

基于 5-氯-2-甲基噻吩的新型俘精酸酐的合成及其光致变色性能测定

贡志慧 胡炳成* 余传明

(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘要 针对杂环俘精酸酐良好的光致变色性能,以 2-甲基噻吩和丁二酸二乙酯为原料,经过氯代、乙酰化、Stobbe 缩合等反应合成了(*E*)-2-[1-(5-氯-2-甲基噻吩-3-基)乙亚基]-3-异丙亚基丁二酸酐,其结构经 ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS 表征确认;初步考察了在不同的光照时间下目标产物的光致变色性能。

关键词 俘精酸酐;光致变色;Stobbe 缩合

Synthesis and Photochromic Properties of Novel Fulgide Based on 5-Chloro-2-methylthiophene

Gong, Zhihui Hu, Bingcheng* Yu, Chuanming

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract The good photochromic properties was the new target of heterocyclic fulgides development. The new compound, (*E*)-2-[1-(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)ethylidene]-3-isopropylidene succinic anhydride, was synthesized using 2-methylthiophene and diethyl succinate as the starting materials by steps of chlorination, acetylation and Stobbe condensations, and its structure was fully characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR and MS techniques. The photochromic properties of the target product were studied under the different illumination time.

Keywords fulgide; photochromism; Stobbe condensations

光致变色现象最早于生物体内被发现,距今已有百年历史,光致变色材料早在 1867 年也被人所报道,但是一直到 1956 年, Hirshberg^[1]首次提出光致变色材料作为光化学记忆与光存储材料的可能性之后,光致变色现象才开始引起学术界的广泛关注,而俘精酸酐是最早被合成的有机光致变色化合物之一^[2]。从 20 世纪 70 年代末开始, Heller 等^[3,4]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。近年来,光致变色功能材料在光信息存储、分子开关和多彩色显示器以及光驱动分子机器等诸多高科技领域具有重要和潜在的应用前景,使得有机光致变色化合物受到广泛的关注^[5,6]。其中,一个热门的研究方向是杂环俘精酸酐的合成及其应用^[7-9]。杂环俘精酸酐类的光致变色材料具有感度好、稳定性好及长波区有较强吸收的优良性能,其良好的抗疲劳性和热稳定性具有较为广泛的实际应用价值。人们设计了各种类型和取代基的俘精酸酐,有关噻吩类的俘精酸酐的研究也有相关文献报道^[10,11],但有关 2-[1-(5-氯-2-甲基噻吩-3-基)乙亚基]-3-异丙亚基丁二

酸酐的研究还未见文献报道。本文报道了该化合物的合成及其结构的表征,并初步探讨了它的光致变色性能。

1 结果与讨论

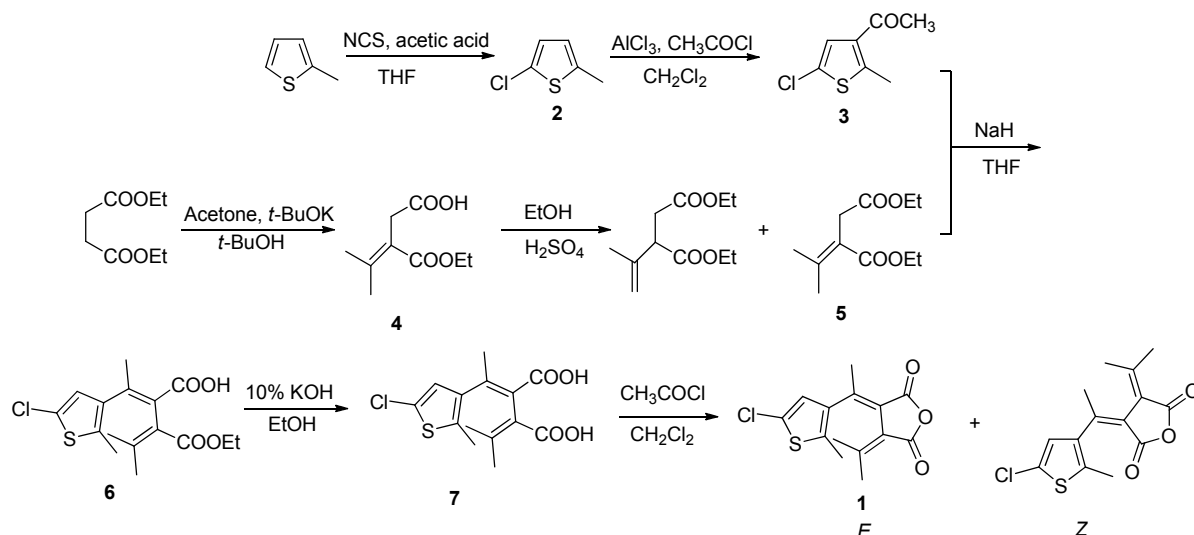
1.1 目标产物俘精酸酐的合成

化合物 1 的合成如 Scheme 1 所示。以 2-甲基噻吩为原料,分别将原料 5 位和 3 位进行氯化 and 酰化得中间体 3,两步总产率 68%;以丁二酸二乙酯和丙酮为原料,在碱的催化下,进行 Stobbe 缩合,随后酸化,乙酯化,生成另一中间体 5;中间体 3 和 5 在氢化钠催化下,以无水四氢呋喃作溶剂,经第二次 Stobbe 缩合,反应产物经皂化得到二酸,再用乙酰氯脱水,得到目标化合物 1。

化合物 2 的合成主要方法^[12]是以 2-甲基噻吩和 *N*-氯代丁二酰亚胺为原料,乙酸和苯为溶剂在一定温度下反应制得,这种方法需使用毒性较大的苯。我们在原有实验的基础上,分别尝试用甲苯和无水四氢呋喃取代苯,当溶剂为甲苯时,检测发现甲苯上易发生氯取代,

* E-mail: hubingcheng210094@163.com

Received November 14, 2014; revised December 25, 2014; published online January 9, 2015.



图式 1 目标产物 1 的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of the target product 1

生成氯代甲苯副产物, 最终采用四氢呋喃和乙酸作为溶剂, 产率为 85%, 与文献[12]相当. 化合物 5 的合成反应已有很多文献报道^[13,14], 主要是催化剂的不同, 一般用到 *t*-BuOK 和 NaH, 实验证明产率都差不多, 但从试剂的安全性考虑, 最终采用 *t*-BuOK/*i*-BuOH, 产率为 70%, 该反应还得到另一个副产物, 它与化合物 5 为同分异构体, 可以通过柱层析分离.

在目标产物 1 的合成中, 进行第二次 Stobbe 缩合反应的条件苛刻, 且产率不高(6.8%), 这是因为酰基上有 α -H, 造成了缩合反应不仅在酮-酮间发生, 还作用于酮-酯、酯-酯之间, 进而影响了收率. 最后一步的脱水反应中, 脱水剂选择较为常见的乙酰氯, 这时理论上得到的化合物为 *E*-form 和 *Z*-form 的混合物. 因为俘精酸酐的结构视为己三烯构型, 因此有 *E* 构型和 *Z* 构型两种不同的异构体, 其中 *E* 构型具有“全顺式己三烯”结构单元, 可以形成 $4n+2$ 体系, 进行 6π 电环化反应形成 *C* 构型^[15], 因此 *E* 构型俘精酸酐在一定波长光照射下会发生闭环反应, 而 *Z* 构型因为结构原因无法成环. 实验中最后一步的粗产物在紫外灯照射下发生明显颜色变化, 因为含有 *E*-form 构型俘精酸酐, 粗产物通过柱层析的方法分离得到单一的异构体 *E*-form, 即化合物 1. 该目标产物 1 未见报道, 在相关文献[16]中, 2,5-二甲基噻吩俘精酸酐已经合成, 但是它的取代基都为甲基, 很难进行官能团修饰, 本实验从一开始引入氯有利于后期实验对该化合物作进一步的拓展研究应用.

1.2 光致变色性能随光照时间的变化

该俘精酸酐化合物具有良好的光致变色性质. 如图 1 显示, 在小于 450 nm 的光照射下, 俘精酸酐 *E* 式构型在乙腈溶剂中能发生闭环反应, 转化成 *C* 式构型, 溶

液颜色发生明显的呈色变化, 最大吸收波长为 498 nm. 随着光照时间的增加, 紫外区的吸收强度逐渐降低, 可见光区的吸收强度逐渐增强, 溶液变为橙红色, 6 min 后达到光稳态, 此即光成色过程. 在大于 450 nm 的光照射下, 俘精酸酐 *C* 式构型在乙腈溶剂中也能发生开环反应, 转变为 *E* 式构型, 吸收光谱会发生相反的变化, 如图 2 所示, 随着光照时间增加, 紫外光谱 326 nm 吸收逐渐增强, 可见光区吸收减弱, 溶液由橙红色渐渐变为淡黄色, 接近无色, 即光消色过程. 两个谱图较为相近, 重复多次进行光成色与光消色过程, 该化合物具有较好的重现性. *E* 式构型和 *C* 式构型俘精酸酐相互转化反应如 Eq. 1 所示.

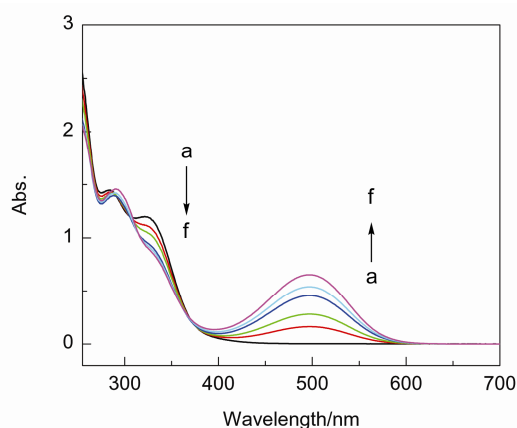


图 1 俘精酸酐 *E* 构型在乙腈溶剂中小于 450 nm 的光照射下吸收光谱随时间的变化

Figure 1 Absorption spectra change of flugide (*E*-form) in acetonitrile solution with UV and visible irradiation <450 nm
Illumination time from a to f: 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.5 and 5.0 min

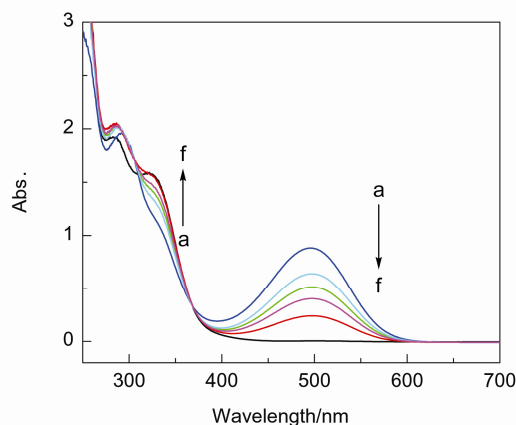
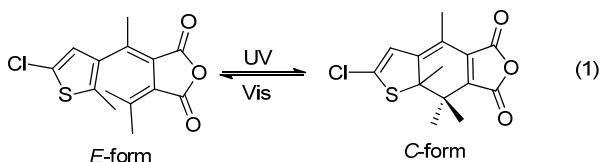


图2 俘精酸酐C构型在乙腈溶剂中大于450 nm的光照射下吸收波谱随时间的变化

Figure 2 Absorption spectra change of flugide (C-form) in acetonitrile solution with UV and visible irradiation >450 nm
Illumination time from a to f: 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.5 and 6.0 min



2 结论

我们通过氯代、乙酰化、Stobbe 缩合等反应合成得到了一个新的杂环俘精酸酐类化合物, 其结构经 MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR 表征. 并对最终产物 2-[1-(5-氯-2-甲基噻吩-3-基)乙亚基]-3-异丙亚基丁二酸酐在乙腈溶剂中的光致变色性质进行初步研究, 结果表明: 该化合物具有较好光致变色性能, 能发生呈色与消色过程, 具有一定的重现性, E 式的吸收波长在 326 nm 左右, C 式的最大吸收波长在 498 nm 左右. 其进一步的官能团修饰及其光致变色效应正在测定研究中, 希望该目标产物具有很好的抗疲劳性能, 在平行存储介质等方面的研究中有更深的发展.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Kofler 型显微熔点测定仪, 温度计未经校正; Bruker 核磁共振仪(AV 300 MHz, AV III-500 MHz, TMS 为内标); Bruker Tensor 27 FT-IR 型红外光谱仪, KBr 压片; 高分辨三重四极杆液相色谱-质谱联用仪(TSQ Quantum-HPLC/MS/MS, Thermo, USA); 单四极杆气相色谱-质谱联用仪(Trace DSQ-GC/MS, Thermo, USA); ZF-I 型三用紫外分析仪; 岛津 UV-1800 型紫外-可见分光光度计; Vario EL III 型元素分析仪.

2-甲基噻吩(99%, 上海阿拉丁试剂有限公司); NCS (*N*-氯代丁二酰亚胺, CP, 国药集团化学试剂有限公司); 琥珀酸二乙酯(98%, 上海阿拉丁试剂有限公司); 叔丁醇钾(AR, 上海阿拉丁试剂有限公司); 氢化钠(60%, 上海阿拉丁试剂有限公司); 无水三氯化铝(上海美兴化工有限公司); 二氯甲烷(AR, 成都市科龙化工试剂厂, 使用前经烘干的分子筛干燥除水); 其他试剂均为分析纯, 未经进一步纯化.

3.2 实验方法

3.2.1 5-氯-2-甲基噻吩(2)的合成

在装有回流冷凝管和温度计的 100 mL 三口烧瓶中加入 30 mL 无水四氢呋喃、30 mL 冰醋酸和 10 g (0.102 mol) 2-甲基噻吩, 搅拌均匀. 5 min 后, 每隔 10 min 分三次分别加入 3.32 g (0.034 mol) NCS, NCS 完全溶解后加热至回流, 反应 2 h, 溶液呈黄褐色. 反应停止, 冷却至室温, 反应液用等体积的水和 CH_2Cl_2 萃取, 再用 CH_2Cl_2 萃取两次. 合并有机相, 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH 至中性, 分出有机相, 蒸馏水洗涤 2 次, 无水 MgSO_4 干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 得黄色液体 11.44 g (0.0867 mol), 产率 85.02%(文献值^[17]: 84%); ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 2.41 (s, 3H), 6.52 (d, $J=3$ Hz, 1H), 6.69 (d, $J=3$ Hz, 1H); IR (KBr) ν : 3262, 3178, 3108, 3071, 2926, 2855, 1734, 1700, 1455, 1366, 1234, 1024, 795, 748, 704 cm^{-1} ; EI-MS (70 eV) m/z (%): 53 (8.20), 69 (6.30), 81 (2.20), 97 (84.00), 132 (M^+ , 100.00).

3.2.2 5-氯-2-甲基-3-乙酰噻吩(3)的合成

氮气保护下, 将 3.85 g (0.029 mol) 无水 AlCl_3 加入至 30 mL 无水 CH_2Cl_2 中, 搅拌使其呈悬浮状. -10°C 下分别缓慢滴加 3.85 g (0.029 mol) 5-氯-2-甲基噻吩和 2.50 g (0.032 mol) 乙酰氯的 CH_2Cl_2 溶液, 搅拌 5 min, 常温反应. TLC 监测至原料反应完全, 将反应液倒入 50 mL 水中, 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节 pH 至中性, CH_2Cl_2 萃取 2 次, 合并有机相, 水洗 2 次, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸除溶剂, 用 $V(\text{二氯甲烷}):V(\text{石油醚})=1:3$ 的展开剂过硅胶柱得褐色液体 4.04 g (0.023 mol), 产率 80%. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 2.45 (s, 3H), 2.66 (s, 3H), 7.15 (s, 1H); IR (KBr) ν : 3426, 3094, 2923, 2854, 1662, 1529, 1454, 1361, 1276, 1230, 1029, 993, 826, 754, 657 cm^{-1} ; EI-MS (70 eV) m/z (%): 87 (11.20), 95 (5.90), 131 (30.30), 159 (100.00), 174 (M^+ , 72.20).

3.2.3 异丙亚基丁二酸二乙酯(5)的合成

氮气氛围下, 将 3.66 g (0.03 mol) 叔丁醇钾加入到 30 mL 叔丁醇中, 搅拌溶解后, 逐滴滴加 5.22 g (0.03 mol) 丁二酸二乙酯的叔丁醇溶液, 搅拌 10 min, 逐滴加

入 2.09 g (0.036 mol) 丙酮的叔丁醇溶液, 升温至 30 °C, 搅拌 30 min, 回流反应 2 h. 冷却, 蒸除溶剂, 残渣溶于 50 mL 水中, 20 mL 乙酸乙酯洗涤 2 次, 水相用 2 mol·L⁻¹ HCl 调节 pH=2, 有机相析出, 乙酸乙酯萃取 2 次. 有机相用 20 mL 蒸馏水洗涤, 20 mL 饱和食盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 真空浓缩. 干渣溶于 50 mL 甲醇中, 加入 1 mL 浓 H₂SO₄, 回流反应 5 h. 冷却至室温, 蒸除溶剂, 残渣溶于 50 mL 乙酸乙酯中, 有机相用 50 mL 5% 的 NaHCO₃ 溶液洗涤, 20 mL 饱和食盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋蒸除去溶剂得淡黄色油状物, 用 *V*(二氯甲烷):*V*(石油醚)=1:9 的展开剂过硅胶柱得无色液体 4.50 g (0.021 mol), 得率为 70.0%(文献值^[13]: 69%). ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 1.24~1.29 (m, 6H), 1.87 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 3.37 (s, 2H), 4.11~4.21 (m, 4H); IR (KBr) ν : 2984, 2938, 1738, 1642, 1371, 1283, 1178, 1079, 1032, 859, 794 cm⁻¹; EI-MS (70 eV) *m/z* (%): 55 (7.15), 67 (32.50), 83 (9.82), 95 (53.20), 112 (100.00), 140 (66.30), 168 (96.80), 214 (M⁺, 1.90).

3.2.4 (*E*)-2-[1-(5-氯-2-甲基噻吩-3-基)乙亚基]-3-异丙亚基丁二酸酐(**1**)的合成

在无水无氧气氛下, 于 250 mL 的三口烧瓶中加入 50 mL THF 溶解的 2.14 g (0.01 mol) 异丙亚基丁二酸二乙酯, 搅拌 5 min, 于 0~5 °C 下快速加入 60% 氢化钠 0.8 g (0.02 mol). 过 5 min 后滴加 1~2 滴无水乙醇引发, 有大量气泡, 搅拌 30 min, 缓慢滴加 20 mL THF 溶解的 1.74 g (0.01 mol) 5-氯-2-甲基-3-乙酰噻吩. 常温反应 8 h, 蒸除溶剂, 乙酸乙酯溶解残渣, 50 mL 10% 的 Na₂CO₃ 溶液洗涤有机溶液 2 次, 合并无机层, 2 mol·L⁻¹ HCl 调节无机层 pH=2~3, 乙酸乙酯萃取 2 次, 合并有机相, 蒸除溶剂得半酯产物 **7**. 将上述半酯产物溶于 50 mL 10% KOH-乙醇溶液中, 回流 2 h, 冷却至室温, 旋蒸出乙醇, 乙酸乙酯溶解残渣, 2 mol·L⁻¹ HCl 调节 pH=1~2, 乙酸乙酯萃取 2 次. 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 蒸除溶剂得粗二酸产物 **8**. 在无水无氧反应氛围下, 室温下向三口瓶加入二氯甲烷溶解的粗产品二酸, 于 0~5 °C 滴加 1~2 mL 的乙酰氯, 常温反应, TLC 检测, 将所得粗产品用 *V*(二氯甲烷):*V*(石油醚)=1:10 的展开剂过硅胶柱的黄色固体 0.20 g (0.68 mmol), 三步总产率为 6.8%. m.p. 167~168 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz)

δ : 1.35 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 6.72 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 125.7 MHz) δ : 14.82, 22.70, 22.91, 25.78, 29.72, 120.42, 122.09, 126.12, 127.82, 135.32, 139.14, 147.09, 156.11, 162.79, 163.47; IR (KBr) ν : 3445, 2931, 2857, 1814, 1762, 1627, 1456, 1228, 1122, 998, 932, 839, 765, 740, 711 cm⁻¹; ESI-MS *m/z*: 296.9 [M+H]⁺. Anal. calcd for C₁₄H₁₃ClO₃S: C 56.66, H 4.42, S 10.8; found C 56.41, H 4.44, S 10.76.

3.2.5 光致变色性能的测定

称取一定量的开环状态下的产物俘精酸酐溶于乙腈中, 配成浓度为 10⁻⁵ mol/L 数量级的溶液, 用小于 450 nm 的光照射, 随着光照时间的增加, 测定它的紫外可见吸收光谱; 同理, 配制闭环状态的俘精酸酐溶液, 用大于 450 nm 的光照射, 随着光照时间的增加, 测定其吸收光谱.

辅助材料(Supporting Information) 中间产物及目标产物的质谱图、红外谱图以及核磁谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Hirshberg, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2304.
- [2] Stobbe, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1911**, 380, 1.
- [3] Heller, H. G.; Langan, J. R. *J. Chem. Soc., Parkin Trans.* **1981**, 341.
- [4] Yokoyama, Y.; Goto, T. *Chem. Lett.* **1988**, 1049.
- [5] Tian, H.; Yang, S.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 85.
- [6] Yokoyama, Y. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1717.
- [7] Heller, H. G.; Oliver, S. *J. Chem. Soc.* **1981**, 197.
- [8] Darcy, P. J.; Heller, H. G. *Strydom, P. J. J. Chem. Soc.* **1981**, 202.
- [9] Kaneko, A.; Tomoda, A.; Ishizuka, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 3569.
- [10] Glaxe, A. P.; Harris, S. A.; Heller, H. G. *J. Chem. Soc.* **1985**, 957.
- [11] Kaftory, M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, 40, 1015.
- [12] Chen, Y.; Zeng, D. X.; Fan, M. G. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1435.
- [13] Patel, R. M.; Argade, N. P. *Synthesis* **2010**, 1188.
- [14] Lee, W. W.; Gan, L. M.; Loh, T. P. *Synlett* **2005**, 2473.
- [15] Santiago, A.; Becker, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3654.
- [16] Luyksaar, S. I.; Platonova, I. V.; Krayushkin, M. M.; Barachevskii, V. A.; Molchanov, S. P. *Russ. Chem. Bull.* **2011**, 60, 861.
- [17] Lucas, L. N.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 155.

(Zhao, C.)