

化学所在多稳态金属有机光电材料方面取得新进展

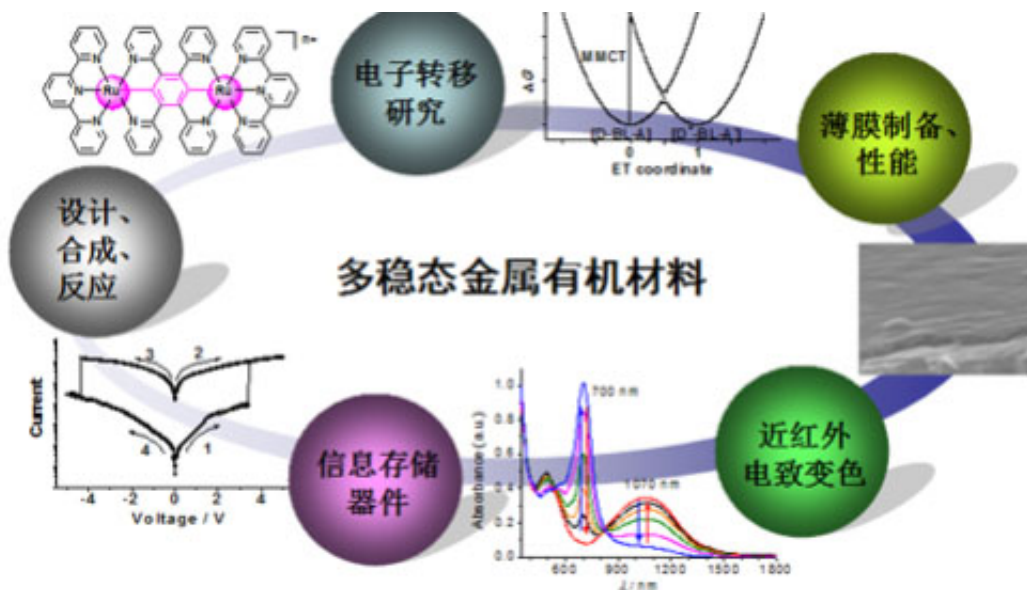


图1 多稳态金属有机材料研究示意图

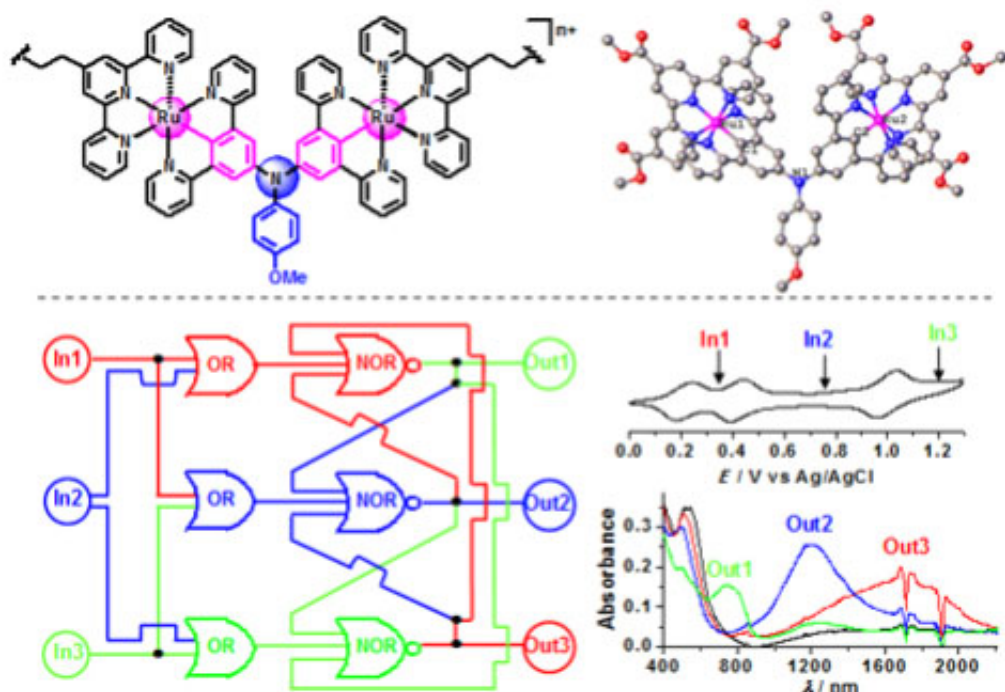


图2 金属有机分子材料结构(上图)和多态信息存储读写方式示意图(下图)。

有机光电材料在多个领域有着重要的应用。通过合理的分子设计，在有机分子中引入金属离子后，可以有效调控材料的前线轨道能级、能隙和光电性质，并有机会实现单纯有机材料无法实现的新功能。

在过去几年中，中国科学院化学研究所光化学重点实验室钟羽武课题组研究人员围绕多稳态金属有机材料的设计合成、电子转移、薄膜制备与性能、近红外电致变色、信息存储等方面开展工作（图1），合成了一系列具有良好氧化还原活性的桥联环金属钌配合物及三芳胺化合物。由于金属和桥联配体之间以碳-金属键相连，金属的氧化还原电

位显著降低，氧化还原中心之间存在较强电子相互作用。此类材料具有多稳态的性质，通过近红外吸收光谱和顺磁信号可以对每种状态进行区分。

在混合价状态下，材料呈现较强的价间电荷转移近红外吸收。相应化合物的电聚合薄膜显示较好的近红外电致变色现象，并具有操作电压低，记忆时间长，对比率高，响应时间短等特点（*Coord.Chem.Rev.*2013,257,1357;*Chem.Sci.*2014,5,932;*Chem.Sci.*2015,6,1308）。以羧基为锚定基团，可以在ITO电极表面制备相应配合物的自组装单层膜，成功实现分子层次的近红外电致变色及触发器（flip-flop）存储功能（*J.Am.Chem.Soc.*2015,137,4058）。

最近，在国家自然科学基金委、科技部和中科院的支持下，科研人员设计合成了新型三芳胺桥联的双钌金属配合物，并通过单晶衍射证实了该类配合物的分子结构（图2）。此类化合物在较低电位处具有三步单电子可逆氧化还原过程（+0.21,+0.44,+1.03VvsAg/AgCl），即具有四个稳定可逆氧化还原状态，并且每个状态都具有特征近红外吸收。在端基配体上连接乙烯基后，通过电化学还原聚合在ITO电极表面制备得到相应配合物的聚合物薄膜。薄膜厚度可控（10~200nm），粘附性好，配位环境得到完全保留。该薄膜具有多步近红外电致变色现象。此外，研究人员以+0.35V、+0.75V和+1.30V电压为输入信号（In1,In2,In3），以相应三个氧化还原状态的特征吸收为输出信号（Out3@1680nm; Out2@1170nm;Out1@750nm），实现薄膜状态的flip-flap-flop多态信息存储(*Angew.Chem.Int.Ed.*2015,54,9192)。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/81736.html>