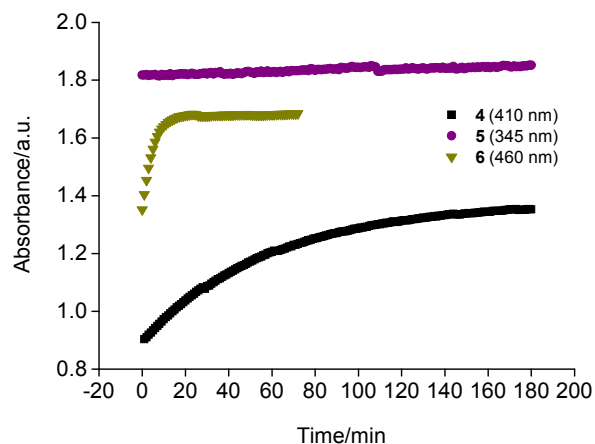


图 13 化合物 **4**~**6** 在乙腈中 55 °C 热致异构变化图

Figure 13 Thermal *cis*-to-*trans* isomerization of **4**~**6** in MeCN at 55 °C

用前景. 由于该类化合物复杂的光谱性质, 化合物 **4**~**6** 的光致异构性质表现的不够理想. 但化合物 **4** 可以仅通过改变三苯胺基团的价态, 高效地实现顺式到反式的异构化, 使得其在光致开关分子的设计合成中提供应用价值.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

本文中涉及的 Sonogashira 偶联反应均在氮气氛围中采用标准的 Schlenk 操作. 电化学和光谱测试所用的溶剂为光谱纯或经过无水处理.

WRS-1B 型熔点仪(上海申光公司); Bruker Avance 400 核磁共振仪(400 MHz, TMS 为内标, 瑞士 Bruker 公司); Agilent LC-Q-TOF-MS 6520 液相色谱-质谱联用分析仪(离子源为 ESI, 美国 Agilent 公司); Perkin-Elmer Lambda 750 UV/Vis/NIR 分光光度计(Peltier 半导体控温附件, 美国 Perkin-Elmer 公司); CHI620 C 型电化学工作站(上海辰华公司); 光谱电化学使用的光透薄层电解池(OTTLE)购自于英国雷丁大学(University of Reading, UK)的 Frantisek Hartl 教授; CEL-M500 高压汞灯和 CEL-NP2000-2 强光源功率计(北京中教金源公司).

电化学的测试是以 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ($V:V=1:1$) 为溶剂, 测试样品的浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 光谱电化学的测试是以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAPF₆ 作为支持电解质, CH_2Cl_2 为溶剂, 测试样品的浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 涉及到电化学性质均在测试前 10 min 通氮气鼓泡除氧. 光致异构性质的测试样品的浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, CH_3CN 为溶剂. 涉及到光致异构的测试在暗室中进行, 测试前均通氮气鼓泡除氧, 并在暗室中放置 24 h.

3.2 实验方法

3.2.1 4-(4-乙炔基-4',4''-二甲氧基三苯胺)偶氮苯(**4**)的合成

在干燥洁净的 100 mL Schlenk 瓶中依次加入 4-乙炔基-4',4''-二甲氧基三苯胺(TPAA) (114.8 mg, 0.35 mmol)、化合物 **1** (117.0 mg, 0.38 mmol)、 $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (56.0 mg, 0.008 mmol) 和 CuI (31.0 mg, 0.016 mmol), 以氮气置换三次. 通过注射器加入 20 mL 二异丙胺, 加热回流反应 24 h. 冷却至室温, 旋蒸除去溶剂, 通过柱层析[100~200 目硅胶, 洗脱剂: $V(\text{石油醚})/V(\text{二氯甲烷})=2/1$]纯化后得 105.0 mg 橙黄色固体化合物 **4**, 产率 59%. m.p. 110~111 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.96~7.85 (m, 4H, AB-phenyl-H), 7.62 (d, $J=8.1$ Hz, 2H, AB-phenyl-H), 7.55~7.43 (m, 3H, AB-phenyl-H), 7.33 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, TPA-phenyl-H), 7.08 (d, $J=8.5$ Hz, 4H, TPA-phenyl-H), 6.88~6.81 (m, 6H, TPA-phenyl-H), 3.80

(s, 6H, MeO); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 156.36, 152.64, 151.35, 149.05, 140.00, 132.53, 132.07, 131.08, 129.09, 127.18, 126.66, 122.92, 122.87, 118.92, 114.79, 113.31, 92.99, 88.09, 55.46. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ 509.2098, found 509.2083.

3.2.2 3-(4-乙炔基-4',4''-二甲氧基三苯胺)偶氮苯(**5**)的合成

合成方法类似化合物 **4**, 以化合物 TPAA (98.5 mg, 0.30 mmol) 和化合物 **2** (102.9 mg, 0.33 mmol) 为原料, 得橙黄色固体 **5** 84.1 mg, 产率 55%. m.p. 37~38 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.05 (s, 1H, AB-phenyl-H), 7.93 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, AB-phenyl-H), 7.86 (d, $J=7.9$ Hz, 1H, AB-phenyl-H), 7.59 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, AB-phenyl-H), 7.56~7.43 (m, 4H, AB-phenyl-H), 7.34 (d, $J=8.3$ Hz, 2H, TPA-phenyl-H), 7.08 (d, $J=8.4$ Hz, 4H, TPA-phenyl-H), 6.91~6.80 (m, 6H, TPA-phenyl-H), 3.80 (d, $J=1.2$ Hz, 6H, MeO); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 156.30, 152.50, 152.42, 148.93, 140.08, 133.56, 132.48, 131.20, 129.10, 129.03, 127.13, 125.29, 124.84, 122.92, 122.58, 119.03, 114.77, 113.46, 90.89, 87.41, 55.46. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ 509.2098, found 509.2085.

3.2.3 4,4'-二(4-乙炔基-4',4''-二甲氧基三苯胺)偶氮苯(**6**)的合成

合成方法类似化合物 **4**, 以化合物 TPAA (96.9 mg, 0.29 mmol) 和化合物 **4** (60.4 mg, 0.14 mmol) 为原料, 得橙黄色固体 **6** 75.5 mg, 产率 45%. m.p. 152~154 °C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.89 (d, $J=8.5$ Hz, 4H, AB-phenyl-H), 7.62 (d, $J=8.5$ Hz, 4H, AB-phenyl-H), 7.33 (d, $J=8.4$ Hz, 4H, TPA-phenyl-H), 7.08 (d, $J=8.4$ Hz, 8H, TPA-phenyl-H), 6.86 (d, $J=9.0$ Hz, 12H, TPA-phenyl-H), 3.81 (s, 12H, MeO); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 156.40, 151.45, 140.02, 132.55, 132.10, 127.20, 126.78, 122.98, 118.95, 114.81, 113.35, 93.17, 88.18, 55.48. HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4$ 836.3357, found 836.3330.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **4**~**6** 的 ^{13}C NMR 谱图和高分辨质谱图、化合物 **5** 和 **6** 的光谱电化学图、化学氧化和还原的 UV/Vis/NIR 光谱变化图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] (a) Klajn, R.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B. A. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39(6), 2203.
(b) Natali, M.; Giordani, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41(10), 4010.
(c) Blegler, D.; Hecht, S., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54(39), 11338.

- [2] (a) Beharry, A. A.; Woolley, G. A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40(8), 4422.
(b) Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1809.
(c) Yan, J.-F. *Ph.D. Dissertation*, Fuzhou University, Fuzhou, **2015** (in Chinese).
(鄢剑锋, 博士论文, 福州大学, 福州, **2015**.)
- [3] (a) Sakamoto, A.; Hirooka, A.; Namiki, K.; Kurihara, M.; Murata, M.; Sugimoto, M.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7547.
(b) Kume, S.; Nishihara, H. *Metal-based Photoswitches Derived from Photoisomerization Photofunctional Transition Metal Complexes*, Ed.: Yam, V., Springer Berlin/Heidelberg, **2007**, Vol. 123, p. 79.
(c) Bianchi, A.; Delgado-Pinar, E.; García-España, E.; Giorgi, C.; Pina, F. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 260, 156.
(d) Moustafa, M. E.; McCready, M. S.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **2013**, 32, 2552.
(e) Samanta, A.; Ravoo, B. J. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 4966.
- [4] (a) Maciejewski, A.; Jaworska-Augustyniak, A.; Szeluga, Z.; Wojtczak, J.; Karolczak, J. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 153, 227.
(b) Kikuchi, M.; Kikuchi, K.; Kokubun, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 1331.
(c) Farmilo, A.; Wilkinson, F. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 34, 575.
(d) Lee, E. J.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8562.
(e) Fery-Forgues, S.; Delavaux-Nicot, B. *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, 132, 137.
- [5] Sakamoto, R.; Kume, S.; Nishihara, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14(23), 6978.
- [6] (a) Seo, E. T.; Nelson, R. F.; Fritsch, J. M.; Marcoux, L. S.; Leedy, D. W.; Adams, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3498.
(b) Reynolds, R.; Line, L. L.; Nelson, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96(4), 1087.
- [7] Gritzner, G.; Kuta, J. *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56(4), 461.
- [8] Dei, D. K.; Lund, B. R.; Wu, J.; Simon, D.; Ware, T.; Voit, W. E.; MacFarlane, D.; Liff, S. M.; Smith, D. W. *ACS Macro Lett.* **2012**, 2, 35.
- [9] Tanino, T.; Yoshikawa, S.; Ujike, T.; Nagahama, D.; Moriwaki, K.; Takahashi, T.; Kotani, Y.; Nakano, H.; Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4953.
- [10] (a) Blevins, A. A.; Blanchard, G. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4962.
(b) Rau, H. In *Photochromism*, Ed.: Dürr, H.; Bouas-Laurent, H., Elsevier Science, Amsterdam, **2003**, p. 165.
- [11] (a) Lambert, C.; Noll, G.; Schelter, J. *Nat. Mater.* **2002**, 1(1), 69.
(b) Sreenath, K.; Suneesh, C. V.; Gopidas, K. R.; Flowers, R. A. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 6477.
(c) Lambert, C.; Nöll, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8434.
(d) Chen, M.; Yang, S.; Zheng, J.; Xu, C. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 713 (in Chinese).
(陈梅, 杨树威, 郑建明, 徐春叶, 化学学报, **2013**, 71, 713.)
(e) Feng, J.; Shao, J.; Gong, Z.; Zhong, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 2407 (in Chinese).
(冯骏, 邵将洋, 龚忠亮, 钟羽武, 有机化学, **2016**, 36, 2407.)
- [12] (a) Moustafa, M. E.; McCready, M. S.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **2012**, 31, 6262.
(b) Wazzan, N. A.; Richardson, P. R.; Jones, A. C. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, 9, 968.
- [13] Yan, J.-F.; Lin, D.-Q.; Wang, X.-G.; Wu, K.-Q.; Xie, L.-L.; Yuan, Y.-F., *Chem. Asian J.* **2015**, 10, 614.
- [14] Horie, M.; Sakano, T.; Osakada, K.; Nakao, H. *Organometallics* **2004**, 23, 18.
- [15] Asano, T.; Okada, T.; Shinkai, S.; Shigematsu, K.; Kusano, Y.; Manabe, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5161.
- [16] (a) Helmut, K. In *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Vols. 1 & 2, CRC Press, Boca Raton, **2003**.
(b) Yager, K. G.; Barrett, C. J. In *Intelligent Materials*, Chapter 17, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**, p. 424.
(c) García-Amorós, J.; Velasco, D. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 1003.

(Li, L.; Fan, Y.)