

脱氢枞胺水杨醛类 Schiff 碱的光致变色和 溶致变色性能的研究



RAO Xiao-ping

饶小平, 宋湛谦*, 高宏

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 国家林业局林产化学
工程重点开放性实验室, 江苏 南京 210042)

摘 要: 以乙醇为溶剂合成了脱氢枞胺水杨醛 Schiff 碱(**a**)以及脱氢枞胺(5-硝基)水杨醛 Schiff 碱(**b**), IR 光谱确证其结构, 用紫外-可见吸收光谱研究了它们在有机溶剂中的光致变色及溶致变色性能。研究发现, **a** 和 **b** 在氯仿溶液中都能发生光致变色现象, **b** 在二甲基甲酰胺(DMF)溶液中发生溶致变色现象, 讨论了两种物质发生变色现象的机理。

关键词: 脱氢枞胺水杨醛 Schiff 碱; 脱氢枞胺(5-硝基)水杨醛 Schiff 碱; 光致变色; 溶致变色

中图分类号: TQ351.47

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2006)02-0027-03

Study on Photochromic and Solvatochromic Properties of Dehydroabietylamine Salicylidene Schiff Base

RAO Xiao-ping, SONG Zhan-qian, GAO Hong

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab. on
Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China)

Abstract: Dehydroabietylamine salicylidene Schiff base (**a**) and dehydroabietylamine 5-nitrylsalicylidene Schiff base (**b**) were prepared in ethanol solvent. Their structures were characterized by IR spectroscopy. Their photochromic and solvatochromic properties in organic solvents were studied by UV-Vis spectroscopy. It has been found that: both **a** and **b** exhibited photochromism in chloroform solution. Base **b** exhibited solvatochromism in DMF solution. The mechanisms of photochromism and solvatochromism of these two compounds were discussed.

Key words: dehydroabietylamine salicylidene Schiff base; dehydroabietylamine 5-nitrylsalicylidene Schiff base; photochromism; solvatochromism

水杨醛缩胺类 Schiff 碱衍生物由于具有独特的光化学性能而受到广泛的关注, 这种因受激分子内质子转移而导致的光致(热致)变色性能用于光信息存储、光调控、感光胶片、全息摄影材料、防伪和鉴别等领域^[1-4]。虽然对 Schiff 碱的变色性能有较多研究, 但大部分集中在小分子上^[5-6], 像脱氢枞胺这种大分子很少有文献报道, 脱氢枞胺是歧化松香胺的主要成分, 产品分子较大, 有利于加工成型, 为实用化提供了可能的途径^[7-9], 由于在实际应用中要考虑材料来源, 加工工艺等因素, 因此脱氢枞胺水杨醛类 Schiff 碱具有广阔的应用前景。本研究合成了脱氢枞胺水杨醛 Schiff 碱(**a**)以及脱氢枞胺(5-硝基)水杨醛 Schiff 碱(**b**), 探讨了两种 Schiff 碱在有机溶剂中的光致变色性能以及溶致变色性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Bruker Vector 22 傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片, 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)仪(日本岛

收稿日期: 2005-05-27

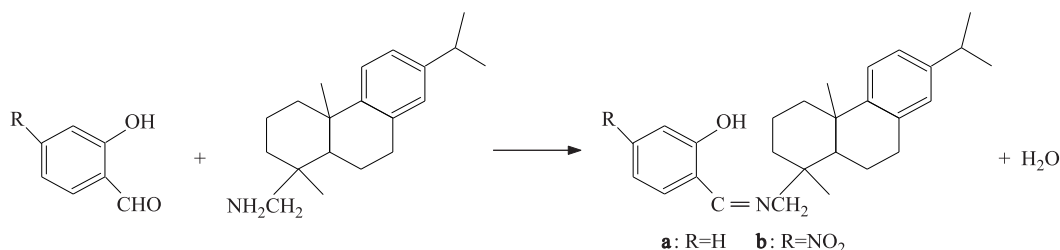
作者简介: 饶小平(1978-), 江西宁都人, 博士生, 主要从事天然产物化学利用研究

* 通讯作者: 宋湛谦, 中国工程院院士, 研究员, 博士生导师, 从事生物质资源的化学改性和应用, 特别是松脂资源的深加工利用研究。

津), XT5 数显双目显微熔点测定仪。试剂: 均为市售分析纯。

1.2 Schiff 碱的合成

在四颈烧瓶中加入 10 mmol 脱氢枞胺, 用 100 mL 乙醇溶解, 取 10 mmol 水杨醛, 用 50 mL 乙醇溶解, 加入烧瓶中, 加热回流 2 h, 沉淀用无水乙醇重结晶, 真空干燥得到 **a**。按同样的方法合成。合成反应如下:



1.3 Schiff 碱的光致变色性能测定

取一定量的固体于 250 mL 容量瓶中配成 0.1 mol/L 的氯仿溶液, 在紫外灯下激发 2 h, 测定激发前后样品的紫外吸收光谱。

1.4 Schiff 碱的溶致变色性能测定

取一定量的固体于 250 mL 容量瓶中分别配成 0.1 mol/L 的氯仿、二甲基甲酰胺 (DMF)、甲苯溶液, 分别测定其紫外吸收光谱。

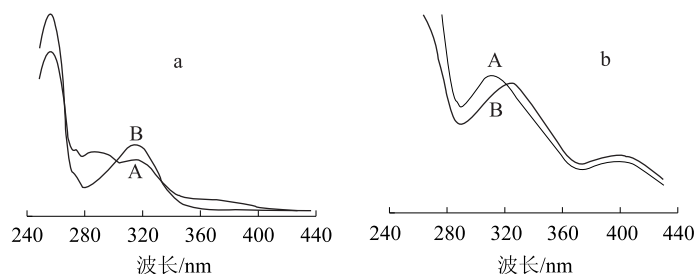
2 结果与讨论

2.1 Schiff 碱的合成分析

虽然脱氢枞胺的三环菲结构有较大的空间位阻, 但是由于和氨基相连的亚甲基体积较小, 因此脱氢枞胺仍然具有一定的活性, 在不需催化剂的条件下直接与醛缩合, 高产率得到 Schiff 碱, 反应机理为脱氢枞胺的氨基亲核进攻水杨醛的羰基, 脱水后生成 Schiff 碱, 得率分别为 **a** 88.4%, **b** 87.7% 两种 Schiff 碱的物理性能如下: 常温下都为黄色晶体, 具有微弱的荧光; 波数 (ν): **a** 3343, 2937, 1629, 1281 和 759 cm^{-1} ; **b** 3424, 2935, 1618, 1550, 1330 和 841 cm^{-1} ; 熔点: **a** 153.2 $^{\circ}\text{C}$; **b** 187.5 $^{\circ}\text{C}$ 。其中 IR 光谱中 3420 cm^{-1} 左右为羟基的振动吸收, 2935 cm^{-1} 左右为甲基亚甲基的振动吸收, 1620 cm^{-1} 左右为 C=N 的振动吸收, 1280 cm^{-1} 左右为 Ph—O 的振动吸收, 1550 cm^{-1} 左右为脱氢枞胺 (5-硝基) 水杨醛中硝基的振动吸收, 800 cm^{-1} 左右为苯环上碳氢键的振动吸收。

2.2 Schiff 碱的光致变色性能

光照时脱氢枞胺水杨醛 Schiff 碱 (**a**) 及脱氢枞胺 (5-硝基) 水杨醛 Schiff 碱 (**b**) 氯仿溶液的紫外光谱发生明显的变化, 见图 1, 对于 **a** 而言, 随着紫外光的激发, 样品原来 308 nm 处的吸收峰逐渐减弱, 而在 380 nm 处则产生了一个新的吸收峰, 由 UV-Vis 谱图可以看出, **a** 的光致变色过程正在进行中。而对于 **b** 来说, 随着紫外光的激发, 样品原有的 315 nm 处的吸收峰完全消失, 而在 328 nm 处产生一个新的吸收峰, 在 420 nm 处的吸收峰没有变化, 由 UV-Vis 谱图可以看出, **b** 在氯仿溶液中已经发生彻底的光致变色。由此可见, 2 种碱在氯仿溶液中都能发生光致变色效应, 硝基的引入能大大提高脱氢枞胺水杨醛的光致变色的速度。



A. 激发前 before excitation; B. 激发后 after excitation

图 1 a 和 b 2 种 Schiff 碱的紫外-可见光谱

Fig. 1 UV-Vis spectra of the two Schiff bases

2.3 Schiff 碱的溶致变色性能

图2分别为**a**及**b**在甲苯、DMF、氯仿中的紫外吸收光谱图,**a**在3种溶剂中的吸收峰没有发生变化,表明脱氢枞胺水杨醛在所选的3种溶剂中不发生溶致变色效应。图2可以明显地看出**b**发生了溶致变色效应,其吸收峰在甲苯和氯仿中为328 nm,而在DMF中,吸收峰位置发生了明显的漂移,在360 nm处产生一个新的吸收峰,在3种溶剂中,**b**在420 nm处的吸收峰位置没有发生变化,但是在DMF中峰形发生改变,420 nm处的吸收强度增加。

2.4 讨论

脱氢枞胺水杨醛 Schiff 碱(**a**)由于受到能量的激发而发生分子内质子的转移,从而表现出光致变色现象,其机理是水杨醛中的羟基呈酸性,附近的氮原子显碱性, Schiff 碱受激发后,水杨醛上的质子从羟基氧原子上转移到亚氨基的氮原子上,从而伴随分子结构的变化,即由醇式结构变成酮式结构,其间形成氢键过渡态,分子结构变化较小,能量越低,变色速度越快^[10]。**a**不发生溶致变色,

而脱氢枞胺(5-硝基)水杨醛 Schiff**b**碱(**b**)在DMF中发生溶致变色现象,主要是因为硝基的引入增加了分子的极性,而在强极性溶剂DMF中,**b**以酮式结构比醇式结构稳定,故发生溶致变色现象。

3 结论

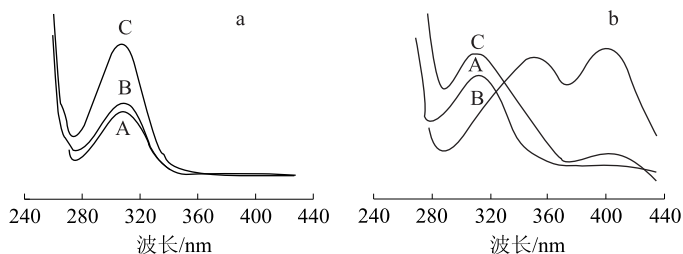
3.1 在不需要催化剂的条件下以高得率合成了脱氢枞胺水杨醛 Schiff 碱(**a**)及脱氢枞胺(5-硝基)水杨醛 Schiff 碱(**b**),用红外光谱确证其结构。

3.2 合成的**a**和**b**2种碱在氯仿溶液中发生明显的光致变色现象,硝基的引入使光致变色速度加快。

3.3 **a**在所选的有机溶剂中不发生溶致变色现象,而**b**在DMF中发生明显的溶致变色现象;**b**既具有光致变色又具有溶致变色性能。

参考文献:

- [1] OHSHIMA A, MOMOTAKE A, ARAI T. Photochromism, thermochromism, and solvatochromism of naphthalene-based analogues of salicylideneaniline in solution [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 162 (2/3): 473-479
- [2] PENG B H, LIU G F, LIU L, et al. Crystal structure and spectroscopic study on photochromism of 1-phenyl-3-methyl-4-benzal-5-pyrazolone 4-ethylthiosemicarbazone [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2004, 692 (1/2/3): 217-222
- [3] OTSUBO N, OKABE C, MORI H, et al. Excited-state intramolecular proton transfer in photochromic jet-cooled N-salicylideneaniline [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 154 (1): 33-39.
- [4] SHEN M Y, ZHAO L Z, GOTO T, et al. Photochromism in salicylideneaniline (SA) single crystals [J]. *Journal of Luminescence*, 2000, 87/88/89: 667-669.
- [5] ZHANG Y, LU Z H. A multi-component molecular material design study on the correlation of electronic properties and proton transfer in N-salicylideneaniline derivatives [J]. *Materials Chemistry and Physics*. 2000, 63 (3): 188-195.
- [6] GOTO T, TASHIRO Y. Photochromism of N-salicylideneaniline single crystal [J]. *Journal of Luminescence*. 1997, (72/73/74): 921-922.
- [7] 赵建章, 赵冰, 徐蔚青, 等. Schiff 碱 N,N'-双水杨醛缩-1,6-己二胺的光致变色光谱研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(6): 971-975
- [8] 赵建章, 赵冰, 徐蔚青, 等. N-水杨醛缩-1-十六胺光致变色过程的光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2001, 21(1): 98-100.
- [9] HADJODIS E, ARGYROGLOU J. Photochromism and thermochromism of solid salicylidene dehydroabietylamine and salicylidene-6-amino methyl-dehydroabietylamine [J]. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1986 (134): 245-253.
- [10] 赵建章, 赵冰, 徐蔚青, 等. 水杨醛缩胺类 Schiff 碱光致变色性质 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(2): 324-328.



A. 甲苯 toluene; B. 二甲基甲酰胺 DMF; C. 氯仿 chloroform

图2 **a**和**b**2种 Schiff 碱在不同溶剂中的紫外-可见光谱

Fig. 2 UV-Vis spectra of the two Schiff bases in different solvents