

多螺吡喃光致变色化合物合成研究进展

孙宾宾^{1,2} 姚秉华¹ 杨 博²

(1.西安理工大学应用化学系,西安 710054;2.陕西国防工业职业技术学院化工学院,西安 710300)

摘 要 为了获得性能更加优良的螺吡喃类光致变色化合物,单个分子中含有两个及以上螺吡喃结构的多螺吡喃化合物成为研究的焦点之一。以关注合成路线为目的,综述了双螺吡喃化合物、三螺吡喃以及四螺吡喃化合物合成的新进展,指出了多螺吡喃化合物合成研究领域尚待加强的几个方面。

关键词 多螺吡喃,光致变色,合成,进展

Research progress in synthesis of photochromic multi-spiropyran compounds

Sun Binbin^{1,2} Yao Binghua¹ Yang Bo²

(1.Department of Applied Chemistry,Xi'an University of Technology,Xi'an 710054;
2.College of Chemical Engineering,Shaanxi Institute of Technology,Xi'an 710300)

Abstract In order to obtain more photochromic spiropyran compounds with better performance,the design and synthesis of small-molecule multi-spiropyran compounds which is composed of two or more spiropyran groups had been one of the focuses in these fields.Aimed on the synthetic routes,the research progress in synthesis of multi-spiropyran compounds was reviewed.Some research directions needs to be strengthened in the synthesis of multi-spiropyran compounds were also emphasized.

Key words multi-spiropyran,photochromism,synthesis,progress

螺吡喃是由两个芳杂环(其中一个含吡喃环)通过 sp^3 杂化的螺碳原子连接而成的一类化合物的统称,研究最多的是吡咯啉螺苯并吡喃^[1]。基于螺吡喃类化合物在光化学信息存储、分子开关设计等领域的应用潜力,具有新颖结构和实用价值的螺吡喃分子的合成一直是研究热点^[2-3]。其中,在单个分子中含有两个及以上螺吡喃结构的多螺吡喃化合物,由于结构特殊而备受关注。本文以关注合成路线为目的,综述了双螺吡喃化合物、三螺吡喃和四螺吡喃化合物的合成研究进展。

1 双螺吡喃化合物的合成

根据两个螺吡喃单元之间连接基团的不同,双螺吡喃化合物可以分为以下 3 种形式:第一种双螺吡喃化合物中,芳香环是共用的;第二种则是通过一个共价单键将两个螺吡喃单元连接在一起;更多的是第三种,其通过一个原子或者间隔基团(桥基)连

接在一起。

1.1 共用芳环的双螺吡喃化合物

第一种形式的双螺吡喃化合物主要采用具有双官能团的原料来合成。Samsoniya 等^[4]将共用同一个苯环结构的双吡咯啉化合物与二溴乙烷反应制得相应的季铵盐,然后用稀碱溶液处理得到相应的 Fischer 碱,再与取代的水杨醛反应,合成了对称的共用同一苯环的双螺吡喃化合物。

采用类似的方法,Samsoniya 等^[5-6]还合成了在吡咯啉环部分通过苯环稠和的双螺吡喃化合物。

1.2 单键直接相连的双螺吡喃化合物

第二种形式的双螺吡喃化合物也主要采用具有双官能团的原料来合成。Keum 等^[7]以 4,4'-二羟基联苯为原料,通过甲酰化反应制得 5-对羟基苯基水杨醛和 5,5'-双水杨醛;5,5'-双水杨醛与 2 倍物质的量的 Fischer 碱一步反应可以制得对称的双螺吡喃化合物;若将 5,5'-双水杨醛与等物质的量的

Fischer 碱先进行反应,则生成 6'-对羟基间甲酰基苯基螺吡喃化合物;6'-对羟基间甲酰基苯基螺吡喃化合物再与不同的 Fischer 碱反应,就可以制得不对称的双螺吡喃化合物。双螺吡喃化合物在苯并吡喃环部分的苯环上通过单键相连接。不对称的双螺吡喃化合物的酸性乙醇溶液在可见光波长范围内,有两个最大吸收(380~400nm 和 460~480nm)。

Zhou 等^[8]以 3,3'-二甲酰基-2,2'-二羟基-1,1'-联二萘为原料,与 2 倍物质的量的 Fischer 碱反应,制得在萘并吡喃环 9 位通过单键连接的双螺吡喃,其在酸作用下可发生酸致变色。在酸(CF_3COOH)和紫外光(365nm)的协同作用下,其圆二色谱会发生明显变化,模拟了手性“AND”门,而且其旋光度也随着发生可逆连续地变化,实现了手性光开关信号非破坏性输出。

1.3 通过桥基相连的双螺吡喃化合物

第三种形式(通过桥基连接)的双螺吡喃既可以采用具有双官能团的原料来进行合成,也可以将具有设计官能团的单螺吡喃化合物连接起来得到,目前研究较多。

1.3.1 采用双官能团原料合成

Takase 等^[9]通过二碘代二茂铁将 2 个 5-乙炔基吡啶连接起来,接着与碘甲烷反应形成双季铵盐,然后与氢氧化钠反应形成二茂铁基团连接的双 Fischer 碱,再与 5-硝基水杨醛衍生物反应,合成了二茂铁修饰的双螺吡喃化合物。

以 α,ω -二卤代烷制备在 N 原子上通过亚烷基连接在一起的双 Fischer 碱(或其前身物季铵盐),进而与 2 倍物质的量的水杨醛衍生物反应,得到通过亚烷基将 2 个螺吡喃结构在 1-N 原子上连接在一起的双螺吡喃化合物,是一种常见的方法。通过这一方法,焦海冰等^[10]制备了通过亚丁基在 1-N 原子上连接的双螺吡喃化合物。该双螺吡喃化合物与结构类似的单螺吡喃化合物相比,熔点提高了近 100℃,因而提高了螺吡喃类化合物在高温方面应用的可行性。

利用通过桥基相连的双水杨醛衍生物,与 2 倍物质的量的 Fischer 碱反应,可以制得桥基连接在苯并吡喃环上的双螺吡喃化合物。通过这一方法,Keum 等^[11]分别合成了桥基为亚甲基、亚乙炔基、硫、羰基,以及偶氮苯偶氮基等的双螺吡喃化合物。通过透射光谱对桥基为偶氮苯偶氮基的双螺吡喃化合物在紫外光照射不同时间的色坐标的研究显

示^[12-13],其色相角在第一次紫外光照射时迅速发生变化,然后几乎保持恒定;而包括色度和明度在内的其他色彩属性在紫外光照射下会一直变化,持续大约 80~240s;而且色度和明度的数值与紫外光照射时间呈指数关系。

Shao 等^[14]通过 Mannich 反应应用二氮六环将 2 个 5-叔丁基水杨醛连接起来,得到双水杨醛化合物,然后与 Fischer 碱前身物季铵盐在有机碱催化下反应合成了双螺吡喃光致变色化合物。对化合物在体内谷胱甘肽荧光探针方面的应用研究表明,其在水溶液中与谷胱甘肽亲和力很大,具有很强的荧光性,且不受其他氨基酸或缩氨酸的影响。并且化合物在细胞内能很好的传递和积累,故可作为检测细胞内谷胱甘肽水平的标志。

Yagi 等^[15]通过 2,3-二羟基苯甲醛与二甘醇二对甲苯磺酸酯或三甘醇二对甲苯磺酸酯反应,得到通过桥基连接的双水杨醛衍生物,进而与 Fischer 碱(或其前身物季铵盐在三乙胺催化下)反应,得到了一系列在苯并吡喃环通过低聚醚连接的双螺吡喃化合物,并研究了该化合物与碱土金属离子之间的配合作用。实验发现,当 $n=1$ 时,该双螺吡喃化合物对 Ca^{2+} 具有很高的选择识别能力;当螺吡喃吡啶环的 5-连接有供电子基团时,与碱土金属的配合能力增强,对碱土金属离子的识别能力提高。

刘辉等^[16]在乙醇溶液中,以 2,2-二(3-甲酰基-4-羟基苯基)丙烷和 1,2,3,3-四甲基吡啶碘化物为反应物,以三乙胺为催化剂合成了双螺吡喃化合物。该双螺吡喃化合物具有可逆的酸致变色和金属离子变色性能,当 H^+ 或者 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等金属离子加入到化合物的异丙醇溶液中时,会发生开环反应,溶液颜色从无色变为红色;进一步加入 OH^- 或乙二胺四乙酸二钠盐溶液后,则发生闭环反映,溶液颜色又变回无色。

陈鹏等^[17]在乙醇溶液中,以含有双水杨醛结构的吡啶酮和 1,2,3,3-四甲基吡啶碘化物为反应物,以三乙胺为催化剂,合成了以吡啶酮为母体的双螺吡喃。该双螺吡喃分子的关环状态在甲醇和二氯甲烷溶液中显示出极强的对酸稳定性,在乙腈或乙腈/水混合溶液中则显示出酸致变色性能。但是通过对其变色过程的光谱研究发现,在变色过程中并未出现由单开环到双开环状态的转变。通过理论计算模拟分析双开关分子双螺吡喃的光致变色过程,发现该分子由双关环形式到单开环形式需要吸收

7.2 kcal/mol 的能量,要大于由单开环形式到双开环形式需要的能量(3.5 kcal/mol),因此该双螺吡喃在外界刺激条件下更容易由双开环形式直接转变为双开环形式。

1.3.2 将两个单螺吡喃相连

单螺吡喃合成以后,利用其分子结构上的活性基团,借助连接基团或直接缩合连接起来,是制备双螺吡喃化合物简单易行的方法。例如,Shen 等^[18]利用 *N*-羟乙基螺吡喃的醚化反应,合成了醚类双螺吡喃光致变色化合物。

Zhou 等^[19]利用 *N*-羧乙基螺吡喃与双官能团化合物的醚化反应,制备了双螺吡喃化合物。Li 等^[20]利用 *N*-羧乙基螺吡喃与双酚 A 的酯化反应,制备了键合抗氧剂的双螺吡喃化合物。研究发现,键合了抗氧剂的双螺吡喃要比相应的单螺吡喃与抗氧剂(双酚 A)的混合物(1:1)显示出更高的抗疲劳性能,说明与双螺吡喃相连的抗氧剂在抑制光降解过程中有增效作用。

Wen 等^[21]以二(ω -溴十二烷基)二硫醚为原料,与 5-羟基-6'-硝基螺吡喃进行醚化反应,制得通过二硫键连接的双螺吡喃化合物。该双螺吡喃化合物在金电极表面自组装,在 Zn^{2+} 的存在下,通过紫外光/可见光照射能够发生可逆的开/关环反应。

Liu 等^[22-23]以 6-硝基-8'-羟甲基螺吡喃为原料,合成了双螺吡喃化合物,其乙醇溶液显示紫红色,加入碱金属离子、碱土金属离子或过渡金属离子后,仍显示紫红色;但是加入镧系金属离子(La^{3+} 、 Pr^{3+} 或 Eu^{3+})后,变为黄色,说明其能够识别镧系元素金属离子。通过紫外光和可见光交替变化照射该双螺吡喃化合物,可以控制其与 Eu^{3+} 形成络合物中配体向金属离子的电荷转移和能量转移,并引起 Eu^{3+} 荧光改变,这一性质可用于分子逻辑电路的设计。

Choi 等^[24]以丙酮为溶剂,在碳酸钾和冠醚(18-冠-6)存在下,通过 1-(5-溴戊基)-6'-硝基螺吡喃和 1,2-双[2-甲基-5-(4-羟基苯)噻吩-3-基]全氟环戊烯反应,得到了同时拥有二芳基乙烯和 2 个螺吡喃光致变色基团的化合物。由于二芳基乙烯也是一类具有良好的热稳定性和优良的抗疲劳性的光致变色化合物^[25],因此上述制得的化合物其实是一种双光致变色体系,其既可以发生螺吡喃的光致变色反应(通过化学键的异裂实现开环-关环反应),也可以发生二芳基乙烯的光致变色反应(通过周环反应实现成环-开环反应)^[26]。

2 其他多螺吡喃化合物的合成

参考合成双螺吡喃化合物的方法,选择适当的多官能团原料,或者将具有设计官能团的单螺吡喃化合物通过适当的连接基团或直接缩合连接起来,可以合成其他多螺吡喃化合物。

周清清等^[27]首先合成了在 N 原子上通过聚乙二醇连接的双螺吡喃化合物;然后与炔丙基溴在无水碳酸钾条件下反应,生成了炔丙氧基取代的双螺吡喃化合物;再与连有叠氮基的螺吡喃化合物反应,制得了含有 3 个螺吡喃单元的环状分子。实验发现,该环状分子具有更大的摩尔消光系数,且 pH 响应性能更加优异。

Laptev 等^[28]以 5-甲酰基(醛基)螺吡喃衍生物和吡咯为反应物,以 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 为催化剂,在氩气保护下于三氯甲烷溶液中回流;然后加入氧化剂四氯代苯对醌,搅拌加热,层析得到连接有 4 个螺吡喃基团的卟啉化合物;再通过在氯仿溶液中加热卟啉化合物和醋酸锌得到了配合物;在二甲基甲酰胺(DMF)溶液中加热卟啉化合物和氯化铜得到了另一种配合物。

3 结语

多螺吡喃化合物由于结构特殊,因而具有相对更为优异的性质和实用价值。对于双螺吡喃化合物的合成研究较多,但是多陷于套路,仍然需要在合成路线以及化合物结构上进行创新设计。比如,螺吡喃开环体显色是因为分子中 C—O 键发生异裂导致开环体分子共平面,整个分子形成一个共轭体系,那么能够使两个(或多个)螺吡喃开环体共轭体系连接在一起,构成一个更大共轭体系的多螺吡喃化合物值得期待。

对于多螺吡喃化合物的合成,以下领域的研究也需要重视:第一,不对称多螺吡喃化合物的合成研究值得关注,由于螺吡喃结构不同,其开环体最大吸收波长也不同^[29],因此合成具有非对称结构的多螺吡喃化合物,其在最大吸收波长方面的表现或许能扩大螺吡喃化合物的应用领域。第二,超声技术^[30]、微波技术等现代合成技术在多螺吡喃化合物合成中的应用值得期待,以期提高合成效率。

参考文献

- [1] 孙宾宾,杨博.超声波辐射下光致变色螺吡喃类化合物的快速

- 合成[J].应用化工,2015,44(3):588-590.
- [2] Gao H, Guo T, Chen Y, et al. Reversible negative photochromic sulfo-substituted spiropyrans [J]. Journal of Molecular Structure, 2016, 1123: 426-432.
- [3] Barachevsky V A, Valova T M, Atabekyan L S, et al. Negative photochromism of water-soluble pyridine-containing nitro-substituted spiropyrans[J]. High Energy Chem, 2017, 51(6): 415-419.
- [4] Samsoniya S A, Trapaidze M V, Nikoleishvili N N, et al. Dipyrroloquinoxalines 1 Synthesis of a new bisspiropyran system derived from benzo [e] pyrrolo [3,2-g] indole[J]. Chem Heterocycl Com, 2010, 46(8): 1020-1022.
- [5] Samsoniya S A, Trapaidze M V, Nikoleishvili N N, et al. Bisindoles 42 Synthesis of a new bisspiropyran system derived from indolo[4,5-e]indole[J]. Chem Heterocycl Com, 2010, 46(8): 1016-1019.
- [6] Samsoniya S A, Trapaidze M V, Nikoleishvili N N, et al. New condensed indoline bis-spiropyrans [J]. Chem Heterocycl Com, 2011, 47(9): 1098-1104.
- [7] Keum S R, Roh H J, Choi Y K, et al. Complete ^1H and ^{13}C NMR spectral assignment of symmetric and unsymmetric bis-spiropyran derivatives[J]. Magn Reson Chem, 2005, 43: 873-876.
- [8] Zhou Y, Zhang D, Zhang Y, et al. Tuning the CD spectrum and optical rotation value of a new binaphthalene molecule with two spiropyran units; mimicking the function of a molecular "AND" logic gate and a new chiral molecular switch[J]. J Org Chem, 2005, 70(16): 6164-6170.
- [9] Takase M, Inouye M. Synthesis and photochromic properties of ferrocene-modified bis (spirobenzopyran) s [J]. Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol, Sect A, 2000, 344(1): 313-318.
- [10] 焦海冰, 刘振东, 王秀丽. 双吡啶螺吡喃的合成与表征[J]. 北京服装学院学报, 2006, 26(1): 33-40.
- [11] Keum S R, Choi Y K, Lee M J, et al. Synthesis and properties of thermo- and photochromic bisindolinobenzospiropyrans linked by thio- and carbonyl groups[J]. Dyes Pigm, 2001, 50: 171-176.
- [12] Kandi S G, Nourmohammadian F. Modeling colorimetric characteristics of on-off behavior of photochromic dyes based on bis-azospiropyrans[J]. Journal of Molecular Structure, 2013, 1050(24): 222-231.
- [13] Nourmohammadian F, Abdi A A. Development of molecular photoswitch with very fast photoresponse based on asymmetrical bis-azospiropyran[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 153(15): 53-62.
- [14] Shao N, Jin J Y, Wang H, et al. Design of bis-spiropyran ligands as dipolar molecule receptors and application to in vivo glutathione fluorescent probes[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132: 725-736.
- [15] Yagi S, Nakamura S, Watanabe D, et al. Colorimetric sensing of metal ions by bis(spiropyran) podands: towards naked-eye detection of alkaline earth metal ions[J]. Dyes and Pigments, 2009, 80: 98-105.
- [16] 刘辉, 李陵岚, 叶楚平. 双吡啶螺吡喃化合物的合成及其酸和金属离子致变色性能[J]. 应用化学, 2014, 31(6): 696-701.
- [17] 陈鹏, 王宇洋, 张宇模, 等. 以吡啶酮为母体的双螺吡喃开关分子的设计、合成与性质研究[J]. 化学学报, 2016, 74(8): 669-675.
- [18] Shen K, Han J, Zhang G, et al. Spectral properties and photochromic characteristics of spiropyran dyes[J]. Chem Res Chinese Universities, 2006, 22(4): 505-509.
- [19] Zhou W, Zhang H, Li H, et al. A bis-spiropyran-containing multi-state [2] rotaxane with fluorescence output[J]. Tetrahedron, 2013, 69: 5319-5325.
- [20] Li X, Wang Y, Matsuura T, et al. Synthesis and photochromic behaviors of spiropyrans and spirooxazines containing an antioxidant group[J]. Mol Cryst Liq Cryst, 2000, 344: 301-306.
- [21] Wen G, Yan J, Zhou Y, et al. Photomodulation of the electrode potential of a photochromic spiropyran-modified Au electrode in the presence of Zn^{2+} : a new molecular switch based on the electronic transduction of the optical signals[J]. Chem Commun, 2006(28): 3016-3018.
- [22] Liu Z L, Jiang L, Liang Z, et al. Photo-switchable molecular devices based on metal-ionic recognition [J]. Tetrahedron Lett, 2005, 46(5): 885-887.
- [23] Liu Z L, Jiang L, Liang Z, et al. A selective colorimetric chemosensor for lanthanide ions[J]. Tetrahedron, 2006, 62: 3214-3220.
- [24] Choi H, Ku B S, Keum S R, et al. Selective photoswitching of a dyad with diarylethene and spiropyran units[J]. Tetrahedron, 2005, 61: 3719-3723.
- [25] Takeshita M, Hirowatari T, Takedomi A. E/Z isomerization of a thermally bistable photochromic dithienylethene[J]. Tetrahedron Lett, 2016, 57(31): 3565-3567.
- [26] 朱世琴, 李文龙, 朱为宏. 新型烯桥二芳基乙烯光致变色体系[J]. 化学进展, 2016, 28(7): 975-992.
- [27] 周清清, 张宪哲, 刘和文. 含三螺吡喃单元大环分子的合成和酸致变色效应[J]. 应用化学, 2012, 29(12): 1371-1380.
- [28] Laptev A, Pugachev D E, Lukin A Y, et al. Synthesis of 5,10,15,20-tetra[6'-nitro-1,3,3-trimethylspiro-(indolino-2,2'-2H-chromen-5-yl)]porphyrin and its metal complexes[J]. Mendeleev Commun, 2013, 23(4): 199-201.
- [29] Metelitsa A V, Nikolaeva O G, Cheprasov A S, et al. Novel photochromic indolinospiropyrans of coumarin series with high level of colorability[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2016, 321: 12-18.
- [30] Gonzalez S E A, Lozano G M J. Novel syntheses of bis-spiropyran photochromatic compounds using ultrasound II [J]. Synthetic Communication, 1998, 28(21): 4035-4041.