

螺吡喃类光致变色材料的改性与应用进展

刘同力^{1,2}, 黄从树^{2,3}, 王晶晶², 梁宇², 谢志鹏²,
庄海燕², 李九龙^{2*}, 朱绪飞^{1*}

(1. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 中国船舶重工集团有限公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护全国重点实验室, 福建 厦门 361100; 3. 兰州大学 化学化工学院 功能有机分子化学国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 有机光致变色材料通过紫外光与可见光照射能够发生可逆的光异构化过程, 进而实现颜色的可逆变化。螺吡喃类材料作为一类光致变色性能优异的有机材料, 备受研究者的关注与青睐。通过对光照、温度、酸碱度 (pH) 和机械压力等多种条件的调控, 螺吡喃类材料能实现高效、灵敏的变色行为。基于螺吡喃类材料的光致变色聚合物、金属有机框架和微胶囊等多种变色材料在光电信息存储、智能传感器、防伪与加密、靶向药物和荧光探针等领域具备广泛的应用前景。该文综述了螺吡喃类化合物的合成与分子结构、设计与功能化, 阐明了螺吡喃类材料设计与功能化的构效关系, 介绍了螺吡喃类光致变色材料的应用及最新研究热点。最后, 展望了螺吡喃类材料未来的应用与发展前景。

关键词: 光致变色; 螺吡喃; 合成; 功能化; 光开关; 智能材料

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 12-2564-16

Advances in modification and application of spiropyran-based photochromic materials

LIU Tongli^{1,2}, HUANG Congshu^{2,3}, WANG Jingjing², LIANG Yu², XIE Zhipeng²,
ZHUANG Haiyan², LI Jiulong^{2*}, ZHU Xufei^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China; 2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Xiamen 361100, Fujian, China; 3. State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, Gansu, China)

Abstract: Organic photochromic materials can achieve reversible color change *via* reverse photoisomerization under UV and visible light irradiation. Spiropyran-based materials, a class of organic materials with excellent photochromic properties, have attracted researchers' attention and favor due to their efficient and sensitive color change behavior through regulation of light, temperature, acidity (pH), and mechanical pressure. Photochromic polymers, metal-organic frameworks, and microcapsules based on spiropyran-based compounds have wide application prospects in the fields of photoelectric information storage, intelligent sensors, anti-counterfeiting and encryption, targeted drugs and fluorescent probes. Herein, the synthesis, molecular structure, design and functionalization of spiropyran-based compounds were reviewed, and the structure-activity relationship between the design and functionalization of spiropyran-based materials was elucidated. The application and research hotspot of spiropyran-based photochromic materials were then described. Finally, the future application and development prospect of spiropyran-based materials were discussed.

Key words: photochromism; spiropyran; synthesis; functionalization; photoswitching; smart materials

收稿日期: 2023-11-20; 定用日期: 2024-01-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230989

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51577093); 2023 年厦门市自然科学基金项目 (3502Z202371042)

作者简介: 刘同力 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 18260032260@163.com。联系人: 李九龙 (1988—), 男, 高级工程师, E-mail: 13031151227@163.com; 朱绪飞 (1964—), 男, 教授, E-mail: zhuxufei.njust@vip.163.com。

光致变色材料作为一类变色响应特性和光变可逆性能优异的智能变色材料, 近年来发展迅猛, 引起了社会各界的广泛关注, 目前已广泛应用于信息储存^[1-3]、检测设备^[4-5]、纺织衣物^[6]、靶向药物^[7-8]、建筑涂料和军事伪装等多个领域, 是智能变色材料领域中最具有应用前景的研究方向之一。

光致变色材料的发展历史较为悠久, 自 FRITZSCHE 观察到并四苯在光照和加热下的变色行为, 光致变色材料首次登上了科研的历史舞台。之后, TERMEER^[9]也观测到二硝基甲烷的钾盐在可见光下可以发生类似的光致变色现象。HIRSHBERG 等^[10-11]报道了螺吡喃类化合物在某一波长光照射下发生变色, 在另一波长的光源照射或加热时又可回复至原来的颜色, 并将这种现象正式定义为光致变色。

光致变色是指一种化合物 A 在确定波长的光源辐照下发生分子结构的变化, 转变为另一种化合物 B。光致变色过程如图 1 所示, 光致变色过程化合物 A 的吸收光谱发生显著的改变, 通常伴随着材料颜色变化; 同时化合物 B 在加热或另一波长的光照下又可以恢复到化合物 A。

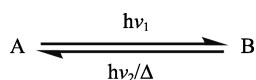


图 1 光致变色过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photochromic process

光致变色材料可分为无机和有机光致变色材料。无机光致变色材料包括过渡金属氧化物^[12]、金属卤化物^[13]及掺杂了稀土元素和碱土硅酸盐的金属氧化物^[14]等, 如 AgX (X=Cl、Br、I)^[15]、CdCl₂、TiO₂^[16]、WO₃^[17]、MoO₃^[18]。无机光致变色材料的变色依赖金属离子化合价的变化, 变色过程包括可逆的氧化还原反应和化合物的分解再结合等, 如图 2 所示。

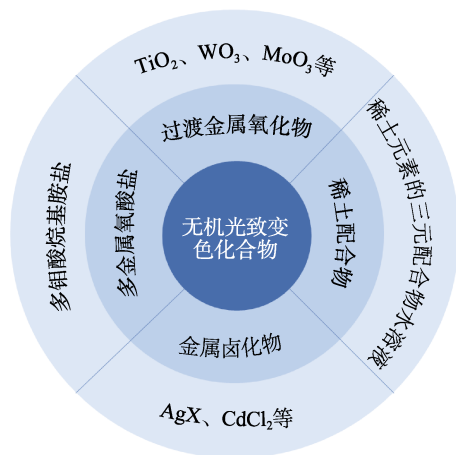


图 2 常见的无机光致变色化合物的分类

Fig. 2 Classification of common inorganic photochromic compounds

相比于无机材料, 有机光致变色材料种类繁多、结构多样, 发生光致变色的原理和过程也不尽相同, 因此, 通过合理的化学修饰和分子构筑可以获得色彩丰富的各类光致变色材料。此外, 有机光致变色材料的光变化过程通常伴随着荧光、分子极性、空间构型构象、前线轨道〔最高占据分子轨道 (HOMO) / 最低未占据分子轨道 (LUMO)〕能级和电荷分布等诸多理化性质的显著改变, 因而可满足对不同领域对智能变色的需求。基于以上优势, 有机光致变色材料发展得非常迅速。如图 3 所示, 研究人员相继开发了偶氮苯^[19]、二芳基乙烯^[20]、俘精酸酐^[21]、席夫碱^[22]、螺噁嗪 (SO) 及螺吡喃 (SP)^[9,11,23-24]等多种高性能有机光致变色材料, 其智能变色的应用也取得了空前的发展。

螺吡喃作为经典的有机光致变色小分子材料, 合成方式简单、变色效果明显、可逆性能良好, 是目前已发现的众多可逆光致变色化合物中最具发展前景的一类光变材料。其光变前后的 2 种异构体在极性、水溶性、颜色及质子化能力等方面表现出截然不同的性质, 而异构化前后性能差异产生的不同效果可作为信息传递、功能开关、特异性识别的信号。螺吡喃合成制备与修饰相较于其他有机光致变色化合物更简单、高效, 通过官能团修饰可以有效调控材料的变色特性及可逆性; 闭环螺吡喃到开环部花青 (MC) 可以由光照实现, 其还可以受到环境温度、极性甚至机械应力的影响而发生异构化, 从而实现多种环境因素和条件的协同作用; 此外, 对环境条件的快速响应与恢复也是螺吡喃光致变色的一大优点。基于以上优势, 螺吡喃广泛应用于信息存储及光电领域, 并且展现出优异的智能变色特性。

1 螺吡喃类化合物的合成与分子结构

1.1 螺吡喃类化合物的合成

目前, 螺吡喃主要的合成方法是用 2-亚甲基吡啶碘盐与带有特定取代基的邻羟基醛在碱性条件下缩合而成^[25-27], 也可以由吡啶-2-亚烯酮与一些酚反应得到^[28], 几种螺吡喃的合成路径示意图如图 4 所示。

螺吡喃的合成可在多种溶剂中进行, 乙醇^[25-27]、乙腈、甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 等都是反应的良溶剂; 反应中使用的碱性催化剂可以采用氢氧化钠、氢氧化铯等无机强碱, 三乙胺^[26]、哌啶^[27]等有机碱也可高效推动反应的进行。而无机碱在有机溶剂中的溶解度较低, 对反应的影响远不如溶解度更大的有机碱。因此, 一般选用有机碱进行该缩合反应。

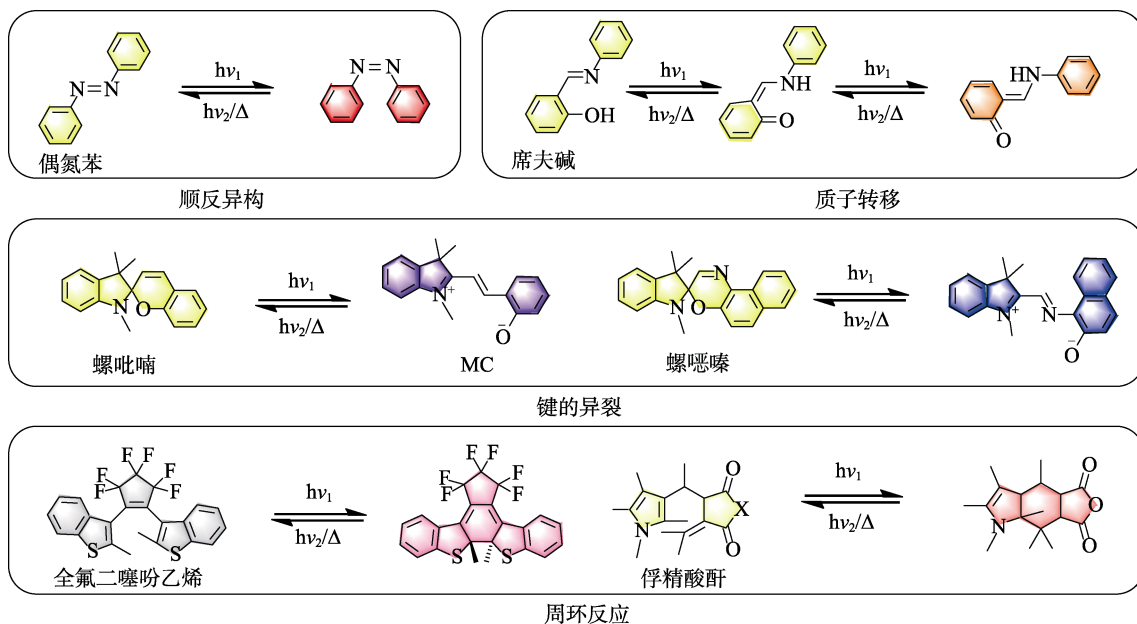


图 3 几种常见的有机光致变色化合物

Fig. 3 Several common organic photochromic compounds

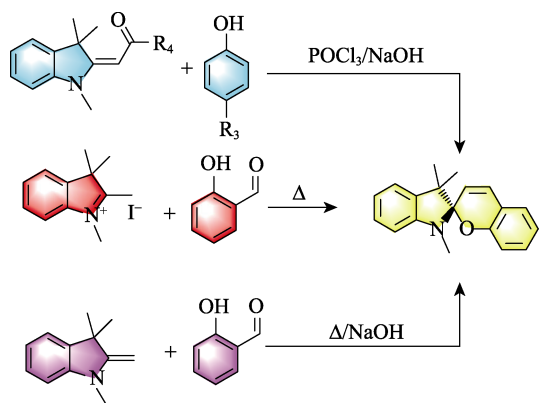


图 4 几种螺吡喃的合成路径示意图

Fig. 4 Schematic diagram of several spiropyrans synthesis pathways

随着绿色化学的发展，环保理念也逐渐影响了螺吡喃分子的合成策略。一锅法合成螺吡喃可以较大程度地缩短反应进程，降低反应过程中的损耗和反应后处理的难度。PARGAONKAR 等^[29]以水为溶剂、生物亲和的氢氧化胆碱为碱性催化剂，合成了螺吡喃，在简化了反应处理的同时，还可将氢氧化胆碱回收，重复使用数次后仍可保持较好的催化活性。SWINSON 等^[30]采取微波代替传统加热，探究高效、温和、操作简便的螺吡喃合成新方式。ZHAO 等^[31]为减少后处理中重结晶与色谱纯化等手段对螺吡喃合成反应产率的影响，探索了螺吡喃的固相合成，并取得了较高的产率与纯度。通过减少反应和后处理过程中的损耗可以降低反应产生的污染，从而实现反应底物的重复利用，进而推动螺吡喃合成的高效化、绿色化与便捷化，这是未来螺吡喃制备发展的一个重要方向。

1.2 螺吡喃类化合物的分子结构

螺吡喃是一种具有螺环结构的含氮杂环化合物，以 sp^3 杂化的螺碳原子为中心，将吡咯啉环与一个苯并吡喃环连接在一起。2 个芳香环通过螺碳原子连接，空间位阻导致的两环相互正交阻断了 π 电子系统之间的共轭，导致分子内吡咯啉环与苯并吡喃环之间的作用较弱，在 UV-Vis 吸收光谱中可得到相异的 2 个芳香环吸收带，最大吸收峰均位于 250~350 nm 内，因此，闭环螺吡喃异构体在溶液中无色。

当受到外界刺激（如紫外光照射、外力挤压或处于酸性条件下）时，螺吡喃会发生异构化，C—O 键断裂，吡喃环打开，分子由立体构象螺吡喃转变为平面构象 MC (图 5)，共轭体系显著增大，UV-Vis 吸收光谱发生明显变化，苯并吡喃开环使其自身的吸收峰减弱消失，吡咯啉环的吸收峰由于共轭体系扩大而发生红移；同时在 500~600 nm 处出现吸收带，因而开环螺吡喃异构体在溶液中呈现蓝紫色。

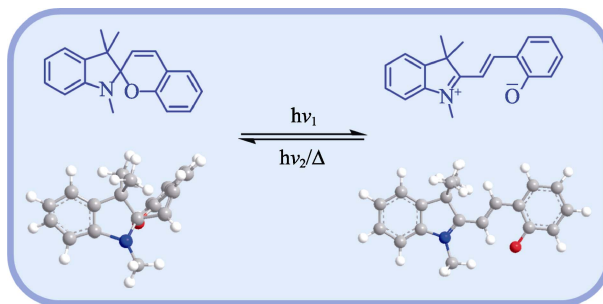


图 5 螺吡喃开-闭环的结构示意图

Fig. 5 Schematic diagram of spiropyran open-closed loop structure

螺吡喃特定的螺环型分子结构使其在特定波长辐照下 (365 nm) 迅速开环, 表现出优异的光致变色特性; 在加热或另一波长光源辐照 (460 nm) 下又可以迅速恢复至螺环状态, 表现出优异的光致变色可逆性。

2 螺吡喃类材料的设计与功能化

2.1 螺吡喃类材料的变色机理

目前, 螺吡喃开环变色的机理尚无明确的研究结论, 关于螺吡喃如何开环变色主要有几种机理, 如 SWANBURG 等^[32]采用圆二色光谱法测定了硝基螺吡喃在不同极性溶剂中的热外消旋速率 (图 6), 得出了螺吡喃在不同极性溶剂中的开环机理, 在环己烷等非极性溶剂中, 6-取代螺吡喃的开环机理与非极性电环开环机理吻合, 而在极性溶剂中, C—O 键裂解的极性机理占主导, 2 种机理呈现出受溶剂极性影响的竞争关系。

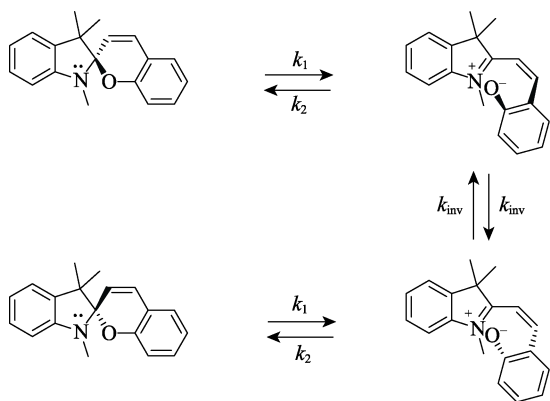


图 6 硝基螺吡喃在极性溶剂中的外消旋示意图

Fig. 6 Schematic diagram of racemization of nitro spiropyran under polar solvents

其中, C—O 键异裂开环的极性机理被更多地接受与认可。异裂开环机理是指当闭环异构体螺吡喃受到波长为 365 nm 的紫外光照射时, 螺 C 原子与相邻的 O 原子之间发生 C—O 键异裂, 并随着 C—C 间的转动, 相互正交的两环之间的二面角减小, 吲哚啉环与苯并吡喃环原本被阻断的 2 个 π 电子发生了有效的电子离域, 分子骨架的共轭程度增大, 分子的光学性质变化显著, 最终开环异构体 MC 的吸收波长相较于闭环异构体螺吡喃发生了红移, 发生明显的光致变色过程。

2.2 螺吡喃类材料的设计

具有活性官能团的螺吡喃分子一直是螺吡喃光致变色材料应用的理想分子, 其一般具有更优异的光致变色性能, 或具有更简便易用的可修饰性。研究者可以直接使用此材料或对其进行进一步修饰与

加工, 可十分便捷地完成新材料的构建与应用。

螺吡喃分子上具有一些可用于修饰改性的取代位点, 如图 7 所示, 在这些位点进行分子设计与修饰可以实现对螺吡喃分子性能的优化与改良。引入带有特定性能的官能团对分子进行修饰, 可得到相应取代基的螺吡喃衍生物。

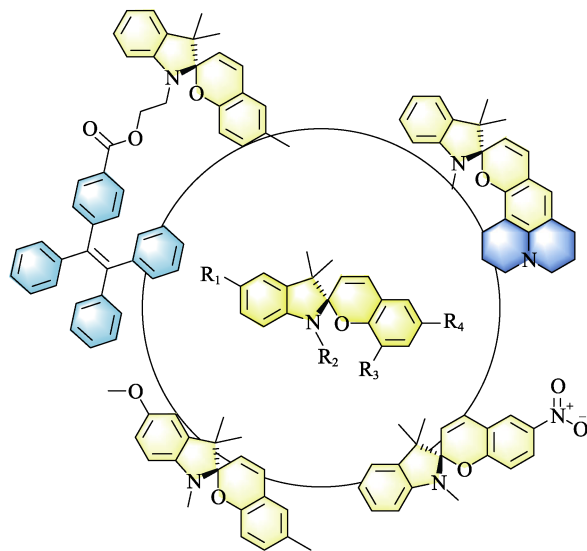


图 7 螺吡喃的取代位点

Fig. 7 Spiropyran substitution sites

对螺吡喃分子的改性与修饰可以显著提高螺吡喃分子的光异构化速率, 提升螺吡喃分子与离子及小分子的络合能力, 改善螺吡喃分子在不同环境的适应性, 实现螺吡喃分子材料固态下的光致变色等。这为螺吡喃分子功能与应用提供了合理且高效的设计策略。

2.2.1 提高螺吡喃分子光异构化速率

螺吡喃分子芳环上引入的取代基通过推拉电子效应改变了芳环上的电子云密度, 这对螺吡喃分子的异构化过程产生了不同的影响。在图 7 中苯并吡喃环的 R₃ 或 R₄ 等位点上引入硝基、三氟甲基、氰基等强吸电子基, 降低了苯并吡喃环上的电子云密度, 螺 C—O 键上 O 原子对成键电子的吸引能力增强, C—O 键更容易发生异裂, 从而发生异构化过程。而当苯并吡喃环上具有多个强吸电子基时, 螺吡喃分子的热力学稳定构象将转变为开环异构体 MC, 此时螺吡喃分子以开环构象 MC 稳定存在, 受到紫外光照射时发生闭环异构化, 产生负光致变色现象。同理, 在螺吡喃的吲哚啉环 R₁ 等位点引入推电子基团, 则可以增大螺 C—O 键上 C 原子的电子云密度, 削弱螺 C 原子对成键电子的吸引能力, 使 C—O 键更易发生异裂而开环, 从而提升光异构化速率, 并增强开环异构体的稳定性。

BALMOND 等^[33]合成了 30 多种基于不同推拉电子取代基的螺吡喃与螺噁嗪分子, 探究了具有强吸电子能力的硝基与强推电子能力的甲氧基在螺吡喃与螺噁嗪分子的不同取代位点对异构化速率产生的影响, 如图 8 所示。结果发现, 在苯并吡喃环上引入吸电子的硝基可促进螺吡喃分子的异构化, 分子 SP4 异构化开环的速率加快; 而在吲哚环上引入甲氧基的 SP3 也具有相同的效果, 但是稍逊于硝基

取代的螺吡喃 SP4。而同时引入硝基与甲氧基的新螺吡喃分子 SP6, 虽然开环异构化速率稍有减缓, 但开环体 MC 在黑暗条件下的稳定性增强, 在避光环境下可以维持更长的显色时长。同时, 阳离子化的螺吡喃 SP13 相比于 SP4 与 SP6, 具有更强的开环速率和开环体稳定性。得到了较为完善和准确的螺吡喃异构化过程受不同取代基的影响规律, 为获得快速、高效异构化速率的螺吡喃分子提供了设计策略。

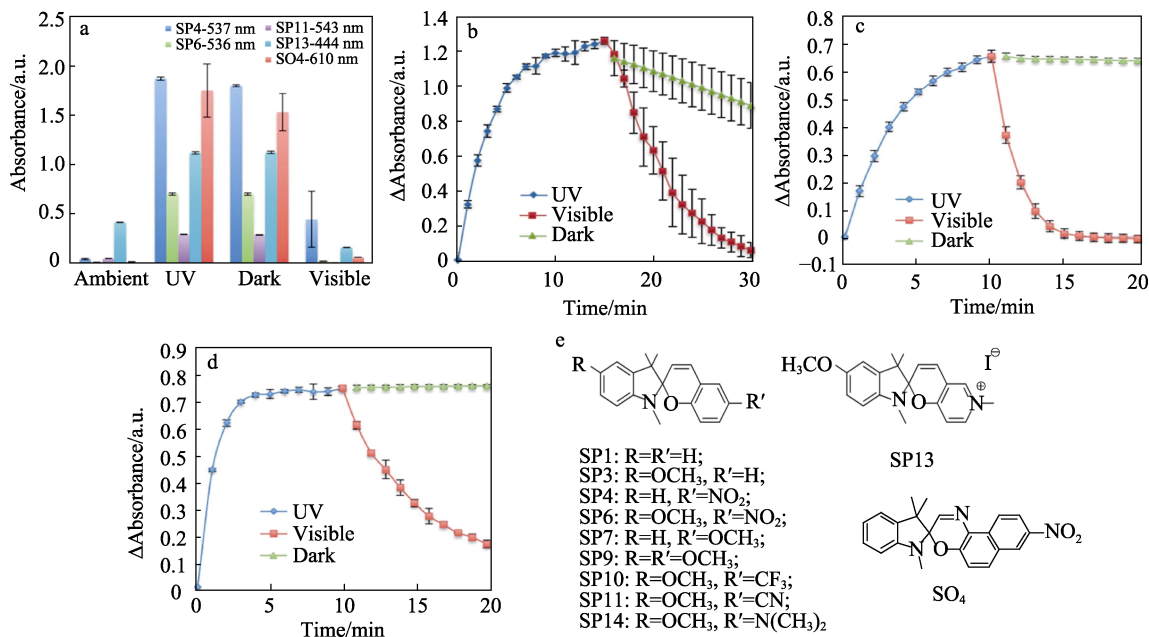


图 8 螺吡喃 SP4、SP6、SP11、SP13 的光化学性质 (a); 螺吡喃 SP4 (b)、螺吡喃 SP6 (c) 和螺吡喃 SP13 (d) 在乙醇 (100 μmol/L) 中的动力学; 各螺吡喃的取代位点与取代基 (e)^[33]

Fig. 8 Photochemical properties of spiropyran SP4, SP6, SP11 and SP13 (a); Kinetics of spiropyran SP4 (b), spiropyran SP6 (c) and spiropyran SP13 (d) in ethanol (100 μmol/L); Substitution sites and substituents of each spiropyran (e)^[33]

2.2.2 提升螺吡喃分子与各类离子的络合能力

螺吡喃分子的闭环体处于电中性, 分子内净电荷为零, 不存在与带电粒子结合的位点; 而在紫外光辐照后异构化为两性离子开环体 MC, 净电荷仍为零, 但 C—O 键断裂后, 分子内产生的 N⁺与 O⁻可分别和带异性电荷的离子结合。对螺吡喃分子进行修饰后引入新的络合位点, 也可以引发螺吡喃的异构化过程, 实现离子的可视化识别或荧光检测。螺吡喃分子可以与金属离子、阴离子、有机分子以及酸性物质等诸多材料作用, 实现高效灵敏的选择性检测。螺吡喃的低毒性也使其能够应用于生物分子的检测, 这也为螺吡喃分子探针的研究和新型检测手段的发展奠定了基础。

螺吡喃分子具有可与金属离子络合的位点, 能够与多种金属离子结合产生明显的检测信号, 因此, 将其用于金属离子的检测由来已久。当与金属离子结合时, 螺吡喃类材料会发生异构化形成 MC 开环

体, 被激发产生颜色变化或荧光发射。可见光处理可使 MC 异构化为闭环状态, 并释放金属离子, 恢复检测能力, 展现出螺吡喃探针材料的便捷性与可重复利用特性。

KUMBHAR 等^[34]在螺吡喃分子上与 O 原子相邻的位置引入羧基, 开发了一种基于喹哪啶-吲哚-螺吡喃 (QSP) 的 Cu²⁺探针, 用于 Cu²⁺的可视化监测与定量检测, 如图 9a 所示。在 QSP 分子中的羧基与相邻的开环后的 O 原子之间形成分子内氢键, 形成了开环体 QSP-MC 和 QSP-MC-1。同时, 这种 Cu²⁺探针对其他离子不产生响应, 可实现水体中 Cu²⁺的灵敏检测, 如图 9b 所示。

螺吡喃同样可用于阴离子的检测和吸附。开环异构体 MC 中带正电的 N⁺对阴离子具有吸引作用, 可通过功能基团的引入使螺吡喃与不同阴离子产生作用, 获得特定的显色效果, 实现对不同阴离子的筛选和吸附。

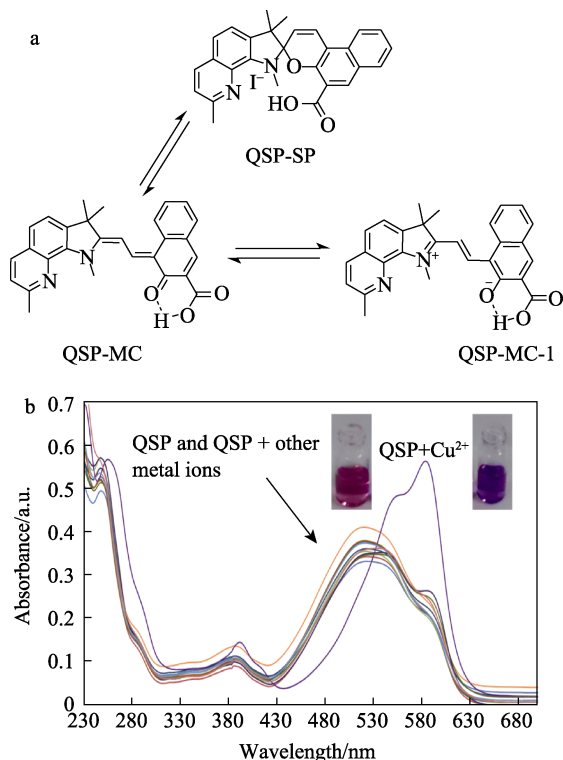


图 9b 中插图为 QSP 与 Cu^{2+} 结合前后颜色变化的照片

图 9 QSP 异构化为可与 Cu^{2+} 结合的 QSP-MC-1 (a); QSP 探针对 Cu^{2+} 的特异性显色 (b) [34]

Fig. 9 Isomerization of QSP to QSP-MC-1 which can bind Cu^{2+} (a); Specific coloration of QSP probe for Cu^{2+} (b) [34]

PRAKASH 等^[35]合成了一种硝基苯偶氮基取代的螺吡喃探针, 考察了在不同 pH 下其与乙腈水溶液中阴离子的结合能力。该螺吡喃探针的开环体 MC 与 CN^- 结合时产生的颜色变化可用于 CN^- 的鉴定和监测, 如图 10a 所示。在不同 pH 下, 该探针均可与 CN^- 特异性结合并显色, 而与其他阴离子不会产生类似的变色行为, 如图 10b 所示。该螺吡喃探针可有效检测出水环境中微量 CN^- , 可用于水质检测。

除了可对金属离子、阴离子及一些有机小分子具有特异性识别的功能外, 螺吡喃分子经过修饰后还可以用于生物大分子以及细胞器的追踪标记。因此, 将螺吡喃分子探针应用于癌细胞特异性追踪的研究受到了广泛关注。HÄNSEL-HERTSCH 等^[36]研究发现, 在细胞质 DNA 中存在一个被称为 G4 的基因片段与转录和癌细胞相关, 实现对这一基因片段的识别追踪, 将对癌细胞机理研究具有重大意义。同时, 癌细胞相较于正常细胞在其细胞质内存在数量更多的溶酶体。因此, 设计出能在低 pH 的溶酶体环境中稳定存在, 并实现特异性标记的分子探针尤为重要。TIAN 等^[37]开发了一种不受光照等外源刺激影响的螺吡喃探针 TANG, 在活癌细胞中 G4 DNA 的诱导下能够转换为带电的开放形式 TANG-OPH⁺,

开放形式与 G4 DNA 之间通过氢键连接, 二者具有更强的亲和力, 如图 11a、c 所示。该探针被生物内源物质触发可以实现荧光发射, 在共聚焦图像中可观察到, 探针 TANG 成功染色了不同细胞中的 G4 DNA, 如图 11b 所示。同时具有的低 pK_a 可使探针不受溶酶体的酸性影响, 特异性地追踪标记核内 G4 DNA 而不受其他 DNA 片段的影响 (图 11d), 还可实现对核外线粒体膜电位的监控, 通过异构化前后荧光比例的变化跟踪线粒体衰老的进程, 以研究线粒体的衰老机理。

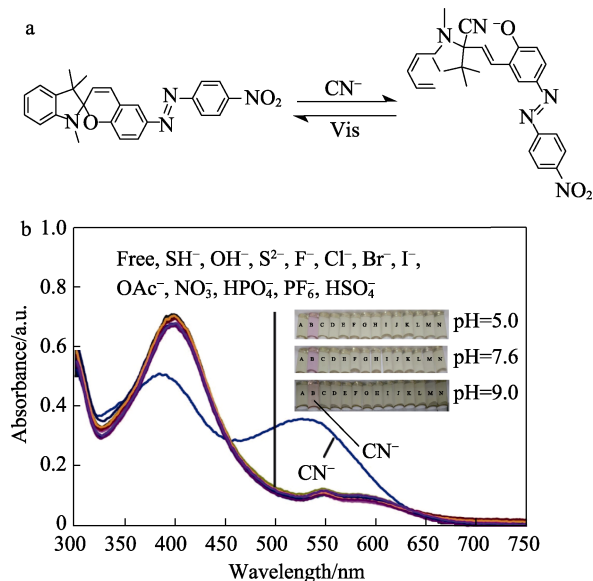


图 10 螺吡喃探针与 CN^- 作用的结构示意图 (a); 螺吡喃探针在不同阴离子溶液中的 UV 吸收光谱与显色效果 (b) [35]

Fig. 10 Schematic diagram of action between probe SP and CN^- (a); UV absorption spectra and colour change effect of probe SP in various anion solutions (b) [35]

2.2.3 改善固态螺吡喃类材料的光异构化能力

固态光致变色材料在光信息存储、光热转换、信息加密与防伪识别等领域受到了广泛关注。固态下的螺吡喃分子通常排列紧密, 不能为异构化提供足够的自由体积, 因此其常表现出光惰性, 难以实现高效的光异构化。目前, 实现固态下螺吡喃分子光异构化的设计是制造空腔, 提供螺吡喃分子异构化的自由体积, 而螺吡喃分子自身主要是通过分子骨架上引入大体积取代基团, 或通过构建含有大体积阴离子的螺吡喃类阳离子材料, 来增大分子的自由体积, 减小分子光异构化的空间阻力。在复合材料方面, 选用具有较大空腔的材料以容纳螺吡喃分子, 如油墨、水凝胶等聚合材料, 金属有机框架 (MOFs)、介孔二氧化硅等纳米材料, 以及可以将螺吡喃分子进行包覆的核-壳结构微胶囊等。通过对分子的修饰与改性获得固态光致变色材料的研究已成为该领域的研究热点。

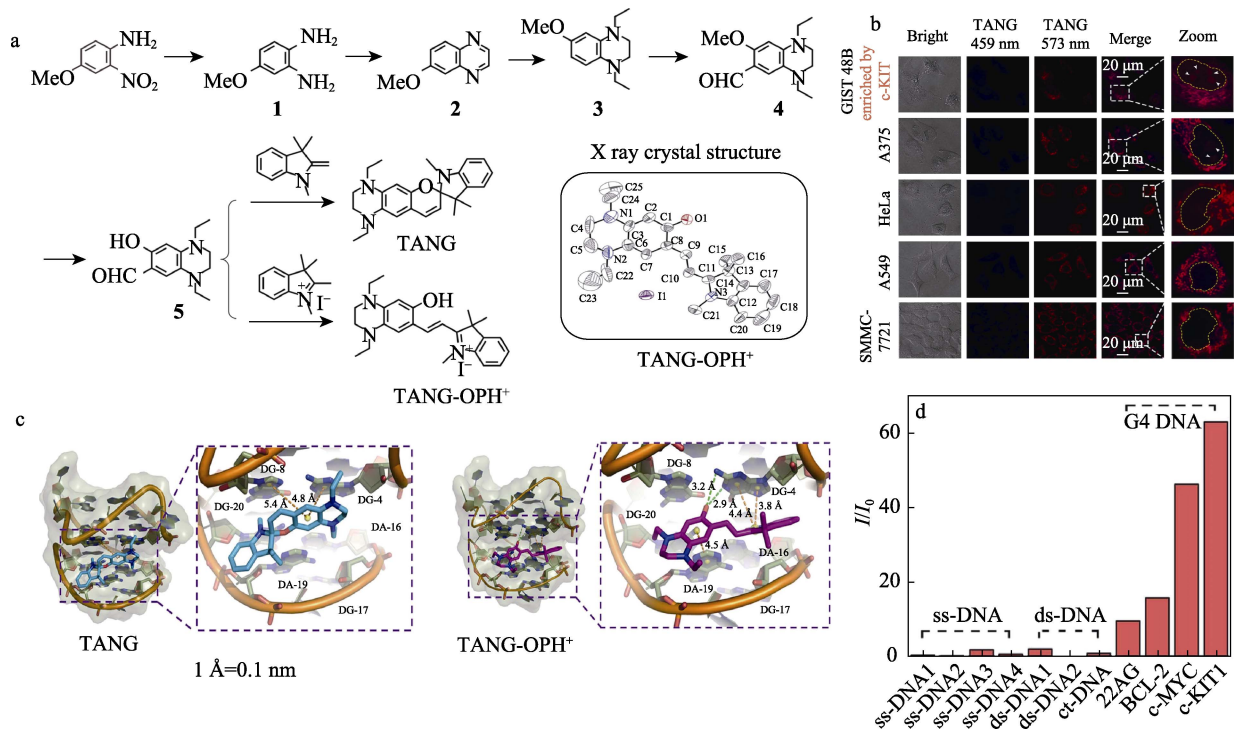


图 11 探针 TANG 及其开放形式 TANG-OPH⁺ 的合成路线示意图 (a); TANG 染色的活癌细胞中 G4 DNA 片段的共聚焦图像 (b); 探针 TANG 和 TANG-OPH⁺ 分别与 G4 DNA 对接分子模型 (c); 573 nm 处单链 DNA (ss-DNA)、双链 DNA (ds-DNA) 和 G4 DNA 与 TANG 结合的荧光强度 (d) [37]

Fig. 11 Schematic diagram of synthesis routes of probe TANG and its open form TANG-OPH⁺ (a); Confocal images of G4 DNA fragments in TANG-stained live cancer cells (b); Molecular models of docking of probe TANG and TANG-OPH⁺ to G4 DNA, respectively (c); Fluorescence intensities of single-stranded DNA (ss-DNA), double-stranded DNA (ds-DNA), and G4 DNA bound to TANG at 573 nm (d) [37]

固态螺吡喃类材料光致变色过程的实现通常有以下 3 种途径: (1) 利用低温条件诱导螺吡喃分子异构化, 延缓开环体 MC 向闭环构型转换。HARADA 等^[38]研究发现, 低温下螺吡喃与螺噁嗪的变色行为, 通常室温下不具有固态光致变色的材料在低温下可以发生光致变色现象, 而螺吡喃和螺噁嗪在室温下无法变色的原因是光照和热反应速率的影响, 温度降低不会影响正向光反应, 而对逆向热闭环反应具有抑制作用, 在低温下即可实现固态材料的光致变色, 但低温严重限制了螺吡喃类光变材料的应用场景, 因此, 在日常环境中不具备实用性; (2) 具有强吸电子取代基的阳离子螺吡喃类材料具有实现固态变色的潜质。据报道^[39], 阳离子化的螺吡喃与螺噁嗪在固态下可发生光致变色行为, 一方面可能是由于分子中具有带正电荷的强吸电子基团, 导致 C—O 键更容易发生异裂; 另一方面大体积阴离子为螺吡喃阳离子提供了巨大的空隙, 增大了螺吡喃分子在固态下的自由体积, 同时阴离子对螺吡喃的光致变色性能影响很小, 不会对螺吡喃的光异构化产生阻碍, 所以可以通过选择合适的阴离子向光致变色材料中引入其他特性; (3) 将螺吡喃分子引入到其他材料中可以实现固态材料的光致变色。螺吡喃类材料

发生光异构化过程需要足够的自由体积, 因此, 需要改善分子之间的堆积来增强固态材料的光致变色性能, 减小材料因分子扭转阻碍产生的光惰性。此策略既可以通过引入刚性的大体积取代基, 利用大体积的刚性取代基为聚集态的螺吡喃提供异构化需要的空间; 也可以借助引入的柔性长烷基链来增加分子的柔性, 以减小异构化过程中的阻力, 从而促进螺吡喃分子的异构化。

在螺吡喃分子的芳香环或 N 原子上引入大体积的刚性取代基, 是一种高效增大螺吡喃固态自由体积的策略。利用高度扭曲的取代基构象使固体中分子堆积相对松散, 为其异构化过程提供充足的自由体积, 实现高效的固态光致变色。

WU 等^[40]采用具有高度扭曲构象的分子四苯基乙烯 (TPE) 与芳香环上具有羧基的螺吡喃分子通过酯化反应相连, 制成了一种具有固态下光致变色、酸响应以及光响应亲水性变化的新型螺吡喃材料 (SP-TPE-SP), 如图 12a、b 所示。该类材料具备聚集态光致变色的特性, 同时分子内足够大的自由体积也使材料可对 HCl 气体产生响应, 实现对环境气体酸碱性的监测和识别 (图 12c); 也可用紫外光控制化合物薄膜的亲水能力 (图 12d); 还可利用

SP-TPE-SP 材料固态光变的特性, 构建一种近红外微型激光发射器^[41], 以探究新型材料的微观结构与激光发射特性之间的关系。

HE 等^[42]提供了一套稳定的构筑螺吡喃固态光变材料的途径, 通过酯化反应将非平面的大体积基团引入到螺吡喃分子的 N 原子上, 为螺吡喃的异构化提供了足够的自由体积。制成的新材料在固

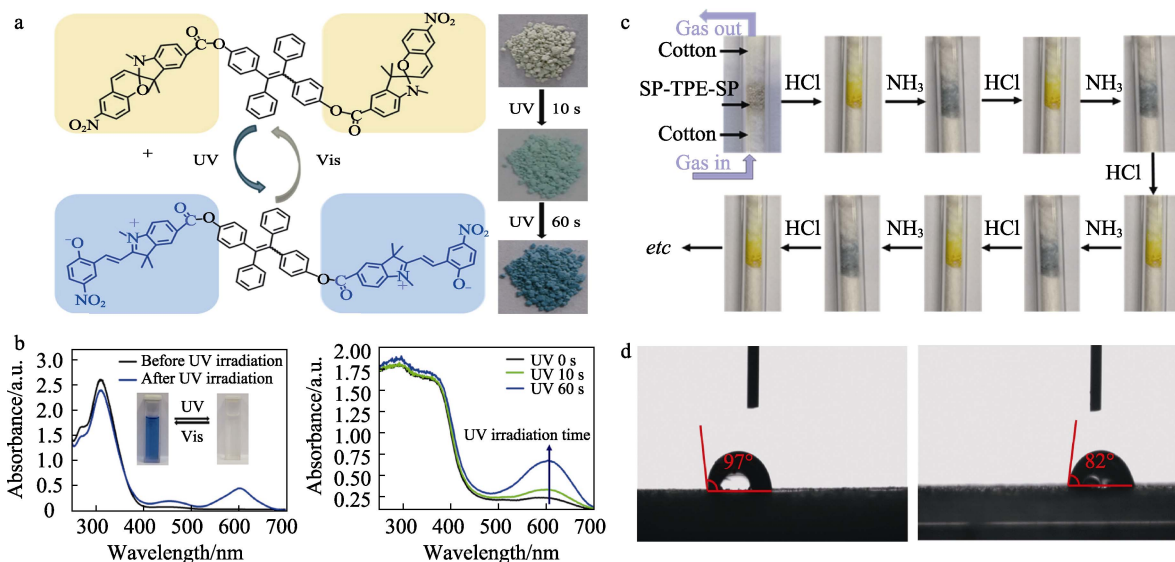


图 12 SP-TPE-SP 异构化示意图及紫外光下粉末变色照片 (a); SP-TPE-SP 的二氯甲烷溶液 (左) 与粉末 (右) 的 UV-Vis 吸收光谱 (b); SP-TPE-SP 粉末遇酸性气体的变色照片 (c); SP-TPE-SP 薄膜紫外光照前 (左) 后 (右) 水滴接触角的变化 (d)^[40]

Fig. 12 Schematic diagram of SP-TPE-SP isomerization and pictures of SP-TPE-SP discoloration of powder under UV light (a); UV-Vis absorption spectra of dichloromethane solution (left) and powder (right) of SP-TPE-SP (b); Picture of discoloration of SP-TPE-SP powder in the presence of acidic gas (c); Change of water drop contact angle of SP-TPE-SP film before (left) and after (right) UV illumination (d)^[40]

DENG 等^[43]和 ZHANG 等^[44]受到了 LIU 等^[45]通过在固体生物大分子表面接入柔性长烷基链模拟溶剂环境以减小相互作用的启发, 在螺吡喃分子侧翼 N 原子上接入长烷基链以增强分子柔韧性, 减小聚集态分子间堆积产生的相互作用, 制备了一系列含有末端为 H、Br 和 I 原子的不同长度烷基链的螺吡喃类材料, 实现了螺吡喃类材料固态下的光致变色过程, 如图 13a 所示。同时, 研究了不同链长和末端取代基对螺吡喃固态粉末变色行为的影响, 结果表明, 过长的烷基链会削弱螺吡喃分子的极性, 进而影响异构化行为, 同时烷基链末端原子的给电子特性可以与相邻螺吡喃分子中 N 原子缺电子性质产生作用, 增强了开环体 MC 的稳定性。因此, 在 N 原子上引入较短的烷基链与强给电子作用的末端取代基可以得到具有稳定 MC 形式的固态光致变色材料, 有利于紫外光照射后的能量存储与信息记录。此外, ZHANG 等^[44]根据长烷基链螺吡喃粉末表现出的三元变色行为设计了一种三元光开关, 实现了

态下不仅具有优异的光致变色性能, 还会对外力产生响应, 在受到外力作用时诱导螺吡喃发生异构化而显色, 从而使材料具有防伪、探伤等功能。刚性取代基增大了螺吡喃分子的异构化体积, 具有结构简单、制备方便、光变性能优异等诸多附加特性, 具备在印刷、防伪、探伤等领域应用的理想前景。

三元变色的信息传递, 如图 13b 所示。

3 螺吡喃类光致变色材料的应用

螺吡喃类材料的设计与功能化旨在使材料获得更优良的性能。但想要获得可靠、高效的螺吡喃类材料, 需要投入大量的研究精力, 新型螺吡喃分子的合成难以立即转化为简便、高效的生产工艺, 消耗的资源通常与取得的成果不成正比。因此, 使用制备工艺成熟、光变性能优异的螺吡喃类材料与其他材料进行接枝、掺杂等方式, 获得符合应用需求的复合材料是更为经济、高效的研制途径。

将螺吡喃分子以助剂、侧链基团等形式加入到不同复合材料中来制备具有光致变色功能的新型智能响应材料, 从而实现单一螺吡喃分子难以达到的效果, 是螺吡喃类材料研究与应用转化的关键。将螺吡喃分子和其他材料进行复合使其发挥功能的前提是螺吡喃分子的异构化过程能够正常进行不受干扰。为异构化过程提供足够的自由体积是实现不同

基质材料中螺吡喃分子异构化顺利进行的关键，常见的螺吡喃复合材料有：(1) 将螺吡喃分子作为侧链基团接枝到聚合物中，聚合网络通常可以为螺吡喃分子提供足够的异构化体积和稳定的基质环境；(2) 纳米多孔材料是负载功能小分子的绝佳载体，具有较大的比表面积，单位体积的负载量较大，常用的多孔材料有介孔二氧化硅（无机材料）、金属有机框架 MOFs（有机无机杂化材料）、石墨烯（有机多孔材料）等，均可作为螺吡喃分子提供足够的自由体积；

(3) 微胶囊是一种用壳体将螺吡喃分子包裹在稳定液体环境中，使其异构化不受外界影响的复合材料，稳定的液体环境可为异构化提供自由体积，是一种变色性能优异的光变复合材料。

螺吡喃类复合材料具有变色速度快、循环寿命长、响应方式多样等特点，已在诸多领域取得了理想的研究应用进展，推进了多种功能材料的快速发展，例如：信息存储材料、智能传感器、防伪涂层、生物成像试剂以及靶向药物等。

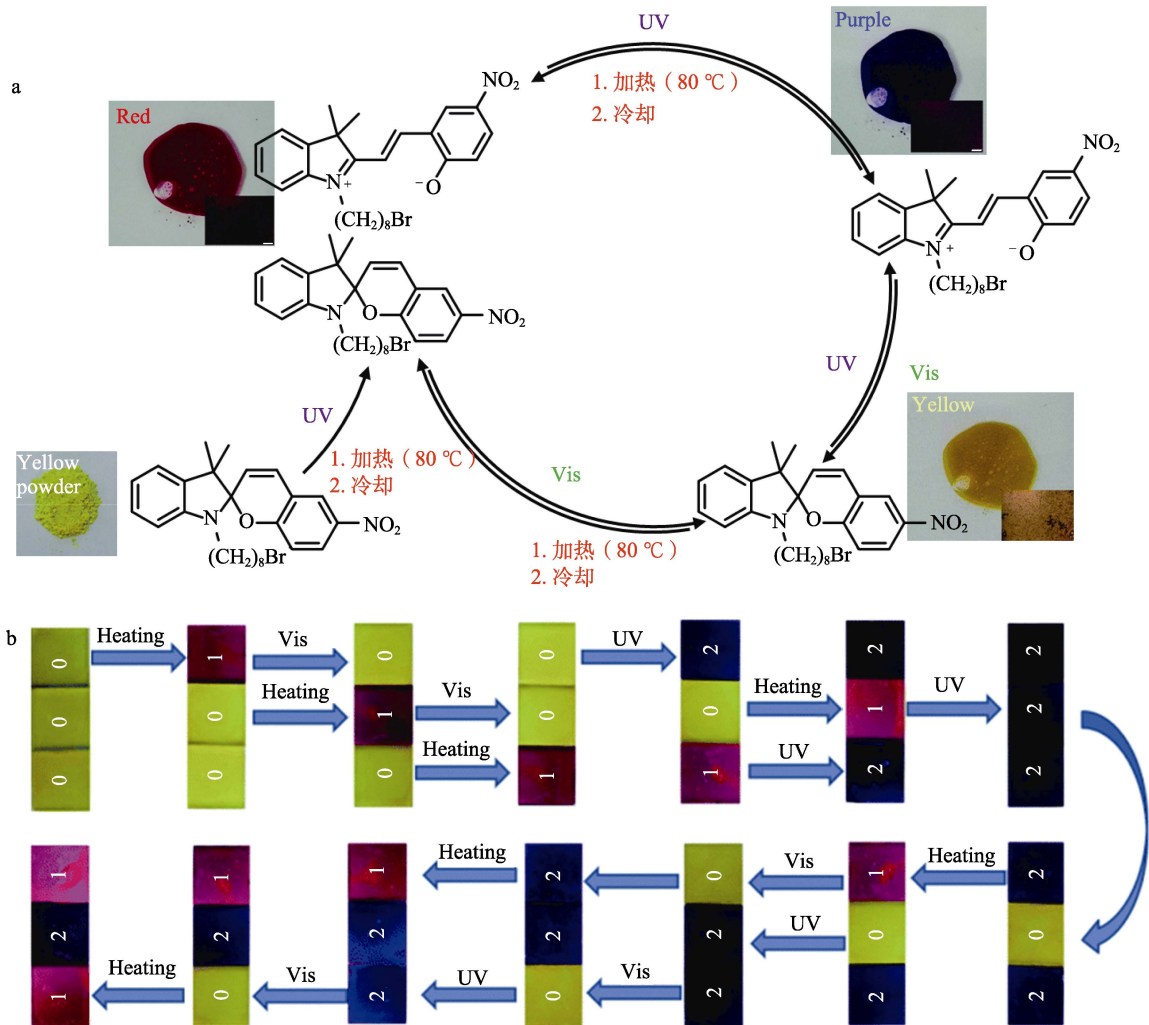


图 13 SP-(CH₂)₈Br 的三元变色 (a) 及其三元变色开关的信息传递 (b) [44]

Fig. 13 Ternary color change (a) and information transfer of its ternary color change switches (b) of SP-(CH₂)₈Br [44]

3.1 螺吡喃类光致变色聚合物

将螺吡喃分子通过化学接枝到聚合物中来制备光致变色聚合材料，是一种高效实用的螺吡喃类材料的制备方式，制备的聚合材料结构稳定、光变性能出色、普适性强，在光信息储存与加密、防伪标识等领域应用广泛。

进入信息时代，对海量的信息存储与加密已成为一项重要的挑战。相比于传统的半导体材料的磁性和电子信息存储技术，光学信息存储技术具有成

本低、信息存储密度高、速度快、功耗低、便携等特点。XIA 等 [46] 将光致变色螺吡喃与荧光基团进行整合，以此复合材料对柔性聚二甲硅氧烷 (PDMS) 薄膜表面进行喷涂，制成了一种可调节荧光波长的聚合物，负载了复合荧光聚合物的薄膜在紫外光下产生的荧光与变色效果如图 14a 所示，将不同物质的量比螺吡喃 (1a) 与荧光基团 4,4'-二(2-苯乙基二磺酸钠)联苯 (3) 的复合材料负载在二维码的 4 个部分，测试其在紫外光和可见光照下发生变色与

荧光的区别, 从而实现防伪和加密 (图 14b)。

螺吡喃开环异构体与荧光基团分别作为荧光共振能量转移 (FRET) 的能量受体与供体参与实现材料的荧光变色功能。当螺吡喃受到紫外光照射发生异构化时, 由于开环异构体的吸收波长范围与 2 个荧光

基团的发射光谱基本重叠, 所以可以通过控制光源照射来调控 FRET 受体浓度, 对荧光进行动态调节, 使荧光变色材料对光产生响应, 发出不同波长的荧光。制成的聚合物可用作大型彩色信息储存设备, 为光学信息存储加密技术与设备发展提供新途径。

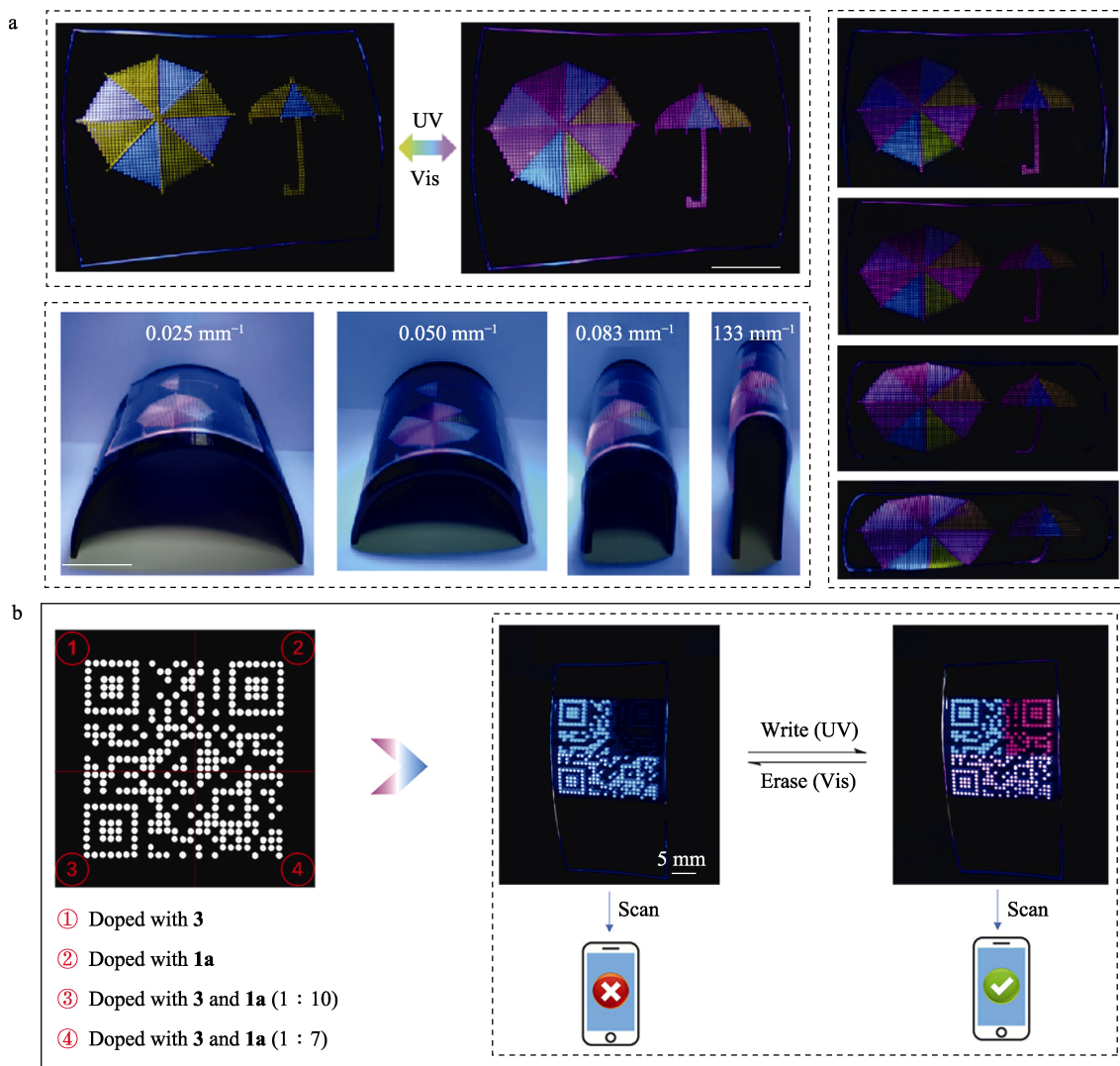


图 14 螺吡喃荧光聚合物在紫外光下的荧光 (a); 荧光构成的二维码用于信息储存与防伪 (b)^[46]

Fig. 14 Fluorescence of spiropyran fluorescent polymers under UV light (a); Fluorescent two-dimensional code used for information storage and counterfeit prevention (b)^[46]

BAI 等^[47]基于螺吡喃聚合物的紫外光响应与应力响应的特点, 将紫外光致变色、荧光与应力变色结合在一起以储存和加密信息。将 β -二酮基团接枝在聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯 (SBS) 嵌段聚合物上, 与螺吡喃分子一起制成了多响应的变色材料。该材料可直接读出颜色与荧光记录的信息, 秘密信息则可以通过机械应力加密, 只有在应力作用下秘密信息才可被解码出来。当紫外光照射时, 聚合物交联结构打开, 释放出胺类物质与异构化的螺吡喃开环体 MC 结合以稳定开环结构, 防止在可见光照射下开环体 MC 异构化为无色的螺吡喃, 致使信息

储存失败。由于应力-颜色模式与应变相关, 因此在预拉伸状态下进行编码, 将秘密信息写入, 就可以将秘密信息隐藏于可读信息中, 实现信息的加密。多种响应的螺吡喃类材料可以只通过一种功能材料实现信息写入与加密, 提升了信息加密的效率与安全性, 为其在信息存储与加密领域开拓了新的应用途径。

LIU 等^[48]将螺吡喃共价连接到侧链含有光学活性的聚合物中, 制成了凝胶构筑基于螺吡喃光变的手性光开关, 并将多个手性光开关结合成逻辑电路系统。通过开环异构体 MC 遇酸形成 MCH⁺, 使化合物的最大吸收峰蓝移, 实现光照与 pH 双驱动的

手性开关。该多方式驱动的螺吡喃开关为逻辑电路的构建与应用提供了全新的设计思路。

光致变色和荧光发射一直以来都是物品防伪识别的常用方式，如何实现多响应智能变色域一直是信息加密领域研究的重点。螺吡喃类材料作为一种性能优异的智能变色材料在防伪方面具有优异的效果与可操控性。此外，一些固体螺吡喃材料和接枝螺吡喃的聚合材料还具有机械致变色性质，在受到外力作用时发生颜色和荧光变化。

AZIMI 等^[49]通过溶液聚合法将螺吡喃接枝到聚苯乙烯侧链上，合成了一种苯乙烯-螺吡喃光致变色共聚物，在该共聚物的甲苯溶液中，通过静电纺丝法制成了具有光致变色特性的纳米纤维。该光致变色纤维在可见光下为无色，紫外光照射后变为紫色，同时在紫外光照射下呈现出红色荧光，具有光致变色和荧光发光 2 种防伪验证手段，具有很强的安全防伪特性。此外，纳米纤维具有比非纤维材料更大的比表面积，因此在紫外光照射时可以得到对比度更高的光致变色和更强的荧光发射强度，具有其他材料难以比拟的光变效果和稳定性。该光致变色纳米纤维材料可用于纸币、证件和文件的安全防伪，在紫外光甚至阳光下可以对防伪标识进行认证，实现了基于静电纺丝与光致变色的高效防伪应用。

基于荧光、磷光与光致变色的油墨是最常见的防伪油墨类型，防伪油墨广泛应用于药品包装、文件防伪、鉴定贗品等方面。MARDANI 等^[50]开发了

一种含有螺吡喃和偶氮硼双吡咯并噻吩 (Aza-BODIPY) 的聚合纳米颗粒油墨，该油墨基于共振能量转移，以螺吡喃为供体、Aza-BODIPY 为受体，将接枝螺吡喃的聚甲基丙烯酸甲酯与 Aza-BODIPY 制备成油墨，实现了油墨的光致变色与荧光发光。将白色纤维浸渍在掺入油墨的胶体中对纤维进行染色并干燥，用于手工艺品的安全标记。紫外线照射进行过防伪标记的样品时，无色的纤维发出粉红色的荧光，撤去紫外光后，白色的花纹变为紫色，随后褪去，实现了光致变色油墨在艺术品防伪的应用。

LI 等^[51]基于螺吡喃分子受光照异构化前后亲水性与体积的变化特点，开发了一种光驱动的磺化螺吡喃可变体积水凝胶，如图 15 所示。首先，合成了具有可聚合的接枝螺吡喃分子的甲基丙烯酸酯，引入的磺酸基团增强了螺吡喃分子的水溶性，使疏水的螺吡喃分子转变为亲水性分子。聚合后水凝胶中磺化的螺吡喃分子由于具有磺酸基团，净电荷为负电荷，而在酸性条件下异构化时结合 H⁺会使分子净电荷减小，极性减小，从而对水分子的吸引减弱，排出水分子，导致体积缩小；而受到光照分子闭环时净电荷增多，极性增大，吸入水分子增加，实现体积膨胀。将这种体积可控的水凝胶掺杂到 3D 交联网络中，通过光照与 pH 的协同作用，使制成的材料在向光的一面发生体积膨胀，背光的一面产生收缩，呈现出负趋光性的特点，表现出新型的光制动物行，这对传感驱动、研究新型传感器具有重要的价值。

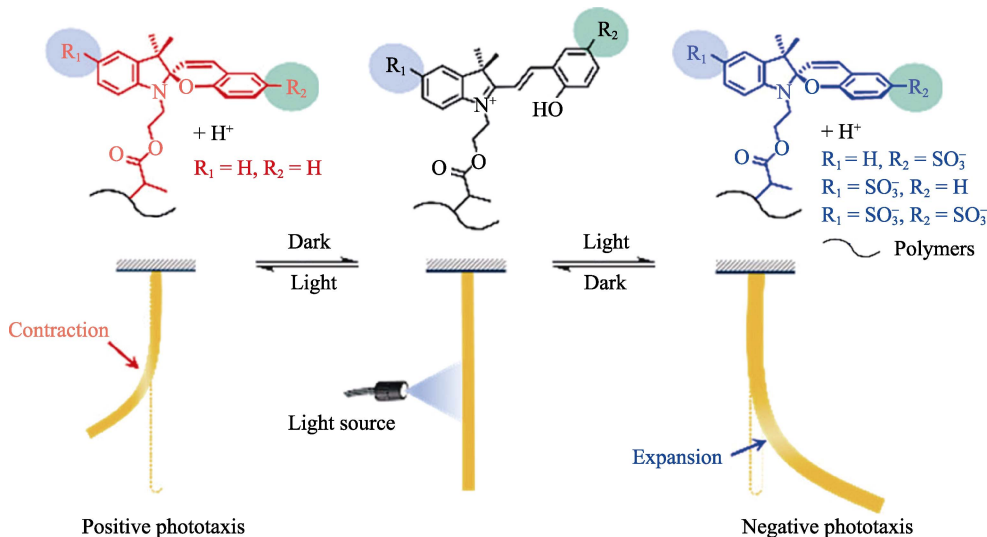


图 15 磺化螺吡喃聚合物材料的负趋光性示意图^[51]

Fig. 15 Schematic diagram of negative phototropism of sulfonated spiropyran polymeric materials^[51]

3.2 螺吡喃类光致变色纳米材料

纳米多孔材料具有多孔洞、大比表面积、易吸附、低密度、高导电性等优点，已应用在多种领域。

常用的纳米多孔材料既有介孔二氧化硅等无机纳米多孔材料，也有 MOFs 等无机-有机杂化材料。光致变色螺吡喃类材料与纳米多孔材料的结合也促进了

光致变色材料的进一步发展, 丰富了螺吡喃类材料的应用前景, 开拓了崭新的研究方向。

MOFs 是一类由金属离子或金属团簇与有机配体通过配位键连接而成的晶态多孔材料, 具有高度的可调性和多功能性, 不同金属离子和有机配体的选择可以调控其结构和性能。MOFs 超高的比表面积和孔隙度使其在吸附、储气、分离等领域具有广泛的应用前景。此外, MOFs 具有可调控的孔径和周期排列结构, 可以根据需要设计不同尺寸和形状的孔隙实现对特定分子的选择性吸附和储存, 因而 MOFs 是螺吡喃分子的良好载体, 能实现对螺吡喃类材料的吸附与储存。MOFs 还具有优良的化学稳定性和热稳定性, 能够在广泛的温度和环境条件下使用。将螺吡喃类光致变色分子引入到 MOFs 材料中, 将显著提升 MOFs 材料在传感、药物输送等领域中的应用。因此, 如何将螺吡喃类光致变色材料与 MOFs 材料进行有效复合, 推动螺吡喃类纳米材料的发展与应用, 是光致变色纳米材料研究的热门方向。

GARG 等^[52]构筑了一种智能响应型的光电器件, 将硝基取代螺吡喃嵌入到导电纳米金属-有机框架 UiO-67 的孔隙中, 制成了无色的螺吡喃-MOFs 复合材料, 如图 16 所示。

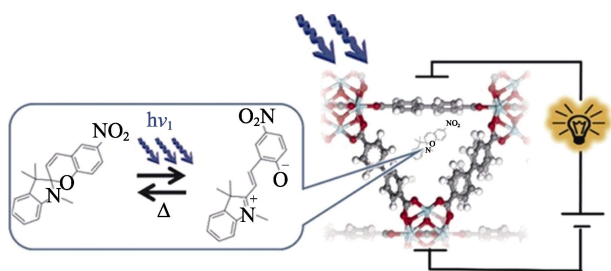


图 16 螺吡喃-MOFs 复合材料电导率控制示意图^[52]

Fig. 16 Schematic diagram of conductivity control of spiropyran-MOFs composites^[52]

该非极性材料可使螺吡喃在黑暗条件下保持闭环状态, UV-Vis 吸收光谱验证, 在 365 nm 紫外光照射下材料可以在 550 nm 处产生吸收峰, 表明固态下难以变色的螺吡喃成功嵌入 MOFs 薄膜的孔隙中, 并可以发生开环反应。同时, 开环后的 MC 为两性离子, 进而增强了材料的导电性能。在黑暗下, 该 MOFs 薄膜的电流和电导率较低, 电导率仅为 4.1×10^{-9} S/m; 而经紫外光照射后, 材料的电流与电导率均得到提高, 电导率提升至 4.1×10^{-8} S/m, 提升了 1 个数量级。制备的导电光响应 MOFs 复合材料经过密度泛函理论 (DFT) 计算, 结果表明, MC 形式的高电导率是分子间较大的电子耦合和金电极空穴注入的结果, 增强了有效的电子-空穴的传导, 实现了该类光电材料电导率的智能调控。

YANG 等^[53]提供了一种将螺吡喃光致变色分子加载到镧系 MOFs 中构建荧光材料的方法, 可以通

过控制螺吡喃分子的异构化过程, 调控螺吡喃受体与镧系供体之间的荧光共振能量转移, 使材料获得优异的可逆吸收与荧光调节能力。在紫外光辐照下, 材料的荧光颜色可在 60 s 内从黄绿色转变为橙色, 进而转变为红色。该纳米材料具有不同的荧光发射和光学吸收特性, 可以用来设计复杂的图案化防伪, 同时动态的荧光发射可以在加密与解密方面发挥巨大作用, 提升防伪的可靠性。

介孔二氧化硅常用作纳米材料外壳以提供丰富的负载位点, 并提供坚固稳定的刚性结构, 常用作靶向药物的外壳等结构。将螺吡喃分子负载在介孔二氧化硅上, 可为材料提供优异的光致变色性能, 同时疏松多孔且坚固的介孔二氧化硅外壳可为螺吡喃分子提供足够的自由体积。

靶向药物载体具有靶向性和控制释放的特性, 需要通过外源或内源性刺激 (如 pH、温度和光等), 在特定位置释放药物, 能够保证最大化药效和抑制药物的副作用。一般情况下, 癌细胞具有较快的复制效率, 因此其细胞中 pH 较低, 而螺吡喃闭环体具有 pH 响应性, 在 H^+ 作用下开环并与 H^+ 结合形成 MCH^+ , 产生响应。除了内源性刺激之外, 在特定位置施加光照等外源性刺激, 控制药物递送和释放, 比内源性刺激具有更强的可操作性。针对传统抗肿瘤药物因存在水溶性差、稳定性欠佳及易产生不良副作用而严重影响抗肿瘤药物药效发挥的问题。LIU 等^[54]设计了一种近红外控制的药物释放系统, 将螺吡喃类材料负载在上转换纳米粒子 (UCNPs) 的介孔二氧化硅外壳上, 通过近红外辐照, 触发螺吡喃分子的 SP-MC 异构化, 改变了药物释放通道的亲疏水性, 进而实现了药物的释放与停止。此外, UCNPs 的上转换发射的紫外光还可以促使抗肿瘤药物产生活性氧, 增强了药物的抗肿瘤效果。经体内外实验证明, 未经近红外激发的药物表面的螺吡喃处于疏水状态, 形成一层致密的疏水层, 避免药物与外界接触, 提升了药物的稳定性, 而经过近红外辐照触发后, 螺吡喃异构化产生亲水的 MC 使释放通道打开, 药物可在肿瘤处被释放, 产生抗肿瘤效果。

ZHANG 等^[55]采用螺吡喃基团修饰以介孔二氧化硅为壳体的 UCNPs (UCNPs@SiO₂), 制成了一种可进行调节的 UCNPs@SiO₂-SP (UCNPs-SP), 如图 17 所示。UCNPs-SP 在 980 nm 的近红外光下可发出绿色的荧光, 而其在 365 nm 紫外光下呈现红色荧光, 因此, 其不同波长光照下可以发出不同颜色的荧光。而当使用含有这 2 个波长的复合光源照射该材料时, UCNPs-SP 则展现出黄色荧光, 并可通过调节 2 种光的比例, 对材料的黄色荧光进行调节, 实现对荧光颜色的智能多级调控。将这种纳米颗粒材料配制成油墨, 可用于多级防伪、智能显示以及荧光响应等领

域，有效开拓了光变防伪材料的应用。

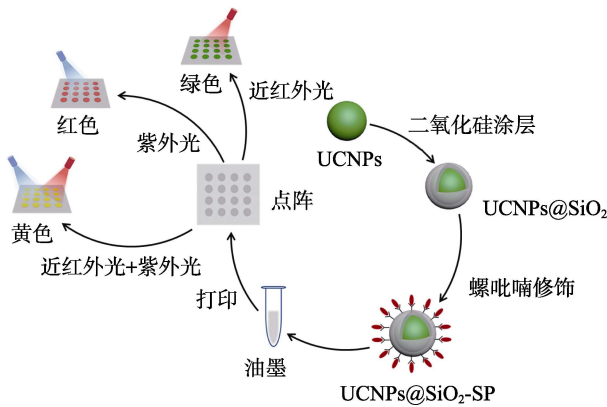


图 17 UNCPs-SP 的合成示意图^[55]

Fig. 17 Schematic diagram of UNCPs-SP synthesis^[55]

GUAN 等^[56]成功地将螺吡喃分子偶联到介孔纳米二氧化硅上，制成了一种针对氟化物的纳米吸附剂，该吸附剂可通过光感应，采用化学解吸附的方式控制对 F⁻ 的吸附与解吸附。在黑暗条件下，负载在介孔二氧化硅上的螺吡喃闭环体受到离子或极性影响，异构化为开环体 MC，MC 上存在对阴离子敏感的 N⁺，此时 MC 与 F⁻ 相互吸引产生吸附。而受可见光照射时，则发生逆转的异构化过程，开环体 MC 转变为闭环体，分子上的吸附位点消失，吸附的 F⁻ 被释放出来，而介孔二氧化硅为这一异构化吸附与脱附过程提供了疏松多孔的环境，同时二氧化硅表面的极性环境降低了螺吡喃分子异构化的难度，加速了吸附过程的进行。

3.3 螺吡喃微胶囊

螺吡喃类光致变色材料在生产生活各领域都有广泛的应用。由于在自然光下能够展现出多种色彩，螺吡喃类光致变色材料在纺织品领域也颇受青睐，极大地丰富了纺织品的色彩。但螺吡喃类材料难以直接涂覆在衣物上，这促进了螺吡喃微胶囊的研究和发展。

JULIÀ-LÓPEZ 等^[57]将 1',3',3'-三甲基-6-硝基螺 [1(2*H*)-苯并吡喃-2,2'-吡啶啉 (SP1) 分别溶解在壬酸 (NA)、NA 和正十二烷基磷酸 (DPA)、羟基封端的二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物 (PDMS-OH) 中，以上述溶液分别为核材、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为壳材，利用无乳液溶剂蒸发法制备了基于螺吡喃的核-壳结构微胶囊 (SP-PMMA) SP-1/NA-DPA@PMMA、SP-1/NA@PMMA、SP-1/PDMS-OH@PMMA。如图 18 所示，这些光致变色微胶囊具有良好的逆向光致变色性质，其与聚酰胺 (PA) 或聚乙烯醇 (PVA) 水溶液混合后，水蒸发后获得了聚合物膜 SP-1/NA-DPA@PMMA@PA、SP-1/NA@PMMA@PVA、SP-1/PDMS-OH@PMMA@PVA。采用同样方法，制备了柔性聚合物膜 SP-4/NA@PMMA@PVA、SP-4/TD-BA@PES@PVA，其中，SP-4 为 6-溴-1',3',3'-三甲基吡啶啉 [1(2*H*)-苯并吡喃-2,2'-吡啶啉]，TD-BA 为十四烷醇-双酚 A，PES 为聚醚砜。这些柔性光致变色膜仍具有优异的光致变色和热致变色性能，微胶囊结构将螺吡喃与外界隔绝开，提高了材料的抗疲劳性和耐候性，使多种特性的螺吡喃微胶囊具有十分广阔的应用前景。

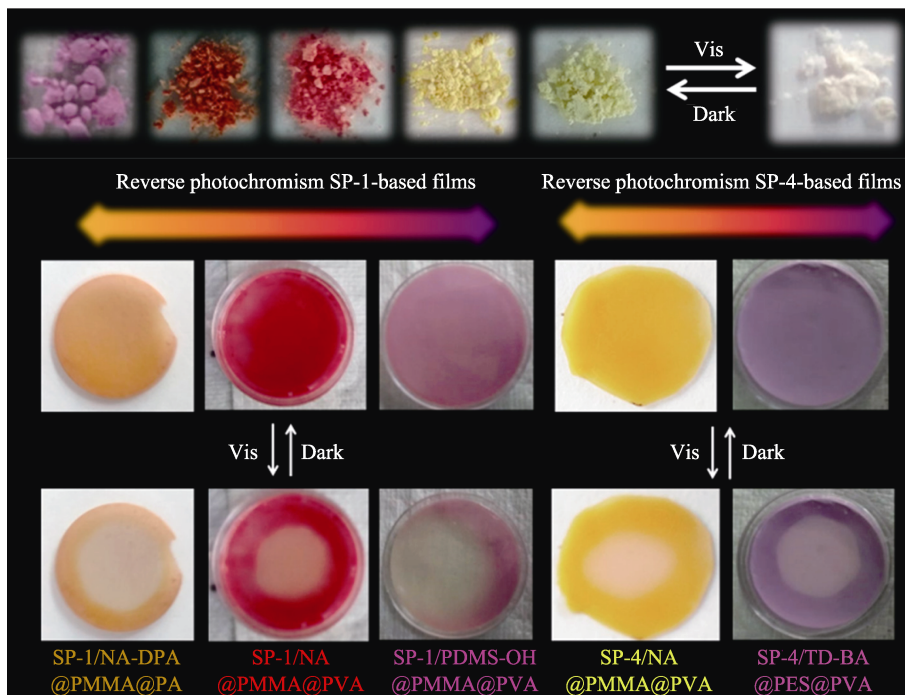


图 18 SP-PMMA 逆光致变色微胶囊^[57]

Fig. 18 SP-PMMA reverse photochromic microcapsules^[57]

张妍妍等^[58]以螺吡喃化合物 (EDN) 为核材、壳聚糖为壳材, 通过乳化化学交联技术制备了光致变色壳聚糖微胶囊, 通过比较 EDN 和光致变色壳聚糖微胶囊的光致变色与褪色时间 (图 19A) 发现, 制备成光致变色壳聚糖微胶囊不会对 EDN 的光致变色性能产生影响。通过交联体系将螺吡喃微胶囊黏附在羊毛织物上, 微胶囊呈球形 (图 19B) 具有良好的热稳定性和抗疲劳性, 表现出与 EDN 相同的光致变色响应性和染色牢固程度。除了乳化交联法之外, 通过溶剂挥发法又制备了以聚苯乙烯^[59]和 PMMA^[60]为壳材的螺吡喃微胶囊, 同样在织物上取得了良好的光致变色效果。

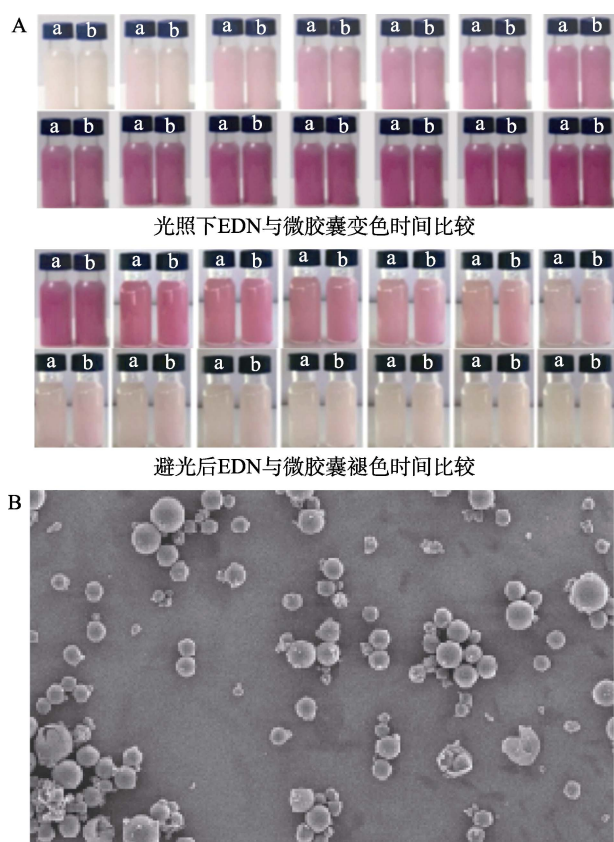


图 19 EDN (a) 与壳聚糖微胶囊 (b) 光照与褪色时间 (A) 及壳聚糖微胶囊的 SEM 图 (B)^[58]

Fig. 19 Light exposure and fading time between EDN (a) and chitosan microcapsules (b) (A); SEM image of chitosan microcapsules (B)^[58]

4 结束语与展望

自 20 世纪 50 年代首次发现螺吡喃光致变色以来, 研究者们一直致力于获得性能更为优异的螺吡喃类光致变色材料, 并在研究中不断扩展螺吡喃类光致变色材料的功能与应用。

由于螺吡喃类化合物分子构型的特殊性 & 取代基的电子效应, 即使微小的结构变化都会引起光致

变色材料异构化速率和异构体稳定性的显著变化。对引发螺吡喃类光致变色材料异构化的因素与产生的性质变化也有了研究进展, 不局限于通过光照引发, 还可以借助加热、通电、机械外力等一系列方式引发。不仅会发生颜色与荧光的变化, 材料的亲水性、极性与体积都会发生剧烈变化, 这些引发因素与产生的变化又可以极大地拓展螺吡喃类光致变色材料的研究方向和应用价值, 同时对螺吡喃分子的改性与修饰的研究也具有十分重要的价值, 通过对螺吡喃分子的修饰, 可增强螺吡喃类化合物的光致变色特性, 或为其提供新的功能与应用。例如: 在苯并吡喃环引入的吸电子基团能显著提升化合物的开环速率和开环体稳定性; 引入大共轭基团能使螺吡喃的纯固态粉末克服聚集态的异构化障碍, 发生有效的光致变色过程; 亲水基团的引入能够使螺吡喃类化合物在水中的溶解度显著提升, 材料的光致变色行为不仅可发生在有机溶剂中, 在水中也能产生明显的光致变色效果; 某些特定基团的引入还可增强螺吡喃类化合物中离子与有机物之间的相互作用, 提升分子探针的检测性能。

探究螺吡喃类化合物在新型材料中的应用, 获得性能优异的复合材料, 使螺吡喃类化合物除了应用在储存信息等领域外, 其在智能传感、防伪加密、药物递送、检测探针等领域也取得了许多高性能的研究成果, 有效拓宽了其应用范围和场景。

随着智能化浪潮的来临, 螺吡喃类化合物结构简单、响应多、灵敏度高、可操作性强的特性赋予其充足的发展空间。近年来, 螺吡喃类化合物作为防伪与信息加密材料也取得了较好的发展, 高效的光致变色与荧光特性使其在防伪领域应用发展迅速, 机械应力变色与光控导电等新特性等也都被相继开发。螺吡喃类化合物作为功能材料的一部分, 已经在诸多领域展现出重要的应用价值。随着对螺吡喃类材料研究的不断深入, 其可以在更多领域发挥更加出色的功效。

尽管前期的研究使螺吡喃类材料领域获得了快速的发展, 但仍面临许多困难与挑战。首先, 螺吡喃类化合物的合成方法和研制工艺较为复杂。螺吡喃类化合物结构较为复杂, 且分子内部存在多个手性中心, 因此在合成过程中存在一些可能的副反应, 导致产物的纯度和产率大幅下降。因此, 优化螺吡喃类化合物的合成路径, 开发简单、高效的合成方法的同时实现环保、减少污染, 是螺吡喃类化合物合成过程必须面临的挑战。

另外, 螺吡喃类化合物的稳定性较差。螺吡喃类化合物中的吡喃环结构容易发生氧化和分解反应, 导致材料的稳定性下降, 这限制了螺吡喃类材

料的长期使用和环境适用性。为了提高材料的稳定性，可尝试引入稳定基团或改变材料的结构来增强其稳定性。此外，也可以采用合适的包覆材料或界面工程技术来保护螺吡喃类材料，进而提升其稳定性。

螺吡喃类材料的光电转换效率也有较大的提升空间。虽然螺吡喃类材料具有一定的电子传输性能和光电转换特性，但其光电转换效率仍较低，需要进一步提升。可通过调控材料结构、界面工程等方法来提高螺吡喃类材料的光电转换效率。例如：调整材料的能带结构、增强光吸收能力、提高载流子传输效率等；也可以通过优化光电器件的结构和界面工程来提高其光电特性。

综上所述，螺吡喃类材料的发展仍面临合成方法复杂、稳定性不高和光电特性差等诸多挑战。随着材料科学和合成化学的不断发展，上述螺吡喃类材料面临的问题都将逐渐被攻克，螺吡喃类材料的各种功能特性都将获得进一步的提升。未来应开发更简单、高效的合成方法，提升材料的稳定性及提高光电特性，进一步推动螺吡喃类材料的快速发展和高效应用。

参考文献：

- [1] OGOSHI T, TAKASHIMA S, YAMAGISHI T A. Photocontrolled reversible guest uptake, storage, and release by azobenzene-modified microporous multilayer films of pillar[5]arenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(4): 1544-1548.
- [2] WALES D J, CAO Q, KASTNER K, *et al.* Photochromic materials: 3D-printable photochromic molecular materials for reversible information storage[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(26): 1870193.
- [3] WANG Z H, DING Z, YANG Y H, *et al.* Time-resolved encryption via photochromic and mechanochromic system based on silane-substituted spiropyran[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141293.
- [4] AO J, FANG X, MIAO X, *et al.* Switchable stimulated Raman scattering microscopy with photochromic vibrational probes[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3089.
- [5] LIU J X, XIN B, LI C X, *et al.* PEGylated perylenemonoimide-dithienylethene for super-resolution imaging of liposomes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12): 10338-10343.
- [6] WU S X, FAN J, WANG W, *et al.* Smart screen-printed photochromic fabrics with fast color switching performance and high fatigue resistance for energy storage applications[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 632: 127760.
- [7] CHAI X Z, HAN H H, SEDGWICK A C, *et al.* Photochromic fluorescent probe strategy for the super-resolution imaging of biologically important biomarkers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(42): 18005-18013.
- [8] LI L, SHEMETOV A A, BALOBAN M, *et al.* Small near-infrared photochromic protein for photoacoustic multi-contrast imaging and detection of protein interactions *in vivo*[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2734.
- [9] LIEBIGER E. Ueber dinitroverbindungen der fettreihe[J]. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1876, 181(1): 1-22.
- [10] HIRSHBERG Y. Reversible formation and eradication of colors by irradiation at low temperatures. A photochemical memory model[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1956, 78(10): 2304-2312.
- [11] HIRSHBERG Y, FISCHER E O F. Photochromism and reversible multiple internal transitions in some spiropyranes at low temperatures. I [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1954, 1: 297-303.
- [12] KAYANI A B A, KURIAKOSE S, MONSHIPOURI M, *et al.* UV photochromism in transition metal oxides and hybrid materials[J]. *Small*, 2021, 17(32): 2100621.
- [13] ZHANG Z J, XIANG S C, GUO G C, *et al.* Wavelength-dependent photochromic inorganic-organic hybrid based on a 3D iodoplumbate open-framework material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(22): 4149-4152.
- [14] ZHANG J Y, LI J, HUO M M, *et al.* Photochromic inorganic/organic thermoplastic elastomers[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2017, 38(16): 1700210.
- [15] ARMISTEAD W H, STOOKEY S D. Photochromic silicate glasses sensitized by silver halides[J]. *Science*, 1964, 144(3615): 150-154.
- [16] CRESPO-MONTEIRO N, DESTOUCHES N, BOIS L, *et al.* Reversible and irreversible laser microinscription on silver-containing mesoporous titania films[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(29): 3166-3170.
- [17] DONG X, LU Y R, LIU X H, *et al.* Nanostructured tungsten oxide as photochromic material for smart devices, energy conversion, and environmental remediation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2022, 53: 100555.
- [18] HE T, YAO J N. Photochromism of molybdenum oxide[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2003, 4(2): 125-143.
- [19] JERCA F A, JERCA V V, HOOGENBOOM R. Advances and opportunities in the exciting world of azobenzenes[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2022, 6(1): 51-69.
- [20] CHENG H B, ZHANG S C, BAI E Y, *et al.* Future-oriented advanced diarylethene photoswitches: From molecular design to spontaneous assembly systems[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(16): 2108289.
- [21] YU C M, HU B C, GONG Z H, *et al.* A novel photochromic fulgide based on porphyrin for nondestructive information processing[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2016, 27(12): 1767-1770.
- [22] HADJOUDIS E, MAVRIDIS I M. Photochromism and thermochromism of Schiff bases in the solid state: Structural aspects[J]. *Chemical Society Reviews*, 2004, 33(9): 579-588.
- [23] KLAJN R. Spiropyran-based dynamic materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(1): 148-184.
- [24] KORTEKAAS L, BROWNE W R. The evolution of spiropyran: Fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(12): 3406-3424.
- [25] ROXBURGH C J, SAMMES P G, ABDULLAH A. Steric and substituent control on the photoreversibility of some novel *N*-alkyl-3,3'-disubstituted-6-nitro-indolospirobenzopyrans: Evaluation using UV spectroscopic studies[J]. *Dyes and Pigments*, 2011, 90(2): 146-162.
- [26] ZHANG R Q, HU L P, XU Z X, *et al.* A highly selective probe for fluorescence turn-on detection of Fe³⁺ ion based on a novel spiropyran derivative[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1204: 127481.
- [27] ZHANG Y, WANG S. Preparation of smart poly(SPAA-co-MMA) film materials for regulating wettability and humidity by electrospinning [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2019, 59(S1): E279-E286.
- [28] GAL'BERSHTAM M A, ARTAMONOVA N N, SAMOILOVA N P. Synthesis of 3'-acyl-substituted indoline spiropyranes[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1975, 11(2): 167-172.
- [29] PARGAONKAR J G, PATIL S K, VAJEKAR S N. Greener route for the synthesis of photo- and thermochromic spiropyranes using a highly efficient, reusable, and biocompatible choline hydroxide in an aqueous medium[J]. *Synthetic Communications*, 2018, 48(2): 208-215.
- [30] SWINSON H, PERRY A. Three-component spiropyran synthesis via tandem alkylation-condensation[J]. *Tetrahedron*, 2020, 76(23): 131219.
- [31] ZHAO W L, CARREIRA E M. Solid-phase synthesis of photochromic spiropyranes[J]. *Organic Letters*, 2005, 7(8): 1609-1612.

- [32] SWANBURG S, BUNCEL E, LEMIEUX R, *et al.* Thermal racemization of substituted indolinobenzospiroprans: Evidence of competing polar and nonpolar mechanisms[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122: 6594-6600.
- [33] BALMOND E I, TAUTGES B K, FAULKNER A L, *et al.* Comparative evaluation of substituent effect on the photochromic properties of spiropyran and spirooxazines[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2016, 81(19): 8744-8758.
- [34] KUMBHAR H S, GADILOHAR B L, SHANKARLING G S. A highly selective quinaldine-indole based spiropyran with intramolecular H-bonding for visual detection of Cu(II) ions[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 222: 35-42.
- [35] PRAKASH K, RANJAN S P, KUMAR S. A substituted spiropyran for highly sensitive and selective colorimetric detection of cyanide ions[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 237: 856-864.
- [36] HÄNSEL-HERTSCH R, BERALDI D, LENSING S V, *et al.* G-quadruplex structures mark human regulatory chromatin[J]. *Nature Genetics*, 2016, 48(10): 1267-1272.
- [37] TIAN X R, LI J, ZHANG Y H, *et al.* A spiropyran with low pK_a for tracking DNA G-quadruplexes and revealing the dissipation of $\Delta\Psi_m$ with senescence using an *in-situ* switching strategy[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 359: 131618.
- [38] HARADA J, KAWAZOE Y, OGAWA K. Photochromism of spiropyran and spirooxazines in the solid state: Low temperature enhances photocoloration[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(15): 2593-2595.
- [39] BÉCARD S, YU P. New spiropyran showing crystalline-state photochromism[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(1): 48-50.
- [40] WU Z, PAN K, MO S Z, *et al.* Tetraphenylethene-induced free volumes for the isomerization of spiropyran toward multifunctional materials in the solid state[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(36): 30879-30886.
- [41] FANG B, CHU M M, TAN L N, *et al.* Near-infrared microlasers from self-assembled spiropyran-based microspherical caps[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(41): 38226-38231.
- [42] HE J Z, ZHAO H M, WU H, *et al.* Achieving enhanced solid-state photochromism and mechanochromism by introducing a rigid steric hindrance group[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(33): 17939-17944.
- [43] DENG Y W, ZHANG L, ZHANG C H, *et al.* Tailoring effects of the chain length and terminal substituent on the photochromism of solid-state spiropyran[J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2021, 19(40): 8722-8726.
- [44] ZHANG L, DENG Y W, TANG Y B, *et al.* Solid-state spiropyran exhibiting photochromic properties based on molecular flexibility[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(7): 3119-3124.
- [45] LIU K, MA C, GÖSTL R, *et al.* Liquefaction of biopolymers: Solvent-free liquids and liquid crystals from nucleic acids and proteins[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(5): 1212-1221.
- [46] XIA H Y, DING Y G, GONG J J, *et al.* Programmable and flexible fluorochromic polymer microarrays for information storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(23): 27107-27117.
- [47] BAI J, SHI Z X, JIANG X S. "Acrostic" encryption: Stress-manipulation on information display[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(31): 2301797.
- [48] LIU C X, YANG D, JIN Q X, *et al.* A chiroptical logic circuit based on self-assembled soft materials containing amphiphilic spiropyran[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(8): 1644-1649.
- [49] AZIMI R, ABDOLLAHI A, ROGHANI-MAMAQANI H, *et al.* Dual-mode security anticounterfeiting and encoding by electrospinning of highly photoluminescent spiropyran nanofibers[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(30): 9571-9583.
- [50] MARDANI H, BAYRAK E, ÖZÇELİK Ş, *et al.* Anti-counterfeiting ink based on polymer nanoparticles containing spiropyran and aza-BODIPY for artificial industries[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2023, 187: 105593.
- [51] LI C, ISCEN A, PALMER L C, *et al.* Light-driven expansion of spiropyran hydrogels[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(18): 8447-8453.
- [52] GARG S, SCHWARTZ H, KOZLOWSKA M, *et al.* Conductance photoswitching of metal-organic frameworks with embedded spiropyran[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(4): 1193-1197.
- [53] YANG Y H, LI Y Q, CHEN Y L, *et al.* Dynamic anticounterfeiting through novel photochromic spiropyran-based switch@Ln-MOF composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(18): 21330-21339.
- [54] LIU C Q, ZHANG Y, LIU M, *et al.* A NIR-controlled cage mimicking system for hydrophobic drug mediated cancer therapy[J]. *Biomaterials*, 2017, 139: 151-162.
- [55] ZHANG H B, CHEN Z H, HE Y R, *et al.* Spiropyran-modified upconversion nanoparticles for tunable fluorescent printing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(5): 4340-4345.
- [56] GUAN X Y, HE M Y, CHANG J M, *et al.* Photo-controllability of fluoride remediation by spiropyran-functionalized mesoporous silica powder[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104655.
- [57] JULIÀ-LÓPEZ A, RUIZ-MOLINA D, HERNANDO J, *et al.* Solid materials with tunable reverse photochromism[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(12): 11884-11892.
- [58] ZHANG Y Y (张妍妍), YIN Y J (殷允杰), WANG C X (王潮霞). Preparation and properties of photochromic microcapsule via emulsification-chemical cross-linking method[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(10): 1636-1640.
- [59] CHEN X (陈鑫), FEI L (费良), YIN Y J (殷允杰), *et al.* Preparation of polystyrene shell photochromic microcapsules by solvent evaporation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 63-68.
- [60] WANG T F (王腾飞), WANG C X (王潮霞), YIN Y J (殷允杰). Preparation of high sealing photochromic microcapsules via solvent evaporation method[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(5): 919-923, 961.