

新型有机光致变色材料螺[4.5]十一-2,3-二酮的合成

严宝珍¹⁾ 吕 强²⁾

(1) 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2) 北京微量化学研究所, 北京 100091)

摘 要: 文中以 1,3,3-三甲基-2-甲叉吡咯啉和亚硝基酚为原料合成了四种螺[4.5]十一-2,3-二酮光致变色化合物, 分别是: (1) 化合物 A: 1,3,3-三甲基螺[4.5]十一-2,3-二酮并[2,1-b][1,4]二酮; (2) 化合物 B: 1,3,3-三甲基-6-哌啶-螺[4.5]十一-2,3-二酮并[2,1-b][1,4]二酮; (3) 化合物 C: 1,3,3-三甲基-6-二甲胺基-螺[4.5]十一-2,3-二酮并[2,1-b][1,4]二酮; (4) 化合物 D: 1,3,3-三甲基-6-二乙胺基-螺[4.5]十一-2,3-二酮并[2,1-b][1,4]二酮。对各化合物进行了一些光致变色试验, 并对所产生的现象进行了简要的讨论。

关键词: 有机光致变色化合物; 合成; 螺[4.5]十一-2,3-二酮

中图分类号: O626

据文献报道^[1~4], 螺[4.5]十一-2,3-二酮化合物的合成方法, 主要有以下几种: 吡咯啉季铵盐与亚硝基酚或羟基芳胺反应、邻甲叉吡咯啉与亚硝基酚或亚硝基芳醛反应。这些合成方法在许多文献和专利中都有所报道。本实验采用邻甲叉吡咯啉与亚硝基酚进行合成。

1 实验部分

1.1 螺[4.5]十一-2,3-二酮化合物的合成^[1~2]

1.1.1 化合物 A 即 1,3,3-三甲基螺[4.5]十一-2,3-二酮并[2,1-b][1,4]二酮的合成 反应方程式如图 1。将 18.0 g 1-亚硝基-2-萘酚和 19.2 g 1,3,3-三甲基-2-甲叉吡咯啉溶于 200 mL 无水乙醇中, 通 N₂ 加热回流 2.5 h, 浓缩, 所得浓缩液用活性炭处理, 滤液静置过夜, 室温下析出晶体, 抽滤得土黄

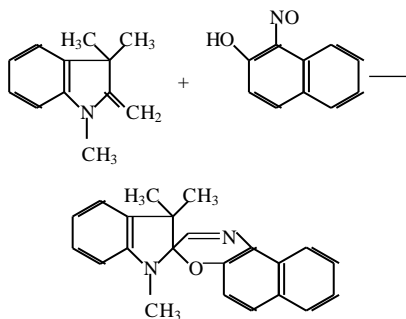


图 1 化合物 A 的反应方程式

Fig. 1 Reaction equation of compound A

色固体粉末。用 1:1 的甲苯-乙醇溶液重晶 2 次, 得浅黄色晶体, 熔点为 120~122℃, 文献值 122~124℃, 产率约为 7%。

1.1.2 化合物 B 即 1,3,3-三甲基-6-哌啶-螺[4.5]十一-2,3-二酮并[2,1-b][1,4]二酮的合成 反应方程式如图 2。称 18.0 g 1-亚硝基-2-萘酚溶于 200 mL 无水乙醇中, 搅拌并加热至 60~70℃, 加入六氢吡啶, 反应 15 min, 滴加 1,3,3-三甲基-2-甲叉吡咯啉, 反应 2 h。抽滤得固体, 用无水乙醇洗涤两次, 得粗品。

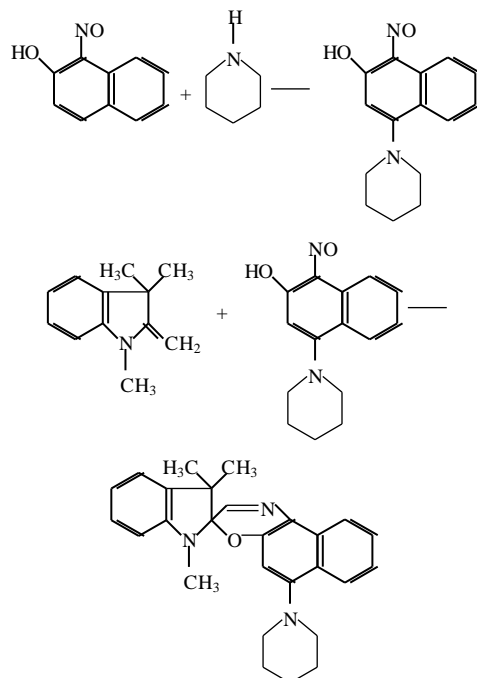


图 2 化合物 B 的反应方程式

Fig. 2 Reaction equation of compound B

收稿日期: 2000-08-29

第一作者: 女, 1941 年生, 教授

将粗品溶于 90 mL 甲苯,用活性炭处理,加入 100 mL 无水乙醇,置于冰水浴中冷却结晶,抽滤,滤饼用无水乙醇洗涤两次,如此重结晶两次。晒干即得白色化合物,熔点为 236 ~ 238 °C,文献值为 238 °C,产率约为 14 %。

1.1.3 化合物 C 即 1,3,3-三甲基-6-二甲胺基-螺吡嗪-2,3-[3H]苯并[2,1-b][1,4] 吡嗪的合成

将 13.7 g 3-二甲胺基苯酚溶解在 35 mL 浓盐酸和 20 mL 水中,搅拌并冷却至 0 °C。将 6.9 g 亚硝酸钠溶解在 50 mL 冰水中。将亚硝酸钠溶液加入 3-二甲胺基苯酚的盐酸溶液中,在 0 ~ 5 °C 搅拌 0.5 h,抽滤得粗盐酸盐化合物,在真空干燥器中 50 °C 下干燥 18 h。将粗化合物溶解于 200 mL 沸乙醇中,冷至 40 °C,加入 100 mL 乙醚直到有晶体生成,在冰浴中冷却至 0 ~ 5 °C,使晶体充分析出,抽滤,干燥,重结晶二次,得土绿色 5-二甲胺基-2-亚硝基苯酚的盐酸盐化合物。将 6.5 g 上述盐酸盐化合物溶于 150 mL 水中,用 2.75 g 碳酸氢钠处理,抽滤,水洗,干燥,用异丙醇重结晶两次,即得紫褐色 5-二甲胺基-2-亚硝基苯酚的针形晶体,熔点为 164 ~ 166 °C,产率约为 72 %。

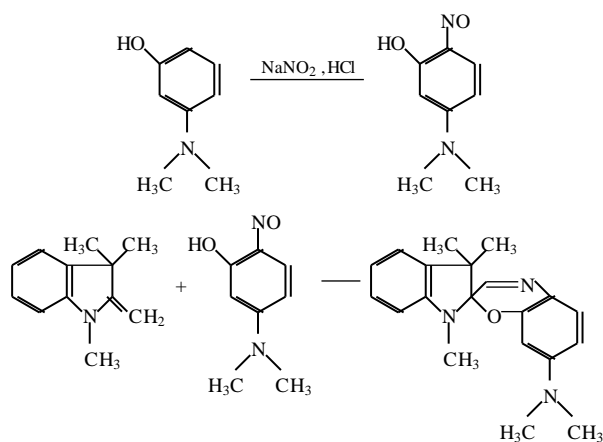


图3 化合物 C 的反应方程式

Fig. 3 Reaction equation of compound C

将 10 g 5-二甲胺基-2-亚硝基苯酚溶解在 100 mL 乙醇中,加热并搅拌。将 10 g 1,3,3-三甲基-2-甲叉吡啶,滴加入上述溶液中后保持回流 8 h,然后蒸出乙醇所得固体干燥。用 90 mL 正己烷做提取剂,将所得固体做索氏提取约 3 h,蒸出部分正己烷,室温下放置并无晶体析出,采用柱层析分离。

硅胶作吸附剂,用不同比例的石油醚-甲苯(体积比)做展开剂在柱色谱上看到有黄、红、紫黑三个色带,分别收集,经 $^1\text{H-NMR}$ 分析紫黑带中化合物

的比例明显大,但仍有其它杂质存在。经多次柱色谱分离后得到淡黄色粘稠液体。

1.1.4 化合物 D 即 1,3,3-三甲基-6-二乙胺基-螺吡嗪-2,3-[3H]苯并[2,1-b][1,4] 吡嗪的合成
反应方程式如图 4。化合物 D 采用与化合物 C 相似的合成方法。它是淡黄色粘稠液体。

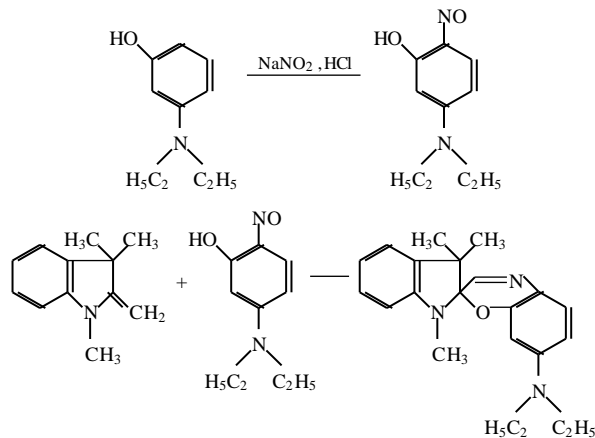


图4 化合物 D 的反应方程式

Fig. 4 Reaction equation of compound D

1.2 各化合物的光致变色试验

以乙腈、甲醇、乙醇、丙酮、异丙醇、正丁醇、二氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、氯仿、乙醚、甲苯、苯、四氯化碳、环己烷、二甲苯、异辛烷、石油醚等为溶剂配制产品 A、B、C、D 的溶液,观察颜色,然后经 250 W 中压汞灯照射数秒钟后使其显色,观察其颜色的变化和褪色的速度,并如此重复实验。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的探索

2.1.1 活性炭的作用 在化合物的合成过程中,使用活性炭处理主要有两方面的作用,一是吸附掉粘稠的 1,3,3-三甲基-2-甲叉吡啶,使它不会将化合物包裹住而使晶体无法析出;二是脱色的作用,但用活性炭也有一些弊端,它在吸附 1,3,3-三甲基-2-甲叉吡啶的同时也吸附了一些化合物,化合物的损失也较大,从而使合成的产率偏低。

2.1.2 产率 从合成结果表 1 看出,这类反应的产率都偏低,文献中报道的产率一般也在 10 % 左右,极少数达到 30 %。从实验来看,主要是由于以下几方面的影响:

(1) 反应原料 1,3,3-三甲基-2-甲叉吡啶不太稳定,每次反应前必须进行减压蒸馏,然后用新蒸的原料立即进行反应;

(2) 在分离过程中,采用了活性炭处理,多次重结晶及柱层析等分离方法,由于合成的分离过程较繁琐导致产率下降。

2.2 光致变色性能的初步探讨

表 1 给出了 4 种化合物在不同的溶剂中进行光致变色试验的现象。

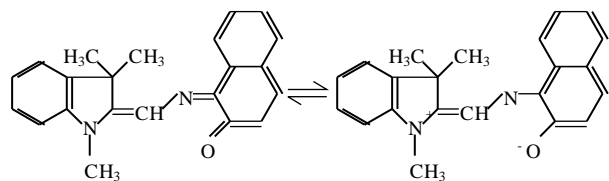
表 1 4 种化合物在溶剂中的光致变色现象

Table 1 Photochromic phenomena of four compounds in different solvents

溶剂	化合物 A	化合物 B	化合物 C	化合物 D
乙腈	蓝紫	不变色	紫红	紫红
甲醇	蓝紫	不变色	紫红	/
乙醇	蓝紫	不变色	紫红	紫红
丙酮	蓝紫	不变色	紫红	紫红
异丙醇	蓝紫	不变色	紫红	/
正丁醇	蓝紫	不变色	紫红	紫红
二氯甲烷	蓝紫	蓝	紫红	紫红
四氢呋喃	蓝紫	蓝紫	/	/
乙酸乙酯	蓝紫	紫红	紫红	紫红
氯仿	蓝紫	紫红	紫红	紫红
乙醚	蓝紫	紫红	/	/
甲苯	蓝紫	紫红	紫红	紫红
苯	蓝紫	紫红	紫红	/
四氯化碳	紫红	不变色	/	/
环己烷	紫红	紫红	紫红	红
二甲苯	紫红	紫红	/	/
异辛烷	紫红	玫瑰红	红	红
石油醚	紫红	红	红	/

从上表可以看出:

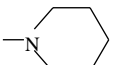
(1) 化合物 A、B,随溶剂极性增强,其显色态由紫红色向蓝紫色移动;化合物 C、D,随溶剂极性增强,显色态的颜色由红移向紫红。这都说明螺吡嗪化合物在极性溶剂中显色态吸收波长向长波长移动,即红移。因此可以认为螺吡嗪的变色机制与 RAHEL 等人提出的螺吡喃的光致变色机制相同,其显色态以两种互变异构体分子结构存在^[5~8]:

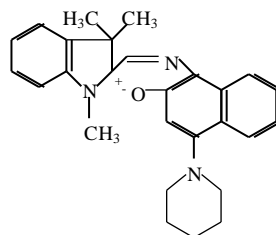


在极性溶剂中,螺吡嗪的显色态倾向于 II 式存在;而在非极性溶剂中,螺吡嗪的显色态倾向于 I 式

存在,而 II 式的吡啶环与萘环经 C=N 键相连而构成一个大的共轭体系, I 式的两个芳环则彼此不共轭,因此 II 式的 λ_{\max} 应较 I 红移。所以在极性溶剂比在非极性溶剂中 λ_{\max} 红移,其呈现的颜色向蓝移。

(2) 对化合物 B,在极性溶剂中未观测到其光致变色现象,在非极性溶剂中观测到光致变色现象,这可能是由于在极性溶剂中显色态倾向于 II 式,而萘环上的吡啶取代基为推电子基团,使 II 式中氧原子上的负电荷密度增大,导致极性溶剂中 II 式很不稳定,从而观测不到该化合物在极性溶剂中的光致变色现象;而在非极性溶剂中,显色态倾向于 I 式,吡啶取代基对显色态的稳定性影响不太大,因而可以观察到光致变色现象。

(3) 比较化合物 A 和 B 的变色试验可以看出,化合物 B 比化合物 A 褪色速度快,即化合物 B 比化合物 A 有色态的寿命短。考虑到化合物 B 的吡啶取代基  中 N 上有孤对电子,是较强的推电子基团,通过共轭传递的结果,可使有色态中氧原子上的负电荷密度增大,见下面结构。



这必然加快有色态开环回到闭环体的速率。从这一点上可以看出,取代基影响褪色速度,即光敏性。吡啶环的苯环上有推电子基取代时,碳正离子上的正电荷密度减小,使有色态稳定,褪色速度慢,光敏性差;有吸电子基取代时,碳正离子上的正电荷密度增大,使有色态不稳定,加快有色态开环回到闭环体的速率,褪色速度快,光敏性好。萘环上有推电子基团时,氧原子上负电荷密度增大,使有色态不稳定,加快有色态回到闭环体的速率,褪色速度快,光敏性好;而萘环上有吸电子基团时,氧原子上负电荷密度减小,使有色态稳定,褪色速度慢,光敏性差。

(4) 综合比较化合物 A、B、C、D,其中 A、B 两种化合物为萘并螺吡嗪, C、D 两种化合物为苯并螺吡嗪,显色时, A、B 形成比 C、D 更大的共轭体系,因此 A、B 两种化合物的 λ_{\max} 比 C、D 两种化合物相对红移,其呈现的颜色相对偏蓝紫色。

(5) 从实验中还可看出,在极性溶剂中变色比

在非极性溶剂中慢。这可能是由于在极性溶剂中主要以 II 式存在,而开环体的两种结构中 II 式比 I 式具有更多的电荷分离态,回到无色态的速度要慢所致。

参 考 文 献

- [1] Shinnichi Yamamoto, Takashi Taniguchi. Preparation of spirooxazine compounds from indolenium salts, nitrous acid and aminohydroxyarenes. JP :63 301 885, 1988
- [2] Shinnichi Yamamoto, Takashi Taniguchi. Spirooxazine-being photochromic compounds having excellent resistance to fatigue and providing choice of various hues. JP: WO 89 07 104, 1989
- [3] Wang Mingsing, Andrew T H. Synthesis and photochromic properties of novel spirooxazine. Polymer Bulletin, 1994, 33: 275
- [4] Rickwood M, Marsden S D. Red coloring photochromic 6-substituted spiroindolinonaphtho [2, 1-b] [1, 4] oxazines. Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol Sect A, 1994, 17: 246
- [5] Paul Rys, Ruth Weber, Wu Qinglan. Light-induced change of the molecular charge in a spironaphthoxazine compound. Can J Chem, 1993, 71(11): 1828
- [6] Firth A A, McGarvey D J, Truscott T G. Photochemical properties of spirooxazines. Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol Sect A, 1994, 17: 295

Synthesis of novel organic photochromic spirooxazine compounds

YAN Bao-zhen¹⁾ LU Qiang²⁾

(1) College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2) Beijing Institute of Microchemistry, P. O. Box 1932, Beijing 100091, China)

Abstract: Four photochromic compounds were synthesized using 1,3,3-trimethyl-2-methylene-indoline and nitrosophenol. These compounds are: (1) compound A: 1,3,3-trimethylspiroindoline-2,3-[3H] naphtho [2,1-b][1,4]oxazine; (2) compound B: 1,3,3-trimethyl-6-吡啶-spiroindoline-2,3-[3H] naphtho [2,1-b][1,4]oxazine; (3) compound C: 1,3,3-trimethyl-6-dimethylamino-spiroindoline-2,3-[3H] benzo [2,1-b][1,4]oxazine; (4) compound D: 1,3,3-trimethyl-6-diethylamino-spiroindoline-2,3-[3H] benzo [2,1-b][1,4]oxazine. The differences in photochromic behaviors of these compounds in different solvents were compared and discussed.

Key words: photochromic compounds; synthesis; spirooxazine