

9'-羟基吡啶螺萘并噁嗪的超声波合成与波谱解析

孙宾宾

(陕西国防工业职业技术学院, 陕西 西安 710300)

摘要:以1-亚硝基-2,7-二羟基萘、1,3,3-三甲基-2-亚甲基吡啶(Fischer碱)为原料,无水乙醇为溶剂,采用超声辐射法合成了光致变色化合物1,3,3-三甲基-9'-羟基吡啶螺萘并噁嗪,通过¹H NMR、IR、UV-vis对目标产物的结构进行了表征。讨论了超声辐射时间对合成产率的影响。将目标产物的丙酮溶液浸渍在滤纸上,经太阳光照验证了其光致变色性能。

关键词:螺噁嗪;超声波;合成;表征;光致变色

中图分类号:TQ31 **文献标识码:**A **文章编号:**94007-(2015)01-0032-03

螺噁嗪是在螺吡喃的基础上发展起来的一类光致变色化合物,与螺吡喃相比,螺噁嗪类化合物具有相对更为优异的光敏性和耐疲劳性^[1,2]。1,3,3-三甲基-9'-羟基吡啶螺萘并噁嗪化合物 III,因为分子结构中含有活性反应基团羟基,容易通过酯化反应进行修饰,是一个被广泛研究的螺噁嗪类化合物^[3]。以其合成为例,其关键步骤是螺环结构的形成,最常用的合成方法是在极性溶剂(无水乙醇、甲苯等)中,用1-亚硝基-2,7-二羟基萘 I 和1,3,3-三甲基-2-亚甲基吡啶(Fischer碱) II 为原料进行长时间回流缩合而成,典型情况下,这类缩合反应的时间为数小时,而产率只有30%~50%^[1-5]。合成效率较低造成的生产成本较高也是制约螺噁嗪类光致变色化合物广泛应用的因素之一。近年来,超声波技术在有机合成中的应用研究已经比较广泛,对各种类型的反应几乎都有不同程度的促进作用^[6]。通过超声辐射合成螺噁嗪类光致变色化合物能够加速反应过程,提高合成效率。

本文首先在冰水浴冷却下对2,7-二羟基萘进行亚硝化,合成了中间体1-亚硝基-2,7-二羟基萘 I;然后采用超声波合成技术,以乙醇为溶剂,用1-亚硝基-2,7-二羟基萘 I 和1,3,3-三甲基-2-

亚甲基吡啶 II(Fischer碱)为原料合成了1,3,3-三甲基-9'-羟基吡啶螺萘并噁嗪化合物 III(合成路线见下图1),通过¹H NMR、IR、UV-vis分析确认了目标产物 III 的分子结构。将目标产物 III 溶解于丙酮,用毛笔蘸取 III 的丙酮溶液在滤纸上进行书写,通过紫外线照射,证明了目标产物 III 的光致变色性质。

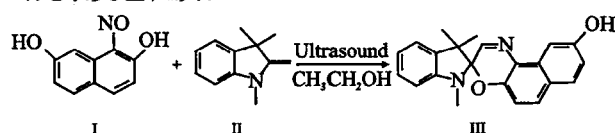


图1 目标产物 III 的合成路线

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

超声辐射采用 KQ50E 型数控超声波清洗器(超声功率 50W),昆山市超声仪器有限公司;熔点采用 b 形管法测定,温度计未经校正;核磁共振用 Mercury-400 型核磁共振仪测定,CDCl₃ 为溶剂;红外光谱用 NEXUS-670 型 FT-IR 光谱仪测定,KBr 压片;365nm 紫外线采用 ZF-2 型三用紫外线分析仪,上海市安亭电子仪器厂。

1,3,3-三甲基-2-亚甲基吡啶 II(Fischer

收稿日期:2014-12-02

基金项目:陕西省教育厅科研计划项目资助(No. 14JK1062)

作者简介:孙宾宾(1977-),副教授,硕士,陕西周至人。从事有机分子功能材料化学研究。

碱), 工业纯, 上海罗泾化学试剂有限公司; 2, 7-二羟基萘为 Merck 试剂; 其余均为国产分析纯。

1.2 中间体 1-亚硝基-2, 7-二羟基萘 I 的合成

中间体 1-亚硝基-2, 7-二羟基萘 I 按照参考文献^[4]合成, 干燥后未经纯化直接使用。

1.3 目标化合物 III 的超声波法合成

在 250mL 三颈烧瓶中, 依次加入 100mL 无水乙醇、0.02mol 1-亚硝基-2, 7-二羟基萘 I、0.02mol Fischer 碱 II, 装上回流冷凝管, 用氮气置换空气, 放置于超声清洗器内在 80℃ 水浴中超声反应一段时间。活性炭脱色, 趁热过滤, 无水硫酸镁干燥过夜, 过滤, 蒸去大部分乙醇, 冷却, 过滤, 用乙醇重结晶得目标产物。具体如下:

土灰色固体, m. p. 223-225℃ (文献值^[5] 221-223℃)。¹H NMR, δ: 1.34 (s, 6H), 2.75 (s, 3H), 5.58 (s, 1H), 6.50~7.90 (m, 10H)。IR, ν: 3325, 1628, 1483, 1453, 1360, 1300, 1243, 1219, 1171, 1084, 1022, 968, 836, 746。

2 结果与讨论

2.1 超声辐射时间对合成反应的影响

固定 1-亚硝基-2, 7-二羟基萘 I、Fisher 碱 II 的物质的量之比为 1:1, 探讨超声辐射时间对合成产率的影响见表 1, 可以看出, 随着超声辐射时间的延长, 产率逐渐提高; 当超声辐射时间超过 20min 后, 产率的提高已经不明显。与常用的加热回流缩合(5 小时)相比^[5], 明显缩短反应时间, 提高了合成效率。同时, 当微波辐射时间为 20min 时, 产率可达 52.3, 也比常用的加热回流缩合反应产率(31%)要高^[5]。

表 1 超声辐射时间对合成产率的影响

时间/min	5	10	15	20
产率/%	28.7	39.4	51.6	52.3

2.2 目标产物 III 的结构表征

目标产物 1, 3, 3-三甲基-9'-羟基吡啶螺萘并噁嗪 III 的¹H NMR 谱图如图 2 所示, 各峰归属见表 2。

表 2 目标产物 III 的核磁共振氢谱峰归属

化学位移/ $\times 10^{-6}$	特征
1.34 (s, 6H)	>C(CH ₃) ₂ 中 CH ₃ 上的质子信号
2.75 (s, 3H)	N-CH ₃ 中 CH ₃ 上的质子信号
5.58 (s, 1H)	萘酚羟基上的质子信号
6.50-7.90 (m, 10H)	芳香环上和噁嗪环上的质子信号

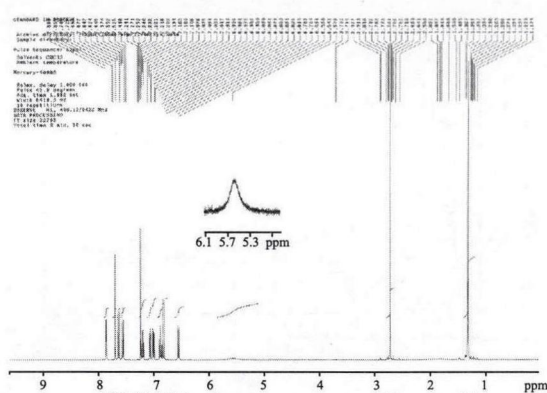


图 2 目标产物 III 的核磁共振氢谱

目标产物 III 的 IR 谱图如图 3 所示, 各峰归属见表 3。

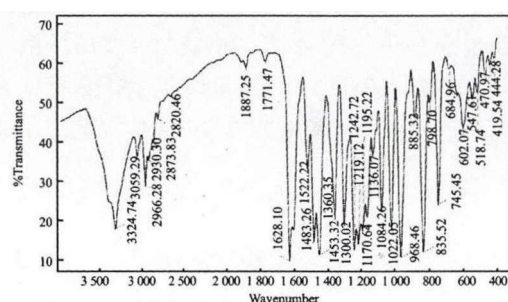


图 3 目标产物 III 的红外光谱

表 3 目标产物 III 的红外光谱峰归属

波数/cm ⁻¹	特征
3324.74	萘酚 O-H 伸缩振动
3059.29	萘环和苯环上的 C-H 伸缩振动
1628.10	C=N 伸缩振动
1483.26, 1453.32	稠环上的 C-C 骨架伸缩振动
1084.26	C-O-C 的伸缩振动
835.52	1, 2, 4-三取代苯环 C-H 面外弯曲振动
746.45	1, 2-二取代苯环 C-H 面外弯曲振动

目标产物 1, 3, 3-三甲基-9'-羟基吡啶螺萘并噁嗪 III 丙酮溶液(约 5×10^{-4} mol/L)的紫外-可见吸收光谱如图 4 所示。其在 240 和 207 nm 有两个很强的吸收峰, 属于吡啶环的吸收; 在 294nm 附近出现一个中等强度的吸收峰, 属于吡啶环和萘并噁嗪环的共同吸收; 在 319 nm 有一个中等强度的吸收峰, 在 345nm 附近出现一个肩峰, 属于萘并噁嗪环的吸收^[7, 8]。

2.3 目标产物 III 的光致变色性能测试

通常情况下, 螺噁嗪类光致变色化合物的稳定形式是无色的闭环体, 螺碳原子将吡啶螺萘并噁嗪结构分为两个近乎垂直的吡啶环和萘并噁嗪环, 两环不共轭, 在可见光区无吸收; 当用紫外光

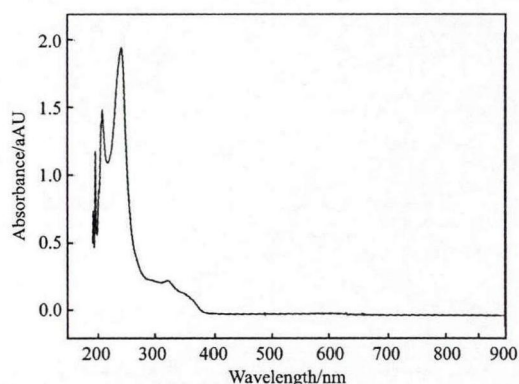


图4 目标产物 III 丙酮溶液的紫外-可见光吸收光谱
照射时,螺碳原子与氧原子之间的单键断裂,分子由闭环体变为开环的平面部花菁结构,形成一个大的共轭体系,在可见光区出现吸收。除去紫外光后,开环体又很快消色为闭环体。将目标产物 III 溶于丙酮,用普通滤纸在目标产物 III 的丙酮溶液中浸渍后取出,置于阳光下用紫外线照射,浸渍过的地方

明显变化为蓝色;将变化为蓝色的滤纸置于室内暗处,滤纸上的蓝色慢慢褪去,这是螺噁嗪染料经历了一个开环-闭环的光致变色循环过程。重新置于太阳光下照射,又显示出蓝色,且经过 20 次光致变色循环过程无明显异常。

3 结论

为了探索螺噁嗪类光致变色化合物合成效率提高的方法,以 1-亚硝基-2,7-二羟基萘和 1,3,3-三甲基-2-亚甲基吡啶(Fischer 碱)为原料,无水乙醇为溶剂,采用超声辐射法合成了光致变色化合物 1,3,3-三甲基-9'-羟基吡啶螺萘并噁嗪,讨论了超声辐射时间对反应产率的影响。超声辐射合成螺噁嗪类化合物可以大大节约反应时间,反应产率也略有上升,显著地提高了螺噁嗪类化合物的合成效率。

Syntheses of 9'-hydroxyindolinospironaphthoxazine by Ultrasound and Its Characterization

SUN Binbin

(College of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an Shaanxi 710300)

Abstract: A photochromic compound 9'-hydroxyindolinospironaphthoxazine was synthesized by ultrasound method using 1-nitroso-2,7-dihydroxynaphthalene and 1,3,3-trimethyl-2-methylenindoline (Fischer's base) as main materials, ethanol as solvent. The chemical structure of target compound was characterized by ^1H NMR spectrum, IR spectrum and UV-vis spectrum. The effect of irradiation time on yields of target compound was discussed. The color of acetone solution of target compound on filter paper change from colorless to blue during irradiate by sunshine, which indicated the photochromic property of target compound.

Key Words: spirooxazine; ultrasound; synthesis; characterization; photochromism

参 考 文 献

- [1] 樊美公,姚建年. 光功能材料科学[M]. 北京:科学出版社,2013:113-121.
- [2] 唐蓉萍,夏德强,尚秀丽,等. 螺噁嗪类光致变色化合物的制备及其性能初探[J]. 当代化工,2014,43(4):475-477.
- [3] Li X, Li J, Wang Y, et al. Synthesis of functionalized spiroopyran and spirooxazine derivatives and their photochromic properties[J]. J Photochem Photobiol A:Chem,2004,161:201-213.
- [4] 孙宾宾,杨博,傅正生. 5-取代吡啶螺萘并噁嗪光学染料的合成与表征[J]. 印染助剂,2009,26(11):28-30.
- [5] 刘平,明阳福,俞君,等. 9-(4-烯丙氧基苯甲酰氧基)吡啶螺萘并噁嗪的合成及光谱性质[J]. 应用化学,1999,16(4):14-19.
- [6] 张新波,王家龙,张雅娟,等. 超声波在有机合成中的应用[J]. 化学试剂,2006,28(10):593-596.
- [7] Chu N Y C. Photochromic of spiroindolinonaphthoxazine. I. Photophysical properties[J]. Can J Chem, 1983, 61:300-305.
- [8] 刘平,明阳福,俞君,等. 9-(4-烯丙氧基苯甲酰氧基)吡啶螺萘并噁嗪的合成及光谱性质[J]. 应用化学,1999,16(4):14-19.