

含氮杂冠醚结构单元的吡啶螺苯并吡喃的合成和性质

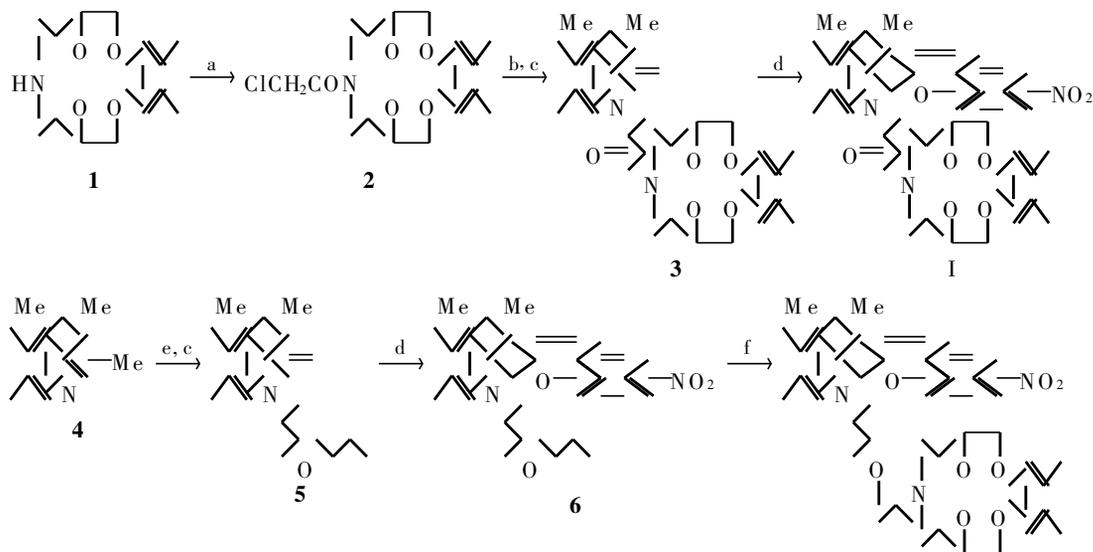
伍新燕 吴成泰*

(武汉大学化学系 武汉 430072)

关键词 氮杂冠醚, 螺吡喃, 合成, 性质

含冠醚结构单元的吡啶螺苯并吡喃是一类新型的有机光致变色化合物, 它们在紫外光和可见光条件下能可逆地发生异构化; 同时, 其冠醚部分选择性地络合特定的金属离子以后, 在黑暗中也可以诱发其异构化. 它们在功能上将是一类新型的光信息接受体, 可用于光信息材料等.

Inouye 等^[1]和 Kimura 等^[2]曾分别合成了一系列 1' 位或 8 位含单氮杂冠醚的吡啶螺苯并吡喃化合物, 研究了碱金属离子诱发其异构化的行为. 本工作合成了未见文献报道的 1' 位含单氮杂苯并 15-冠-5 的吡啶螺苯并吡喃化合物()和(), 研究了它们的光致变色性质和离子诱导生色作用. 化合物 和 的具体合成方法如下^[3]:



所用仪器为: Reichert 7905 型显微熔点仪(温度计未校正), Nicolet 170SX FT-IR 仪(KBr 压片), Jeol FX-90 MHz 核磁共振仪, ZAB-HF-3F 型质谱仪.

单氮杂苯并 15-冠-5^[4]、2, 3, 3-三甲基-3H-吡啶^[5]、5-硝基水杨醛^[6]、1'-(5-碘-3-氧)戊基-吡啶螺苯并吡喃^[1b]按文献方法合成. 所用试剂和溶剂均为分析纯或化学纯, 除注明外, 均不经进一步处理而直接使用.

2-氯-乙酰基-单氮杂苯并 15-冠-5(2)的合成: 单氮杂苯并 15-冠-5(1) 2.67 g (10 mmol) 溶于 50 mL 乙腈中(经 K_2CO_3 干燥, 重蒸, 下同), 室温搅拌下滴加 1.13 g (10 mmol) 氯乙酰氯的

10 mL 乙腈溶液;加完后继续在室温反应 20 h. 滤去固体后,滤液浓缩,得白色固体 3.43 g,产率高达 99%,可不经分离直接用于下一步反应. 产物 mp 117~119; IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1657 cm^{-1} ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, δ): 3.60~4.06(m, 16H), 4.16(s, 2H), 6.84(s, 4H).

Fischer's base(3)的合成:化合物(2) 1.72 g(5 mmol)、NaI 0.96 g(6 mmol)溶于 100 mL 乙腈中,搅拌回流情况下滴加 0.96 g(6 mmol)新蒸的 2,3,3-三甲基-3H-吡啶的 20 mL 乙腈溶液,加完后继续反应 12 h. 蒸去溶剂后残余物用热水($\sim 60^\circ\text{C}$)溶解,用乙醚洗涤(50 mL \times 3),以除去未反应的(4). 室温下往水相中加入 NaOH 调 pH 至 9~10,搅拌 10 min 后用 CHCl_3 萃取(50 mL \times 3),合并 CHCl_3 层,用 NaOH 干燥. 蒸去 CHCl_3 后,残余物柱层析(硅胶, AcOEt),得浅红色低熔点固体 0.95 g,产率 40.6%. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ) 数据如下: 1.28(s, 6H), 3.50~4.10(m, 22H), 6.87(m, 4H), 7.20(m, 4H).

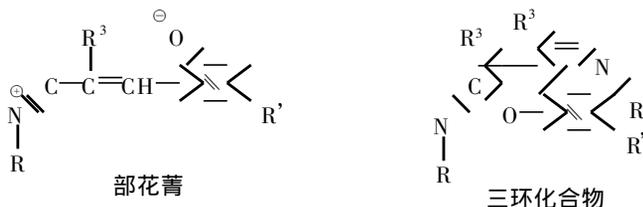
化合物()的合成:化合物(3) 0.47 g(1 mmol)溶于 30 mL 无水乙醇,搅拌回流下滴加到 0.17 g(1 mmol)5-硝基水杨醛的 20 mL 无水乙醇溶液中,加完后继续反应 5 h,冷却析出白色固体,用无水乙醇重结晶,得 0.39 g,产率 63.3%, mp 190~192. 其波谱数据如下: IR 主要特征吸收峰(cm^{-1}): 1647($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1500($\nu_{\text{NO}_2(\text{a})}$), 1334($\nu_{\text{NO}_2(\text{s})}$), 1261($\nu_{\text{螺C-O-C(a)}}$), 1120($\nu_{\text{螺C-O-C(s)}}$), 945($\nu_{\text{螺C-O}}$); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.24(s, 6H), 3.53~4.05(m, 18H), 5.96(d, 1H), 6.36~7.12(m, 10H), 7.90(d, 2H); MS(m/z)(%): 616(M^+)(91.4).

化合物()的合成:单氮杂苯并 15-冠-5 0.27 g(1 mmol)、无水 K_2CO_3 0.69 g(5 mmol)溶于 40 mL THF 中(压入钠丝除水,重蒸,下同),搅拌回流情况下滴加 0.51 g(1 mmol)(6)的 20 mL THF 溶液,加完后继续回流 12 h. 蒸去溶剂后残余物柱层析(硅胶, AcOEt),得黄色油状物 0.34 g,产率 52.6%. 波谱数据为: IR(cm^{-1}): 1501($\nu_{\text{NO}_2(\text{a})}$), 1336($\nu_{\text{NO}_2(\text{s})}$), 1258($\nu_{\text{螺C-O-C(a)}}$), 1088($\nu_{\text{螺C-O-C(s)}}$), 950($\nu_{\text{螺C-O}}$); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.12(s, 3H), 1.23(s, 3H), 2.88(t, 6H), 3.59~3.84(m, 14H), 3.96~4.20(m, 4H), 5.86(d, 1H), 6.52~7.08(m, 10H), 8.92(dd, 2H); MS(m/z)(%): 646(M^+)(34.3).

结果与讨论

化合物()和()中相同基团的 IR 特征吸收峰基本一样,出现属于螺吡喃结构的特征吸收;其质谱中均出现分子离子峰. 而在 $^1\text{H NMR}$ 谱图中,()中两个 CH_3 均在 1.24 处,()中为两个单峰,位移值分别为 1.12 和 1.23;连有不同电负性基团的 CH_2 化学位移也有所不同.

螺吡喃化合物是经过类似于羟醛缩合的反应而得到,依其反应机理^[7]其主要副产物有下列部花菁和三环化合物:



在反应中通过 1:1 投料和使 Fischer 碱向水杨醛衍生物中滴加,以此来减少三环化合物的生成;另外,三环化合物在乙醇中溶解度小,可通过重结晶除去. 避免部花菁的生成则是选用平衡移向螺吡喃的溶剂(如乙醇、乙腈、THF 等)来实现,并在整个反应和处理过程中防止太阳光照.

目标化合物()和()分别采用上述两种不同方法合成. 这两种方法各有优点: 方法 1 是以冠醚为起始原料, 最后成螺吡喃环; 中间体 Fischer 碱可以与不同的水杨醛衍生物缩合, 但位阻太大时则不易缩合. 而方法 2 是由含反应基团的螺吡喃与冠醚缩合, 这种方法在引入多氮杂冠醚时非常有用.

以 248 nm 纳秒级激光光解技术研究了化合物()和()的光致变色反应, 发现它们的光异构化经过一个激发单线态和三线态共同参与的过程, 并产生负的溶剂生色效应, 说明光开环产物具有两性离子结构^[7]. 在碱金属离子存在下, 长波长吸收峰由于被络合的碱金属离子与部花菁的酚氧负离子之间存在静电相互作用而发生蓝移. 碱金属离子不影响开环机理.

在乙腈溶液中黑暗条件下化合物()和()表现不同的碱金属离子诱导生色作用. 化合物()对 Li^+ 具有最大选择性生色作用($\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$, $\epsilon = 2.25 \times 10^3$). 而化合物()对 Na^+ 具有最大选择性生色作用($\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$, $\epsilon = 1.56 \times 10^3$). 相对于它们的光开环产物吸收峰(分别为 560 nm 和 558 nm), 碱金属离子存在下开环体的长波长吸收峰也发生蓝移.

总之, 化合物()和()均具有光致变色性能, 其中的单氮杂苯并 15-冠-5 结构单元所络合的碱金属离子能选择性地诱导生色.

参 考 文 献

- (a) Inouye M, Ueno M, Kitao T. *J Am Chem Soc*, 1990, **112**: 8977
(b) Inouye M, Ueno M, Tsuchiya K *et al.* *J Org Chem*, 1992, **57**: 5377
- (a) Kimura K, Yamashita T, Yokoyama M. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1991: 147
(b) Kimura K, Yamashita T, Yokoyama M. *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, 1992: 613
- Wu X Y, Wu C T. *Chin Chem Lett*, 1997, **8**(4): 285
- 鲁天保, 吴成泰. 有机化学, 1985: 312
- 李仲杰. 化学通报, 1985, (1): 49
- 刘瑞蓝. 陕西化工, 1988, (1): 1
- Bertelson R C. In Brown G H ed. *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York: 1971: 118

Synthesis and Properties of Indolinospirobenzopyrans Bearing Crown Moiety

Wu Xinyan, Wu Chengtai*

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract Two indolinospirobenzopyrans bearing monoaza benzo-15-C-5 at the 1' position were prepared, and their structures were determined by IR, ¹H NMR and MS measurements. Their photochromic and cation-induced photochromic properties have been investigated.

Keywords azacrown ether, spiropyran, synthesis, photochromism