

Salen 型偶氮苯分子光开关的合成与光致异构现象研究

摘要: 通过对科研文献工作的改进和优化, 合成了偶氮类有机配体N, N'-双-(2-羟基-5-偶氮苯基亚苄基)-2,4,6-三甲基苯-1,3-二胺(**H₂L**)及其双核金属环状配合物[Zn(L)]₂(**ZnL**)。经元素分析、核磁共振(¹H NMR)、红外光谱(FTIR)、X-射线单晶衍射对配合物结构进行了表征, 利用紫外-可见分光光度法(UV-Vis)研究了配体**H₂L**及配合物**ZnL**的光异构化过程, 探讨了不同波长可见光对光异构逆过程的影响。相较于配体, 配合物**ZnL**的光响应特性更灵敏, 且实验结果与理论计算结果相吻合。实验内容涵盖知识点丰富, 综合性强, 可作为化学专业高年级本科生的综合实验, 加深学生对偶氮类分子“光开关”性质的理解, 有助于培养学生的科研思维、理论与实践相结合的能力。

关键词: 光开关分子; 光致异构化; 偶氮苯; Salen型配合物; 综合化学实验

Synthesis and Photoisomerization Studies of a Salen-type Azobenzene Molecular Photoswitch

Abstract: By modifying and optimizing previous scientific research, azobenzene substituted organic ligand N,N'-bis-(2-hydroxy-5-phenylazobenzilidene)-2,4,6-trimethylbenzene-1,3-diamine(**H₂L**) and its corresponding binuclear metallacycle [Zn(L)]₂(**ZnL**) are synthesized. The structure of the complex is characterized by elemental analysis, ¹H NMR, IR spectroscopy and X-ray single crystal diffraction. UV-Vis spectroscopy is applied to study the photo-switching behavior of **H₂L** and **ZnL**. This paper includes discussions on effects of different wavelengths of visible light on the inverse process of photoisomerization. Compared to ligand **H₂L**, complex **ZnL** displays more sensitive photo-response characteristics. With great comprehensiveness, this experiment covers a wide range of knowledge points, making it a comprehensive experiment suitable for senior chemistry major college undergraduates. The experiment can help students deepen their understanding of “photo-switching” property of azo molecules, enhance their research capabilities, and strengthen their ability with the combination of theory and practice.

Key Words: Photoswitches; Photoisomerization; Azobenzene; Salen-type complex; Comprehensive chemical experiment

1 引言

偶氮苯及其衍生物因其在光照下能够表现出可逆的化学转变过程, 成为研究最早且最为经典的“光开关”分子^[1,2], 出色的“光开关”效应使得这类分子在蛋白功能修饰、眼科诊疗试剂、储能材料、光学数据存储等交叉技术领域有着潜在的应用价值^[3-6]。随着研究的进展和理论方法的发展, 人们对这类分子的“光异构”机制有了更加深入的认识和理解, 有针对性地设计和开发新型偶氮苯类分子成为化学前沿研究领域的热点之一^[7]。

将偶氮类分子“光开关”基本性质研究引入化学实验教学中,有助于学生了解这一领域的研究思路及基本研究方法,让学生深刻体会到基础研究与实际应用的联系,对培养和提高学生的科学思维和综合应用所学知识的能力具有重要意义。与“光开关”相关的教学实验却并不多见^[8,9]。已报道的教学实验利用简单的偶氮类分子作为研究对象,其“光开关”响应性质不明显,实验教学形式单一,不能达成上述教学目的。我们结合科研文献的报道^[10],将偶氮苯功能化的 Salen 型双核锌金属配合物的合成及“光开关”性质研究的工作设计成为一个项目制的综合化学实验。实验中将含有偶氮基团的有机配体与 Zn^{2+} 离子配位,可明显改善光开关性质,使其具有光响应灵敏,热致异构转变过程可观测等特点。本工作在保证产物产率及纯度的基础上,对文献合成方法进行改进,极大缩短了合成时间,满足了实验教学的学时要求。同时,通过改进和拓展文献中“光开关”分子性质的研究方法,研究了影响该“光开关”分子性质的外在因素,更有助于加深学生对偶氮类分子“光开关”性质的理解。实验涵盖有机配体合成、配合物制备及光开关性质研究等内容,涉及有机化学、无机化学和物理化学等实验,有效贯通学生本科阶段所学的基本实验方法和技能,可操作性强,是一个较好的适合高年级本科生的综合实验。

2 实验部分

2.1 实验原理

2.1.1 研究方法

“光开关”效应指的是一种化合物在某一特定波长的光照射下转变为另一结构,在另一特定波长的光照射下或热的作用下又能变回原结构的现象^[11]。以偶氮苯类分子为例^[12,13],此类分子有 *Z*-型和 *E*-型两种异构体:*Z*-型即 *cis*-型,为顺式异构体,*E*-型也称 *trans*-型,为反式异构体,常态下反式异构体较为稳定。在 300~400 nm 的紫外光照射下,反式异构体进行 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁转化为顺式异构体;在可见光照射下,顺式异构体经过 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁返回到反式异构体。同时,能量较高的顺式异构体也可在热的作用下自发转变为热力学稳定的反式异构体,见图 1(a)。两种异构体在紫外-可见光谱中具有特定的吸收曲线^[13]。其中,反式异构体在 320 nm 处有一个强吸收峰,对应于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁;在 440 nm 处有一个弱吸收峰,对应于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。在转变为顺式结构后,原反式对应的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 p 轨道空间上接近相互正交,为了保持体系角动量守恒,跃迁过程会涉及电子自旋态的改变,被选率所禁阻。因此,宏观上对应 320 nm 处吸光度减弱; $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁过程此时则因为偶氮上孤对电子与苯环的部分共轭更加接近于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁过程,宏观上对应 440 nm 处吸光度增大,见图 1(b)。

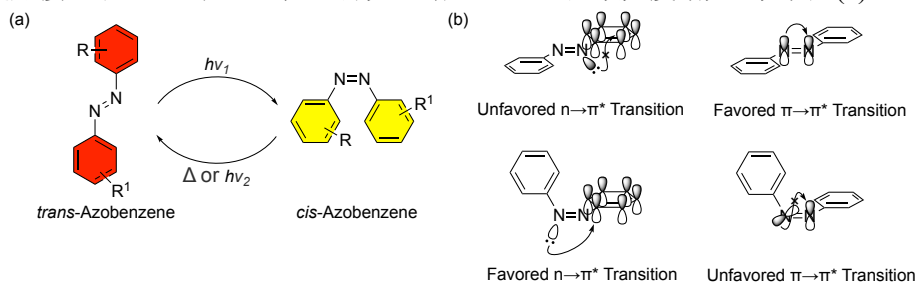


图 1 (a) 偶氮苯分子光开关机制示意图; (b) 偶氮苯分子 p 轨道示意图

本实验以较为简便的紫外-可见光谱法来研究实验体系的双向光异构性质,并进一步利用动力学分光光度法研究体系的热致顺-反异构化过程。该反应为一级反应,根据 Lambert-Beer 定律,在一定吸光度范围,任意时刻反式异构体浓度正比于体系吸光度 A , 可有^[14]:

$$\ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A} = kt$$

其中 A 为任意时刻反应溶液的吸光度； A_{∞} 为 $t = \infty$ 时反应溶液的吸光度，即为体系分子全部转变成反式异构体时的溶液吸光度； A_0 为计时起，反应溶液的吸光度。

在恒定温度下，通过监测体系溶液某一波长下吸光度的变化，可拟合得到该温度下热致异构反应的反应速率常数。根据 Arrhenius 公式，可以通过改变温度测定一系列顺-反热异构反应速率常数，再根据以下关系式测得该反应活化能：

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

2.1.2 合成方法

在强酸性条件下，苯胺与亚硝酸钠反应得到重氮盐。重氮盐与水杨醛在中性或弱酸性条件下发生偶联反应，得到偶氮化合物 2-羟基-5-[(*E*)-苯基偶氮基]苯甲醛(后文简称 **L1**)。前体 **L1** 与 2,4,6-三甲基苯-1,3-二胺在乙醇中缩合得到 Salen 型偶氮化合物 N, N'-双-(2-羟基-5-偶氮苯基亚苄基)-2,4,6-三甲基苯-1,3-二胺(后文简称 **H₂L**)。**H₂L** 去质子化后与 Zn^{2+} 等计量比形成双核金属环状配合物 $[\text{Zn}(\text{L})]_2$ (后文简称 **ZnL**)。配体及配合物合成流程如图 2 所示。

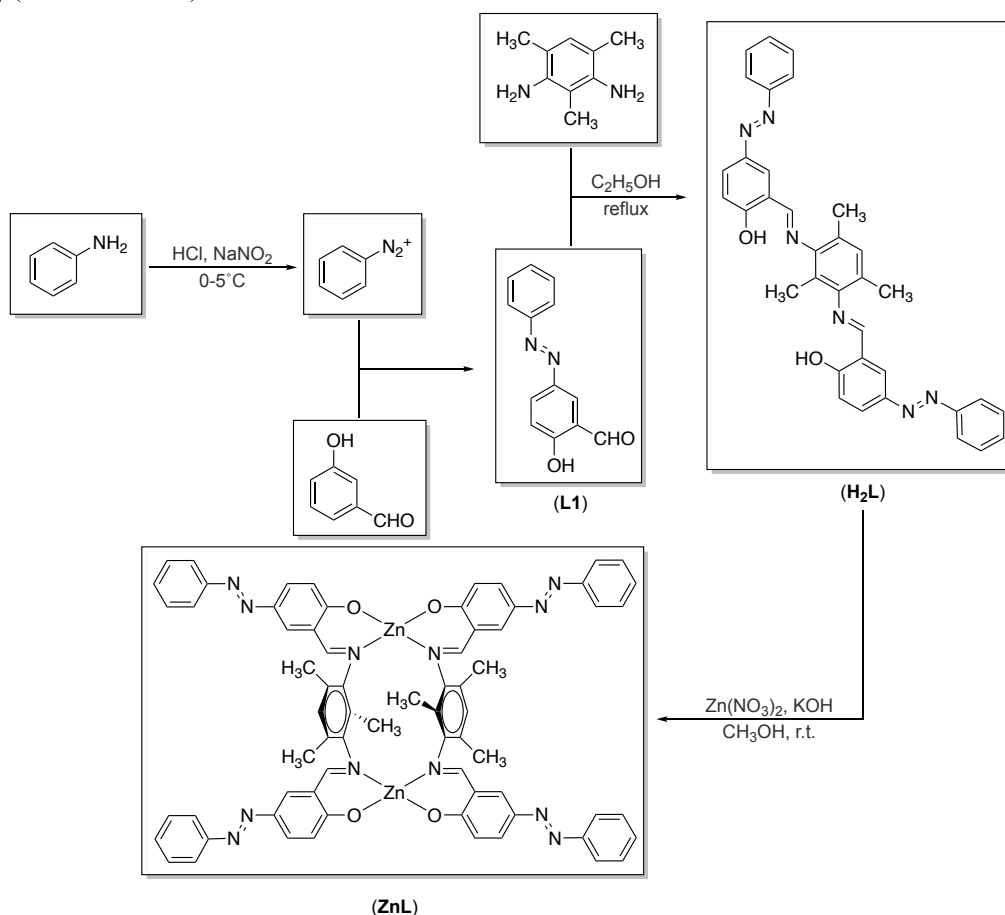


图 2 配体 **H₂L** 和配合物 **ZnL** 的合成流程图

2.2 试剂或材料

苯胺 (99.5%，安耐吉)，2-羟基苯甲醛 (水杨醛，98%，阿拉丁)，2,4,6-三甲基苯-1,3-二胺 (均三甲苯二胺，98%，伊诺凯)，亚硝酸钠、六水合硝酸锌、氢氧化钾、氢氧化钠、二氯甲烷、无水甲醇、无水乙醇 (EtOH)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO) 均为分析纯，氘代氯仿 (99.8 atom% D)，实验用水为去离子水。

2.3 仪器和表征方法

以下重点列出了表征及性质测试所用仪器。

核磁共振波谱仪 (Bruker-600)；元素分析仪 (Vario El)；傅里叶变换红外光谱仪 (IRAffinity-1S)，扫描范围：400~4000 cm^{-1} ，分辨率：4 cm^{-1} ，扫描 32 次；紫外-可见光谱仪 (上海美普达 UV-6100)，扫描范围：275~550 nm，扫描间隔：0.1 nm。

2.4 实验方法

2.4.1 配体及配合物合成

向 10 mL 去离子水稀释的苯胺溶液中 (含苯胺 10.5 mmol) 逐滴加入 4.0 mL 浓盐酸。随后，边搅拌边向其中滴加新配制的 20% 亚硝酸钠溶液 6.2 mL (含亚硝酸钠 22 mmol)，滴加过程中严格控制温度在 0~6 $^{\circ}\text{C}$ 之间，滴加完毕后继续在室温反应 20 min，得到淡黄色溶液。搅拌下缓慢地将 30 mL 由 0.62 g 氢氧化钠和 1.00 mL (10.0 mmol) 水杨醛配制的水溶液逐滴加入其中，过程中不断有黄色固体析出。在滴加过程的后期可能出现少量红色沉淀，表明局部 $\text{pH} \geq 7$ ，需要加强搅拌及控制滴速，同时监测反应液 pH ，使之始终不超过 7。滴加完毕后继续搅拌 10 min。减压过滤，并用无水甲醇洗涤，晾干，得到黄色固体产物 1.06 g，产率 45%。

H_2L 的合成：称取 2.26 g (10.0 mmol) **L1**，用 20 mL 无水乙醇加热溶解得到淡黄色溶液。称取 0.75 g (5.0 mmol) 2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺，用 15 mL 无水乙醇溶解得棕色溶液，并将其逐滴加入 **L1** 的乙醇溶液中，搅拌回流 30 min，冷却至室温后，析出固体，减压过滤，用无水乙醇洗涤，晾干，得到黄色固体产物 1.39 g，产率 50%。

ZnL 的合成：称取 0.18 g (0.50 mmol) **H_2L** 和 0.080 g (1.4 mmol) 氢氧化钾，加入 10 mL 无水甲醇溶解。向其中滴入 10 mL 六水合硝酸锌 (0.32 g, 0.50 mmol) 的甲醇溶液，析出黄色固体，继续加热回流 30 min，减压过滤，分别用 10 mL 无水甲醇和 5 mL 乙醚洗涤，晾干，得黄色粉末状固体 0.19 g，产率 93%。将所得黄色粉末用二氯甲烷溶解，在无水甲醇气氛中缓慢挥发，可得到橙红色块状晶体。

2.4.2 光异构性质

分别配制 **H_2L** (c , 1.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 **ZnL** (c , 0.50 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的二氯甲烷储备液，进一步稀释得到 **H_2L** (c , 10 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 **ZnL** (c , 5.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 二氯甲烷待测溶液。使用 1 cm 光程的具塞石英比色皿，在搅拌条件下进行样品的紫外-可见光谱测试。分别利用发射波长为 365 nm (紫外, 5 w 可调)、440 nm (蓝光, 10 w)、520 nm (绿光 10 w)、580 nm (黄光 10 w) 的 LED 灯照射样品。样品所受光照强度可通过照射距离及驱动电压调节，其相对强度使用照度计确定。

2.4.3 热致异构动力学

用不同溶剂稀释 **ZnL** 储备液，分别得到 **ZnL** 的乙醇、DMSO 溶液各 5 μM 。样品溶液置于 1 cm 光程的具塞石英比色皿，在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下，监测 375 nm 处的吸光度，温度平衡后，记为 A_{∞} 。使用发射波长为 365 nm (紫外, 5 w 可调) 的 LED 灯在搅拌下照射样品至接近光平衡。再将样品放入样品室，监测 375 nm 处的吸光度随时间的变化，每隔 30 s 记录一次，共记录 10 min，分别再在 30 $^{\circ}\text{C}$ ，40 $^{\circ}\text{C}$ ，50 $^{\circ}\text{C}$ 进行测定。

3 结果与讨论

3.1 配体 H_2L 及配合物 ZnL 的合成与结构表征

对文献的合成方法进行了改良，在保证产物产率及纯度的前提下，从开始合成到得到产物的时间可控制在 4 小时内。在偶氮偶联反应中，通过优化投料比，并监控接近终点时体系 pH ，使之始终小于 7，能够直接获得用于下一步反应的配体前体 **L1**，避免了原文献工作需用乙醚萃取的方式进行

粗产品提纯。合成得到的产品经元素分析、光谱 (FTIR、 ^1H NMR) 表征, 取得与文献工作一致的结果, 具体数据见补充材料。

元素分析表明最终产物 **ZnL** 组成为 $\text{C}_{70}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Zn}_2$, 通过 X-射线单晶衍射结果证实该配合物为双核环状金属配合物, 中心 Zn(II) 离子分别与两个配体一侧的羟基氧原子和亚胺上的氮原子配位。两个配体桥联相邻的金属离子形成双核结构基元。与文献报道不同的是, 本方法制备的配合物中不含结晶水。

从红外光谱可明显看到, 配体前体 **L1** 在 1666 cm^{-1} 处有明显的醛羰基特征吸收峰, 在 **H₂L** 中此吸收峰消失, 而在 1619 和 1478 cm^{-1} 处出现非常明显的吸收峰, 分别对应于醛亚胺及偶氮基团的 $\nu_{\text{C-N}}$ 和 $\nu_{\text{N=N}}$ 。其中, 位于 1619 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C-N}}$ 吸收峰在形成配合物 **ZnL** 后移至 1603 cm^{-1} , 位移明显且振动频率降低, 表明配体中醛亚胺的氮原子参与了配位。通过所合成的偶氮化合物在氘代试剂中的 ^1H NMR 结果, 可推测偶氮基团均以反式构型形式存在。在形成配合物 **ZnL** 之后, **H₂L** 中醛亚胺质子信号向高场位移 ($\delta = 8.51\text{ ppm}$), 说明 **H₂L** 去质子化后, 通过 N,O-螯合的配位点与金属 Zn^{2+} 离子配位。

3.2 配体 **H₂L** 和配合物 **ZnL** 的光异构互变性质

室温下, 配体 **H₂L** 在二氯甲烷中具有典型的反式偶氮苯类分子吸收光谱特征, 见图 3(a), 在 346 nm ($\epsilon, 4.5 \times 10^4\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 处有较强的吸收峰, 对应 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁; 在 442 nm ($\epsilon, 2.6 \times 10^3\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 附近有较弱且宽的吸收带对应 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。相较于 **H₂L**, 配合物 **ZnL** 紫外吸收谱带整体红移, 在 375 nm ($\epsilon, 1.0 \times 10^5\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 处有较强吸收峰对应 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收, $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带被 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带覆盖, 在 472 nm 处有肩峰, 见图 3(b)。

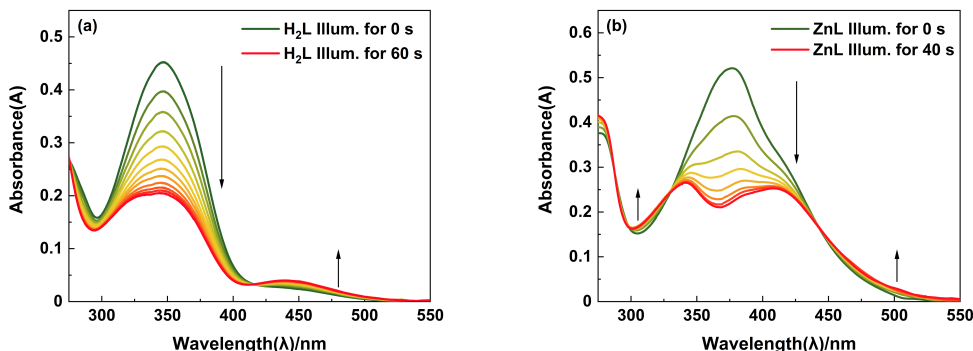


图3 *trans*-**H₂L** (a)及 *trans*-**ZnL** (b)的紫外-可见光谱随紫外光 ($\lambda = 365\text{ nm}$) 照射不同时间的变化图 (依次照射 5 s 至光饱和)

配体 **H₂L** 和配合物 **ZnL** 受到 $\lambda = 365\text{ nm}$ 紫外光照射后, 紫外吸收光谱具有显著的光响应特性。保持光照强度相同 (样品位置照度为 $4.00 \times 10^3\text{ Lux}$), 随光照累计时间的增加, **H₂L** 在 346 nm 处吸收强度逐渐减弱, 60 s 后达到光饱和, 并蓝移至 342 nm ($\epsilon, 2.0 \times 10^4\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 而位于 442 nm 处吸收峰强度逐渐增强, 于 415 nm 处出现等吸收点, 说明此时体系中存在两种结构的化合物。相较于配体 **H₂L**, 配合物 **ZnL** 的形成, 增加了分子刚性, 减少了振动弛豫造成的能量损失, 有效提高了光照量子产率, 从而使其光响应更灵敏, 40 s 内可达到光饱和。在达到光饱和的过程中, 位于 372 nm 处的最大吸收峰强度减弱且红移至 340 nm ($\epsilon, 5.3 \times 10^4\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)。而其他位置的吸收峰强度逐渐增强, 并在 442 nm 和 331 nm 处出现等吸收点。以上结果表明, 经紫外光照射后, 配体 **H₂L** 和配合物 **ZnL** 的分子都发生了顺-反异构反应, 且光照饱和时, 顺式构型与反式构型偶氮基团达到光平衡。

在一定照度下（样品位置照度为 $2.00 \times 10^3 \text{ Lux}$ ），利用不同波长的可见单色光分别照射达到光合饱和状态时的配体 **H₂L** 及配合物 **ZnL**，考察其光异构的逆过程，即顺-反异构反应。如图 4 所示，随着蓝光照射时间的增加，两种分子的紫外-可见光谱在较短时间内均有复原现象。说明发生光致顺-反异构反应，但至一定程度即达到光致异构平衡。*cis*-**ZnL** 较 *cis*-**H₂L** 的响应更快复原率更大，与两种反式结构分子受紫外光照射响应时间对比结果一致。相较于蓝光，两种分子对绿光响应均较慢，复原程度略小。另外两种分子对黄光几乎没有光响应，其变化主要为热致异构化占主导。以上结果可解释为蓝光发射波长与配合物与配体的 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收位置更为匹配，光量子产率更高。由此可见，该体系能够很好地展现偶氮苯类分子的“光开关”效应。较文献工作仅在可见光下进行顺-反热异构实验，本实验不仅大大减少了光照复原时间，同时更好的展现了光异构反应对光照波长的选择性。

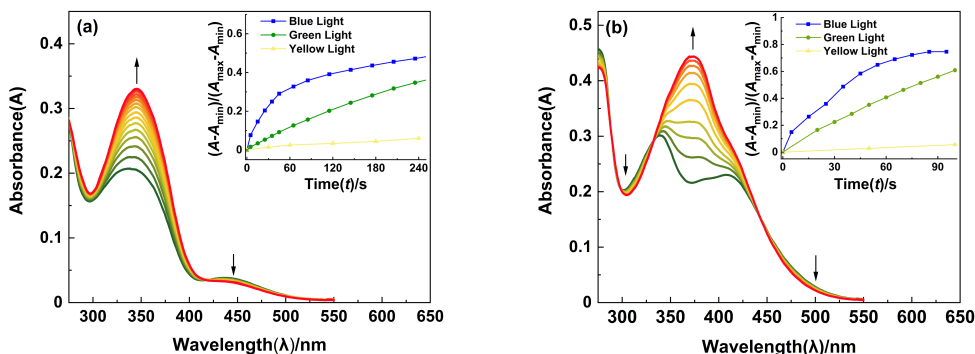


图 4 紫外光照平衡后，**H₂L** (a) 及 **ZnL** (b) 的紫外-可见光谱随蓝光照射不同时间的变化图；内插图：不同波长照射条件（ $\lambda_{\text{蓝光}} = 440 \text{ nm}$ ， $\lambda_{\text{绿光}} = 520 \text{ nm}$ ， $\lambda_{\text{黄光}} = 580 \text{ nm}$ ），吸光度复原程度随光照时间的变化

3.4 配体 **H₂L** 和配合物 **ZnL** 的热异构互变性质

基于偶氮分子热致异构的一级动力学特征，在避光条件下，考察了配合物 **ZnL** 在不同极性溶剂中的热致异构情况。结果表明，配合物 **ZnL** 中的偶氮基团可以在一定时间内由顺式构型热致转变为反式构型。利用吸光度-浓度关系可测定不同温度下反应的速率常数，并利用 Arrhenius 公式通过作图线性拟合（图 5）得到反应活化能 E_a ，结果列于表 1。

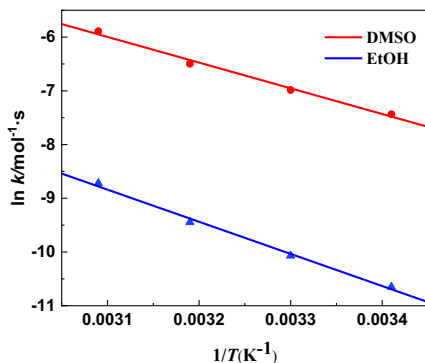


图 5 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图所得拟合曲线

从表 1 可以看出，不同温度下，配合物 **ZnL** 在乙醇中的热致异构反应速率小于其在 **DMSO** 中的反应速率，且在极性溶剂 **DMSO** 中的反应活化能更小，表明溶剂的极性对于反应动力学存在较大的影响。随着溶剂极性的增加，反应的活化能显著增大，表明异构化反应的过渡态极性要显著大于顺式异构体，从而证实了异构化过程中存在由 $\text{N}=\text{N}$ 双键断裂而带来的电荷分离过程，同时也进一

步表明反应经历了一个“扭曲”的过渡态而非直线过渡态^[14]。由于配合物 **ZnL** 的热致异构速率适中，可允许学生探索不同溶剂中配合物 **ZnL** 的动力学性质差异。

表1 **ZnL** 在不同温度下 DMSO 和 EtOH 中顺-反热异构反应速率常数

溶剂	EtOH	DMSO
偶极矩 μ (Debye) ^a	1.69	3.96
介电常数 ϵ ^b	25.3	47.2
k (s ⁻¹ , 20 °C)	2.37×10^{-5}	5.90×10^{-4}
k (s ⁻¹ , 30 °C)	4.24×10^{-5}	9.25×10^{-4}
k (s ⁻¹ , 40 °C)	7.91×10^{-5}	1.51×10^{-3}
k (s ⁻¹ , 50 °C)	1.63×10^{-4}	2.77×10^{-3}
E_a (kJ/mol)	49.7	39.8

^a, ^b 数据来源为 Haynes. W. M.; Lide. D. R.; Bruno. T. J.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed.; CRC Press, 2016; pp 15-16.

3.5 教学组织与安排

本实验内容可分为配体及配合物合成、红外表征及性质研究三部分。其中配体及配合物合成、红外表征、光异构性质研究（固定一组光照方案）以常规实验形式开展，以熟悉实验背景，训练和学习基本实验技能为侧重，学生两人一组，8 小时内完成。不同光照方案、不同溶剂中的光异构性质以及热致异构（见补充材料）以探究型实验形式开展，供学有余力且热情参与设计实验的同学完成，并共享数据。学生通过实验结果分析，更进一步地理解和掌握偶氮类化合物的光异构性质。实验具有较高的模块化特点，教师可以根据学校的实验条件、课时数、不同年级学生的水平安排教学内容，有针对性地训练学生的基本操作和运用理论知识解决实际问题的能力。

4 结语

本实验立足于偶氮苯及衍生物“光开关”效应这一科学研究热点，着眼于学生综合能力的培养，将科研文献工作转化为学生可以实际操作的综合化学实验。通过合成条件的优化，可在规定学时内合成得到配体 **H₂L** 及配合物 **ZnL**。两种产物均展现出显著的“光开关”效应，在光异构的逆过程中对不同波长的可见光具有选择性，其中配合物 **ZnL** 的光异构性质更灵敏，适合作为光开关实验教学模型。通过配合物 **ZnL** 在乙醇和 DMSO 溶剂中的热致异构动力学的研究，可让学生更深入地了解溶剂极性对光异构化反应的影响。以此为基础开展内容更为丰富的设计型、探究型实验。实验条件简单，结果可靠，且涉及有机合成、无机配合物制备及仪器表征等多个方面，将科研成果与实验教学有机结合，能够让学生充分了解科学研究的基本步骤及过程，有利于培养和提高学生的科研意识和综合应用所学知识的能力，融素质培养于训练之中的综合化学实验必将成为培养优秀本科生的重要平台，为学生今后从事化学领域的工作打下坚实的基础。

5 创新性/特点/特色声明

- (1) 所选偶氮金属配合物的“光开关”性质显著，适于实验教学；
- (2) 实验内容设计涵盖“光异构”研究的基本思路及研究方法；
- (3) 模块化高兼具综合性，利于各校根据自身情况选择开设。

参考文献

- [1] Mitscherlich, E. *Ann. Pharm.* **1834**, *12*, 311.
- [2] Hartley, G. S. *Nature*. **1937**, *140*, 281.
- [3] Merino, E.; Ribagorda, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1071.
- [4] Zhitomirsky, D.; Cho, E.; Grossman, J. C. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502006.
- [5] Tochitsky, I.; Kienzler, M. A.; Isacoff, E.; Kramer, R. H. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 10748.
- [6] Wiktor Szymanski, John M. Beierle, Hans A. V. Kistemaker, Willem A. Velema, Ben L. Feringa. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6114.
- [7] Seki, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1026.
- [8] 王乾晓, 李诗勉, 王琨, 周金梅, 林丽榕. *大学化学*, **2020**, *35* (9), 132.
- [9] Kosenkov, D.; Shaw, J.; Zuczek, J.; Kholod, Y. *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 1299.
- [10] Kumar, A.; Pandey, R.; Gupta, R. K.; Mishra, V.; Mobin, S. M.; Pandey, D. S. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6365.
- [11] 樊美公, 姚建年, 佟振合. *分子光化学与光功能材料科学*. 北京: 科学出版社, 2009.
- [12] Durgun, E.; Grossman, J. C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 854.
- [13] Beharry, A. A.; Woolley, G. A. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422.
- [14] Smith, S.; Bou-Abdallah, F. *J. Thermodyn. Catal.* **2017**, *8*, 181.