



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104892631 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201510303299. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2015. 06. 04

C07D 498/10(2006. 01)

C09K 9/02(2006. 01)

(71) 申请人 中国中化股份有限公司

地址 100031 北京市西城区复兴门内大街
28号

申请人 沈阳化工研究院有限公司

(72) 发明人 郭林 邢颖 王瑛 张宇 鄂彦鹏
马狄 贾晓雷

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002

代理人 李颖 何薇

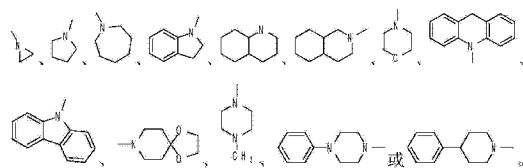
权利要求书3页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物及其制备
方法和应用

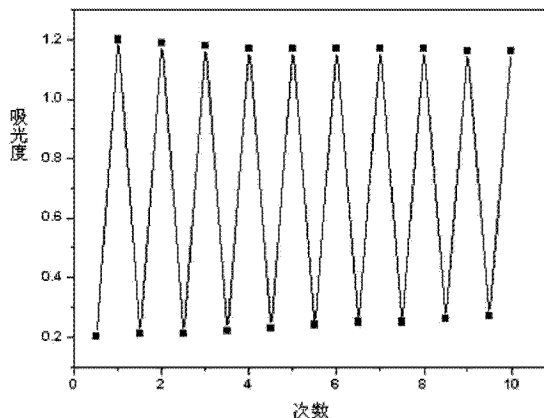
(57) 摘要

本发明涉及有机光致变色材料,具体地说
是一种含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物及
其制备方法和应用。化合物如通式 I 所示:式
中:R₁为 SO₃H、SO₃Na 或 SO₃K;R₂为 C₁-C₁₈烷
基、芳环或杂环取代的 C₁-C₆链烷基;R₃为:

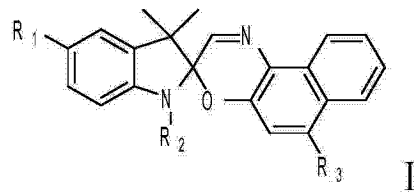


所述

化合物应用于光致变色眼镜、滤光器、光学仪器、
观察仪的光学器件、玻璃隔墙、装饰物品、显示器
元件或光信息存储材料中。本发明所具有的优点:
本发明化合物的合成工艺简单。所得化合物在常
用溶剂如:甲苯、丙酮和四氢呋喃等中有着较好
的溶解性。所涉及的化合物含有磺酸基团,更易在
水性粘合剂中分散。由其制备的光致变色材料经
耐光牢度测试后表现出优异的耐晒性能。

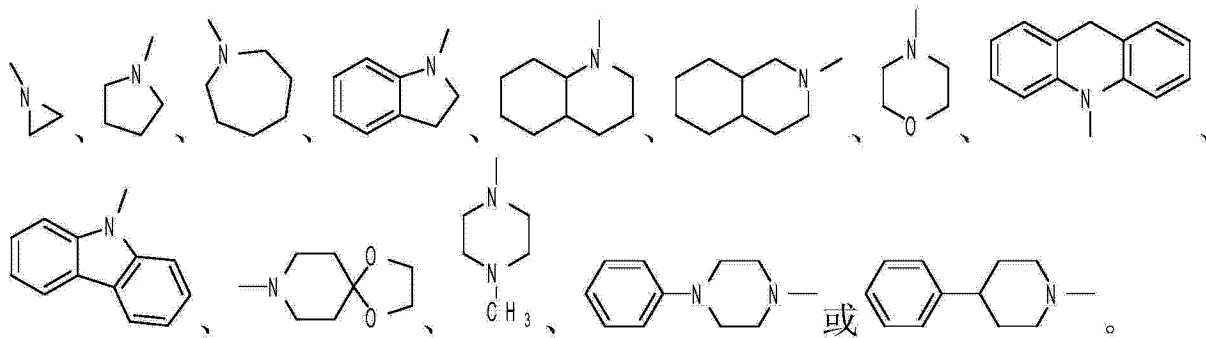


1. 一种含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物,其特征在于:化合物如通式 I 所示:



式中:

R_1 为 SO_3H 、 SO_3Na 或 SO_3K ; R_2 为 C_1-C_{18} 烷基、芳环或杂环取代的 C_1-C_6 链烷基; R_3 为:



2. 按权利要求 1 所述的含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物,其特征在于:所述化合物通式 I, R_2 中芳环选自苯环、取代苯环、萘环、取代萘环或杂芳环;其中,取代苯环和取代萘环的取代基选自 1-3 个如下基团:卤素、硝基、氰基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基或卤代 C_1-C_3 烷基;杂环为脂杂环化合物,杂原子为氧、硫或氮;

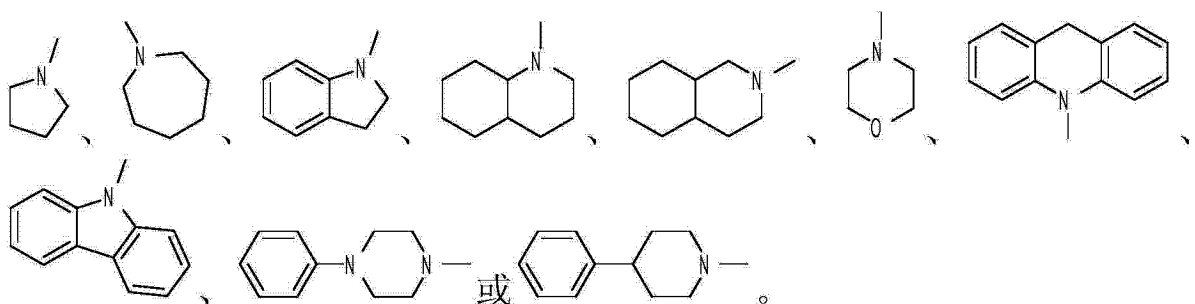
所述杂芳环选自咪喃、噻吩、吡咯、吡啶、嘧啶、吡嗪、吡啶、苯并咪喃、苯并噻吩、苯并吡啶、苯并咪唑、苯并三唑、喹啉或异喹啉。

3. 按权利要求 2 所述的含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物,其特征在于:所述化合物通式 I, R_2 中芳环选自苯环、取代苯环或杂芳环;其中,取代苯环的取代基选自 1-3 个如下基团:卤素、硝基、氰基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基或卤代 C_1-C_3 烷基;杂环为五元环或六元环,含有 1 个杂原子;杂芳环选自咪喃、噻吩、吡咯、吡啶、吡嗪、苯并咪喃、苯并噻吩、喹啉或异喹啉。

4. 按权利要求 3 所述的含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物,其特征在于:所述化合物通式 I 中, R_1 为 SO_3H 或 SO_3Na ; R_2 中芳环选自苯环或取代苯环;其中,取代苯环的取代基选自 1-3 个如下基团:卤素、硝基、氰基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基或卤代 C_1-C_3 烷基;

杂芳环选自咪喃、噻吩、吡咯、吡啶、吡嗪、苯并咪喃、苯并噻吩、喹啉或异喹啉;

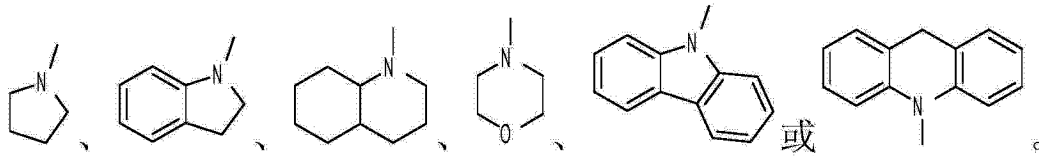
R_3 为:



5. 按权利要求 4 所述的含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物,其特征在于:所述化合物

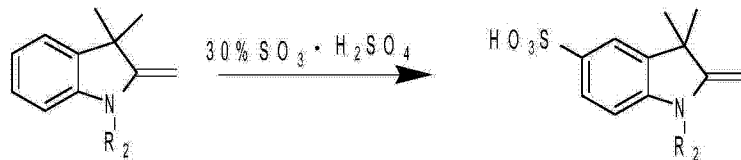
通式 I 中, R_1 为 SO_3H ; R_2 中芳环选自苯环或取代苯环; 其中, 取代苯环的取代基选自 1-3 个如下基团: 卤素、硝基、氰基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基或卤代 C_1-C_3 烷基; 杂环为五元环或六元环, 含有 1 个杂原子; 杂芳环选自咪喃、噻吩、吡咯、吡啶、吡啶、吡啶、苯并咪喃、苯并噻吩、喹啉或异喹啉;

R_3 为:

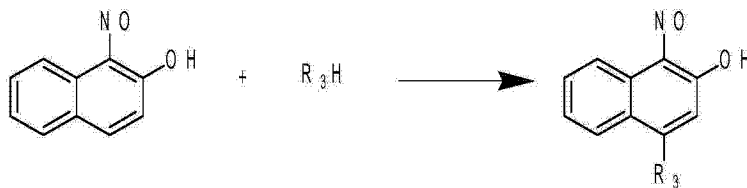


6. 一种权利要求 1 所述的含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物的制备方法, 其特征在于:

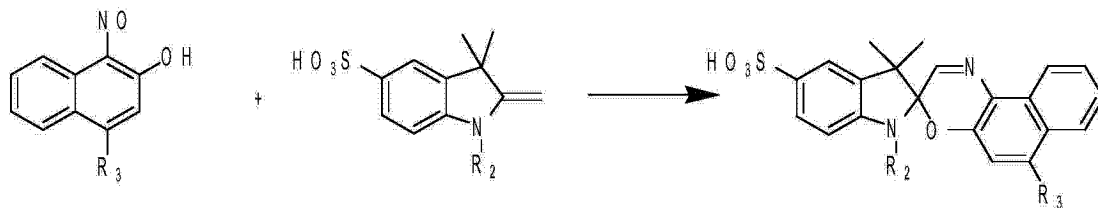
1) 在低温下, 将由 R_2 取代的 3,3-二甲基-2-亚甲基吡咯啉和 30% 发烟硫酸反应得到 R_2 取代的 5-磺酸基-3,3-二甲基-2-亚甲基吡咯啉;



2) 在惰性气体保护下, 将 1-亚硝基-2-萘酚和 R_3H 用乙醇完全溶解, 通过微波加热的方式反应得到 R_3 取代的 1-亚硝基-2-萘酚;



3) 在惰性气体保护下, 在溶剂的回流温度下, 将 R_2 取代的 5-磺酸基-3,3-二甲基-2-亚甲基吡咯啉与 R_3 取代的 1-亚硝基-2-萘酚反应得到 R_1 为 SO_3H 的磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物;



4) 将上述 R_1 为 SO_3H 的含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物用碱中和后得到 R_1 为 SO_3Na 或 SO_3K 的含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物。

7. 按权利要求 6 所述的含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 1) 的反应温度为 $-5 \sim 5^\circ C$, R_2 取代的 3,3-二甲基-2-亚甲基吡咯啉与 30% 发烟硫酸摩尔比为 $1:1.05 \sim 1.5$ 。

8. 按权利要求 7 所述的含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 2) 在惰性气体保护下, 将按摩尔比为 $1:2 \sim 5$ 的 1-亚硝基-2-萘酚和 R_3H 用乙醇完全溶解, 通过微波加热的方式反应得到 R_3 取代的 1-亚硝基-2-萘酚;

所述惰性气体为氮气或氩气;微波加热的电压为 20 ~ 50 伏,电流为 200 ~ 260 毫安,反应时间为 10 ~ 40 分钟。

9. 按权利要求 7 所述的含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物的制备方法,其特征在于:所述步骤 4) 碱为氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、碳酸钾或碳酸氢钾。

10. 一种权利要求 1 所述的含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物的应用,其特征在于:所述化合物应用于光致变色眼镜、滤光器、光学仪器、观察仪的光学器件、玻璃隔墙、装饰物品、显示器元件或光信息存储材料中。

含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物及其制备方法和应用

技术领域

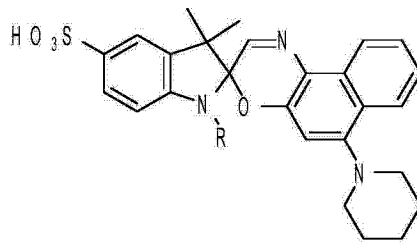
[0001] 本发明涉及有机光致变色材料,具体地说是一种含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 螺恶嗪是 20 世纪 70 年代在螺吡喃基础上发展起来的一类具有良好光致变色性能的化合物,由于它还具有高的抗疲劳性和光稳定性,因而被应用在光致变色眼睛、滤光器、光学仪器或观察仪的光学器件、玻璃隔墙、装饰物品、显示器元件和光信息存储材料等领域。

[0003] 取代螺恶嗪类光致变色化合物是一类光化学性质优异的光致变色化合物。专利 BE1006104 曾报道含磺酸基的螺恶嗪类光致变色化合物并介绍了光致变色材料的制备及应用性能。专利 BE1006104 所涉及化合物通式如下。

[0004]



[0005] 式中 :R 为 C_1-C_{18} 烷基。

[0006] 专利 EP600668 和 EP600669 介绍了不含磺酸基的螺恶嗪类光致变色化合物及其制备方法。同时 BE1006104, 所涉及含磺酸基的螺恶嗪类光致变色化合物及其制备方法, 专利中所涉及的化合物, 因应用性能优异, 很多已商品化, 但耐光牢度并不十分理想。

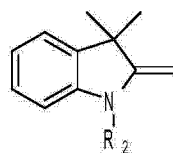
发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物及其制备方法和应用。

[0008] 制备含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物, 涉及到原料 R_3H 和中间体 A, 其中化合物 R_3H 为商品化产品, 可以从市场购买获得。

[0009] 中间体 A 通式如下所示。

[0010]

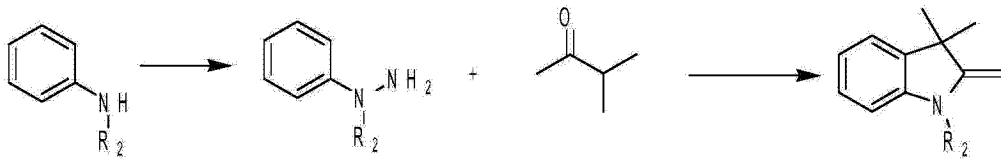


[0011] 式中, R_2 为 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_6 烷基链芳环或 C_1-C_6 烷基链杂环。

[0012] 该类化合物可以参考文献 Applied Photochromic Polymer Systems, Blackie, Ed.

C. B. McArdle, 1992, Chapter 2 制备获得。以 N-R₂基苯胺为原料制备 N-R₂基苯肼, N-R₂基苯肼与甲基异丙基酮闭环制备 R₂取代的 3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚啉。反应方程式如下。

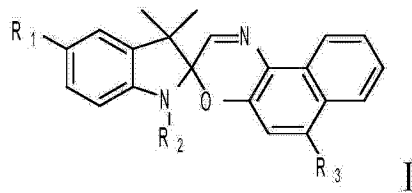
[0013]



[0014] 为实现上述目的本发明采用的技术方案为：

[0015] 一种含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物,化合物如通式 I 所示：

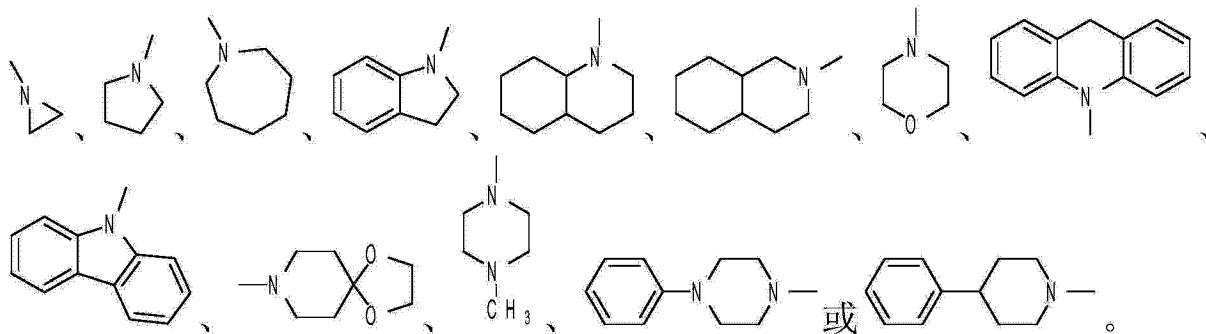
[0016]



[0017] 式中：

[0018] R₁为 SO₃H、SO₃Na 或 SO₃K ;R₂为 C₁-C₁₈烷基、芳环或杂环取代的 C₁-C₆链烷基 ;R₃为：

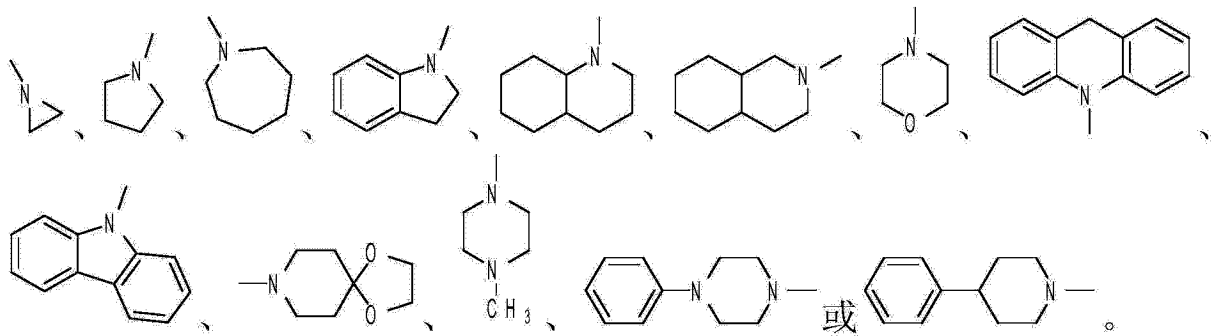
[0019]



[0020] 本发明中较优选的化合物为：通式 I 中

[0021] R₁为 SO₃H、SO₃Na 或 SO₃K ;R₂为 C₁-C₁₈烷基、芳环或杂环取代的 C₁-C₆链烷基,其中,芳环选自苯环、取代苯环、萘环、取代萘环或杂芳环,所述的杂芳环选自咪唑、噻吩、吡咯、吡啶、嘧啶、吡嗪、吲哚、苯并咪唑、苯并噻吩、苯并吡啶、苯并咪唑、苯并三唑、喹啉或异喹啉,取代苯环和取代萘环其取代基选自 1-3 个如下基团：卤素、硝基、氰基、C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基或卤代 C₁-C₃烷基 ;杂环主要指脂杂环化合物,包括三元环、五元环、六元环或七元环,且含有 1-2 个杂原子,杂原子包括氧、硫或氮 ;R₃为：

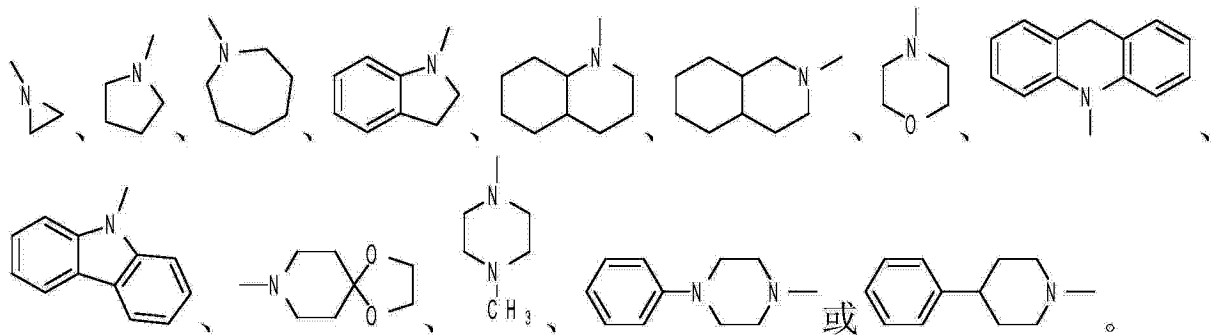
[0022]



[0023] 进一步优选的化合物为:通式 I 中

[0024] R_1 为 SO_3H 、 SO_3Na 或 SO_3K ; R_2 为 C_1-C_{18} 烷基、芳环或杂环取代的 C_1-C_6 链烷基, 其中芳环选自苯环、取代苯环或杂芳环。所述的杂芳环选自咪喃、噻吩、吡咯、吡啶、吡啶、苯并咪喃、苯并噻吩、喹啉或异喹啉, 取代苯环其取代基选自 1-3 个如下基团: 卤素、硝基、氰基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基或卤代 C_1-C_3 烷基, 杂环主要指脂杂环化合物, 包括五元环或六元环, 含有 1 个杂原子。所述杂原子包括氧、硫或氮; R_3 为:

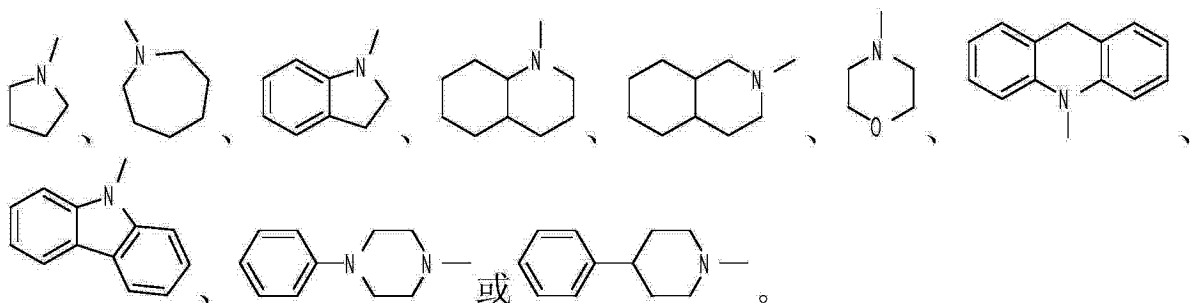
[0025]



[0026] 更进一步优选的化合物为:通式 I 中

[0027] R_1 为 SO_3H 或 SO_3Na ; R_2 为 C_1-C_{18} 烷基、芳环或杂环取代的 C_1-C_6 链烷基。所述芳环选自苯环或取代苯环。所述的取代苯环其取代基选自 1-3 个如下基团: 卤素、硝基、氰基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基或卤代 C_1-C_3 烷基。所述的杂环主要指脂杂环化合物, 包括五元环和六元环, 含有 1 个杂原子。所述杂原子包括氧、硫和氮。 R_3 为:

[0028]

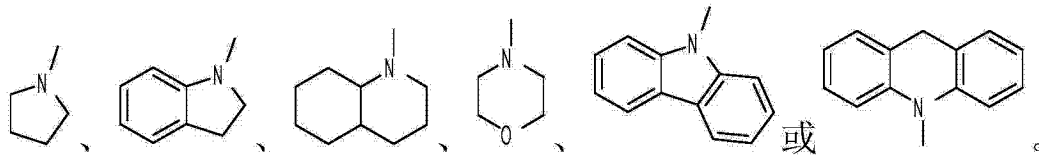


[0029] 再进一步优选的化合物为:通式 I 中

[0030] R_1 为 SO_3H ; R_2 为 C_1-C_{18} 烷基、芳环或杂环取代的 C_1-C_6 链烷基。所述芳香环选自苯环或取代苯环, 其中, 取代苯环其取代基选自 1-3 个如下基团: 卤素、硝基、氰基、 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_3 烷氧基或卤代 C_1-C_3 烷基, 杂环主要指脂杂环化合物, 包括五元环或六元环, 含有 1 个

杂原子,杂原子包括氧、硫或氮; R_3 为:

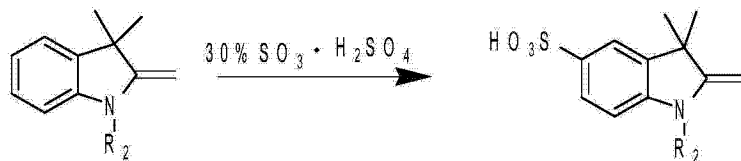
[0031]



[0032] 一种含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物的制备方法:

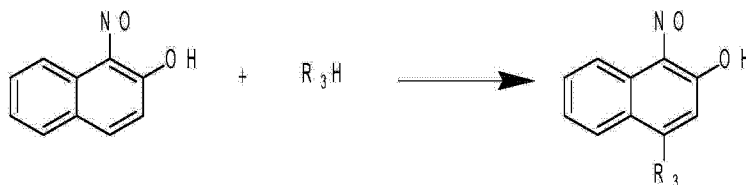
[0033] 1) 在低温下,将由 R_2 取代的 3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚啉和 30% 发烟硫酸反应得到 R_2 取代的 5-磺酸基-3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚啉;

[0034]



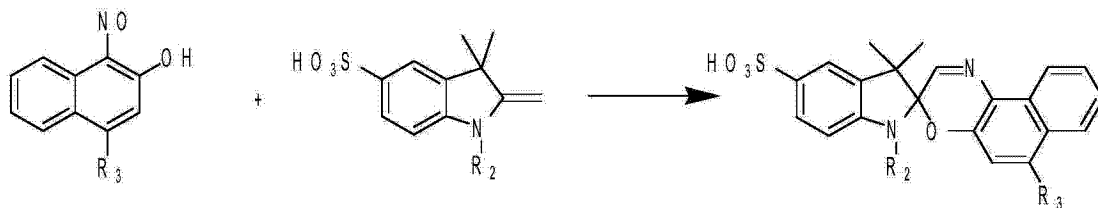
[0035] 2) 在惰性气体保护下,将 1-亚硝基-2-萘酚和 R_3H 用乙醇完全溶解,通过微波加热的方式反应得到 R_3 取代的 1-亚硝基-2-萘酚;

[0036]



[0037] 3) 在惰性气体保护下,在溶剂的回流温度下,将 R_2 取代的 5-磺酸基-3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚啉与 R_3 取代的 1-亚硝基-2-萘酚反应得到 R_1 为 SO_3H 的磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物;

[0038]



[0039] 4) 将上述 R_1 为 SO_3H 的含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物用碱中和后得到 R_1 为 SO_3Na 或 SO_3K 的含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物。

[0040] 所述步骤 1) 的反应温度为 $-5 \sim 5^\circ C$, R_2 取代的 3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚啉与 30% 发烟硫酸摩尔比为 $1:1.05 \sim 1.5$ 。

[0041] 所述步骤 2) 在惰性气体保护下,将按摩尔比为 $1:2 \sim 5$ 的 1-亚硝基-2-萘酚和 R_3H 用乙醇完全溶解,通过微波加热的方式反应得到 R_3 取代的 1-亚硝基-2-萘酚;

[0042] 所述惰性气体为氮气或氩气;微波加热的电压为 $20 \sim 50$ 伏,电流为 $200 \sim 260$ 毫安,反应时间为 $10 \sim 40$ 分钟。

[0043] 在惰性气体保护下,按摩尔比为 $1 \sim 1.2:1$ 的比例将 R_2 取代的 5-磺酸基-3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚啉与 R_3 取代的 1-亚硝基-2-萘酚,在溶剂的回流温度下反应得到通

式 I 的化合物；所述惰性气体为氮气或氩气；所述溶剂为甲醇、乙醇或 1,4-二氧六环。

[0044] 所述步骤 4) 碱为氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、碳酸钾或碳酸氢钾。

[0045] 一种含磺酸基螺恶嗪类光致变色化合物的应用，所述化合物应用于光致变色眼镜、滤光器、光学仪器、观察仪的光学器件、玻璃隔墙、装饰物品、显示器元件或光信息存储材料中。

[0046] 本发明所具有的优点：本发明化合物的合成工艺简单。所得化合物在常用溶剂如：甲苯、丙酮和四氢呋喃等中有着较好的溶解性。所涉及的化合物含有磺酸基团，更易在水性粘合剂中分散。由其制备的光致变色材料经耐光牢度测试后表现出优异的耐晒性能。

附图说明

[0047] 图 1 为本发明实施例提供化合物 2 经紫外光照射前后的吸收波长变化图。

[0048] 图 2 为本发明实施例提供化合物 2 经抗疲劳测试变色前后的紫外漫反射光谱图。

具体实施方式

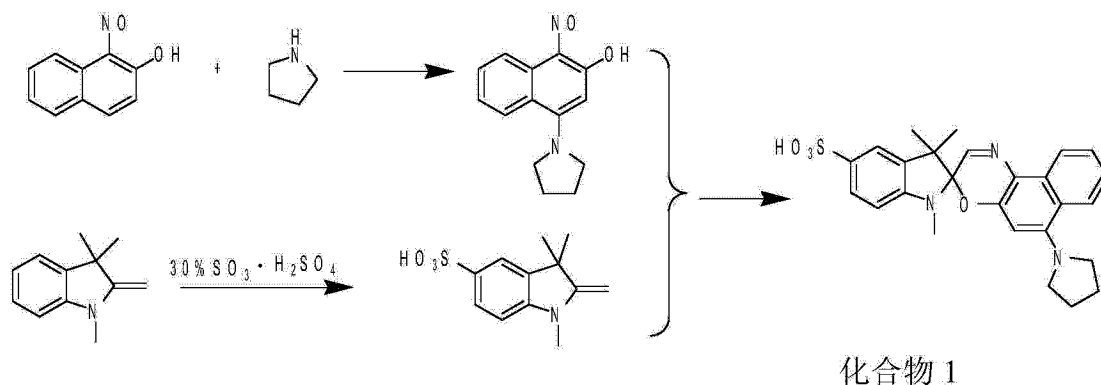
[0049] 以下具体实例用来进一步说明本发明，但本发明绝非限于这些例子。实施例中所用原料都可以通过市售获得。

[0050] 合成实施例

[0051] 实施例 1 化合物 1 的制备

[0052] 反应式如下：

[0053]



[0054] 将 3.2g(20.2mmol) 1,3,3-三甲基-2-亚甲基吡啶溶于 10ml 的 98% 的浓硫酸中，0~5℃ 下，向反应液中滴加 6.5g30% 发烟硫酸，发烟硫酸滴加完毕，0~5℃ 下，保温反应 5h。反应结束后，将反应液滴加到 200ml 水中稀释，大量的固体析出，过滤、水洗、干燥后得到 4.96g 的 5-磺酸基-1,3,3-三甲基-2-亚甲基吡啶，收率为 97%，熔点为 265℃。

[0055] 在氮气保护下，向烧瓶中加入 2.5g(14.4mmol) 1-亚硝基-2-萘酚，3.6g(50.5mmol) 四氢吡咯，再加入无水乙醇至完全溶解，搅拌下于微波压 25 伏，电流 200 毫安加热反应 20 分钟，停止反应，冷却，减压蒸馏除去过量的四氢吡咯得粗品，柱色谱分离（硅胶 G，展开剂，正己烷：乙酸乙酯为 1:4(v/v)）得到 2.8g 1-亚硝基-4-四氢吡咯基-2-萘酚，收率为 80%。

[0056] 氮气保护下，向烧瓶中加入 2.42g(10mmol) 1-亚硝基-4-四氢吡咯基-2-萘酚，2.53g(10mmol) 5-磺酸基-1,3,3-三甲基-2-亚甲基吡啶和 100ml 乙醇，回流下保温 2

小时。反应结束后,冷却,析出结晶。过滤,得粗品。将粗品溶于乙醇中,加热到 50 ~ 60℃ 后,加 3g 活性炭,充分搅拌。热过滤除去活性炭,搅拌下降温得到 2.0g 的化合物 1,收率为 41.9%。外观为黄色粉状固体,熔点为 192 ~ 194℃。

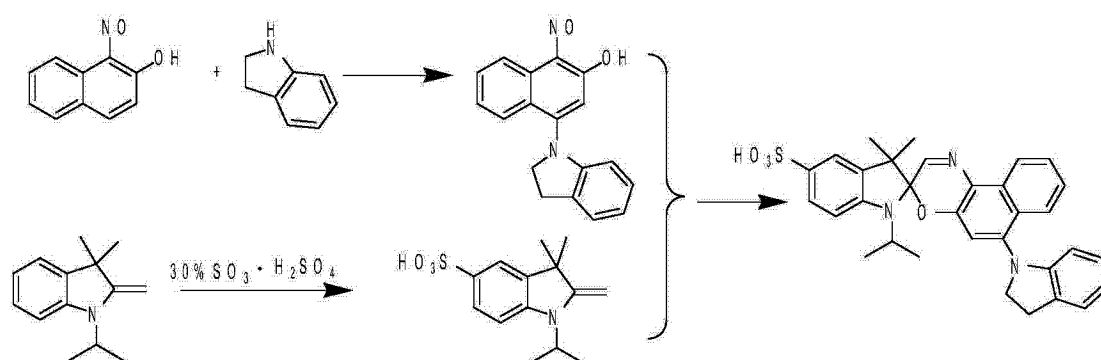
[0057] 化合物 1 的化学名为 1,3,3-三甲基-5-磺酸基-6'-四氢吡咯基螺{吡啶啉-2,3-[3H]萘并[2,1-b][1,4]恶嗪}。

[0058] $^1\text{H NMR}$ (400Hz, CDCl_3) δ 7.55(d, 1H, Ar), 6.79(d, 1H, Ar), 7.78(s, 1H, Ar), 7.50(s, 1H, Ar), 6.32(s, 1H, Ar), 7.64(d, 1H, Ar), 7.24(t, 1H, Ar), 7.32(t, 1H, Ar), 7.52(d, 1H, Ar), 2.85(s, 3H, CH_3), 1.39(s, 3H, CH_3), 1.37(s, 3H, CH_3), 2.80(t, 2H, CH_2), 2.75(t, 2H, CH_2), 1.60(m, 2H, CH_2), 1.58(m, 2H, CH_2), 1.98(br, H, OH)。

[0059] 实施例 2 化合物 2 的制备

[0060] 反应式如下:

[0061]



化合物 2

[0062] 将 6.0g (30mmol) 1-异丙基-3,3-二甲基-2-亚甲基吡啶啉溶于 15ml 的 98% 的浓硫酸中, 0 ~ 5℃ 下, 向反应液中滴加 14.4g 20% 发烟硫酸, 发烟硫酸滴加完毕, 0 ~ 5℃ 下, 保温反应 6h。反应结束后, 将反应料液滴加到 150ml 水中稀释, 大量的固体析出, 过滤、水洗、干燥后得到 8.26g 的 5-磺酸基-1-异丙基-3,3-二甲基-2-亚甲基吡啶啉, 收率为 98%。

[0063] 在氮气保护下, 向烧瓶中加入 2.5g (14.4mmol) 1-亚硝基-2-萘酚, 6.9g (57.6mmol) 吡啶啉, 再加入无水乙醇至完全溶解, 搅拌下于微波压 30 伏, 电流 220 毫安加热反应 25 分钟, 停止反应, 冷却, 减压蒸馏除去过量的吡啶啉得粗品, 柱色谱分离 (硅胶 G, 展开剂, 正己烷:乙酸乙酯为 1:3(v/v)) 得到 3.1g 1-亚硝基-4-吡啶啉基-2-萘酚, 收率为 74%。

[0064] 氮气保护下, 向烧瓶中加入 2.9g (10mmol) 1-亚硝基-4-吡啶啉基-2-萘酚, 2.8g (10mmol) 5-磺酸基-1-异丙基-3,3-二甲基-2-亚甲基吡啶啉和 100ml 甲醇, 回流下保温 2 小时。反应结束后, 冷却, 析出结晶。过滤, 得粗品。将粗品溶于甲醇中, 加热到 50 ~ 60℃ 后, 加 3g 活性炭, 充分搅拌。热过滤除去活性炭, 搅拌下降温得到 2.2g 的化合物 2, 收率为 40%。外观为土黄色粉状固体, 熔点为 214 ~ 216℃。

[0065] 化合物 2 的化学名为 1-异丙基-3,3-二甲基-5-磺酸基-6'-吡啶啉基螺{吡啶啉-2,3-[3H]萘并[2,1-b][1,4]恶嗪}。

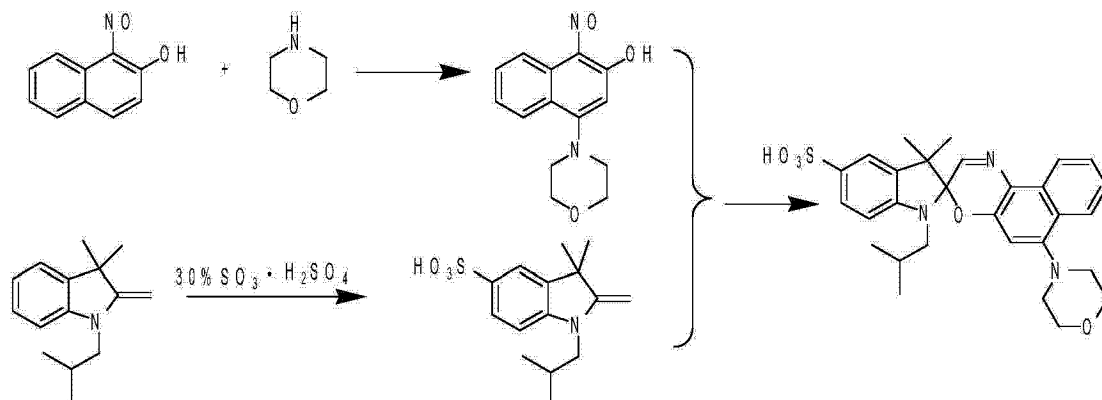
[0066] $^1\text{H NMR}$ (400Hz, CDCl_3) δ 7.56(d, 1H, Ar), 6.80(d, 1H, Ar), 7.81(s, 1H, Ar), 7.52(s, 1H, Ar), 6.35(s, 1H, Ar), 7.65(d, 1H, Ar), 7.23(t, 1H, Ar), 7.34(t, 1H, Ar), 7.61(d, 1H, Ar), 2.97(m, H, CH), 1.20(d, 3H, CH_3), 1.18(d, 3H, CH_3), 1.39(s, 3H, CH_3), 1.37(s, 3H, CH_3), 3.39

(t, 2H, CH₂), 2.78 (t, 2H, CH₂), 6.90 (d, 1H, Ar), 6.86 (t, 1H, Ar), 6.53 (t, 1H, Ar), 6.38 (d, 1H, Ar), 2.02 (br, 1H, OH)。

[0067] 实施例 3 化合物 3 的制备

[0068] 反应式如下：

[0069]



化合物 3

[0070] 将 4.3g (20mmol) 1-异丁基-3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚啉溶于 20ml 的 98% 的浓硫酸中, 0 ~ 5℃ 下, 向反应液中滴加 6.9g 30% 发烟硫酸, 发烟硫酸滴加完毕, 0 ~ 5℃ 下, 保温反应 5h。反应结束后, 将反应料液滴加到 100ml 水中稀释, 大量的固体析出, 过滤、水洗、干燥后得到 5.7g 的 5-磺酸基-1-异丁基-3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚啉, 收率为 96.6%。

[0071] 在氮气保护下, 向烧瓶中加入 2.5g (14.4mmol) 1-亚硝基-2-萘酚, 5.0g (57.6mmol) 吗啉, 再加入无水乙醇至完全溶解, 搅拌下于微波压 40 伏, 电流 240 毫安加热反应 15 分钟, 停止反应, 冷却, 减压蒸馏除去过量的吗啉得粗品, 柱色谱分离 (硅胶 G, 展开剂, 正己烷: 乙酸乙酯 1:1 (v/v)) 得到 2.9g 1-亚硝基-4-吗啉基-2-萘酚, 收率为 77%。

[0072] 氮气保护下, 向烧瓶中加入 2.58g (10mmol) 1-亚硝基-4-吲哚啉基-2-萘酚, 2.95g (10mmol) 5-磺酸基-1-异丙基-3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚啉和 100ml 乙醇, 回流下保温 3 小时。反应结束后, 冷却, 析出结晶。过滤, 得粗品。将粗品溶于乙醇中, 加热到 50 ~ 60℃ 后, 加 3g 活性炭, 充分搅拌。热过滤除去活性炭, 搅拌下降温得到 2.1g 的化合物 3, 收率为 39%。外观为白色粉状固体, 熔点为 206 ~ 208℃。

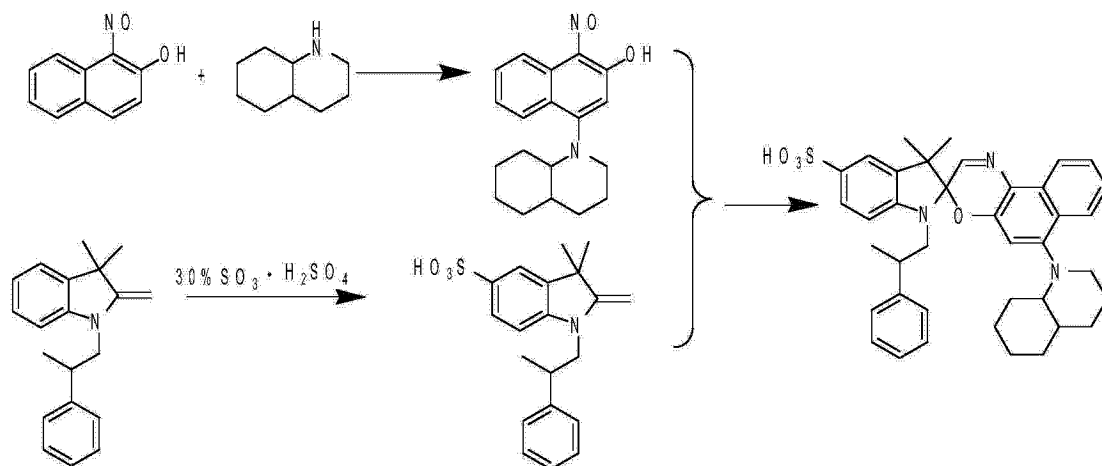
[0073] 化合物 3 的化学名为 1-异丁基-3,3-二甲基-5-磺酸基-6'-吗啉基螺 { 吲哚啉-2,3-[3H] 萘并 [2,1-b] [1,4] 恶嗪 }。

[0074] ¹H NMR (400Hz, CDCl₃) δ 7.58 (d, 1H, Ar), 6.79 (d, 1H, Ar), 7.80 (s, 1H, Ar), 7.57 (s, 1H, Ar), 6.33 (s, 1H, Ar), 7.64 (d, 1H, Ar), 7.21 (t, 1H, Ar), 7.32 (t, 1H, Ar), 7.59 (d, 1H, Ar), 3.31 (d, 2H, CH₂), 2.07 (m, H, CH), 1.05 (d, 3H, CH₃), 1.03 (d, 3H, CH₃), 1.45 (s, 3H, CH₃), 1.43 (s, 3H, CH₃), 3.01 (t, 2H, CH₂), 2.98 (t, 2H, CH₂), 3.70 (t, 2H, CH₂), 3.68 (t, 2H, CH₂), 2.04 (br, 1H, OH)。

[0075] 实施例 4 化合物 4 的制备

[0076] 反应式如下：

[0077]



化合物 4

[0078] 将 5.5g (20mmol) 1-(2-苯基丙基)-3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚啉溶于 25ml 的 98% 的浓硫酸中, 0 ~ 5℃ 下, 向反应液中滴加 4.4g 40% 发烟硫酸, 发烟硫酸滴加完毕, 0 ~ 5℃ 下, 保温反应 4h。反应结束后, 将反应料液滴加到 100ml 水中稀释, 大量的固体析出, 过滤、水洗、干燥后得到 7.0g 的 5-磺酸基-1-(2-苯基丙基)-3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚啉, 收率为 98.0%。

[0079] 在氮气保护下, 向烧瓶中加入 2.5g (14.4mmol) 1-亚硝基-2-萘酚, 4.0g (28.8mmol) 十氢喹啉, 再加入无水乙醇至完全溶解, 搅拌下于微波压 30 伏, 电流 240 毫安加热反应 20 分钟, 停止反应, 冷却, 浓缩得粗品, 柱色谱分离 (硅胶 G, 展开剂, 正己烷: 乙酸乙酯为 1:2 (v/v)) 得到 3.2g 1-亚硝基-4-十氢喹啉基-2-萘酚, 收率为 71%。

[0080] 氮气保护下, 向烧瓶中加入 3.1g (10mmol) 1-亚硝基-4-十氢喹啉基-2-萘酚, 3.57g (10mmol) 5-磺酸基-1-(2-苯基丙基)-3,3-二甲基-2-亚甲基吲哚啉和 100ml 1,4-二氧六环, 回流下保温 3 小时。反应结束后, 冷却, 蒸馏除去 1,4-二氧六环得粗品, 柱色谱分离 (硅胶 G, 展开剂, 乙醚: 石油醚 1:5) 得到 3.26g 的化合物 4, 收率为 50.3%。外观为淡黄色粉状固体, 熔点为 222 ~ 224℃。

[0081] 化合物 4 的化学名为 1-(2-苯基丙基)-3,3-二甲基-5-磺酸基-6'-十氢喹啉基螺 { 吲哚啉-2,3-[3H] 萘并 [2,1-b] [1,4] 恶嗪 }。

[0082] $^1\text{H NMR}$ (400Hz, CDCl_3) δ 7.56 (d, 1H, Ar), 6.78 (d, 1H, Ar), 7.79 (s, 1H, Ar), 7.52 (s, 1H, Ar), 6.34 (s, 1H, Ar), 7.63 (d, 1H, Ar), 7.22 (t, 1H, Ar), 7.35 (t, 1H, Ar), 7.60 (d, 1H, Ar), 3.77 (d, 2H, CH_2), 3.18 (m, H, CH), 1.34 (d, 3H, CH_3), 7.15 (d, 1H, Ar), 7.13 (d, 1H, Ar), 7.20 (t, 1H, Ar), 7.18 (t, 1H, Ar), 7.08 (t, 1H, Ar), 1.42 (s, 3H, CH_3), 1.40 (s, 3H, CH_3), 2.80 (t, 2H, CH_2), 1.55 (m, 2H, CH_2), 1.59 (m, 2H, CH_2), 1.66 (m, 1H, CH), 1.52 (m, 2H, CH_2), 1.49 (m, 2H, CH_2), 1.39 (m, 2H, CH_2), 1.50 (m, 2H, CH_2), 2.56 (m, 2H, CH_2), 2.06 (br, 1H, OH)。

[0083] 性能测试

[0084] 对上述实施例制备的化合物进行紫外测试: 如将化合物 2 溶解到甲苯中, 并测试经紫外光 (波长 254nm, 365nm) 照射前后的吸收波长变化的情况, 由图 1 所示, 发现经紫外灯照射 1 分钟后, 化合物在 600nm 下有吸收。

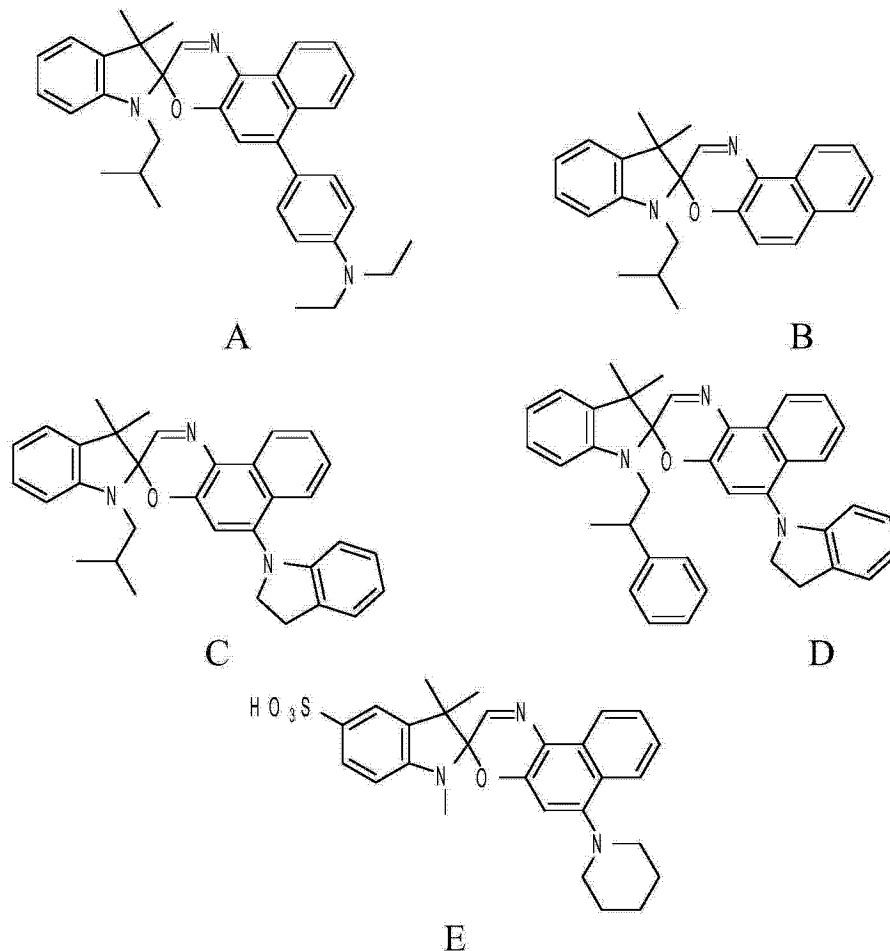
[0085] 抗疲劳测试: 如将化合物 2 按现有常规方式按 2% (w/w) 比例制备 PMMA 膜, 将获得的膜用紫外光 (波长 254nm, 365nm) 照射完全变为蓝色后, 再在 120℃ 下加热变成无色, 分

别测试该化合物变色前后的紫外漫反射光谱,反复进行了 10 次,由下图 2 可见化合物 2 具有良好的抗疲劳性。

[0086] 性能实施例 1

[0087] 将上述实施例制备获得化合物 1-4,分别按照 2% (w/w) 的比例与水性聚氨酯 Dispercoll U54(购自拜尔材料科技有限公司)混合制备光致变色制品 1-4。商品化染料 A-D(结构如下图所示)主要是专利 EP600668 和 EP600669 所涉及的化合物。将商品化染料 A-D 以及专利 BE1006104 所涉及的化合物 E 按照上述相同的配方,制备获得对比例 1-5。

[0088]



[0089] 按照 ISO105-B02 方法,将光致变色制品 1-4 及对比例 1-5 分别在氙灯下连续照射 12 小时。分别用测色仪测试氙灯照射前后的 8 个光致变色制品在紫外光(波长 254nm, 365nm)激发下的 L、A、B(照射前)及 L'、A'、B'(照射后)值,并计算色差值 ΔE 。色差值 ΔE 表示颜色的差别大小,计算公式为 $\Delta E = [(L - L')^2 + (A - A')^2 + (B - B')^2]^{1/2}$ 。

[0090] 表 1 光致变色制品在氙灯照射 12 小时前后色差值及性能

[0091]

编号	氙灯照射前	氙灯照射后	ΔE	照射后是
----	-------	-------	------------	------

[0092]

	L	a	b	L'	a'	b'		是否具有光致变色性
光致变色制品 1 化合物 1	75.66	-7.81	-16.83	72.35	-8.61	-18.53	3.81	是
光致变色制品 2 化合物 2	86.87	6.29	1.28	84.65	3.97	0.34	3.35	是
光致变色制品 3 化合物 3	75.46	-16.00	-6.12	73.58	-18.17	-8.24	3.57	是
光致变色制品 4 化合物 4	71.36	-15.72	-3.21	67.99	-16.83	-4.24	3.69	是
对比例 1 化合物 A	69.26	-28.26	-5.39	54.12	-34.68	-0.12	17.27	是
对比例 2 化合物 B	82.39	-5.77	-11.52	61.16	-6.67	-11.94	22.59	是
对比例 3 化合物 C	70.44	-12.85	-12.56	55.32	-14.27	-18.90	16.46	是
对比例 4 化合物 C	69.98	-21.10	-0.93	58.42	-27.32	-9.41	15.63	是
对比例 5 化合物 E	77.21	-13.34	-5.63	65.23	-5.62	2.14	16.23	是

[0093] 由表 1 可知,由本发明合成的化合物制备的光致变色制品 1-4 以及由商品染料和化合物 E 制备的对比例 1-5 在经氙灯长时间照射后,都仍然具有明显的光致变色性。但是由本发明合成的化合物制备的光致变色制品色差值 ΔE 较小,分别为 3.81、3.35、3.57 和 3.69。明显小于对比例 1-5 测试前后的色差值 ΔE ,分别为 17.27、22.59、16.46、15.63、16.23。说明耐光牢度明显优于商品化品种和专利 BE1006104 所涉及的化合物。

[0094] 性能实施例 2

[0095] 将上述实施例制备获得化合物 1-4、商品化产品 A-D 以及专利 BE1006104 所涉及的化合物 E 按照相同的配方(分别按照 1% (w/w) 的比例与聚甲基丙烯酸甲酯)制备光致变色制品。耐晒牢度测试方法与性能实施例 1 一致,结果参见表 2。

[0096] 表 2 光致变色制品在氙灯照射 12 小时前后色差值及性能

[0097]

编号	氙灯照射前			氙灯照射后			ΔE	照射后是否具有光致变色性
	L	a	b	L'	a'	b'		
光致变色制品 5 化合物 1	72.54	-12.48	-1.56	74.62	-13.51	-1.90	2.35	是
光致变色制品 6 化合物 2	78.38	-11.63	-8.47	76.96	-10.62	-8.43	1.74	是
光致变色制品 7 化合物 3	69.12	-5.87	-11.32	71.59	-6.41	-13.42	3.29	是

[0098]

光致变色制品 8 化合物 4	65.32	-0.89	-27.63	67.29	-1.24	-29.10	2.48	是
对比例 5 化合物 A	81.45	-16.21	-0.29	64.49	-25.49	-10.51	21.87	是
对比例 6 化合物 B	65.53	-0.24	-24.54	82.64	-1.33	-20.95	17.52	是
对比例 7 化合物 C	59.58	-8.26	-16.63	69.94	-11.36	-18.42	10.58	是
对比例 8 化合物 D	67.39	-9.59	-13.90	79.55	-11.97	-11.39	10.73	是
对比例 9 化合物 E	70.28	-15.10	-7.88	62.41	-10.33	-3.24	10.31	是

[0099] 由表 2 可知,光致变色制品 5-8 以及商品染料和化合物 E 制备的对比例 5-9 在经氙灯长时间照射后,都仍然具有明显的光致变色性。而由由本发明合成的化合物制备的光致变色制品色差值 ΔE 较小,分别为 2.35、1.74、3.29 和 2.48,明显小于对比例 5-9 测试前后的色差值 ΔE ,分别为 21.87、17.52、10.58、10.73、10.31。说明耐光牢度明显优于商品化品种和专利 BE1006104 所涉及的化合物。

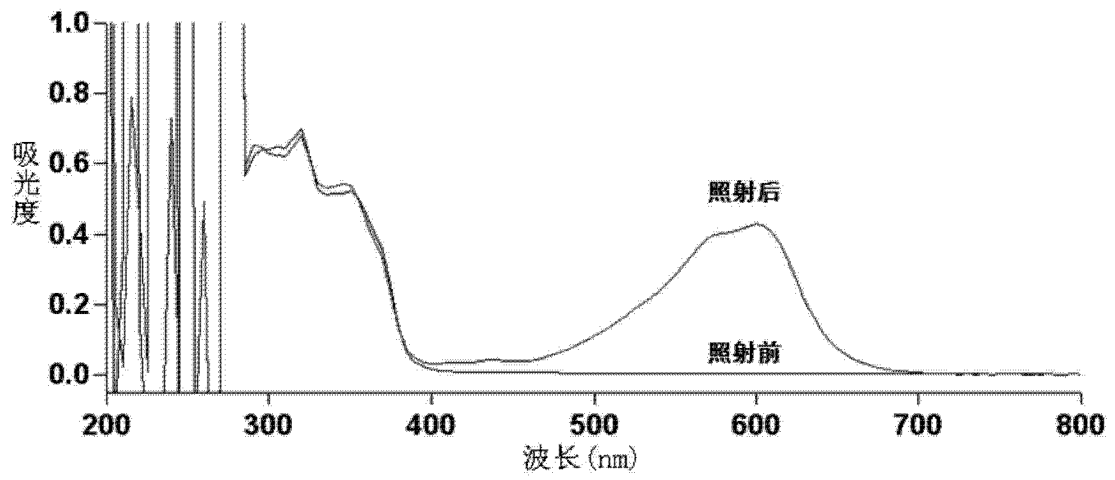


图 1

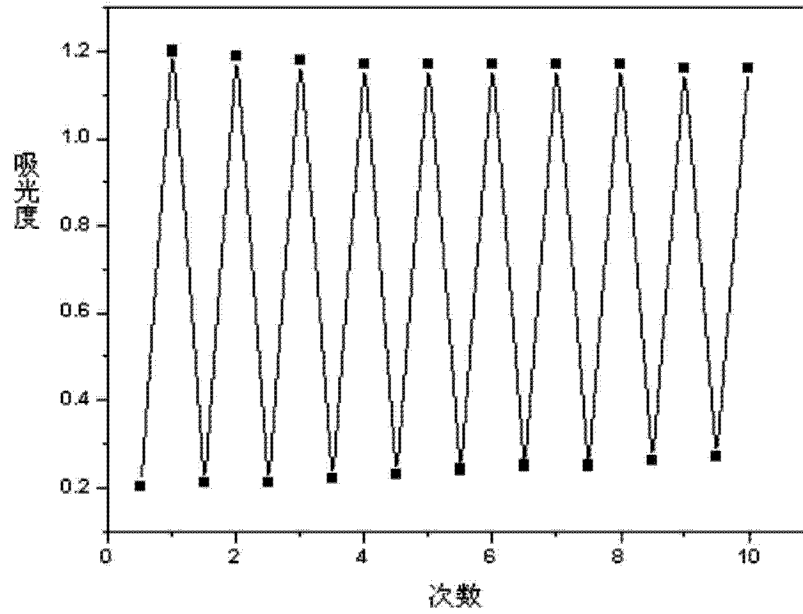


图 2