

分类号

密级

UDC

编号 S978004403

中国科学院

硕士学位研究生学位论文

吡喃化合物的合成与光致变色机理研究

魏景强

指导教师 樊美公 研究员

明阳福 研究员

中科院感光化学研究所, 北京大屯路甲3号, 100101

申请学位级别 硕士 学科专业名称 有机化学

论文提交日期 2000.6.21 论文答辩日期 2000.6.28

学位授予单位 中科院感光化学研究所

答辩委员会主席

2000年6月21日

UDC/S978004403

分类号

密级

UDC

编号 S978004403

中国科学院 硕士学位论文

吡喃化合物的合成与光致变色机理研究

魏景强

指导教师 樊美公 研究员

明阳福 研究员

中科院感光化学研究所, 北京大屯路甲10号



申请学位级别 硕士 学科专业名称 有机化学

论文提交日期 2000.6.21 论文答辩日期 2000.6.28

学位授予单位 中科院感光化学研究所

答辩委员会主席

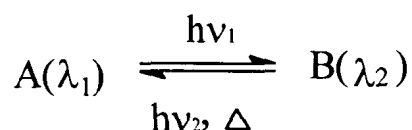
2000年6月21日

目录

摘要	1
Abstract	4
第一章 有机光致变色学研究概况	7
1.1 光致变色定义	7
1.2 光致变色研究的发展历史	11
1.3 有机光致变色涉及的几种反应类型	13
1.4 几类重要的光致变色化合物	18
1.5 光致变色材料的应用	29
第二章 有机合成反应探索	35
2.1 选题依据	35
2.2 目标化合物的分子设计	35
2.3 反应机理探索	37
2.4 吡喃化合物的合成通法	40
第三章 光致变色吡喃化合物的光谱法结构鉴定	49
3.1 质谱	49
3.2 核磁共振谱 ^1H NMR	51
3.3 紫外吸收光谱	54
第四章 吡喃化合物光致变色机理研究	57
4.1 吡喃类化合物的纳秒激光闪光光解研究	58
4.2 吡喃化合物的稳态光谱研究	71
4.3 吡喃化合物在分子溶液中的性能研究	75
有机合成实验	79
参考文献	91
致谢	104

摘要

光致变色学是九十年代以来在化学, 物理, 材料和光电子技术基础上形成的交叉学科和新领域。光致变色现象是指单个的化学物种在电磁辐射的诱导下转变为具有明显不同的吸收光谱的另一化学物种的一种可逆化学变化。反应通式表示如下:



绝大多数光致变色体系都是单分子反应 ($A \rightarrow B$)。通常, 物种 (B) 的吸收波长在可见区, 比物种 (A) 大, 物种 (A) 的波长通常在紫外区 (300—400nm)。如果 (A) 的吸收波长大于 (B), 则叫做逆光致变色。在过去的十年中, 多光子光致变色也越来越引起人们的注意和兴趣。

光致变色化合物在不同领域中均具有广泛的实际应用前景:

一类应用是基于物种 (A), (B) 的不同分子结构, 电子结构及不同的吸收, 发射光谱 (呈色体颜色不同)。如防伪材料; 变色镜片, 滤光片; 光信息存储材料以及变色玩具, 变色 T 恤, 化妆品等。

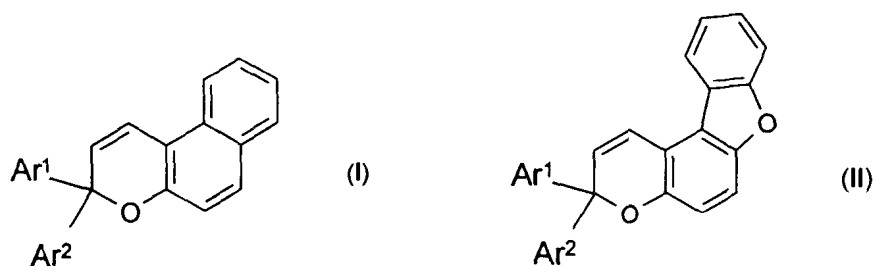
另一类应用是基于光致变色反应高速光响应特性。如: 光电子器材; 光子开关; 光化学控制的酶催化体系; 非线性材料等。

本论文以两类芳环和芳杂环取代的吡喃类有机光致变色化合物为目标分子和材料, 围绕分子设计, 合成与应用, 通过紫外诱导的稳态光谱和激光诱导时间分辨光谱研究了光致变色机理。

论文主要研究结果摘要如下:

一. 设计合成了两个系列共 10 个芳环和芳杂环取代的吡喃类化合物, 研究了取代基在光致变色反应中的影响以及对消色动力学的影响。两类吡喃化合物

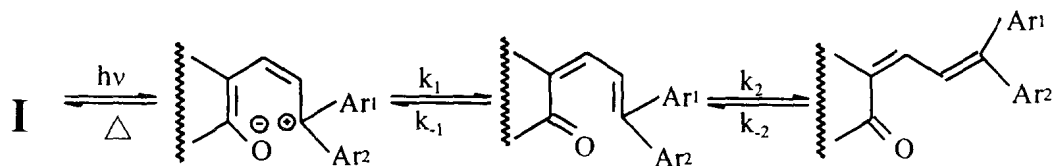
结构如下：



其中 Ar^1, Ar^2 为取代或未取代的：苯基，2-噻吩基，3-甲基苯并噻吩-2-基，2-甲基苯并噻吩-3-基，3-氯苯并噻吩-2-基，1, 2-二甲基吡啶-3-基，1, 3-二甲基吡啶-2-基，苯并呋喃-2-基。

二．通过紫外光谱仪和纳秒激光闪光光解技术分别测定了两类吡喃类化合物在乙腈和环己烷溶液中的稳态吸收光谱和时间分辨光谱，研究其光致变色机理。

在紫外光或紫外激光的激发下，化合物 (I)，(II) 均发生开环反应，生成顺醌式和反醌式的呈色体（开环体），呈色体随着时间的延长又逐渐发生热消色反应，回到初始的关环体。下式表示了化合物 (I)，(II) 的光致变色过程：



以上的光开环过程既有激发单重态的反应，又有激发三重态的参与。其中吡啶取代的化合物 (I) 的呈色体衰减速度较快，已超出了普通紫外分光光度计的检测范围，其机理研究是通过纳秒激光闪光光解技术进行的。其他取代基的化合物在同样条件下衰减速度较慢，可以在普通紫外分光光度计上测定其呈色体的

的吸收光谱和衰减动力学。

研究发现，化合物呈色体的衰减有的符合单组分规律，有的符合双组分衰减动力学。我们认为，单组分衰减时归属于呈色体，双组分的衰减分别归属于呈色体和激发三重态。另外，溶剂对呈色体的衰减速度也有一定影响。

三. 将两类光致变色吡喃类化合物制成了高聚物涂层材料，研究了它们在固态下的光致变色行为，这对实际应用是非常重要的。

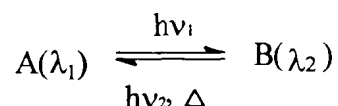
关键词：光致变色，吡喃，激光光解，稳态动力学

Abstract

Wei Jingqiang (Organic Chemistry)

Directed by Professor Fan Meigong, Institute of Photographic Chemistry

Photochromism can be defined as a reversible transformation of chemical species, induced in one or both directions by electromagnetic radiation, between two states having observable light absorptions in different regions.



Ordinarily, the photochromic reaction involves a reversible transformation between two species with B having at least one absorption band appearing at longer wavelength than those of A. The activating radiation generally is in UV region (300 to 400 nm). The most prevalent photochromic systems are established to be unimolecular reactions ($A \rightarrow B$) and those described in this thesis correspond to this type.

Photochromism and its various characteristics can also be defined according to the type of application at which they are targeted. Two general types of applications can be defined:

1. Application directly dependent upon the color change caused by the molecular and electronic structures of the two species (A, B) and their corresponding absorption or emission spectra.

Examples would be:

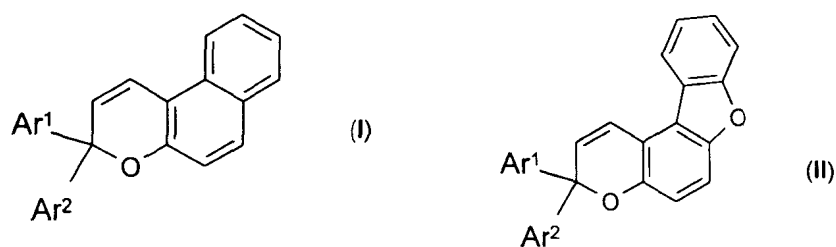
- Variable – transmission optical materials such as the photochromic ophthalmic lenses or camera filters;
- Fluid flow visualization;
- Optical information storage;
- Novelty items (toys, T-shirts, etc.);
- Authentication systems (security printing inks);
- Cosmetics

2. Application dependent upon the fast photoresponse of the photochromic reaction.

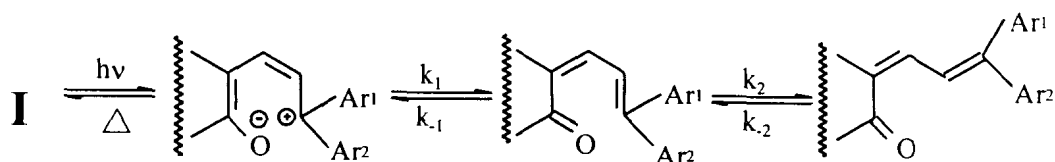
Examples would be:

- Optoelectronic devices;
- Optical switches;
- Photochemical switchable enzymatic systems;
- Nonlinear optical devices

In this paper, two series of important organic photochromic compounds arofused-pyrans (**I**), (**II**) have been chosen as model molecules or materials for the systematic studies in depth on their molecular design and synthesis. The technology of laser induced time-resolved absorption spectra were also used for understanding the mechanism of the photochromic process. The main results are summarized as follows:



Nanosecond laser photolysis studies on the time-resolved absorption spectra and the mechanism of the photochromic reaction have been carried on. Upon the excitation of UV laser, compounds (**I**), (**II**) undergo the ring-opening reaction to afford the colored forms of cis-quinonoid and trans-quinonoid which gradually undergo ring-closing reaction to return to the initial compounds as colorless forms. The reactions can be presented as follows:



Both excited singlet and triplet states take part in the above ring-opening procedure. Colored forms of compounds (I) that are substitute by indole derivatives decay at a much faster speed than other ones, which is beyond the detectable time scale of common UV-Vis spectrophotometer. Its reaction mechanism can only be investigated by nanosecond laser photolysis technology. The colored forms of other compounds decay at a much slower speed and the process could be monitored by common UV-Vis spectrophotometer.

The results demonstrate that there are two kinds of decay models, one fits to single exponential decay and the other fits to two exponential decay. The one single component decay is assigned as the trans-quinoid colored species. The species of two components belong to the cis-quinoid and trans-quinoid respectively. On the other hand, solvent also has effects on decay kinetics.

In addition adding these two series pyran compounds to polymer materials also carries on their properties in solid state.

Key Words: Photochromism, Pyran, Laser Photolysis, Steady Kinetics

第一章 有机光致变色学研究概况

1.1 光致变色定义^[1, 2]

光致变色现象(Photochromism)是指一个化合物(A), 在受到一定波长的光照射时, 可进行特定的化学反应, 获得产物(B), 由于结构的改变导致其吸收光谱发生明显的变化。而在另一波长的光照射下或热的作用下, 又能恢复到原来的形式, 其典型的紫外--可见吸收光谱和光致变色反应可用图 1.1 定性描述:

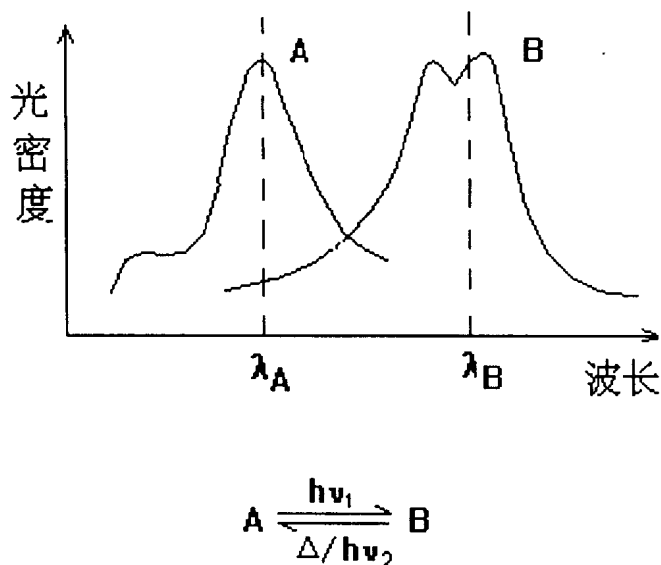


图1.1 光致变色反应及其吸收光谱示意图

绝大多数光致变色体系建筑在单分子反应基础上, 势能曲线的变化更形象更直观的表现出这一光致变色过程, 如图1.2所示:

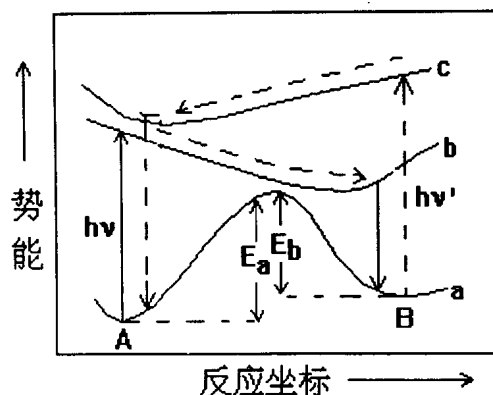


图1.2 异构化反应的势能曲线示意

曲线a为其基态势能曲线或叫热异构化的势能曲线。化合物A经热活化克服势垒(E_a)的阻碍可变为B, 化合物B若获得活化能 E_b 又可以变为A。如果 $E_a > E_b$ 则A在热力学上是稳定态, 反之亦然; 如果 E_a 和 E_b 都足够大则有双稳态存在。曲线b是化合物A的激发态势能曲线, 当化合物A受光($h\nu$)激发后可变为B, 曲线c代表化合物B的激发态势能曲线, 当B受光($h\nu'$)激发后, 又可以返回到A。图1.2只是一种理想的势能图, 实际情况则要复杂得多。光异构化反应并不一直都是单向的, 而更多的则是双向的, 即: 一个化合物受光激发后形成激发态 A^* , A^* 既可变为B又可回到A。一些光反应, 在激发态的异构化中有时也存在活化能(E_a^* 或 E_b^*), 不过同基态活化能相比要小得多, 因而往往为人们所忽略。

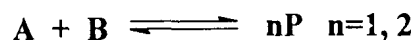
光致变色是一种可逆的化学变化, 这是一个首要的判断标准。在光作用下发生的不可逆反应, 也可导致颜色的变化, 只能属于一般的光化学范畴, 而不属于本章所讨论的光致变色范畴。其次, 通常情况下, A 为无色体, 从A到B的转化要用近似于物种A的最大吸收波长处(一般在紫外区)的光激发; B一般为呈色体, 其最大吸收波长在可见光区较A长。

随着科学研究的发展和深入, 基于单分子反应体系的光致变色的定义显然是不完全的, 需要予以补充。目前在光致变色研究领域, 还应包括

以下三个不同的反应模式：

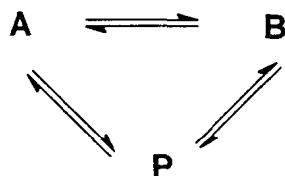
第一，多组分反应模式

两个(A 或 B)或两个以上(很少见)的反应组分在光的作用下产生一种或多种产物(P)，这种反应也必须是可逆的，如下式所示：



第二，环式反应模式或多稳态可逆反应模式

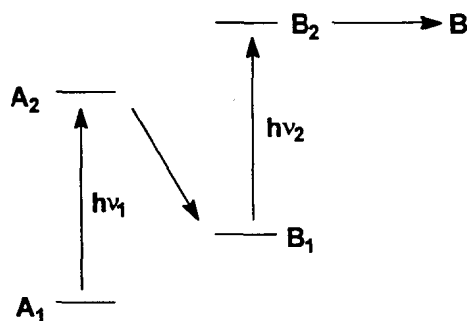
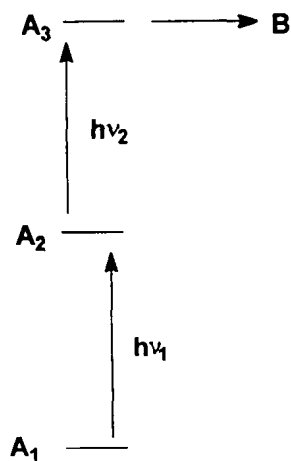
这类反应与前面所讨论的双稳态模式相比更有意义。如视觉过程，就是多稳态之间变化的结果，从而感知万紫千红，给人以美的享受。在多稳态中可以通过化学或物理的方法令其中的某些特定态发生变化或稳定下来，从而研制不同的器件，这种变化可用简化式(图解 1.3)表示。



图解 1.3 环式光致变色体系示意图

第三，多光子光致变色反应体系

有些物质在单光子作用下不发生光致变色反应，必须通过多光子激发才能实现，而有些光子由于能量上的原因不能引起反应。通过多光子的连续激发，则可实现光致变色反应。现以双光子为例予以说明(见图解 1.4 和图解 1.5)。



图解 1.4 双光子三能级光致变色 图解 1.5 双光子四能级光致变色

图解 1.4 涉及到双光子三能级光致变色过程。 A_1 是物质的基态， A_2 和 A_3 则包含了多种情况。其一， A_2 为吸光后形成的基态较高振动能级，在这个能量状态下不能发生光致变色反应，当 A_2 进一步吸收光子后，形成 A_1 的最低激发态 A_3 ，从而实现光致变色。其二， A_2 为吸光后形成的第一激发态，在这个水平仍不能反应，待其吸收另一个光子后，形成高级激发态 A_3 ，从而发生光致变色反应，这叫做高级激发态的光致变色。其三， A_2 是一个虚拟的状态，只有当 $h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 协同作用，或能量叠加时，才可能导致 A_1 至 A_3 的变化，实现光致变色。

图解 1.5 则为双光子四能级光致变色过程。 A_2 可以理解为 A_1 的第一激发单重态， B_1 至少存在两种情况：其一， B_1 是 A_1 的第一激发三重态，通过 A_2 至 B_1 的系间窜跃而产生。 B_2 是 B_1 的高级激发三重态，这称为高级激发三重态的光致变色反应。其二， B_1 是 A_1 通过其最低激发态 A_2 反应生成的活泼中间体， $h\nu_2$ 激发 B_1 形成其激发态 (B_2^*)，而实现光致变色，这称作活泼中间体激发态的光致变色。 A_2 或 B_1 在没有第二个光子作用时都可以通过放热

等过程回到其起始反应物 A_1 。

双光子光致变色过程中涉及的两个光子，既可以是等能的，也可以是不等能的，既可以是连续的，也可以是分步的。

综上所述，光致变色可以归结为以下几种体系：

- (1). 全光型光致变色体系，包括单分子和多分子体系，其呈色体只可能通过光诱导反应回复到始态。
- (2). 光致变色热可逆体系，光致变色产物受热返回到始态。
- (3). 光和热都可逆体系，光致变色产物既可以通过受热也可以通过光激发回复到始态。
- (4). 多光子光致变色体系，光致变色过程至少由两个光子驱动。
- (5). 逆光致变色体系，始态在长波区吸收，而终态则在短波区吸收。

1.2 光致变色研究的发展历史^[2-6]

光致变色是一种化学物理现象，包含有机、无机、生物、聚合物等的光诱导化学和物理反应。

1867年Fritzsche观察到黄色的并四苯在空气和光作用下的褪色现象，所生成的物质受热时重新生成并四苯。1876年，Meer报导了二硝基甲烷的钾盐经光照发生颜色变化。1881年，Phipson观察到一种锌颜料暴晒于阳光中颜色变深，在夜间则恢复到原来的白色。Markwald则于1899年研究了1,4-二氢-2,3,4,4-四氯萘-1-酮在光作用下发生的可逆的颜色变化的行为，认为这是一种新的现象并称之为光致色变（Phototropy）。然而，今天Phototropy被理解为光引发的、生物体系中的变化现象，Phototropism则指植物的向光性。

在二十世纪二、三十年代，光致变色还未引起人们的特别重视。这段时间里只有对孔雀绿^[7, 8]和半卡巴腙^[9-11]的研究值得提及。

从1940年起，人们为了弄清光致变色过程的机理、产物的结构、中间体的形成，以及疲劳产生的原因等进行了大量的工作。这期间的工作多集中于二苯乙烯、偶氮化合物等的顺--反异构化研究工作中。

五十年代Hirshberg^[12-19]提出把上述现象称为“Photochromism”，即光致变色。他们发现了螺吡喃类化合物的光致变色现象。1955年以后，军事及商业兴趣促进了人们对光致变色的研究。Hirshberg指出光成色与光漂白的循环构成了化学记忆模型，使光致变色材料有可能用于光信息存储。

Porter的时间分辨光谱技术的发明^[20-21]，开创了一个关于激发态性质，中间体寿命的研究的新领域。这项技术本身也在不断发展和完善，从紫外吸收测量模式扩展到荧光和磷光发射、红外吸收、拉曼散射及ESR的测量模式；从纳秒、皮秒拓展至飞秒级技术，通过这些技术的帮助，有可能对过渡态、激发态、和光致变色分子间的动态过程进行更深入的研究。这种技术也加速了对生物光致变色物质研究的进程。

具有实际应用前景的光致变色材料则正如Heller^[22]指出的，最重要的因素之一是呈色体必须有足够的热稳定性(Thermal Stability)，二是光致变色化合物的耐疲劳性。

目前，对光致变色的研究大都集中在俘精酸酐、二芳基乙烯、螺吡喃、螺噁嗪以及相关的杂环化合物上，同时也在继续探索和发现新的光致变色体系。光致变色分子和高聚物相结合形成光致变色高聚物，这可能是更具有实际应用价值的研究课题。

有机光致变色材料的研究已有大量的研究论文及专利发表。迄今为止，已有三本权威性专著出版。一是七十年代初期由Brown编著的《Photochromism》一书^[23]，详尽介绍了有机光致变色化合物的发展历史及研究概况；另一本为Dürr和Bouas-Laurent主编的《Photochromism: Molecules and Systems》一书^[24]，主要介绍了七、八十年代光致变色的

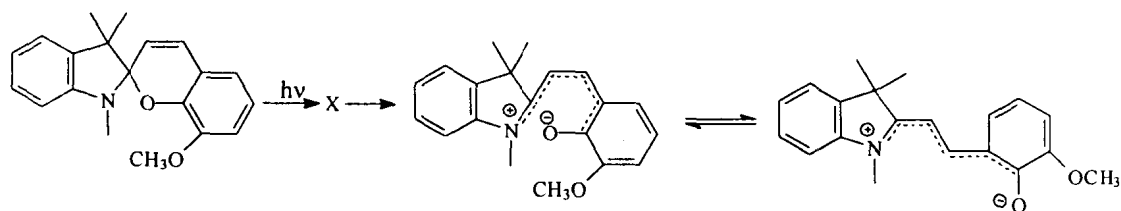
进展；而最新的理论和应用研究在 Crano和Guglielmiti主编的《Organic Photochromic and Thermochromic Compounds》一书中得到了充分论述^[25]。九十年代，逐步形成了光致变色学(photochromics)的概念。

1.3 有机光致变色涉及的几种反应类型

有机光致变色化学与材料的研究近年来得到了不断拓展与深入，有机光致变色按其反应类型可大致分为以下几类。

(1) 键的异裂

螺吡喃(Spiropyran)和螺噁嗪(Spirooxazine)的光致变色都属于这种类型。螺吡喃是人们广泛研究的一类化合物，当用紫外光激发无色的螺吡喃时，即可导致螺碳-氧键的异裂，生成吸收在长波区域的开环的部花菁类化合物。对800多种46个系列螺吡喃及其衍生物的研究表明：螺吡喃的抗疲劳性较差，易被氧化降解。其光致变色反应如下所示：



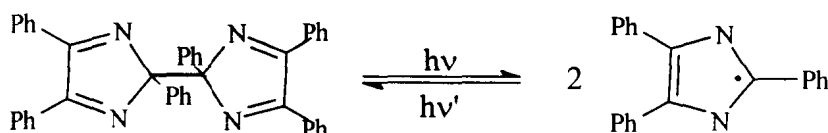
80年代以后多集中于螺噁嗪类化合物的研究，实验表明，这类化合物与螺吡喃相比抗疲劳性能大大提高。研究结果还指出，这类化合物的直接光致变色过程只通过激发单重态进行，氧对反应无明显影响，这显然是耐疲劳度增加的一个主要原因。有关这类化合物的研究可见参考文献^[26-35]，其中樊美公等人对螺噁嗪类化合物的光致变色机理进行了深入的研究。

另一类键异裂反应类型的光致变色化合物为三芳基甲烷衍生物，其溶液在光激发下产生深颜色的三芳基甲烷正离子，所产生的呈色体在暗中可

以很快的复合^[36]。此类化合物的抗疲劳性能差^[37-40]。

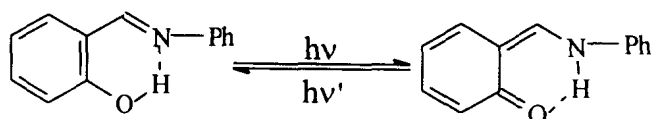
(2) 键的均裂

六苯基双咪唑在光照下发生均裂, 生成很活泼的三苯基咪唑自由基。这一光致变色产物很容易同氧结合, 在氧的存在下其呈色、消色循环仅仅能往复几次^[41-43]。



(3) 质子转移互变异构

水杨醛缩苯胺类希夫碱 (Schiff Base)^[44-47] 是一类易于制备的光致变色化合物。在紫外光照射下, 发生质子由氧到氮的转移而常常显示出由黄到桔红的颜色变化。虽然此类化合物耐疲劳性很好, 但在室温下, 在溶液中, 它的光致变色产物稳定性很差, 甚至只能用闪光光解技术才可观察到, 是一类快速光响应材料。



近几年来, 视黄醛类席夫碱的研究倍受人们的青睐, 这主要是由于它在光计算等高新技术领域中有重要的应用前景^[48]。

(4) 顺反异构

二苯乙烯类^[49-51]、苄叉苯胺类^[52]、偶氮苯类^[53, 54]以及生物体系中^[55, 56]的顺反异构化反应都进行了深入地研究。人类的眼睛产生视觉的过程实际