

N-丙烯基螺恶嗪的合成与研究

安 晶 郑雪琴 陆 荣

(盐城工学院材料学院, 盐城 224003)

摘要 以苯肼与甲基异丙基甲酮为原料, 在浓硫酸催化下制得吡嗪, 并与相应的碘丙烯进行亲核取代反应生成中间体, 然后中间体与 1-亚硝基-2-萘酚作用合成 N-丙烯基螺恶嗪光致变色化合物, 并对其进行了核磁共振和傅立叶红外光谱表征, 研究了光致变色性过程和原理。结果表明, 采用吡嗪与碘丙烯合成了含有双键的吡嗪取代物, 形成的双键有利于高聚物之间的聚合, 提高了光致变色的稳定性, 加强了光致变色的效果。N-丙烯基螺恶嗪的分子结构中含有丙烯基双键和恶嗪环两类不同活性的反应官能团, 无论作为高性能树脂基体, 还是作为其它高性能树脂基体的改性剂, 都有广阔的应用前景。

关键词 光致变色 丙烯基螺恶嗪 合成

有机光致变色材料是近年来新出现的一类分子中含有光致变色官能团的新型功能材料。有机光致变色材料由光致变色官能团和高分子链组成, 官能团的作用在于吸收光能后, 自身结构发生变化的同时, 将光能传递给高分子链, 从而引起高分子物理性能的变化。有机光致变色材料不仅具有光致变色性, 还具有高分子的优异性能。

最早的光致变色现象是 Fritsche 于 1867 年观察到的, 随后 FerMear 与 Marckwold 也观察到同样的现象。光致变色现象^[1]是指化合物 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(可见部分)吸收光谱发生明显的改变, 从而发生颜色的变化。而在另一波长的光照射或热的作用下, 又能恢复到原来的状态, 其典型的紫外-可见吸收光谱的光致变色反应原理可通过图 1 定性描述。

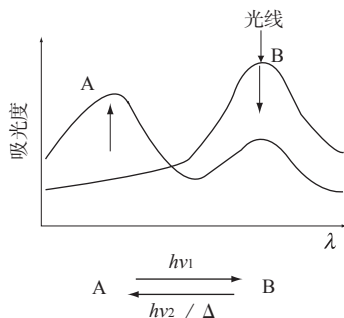


图 1 光致变色反应原理

螺恶嗪类化合物是 20 世纪 60 年代以来, 在螺吡喃基础上发展起来的又一类重要的有机光致变色材料^[2]。与螺吡喃相比, 螺恶嗪类化合物具有热稳定性高、抗疲劳性强等特点, 因此在光信息记录、非线性光学材料、显示材料、生物探针、辐射防护、纺织

纤维、玩具、油墨、防伪标识、遮光材料等方面具有广泛的应用潜力。

笔者通过苯肼与甲基异丙基甲酮反应制得吡嗪, 然后与碘丙烯反应得到的费尔碱, 与萘酚反应, 合成了 N-丙烯基螺恶嗪光致变色化合物, 并测试了其光致变色过程, 研究了光致变色的机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

甲基异丙基甲酮: 化学纯, 常压蒸馏, 北京化工厂;

苯肼: 分析纯, 减压蒸馏纯制(随蒸随用), 上海试剂三厂;

碘丙烯、1-亚硝基-2-萘酚: 分析纯, 市售。

1.2 主要设备及仪器

恒温磁力搅拌器: 79-9 型, 乐成电器厂;

超级恒温器: 510 型, 上海市实验仪器厂;

光电分光光度计: 72 型, 上海分析仪器厂;

核磁(¹H NMR) 共振仪: RUKER-AV 400 型, 美国 RUKER 公司;

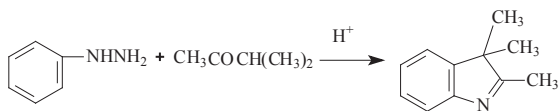
傅立叶红外光谱(FTIR) 仪: FIF-40 型, 美国 BAD 公司;

可见分光光度计: UV-1700 型, 日本岛津仪器有限公司。

1.3 试样制备

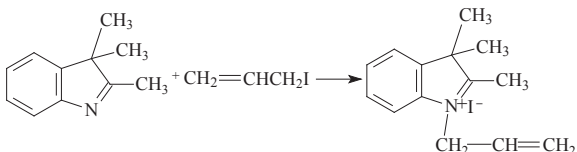
(1) 吡嗪的合成

以无水乙醇作溶剂, 苯肼与甲基异丙基甲酮在催化剂浓硫酸的作用下, 脱水去胺生成吡嗪。其合成过程如下:



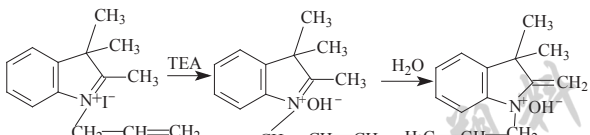
(2) *N*-丙烯基碘化物的合成

以无水乙醇作溶剂,吡啶与碘丙烯反应可制得*N*-丙烯基碘化物。由于吡啶上的氮原子存在亲核性的孤对电子,从而可使吡啶在氮位上引入丙烯基。其合成过程如下:



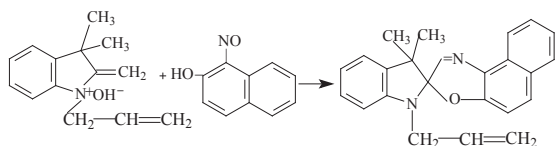
(3) *N*-丙烯基-吡啶的合成

无水乙醇作溶剂,*N*-丙烯基碘化物在催化剂三乙胺(TEA)的作用下发生亲核取代反应生成*N*-丙烯基-吡啶。其合成过程如下:



(4) *N*-丙烯基螺恶嗪的合成

N-丙烯基吡啶与1-亚硝基-2-萘酚进行环化反应得到的产物用体积比1:1的乙醇、丙酮混合溶液溶解,得到褐色固体,干燥并反复重结晶,得到黑褐色晶体即为*N*-丙烯基螺恶嗪。其合成过程如下:



1.4 性能测试

核磁共振:以四甲基硅烷为内标,以氘代氯仿为溶剂;

FTIR 谱图:由 FTIR 仪测定,KBr 压片;

紫外-可见吸收光谱:在可见分光光度计上测定。

2 结果与讨论

2.1 *N*-丙烯基螺恶嗪的 FTIR 谱图和核磁共振谱图

N-丙烯基螺恶嗪的 FTIR 谱图和核磁谱图共振各峰归属分别如表1、表2所示。

2.2 紫外-可见吸收光谱分析

N-丙烯基螺恶嗪在有机(丙酮、正己烷)溶液中显示光致变色性,在紫外光照射下溶液由无色变成

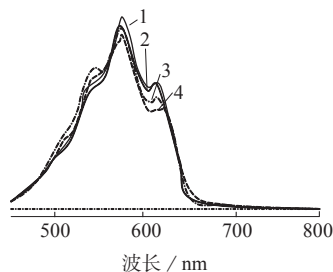
表1 *N*-丙烯基螺恶嗪的红外光谱的峰值

波数 / cm^{-1}	目标产物
3 057	苯环上的不饱和 C—H 伸缩振动吸收峰
1 604	苯环体系 C—C 骨架伸缩振动吸收峰
1 576, 1 484	芳环的 C—C 伸缩振动吸收峰
1 248	苯环上的 C—H 面外弯曲振动吸收峰
1 166	稠环上 C—O—C 的伸缩振动吸收峰
748	苯环上的 C—H 面外弯曲振动吸收峰

表2 *N*-丙烯基螺恶嗪的核磁共振的峰值

δ	目标产物
1.37(3H, S)	C(CH ₃) ₂ 中 CH ₃ 的质子信号
2.76(5H, S)	N-CH ₂ CH=CH ₂ 中 CH ₂ CH=CH ₂ 上的质子信号
6.57 ~ 8.47(10H, m)	萘环、苯环及 C=N 上的质子信号

蓝色。但在室温条件下,热消色作用对*N*-丙烯基螺恶嗪有色态的颜色影响很显著,为了消除热消色的影响,使有色体稳定以便获得紫外-可见光谱,先用干冰将待测溶液连同比色皿一同冷却5 min,降至-90℃左右,这时*N*-丙烯基螺恶嗪有色体的颜色变化时间很长,可以用分光光度计测取其光致变色性质。图2所示为-90℃时*N*-丙烯基螺恶嗪的正己烷溶液的紫外-可见光谱谱图。



1—紫外光照射2 min; 2— $\lambda > 600 \text{ nm}$ 照射3 h;

3— $\lambda > 600 \text{ nm}$ 照射20 min; 4— $\lambda > 600 \text{ nm}$ 照射6 min

图2 *N*-丙烯基螺恶嗪的正己烷溶液的紫外-可见光谱

从图2可见,用紫外光照射*N*-丙烯基螺恶嗪的正己烷溶液2 min,螺碳原子与氧原子间的化学键断裂,变成开环结构,由于此时整个分子近乎处于一个平面上,共轭程度增加,因而在可见光的波长为579 nm时出现强吸收,并伴有肩峰($\lambda = 543 \text{ nm}$ 和 $\lambda = 616 \text{ nm}$)。而用波长 $\lambda > 600 \text{ nm}$ 的可见光照射6 min,发现最大吸收波长吸光度降低,而肩峰的吸光度增加,溶液蓝色没有褪去,当移走大于600 nm的波长时,原来的光谱消失。当用另一波长 $\lambda > 500 \text{ nm}$ 的可见光照射,溶液颜色褪去。

2.3 光致变色过程

N-丙烯基螺恶嗪的开环部花萼结构有4种同分异构体: EZ、EE、ZZ 和 ZE,在化学平衡态它们具有相对的稳定性和热平衡性,其中的2种同分异构体

具有最大吸收波长, 用 O_1 表示; 另外 2 种同分异构体具有两个肩峰的波长, 用 O_2 表示。当用另一波长的光 ($\lambda > 500 \text{ nm}$) 照射时, 开环部花萼 O_1 、 O_2 缓慢的发生同分异构反应。图 3 为 *N*-丙烯基螺恶嗪的光致变色过程。从图 3 可见, O_1 不能直接变化到 O_2 , 但是在可见波波长 $\lambda > 500 \text{ nm}$ 时, 通过中间体 O_2 可以转变成无色螺恶嗪形式。

从以上分析可知, 当用紫外光和 $\lambda > 500 \text{ nm}$ 的可见光照射时, 有色体变成无色的闭环结构, 因此可应用于信息的记录和删除。

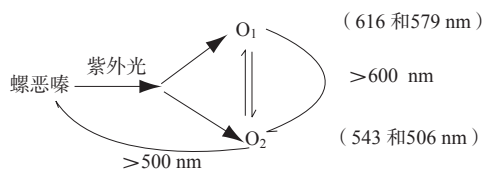


图 3 *N*-丙烯基螺恶嗪的光致变色过程

2.4 光致变色机理

螺恶嗪类光致变色化合物的化学结构由吡啶环和萘并恶嗪环组成, 这两个环平面近乎垂直, 彼此不共轭, 故其吸收光谱为两个环的光谱叠加, 通常为无色。当在可见光或紫外光照射下, 螺恶嗪的碳氧键断裂, 由无色闭环结构变成开环结构, 由于两个环处在同一平面上形成一个大的共轭体系, 从而使吸收光谱发生红移而显蓝色。当用另一波长的光 (红外光) 照射时, 颜色褪去恢复到无色, 并在此过程中存在一个中间体。这一可逆过程就是 *N*-丙烯基螺恶嗪的光致变色原理, 如图 4 所示。

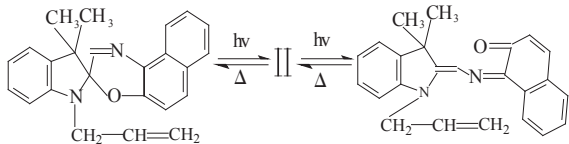


图 4 *N*-丙烯基螺恶嗪的光致变色原理

2.5 以碘丙烯为中间体合成螺恶嗪类光致变色材料的优点

螺恶嗪类化合物作为光存储材料, 其优点非常明显, 但使其实用化还需要大量的工作, 材料的稳定性、抗疲劳性及读取速度等方面有待进一步提高。吡啶环氮原子上取代基的长度对于 *N*-丙烯基螺恶嗪的稳定性有很大的影响。由于在吡啶上引入氮原子, 且 C—N 的键能较高, 故增加了 *N*-丙烯基螺恶嗪的抗氧化能力, 使其具有较好的抗疲劳性和稳定性。笔者合成的含有双键取代基的 *N*-丙烯基螺恶嗪, 优

于以往在氮上取代烷基的反应, 利用含有的双键进一步与其它高聚物发生加成的反应, 增加了 *N*-丙烯基螺恶嗪上链的长度, 更提高了 *N*-丙烯基螺恶嗪有色态的稳定性和光致变色性能, 加快了产品工业化的速度。

将含有不饱和双键的具有光致变色功能的 *N*-丙烯基螺恶嗪, 通过与含有硅氢键的聚硅氧烷反应, 将其引入到有机硅高分子的侧链上; 可得到光致变色性与液晶性的聚合物。反应方程式如图 5 所示。R. Nakao 等^[3]将螺恶嗪连接于液体聚硅氧烷上时, 未观察到有色态稳定性提高; 直接连接到固态硅氧烷树脂上时, 则观察到有色态稳定性的提高, 而且苯基取代的树脂比甲基取代的树脂在提高稳定性方面更有效, 这说明在螺恶嗪邻近处大体积的取代基更有利于有色态的稳定^[4]。

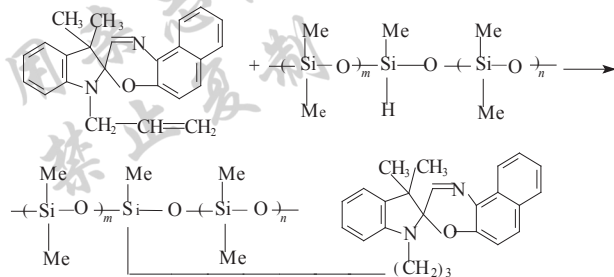


图 5 *N*-丙烯基螺恶嗪与含有硅氢键的聚硅氧烷反应方程式

3 结论

(1) 采用吡啶与碘丙烯合成含有双键的吡啶取代物, 代替了以往的实验方法, 形成的双键有利于高聚物之间的聚合, 增加了链的长度, 提高了光致变色的稳定性, 加强了光致变色的效果, 使实验更加完善。

(2) *N*-丙烯基螺恶嗪的分子结构中含有丙烯基双键和恶嗪环两类不同活性的反应官能团, 无论自身作为高性能树脂基体, 还是作为其它高性能树脂基体的改性剂, 都有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Fan Meigong. Photon mode optical storage and photochromic material[J]. Progress in Chemistry, 1979, 9(2): 170-178.
- [2] 王建营, 冯长根. 螺恶嗪类光致变色化合物的合成研究进展[J]. 应用化学, 2007, 24(7): 729-736.
- [3] Nakao R, Noda F, Horii T, et al. Thermal stability of spiron aphthoxazine colored form in polymeric siloxanes[J]. Polymer Advance Technology, 2002, 13(2): 81-86.
- [4] 任合刚, 闫卫东. 光致变色高分子合成研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2008, 25(1): 70-74.

SYNTHESIS OF ALLYL SPIROOXAZINE

An Jing, Zheng Xueqin, Lu Rong

(Material Engineering College Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003, China)

ABSTRACT Phenylhydrazine reacted with methyl-3H-indole, which formed 2,3,3-trimethyl-3H-indole under the catalyst of acid, then the indole reacted with corresponding halides, the directly by the bispironaphthoxazine was synthesized triethylamine. several photochromic compound is synthesized use in indolium halide and nitrosophenol, and been characterized by ^1H NMR, and UV-VIS spectroscopy in detail. on the basis of spectral data, we research photochromic action of the compound. In this experimentation, It synthesized a kind of indole substituent compound including double bond, which reacted with indole and allyl iodide. The method was innovation, it displaced the old method, which substituted one bond on *N*-atom in the literature, and the formative double bond was in favor of the polymerization of the polymer and chain extension, enhanced the stability of photochromism, strengthened the effect. It made the experiment excellent.

KEYWORDS photochromism, allyl-substituted spirooxazine, synthesis

美华裔教授研制新型纳米纤维,可制智能发电衣物

来自台湾的美国加州大学伯克利分校林立伟教授和他的团队经过一年半时间,研制出目前最先进的可发电纳米纤维,直径1 μm ,约为人类头发丝的百分之一。这种可以发电的材料有望在3~4年内制成智能发电衣物,充当小型电子产品的充电器。

这种纳米纤维可将机械能量转化为电能,转化率达20%,是目前已知的转化效率最高的一种材料。一般纺织品纤维直径为10 μm ,纳米纤维只有1 μm 。如果把这种纤维织入纺织品中,做成服装,人们在行走、运动时就可以发电。动得越快,发电量越大。今后不再需要充电器为手机充电,电子表也不需要换电池。

这种纳米纤维还可以植入人体内。佩戴心律调整器的心脏病人不用再担心到时不来电发生危险。

美国佐治亚州理工学院的王中林教授在两年前也研制出了可以发电的纳米纤维。相对于林立伟团队的研究成果,王中林使用氧化锌等无机材料,而林立伟使用有机聚偏氟乙烯(PVDF)。林立伟表示,无机材料更脆弱,难以产生大量电能。林立伟教授认为,如果获得资金援助,智能发电衣有望在3~4年内面世。(工望网)

微注塑成型微模具设计制造关键技术研究通过验收

近日,“十一五”国家科技支撑计划“先进近净成型与模具制造技术”重点项目的“微注塑成型与微模具设计制造关键技术研究”课题在大连顺利通过验收。

该课题开展了面向微注塑成型的微流动理论及CAE技术研究,形成了微流控芯片注塑工艺和微型模具三维型腔复合加工工艺,建立了适用于微型塑料件产业化应用的,集微模具设计、微细加工、注塑成型与质量控制于一体的成套微型注塑制品加工量示范基地。该课题开发的微注塑模具型腔可在金属基底上利用UV-LIGA工艺直接生长,平均使用寿命达到5000次,塑料微流控芯片批量生产能力达到90片/h。(工望网)

拜耳喷涂聚氨酯泡沫用于房屋节能

作为联邦刺激经费计划的一部分,美国科罗拉多州Sali-

da市的房屋委员会通过使用由拜耳材料科技 Bay Systems TM 业务部研发的喷涂聚氨酯泡沫产品大大提高了房屋的节能效率。

在对房屋翻新改进的过程中,两座房屋委员会大楼采用了 Bayseal TMCC 喷涂聚氨酯泡沫——一种用以密封房屋围护结构从而优化节能环境的闭孔泡沫绝缘系统,这种系统由拜耳材料科技全球聚氨酯系统业务统御品牌 Bay Systems TM 提供。而位于科罗拉多州 Buena Vista 的 Extreme Foam 公司同样在其建筑屋顶板底层采用了 Bayseal TMCC 泡沫来打造无排气阁楼。

Salida 市房屋委员会执行总监表示,采用 Bayseal TMCC 泡沫进行房屋翻新后,许多住户都称居住环境有了大幅改善。而 Extreme Foam 公司的首席执行官则表示将密切关注采用绝缘泡沫翻新的两座大楼和其它两个同等大小的大楼的节能效率对比。据初步观察显示,采用 Bayseal TMCC 泡沫进行翻新的委员会大楼和同样大小的其它建筑物相比节能高达 57%~64%。(慧聪网)

新型生物活性纳米玻璃纤维问世

美国维戈大学和罗格斯大学、英国伦敦帝国理工学院科学家研究出一种生产玻璃纳米纤维的新方法,该方法依赖于“激光纺纱”技术,成功地从生物活性玻璃提取出纳米纤维。与用于医药的材料相同,其能够促进骨骼再生。

激光纺纱技术能够从组成物中提取出玻璃纳米纤维,这是其它方法所做不到的。该新技术是使用高能量激光,用于前置物质,然后再加热,以一个强大的气体电流用来延长和冷却产生的超精细纤维材料。另一个重要突破是,新技术已经能够在相对共同的环境条件下使用,甚至该技术每项过程都能在该条件下轻松进行。这意味着在产品生产期间,更容易控制生产环境,这在纳米技术生产领域很难做到。

将来,这项新成就可用于医院。由于是纳米结构,玻璃纳米纤维的多种生物活性将更富弹性,更耐用,这意味着它可以促进骨骼再生。根据以往的研究,新的骨细胞更容易接受纳米材料的介入。这项新技术也可用于其它用途,如生产阻燃面料、二氧化碳捕获系统或者复合材料。(工望网)