

6-氯-8-溴螺(吲哚啉-2,2'[2H]苯并[b]吡喃)的合成及光致变色性能研究

谈廷风^{1,2}, 韩杰¹, 庞美丽¹, 高用彬¹, 孟继本¹

(1. 南开大学化学系, 天津 300071; 2. 天津城市建设学院材料工程系, 天津 300384)

摘要 合成了一系列新型的6-氯-8-溴-螺吡喃光致变色化合物,并用核磁共振氢谱、红外光谱、质谱和元素分析对目标化合物进行了表征,利用X射线单晶衍射仪测定了1',5'-甲基取代化合物的晶体结构.通过UV-Vis光谱对化合物在不同溶剂中的光致变色性能进行了研究,讨论了溶剂和结构对光致变色性能的影响.在极性较大的溶剂中,光致变色现象明显;给电子能力较强的基团和强极性溶剂使最大吸收波长蓝移.

关键词 螺吡喃;光致变色;紫外吸收光谱;合成

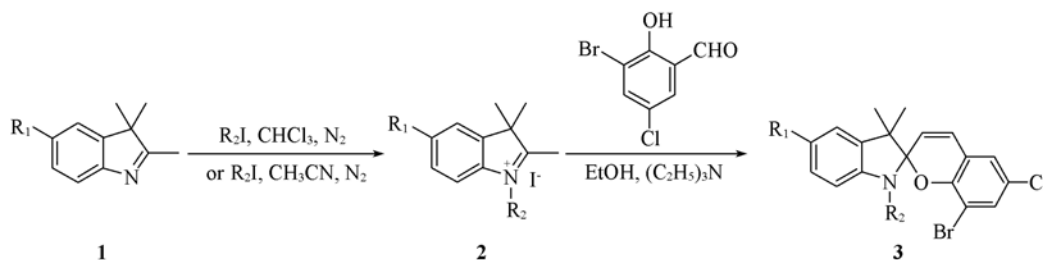
中图分类号 O626

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)03-0472-04

光致变色材料由于在数据存储、显示材料或光学运算材料等光学和光电领域中具有潜在的应用前景而受到人们的广泛关注^[1~4].吡喃类化合物由于具有较好的光响应性能,较快的褪色速度以及较好的光稳定性能,而成为继螺噁嗪化合物之后出现的另一类具有实际应用价值的光致变色材料^[5,6].吲哚啉螺苯并吡喃是一类重要的光致变色化合物,它的光致变色是指在紫外光照射下分子中的C—O键断裂,由闭环无色体(SP)可逆地变成开环有色体(MC).所形成的有色体可以在暗条件下热致褪色,或在可见光的照射下褪色成无色体.

本文设计并合成了6个新型的光致变色材料,其结构中吲哚啉部分的1'和5'位用不同取代基进行了修饰,并通过UV-Vis光谱研究了溶剂和结构对其光致变色性能的影响.目标化合物的合成路线见Scheme 1.



Scheme 1 Synthesis routes of 6-Cl-8-Br-spiro(indoline-2,2'-[2H]-benzopyran) derivatives

R₁ = CH₃, H, Cl; R₂ = CH₃, CH₂CH₂OH.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

X-4 数字显示显微熔点测定仪; Bruker AC-P300 型核磁共振谱仪, 溶剂为 CDCl₃, 以 TMS 作内标; MS-7070E-HE 型质谱仪, 电子轰击电离; BIO-RAD FTS 6000 型红外光谱仪(KBr 压片); YANACO CHN CORDER MT-3 型自动元素分析仪; Shimadzu UV-2101PC 型紫外-可见分光光度计.

3H-吲哚通过 Fischer 法制得, 以硫酸为催化剂^[7]. 2-碘乙醇按照文献[8]方法合成. 溶剂和试剂均

收稿日期: 2006-01-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20372039, 20490210)资助.

联系人简介: 孟继本(1938 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事光功能化合物研究. E-mail: mengjiben@nankai.edu.cn;

韩杰(1972 年出生), 男, 博士, 副教授, 从事光致变色材料研究. E-mail: hanjie@nankai.edu.cn

为分析纯. 溶剂在使用前均经过纯化处理.

1.2 化合物 2 的合成

当 $R_2 = \text{CH}_3$ 时, 在 N_2 气保护下, 将不同 R_1 取代的 3*H*-吡啶啉(0.05 mol) 和碘甲烷(0.06 mol) 在氯仿(30 mL) 中加热回流 3 h, 有固体析出. 用乙醚洗涤, 无水乙醇重结晶, 得白色晶体产物 *N*-甲基碘代吡啶啉 **2a** ~ **2c**; 当 $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 时, 在 N_2 气保护下, 将不同 R_1 取代的吡啶啉(0.1 mol) 和 2-碘乙醇(0.11 mol) 在无水乙腈(50 mL) 中加热回流 3 h, 蒸出乙腈, 得到紫色固体 *N*-羟乙基碘代吡啶啉类化合物 **2d** ~ **2f**.

1.3 化合物 3 的合成

在 50 mL 三口烧瓶中加入 3-溴-5-氯水杨醛(1.1 mmol), 热溶于无水乙醇(8 mL) 中, 在氮气保护下, 在回流后缓慢滴入事先搅拌好的碘盐 **2a** ~ **2f**(1.1 mmol) 和三乙胺(0.625 mL) 的混合溶液中, 滴毕后继续回流反应 4 h. 降至室温, 浓缩后用乙酸乙酯/石油醚作为洗脱剂进行柱层析分离, 得到固体 **3a** ~ **3f**. 其结构均经过 ^1H NMR(CDCl_3)、红外光谱、质谱和元素分析确证, 结果见表 1 和表 2.

在丙酮中缓慢挥发得到化合物 **3a** 的黄色块状晶体, 其晶体结构见图 1. 化合物 **3a** 的晶

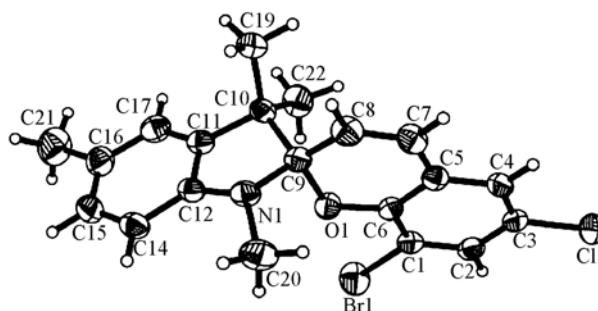


Fig. 1 ORTEP drawing of compound **3a**

Table 1 Physical data of the compounds **3a**—**3f**

Compd.	R_1	R_2	m. p./ $^{\circ}\text{C}$	Yield(%)	Elemental analysis(% , Calcd.)		
					C	H	N
3a	CH_3	CH_3	136—137	56	59.24(59.35)	4.71(4.73)	3.45(3.46)
3b	H	CH_3	138—140	56	58.47(58.41)	4.25(4.39)	3.50(3.58)
3c	Cl	CH_3	124—125	58	53.37(53.68)	3.71(3.79)	3.25(3.29)
3d	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	137—138	68	57.95(58.02)	4.83(4.87)	3.18(3.22)
3e	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	137—139	59	57.22(57.10)	4.53(4.55)	3.18(3.33)
3f	Cl	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	108—109	51	52.95(52.77)	3.86(3.99)	3.05(3.08)

Table 2 MS, ^1H NMR and IR data of compounds **3a**—**3f**

Compd.	MS(M^+) m/z	^1H NMR, δ	IR, $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
2a	404	1.16(s, 3H), 1.28(s, 3H), 2.31(s, 3H), 2.66(s, 3H), 5.76(d, 1H, $J=10.2$ Hz), 6.42(d, 1H, $J=7.8$ Hz), 6.74(d, 1H, $J=10.2$ Hz), 6.88(s, 1H), 6.95(s, 1H), 6.98(d, 1H, $J=2.7$ Hz), 7.30(d, 1H, $J=2.7$ Hz)	970, 1219, 1018, 1355, 1169
2b	390	1.17(s, 3H), 1.30(s, 3H), 2.70(s, 3H), 5.78(d, 1H, $J=10.2$ Hz), 6.53(d, 1H, $J=7.5$ Hz), 6.75(d, 1H, $J=10.2$ Hz), 6.87(t, 1H), 7.00(d, 1H, $J=2.4$ Hz), 7.07(d, 1H, $J=2.7$ Hz), 7.17(t, 1H), 7.30(d, 1H, $J=2.4$ Hz)	970, 1220, 1021, 1364, 1159
2c	424	1.16(s, 3H), 1.28(s, 3H), 2.68(s, 3H), 5.75(d, 1H, $J=10.2$ Hz), 6.43(d, 1H, $J=8.1$ Hz), 6.77(d, 1H, $J=10.2$ Hz), 7.01(dd, 2H), 7.11(d, 1H, $J=2.7$ Hz), 7.32(d, 1H, $J=2.7$ Hz)	973, 1220, 1018, 1356, 1171
2d	434	1.17(s, 3H), 1.29(s, 3H), 1.98(s, 1H), 3.40(m, 2H), 3.76(s, 2H), 5.75(d, 1H, $J=10.2$ Hz), 6.42(d, 1H, $J=7.8$ Hz), 6.74(d, 1H, $J=10.2$ Hz), 6.88(t, 1H), 6.95(m, 1H), 6.98(d, 1H, $J=7.2$ Hz), 7.30(d, 1H, $J=2.4$ Hz)	970, 1221, 1022, 1370, 1156, 3434, 1022
2e	420	1.17(s, 3H), 1.30(s, 3H), 1.98(s, 1H), 3.40(m, 2H), 3.76(s, 2H), 5.75(d, 1H, $J=10.2$ Hz), 6.64(d, 1H, $J=7.8$ Hz), 6.74(d, 1H, $J=10.2$ Hz), 6.86(t, 1H), 7.00(m, 1H), 7.07(d, 1H, $J=7.2$ Hz), 7.16(t, 1H), 7.32(d, 1H, $J=2.4$ Hz)	970, 1222, 1024, 1365, 1159, 3426, 1024
2f	454	1.16(s, 3H), 1.28(s, 3H), 1.88(s, 1H), 3.40(m, 2H), 3.73(t, 2H), 5.73(d, 1H, $J=10.2$ Hz), 6.56(d, 1H, $J=8.4$ Hz), 6.74(d, 1H, $J=10.2$ Hz), 7.00(t, 2H), 7.11(d, 1H, $J=2.1$ Hz), 7.33(d, 1H, $J=2.4$ Hz)	973, 1221, 1022, 1368, 1157, 3430, 1022

体属于四方晶系, 空间群 $P4_3$, 晶胞参数 $a = 8.2117(6)$ nm, $b = 8.2117(6)$ nm, $c = 27.440(3)$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 4$, $V = 1850.3(3)$ nm³, $D_c = 1.453$ Mg/m³, $F(000) = 824$, $M_r = 404.72$, $R_1 = 0.0290$, $wR_2 = 0.0654$.

2 结果与讨论

2.1 光致变色性能

将化合物 **3a** ~ **3f** 溶于环己烷、二氯甲烷、丙酮或乙醇中, 测定其光照前后的紫外-可见吸收光谱(图 2 和图 3), 可观察到明显的颜色变化.

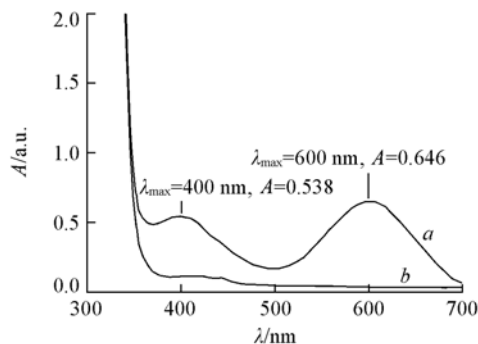


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of compound **3c** in acetone before (a) and after (b) irradiation

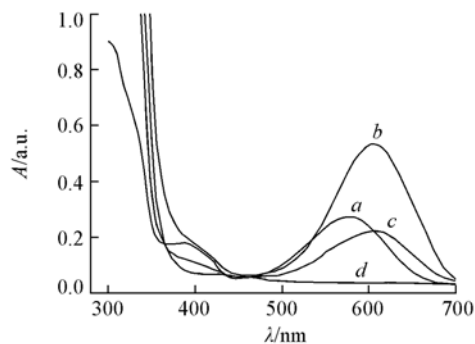


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of compound **3d** after irradiation

a. Ethanol; b. acetone; c. dichloromethane; d. cyclohexane.

2.2 结构对光致变色性能的影响

经紫外光照射后, 化合物 **3c** 和 **3f** 在丙酮中的最大吸收波长分别为 600 和 619 nm, 相应的吡啶杂环 N 上的取代基分别为甲基和羟乙基, 给电子效应的大小顺序为 $\text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 最大吸收波长向长波方向移动; 化合物 **3d**, **3e** 和 **3f** 丙酮溶液的可见光部分的最大吸收波长分别为 605, 612 和 619 nm, 相应吡啶环的 5 位上的取代基分别为 CH_3 , H 和 Cl, 给电子效应的大小顺序为 $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl}$, 最大吸收波长向长波方向移动.

研究表明, 取代基的性质和位置对吡啶螺吡喃的光致变色性能具有决定性的影响^[9,10]. 吡啶环上引入给电子基团, 给电子基稳定开环体, 最大吸收波长向短波方向移动, 吸收光谱蓝移; 吡啶环上引入拉电子基团, 拉电子基团稳定闭环体, 最大吸收波长向长波方向移动, 吸收光谱红移.

2.3 溶剂对光致变色性能的影响

在不同溶剂中, 6 个螺吡喃化合物均有光致变色现象. 在极性较大的溶剂中, 有色开环体的稳定性越大, 光致变色现象越明显; 而在极性较小的环己烷中, 部分化合物的光致变色现象不太明显. 化合物 **3d** 在不同溶剂中的光致变色现象见图 3. 极性溶剂乙醇有利于稳定开环结构, 使得开环更容易进行; 在非极性溶剂环己烷中难以开环. 由图 3 可以看出, 随着极性的增强, 可见光部分的最大吸收波长向短波方向移动, 吸收光谱发生蓝移. 这主要是由于开环体的电子跃迁与分子内给电子部位与受电子部位之间的电荷迁移有关.

参 考 文 献

- [1] Hampp N. Chem. Rev. [J], 2000, **100**: 1755—1776
- [2] Matsuda K., Irie M. J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**: 7195—7201
- [3] Feringa B. L., Jager W. E., Lange D. de. Tetrahedron [J], 1993, **49**(37): 8627—8310
- [4] Tan T. F., Chen P. L., Huang H. M., et al. Tetrahedron [J], 2005, **61**: 8192—8198
- [5] Irie M., Kobatake S., Horichim M. Science [J], 2001, **291**: 1769—1772
- [6] Berkovic G., Krongauz V., Weiss V. Chem. Rev. [J], 2000, **100**: 1741—1753
- [7] Brown G. H. Ed. Techniques of Chemistry, Vol. III, Photochromism [M], New York: Wiley-Interscience, 1971: 55—78
- [8] LI Ying (李瑛), XIE Ming-Gui (谢明贵). Functional Materials (功能材料) [J], 1998, **29**: 113—116

- [9] LIU Da-Jun(刘大军), HE Xing-Quan(何兴权), DUAN Qian(段潜), *et al.*. Acta Changchun Optics Exact Mechanical Institute(长春光学精密机械学院学报)[J], 2000, **23**(4): 4—7
- [10] Young J. C., Sung H. L., Jong W. B., *et al.*. Synthetic Communications[J], 2000, **30**(12): 2205—2211

Synthesis and Properties of Photochromic 6-Chloro-8-bromo-spiro (indoline-2,2'[2H]benzopyran) Compounds

TAN Ting-Feng^{1,2}, HAN Jie^{1*}, PANG Mei-Li¹, GAO Yong-Bin¹, MENG Ji-Ben^{1*}

(1. Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Department of Materials Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China)

Abstract A series of novel 6-chloro-8-bromo-spiropyranes were designed and synthesized. The structures of all the compounds were characterized by ¹H NMR, IR, MS, and elemental analysis. Single crystals of 1',3',3',5'-tetramethyl 6-Cl-8-Br-spiro(indoline-2,2'-[2H]-benzopyran) were determined by X-ray single diffraction. Combined with UV-Vis absorption spectra, the photochromic properties of these compounds were studied intensively in different solvents. Moreover, the relationship between the structure, solvent polarity and photochromism were analyzed. The results show that the compound takes on excellent photochromism in the strong polarity solvents, electron-donor groups in indoline moiety and solvents with a strong polarity made the maximum absorption wavelength to hypochromic shift.

Keywords Spiropyran; Photochromism; UV absorption spectrum; Synthesis

(Ed.: H, J, Z)

(上接第 466 页)

期刊名称	来源文献量	文献选出率	参考文献量	平均引文数	平均作者数	地区分布数	机构分布数	海外论文比	基金论文比	引用半衰期
化学试剂	274	0.99	2772	10.12	3.53	27	147	0.01	0.47	7.5
化学通报	171	0.97	4278	25.02	3.56	24	84	0.02	0.65	7.0
化学学报	403	1.00	7556	18.75	4.53	26	140	0.03	0.91	8.6
化学研究	125	1.00	1570	12.56	3.84	21	66	0.01	0.63	5.9
化学研究与应用	255	0.99	3157	12.38	3.84	26	135	0.01	0.51	6.6
化学与生物工程	246	0.99	2201	8.95	3.19	25	127	0.00	0.43	6.7
化学与粘合	117	1.00	1212	10.36	3.13	19	57	0.02	0.26	6.5
环境化学	182	0.97	1402	7.70	4.09	19	79	0.05	0.80	6.5
结构化学	265	1.00	4195	15.83	4.16	23	84	0.02	0.73	7.2
煤炭转化	84	1.00	928	11.05	3.74	16	37	0.01	0.87	6.1
燃料化学学报	154	1.00	1931	12.54	4.22	18	43	0.06	0.78	5.6
色谱	193	0.99	2557	13.25	4.17	27	104	0.06	0.68	7.3
无机化学学报	399	1.00	6594	16.53	4.42	27	136	0.03	0.91	6.8
物理化学学报	288	0.99	5209	18.09	4.43	25	112	0.02	0.92	7.9
应用化学	334	1.00	3753	11.24	4.02	26	142	0.02	0.79	7.6
有机化学	286	1.00	6159	21.53	4.21	23	106	0.03	0.84	8.8
中国科学 B	76	1.00	1613	21.22	4.38	22	55	0.07	0.89	6.6

* 摘自中国科学技术信息研究所 2006 年版中国科技期刊引证报告(核心版)。来源文献量:指来源期刊在统计当年发表的全部论文数;文献选出率:按统计源的选取原则选出的文献数与期刊的发表文献数之比;参考文献量:指来源期刊论文所引用的全部参考文献数;平均引文数:指来源期刊每一篇论文平均引用的参考文献数;平均作者数:指来源期刊每一篇论文平均拥有的作者数;地区分布数:指来源期刊刊登论文所涉及的地区数,按全国 31 个省、市和自治区计(不含港、澳、台地区);机构分布数:指来源期刊论文的作者所涉及的机构数;海外论文比:指来源期刊中,海外作者发表论文占全部论文的比例;基金论文比:指来源期刊中,各类基金资助的论文占全部论文的比例;引用半衰期:指该期刊引用的全部参考文献中,较新一半是在多长一段时间内发表的。