

# 全氟环戊二芳基乙烯多功能分子开关的研究进展

范丛斌<sup>1</sup>, 章洛汗<sup>2</sup>, 蒲守智<sup>1</sup>

(1. 江西科技师范学院江西省有机功能分子重点实验室, 江西 南昌 330013;

2. 江西护理职业技术学院公共学部, 江西 南昌 330029)

**摘要:** 全氟环戊二芳基乙烯是近年来国内外备受关注的一类光致变色化合物, 其优良的热稳定性、抗疲劳性, 使其很有可能成为一种新型的超高密度信息存储、分子开关及光通信材料。主要介绍了该类化合物的结构异构所表现的不同特性的光/热控分子开关、电化学开关、荧光开关、手性开关和液晶等分子开关, 并展望了该类化合物的发展前景。

**关键词:** 光/热开关; 电化学开关; 荧光开关; 手性开关

**中图分类号:** O621.2; TB34

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2011)04-0018-05

## Progress in multifunctional molecular switches of perfluorocyclopentene derivatives

FAN Cong-bin<sup>1</sup>, ZHANG Luo-han<sup>2</sup>, PU Shou-zhi<sup>1</sup>

(1. Jiangxi Key Laboratory of Organic Chemistry, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang

330013, China; 2. Public Institute, Jiangxi Care Vocational and Technical College, Nanchang 330029, China)

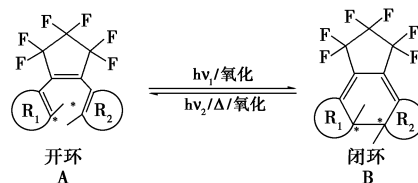
**Abstract:** Perfluorocyclopentene derivative is one of photochromic compounds, which has attracted considerable interest of research because of their thermally irreversible and fatigue resistance properties for use in optoelectronic devices such as ultrahigh-density optical data storage, molecular switches and optical communication. This article describes recent development of multifunctional-switchable perfluorocyclopentene derivatives, which show different isomer properties including photo/hot irradiation molecular switches, electrochemical switches, fluorescent photo-switches, photoirradiation chiral switches and liquid crystalline switches. Future development is prospected finally.

**Key words:** photo/hot switch; electrochemical switch; fluorescent switch; chiral switch

新材料的开发与应用是国家优先发展的重点领域之一, 新型分子开关材料已经在现代社会中起着越来越重要的作用, 而利用分子开关对信息进行传递、存储, 将把人类带入了一个新的时代。对分子而言分子开关的基本要求是一种具有双稳态的分子, 可通过施加一定的激发能量, 如光、热、电等, 分子可以在 2 种状态之间进行可逆转换, 这 2 种状态由于几何结构不同而引起物理、化学性质的显著变化, 利用其物化性质显著的不同来进行分子开关控制。全氟环戊二芳基乙烯 (DTE) 光致变色化合物是一类很有应用潜力的分子开关, 该类化合物在受外界能量激发下其同分异构体表现出截然不同的物理化学性质, 因此有望成为一类新型的多功能性分子开关材料。

全氟环戊二芳基乙烯 (图 1, 开环态 A) 是一种以全氟环戊烯为核心的在外界能量 (如光、热、电等) 的激发作用下, 能在分子内断开双键, 将活性碳原子连接, 从而形成新的同分异构体化合物 (闭环态 B), 与此同时, 在另一特定能量的作用下, 闭环态

的化合物 B 又能重新返回到开环态 A。



注: 其中 R<sub>1</sub>/R<sub>2</sub> 是五元或六元环结构, \* 为活性碳原子

图 1 全氟环戊二芳基乙烯多功能分子开关

由于全氟环戊二芳基乙烯化合物的同分异构体具有各自显著的化学及物理特性, 是一类新型的功能材料, 可广泛应用于光电存储、光电显示、光通信、光电分子开关、防伪技术等。本文中主要介绍全氟环戊二芳基乙烯化合物的多功能性分子开关, 主要包括光热开关、电化学开关、荧光分子开关、质子开关、手性开关、磁性开关等。

## 1 光/热开关

### 1.1 光开关

全氟环戊二芳基乙烯化合物是在 20 世纪 80 年

收稿日期: 2010-12-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50973077, 20962008); 江西省自然科学基金项目 (2010GZH0040); 江西省教育厅基金项目 (GJJ09567)

作者简介: 范丛斌 (1976-), 男, 博士, 讲师, 主要从事光电材料研究, congbinfan@yahoo.com.cn。

代由日本的化学家 Irie 最初发现其光致变色性能,即光开关,在以后的研究中发现对其结构进行不同的修饰,即对化合物中  $R_1, R_2$  基团的修饰,便能得到多种不同特性的光开关化合物。在前期的研究中发现:全氟环戊二芳基乙烯类化合物具备以下 2 种特性才能发生光致变色:①全氟环戊烯基所连接的  $R_1, R_2$  五元或六元基团必须是反平行结构<sup>[1]</sup>;②在晶体中 2 活性碳原子距离不超过 0.42 nm<sup>[2]</sup>。

目前 Irie 等<sup>[1,3]</sup>所报道的不同杂环修饰的全氟环戊二芳基乙烯类光致变色化合物比较多;笔者所在课题组也报道了大量五元杂环及五元杂环-六元苯环的光致变色化合物可用于光开关<sup>[4-6]</sup>。

### 1.2 多路光控开关

在研究单个分子不同基团作用得到单一的变色思想启发后,国外的研究者开始设计同一分子含有不同变色基团的分子,采用不同波长的光激发得到不同颜色的全氟环戊二芳基化合物。通过优化设计合成得到多路光控分子的全色分子开关,即通过不同波长的光激发得到该分子不同构型的异构体。

Irie 所在的课题组 Higashiguchi<sup>[7]</sup>又报道了一个三全氟环戊二芳基的三聚体化合物 **1a**(图 2),在溶液中,该化合物能在 313 nm 和 460 nm(蓝色)同时照射下能得到蓝色 **1b**,当用 313 nm 和红色(633 nm)照射时得到橘红色 **1c**,当用 313 nm 和紫光(578 nm)照射时,溶液变黄色 **1d**。除了在溶液中实现多光路光控开关外,Irie 课题组的 Morimoto<sup>[8-9]</sup>也在晶体中得到实现,通过一定的摩尔比结晶得到 2 种或 3 种物质的混合晶体,通过不同波长的光激发可得到黄、红、蓝等不同颜色的晶体。

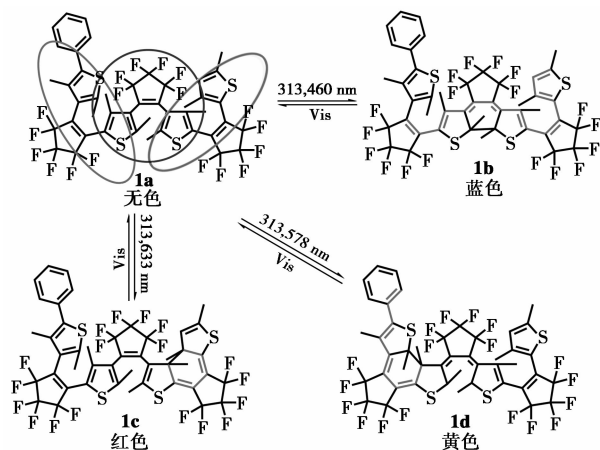


图 2 三全氟环戊二芳基的三聚体化合物分子开关

### 1.3 热开关

全氟环戊二芳基除了光致变色分子开关外,部

分也可以进行热控分子开关。Irie 课题组的 Morimitsu 报道了<sup>[10]</sup>二芳基在温度高于 100℃ 时具有低开环量子产率和热可逆开关性能。Kobatake<sup>[11]</sup>合成聚合物二芳基,通过研究发现该聚合二芳基能在紫外光照下进行光致变色反应,形成闭环态,虽然不能用白光照射返回开环态,却能用温度高于 150℃ 使闭环态变为开环态,从而可用作热控分子开关。

## 2 电开关

### 2.1 电致变色开关

全氟环戊二芳基不但能在光激发下发生光致变色,也能在特定的电压作用下发生电致变色,可形成电致变色开关。

Gorodetsky<sup>[12]</sup>通过 -1.04 V 电压可将其合成的二芳基化合物由开环态变为闭环态,从而进行电致变色开关。Peters<sup>[13]</sup>报道了 2 类化合物通过不同的电压来控制分子的开闭环,在氧化电压为 880 mV 作用下闭环态化合物慢慢变为浅黄色的开环态,并将这一特性应用于催化方面。Moriyama<sup>[14]</sup>研究多种二芳基衍生物,发现二芳基衍生物中如果二芳基闭环态的自由基阳离子的稳定性强于开环态,这时就能进行氧化闭环,反之则只能进行氧化开环。此外,华中师范大学的刘盛华教授领导的课题组<sup>[15]</sup>研究了全氟环戊二芳基钌络合物  $[RuCl(CO)(PMe_3)_2]_2(\mu-CH=CH-DTE-CH=CH)$  在 0.6 V 的电压下能进行电致开环反应。

### 2.2 光致电化学开关

光致电化学开关主要是指在不同光照射得到的不同结构的异构体所表现出来的不同电化学特性。Matsuda<sup>[16]</sup>又研究了二芳基末端带金纳米粒子,通过外界光照而使化合物结构改变从而得到电导率的改变,由此来作化合物的光控电导开关。笔者课题组研究的也是这一类<sup>[4]</sup>,闭环态化合物的循环伏安图出现一个明显的氧化峰,故可通过光控该氧化峰来进行分子开关。

光致电化学开关同时也表现出光控电导率的变化,如:Kim<sup>[17]</sup>将同一分子具有吸电子和推电子基团的全氟环戊烯掺杂于聚苯乙烯中(质量分数为 10%),在 2 V 范围内测得紫外光照后闭环态的电导率是开环态的 3 倍,由此可见该类化合物可用于光控电流开关。

## 3 荧光开关

由于全氟二芳基荧光分子开关可应用于光存储

和荧光探针而备受关注,尤其是二芳烯的荧光强度的改变与其光致变色具有一定的线性关系,故可将其应用于无损光信息存储体系。目前主要研究全氟二芳烯荧光开关的有 2 类:一类是全氟环戊二芳烯本身的荧光分子开关;另一类是全氟环戊二芳烯与荧光发射物质一起通过能量共振转移作荧光分子开关。

### 3.1 二芳烯自身荧光分子光控开关

二芳烯自身荧光分子光控开关,通常是指二芳烯化合物在光激发发生分子异构状态下 2 种异构体荧光强度的显著不同而进行荧光分子开关控制。Yagi<sup>[18]</sup>研究了二芳基末端含三苯基咪唑的系列化合物,研究发现从开环态到闭环态其荧光量子产率逐步降低。Kawai<sup>[19]</sup>合成含葱二芳烯化合物在 484 nm 和 515 nm 处有较好的荧光峰,随着紫外光照逐渐形成闭环态荧光强度也就逐渐的降低。在接下来的工作中 Fukaminato<sup>[20]</sup>将荧光开关特性的二芳烯衍生物应用于超高密度的可擦写的光学数据存储实验,致力于一个光子可控制一个分子,那么一个分子就可以达到一个二进制存储单位。Jeong<sup>[21]</sup>在如何提高荧光量子产率方面发现其聚合物荧光量子产率是单体全氟环戊二芳烯的 6 倍多,而且得到的聚合物也有很好的抗疲劳性和光控荧光特性,可用于光控荧光分子开关。Föling<sup>[22]</sup>研究了一类全氟环戊二芳基末端接罗丹明的化合物,通过光控荧光分子开关,调控高荧光量子产率(52%)的化合物,并得到荧光可调控比率为 94%。笔者所在课题组也合成了一系列荧光可调控光开关,并得到了较好的光控荧光开关图<sup>[4]</sup>。

### 3.2 分子间能量共振转移型荧光分子开关

在能量转移型荧光分子开关中又可分为分子间能量转移和分子内能量转移,全氟环戊二芳烯分子间共振能量转移已有报道<sup>[23]</sup>(图 3)。

Métivier<sup>[24]</sup>研究了 1,2-二(5'-乙氧基-2'-(2"-吡啶基)噻唑基)全氟环戊烯(P)和亚甲基吡咯烷酮 597(F),混合于 PMMA 中进行荧光分子开关研究。二芳烯闭环态的吸收峰位为 547 nm,荧光基团的最大吸收峰位为 597 nm。通过控制二芳烯的闭环态通过能量转移来进行荧光淬灭,从而进行荧光分子控制。Irie<sup>[25]</sup>合成了全氟环戊烯,通过刚性空间结构连接的具有强荧光特性葱类化合物,选择光致变色二芳烯化合物的闭环态的吸收光谱与含荧光团的荧光发射光谱在 503 nm 处相匹配,通过控制光致变色开关环来形成荧光光控分子开关。Lim<sup>[26]</sup>将光致

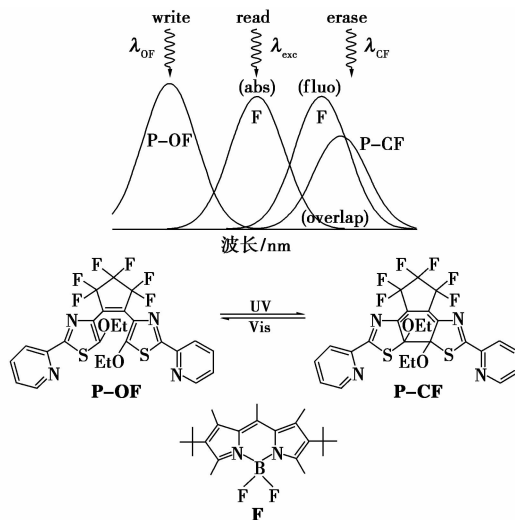


图 3 基于亚甲基吡咯烷酮(F)和光致变色化合物(P-开环和 P-关环)之间的能量转移的荧光分子开关

变色化合物和一种在激发态能发生分子内质子转移的化合物对苯二酚类化合物分散于聚合物薄膜中,用以制作高强度对比(荧光开关比率大于 290)的荧光分子开关进行数据可擦写读取。

Hu<sup>[27]</sup>将基于疏水性全氟环戊烯与荧光染料分散在交联结构的纳米聚合物中,通过控制二芳烯的开分子开关来控制荧光染料的荧光开关,即用 315 nm 照射时无荧光,而用大于 529 nm 的光照射时出现荧光。此类分子间可发生能量共振转移,可应用于长波长光控荧光分子开关来进行数据存储。

## 4 手性分子开关

全氟环戊二芳烯的不同异构体表现出不同的手性特性,故可应用该特性来作手性分子开关。Okuyama<sup>[28]</sup>研究了其合成的全氟二芳烯,研究发现在 589 nm 处,在乙酸乙酯中,其开环和光稳态旋光之差为 1 300°。Hirose<sup>[29]</sup>研究了所合成化合物在 633 nm 处开环态没有旋光度而闭环态二芳烯的旋光为 4 510°。Tani<sup>[30]</sup>研究了一种新型的光致变色螺烯二芳烯化合物,其开环态的旋光度为 +48°,而闭环态为 -1 610°,由此可以用作很好的手性分子开关。

## 5 质子开关

全氟环戊二芳烯带不同基团化合物也能通过质子的变化来对其光学性质改变,从而进行质子开关控制。Odo<sup>[31]</sup>研究二芳烯无论在开环态还是闭环态都能显示 pKa 来进行分子开关,这主要是由于二芳

烯末端芳基的  $p$ -共轭体系导致  $pK_a$  的改变。Xiao<sup>[32]</sup>研究了2种通过全氟环戊二芳基末端接功能性基团邻菲罗啉的具有多重态化合物能通过酸碱控制二芳烯的荧光分子开关,并提出该种化合物可用于生物碱性传感。Yumoto<sup>[33]</sup>通过滴加酸能使二芳烯吡啶上的氮原子能形成季铵化作用,因为吡啶上的氮原子季铵化作用能有效地改变化合物的对光反应特性,故可以通过控制酸碱度来控制二芳烯化合物对光反应的特性。

## 6 其他多功能性分子开关

### 6.1 光控折射分子开关

通过光控改变全氟二芳烯化合物的同分异构体结构来改变折射率的变化进而进行折射分子开关。Kim<sup>[34]</sup>采用1种全氟环戊二芳烯和苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯3种物质自由基聚合,在二芳烯摩尔分数为5.3%时,通过紫外光调控得到折射率差为 $8 \times 10^{-4}$ 。Kim<sup>[35]</sup>研究发现,对含苯基苯基二芳烯化合物在817 nm处有可逆折射率调控范围达到0.028。Bertarelli<sup>[36]</sup>研究了5种全氟二芳烯的光致分子开关变化过程中折射率分子开关,研究得出全氟环戊二烯苯基胺能在800~1700 nm范围内可调控折射率在0.005~0.016,并指出这么强的可调控性可应用于电信设备中。

### 6.2 磁性开关

一部分的光控磁性分子开关研究得比较早,其中突出的是Takayama<sup>[37]</sup>通过ESR方法研究了不对称的含有金属配位的、铜离子的末端含硝酸基氮氧基化合物的磁性分子开关性能,研究发现磁性强度在闭环态与开环态之间相差能达到160倍,这也是目前所知道的闭环态与开环态磁性强度相差最大的二芳烯磁性分子开关。

### 6.3 液晶调控开关

Frigoli<sup>[38]</sup>使用了稳定的光致变色的二芳烯,将二芳烯的功能基团与不同波段吸收的相变组基团相连,这样亚甲基和硅氧烷的空间相连就压制了晶态相和电子和相变特性的退耦。可通过调控结构的变化来在室温下控制向列型液晶的光控开关。

### 6.4 光控晶体结构变形开关

全氟环戊二芳烯的晶体结构也可通过光控分子同分异构来控制。Kobatake<sup>[39]</sup>研究了化合物1,2-bis(2-ethyl-5-phenyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene(1)在紫外365 nm光照射下其单晶(厚度为570 nm)的顶角由原来的88°和92°相对应变为82°

和98°。相应的其形状也由方形变为菱形,同时测得熔点也由原来的164°C降为44~45°C。而330 nm厚的化合物1,2-bis(5-methyl-2-phenyl-4-thiazolyl)perfluorocyclopentene(2)在365 nm的紫外光照射下其矩形单晶能增长到原来的7%左右。

## 7 研究展望

全氟环戊二芳烯化合物已经在多种功能性分子开关中取得了重要的研究进展,利用全氟环戊二芳烯的光控磁性分子开关、光控变形开关等可应用于远程控制高压开关或太空微控电开关等,因此在航空、物理等领域具有广泛的应用前景。目前有学者正尝试利用其同分异构特性来防伪。此外,笔者所在课题组正在将全氟环戊二芳烯的多功能性分子开关应用于生物体内的氨基酸检测,通过引入不同结构的官能团来对某一氨基酸响应,从而将全氟环戊二芳烯的多功能性分子开关应用于生物分析检测领域。

虽然全氟环戊二芳烯的多功能开关已经取得了重要的进展,但是也存在不少问题,如何更好地提高全氟环戊二芳烯化合物的稳定性能及如何提高全氟环戊二芳烯的使用寿命以满足实际应用等,还有许多问题亟待解决。总之,经过许多科学工作者几十年的潜心研究,对全氟环戊二芳烯的结构、性能已经了解得比较清楚,相信在不久的将来,全氟环戊二芳烯光致变色材料将在光信息处理、多功能分子开关等领域发挥更加巨大的作用。

## 参考文献

- [1] Irie M. Diarylethenes for memories and switches[J]. Chemical Reviews, 2000, 100: 1685 - 1716.
- [2] Ramamurthy V, Venkatesan K. Photochemical reaction of organic crystals[J]. Chemical Reviews, 1987, 87: 433 - 481.
- [3] Tian H, Yang S J. Recent progresses on diarylethene based photochromic switches[J]. Chemical Society Reviews, 2004, 33: 85 - 97.
- [4] Pu S Z, Fan C B, Miao W J, et al. The effect of substituent position upon unsymmetrical isomeric diarylethenes bearing a methoxy group[J]. Dyes and Pigments, 2010, 84: 25 - 35.
- [5] Pu S Z, Liu G, Shen L, et al. Efficient synthesis and properties of isomeric photochromic diarylethenes having a pyrrole unit[J]. Organic Letters, 2007, 9: 2139 - 2142.
- [6] Pu S Z, Fan C B, Miao W J, et al. New photochromic diarylethenes with a six-membered aryl unit[J]. Tetrahedron, 2008, 64: 9464 - 9470.
- [7] Higashiguchi K, Matsuda K, Tanifuji N, et al. Full-color photochromism of a fused dithienylethene trimer[J]. Journal of the American

- Chemical Society, 2005, 127: 8922 – 8923.
- [8] Morimoto M, Kobatake S, Irie M. Multi-colored photochromic crystals of diarylethene mixtures [J]. *Advanced Materials*, 2002, 1027 – 1029.
- [9] Takami S, Kuroki L, Irie M. Photochromism of mixed crystals containing bithienyl-, bithiazolyl-, and bisoxazolylolethene derivatives [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129: 7319 – 7326.
- [10] Morimitsu K, Shibata K, Kobatake S, *et al.* Dthienylethenes with a novel photochromic performance [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67: 4574 – 4578.
- [11] Kobatake S, Yamashita I. Synthesis of photochromic diarylethene polymers for a write-by light/erase-by-heat recording system [J]. *Tetrahedron*, 2008, 64: 7611 – 7618.
- [12] Gorodetsky B, Samachetty H D, Donkers R L, *et al.* Reductive electrochemical cyclization of a photochromic 1,2-dithienylcyclopentene dication [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43: 2812 – 2815.
- [13] Peters A, Branda N R. Electrochromism in photochromic dithienylcyclopentenes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125: 3404 – 3405.
- [14] Moriyama Y, Matsuda K, Tanifuji N, *et al.* Electrochemical cyclization/cycloreversion reactions of diarylethenes [J]. *Organic Letters*, 2005, 7: 3315 – 3318.
- [15] Lin Y, Yuan J J, Hu M, *et al.* Syntheses and properties of binuclear ruthenium vinyl complexes with dithienylethene units as multifunction switches [J]. *Organometallics*, 2009, 28(22): 6402 – 6409.
- [16] Matsuda K, Yamaguchi H, Sakano T, *et al.* Conductance photoswitching of diarylethene-gold nanoparticle network induced by photochromic reaction [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 17005 – 17010.
- [17] Kim E, Kim M, Kim K. Diarylethenes with intramolecular donor-acceptor structures for photo-induced electrochemical change [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62: 6814 – 6821.
- [18] Yagi K, Soong C F, Irie M. Synthesis of fluorescent diarylethenes having a 2,4,5-triphenylimidazole chromophore [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2001, 66: 5419 – 5423.
- [19] Kawai T, Kim M S, Sasaki T, *et al.* Fluorescence switching of photochromic diarylethenes [J]. *Optical Materials*, 2002, 21: 275 – 278.
- [20] Fukaminato T, Sasaki T, Kawai T, *et al.* Digital photoswitching of fluorescence based on the photochromism of diarylethene derivatives at a single-molecule level [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126: 14843 – 14849.
- [21] Jeong Y C, Yang S I, Kim E, *et al.* A high-content diarylethene photochromic polymer for an efficient fluorescence modulation, macromol [J]. *Rapid Communications*, 2006, 27: 1769 – 1773.
- [22] Föling J, Polyakova S, Belov V, *et al.* Synthesis and characterization of photoswitchable fluorescent silica nanoparticles [J]. *Small*, 2008, 4: 134 – 142.
- [23] 范丛斌, 章洛汗, 蒲守智, 等. 双光子诱导有机光致变色材料的研究进展 [J]. *现代化工*, 2009, 29(10): 31 – 36.
- [24] Métivier R, Badré S, Méallet-Renault R, *et al.* Fluorescence photo-switching in polymer matrix: Mutual influence between photochromic and fluorescent molecules by energy transfer processes [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 11916 – 11926.
- [25] Irie M, Fukaminato T, Sasaki T, *et al.* A digital fluorescent molecular photoswitch [J]. *Nature*, 2002, 420: 759 – 760.
- [26] Lim S J, Seo J, Park S Y. Photochromic switching of excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT) fluorescence: A unique route to high-contrast memory switching and nondestructive readout [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128: 14542 – 14547.
- [27] Hu Z K, Zhang Q, Xue M Z, *et al.* Fluorescent photoswitchable nanohybrids based on photochromism [J]. *J Phys Chemistry of Solids*, 2008, 69: 206 – 210.
- [28] Okuyama T, Tani Y, Miyake K, *et al.* Chiral helicenicoid diarylethene with large change in specific optical rotation by photochromism [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2007, 72: 1634 – 1638.
- [29] Hirose T, Matsuda K, Irie M. Self-assembly of photochromic diarylethenes with amphiphilic side chains; reversible thermal and photochemical control [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2006, 71: 7499 – 7508.
- [30] Tani Y, Ubukata T, Yokoyama Y, *et al.* Chiral helicenicoid diarylethene with highly diastereoselective photocyclization [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2007, 72: 1639 – 1644.
- [31] Odo Y, Matsuda K, Irie M. pKa switching induced by the change in the p-conjugated system based on photochromism [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2006, 12: 4283 – 4288.
- [32] Xiao S Z, Yi T, Zhou Y F, *et al.* Multi-state molecular switches based on dithienylperfluorocyclopentene and imidazo [4,5-f] [1,10] phenanthroline [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62: 10072 – 10078.
- [33] Yumoto K, Irie M, Matsuda K. Control of the photoreactivity of diarylethene derivatives by quaternarization of the pyridylethynyl group [J]. *Organic Letters*, 2008, 10: 2051 – 2054.
- [34] Kim E, Choi Y K, Lee M H. Photoinduced refractive index change of a photochromic diarylethene polymer, *Macromolecules* [J]. 1999, 32(15): 4855 – 4860.
- [35] Kim M S, Maruyama H, Kawai T, *et al.* Refractive index changes of amorphous diarylethenes containing 2,4-diphenylphenyl substituents [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15: 4539 – 4543.
- [36] Bertarelli C, Bianco A, D'Amore F, *et al.* Effect of substitution on the change of refractive index in dithienylethenes: An ellipsometric study [J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14: 357 – 363.
- [37] Takayama K, Matsuda K, Irie M. Photoswitching of the magnetic interaction between a copper(II) ion and a nitroxide radical by using a photochromic spin coupler [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2003, 9: 5605 – 5609.
- [38] Frigoli M, Mehl G H. Room temperature nematic photoswitchable liquid crystals-molecular modularisation of functional elements [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2004: 636 – 642.
- [39] Kobatake S, Takami S, Muto H, *et al.* Rapid and reversible shape changes of molecular crystals on photoirradiation [J]. *Nature*, 2007, 446: 778 – 781. ■