吡咯取代的俘精酸酐及俘精酰亚胺的光致变色反应研究*

于联合 明阳福 樊美公**
(中国科学院感光化学研究所,北京 100101)

摘要 对 6 个吡咯取代的俘精酸酐和 1 个俘精酰亚胺的光致变色行为进行了研究,发现取代基的不同对它们的光致变色过程有显著的影响. 稳态动力学分析表明,呈色体(7, 7a-二氢吲哚衍生物,II)的光消色反应遵循一级动力学反应规律. 取代基对光消色反应的速率常数有一定的影响,对于呈色体(II)而言, 2-, 3-位上有取代基的化合物,其光开环反应的速率常数明显大于 2-或 3-位无取代基的化合物. 对于俘精酸酐的光反应而言,其反应比较复杂,不符合简单的动力学级数. 在呈色体(II)的 2-或 3-位引入给电子基团可以使 7, 7a-二氢吲哚衍生物的吸收光谱发生红移,化合物 II7 的最大吸收波长在乙腈中可达 720 nm. 溶剂极性的增大,可以使呈色体的吸收光谱发生显著的红移,而对俘精酸酐本身的吸收光谱影响甚微.

关键词 俘精酸酐 俘精酰亚胺 光致变色 动力学

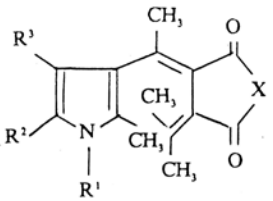
有机光致变色化合物由于在光信息存储,光开关,光子器件等高科技领域具有潜在的应用前景,近年来倍受人们的重视[1, 2]. 本世纪 50 年代,Hishberg[3] 提出,利用光致变色化合物在呈色体和无色体状态之间的可逆变化,可以制成光学记忆装置,有可能实现分子水平的信息存储,从而大大推动了人们对有机光致变色化合物的研究,俘精酸酐是最早被合成的有机光致变色化合物之一[4]. 从 70 年代末开始,Heller[5~7] 等人对一系列杂环取代的俘精酸酐的光致变色行为进行了深入系统的研究. 但有关吡咯类取代的俘精酸酐及俘精酰亚胺的合成及其光致变色反应性质的研究,文献中报道不多[8],我们曾对这类化合物的制备,光致变色机理及应用方面的研究做过一些报道[9~12],本文将对吡咯取代的俘精酸酐和俘精酰亚胺的光致变色反应研究结果做进一步报道.

1 实验部分

1.1 化合物的合成

本工作所研究的化合物的结构如下:

1995-04-22 收稿,1995-07-18 收修改稿
* 国家"八六三"计划和国家自然科学基金资助项目
** 联系人



I

1. $R^1=CH_3$	$R^2=C_6H_5$	$R^3=CH_3$	X=O
2. $R^1=C_2H_5$	$R^2=C_6H_5$	$R^3=CH_3$	X=O
3. $R^1=CH_3$	$R^2=CH_3$	$R^3=C_6H_5$	X=O
4. $R^1=C_6H_5$	$R^2=H$	$R^3=C_6H_5$	X=O
5. $R^1=p\text{-}OCH_3C_6H_4$	$R^2=C_6H_5$	$R^3=H$	X=O
6. $R^1=p\text{-}CH_3OC_6H_4$	$R^2=C_6H_5$	$R^3=H$	$X=p\text{-}CH_3OC_6H_4N\text{-}$
7. $R^1=CH_3$	$R^2=p\text{-}CH_3OC_6H_4$	$R^3=CH_3$	X=O

化合物 1 ～ 7 的合成方法参考文献[13], 其中化合物 1, 4, 5 的鉴定数据已在文献[13] 中报道, 化合物 2, 3, 6, 7 为文献中未见报道的新化合物, 其结构均经质谱, 氢核磁谱, 元素分析等方法确定无误, 具体合成方法及鉴定数据将另文发表.

1.2 光反应研究方法

光成色过程　　选用 366 nm 的紫外光(8W 紫外灯)做为激发光源, 反应液的浓度大约为 1.0×10^{-4} mol/L, 盛于 1 cm × 1 cm × 4 cm 的石英液槽中, 测定不同光照时间的吸收光谱.

光消色过程　　选用 ≥580 nm 的可见光(来自 500 W 的碘钨灯, 经截止型虑光片而得)做为激发光源, 测定不同光照时间的吸收光谱的变化.

实验中, 紫外 - 可见吸收光谱在 Hitachi-557 型分光光谱仪上测得.

2 结果与讨论

2.1 俘精酸酐和俘精酰亚胺的光致变色性质

所合成的吡咯取代的俘精酸酐和俘精酰亚胺化合物, 无论是在溶液中, 高分子介质中或固态时, 均表现出良好的光致变色性质. 图 1 给出化合物 3 光致变色过程中的时间分辨吸收光谱. 从图 1 可以看出, 当用紫外光激发俘精酸酐化合物的溶液时, 紫外区的吸收强度(俘精酸酐, I)渐渐降低, 而可见区的吸收强度(俘精酸酐的呈色体, 7, 7a- 二氢吲哚衍生物)逐渐增加, 直到光稳态, 此即所谓的光成色过程. 反之, 当用可见光激发呈色体时, 则其吸收光谱发生相反的变化, 即光消色过程(或称作光漂白过程). 吸收光谱中在 340 和 470 nm 左右出现两个等光密度点. 这说明此类吡咯取代的俘精酸酐化合物具有良好的光致变色性质. 是一个典型的有机光致变色体系.

紫外光(366 nm)激发为光成色过程, 可见光(≥580 nm)激发为消色过成. 3 的溶液浓度约为 1.0×10^{-4} mol/L.

反应机理研究表明, 俘精酸酐类化合物的光致变色是基于分子内的电环合反应, 即紫外光激发俘精酸酐或俘精酰亚胺分子(I)时, 发生环合反应, 生成具有大 π- 共轭体系的稠环化合物, 7, 7a- 二氢吲哚衍生物(呈色体, II), 呈色体(II)在可见光作用下又可进行开环反应回到

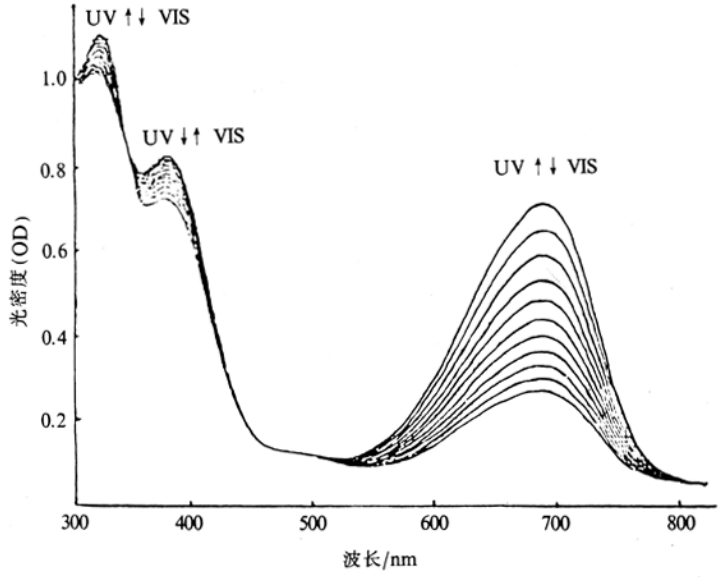
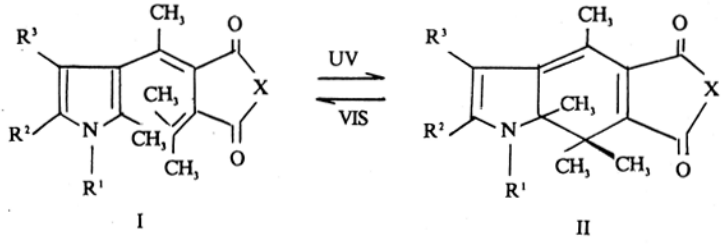


图 1　化合物 3 在乙腈中光致变色过程的时间分辨吸收光谱

起始物，这一可逆反应如下通式所示：



2.2　取代基对光成色，光消色过程的影响

吡咯环上取代基的不同，对其光致变色反应性质有明显的影响，对于光成色过程而言，不同的取代基其成色速率各有差异．当用紫外光 (366 nm) 激发这些化合物的溶液时，记录不同光照时间 (t) 时呈色体的最大吸收处的光密度值 OD_t，直到 OD_t 不再增加为止，以光照时间 (t) 对呈色体最大吸收处的光密度 (OD_t) 作图，以化合物 1, 2, 5, 6 为例，结果如图 2 所示．

从图 2 可以看出，化合物 (I) 不同的结构，对其成色速率进行定性的比较 (单位光照时间内呈色体光密度的净增值，ΔOD) 可以发现，成色速率为 1>2>5>6，即吡咯环的 4, 5-位被甲基或苯基取代的俘精酸酐对紫外光最为敏感，成色速率最快，对于取代基相同的俘精酸酐和俘精酰亚胺相比，则后者对紫外光的敏感程度弱于前者 (成色速率 5>6)．也就是说，俘精酰亚胺与俘精酸酐相比，其成色速率较慢．

对于光消色过程，当用可见光照射呈色体 (II) 时，记录不同光照时间 (t) 时呈色体的最大吸收处的光密度 (OD_t)，然后以不同光照时间呈色体的最大吸收处的光密度 (OD_t) 的对数值 [$Ln(OD_t)$] 对光照时间 (t) 作图，以化合物 II1, II2, II5 为例，结果如图 3 所示．

从图 3 可以看出，对于光消色过程而言，$Ln(OD_t)$ 与 t 之间存在着很好的直线关系，这表明

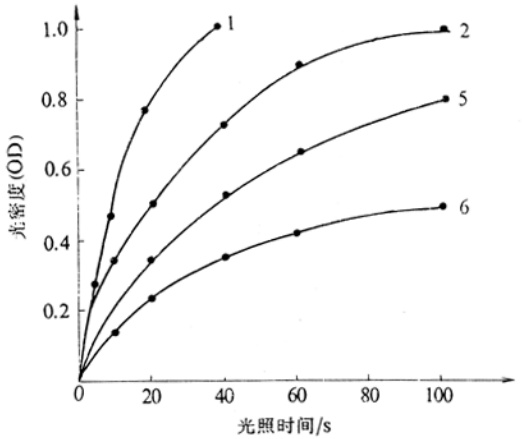


图 2 化合物 1, 2, 5, 6 的甲苯溶液成色反应过程中呈色体的光密度 (OD_t) 与光照时间 (t) 之间的关系

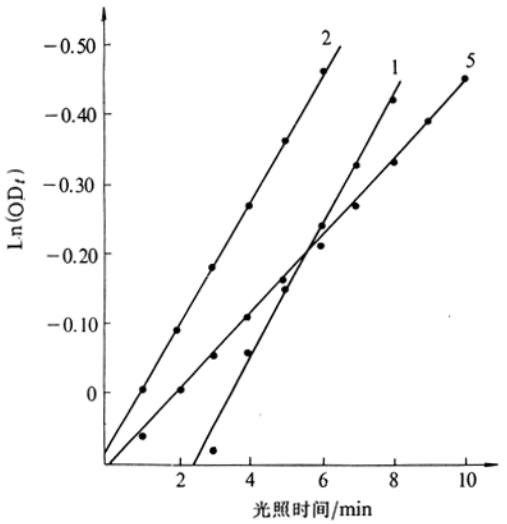


图 3 化合物 (II) 的光消色反应动力学

这一光消色反应 (开环反应) 遵循一级反应动力学规律, 直线的斜率即为反应的速率常数 (k), 对化合物 II3, II4 的光消色反应过程做类似的动力学处理也可以得到其消色反应的速率常数, 结果列于表 1 中.

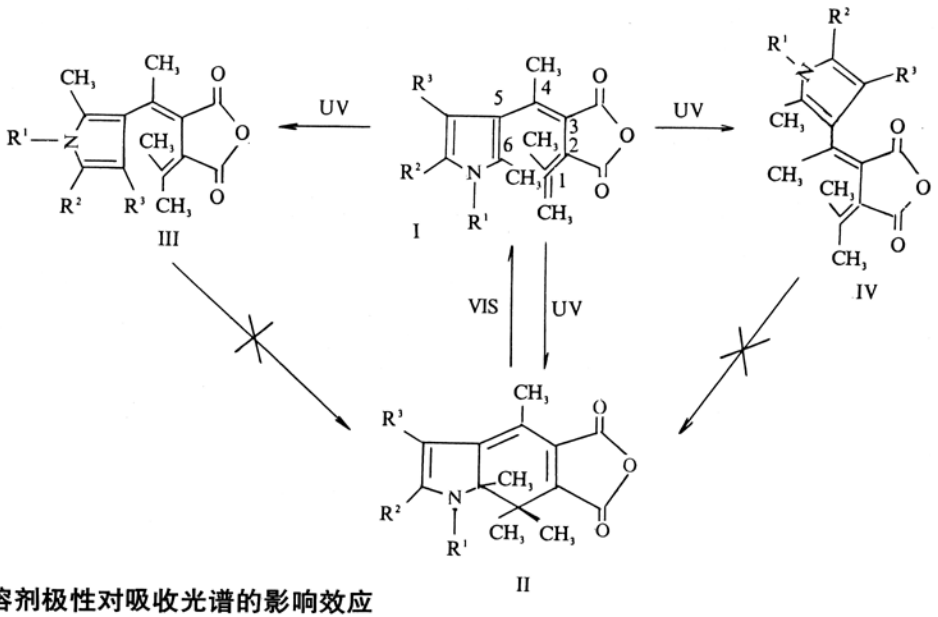
表 1 化合物 (II) 的光消色反应速率常数 k/min^{-1}

化合物 (II)	1	2	3	4	5	6
速度常数 (k)	0.089	0.087	0.10	0.18	0.055	0.042

从表 1 可以看出, 不同结构的呈色体, 7, 7a-二氢吲哚衍生物 (II), 其光消色速率也各有差异. 化合物 II4 在可见光激发下, 褪色最快, 其次是 II3. 而化合物 II1 和 II2 的褪色速率基本接近, 化合物 II6 和 II5 褪色速率接近, 但以化合物 II6 消色速率最慢. 即光消色反应速率常数 (k) 有如下的顺序: $k(4)>k(3)>k(2)\approx k(1)>k(5)>k(6)$. 从以上的讨论可以看出, 俘精酰亚胺不仅成色速率慢, 而且它的呈色体的光消色速率也最慢, 从快速光响应的角度讲, 其光致变色性劣于俘精酸酐. 2-, 3-位有取代基的化合物, 其光消色反应速率比 2-, 或 3-位无取代基的化合物快.

我们也曾试图对这类化合物 (I) 的光成色过程做类似的动力学处理. 结果不符合简单的动力学关系式, 这与我们以前的结果一致[9]. 紫外光激发下的光成色过程是俘精酸酐的分子内己三烯结构单元的电环合反应 (为了讨论方便起见, 对化合物 (I) 中发生环合反应的"顺式己三烯结构单元"部分的碳原子进行编号, 如下反应图解所示). 在紫外光激发下除电环化反应外还可能有俘精酸酐本身的双键 (C3═C4) 异构化 (Z, E 异构化) 反应的存在. 这一副反应是与环合反应相互竞争的, 而对于俘精酸酐来说, 只有 E 式构型 (顺式己三烯结构), 才可以发生环合反应而生成呈色体 (II). 另外, 当俘精酸酐的 E 式 (I) 受紫外光激发时, 除了双键的 E, Z 异构化 (I → IV) 之外, 也可能存在 C4 和 C5 单键的构象异构, 生成化合物 III. 而化合物 III

和 IV 已不具有发生电环合反应所必须的“顺式己三烯结构单元”，从而不能发生光致变色反应．由此可见俘精酸酐的光成色反应是很复杂的．这一过程所涉及的光反应如下所示：



2.3　溶剂极性对吸收光谱的影响效应

表 2, 3 给出化合物(I)及其呈色体(II)在不同极性溶剂中的吸收光谱数据．

表 2　俘精酸酐及俘精酰亚胺(1 ～ 7)在不同溶剂中的吸收光谱数据

俘精酸酐(I)	最大吸收波长 (λ_{max}/nm)		
	环己烷	甲苯	乙腈
1	372	390	391
2	370	390	391
3	362	370	371
4	338	348	352
5	360	379	390
6	338	311	316
7	380	385	395

表 3　俘精酸酐及俘精酰亚胺(1 ～ 7) 的呈色体(II)在不同溶剂中的吸收光谱数据

呈色体(II)	最大吸收波长 (λ_{max}/nm)		
	环己烷	甲苯	乙腈
1	629	651	712
2	625	640	700
3	620	651	699
4	596	616	649
5	590	612	632
6	596	606	619
7	640	670	720

从表 2, 3 可以看出，溶剂极性的增大，对于俘精酸酐本身的吸收光谱影响甚微，而对于其光致变色后生成的呈色体，7, 7a-二氢吲哚衍生物(II)而言，随着溶剂极性的增加，其吸收光谱发生了显著的红移，即正的溶剂增色效应．这是因为紫外光激发俘精酸酐发生电环合反应后生成的呈色体与俘精酸酐相比，更加接近于平面构型的立体结构，从而有利于分子内的电荷转移(吡咯环部分做为电子给体，酸酐环做为电子受体)，在这种情况下，极性溶剂则有利于电荷转移态的形成和稳定，从而使其吸收光谱发生了显著的红移．X-光晶体衍射实验结果表明[1]，吡咯取代的杂环俘精酸酐本身具有扭曲的非平面性的立体结构，而这种立体结构是不利于分子内的荷转移的，因而溶剂极性对其吸收光谱影响不大．

1) 于联合．俘精酸酐的合成，光致变色机理及应用研究．博士学位论文．中国科学院感光化学研究所，1994

另外，从表 2, 3 还可以看出，吡咯环上取代基的不同，对于俘精酸酐本身的吸收光谱影响不大，但对其呈色体(II)的最大吸收波长则有很大的影响，比如化合物 1 的呈色体的最大吸收在环己烷中为 629 nm, 在乙腈中为 712 nm, 而化合物 7 的呈色体的最大吸收在环己烷中为 640 nm, 在乙腈中长达 720 nm. 这是目前这类化合物中呈色体光敏波长最长的. 从表 3 可以看出，在呈色体(II)的 2-, 3-位上引入给出电子基团时，则其吸收光谱将发生显著的红移.

3 结论

通过对吡咯取代的俘精酸酐和俘精酰亚胺在溶液中的光致变色反应的研究可以得出以下结论: 呈色体, 7, 7a-二氢吲哚衍生物的光消色反应(开环反应)符合一级反应动力学规律. 化合物(II)的 2-, 3-位上有取代基时，其开环反应速率常数大于 2-或 3-位无取代基的化合物. 对于俘精酸酐的光反应而言，反应比较复杂，至少包含俘精酸酐的电环化反应，双键 E, Z 异构化和单键构象异构化反应，所以光成色反应不符合简单级数的动力学规律，俘精酰亚胺的光响应速度低于相应的俘精酸酐化合物. 溶剂极性的增加，可以使呈色体(II)的最大吸收波长发生显著的红移，而对俘精酸酐和俘精酰亚胺本身的吸收波长影响不大. 呈色体, 7, 7a-二氢吲哚衍生物(II)的 2-或 3-位引入给电子基团可以使其最大吸收波长发生红移. 化合物 II 7 的 λ_{max} 在乙腈中可达 720 nm.

参 考 文 献

1 Dürr H, Bouas-Laurent H. Photochromism, Molecules and Systems, Amsterdam: Elsevier, 1990

2 McArdle C B. Applied Photochromic Polymer Systems. London: Blackie & Son Limited, 1991

3 Hishberg Y. Reversible formation and eradication of colors by irradiation at low temperature. A photochemical memory model. J Am Chem Soc, 1956, 78: 2 304～2 312

4 Stobbe H, Die Fulgide. Annalen, 1911, 380: 1～129

5 Heller H G, Langan J R. Photochromic heterocyclic fulgides —— Part 3: The use of (E)-α-(2, 5-dimethyl-3-furylethylidene) (isopropylidene) succinic anhydride as a simple convenient chemical actinometer. J Chem Soc Parkin Trans I, 1981, 341～343

6 Yokoyama Y, Goto T, Inoue T *et al*. Fulgides as efficient photochromic compounds, Role of the substituent on furylalkylidene moiety of furyl fulgides in the photoreaction. Chem Lett, 1988, 1 049～1 052

7 Ulrich K, Port H, Wolf H C *et al*. Photochromic thiophenfulgides. Photokinetics of two isopropyl derivatives. Chem Phys, 1991, 154: 311～322

8 Harris S A, Heller H G, Oliver S N. Photochromic heterocyclic fulgides. Part 5: Rearrangement reactions of (E)-α-1, 2, 5-trimethyl-3-pyrryl ethylidene (isopropylidene) succinic anhydride and related compounds. J Chem Soc Perkin Trans I, 1991, 3 259～3 262

9 Yu L H, Ming Y F, Fan M G *et al*. Absorption spectra and photoisomerization kinetics of photochromic pyrryl fulgides. J Photochem Photobiol A: Chem, 1992, 68: 309～317

10 Yu L H, Ming Y F, Fan M G *et al*. Nanosecond laser photolysis studies of photochromic processes in pyrryl fulgides. J Photochem Photobiol A: Chem, 1993, 74: 37～41

11 Yu L H, Fan M G, Ming Y F *et al*. Studies on photochromic mechanism and applications of pyrryl fulgides. Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 246: 49～58

12 Yu L H, Ming Y F, Fan M G. Synthesis photochromic properties of pyrryl substituted fulgides. Chin Chem Lett, 1993, 4(3): 199～202

13 于联合，明阳福，樊美公等. 吡咯取代的俘精酸酐的合成及溶剂对吸收光谱的影响消应. 有机化学，1993, 13(6): 590～596