• 研究论文 •

新型螺吡喃化合物的合成及应用研究

谭春斌^a 赵泽琳^a 高峻^{*,a} 雷景新^b

(^a 四川大学化学工程学院 成都 610065)

(^b 四川大学高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘要 设计合成了几种新型螺吡喃化合物(SP), 采用 ¹H NMR, IR 和 MS 对其结构进行表征. 研究了目标产物的光致变色性能及其影响因素, 并对 SP1 在材料领域的应用作了初步研究. 结果表明: 苯并吡喃环连有强吸电子基时, 最大吸收峰红移; 1 位 N 原子上连有柔性长链基团时, 热褪色速率较慢; 采用紫外光照射目标产物不同时间, SP1 表现出较好的抗光疲劳性. 分别以 SP1 为接枝组分和共混组分制备两种高分子材料 SP-*g*-hPMMA 和 SP-*m*-PMMA, 通过紫外光辐照动力学研究表明, SP-*g*-hPMMA 和 SP-*m*-PMMA 均表现出比 SP1 优异的光致变色性能, 且不影响 PMMA 的机械性能. SP1 有望用于高分子光致变色材料领域.

关键词 螺吡喃; 光致变色化合物; 合成; PMMA

Synthesis of Novel Photochromic Spiropyran Compounds and Their Application Study

Tan, Chunbin^a Zhao, Zelin^a Gao, Jun^{*,a} Lei, Jingxin^b

(^a Chemical Engineering Institute of Sichuan University, Chengdu 610065)

(^b The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The several kinds of new novel spiropyran (SP) compounds were first designed and synthesized. The structures of these target compounds were characterized by ¹H NMR, IR and MS tests. The photochromic properties of target compounds and their influencing factors were studied, and the applications of SP1 on the polymer materials field were initially investigated. The results show that $\lambda_{\max}$ in UV-vis absorption spectra will shift to longer wavelengths as the result of benzopyran ring linked with strong electro-withdrawing groups; the thermal fade rate is slower with N atom linked with flexible long group; SP1 has good fatigue resistance compared with the other kinds of the target compounds. The fading rate of both SP-*g*-hPMMA and SP-*m*-PMMA are obviously slower than that of SP1. The tensile strength and elongation at break of SP-*g*-hPMMA and SP-*m*-PMMA were almost unchanged compared with that of PMMA. It is expected that SP-*g*-hPMMA and SP-*m*-PMMA will be applied in the field of polymer photochromic materials.

Keywords spiropyran; photochromism compound; synthesis; PMMA

光致变色化合物能在一定波长的光照射下变色, 在另一波长的光照或加热时又可恢复到原来的颜色. 这种性质使得它们可应用于光信息存储、光开关、光转换器件、光学镜头和防伪显示器等领域^[1~3]. 目前主要研究的光致变色化合物包括: 螺吡喃型、螺噁嗪型、俘精酸

酞型、二芳基乙烯型等. 螺吡喃类光致变色化合物具有灵敏度高、反应速度快、对紫外光敏感、电子转移速度快等特点, 已应用于分子开关、高密度数据存储等领域. 螺吡喃类化合物光致变色机理: 在基态时, 组成螺吡喃闭环体(SP)的两个环(吲哚啉环和苯并吡喃环)由于空间

* E-mail: gjun@scu.edu.cn

Received October 11, 2011; revised January 12, 2012; accepted January 31, 2012.

位阻的影响而不共平面;在紫外光激发下,SP的C—O键发生异裂,继而分子链发生旋转,两个环系由不共平面的闭环体变为共平面的开环体(PMC)(如图1),从而导致分子的构型和电子排布发生很大变化,整个分子成为一个大的共轭体系,吸收峰随之发生红移至长波区域,因此可显示出颜色。

图1 螺吡喃类化合物的光致变色机理

Figure 1 Mechanism of spiropyran photochromic compounds

由于螺吡喃的PMC不稳定,极易关环,热稳定性、耐光疲劳性较差,因而开环体寿命极短,这限制了它在光致变色领域的应用。因此提高螺吡喃开环体的稳定性,改善螺吡喃的热稳定性、耐光疲劳性成为研究热点。目前主要采用的方法有^[4,5]:改变螺环体系;在环上导入适当取代基;在目标分子中引入某些杂环结构,进而形成金属配合物等。本课题采用几种取代基修饰螺吡喃化合物,合成了几种新型螺吡喃化合物;通过比较筛选得到光致变色性能较优异的含溴烷基螺吡喃化合物(SP1);再利用溴烷基中溴原子的反应活泼性,将SP1接枝到部分水解的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)侧链上,进而利用PMMA的长链结构阻碍SP1开环体的分子链旋转而关环,以达到提高螺吡喃PMC稳定性的目的。通过这

种方法,期望研制出光致变色性能优异的功能高分子材料。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

核磁共振仪: Bruker AVANCE/400 MHz 型核磁共振仪, TMS 作内标(瑞士);质谱仪: VG Autospec 3000 型质谱仪(英国);红外光谱仪: Nicolet 170 SX 型红外光谱仪(美国);熔点仪: X-6 型显微熔点仪(温度未经校正)(中国北京);紫外可见分光光度计: 美谱达 UV-1800 紫外可见分光光度计(中国上海);拉力实验机: YH-8812DA 型拉力实验机(广东东莞)。

试剂均为国产分析纯或化学纯,未经进一步处理。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)市售。无水乙醇: 加 MgSO_4 干燥 1 d, 蒸馏, 收集 77~78 °C 馏分。

1.2 合成路线

1.3 中间化合物 1~8 的合成

1.3.1 2,3,3-三甲基-3H-吲哚的合成(1)

化合物 1 参照文献[6]合成。减压蒸馏, 收集 106~108 °C (5.3 kPa) 馏分, 得淡黄色油状液体, 产率 76.9%。 ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.29 [s, 6H, $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.28 (s, 3H, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$), 7.17~7.56 (m, 4H, ArH)

1.3.2 5-硝基水杨醛的合成(2)

化合物 2 参照文献[7, 8]合成。淡黄色晶体, 产率 55%, 熔点 124~125 °C。 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.19~8.41 (m, 3H, ArH), 10.29 (s, 1H, CHO), 12.24 (s, 1H, OH)。

1.3.3 5-溴水杨醛的合成(3)

化合物 3 参照文献[9]合成。白色针状晶体, 产率 65%, 熔点 104~105 °C。 ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.98~7.72 (m, 3H, ArH), 10.21 (s, 1H, CHO), 10.99 (s, 1H, OH)。

1.3.4 3-硝基-5-溴水杨醛的合成(4)

化合物 **4** 参考文献[10]合成。黄色针状晶体，产率 65%，熔点 $123\sim 124\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR (DMSO-*d*) δ : 8.11~8.42 (m, 2H, ArH), 10.22 (s, 1H, CHO), 12.23 (s, 1H, OH)。

1.3.5 5-甲氧基水杨醛的合成(5)

化合物 **5** 参考文献 [10]合成。采用薄层色谱测试。

1.3.6 1-(4-溴丁基)-3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚的合成(6)

化合物 **6** 参考文献[11]合成。淡黄色油状物，产率 55.1%。 ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.25, 1.33 [d, $J=3.2\text{ Hz}$, 6H,

$>\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.20~2.24 (m, 4H, N- $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CBr}$), 3.43~3.47 (t, $J=5.3\text{ Hz}$, 2H, CH_2Br), 3.67~3.70 (t, $J=6.0\text{ Hz}$, 2H, N- CH_2C), 3.86, 3.94 (d, $J=3.2\text{ Hz}$, 2H, $=\text{CH}_2$), 6.62~7.15 (m, 4H, ArH)。

1.3.7 1-烯丙基-3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚的合成(化合物 7)

化合物 **7** 参考文献[12~14]合成。淡黄色油状物，采用柱层析 [V (石油醚): V (乙酸乙酯)=20:1]提纯，产率 43.2%。

1.3.8 1-苄基-3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚的合成(8)

化合物 **8** 参考文献[15, 16]合成. 淡黄色油状物, 采用柱层析[*V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=20:1]提纯, 产率 45.6%.

1.4 目标化合物 9~12 的合成与表征

1.4.1 1-(4-溴丁基)-3,3-二甲基吲哚-6'-硝基苯并螺吡喃 SP1 (**9**)的制备

在 100 mL 三口烧瓶中加入 2.09 g (0.0125 mol) 化合物 **2** 和 20 mL 乙醇, 搅拌均匀, 升温至回流, 氮气保护下缓慢滴加 2.94 g (0.01 mol) 化合物 **6** 的乙醇溶液 10 mL, 滴加完毕后继续反应 3 h, 将反应液静置过夜, 过滤, 用乙醇重结晶. 将滤液浓缩, 柱层析[*V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=20:1]. 将重结晶的样品与柱层析样品混合, 得 1.23 g 淡绿色晶体 **9**, 产率 27.8%, m.p. 147.5~149.3 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 1.188, 1.284 [d, *J*=3.8 Hz, 6H, >C(CH₃)₂], 1.672~1.978 (m, 4H, N-CCH₂CH₂CBr), 3.202 (t, *J*=2.5 Hz, 2H, N-CH₂C), 3.391 (t, *J*=2.5 Hz, 2H, CH₂Br), 5.887~8.011 (m, 9H, ArH, CH=CHAr); IR *v*_{max}: 687 (ν_{C-Br}), 1090, 1275 (ν_{Cspino-O-C}), 1332, 1510 (ν_{硝基}), 1479, 1576 (苯环骨架振动 ν_{C=C}), 1611 (ν_{C=C}) cm⁻¹. ESI-MS *m/z*: [M+1]⁺: 443.13, 理论值: 443.09.

1.4.2 1-(4-溴丁基)-3,3-二甲基吲哚-6'-溴苯并螺吡喃 SP2 (**10**)的制备

在 100 mL 三口烧瓶中加入 2.51 g (0.0125 mol) 化合物 **3** 和 20 mL 乙醇, 搅拌均匀, 升温至回流, 氮气保护下缓慢滴加 2.94 g (0.01 mol) 化合物 **6** 的乙醇溶液 10 mL, 滴加完毕后继续反应 3 h, 将反应液浓缩, 柱层析[*V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=20:1]. 得 0.43 g 淡红色晶体 **10**, 产率 9.0%, m.p. 101.7~103.3 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 1.185, 1.288 [d, *J*=4.1 Hz, 6H, >C(CH₃)₂], 1.709~1.952 (m, 4H, N-CCH₂CH₂CBr), 3.197 (t, *J*=2.6

Hz, 2H, N-CH₂C), 3.393 (t, *J*=2.6 Hz, 2H, CH₂Br), 5.861~8.003 (m, 9H, ArH, CH=CHAr). ESI-MS *m/z*: [M+1]⁺: 447.88, 理论值: 448.01.

1.4.3 1-(4-溴丁基)-3,3-二甲基吲哚-6'-溴-8'-硝基苯并螺吡喃 SP3 (**11**)的制备

在 100 mL 三口烧瓶中加入 3.08 g (0.0125 mol) 化合物 **4** 和 20 mL 乙醇, 搅拌均匀, 升温至回流, 氮气保护下缓慢滴加 2.94 g (0.01 mol) 化合物 **6** 的乙醇溶液 10 mL, 滴加完毕后继续反应 3 h, 将反应液静置过夜, 过滤, 用乙醇重结晶. 将滤液浓缩, 柱层析[*V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=20:1]. 将重结晶的样品与柱层析样品混合, 得 1.86 g 深绿色晶体 **11**, 产率 35.6%, m.p. 122.6~124.8 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 1.179, 1.261 [d, *J*=3.3 Hz, 6H, >C(CH₃)₂], 1.689~1.957 (m, 4H, N-CCH₂CH₂CBr), 3.189 (t, *J*=2.4 Hz, 2H, N-CH₂C), 3.367 (t, *J*=2.4 Hz, 2H, CH₂Br), 5.890~7.797 (m, 8H, ArH, CH=CHAr); IR *v*_{max}: 640 (ν_{C-Br}), 1026, 1270 (ν_{Cspino-O-C}), 1346, 1533 (ν_{硝基}), 1456, 1483 (苯环骨架振动 ν_{C=C}), 1607 (ν_{C=C}) cm⁻¹. ESI-MS *m/z*: [M+1]⁺: 523.01, 理论值: 523.00.

1.4.4 1-(4-溴丁基)-3,3-二甲基吲哚-6'-甲氧基苯并螺吡喃 SP4 (**12**)的制备

在 100 mL 三口烧瓶中加入适量化合物 **5** 的混合液和 20 mL 乙醇, 搅拌均匀, 升温至回流, 氮气保护下缓慢滴加 2.94 g (0.01 mol) 化合物 **6** 的乙醇溶液 10 mL, 滴加完毕后继续反应 3 h, 将反应液浓缩, 柱层析[*V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=20:1], 得 0.27 g 淡黄色固体 **12**, 产率 6.3%, m.p. 119.1~120.8 °C. ¹H NMR (CDCl₃) δ: 1.192, 1.269 [d, *J*=3.1 Hz, 6H, >C(CH₃)₂], 1.653~1.926 (m, 4H, NCCH₂CH₂CBr), 3.195 (t, *J*=3.8 Hz, 2H, NCH₂C), 3.386 (t, *J*=3.8 Hz, 2H, CH₂Br), 3.748 (s, 3H, OCH₃), 5.893~7.812 (m, 9H, ArH, CH=CHAr). ESI-MS

m/z : $[M+1]^+$: 430.11, 理论值: 429.11.

1.5 1-烯丙基-3,3-二甲基吡啶-6'-硝基苯并螺吡喃 SP5 (化合物 13)的合成

化合物 13 参考文献[13]合成. 淡黄色晶体, 产率 31.0%, 熔点 124~125 °C. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.234, 1.333 [s, 6H, $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 3.721, 3.936 (d, $J=8.6$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{C}=\text{C}$), 5.110~8.022 (m, 12H, ArH, $\text{CH}=\text{CHAr}$).

1.6 1-苄基-3,3-二甲基吡啶-6'-硝基苯并螺吡喃 SP6 (14)的制备

化合物 14 参考文献[17]合成. 淡黄色晶体, 产率 23.9%, 熔点 158~159 °C. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 1.301, 1.353 [s, 6H, $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 4.206, 4.484 (d, $J=11.1$ Hz, 2H, $\text{N-CH}_2\text{Ar}$), 5.938~8.033 (m, 14H, ArH, $\text{CH}=\text{CHAr}$).

1.7 PMMA 部分水解物 hPMMA 的制备及其水解率的测定

在三口瓶中加入 PMMA 和 1,4-二氧六环 (1 g PMMA/15 mL 1,4-二氧六环), 搅拌状态下加热回流, 至 PMMA 完全溶解, 配制成 PMMA 的 1,4-二氧六环溶液, 备用.

取等量的上述溶液, 分别加入不同体积的氢氧化钠溶液($c_{\text{NaOH}}=0.124$ mol/L), 回流反应 12 h. 反应完毕后, 未反应的氢氧化钠用盐酸溶液($c_{\text{HCl}}=0.185$ mol/L)返滴定, 以酚酞为指示剂. 反应结束后除去溶剂, 洗涤, 干燥, 得到不同水解率的 hPMMA.

采用下式计算 hPMMA 的水解率 α :

$$\alpha = \frac{0.124V_{\text{NaOH}} - 0.185V_{\text{HCl}}}{n} \quad (1)$$

n : PMMA 侧基上甲氧基羧基(COOCH_3)的摩尔数, V_{NaOH} : 加入氢氧化钠溶液的体积, L, V_{HCl} : 返滴定时消耗盐酸的体积, L.

PMMA 的重复结构单元

的相对分子质量为 100, Eq. 1 中的 n 值可通过 Eq. 2 计算:

$$n = \frac{m(\text{g})}{100(\text{g/mol})} \quad (2)$$

m : PMMA 的质量.

1.8 SP1 接枝 hPMMA(SP-g-hPMMA)的制备

在三口烧瓶中加入设定量的不同水解率的 hPMMA 和 1,4-二氧六环, 搅拌下, 90 °C 加热至完全溶解, 滴入不同浓度的 SP1 1,4-二氧六环溶液, 反应 12 h, 分离, 洗涤, 干燥至恒重, 制得 SP-g-hPMMA.

1.9 SP1 共混 PMMA(SP-m-PMMA)的制备

在 1.8 节制备 SP-g-hPMMA 的条件下, 将 PMMA 等量地替换 hPMMA, 即制得 SP-m-PMMA.

2 结果与讨论

2.1 取代基对螺吡喃光致变色性能影响的研究

2.1.1 苯并吡喃环上取代基对光致变色性能的影响

分别配制浓度为 5×10^{-4} mol/L 的 SP1, SP2, SP3, SP4 乙醇溶液, 这时可认为螺吡喃的闭环体 SP 与开环体 PMC 处于热平衡中. 采用 500 W 紫外灯照射 30 s (溶液距离紫外灯 7 cm). 光照前后的紫外-可见吸收光谱对比如表 1.

从表 1 可见, 光照前, 当苯并吡喃环上连有吸电子基(Br, NO_2)时, 如 SP1, SP2, SP3, 在可见光范围内能观察到 λ_{max} ; 而当其环上连有供电子基(OCH_3)时, 如 SP4, 在可见光范围内不能观察到 λ_{max} . 这可能是因为螺吡喃的 PMC 是以两性离子结构的形式存在(图 1), 当苯并吡喃环连有吸电子基时, 有利于氧负离子的稳定存在, 在热平衡中, PMC 的比例较大, 因此在可见光范围内能观察到 λ_{max} . 随基团吸电子能力增大($\text{SP2} < \text{SP1} < \text{SP3}$), 相应化合物的 λ_{max} 发生红移($519 \text{ nm} \rightarrow 546 \text{ nm} \rightarrow 575 \text{ nm}$), SP3 因为连了两个吸电子基, 形成了更大的共轭体系, λ_{max} 红移最大. 从表 1 还可看出, SP1 光照后在 λ_{max} 处的吸光度值增加了约 1.2 (0.1077 $\rightarrow$ 1.2939), 这说明 SP1 具有比 SP2, SP3, SP4 更优异的光敏感性.

表 1 化合物光照前后紫外吸收光谱对比

Table 1 Photochromism of the compounds before and after irradiation

化合物	苯并吡喃环上取代基	光照前颜色	光照后颜色	λ_{max}	光照前 λ_{max} 处吸光度	光照后 λ_{max} 处吸光度
SP1	6'-硝基	淡红	紫红	546 nm	0.1077	1.2939
SP2	6'-溴	淡红	深红	519 nm	0.1094	0.1322
SP3	6'-溴-8'-硝基	淡蓝	蓝紫	575 nm	0.7052	0.7793
SP4	6'-甲氧基	淡黄	黄	—	—	0.3566 (468 nm)

2.1.2 1 位 N 原子上不同取代基对光致变色性能的影响

配制浓度为 5×10^{-4} mol/L 的 SP1, SP5, SP6 乙醇溶液, 采用 500 W 紫外灯照射 30 s (溶液距离紫外灯 7 cm). 测试光照后 $\lambda_{\max}$ 处的吸光度随时间的变化, 计算吸光度随时间增长而降低的百分数(表 2), 可表征光致变色化合物的热褪色速率. 从表 2 可见, 螺吡喃吡啶啉环上 1 位 N 原子连有不同取代基团时的褪色速率为: SP1 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) < SP5 ($\text{N-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) < SP6 ($\text{N-CH}_2\text{Ph}$). 这可能是因为螺吡喃吡啶啉环上 N 原子连有柔性长链基团($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$)时, 对分子链中 C—C 键自由旋转而关环起到一定阻碍作用, 从而使 SP1 的开环体比 SP5, SP6 的开环体稳定而不易关环(与文献^[17]一致).

2.1.3 紫外光照射不同时间对 SP1, SP5, SP6 耐光疲劳性的影响

将浓度为 5×10^{-4} mol/L SP1, SP5, SP6 的乙醇溶液, 在距 7 W 紫外灯 1 cm 处辐照不同时间. 照射完毕后迅速进行紫外-可见吸收光谱测试(如图 2). 由图 2 可见, 在一定时间内, 随着激发时间的增加, SP1(i), SP5(ii), SP6(iii) 在 $\lambda_{\max}$ 处的吸收峰强逐渐变大, 这是因为在一定时间内, 随着激发时间的增长, 螺吡喃分子吸收紫外光能量增多, 溶液中有更多的闭环体 SP 转变为开环体 PMC, 从而使 $\lambda_{\max}$ 处的吸光度增加; 随着激发时间的继续延长, SP1, SP5, SP6 在 $\lambda_{\max}$ 处的吸收峰强反而呈下降趋势, 这是因为螺吡喃在被连续激发一定时间后, 会产生光疲劳, 导致螺吡喃在 $\lambda_{\max}$ 处的吸收度随着激发时间的延长而减小. SP1, SP5 和 SP6 的 $\lambda_{\max}$ 分别在 280 s, 220 s 和 160 s 后开始下降. 这说明三者的抗光疲劳能力依次为 SP1 > SP5 > SP6. 这可能是由于 SP1 的 1 位 N 原子的取代基团是饱和烃基($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 而 SP5 和

SP6 的 1 位 N 原子上连接的是不饱和基团($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 CH_2Ph), 抗光疲劳性较差.

2.2 NaOH 溶液对 hPMMA 水解率的影响

按 1.7 节方法, 制备并计算出 hPMMA 的水解率与加入的 NaOH 溶液的关系, 结果列于表 3. 由表 3 可以看出, 随着 NaOH 加入量的增加, PMMA 的水解率增大, 但水解效率降低, 这可能是因为 PMMA 的长链结构从空间上阻碍侧基的水解.

2.3 SP-g-hPMMA 和 SP-m-PMMA 的光致变色性能

按 1.8 节方法, 将 0.150 mmol SP1 与水解率为 5% 的 1 g hPMMA 反应, 制得 SP-g-hPMMA, 然后配成 40 mL 的 1,4-二氧六环溶液; 按 1.9 节方法, 另将 0.150 mmol SP1 与 1 g 未改性的 PMMA 共混得到 SP-m-PMMA, 配成 40 mL 1,4-二氧六环溶液; 另将 0.150 mmol SP1 配成 40 mL 的 1,4-二氧六环溶液.

2.3.1 SP-g-hPMMA 和 SP-m-PMMA 的紫外响应效率对比

将上面配制的 SP-g-hPMMA 和 SP-m-PMMA 溶液在距 500 W 紫外灯 7 cm 下照射 30 s, 分别测试光照前后的紫外-可见吸收光谱(图 3). 由图 3 可以看出, 光照前, SP-g-hPMMA 在 $\lambda_{\max}$ 处的吸收强度比 SP-m-PMMA 在 $\lambda_{\max}$ 处的吸收强度大, 这是由于 SP1 接枝在分子链上, 高分子链对 PMC 的关环具有阻碍作用, 这有利于热平衡向 PMC 方向移动; 而光照后, SP-g-hPMMA 在 $\lambda_{\max}$ 处的吸收强度比 SP-m-PMMA 在 $\lambda_{\max}$ 处的吸收强度小, 即 SP-m-PMMA 的紫外响应效率比 SP-g-hPMMA 大, 这可能是因为 SP-m-PMMA 中, SP1 以小分子存在, 活动性较高, 更容易在光照下响应而开环.

表 2 SP1, SP5, SP6 乙醇溶液经 500 W 紫外灯激发 30 s 后的褪色过程中的吸光度变化

Table 2 Absorbance change of the compounds in the fading process after irradiation by 500 W ultraviolet lamp for 30 s

照射后时间/s	SP1		SP5		SP6	
	$\lambda_{\max}$ 处的 吸光度	吸光度降低的 百分数	$\lambda_{\max}$ 处的 吸光度	吸光度降低的 百分数	$\lambda_{\max}$ 处的 吸光度	吸光度降低的 百分数
0	1.2046	—	1.1299	—	0.8191	—
50	0.6758	43.90%	0.4750	57.96%	0.3341	59.21%
100	0.6540	45.71%	0.4017	64.45%	0.1748	78.66%
150	0.5488	54.44%	0.2911	74.24%	0.1119	86.34%
200	0.5052	58.06%	0.2322	79.45%	0.0824	89.94%
250	0.4703	60.96%	0.2899	83.19%	0.0708	91.36%

表 3 hPMMA 的水解率与 NaOH 溶液加入量的关系

Table 3 Hydrolyzed rate of hPMMA determined by titrimetry

加入 NaOH 的量/mol	0.0003	0.0005	0.0010	0.0015	0.0020
PMMA 水解率	3%	5%	9.4%	13.6%	16.5%
PMMA 水解效率	100%	100%	94%	90.67%	82.5%

图2 7 W 紫外灯激发 SP1 (i), SP5 (ii), SP6 (iii) 乙醇溶液不同时间的紫外-可见吸收图谱

Figure 2 UV-vis absorption spectra of SP1 (i), SP5 (ii), SP6 (iii) with 7 W ultraviolet lamp at various times in ethanol

2.3.2 SP-g-hPMMA, SP-m-PMMA 与 SP1 的热褪色速率对比

将上面配制的 SP1, SP-g-hPMMA 和 SP-m-PMMA 1,4-二氧六环溶液置于暗处 24 h 后测定其开环体在 $\lambda_{\max}$ 处的吸光度, 记为 A_{∞} ; 然后将试样分别置于距 500 W 紫外灯 7 cm 处, 照射 30 s 后立即进行 $\lambda_{\max}$ 处的热褪色动力学测试. 将照射后起始测试的吸光度, 记为 0 s 所对应的吸光度 A_i , 然后每隔 20 s 测试一次 $\lambda_{\max}$ 处吸光度, 记为 A_t . 以 $-\ln[(A_t - A_{\infty})/A_i]$ 对时间 t 作图, 得到 SP1, SP-g-hPMMA 和 SP-m-PMMA 的热褪色反应动力学曲线

图3 SP-g-hPMMA 和 SP-m-PMMA 的紫外-可见吸收光谱 (i) SP-g-hPMMA 的光照前(曲线 a)与光照 30 s 后(曲线 b)的对比; (ii) SP-m-PMMA 的光照前(曲线 a)与光照 30 s 后(曲线 b)的对比

Figure 3 UV-vis absorption spectra of SP-g-hPMMA and SP-m-PMMA

(i) Comparison of SP-g-hPMMA before irradiation (curve a) and after irradiation (curve b); (ii) Comparison of SP-m-PMMA before irradiation (curve a) and after irradiation (curve b)

(图 4). 通过计算机拟合可得下列函数式:

$$\text{SP-m-PMMA: } y = 0.0239x + 0.3117, R^2 = 0.9881$$

$$\text{SP-g-hPMMA: } y = 0.0174x + 0.9632, R^2 = 0.9571$$

$$\text{SP1: } y = 0.0916x + 0.0697, R^2 = 0.9935$$

三种溶液的动力学曲线均很好地符合一级动力学曲线, 直线斜率可表征褪色速率常数 K , K 值越大表示褪色越快. SP1 的热褪色速率($K = 0.0916$)明显高于 SP-g-hPMMA ($K = 0.0174$)和 SP-m-PMMA ($K = 0.0239$)的热褪色速率, 这充分说明 PMMA 的长分子链有效阻碍了开环体关环, 提高了开环体的稳定性. 由图 4 还可以看出, SP-g-hPMMA 中开环体的热褪色速率低于 SP-m-PMMA.

2.4 不同水解率的 SP-g-hPMMA 热褪色速率对比

按 1.8 节方法, 可制得不同水解率的 SP-g-hPMMA 1,4-二氧六环溶液, 测定其褪色反应动力学曲线(图 5).

图4 SP-*m*-hPMMA, SP-*g*-PMMA 和 SP1 的热褪色反应动力学曲线

Figure 4 First-order kinetic plots for decoloring reaction of SP-*g*-hPMMA, SP-*m*-PMMA and SP1

通过计算机拟合可得下列函数式:

SP-*g*-3%hPMMA (a): $y = 0.0878x + 0.5735$, $R^2 = 0.9440$

SP-*g*-5%hPMMA (b): $y = 0.0516x + 0.2126$, $R^2 = 0.9882$

SP-*g*-9.4%hPMMA (c): $y = 0.0977x + 0.2781$, $R^2 = 0.9905$

SP-*g*-13.6%hPMMA (d): $y = 0.1016x + 0.5599$, $R^2 = 0.9936$

SP-*g*-16.5%hPMMA (e): $y = 0.0827x + 0.9524$, $R^2 = 0.9760$

图5 不同配比的 SP-*g*-hPMMA 试样的热褪色反应动力学曲线

Figure 5 First-order kinetic plots for decoloring reaction of SP-*g*-hPMMA with different hydrolyzed rate

不同水解率的 SP-*g*-hPMMA 的热褪色过程均较好地符合一级动力学曲线, 由直线斜率得到褪色速率常数 K , 可见水解率为 5% 的 SP-*g*-hPMMA 1,4-二氧六环溶液热褪色速率最小, 稳定性最好. 这可能解释为: 螺吡喃 PMC 的关环受到 PMMA 主链的链段运动与主链上接枝

的 SP1 结构的共同制约, 这两种作用随水解率的不同而不同, 导致水解率为 5% 的 SP-*g*-hPMMA 稳定性较好.

2.5 固体膜的光致变色性能与力学性能

分别取 0.5 g SP-*g*-hPMMA, SP-*m*-PMMA 和 PMMA, 溶于 20 mL 1,4-二氧六环中, 完全溶解后将溶液倒入直径为 9 cm 的聚四氟乙烯表面皿中, 室温下抽真空, 至 1,4-二氧六环溶液完全挥发, 制得 SP-*g*-hPMMA, SP-*m*-PMMA 和 PMMA 固体膜.

将制得的三种膜置于距 500 W 紫外灯 15 cm 处照射 30 s, 薄膜均由无色变为蓝紫色, 暗处放置后蓝紫色逐渐褪去, SP-*m*-PMMA 膜的蓝紫色约 350 s 后完全消失, 而 SP-*g*-hPMMA 膜的颜色在约 400 s 后消失. 循环照射 40 次以上这两种薄膜仍能显现明显的光致变色现象.

另将上面制得的三种膜切成 10 mm×35 mm 的长方形试样, 进行机械强度和断裂伸长率的测试, 结果列于表 4.

表4 SP-*g*-hPMMA 膜、SP-*m*-PMMA 膜和 PMMA 膜的机械强度和断裂伸长率

Table 4 Tensile strength and elongation at break of SP-*g*-hPMMA, SP-*m*-PMMA and PMMA films

试样	SP- <i>g</i> -hPMMA 膜	SP- <i>m</i> -PMMA 膜	PMMA 膜
拉伸强度	17.07 MPa	15.29 MPa	14.98 MPa
断裂伸长率	16.00%	15.33%	14.67%

拉伸速度: 100 mm/min; 温度: 29.5 °C; 湿度: 29.5%.

从表 4 可以看出, SP-*g*-hPMMA 膜与 SP-*m*-PMMA 膜的拉伸强度和断裂伸长率与 PMMA 膜相比都略有提高, 这可能是因为 SP1 与 PMMA 之间存在一定的相互作用, 可以对 PMMA 膜起到一定增韧、增强作用. 综合分析 SP-*g*-hPMMA 与 SP-*m*-PMMA 有望用于光致变色 PMMA 高分子材料领域.

3 结论

成功合成了 4 种未见报道的新型螺吡喃型化合物 SP1, SP2, SP3, SP4. 研究表明, SP1 的光致变色性能较好. 拟合了 SP-*g*-hPMMA, SP-*m*-PMMA 与 SP1 的褪色动力学曲线, 均符合一级动力学方程, 且 SP-*g*-hPMMA 与 SP-*m*-PMMA 的褪色速率比 SP1 的褪色速率明显变小; SP-*g*-hPMMA 与 SP-*m*-PMMA 薄膜, 循环辐照 40 次以上二者均能显现明显的光致变色现象, 制成的 SP-*g*-hPMMA 与 SP-*m*-PMMA 不影响本体 PMMA 的力学性能. 这表明 PMMA 的高分子长链结构明显提高了 SP1 的热稳定性. SP1 有望应用于光致变色高分子材料领域.

References

- 1 Fan, M.-G.; Yao, J.-N.; Tong, Z.-H. *Molecular Photochemistry and Function of Materials*, Science Press, Beijing, **2009** (in Chinese).
(樊美公, 姚建年, 佟振合, 分子光化学与光功能材料学, 科学出版社, 北京, **2009**.)
- 2 Fan, M.-G. *Prog. Chem.* **1994**, *6*, 3 (in Chinese).
(樊美公, 化学进展, **1994**, *6*, 3.)
- 3 Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741.
- 4 Wei, R.-B.; Zhang, D.-W.; Liang, Y.; Liu, B. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 1366 (in Chinese).
(魏荣宝, 张大为, 梁娅, 刘博, 有机化学, **2008**, *28*, 1366.)
- 5 Pang, M.-L.; Yang, T.-T.; Li, J.-J.; Yang, S.-H.; Lou, Z.-G.; Han, J.; Meng, J.-B. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 1895 (in Chinese).
(庞美丽, 杨涛涛, 李晶晶, 杨素华, 娄志刚, 韩杰, 孟继本, 化学学报, **2010**, *68*, 1895.)
- 6 Illy, H.; Funderburk, L. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4283.
- 7 Wei, Q.; Chen, S.-P.; Pan, R.-Q. *Fine Chemicals* **2000**, *17*, 178 (in Chinese).
(魏青, 陈三瓶, 潘瑞琪, 精细化工, **2000**, *17*, 178.)
- 8 Zhang, W.-Q.; Wang, J.-B.; Zhou, S.-B.; Zhang, R.-X. *J. Hunan Univ. Arts Sci. (Nat. Sci. Ed.)*. **2006**, *18*, 31 (in Chinese).
(张维庆, 王景炳, 周诗彪, 张儒祥, 湖南文理学院学报 (自然科学版), **2006**, *18*, 31.)
- 9 Zhong, S.-F. *M.S. Thesis*, Huazhong Normal University, Wuhan, **2003** (in Chinese).
(钟少锋, 硕士论文, 华中师范大学, 武汉, **2003**.)
- 10 Liu, R.-L. *Shaanxi Chemical* **1988**, *1*, 1 (in Chinese).
(刘瑞蓝, 陕西化工, **1988**, *1*, 1.)
- 11 Wang, Y.-X.; Zhao, Z.-L.; Gao, J. *Chem. Res. Appl.* **2010**, *22*(5), 600 (in Chinese).
(王钰修, 赵泽琳, 高峻, 化学研究与应用, **2010**, *22*(5), 600.)
- 12 Durr, H.; Ma, Y.; Cortellaro, G. *Synthesis* **1995**, 294.
- 13 McCoy, C. P.; Donnelly, L.; Jones, D. S.; Gorman, S. P. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*(4), 657.
- 14 Nakao, R.; Toyokazu, H.; Yasuo, A. *Dyes Pigm.* **2002**, *52*, 95.
- 15 Li, Z.-J.; Tan, Y.-S.; Ma, Y.-M. *Chemistry* **1991**, *10*, 41 (in Chinese).
(李仲杰, 谭永生, 马引民, 化学通报, **1991**, *10*, 41.)
- 16 Liu, P.; Ming, Y.-F.; Yu, J.; Fan, M.-G. *Chin. J. Appl. Chem.* **1999**, *16*, 14 (in Chinese).
(刘平, 明阳福, 俞君, 樊美公, 应用化学, **1999**, *16*, 14.)
- 17 Gu, C.; Yao, Z.-G. *J. East China Univ. Sci. Technol.* **1995**, *21*(5), 576 (in Chinese).
(顾超, 姚祖光, 华东理工大学学报, **1995**, *21*(5), 576.)

(A1110111 Cheng, B.; Fan, Y.)