http://pmse.scu.edu.cn

光致变色螺吡喃衍生物的合成及固态下光变性能研究进展

徐 超，牛家嵘，王闻宇，乔子航，杜远远
（天津工业大学 纺织科学与工程学院，天津 300387）

摘要：近年来，以螺吡喃（SP）为主要功能团的刺激响应性材料得到了巨大的发展。螺吡喃类光致变色材料进行可逆异构化需要一定的构象自由度，而这在固体状态下很难保证，限制了螺吡喃的应用，因此，开发能在固态下实现光致变色的螺吡喃材料十分重要。文中综述了近年螺吡喃衍生物和含螺吡喃基聚合物的合成研究进展，对实现固态下的光致变色的方法、变色性能及相关应用进行了阐述，最后总结了提高螺吡喃固态下光致变色性能的策略。

关键词：光致变色；螺吡喃；衍生物；固态
中图分类号：O631.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555（2025）04-0164-10

螺吡喃（SP）化合物作为一种典型的双稳态分子体系，在外部刺激下（如紫外光等），其螺环上的C—O键吸收能量发生键断裂，弱极性、非共轭和无色的闭环结构（SP）转化为极性、共轭和强烈着色的亚花青结构（MC）[1]，如Fig.1所示。通常在可见光或加热条件下，热力学不稳定的MC形态逐渐闭环。开环-闭环的可逆进行伴随着吸收光谱的变化，属于典型的T型光致变色[2]。

螺吡喃闭环结构在近紫外区有吸收，可见光区域无吸收。紫外线（UV）辐照下转变为开环MC结构，MC具有完全离域的π电子系统，在500~600 nm出现吸收峰。这2种异构体在化学和物理性质上的不同，使其在光分子开关[3]、荧光探针[4]、信息存储[5]、智能织物[6]、药物运输[7]等领域得到了广泛的研究和应用。

相关研究表明，在非极性溶剂中，MC（B）与SP（A）通过静电作用会产生几种复合物：AB，BB和$A_{2\text{-}3}B$，复合物会进一步络合形成聚集体，聚集产生的空间位阻效应会阻碍异构化过程，表现为光变性能的丧失或抗光疲劳性差[8]。相比于溶液，固体基质中的自由空间更小，空间位阻效应更强。研究人员从螺吡喃分子入手，通过对螺吡喃进行改性修饰得到一系列衍生物，或者将其共价结合到聚合物体系中来实现固态下的光致变色。

1 光致变色螺吡喃衍生物

螺吡喃分子在异构化过程中需经历较大的分子构型变化，在固态下，紧密的分子排列产生了严重的

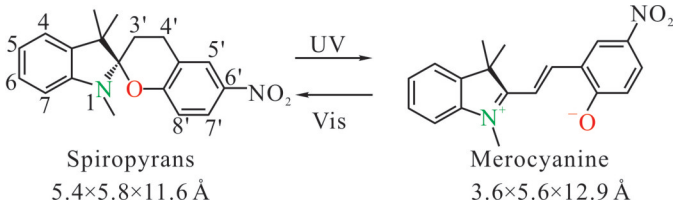


Fig. 1 Schematic diagram of photoisomerization of spiropyran and its size

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0057
收稿日期：2024-03-19
通讯作者：牛家嵘，主要从事纺织染整、纺织品功能整理研究，E-mail: rongjianiu@163.com

空间位阻，螺吡喃难以发生光致变色。研究人员进行了大量研究以实现其在固态下的光响应。目前报道的实现螺吡喃衍生物固态光致变色的主要策略包括：(1) 将位阻基团引入螺环结构或吲哚啉氮原子上；(2) 将螺吡喃引入聚合物体系。

Wu等[9, 10]探究了烷基取代基的链长与烷基取代基末端不同取代基对固态螺吡喃光致变色的影响。其中，链长碳原子数为8和末端原子为Br的衍生物表现出最优的光致变色性质。烷基链的延长增加了分子的柔性，形成了较大的自由空间，有利于SP→MC的转化，但链长的增加导致了极性的降低和范德华力的增加，分子容易堆积，不利于光异构化。而末端的H，Br，I在原子大小和电子效应方面具有很大差异，原子大小会影响分子的堆积密度，卤素原子对其他分子的阳离子氮的给电子效应会影响MC的热力学稳定性。

长链烷基的引入可以带来异构化足够的自由体积，有助于实现螺吡喃固态下的光刺激响应，但是链末端的原子的电子效应也会影响衍生物的变色性能，所以，这2种效应的平衡是获得最佳变色性能的关键。为避免过长烷基链的负面影响，相关研究将刚性位阻基团与SP共价结合，制备可以实现固态下光致变色的衍生物。He等[11]分别将叔丁基二甲基氯硅烷（TBDM）和叔丁基二苯基氯硅烷（TBDP）与SP-OH共价结合；Ding等[12]以SP-OH和三苯基氯硅烷（TPCS）为原料，在催化剂的作用下得到硅烷修饰的SP衍生物。衍生物在固体状态下能对紫外线辐射做出快速响应。硅烷基的非平面结构能提供足够的自由体积，有利于SP进行可逆异构化，且硅烷基的引入也赋予了SP衍生物对机械力的响应能力，粉末在

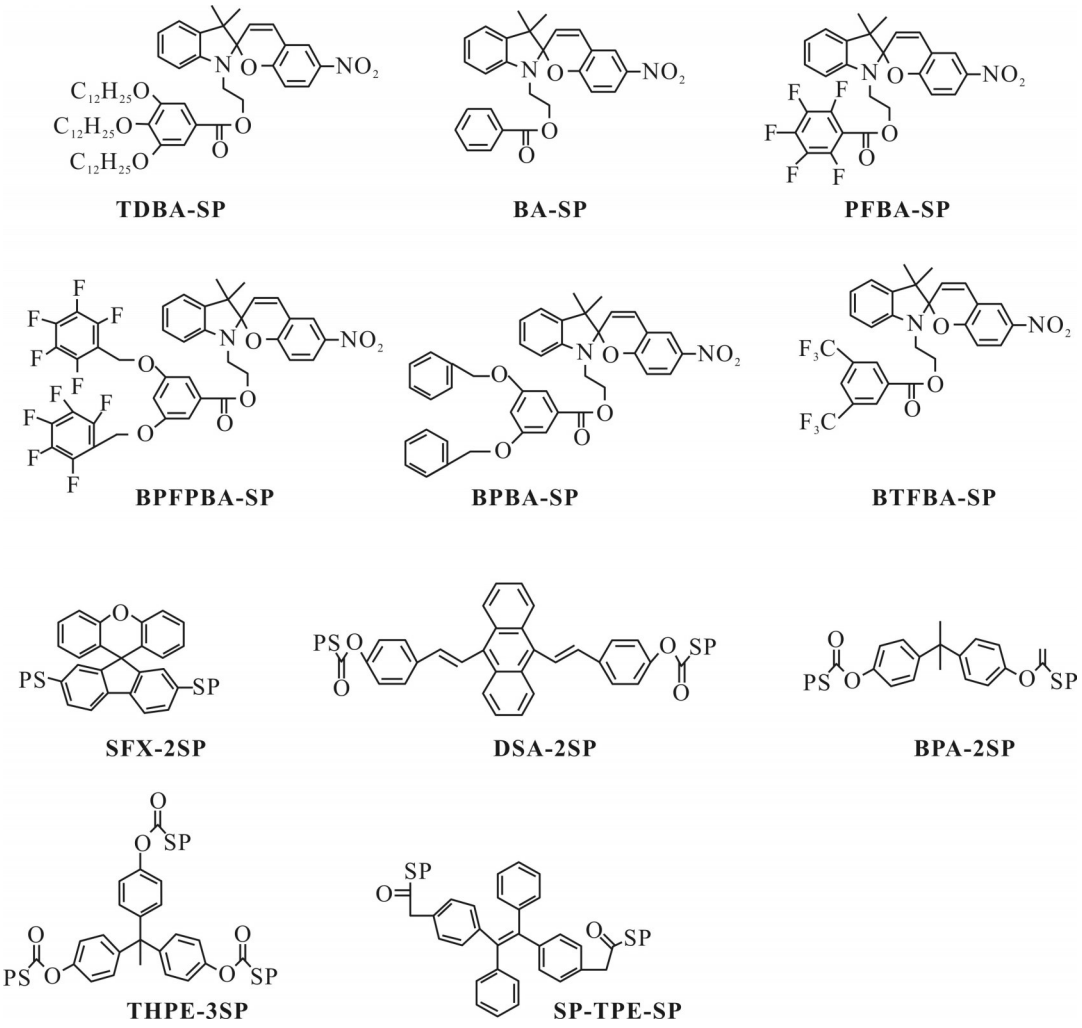


Fig. 2　Modification of spiropyranan by benzoic acid groups

研磨后颜色和荧光发射都有不同程度的变化。

Yang等对刚性位阻基团进行了广泛深入的研究，将3,4,5-三十二烷基氧基苯甲酸（TDBA）[13]、苯甲酸（BA）、2,3,4,5,6-五氟苯甲酸（PFBA）、3,5-二(2,3,3,4,5,6-五氟苯氧基)苯甲酸（BPFPBA）、3,5-二(苯氧基)苯甲酸（BPBA）[14]及3,5-双三氟甲基苯甲酸（BTFBA）[15]等通过温和的酯化反应引入到SP-OH吲哚氮上得到一系列衍生物，如Fig.2所示，分子体积明显增大，衍生物粉末和聚合物薄膜能在紫外辐照下30~60 s内发生颜色变化；又分别用4-苯氧基-N-乙基氨基-1,8-萘酰亚胺（Ph-MH）和含氨基的罗丹明B（Rb-NH_2）与SP-COOH通过酰化反应得到具有较大体积的衍生物[16, 17]，Ph-MH和Rb-NH_2的荧光发射和开环体MC的紫外吸收存在部分重叠，形成以Ph-MH和Rb-NH_2为给体，MC为受体的荧光共振能量转移过程（FRET），实现了荧光颜色的可逆切换，可以用于动态防伪材料。这些衍生物中SP与位阻基团多为1:1，通过对衍生物的吸收光谱和荧光光谱研究发现，位阻基团的平面性越好，光响应速度越慢，而位阻基团体积越大，MC→SP的转换速率越慢，原因在于具有大体积和平面结构的衍生物分子堆积程度更加严重。

此外，部分研究采用1个位阻基团结合多个螺吡喃分子。Wang等[18]在螺（芴-9,9′氧杂蒽）(SFX)的活性位点上接入2个SP分子得到衍生物SFX-2SP，高扭曲的SFX提供了充分的自由体积使SFX-2SP粉体和在PMMA薄膜中都表现出良好的光变性能；Qi等[19]将2个SP-COOH分子通过酯化反应接到9,10-双(4-羟基苯基)蒽(DSA-2OH)上，DSA-2SP具有出色的可逆吸收/发光调制能力；何哲[20]将SP作为发色团引入双酚A(BPA)和1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷（THPE）上，得到2种树突状光致变色分子，如Fig.3所示，它们在粉末和薄膜中表现出可逆光致变色性质；Wu等[21]用四苯乙烯连接2个SP分子得到新型光致变色化合物SP-TPE-SP；Chen等[22]通过长链烷基将TPE与2个SP共价连接得到SP-TPEm(m=4, 6)，而TPE与SP连接的位点不同，其变色性能也有差异。TPE高度扭曲的分子结构使SP基团可以在固

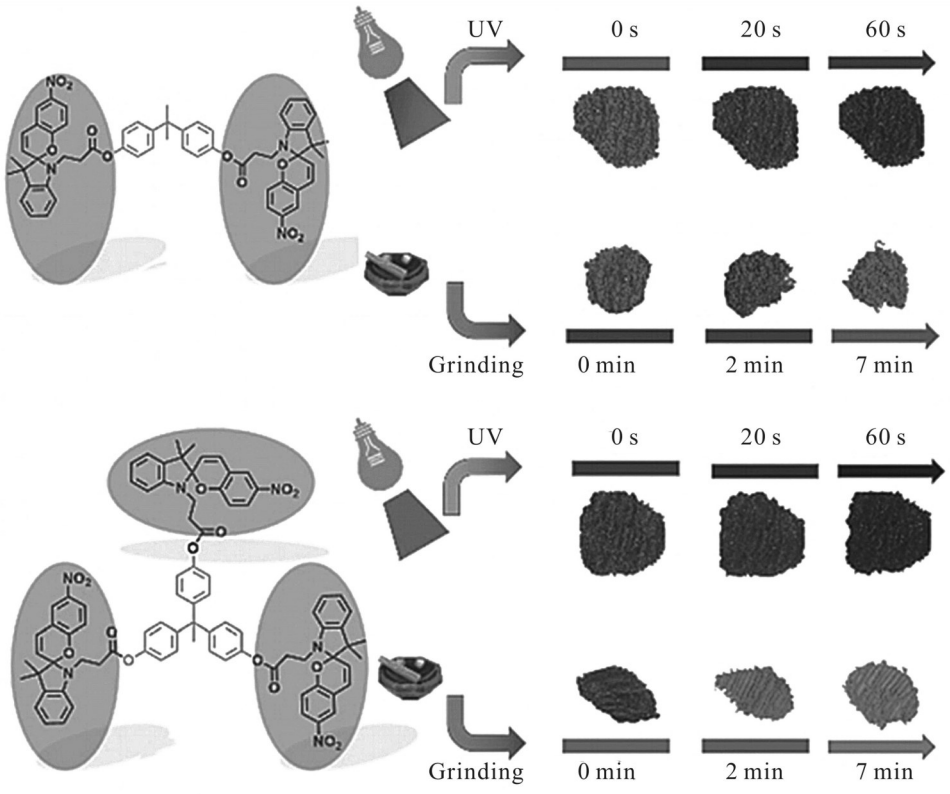


Fig. 3 Color pictures of BPA-2SP and THPE-3SP powders after UV irradiation and grinding[20]

态下异构化。这些含有多个SP基团的衍生物比1:1型衍生物体积更大，但固态下光响应速度和褪色速率明显减慢，在黑暗中可以保持24 h甚至更长时间不褪色，颜色对比度也降低，这与上述部分研究现象一致。研究人员认为，更大体积的衍生物在空间自由度上有一定的优势，但较高的MC密度使得相邻分子间MC结构的相互作用加强，进而影响了光致变色性质[23]。

从以上研究可以看出，SP衍生物在固态下的变色性能主要受限于自由体积和聚集程度，刚性非平面结构的位阻基团通过酯化、酰胺化反应与SP结合，衍生物的抗光疲劳性能和变色性能得到了明显的提高。

2　光致变色螺吡喃聚合物

螺吡喃化合物在很多情况下需要在聚合物基底中使用。通过物理直接共混的方法，SP常常会出现抗光疲劳性差、负光致变色、迁移、聚集等不良现象，采用接枝、共聚等方式通过共价键的形式将螺吡喃结合到聚合物链上，能有效提升SP的光致变色性能和应用中的稳定性，解决直接共混造成的问题[24, 25]。本文基于SP在聚合物中的位置论述光致变色SP改性聚合物的研究进展。

2.1　主链螺吡喃聚合物

螺吡喃的异构化涉及分子构型的变化，键的断裂和旋转需要一定的自由体积，当吡喃环和吲哚啉分别被键合到聚合物主链时，光异构化更加困难。但仍有研究者采用这种方式来制备光响应材料。Tian等[26]首先将1,8号位含有羟基的螺吡喃二醇与己二酸通过酯化反应合成含2个羧基的HOOC-SP-COOH，然后在己内酰胺的开环反应后加入HOOC-SP-COOH，成功将SP键合到聚酰胺（PA6）主链上，PA6薄膜在UV辐照下由黄色转变为微红色，经过20次循环后吸光度没有明显衰减，这是首次将SP键合到聚酰胺材料；Wang等[27]采用二异氰酸酯与螺吡喃二醇制备出OCN-SP-NCO，然后加入到己内酰胺的开环聚合反应中，得到了链末端为己内酰胺的光致变色PA6，如Fig.4所示。随着SP含量的增加，改性PA6的相对分子质量明显高于原PA6，吸光度也逐渐增大，归因于SP的扩链剂作用。对共聚物的微观结

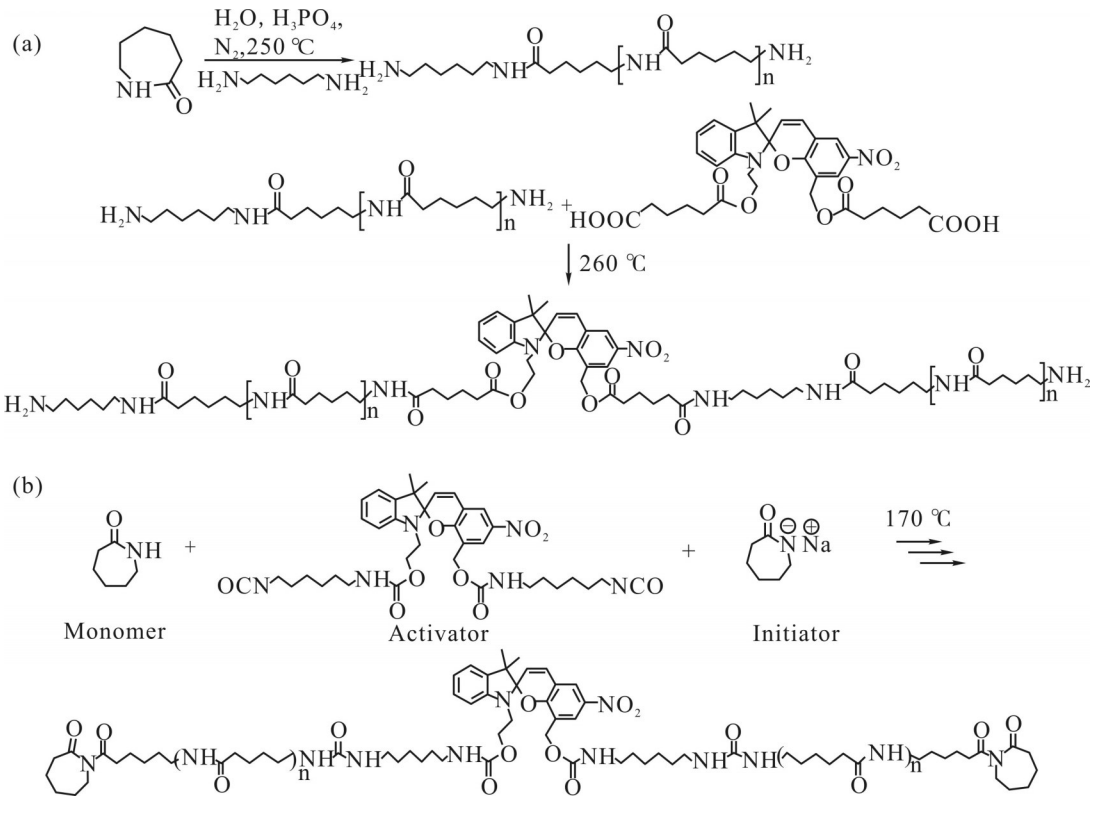


Fig. 4 (a) Synthesis route of HOOC-SP-COOH modified PA6[26]; (b) OCN-SP-NCO modified PA6 synthesis route[27]

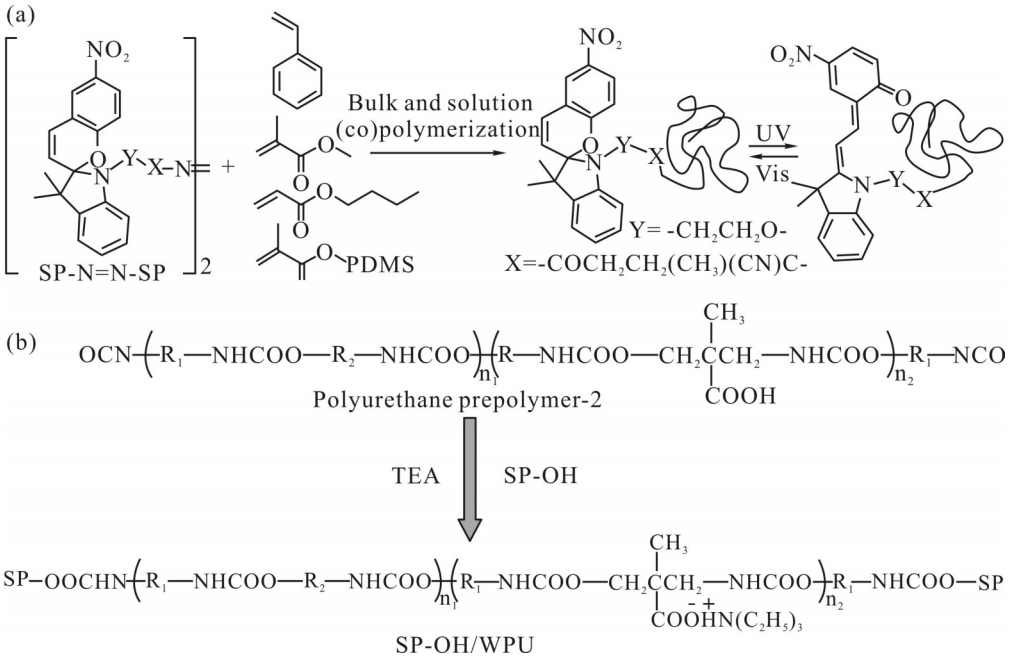


Fig. 5 (a) Polymerization of SP-In with vinyl-containing monomers[30]; (b) schematic diagram of PU polymerization with SP terminal group[33]

构研究发现，SP的加入影响了共聚物的结晶行为，只有PA6部分可以结晶导致共聚物的结晶度下降，由此得到更多的自由空间，有利于光异构化的进行。另外，酰胺基上的质子会与MC结构的酚酸氧负离子结合形成质子化MCH，这可以用来解释改性PA6薄膜呈黄色。处于主链的SP虽然赋予了材料光致变色性能，但一定程度上会破坏大分子链的有序性，影响材料的物理化学性质。因此，将SP作为发色团置于聚合物主链上的研究相对较少。

2.2 含螺吡喃端基的聚合物

将SP以端基形式引入聚合物可减小对材料性能的影响，而聚合物链末端运动具有的自由度可为光异构化提供足够的自由体积，同时可以很大程度上防止SP的聚集，提高抗光疲劳性能。

Bazzan等[28, 29]先将SP接枝到金属氧酸盐（POM）上，再与甲基丙烯酸酐、MMA共聚，聚合物粉末或混入PMMA中均表现出高效的光致变色性能；Vasantha等[30]首先合成了具有对称结构的螺吡喃官能化偶氮引发剂（SP-In），然后使用SP-In与常见的含有乙烯基的单体(如苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、二甲基硅氧烷(PDMS))通过自由基聚合反应得到一系列含SP端基的高分子聚合物，如Fig.5(a)所示，聚合物固体粉末在UV辐照60 s后颜色发生明显变化。Wang等[31]以聚四氢呋喃、二苯基甲烷二异氰酸酯、1,4丁二醇和SP制备了SP为端基的聚氨酯材料，该聚氨酯不仅具有良好的光致变色性能，还能实现紫外驱动形状变化。Baot[32]、Fan等[33]将羟乙基螺吡喃加入到聚氨酯合成反应体系中，制备了含SP端基的水性聚氨酯（SP-WPU），如Fig.5(b)所示。SP-WPU薄膜在UV辐照下2 min内吸光度达到最大值，且UV/Vis交替辐照20余次后吸光度变化较小，聚氨酯软段的类溶剂环境为螺吡喃端基异构化提供了足够的自由体积。相比于其他酯溶性聚合物体系，SP-WPU体系独有的水溶性在绿色加工方面具有很大的优势。

2.3 含螺吡喃侧基的聚合物

螺吡喃位于大分子链端的聚合物具有优异的光变性能，但端基数量有限。为了提高SP在聚合物中的密度，相关研究将螺吡喃以侧基的形式引入聚合物体系中。Liu等[34]将含SP的乙烯基交联剂（SPA）与低聚（环氧乙烷）单丙烯酸酯单体（OEOA）通过自由基聚合，制备了具有水溶性光可逆的共聚物；Wang等[35]将SPA与甲基丙烯酸羟乙酯（HEMA）、MMA、BA通过乳液聚合得到了光响应性丙烯酸酯

胶乳，该乳胶涂层的棉织物经50次皂洗和20次光照循环后还具备快速的光响应性能和抗光疲劳性，基本上克服了染色、微胶囊等工艺存在的染料吸收率低、扩散性差等缺点；Keyvan等[36]采用乳液聚合法，以疏水性丙烯酸偶氮咔唑乙酯（AzoCzEA）和亲水性丙烯酸螺吡喃乙酯（SPEA）与MMA共聚，得到含SP侧基的聚合物，AzoCzEA与SP之间存在FRET现象；Khakzad等[37, 38]采用可逆加成-断裂链转移聚合法（Reversible addition fragmentation radical transfer，RAFT），4-氰基-4-(苯基巯基硫基)戊酸(CPTTPA)为RAFT试剂，甲基丙烯酸二甲胺乙酯（DMAEMA）、MMA、St、SP聚合制备得到了具备光响应能力的乳胶颗粒，颗粒对UV/Vis，CO_2，pH做出了颜色变化，经过10余次的UV/Vis循环后没有出现明显疲劳。

Sharifian等[39]制备了螺吡喃丙烯酸乙酯（SPEA），以SPEA，BA和MMA为共聚单体得到了纳米乳胶颗粒，探究了共聚物玻璃化温度（T_g）和极性对变色性能的影响。发现BA含量的增加导致共聚物的T_g降低，UV辐照后吸收强度呈增长趋势，这是因为BA含量增加使共聚物链的柔韧性提高，有利

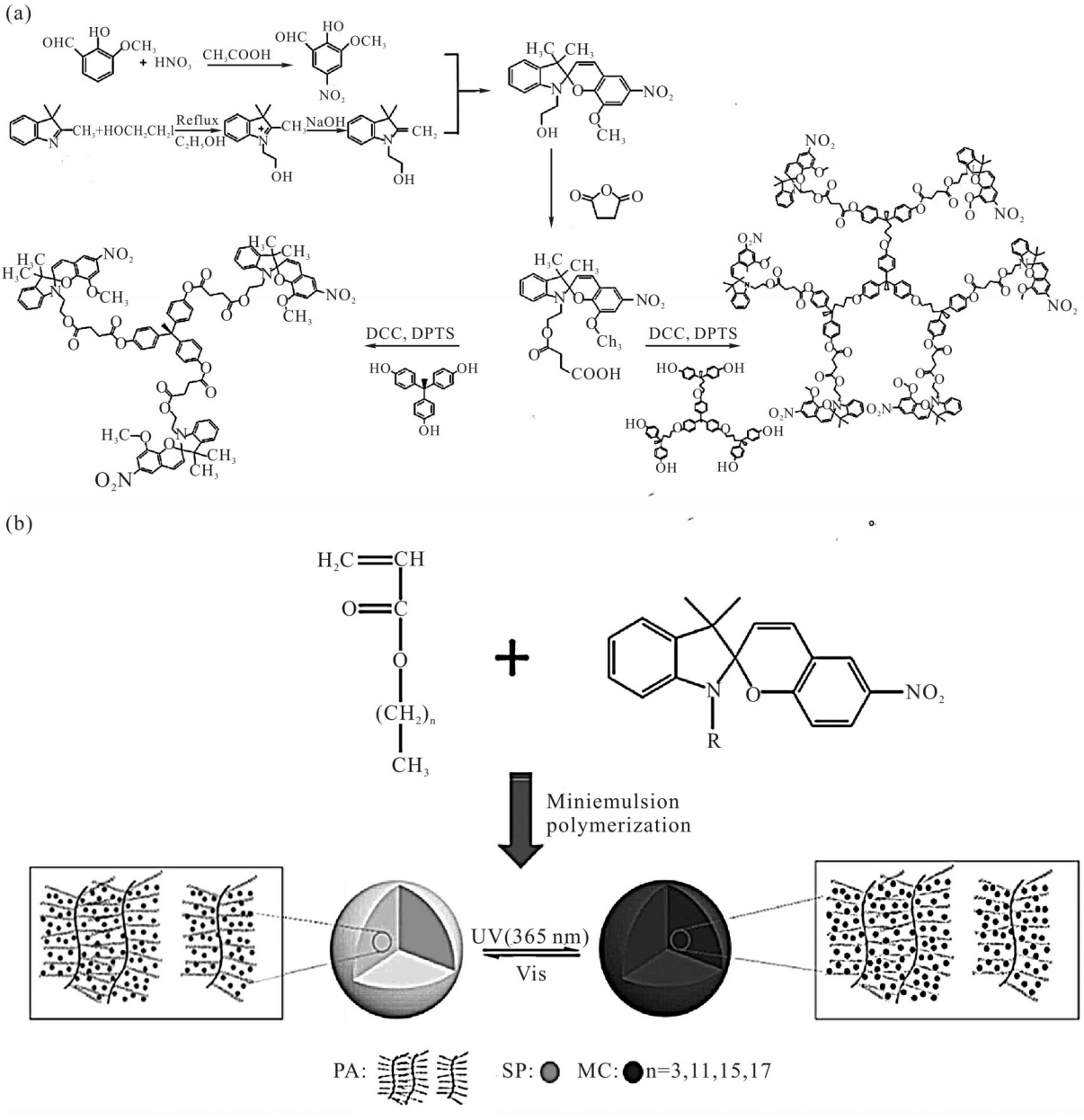


Fig. 6 (a) Schematic synthesis of dendritic macromolecules containing SP[46]; (b) distribution of SP in dendritic polymers[49]

于SP异构化时的自由旋转，但BA极性较弱，共聚物链极性的降低引起MC结构的不稳定，阻碍了SP→MC转化。Abdollahi课题组在SP纳米乳胶颗粒方面进行了大量研究，以SP、MMA、BA、AzoCzEA、甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）等为单体，采用乳液聚合法制备了具有优良光变性能的乳胶颗粒，系统探讨了SP浓度、各单体比例对纳米颗粒粒径及变色性能的影响[40-44]。

螺吡喃以侧基的形式结合在聚合物主链上，所得到的纳米颗粒具有高效的光响应速度、高颜色对比度、强荧光发射和良好的抗疲劳性，不仅实现了螺吡喃在固态下的光致变色，同时也解决了螺吡喃水溶性差带来的加工难题，可以应用在防伪油墨、变色纸、发光材料等方面[45]。在聚合物体系中，SP的光致变色性能主要受限于链的柔性、极性及周围介质的质子性，所以，在将SP引入聚合物中时，需要考虑聚合物链的性质和SP光变性质的平衡。

2.4 含螺吡喃枝状聚合物

枝状大分子具有独特的分子结构，外围高密度的反应位点可以用活性发色基团进行功能化，以增加材料单位质量的发色团密度。Cho等[46]通过多步反应合成了在链端含有SP基的树状大分子，如Fig.6(a)所示；Razavi等[47]将聚酰胺-胺（PAMAM）树突状大分子与SP以酯键相连，得到光致发光的树突状结构（SP-PAMAM）。Gao等[48]以具有不同烷基侧链长度的丙烯酸酯通过微乳液聚合法得到负载有SP的梳状聚合物纳米颗粒，侧链较长 的梳状丙烯酸酯聚合物纳米乳液具有更好的光响应性和更优异的抗光降解能力，得益于梳状烷基侧链的强相互作用和链柔韧性光异构化提供了有效的空间。Li等[49]以具有非极性长链的丙烯酸十八酯（SA）和SP微乳液聚合制备梳状聚合物纳米颗粒，如Fig.6(b)所示，将颗粒添加到聚乙烯醇(PVA)/聚乙烯亚胺(PEI)溶液中，通过静电纺丝技术制备了新型的可逆光响应纳米纤维膜（NFM），NFM在紫外线照射下表现出优异的光响应性、光可逆性和抗疲劳性。将SP连接在树枝状大分子上是获得高光密度的有效途径，SP分子均匀分布在烷基侧链之间，足够的自由体积和侧链的包裹实现了相对较高的光致变色效率、颜色稳定性和循环耐久性。

3 总结与展望

螺吡喃的分子结构简单、易修饰，从发现到现在的几十年研究里，开发出了大量以螺吡喃为基础的光变材料，使用环境也不再局限于液体环境，实现了螺吡喃在固态下的光致变色。除了包覆、封装手段，目前实现螺吡喃固态下光响应主要有两大策略：一是位阻基团的修饰，长链烷基、芳香族结构带来的空间占位可以使衍生物在固态下表现出优良的变色性能；二是将螺吡喃作为发色团引入聚合物体系中，其中透明度较高的丙烯酸酯类聚合物应用最为广泛，聚合物链性质对变色性能的影响也进行了实验研究。

位阻基团的引入和聚合物体系能够有效拓宽螺吡喃的应用场景，在位阻基团的选择中，不再局限于提供自由体积，多功能化成为研究重点。螺吡喃基聚合物材料研究中，各种聚合物体系的研究已经十分充分，但是，体系中螺吡喃的变色性能还不够优异，未来，更多的聚合物体系、新的聚合方法、多功能化、性能提升等会是新的研究热点。此外，仍有部分问题需要解决：螺吡喃及其衍生物被分散在固体基质中时的聚集形态缺乏明确的表征，聚集程度与变色性能的关系不明确；螺吡喃还只是在紫外刺激下异构化，功能单一，而且紫外线的高能量和破坏性会对基材和生物组织造成损伤，限制了在相应器件中的应用。对于螺吡喃材料，提升异构化效率和抗光疲劳性是核心问题，开发具有合理响应性，功能多样化的螺吡喃材料也是重要的研究方向。

参考文献：

[1] Kortekaas L, Browne W R. The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48: 3406-3424.

[2] Lukyanov B S, Metelitsa A V, Voloshin N A, *et al*. Solid state photochromism of spiropyrans[J]. International Journal of Photoenergy, 2005, 7: 17-22.

[3] 杨闰清. 基于螺吡喃的固态荧光开关的设计、合成及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
Yang R Q. Design, synthesis and property of spiropyran-based solid state fluorecent photoswitch[D]. Changchun: Jilin University, 2022.

[4] 周满, 荣明伟, 梁玄, 等. 新型螺吡喃衍生物识别铁、铅金属离

子高效光驱动比色和荧光探针[J]. 化学反应工程与工艺, 2023, 39(2): 152-158.
Zhou M, Rong M W, Liang X, *et al*. A novel photochromic and fluorescent probe for the identification of icon and lead metal ions with spiropyran derivatives[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2023, 39(2): 152-158.

[5] Li Y, Yang Y, Guo X, *et al*. Achieving enhanced photochromism of spiropyran in pretreated nanoporous lanthanide metal-organic frameworks for information storage applications[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6: 5817-5825.

[6] 唐蔚然, 王婧怡, 陆麟霞, 等. 螺吡喃光致变色染料及其在纺织领域的应用研究[J]. 现代丝绸科学与技术, 2024, 39(4): 27-31.
Tang W R, Wang J Y, Lu L X, *et al*. Research of spiropyran-based photochromic dyes and their textile applications[J]. Modern Silk Science & Technology, 2024, 39(4): 27-31.

[7] Fagan A, Bartkowski M, Giordani S. Spiropyran-based drug delivery systems[J]. Frontiers in Chemistry, 2021, 9: 720087.

[8] Kalisky Y, Williams D J. Laser photolysis studies of spiropyran-merocyanine aggregate formation in solution[J]. Chemical Physics Letters, 1982, 86: 100-104.

[9] Zhang L, Deng Y, Tang Y, *et al*. Solid-state spiropyrans exhibiting photochromic properties based on molecular flexibility [J]. Materials Chemistry Frontiers, 2021, 5: 3119-3124.

[10] Deng Y, Zhang L, Zhang C, *et al*. Tailoring effects of the chain length and terminal substituent on the photochromism of solid-state spiropyrans[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2021, 19: 8722-8726.

[11] He J, Yang Y, Li Y, *et al*. Multiple anti-counterfeiting guarantees from simple spiropyran derivatives with solid photochromism and mechanochromism[J]. Cell Reports Physical Science, 2021, 2: 100643.

[12] Wang Z, Ding Z, Yang Y, *et al*. Time-resolved encryption via photochromic and mechanochromic system based on silane-substituted spiropyran[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 457: 141293.

[13] Yang Y, Wang Z, Wu H, *et al*. Dual-stimuli response of spiropyran derivative modified by long-chains: high-contrast photochromism and mechanochromism[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2022, 6: 1948-1955.

[14] Yang Y, He J, He Z, *et al*. Enhancement of solid-state reversible photochromism by incorporation of rigid steric hindrance groups [J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9: 2001584.

[15] He J, Zhao H, 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: 17939-17944.

[16] Yang Y, Chen Y, Li Y, *et al*. Acid-, mechano- and photochromic molecular switches based on a spiropyran derivative for rewritable papers[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2022, 6: 916-923.

[17] Wu H, Wu W, Hu L, *et al*. Time-resolved encryption from a spiropyran derivative: high-contrasted and multi-state mechanochromism, photochromism and thermochromism[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469: 143781.

[18] Wang L, Xiong W, Tang H, *et al*. A multistimuli-responsive fluorescent switch in the solution and solid states based on spiro [fluorene-9,9'-xanthene]-spiropyran[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7: 9102-9111.

[19] Qi Q, Li C, Liu X, *et al*. Solid-state photoinduced luminescence switch for advanced anticounterfeiting and super-resolution imaging applications[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139: 16036-16039.

[20] 何哲. 螺吡喃固态光致变色性能的研究及柔性防伪材料的制备[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2022.
He Z. Study on solid-state photochromic properties of spiropyran and preparation of flexible anti-counterfeiting materials[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2022.

[21] Wu Z, Pan K, Mo S, *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: 30879-30886.

[22] Wu L, Chen R, Luo Z, *et al*. Solid-state photochromism and acidochromism multifunctional materials constructed by tetraphenylethene and spiropyran[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55: 12826-12835.

[23] Qi Q, Qian J, Ma S, *et al*. Reversible multistimuli-response fluorescent switch based on tetraphenylethene-spiropyran molecules[J]. Chemistry - A European Journal, 2015, 21: 1149-1155.

[24] 鲍艳, 韩旆, 张文博, 等. 螺吡喃类刺激响应变色聚合物的研究进展[J]. 材料导报, 2024, 38(17): 273-281.
Bao Y, Han S, Zhang W B, *et al*. Research progress of spiropyrans stimuli-responsive chromotropic polymers[J]. Materials Reports, 2024, 38(17): 273-281.

[25] 李葱葱, 西鹏, 王超华, 等. 具有光致变色功能的纤维素接枝共聚物的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(12): 149-154.
Li C C, Xi P, Wang C H, *et al*. Preparation and characterization of cellulose grafting copolymer with photochromic functions[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(12): 149-154.

[26] Tian S, Zhang J, Zhou Q, *et al*. Photochromic polyamide 6 based on spiropyran synthesized via hydrolyzed ring-opening polymerization[J]. Polymers, 2021, 13: 2496.

[27] Wang W, Tian S, Lu J, *et al*. Highly sensitive photoresponsive polyamide 6 nanofibrous membrane containing embedded spiropyran[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 18775-18794.

[28] Oms O, Hakouk K, Dessapt R, *et al*. Photo- and electrochromic properties of covalently connected symmetrical and unsymmetrical spiropyran-polyoxometalate dyads[J]. Chemical Communications, 2012, 48: 12103-12105.

[29] Bazzan I, Bolle P, Oms O, *et al*. The design of new photochromic polymers incorporating covalently or ionically linked spiropyran/polyoxometalate hybrids[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5: 6343-6351.

[30] Vasantha V A, Chen J, Zhao W, *et al*. Cast, dip, spray, and print-covalently embedded photochromic materials from a versatile spiropyran conjugate[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5: 1696-1706.

[31] Wang X, He Y, Leng J. Smart shape memory polyurethane with photochromism and mechanochromism properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307: 2100778.

[32] Bao L, Sun J, Li Q. Synthesis and properties of waterborne polyurethane containing spiropyran groups[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21: 1-7.

[33] Bao B, Fan J, Wang W, *et al*. Photochromic cotton fabric prepared by spiropyran-ternimated water polyurethane coating [J]. Fibers and Polymers, 2020, 21: 733-742.

[34] Liu B, Brown J R, Zeng C, *et al*. Spiropyran-containing water-soluble and photoreversible copolymers[J]. Polymer, 2023, 272: 125827.

[35] Wang W, Yi L, Zheng Y, *et al*. Photochromic and mechanochromic cotton fabric for flexible rewritable media based on acrylate latex with spiropyran cross-linker[J]. Composites Communications, 2023, 37: 101455.

[36] Keyvan Rad J, Mahdavian A R. Photoswitchable dual-color fluorescent particles from seeded emulsion polymerization and role of some affecting parameters on FRET process[J]. European Polymer Journal, 2017, 88: 56-66.

[37] Khakzad F, Mahdavian A R, Salehi-Mobarakeh H, *et al*. Redispersible PMMA latex nanoparticles containing spiropyran with photo-, pH- and CO_2-responsivity[J]. Polymer, 2016, 101: 274-283.

[38] Khakzad F, Mahdavian A R, Salehi-Mobarakeh H, *et al*. A step-wise self-assembly approach in preparation of multi-responsive poly(styrene-co-methyl methacrylate) nanoparticles containing spiropyran[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 515: 58-69.

[39] Sharifian M H, Mahdavian A R, Salehi-Mobarakeh H. Effects of chain parameters on kinetics of photochromism in acrylic-spiropyran copolymer nanoparticles and their reversible optical data storage[J]. Langmuir, 2017, 33: 8023-8031.

[40] Alidaei-Sharif H, Roghani-Mamaqani H, Babazadeh-Mamaqani M, *et al*. Photochromic polymer nanoparticles as highly efficient anticounterfeiting nanoinks for development of photo-switchable encoded tags[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2023, 436: 114343.

[41] Abdollahi A, Dashti A. Photoluminescent nanoinks with multilevel security for quick authentication of encoded optical tags by sunlight: effective physicochemical parameters on responsivity, printability, and brightness[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 44878-44892.

[42] Abdollahi A, Roghani-Mamaqani H, Razavi B, *et al*. Photoluminescent and chromic nanomaterials for anticounterfeiting technologies: recent advances and future challenges[J]. ACS Nano, 2020, 14: 14417-14492.

[43] Abdollahi A, Ghasemi B, Nikzaban S, *et al*. Dual-color photoluminescent functionalized nanoparticles for static-dynamic anticounterfeiting and encryption: first collaboration of spiropyran and coumarin[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 7466-7484.

[44] 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: 9571-9583.

[45] 段华田. 含有螺吡喃侧基的光致变色荧光高分子的合成及防伪应用[D]. 苏州: 苏州大学, 2022.
Duan H T. Synthesis of photochromic fluorescent polymers containing pendent spiropyran for anti-counterfeiting[D]. Suzhou : Suzhou University, 2022.

[46] Cho M J, Kim G W, Jun W G, *et al*. Multifunctional photochromic spiropyran dendrimers and their relaxation behaviors of photochromism[J]. Thin Solid Films, 2006, 500: 52-60.

[47] Razavi B, Roghani-Mamaqani H, Salami-Kalajahi M. Stimuli-responsive dendritic macromolecules for optical detection of metal ions and acidic vapors by the photoinduced electron transfer mechanism: paper-based indicator for food spoilage sensing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 41433-41446.

[48] Gao Y, Yin Q, Geng X, *et al*. Synthesis and photochromic behavior of comb-like acrylate polymer nanoparticle containing spiropyran[J]. Dyes and Pigments, 2021, 189: 109237.

[49] Zhang Z, Wang Y, Wang J, *et al*. Reversible photochromic nanofiber membrane containing comb-like poly(octadecyl acrylate) nanoparticles used for ultraviolet intensity indicator[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304: 1900299.

Progress in Synthesis of Photochromic Spiropyran Derivatives and Their Photovariable Properties in Solid State

Chao Xu, Jiarong Niu, Wenyu Wang, Zihang Qiao, Yuanyuan Du
(*School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China*)

ABSTRACT: Stimuli-responsive materials with spiropyran (SP) as main functional group have been developed tremendously in recent years. Reversible isomerization of spiropyran-based photochromic materials requires a certain degree of conformational freedom, which is difficult to ensure in solid state, limiting the application of spiropyrans, and therefore it is important to develop spiropyran materials that can achieve photochromism in solid state. The article reviewed the recent progress in the synthesis of spiropyran derivatives and spiropyran-containing polymers, described the relevant methods to achieve photochromism in solid state, the color-changing properties and related applications, and finally summarized the strategies to improve the photochromic properties of spiropyrans in solid state.

Keywords: photochromism; spiropyran; derivatives; solid state