

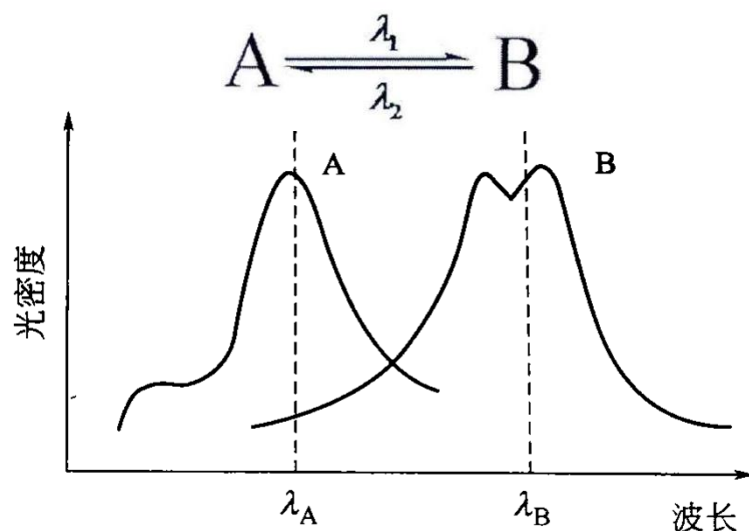


# 有机光致变色材料

- 光致变色材料概述
- 光致变色材料的研究进展
- 光致变色材料的分类
- 主要有机光致变色体系简介
- 光致变色材料的应用

# 光致变色的定义

光致变色是一种化学物理现象，它包含有无机物、有机物、生物和聚合物等物质的光化学反应和物理变化。它是指一种物质A，在受到一定波长的光的激发下，吸收光能量，进行特定的光化学反应，结构发生改变，生成物质B，其吸收光谱也因结构的改变而发生明显的变化。然后在另一波长的光的照射下，又发生反应，恢复到原来的结构。这种在光的作用下，颜色能发生可逆性变化的物质，称之为光致变色物质。



光致变色反应过程



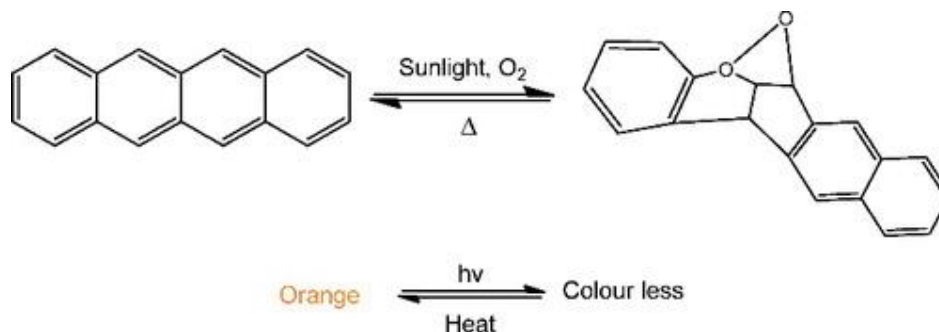
变色前



变色后

# 光致变色材料的发展

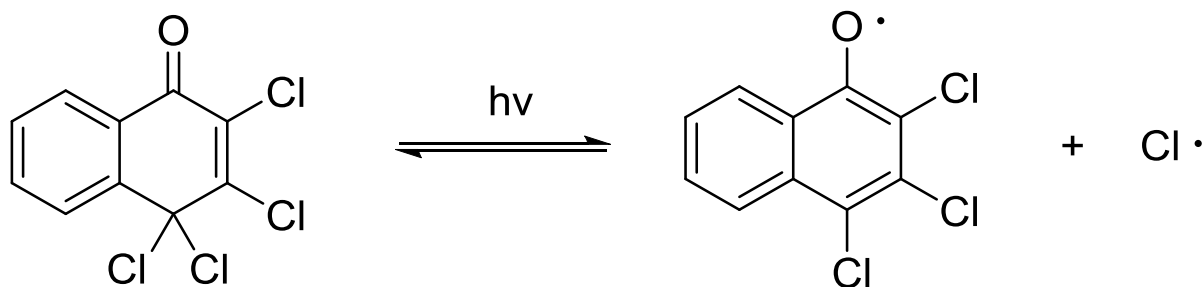
1867年, Fritsche 发现黄色的并四苯暴露在空气中并在光的作用下,由黄色变为无色,然后在受热的情况下又恢复到原来颜色。



随后在1876年, Meer观察到二硝基甲烷的钾盐经光照后也会发生变色的现象。

# 光致变色材料的发展

1899年,在研究1,4-二氢-2,3,4,4-四氯-1-萘酮在光作用下的变色行为时,Marckwald认为这种颜色可逆变化的结果实际上是一种新的现象,并将其称之为光致变色。





20世纪50年代, Hirshberg等人首次报道了螺吡喃类化合物的光致变色现象, 光致变色的科学意义也随之被提出来。

1956年, National Cash Register Company研究出了一种以光致变色材料作为记录器件的计算机模型, 尽管这种模型存在一系列的缺点, 但是其呈现出的诱人的应用前景引起了人们广泛的关注和极大的兴趣。

1978年, Heller等人提出具有热稳定性和耐疲劳性良好的光致变色材料适用于光学信息存储, 于是在高新技术领域的研发中, 光致变色材料备受青睐。

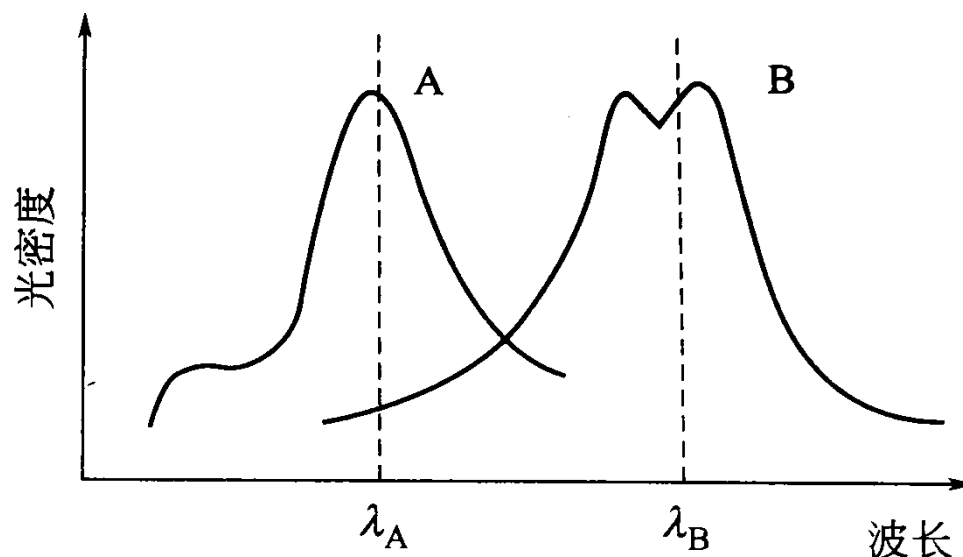


1989年,Rentzepis等人在Science杂志上发表了题为“三维光学记忆存储”的文章,指出光致变色材料可用来制备三维光学记忆存储器件,此成果引起了科学家们的广泛关注。

1993年,在法国召开的第一届有机光致变色和材料科学学术会议,宣告了一个建立在材料、物理以及化学科学基础上的互相交叉和互相渗透的新学科“光致变色和材料科学”的诞生。

# 光致变色的热力学过程

若A和B是光致变色物质的两种状态，通常情况下，A为无色体，最大吸收波长一般在紫外区；B一般为呈色体，其最大吸收波长在可见光区。此时， $E_a > E_b$ ，A在热力学上是稳定态。如果 $E_a$ 和 $E_b$ 都足够大则有双稳态存在。



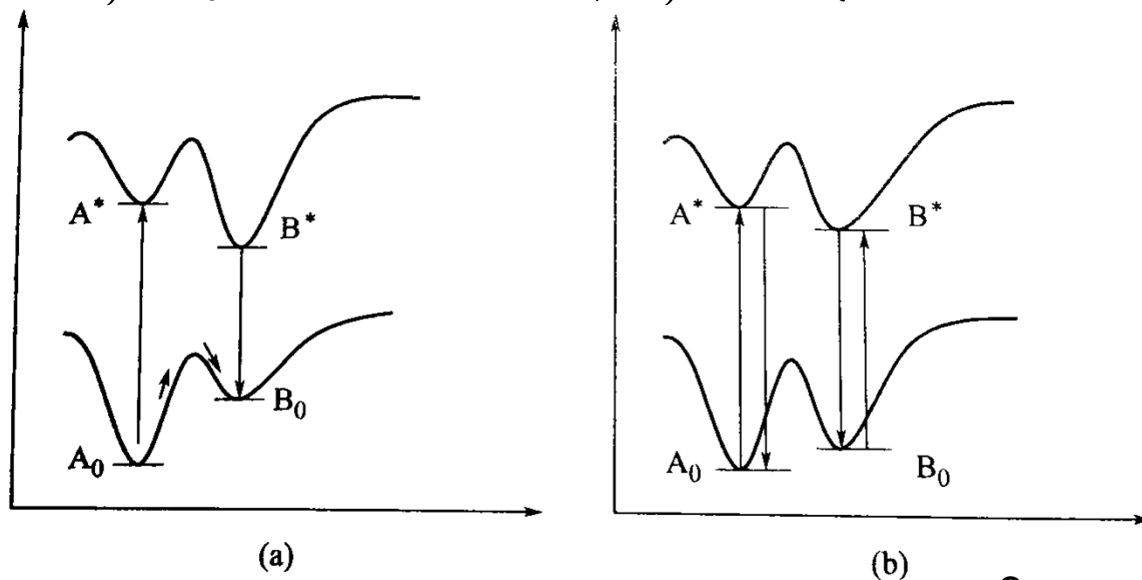


# 光致变色的热力学过程

在非光照条件下，化合物A经热活化克服势垒( $E_a$ )的阻碍可变为B，化合物B若获得活化能 $E_b$ 又可以变为A。

当化合物A受光 $\lambda_a$ 激发后，到达激发态 $A^*$ ，克服势垒( $E_a^*$ )可变为 $B^*$ ，随后退激发生成光致变色产物B。

同样，当化合物B受光 $\lambda_b$ 激发后，到达激发态 $B^*$ ，克服势垒( $E_b^*$ )可变为 $A^*$ ，随后退激发回到A，完成褪色。





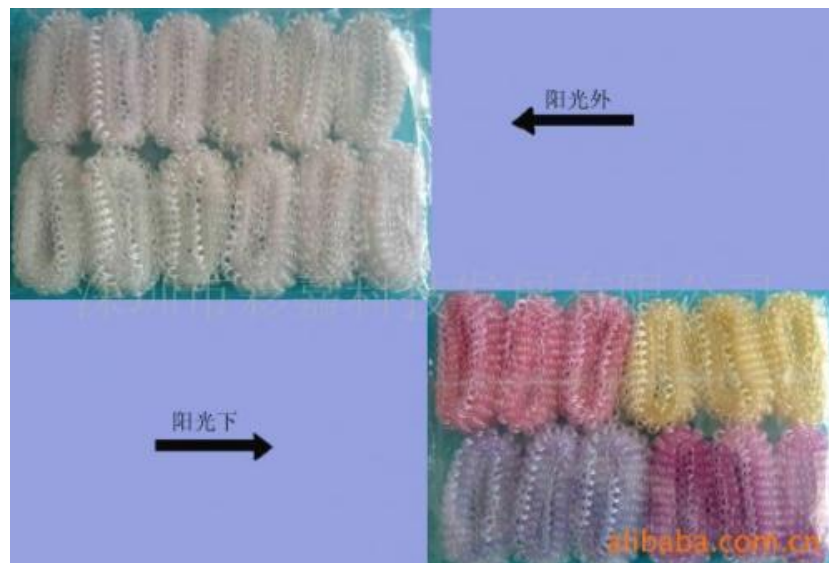
# 光致变色材料的分类

光致变色材料主要分为两类,即无机光致变色材料和有机光致变色材料。

诸如含有稀土元素的配合物、金属卤化物、过渡金属氧化物和金属叠氮化合物等都属于无机光致变色材料的范畴,它们主要是通过晶体的晶格中的电子转移而实现光致变色现象。



有机光致变色材料主要是通过**化学键或者分子结构的变化**而实现光致变色现象。目前,有机光致变色材料主要包含有二芳基乙烯、螺吡喃、螺噁嗪、俘精酸酐、偶氮苯类以及希夫碱类等一系列化合物。





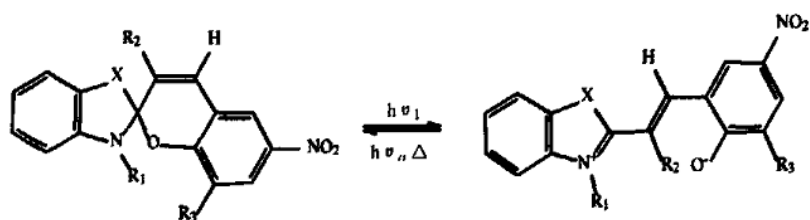
# 主要有机光致变色体系

## 1. 键的异裂

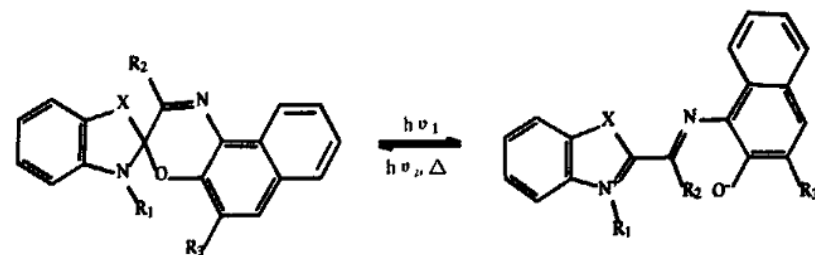
代表：螺吡喃类、螺噁嗪类、联吡啶类、氮丙啶类、噁嗪类

特点：这类物质的分子经光激发，其化学结构因电荷转移发生了变化（化学键断裂），导致化合物由无色变为有色，或由有色变为无色，颜色的变化较明显。一般抗疲劳性差，易被氧化降解。

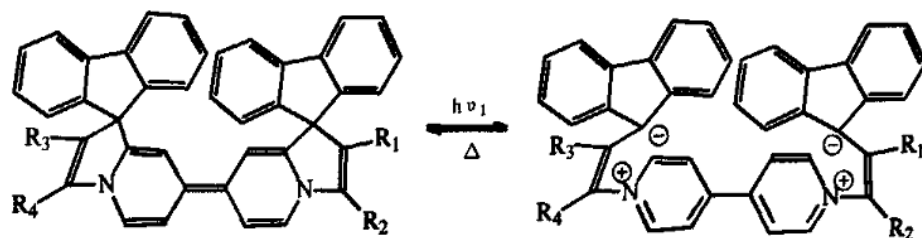
# 1. 键的异裂



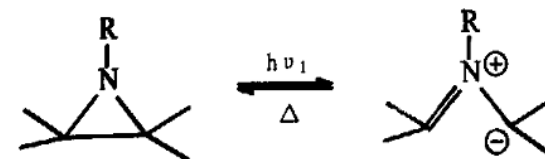
螺吡喃类



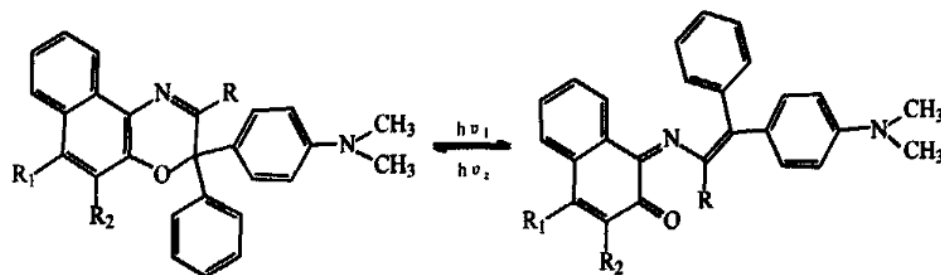
螺噻嗪类



联吡啶类



氮丙啶类

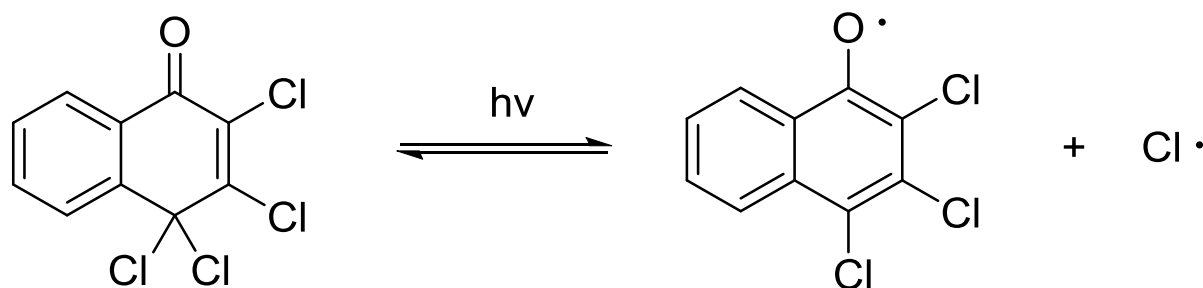
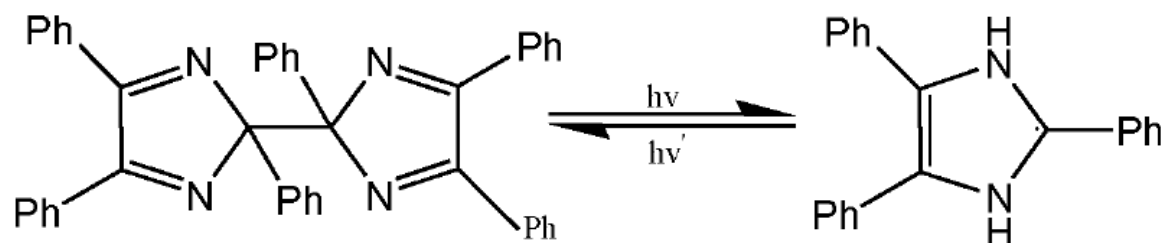


噁嗪类

## 2、键的均裂

代表：六苯基四咪唑、四氯耐特

化合物光照下发生均裂，生成稳定自由基。

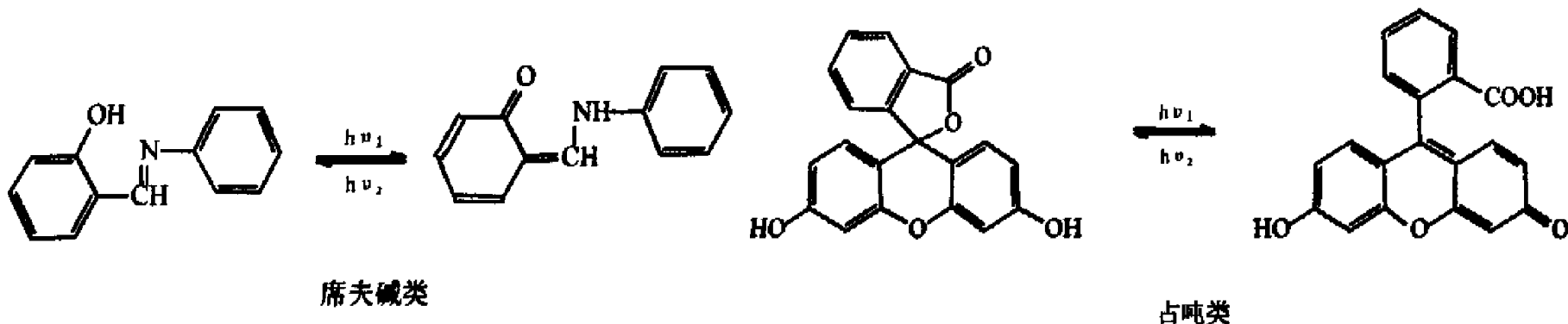


### 3、质子转移互变异构

代表：席夫碱类、占吨类

照下会发生分子内质子的转移，由此使得分子的颜色由无色或浅黄色变为橙红色。

特点：席夫碱类化合物易于制备，具有良好的抗疲劳性能，不易光化学降解，其成色—消色循环可水杨醛缩苯胺类希夫碱是一类的光致变色化合物。是一类快速光响应材料。

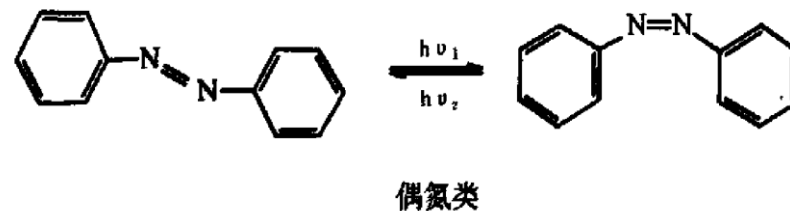
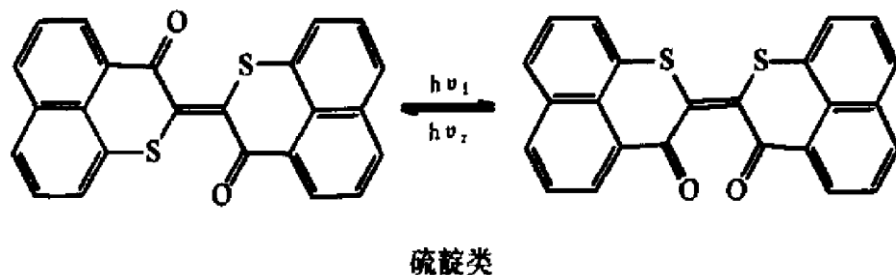
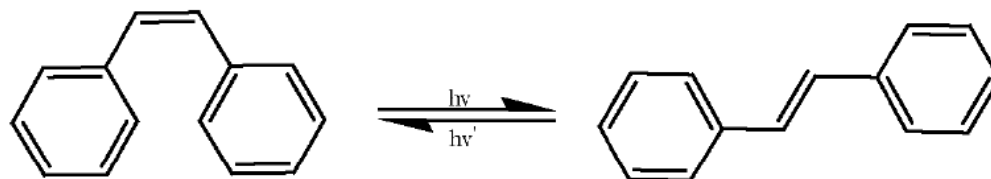




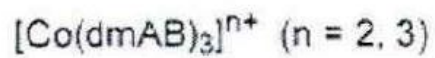
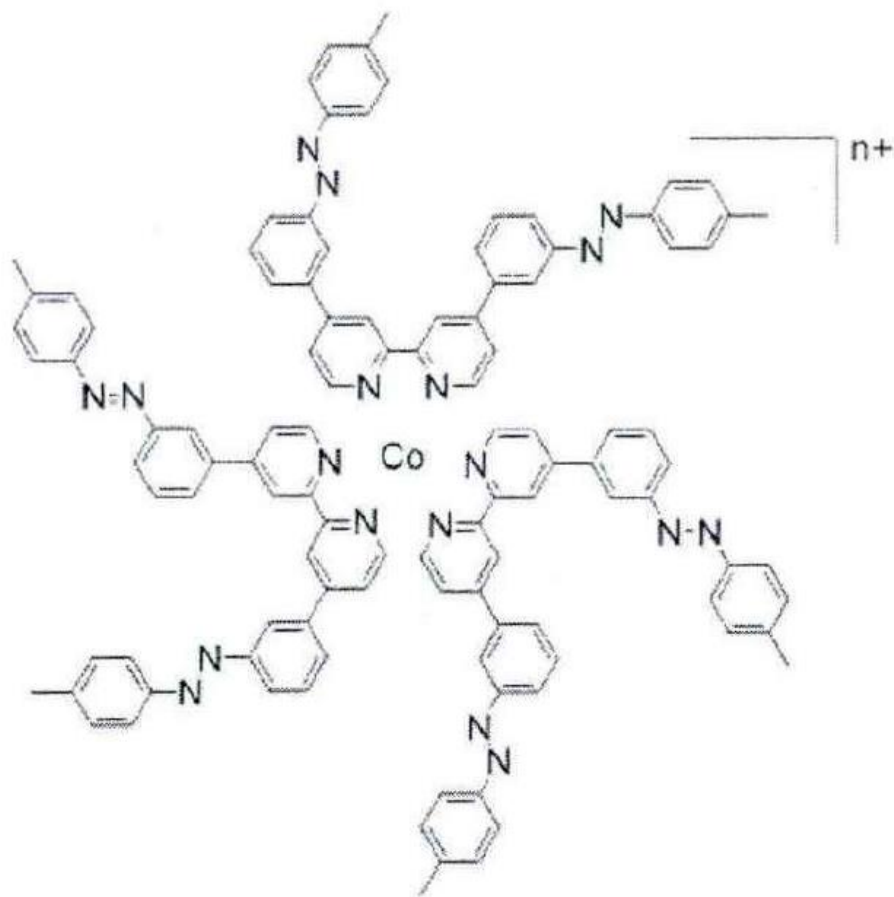
## 4、顺反异构

代表：对二苯乙烯类、节叉苯胺类、偶氮苯类

特点：光的能量后可使分子构造由顺式向反式或由反式向顺式变化，同时使物质的颜色发生变化，色差往往不大但可区别。







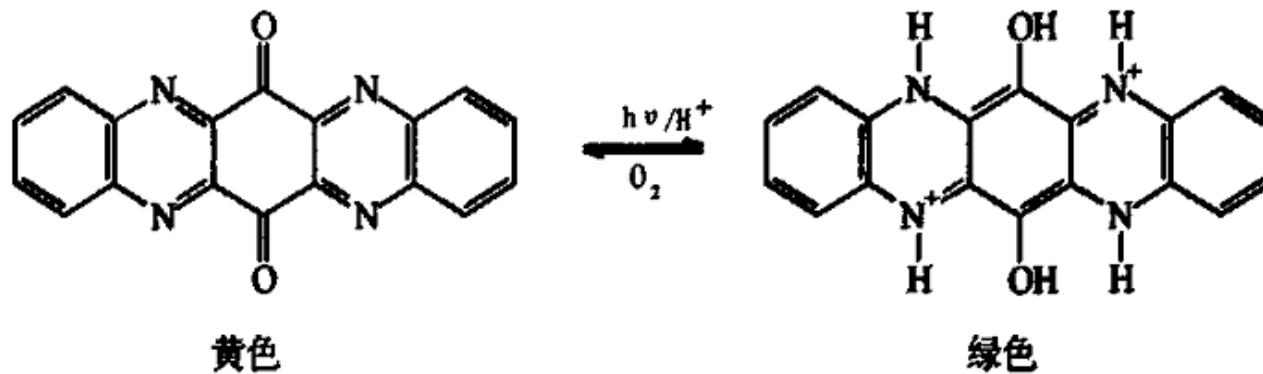
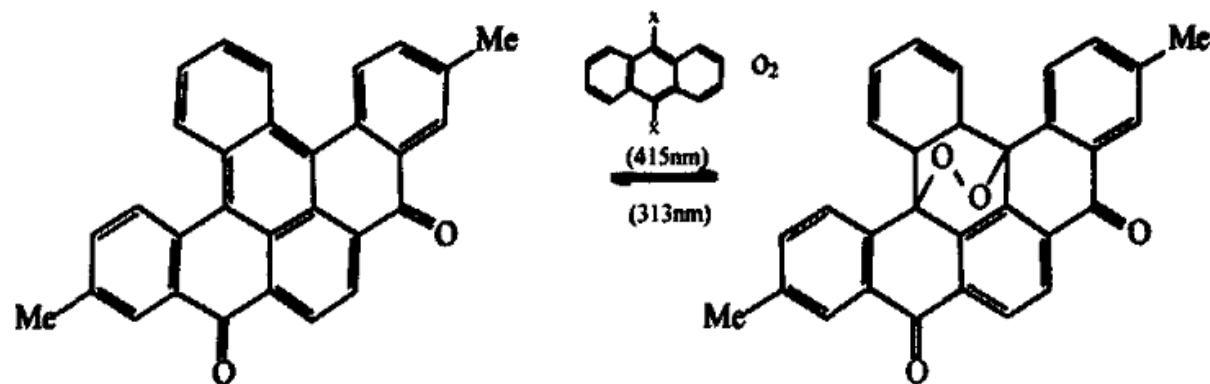
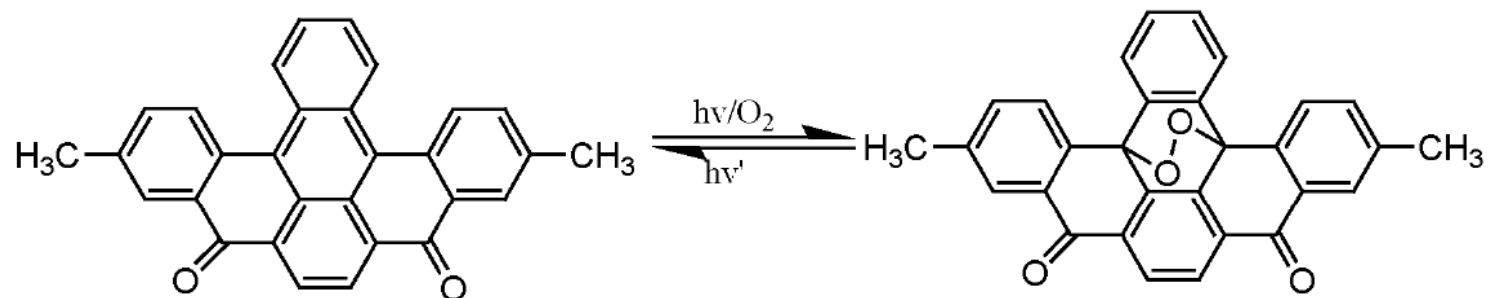


## 5、氧化还原反应

代表：芳香稠环类化合物

在氧的作用下，经一定波长光的照射，稠环内会形成过氧桥构造，经另一波长光的照射又会失去过氧桥构造，回复原状。在此过程中伴随着颜色的改变。这类化合物大多具有荧光和光致变色的双重特性。

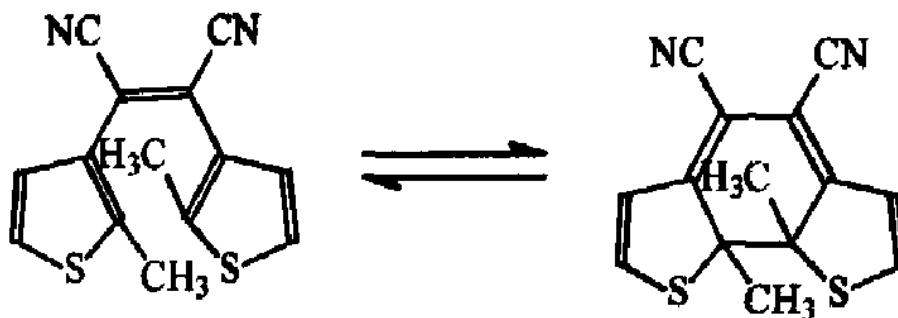
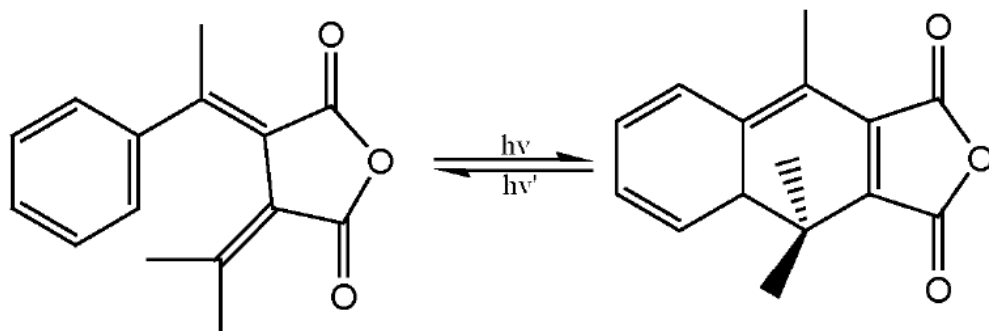
## 5、氧化还原反应



## 6、周环反应体系

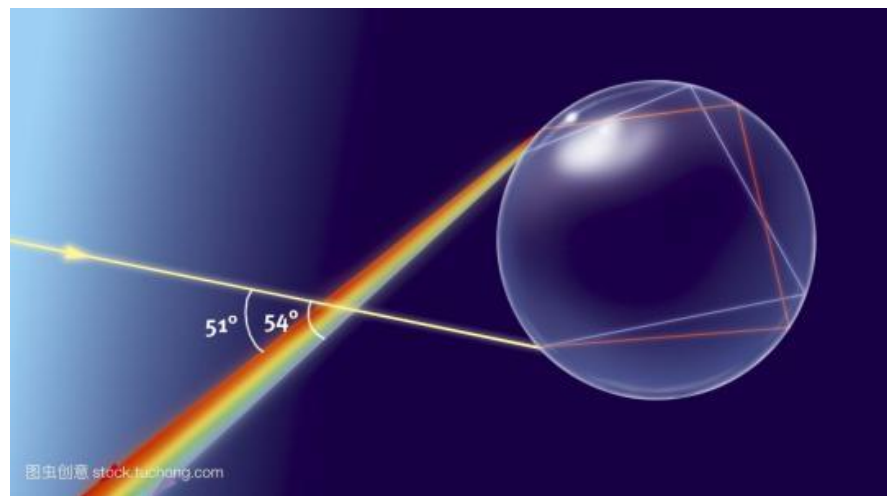
代表：俘精酸酐类、二杂芳乙烯类、二甲基茈类

一般情况下，反应过程中不产生活泼的自由基、离子或偶极中间体，因此热稳定性和抗疲劳性与螺吡喃相比有了很大提高。



### 1.1.5光致变色材料的应用

由于光致变色材料具有独特的光学性能,因此其在化学、物理、材料科学以及生物科学等学科方面存在极大的潜在科研价值,并且在实际生活中的应用前景非常开阔。



## (1)在防伪与鉴伪技术领域的应用

在商标的印制过程中，适当加入性能优良的光致变色材料而制作出特殊的防伪商标，平时不易被察觉，检测时只需通过使用特定波长的光照射，观察其是否发生变色，即可鉴别商品的真伪，简单且行之有效。





## (2)在光信息存储领域的应用

光致变色材料的变色是可以循环可逆上千次乃至上万次,耐疲劳性极好,这些优点可以使得它作为可擦写的光存储材料,用来制成信息存储元件,达到信息的快速存储和擦除,为将来新型记忆存储材料的开发提供了新方向。





在防护和装饰材料领域的应用由于光致变色材料对光有极强的敏感性,因此可以将其制成防光辐射的材料。当遭遇强光照射时,材料发生变色形成一个保护层,可以隔绝紫外线对人体的伤害,诸如防晒霜、变色玻璃和变色眼镜等都是利用这个原理。近年来,光致变色服装也开始在市场上出现。

变茶色 ▶



室内

弱光

强光

变灰色 ▶



室内

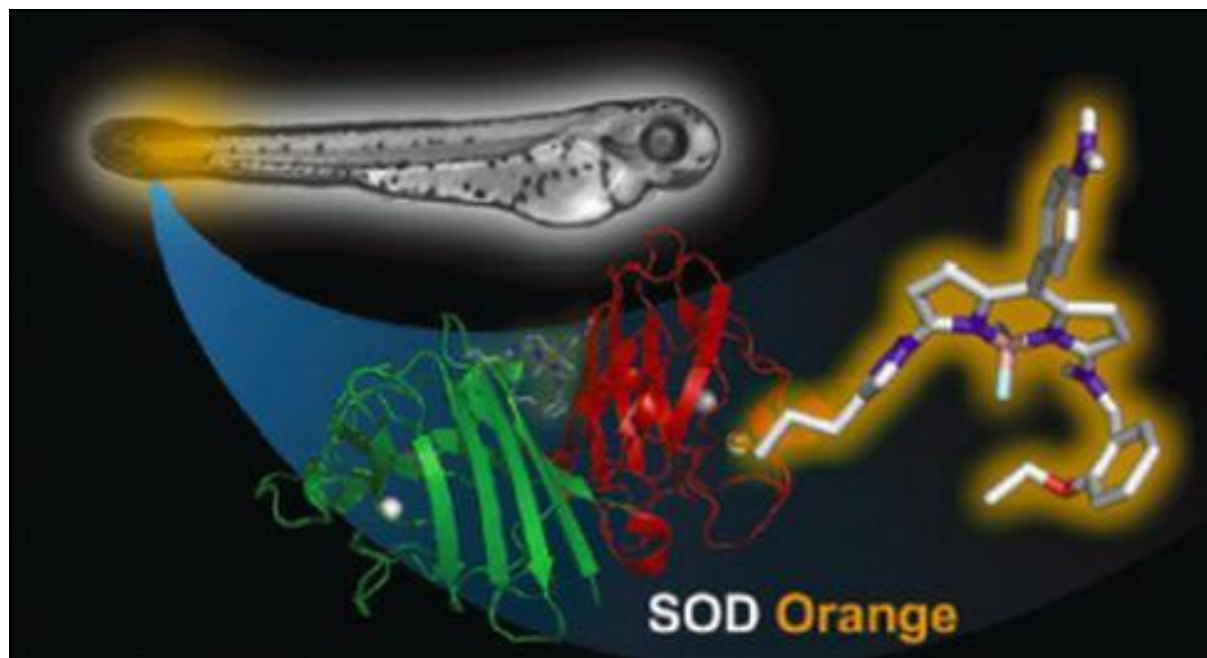
弱光

强光



#### (4)在生物学领域的应用

生物大分子的活性与分子特定的空间结构息息相关，空间结构的变化对分子生理活性的影响是巨大的。我们可以将光致变色化合物接枝到生物大分子上，实现对生物大分子生理活性的光调控从而到达检测和治疗各种生物体疾病。





## (5)在国防军事领域的应用

光致变色材料不仅在日常生活的各个领域有着广泛的应用,其在国防军事领域也有着良好的应用前景。可以在涂料的制作过程中,将光致变色材料掺杂进去,制成具有光致变色性能的新型涂料,然后将其喷涂到装甲车、坦克、飞机、军舰等军事目标表面,使其表面具有光致变色功能,光照下变色,与环境相匹配,达到被掩护的目的。



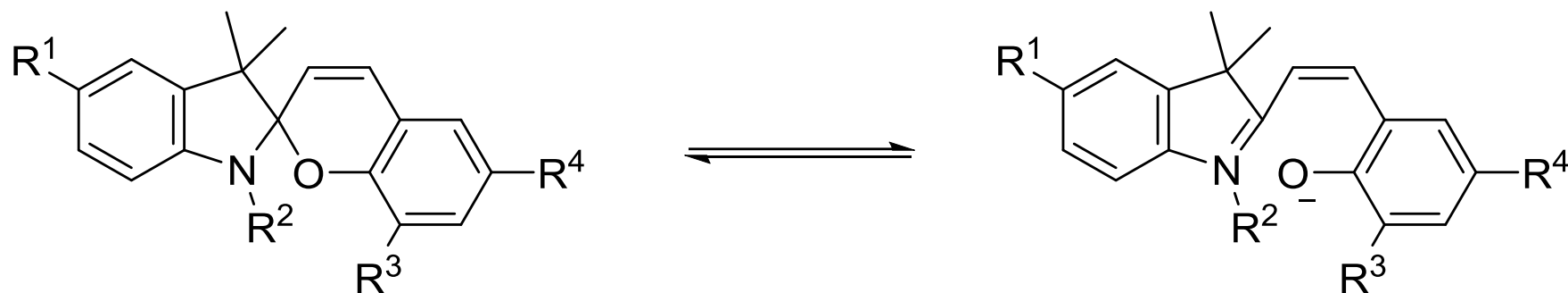


## 7.5 常用光致变色材料及其合成

- 螺环类化合物
- 吡喃类化合物
- 二芳基乙烯类化合物
- 俘精酸酐类化合物

# 螺吡喃类化合物及其光致变色机理

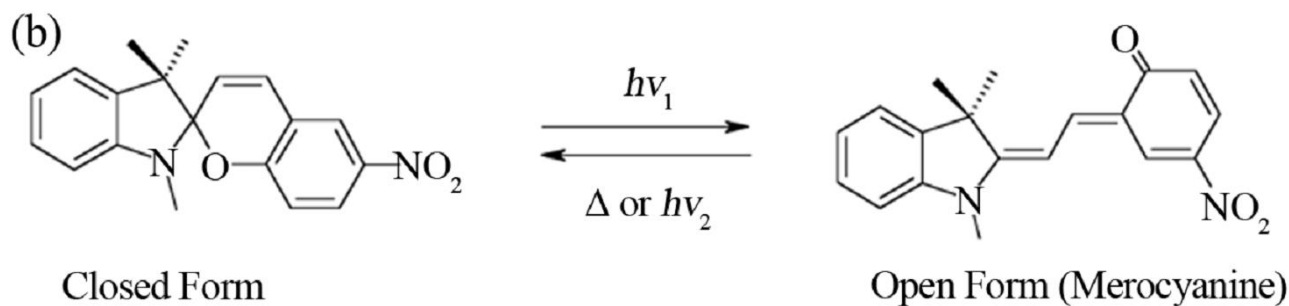
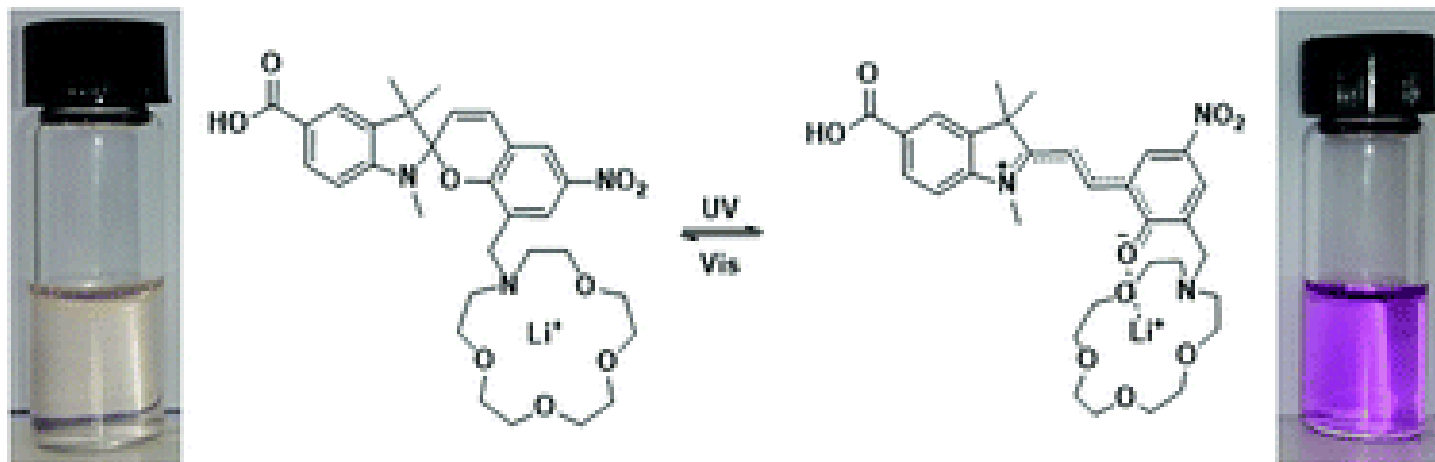
吲哚啉螺吡喃化合物的光致变色机理属于键的异裂。



上述结构变化为什么会导致化合物颜色变化？



# 螺吡喃类化合物及其光致变色机理

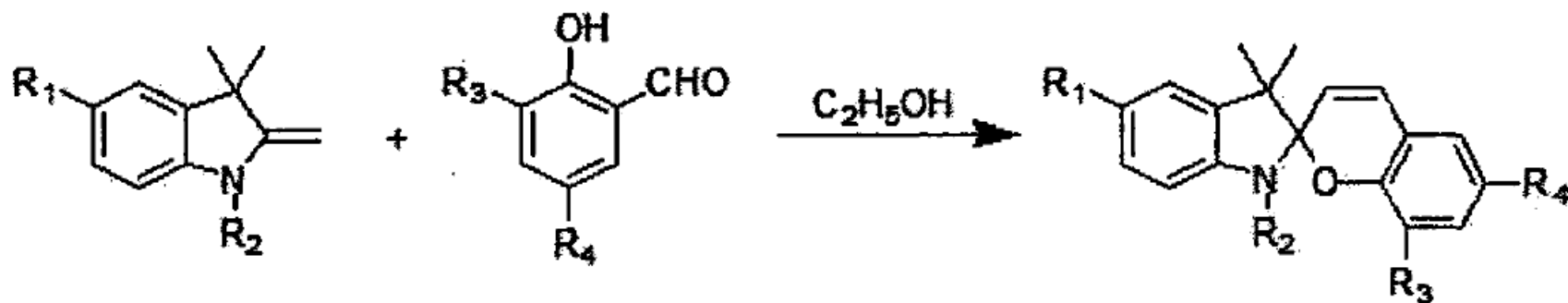


*Org. Biomol. Chem.*, **2016**, 14, 3752-3757

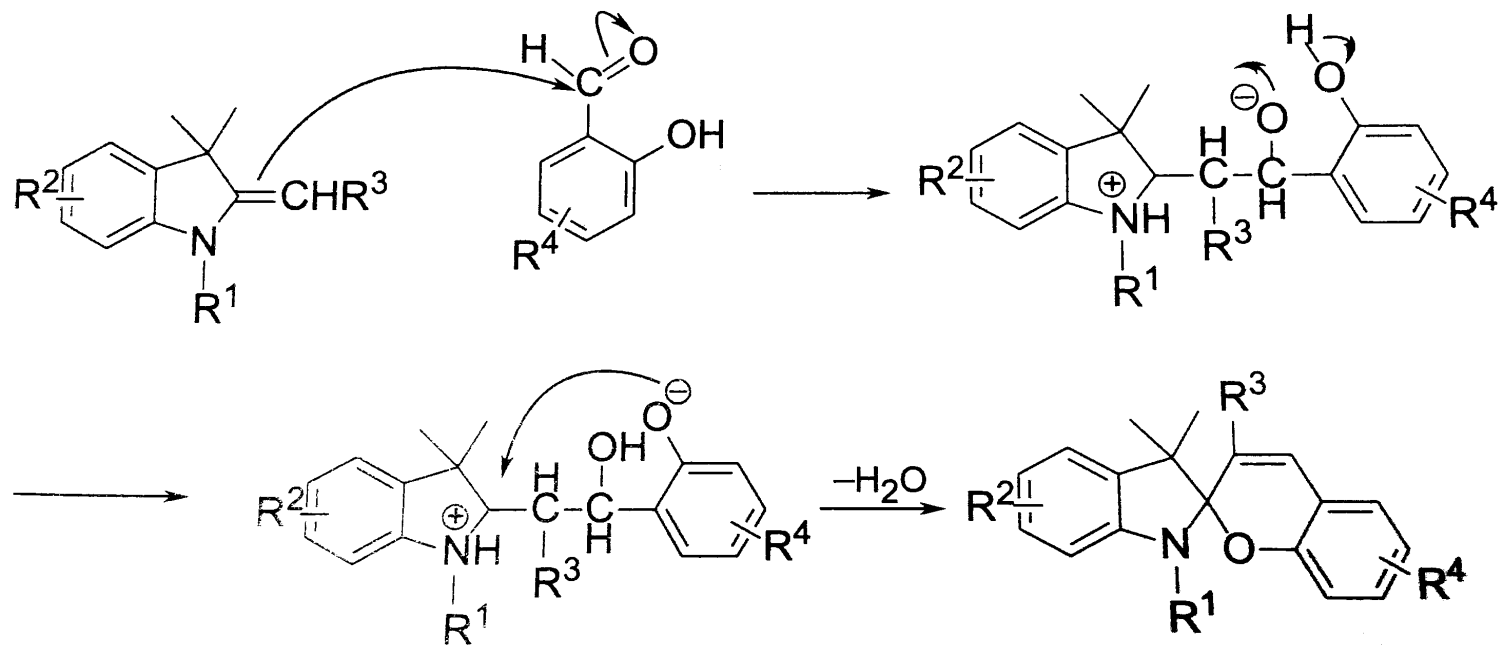
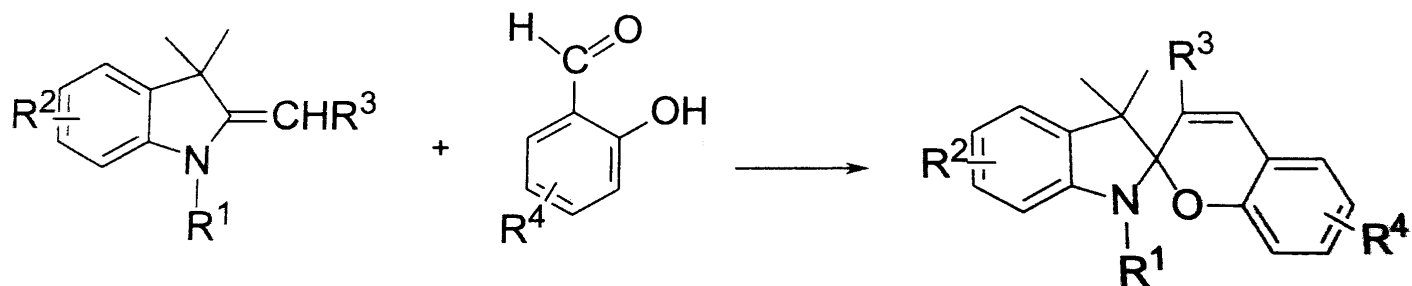
*Optics and Photonics Journal*, **2013**, 3, 11-16

## 螺吡喃类化合物的合成方法

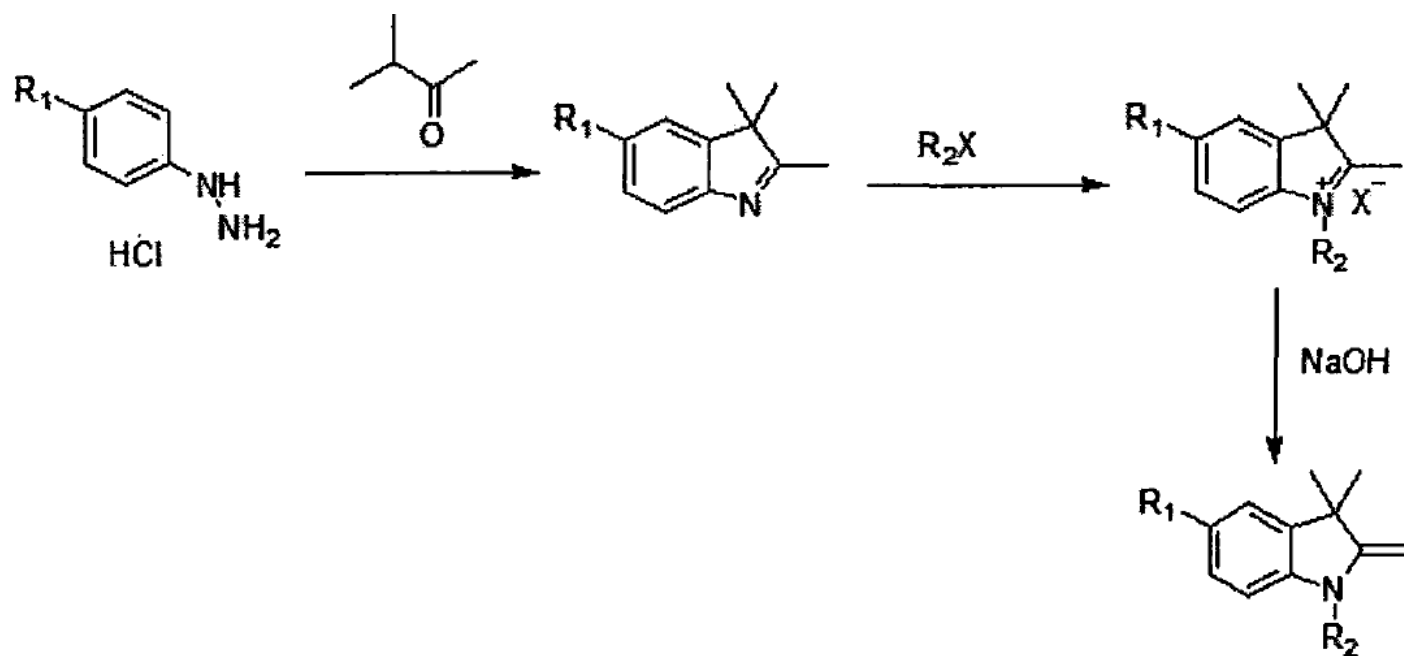
吲哚啉螺吡喃可由水杨醛的衍生物与2-亚甲基吲哚啉类衍生物在无水乙醇中发生类似于羟醛缩合反应而合成。可以在水杨醛上连接不同种类的取代基,在2-亚甲基吲哚啉上也连接不同的取代基进行修饰,这样合成出来的吲哚啉螺吡喃的不同位置上都会有各种不同的活性基团。

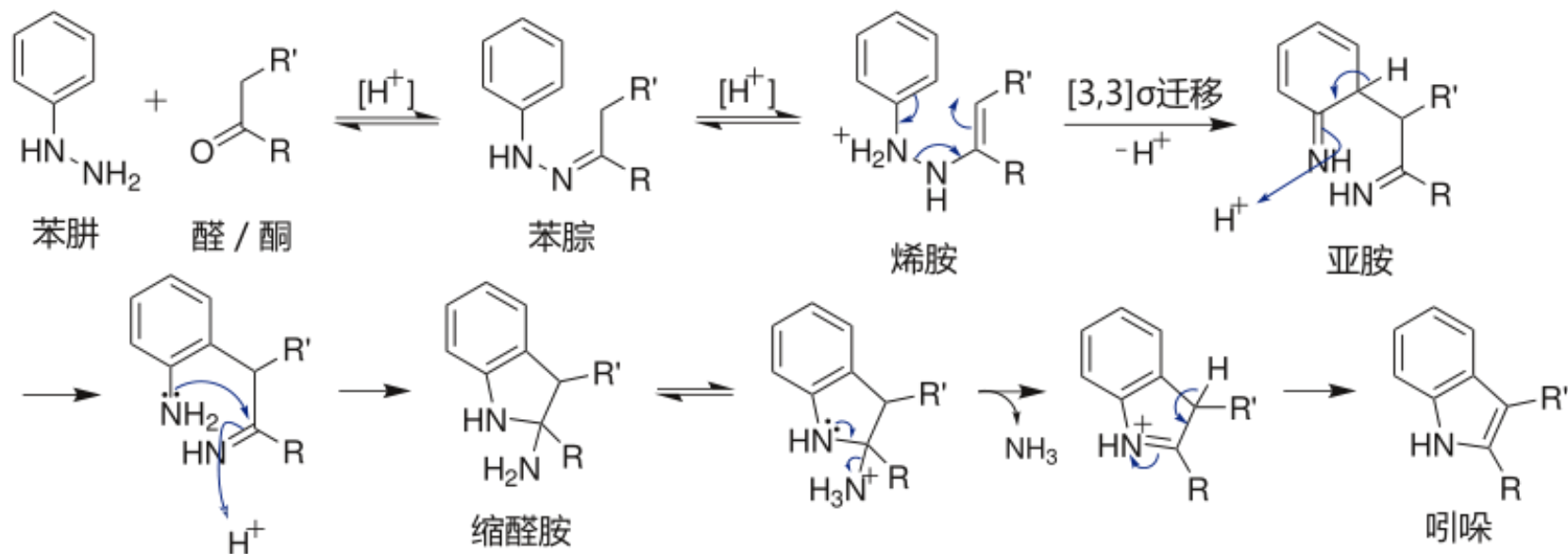






2-亚甲基吲哚啉类衍生物可由含取代基的苯胍盐酸盐和3-甲基-2-丁酮为原料合成。



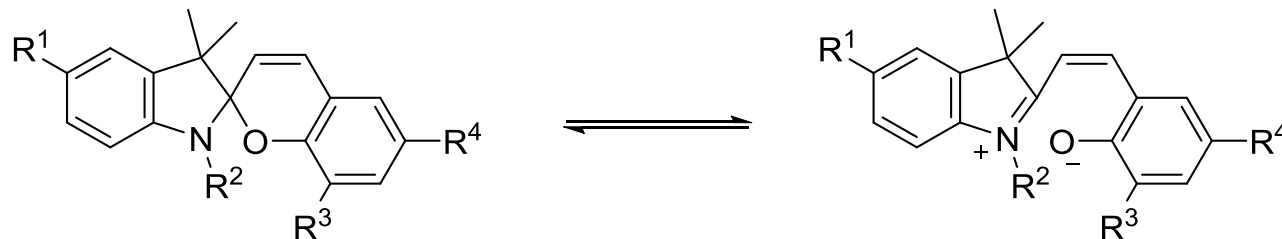


# 螺吡喃类化合物光致变色性能的影响因素

## (1) 外部影响因素

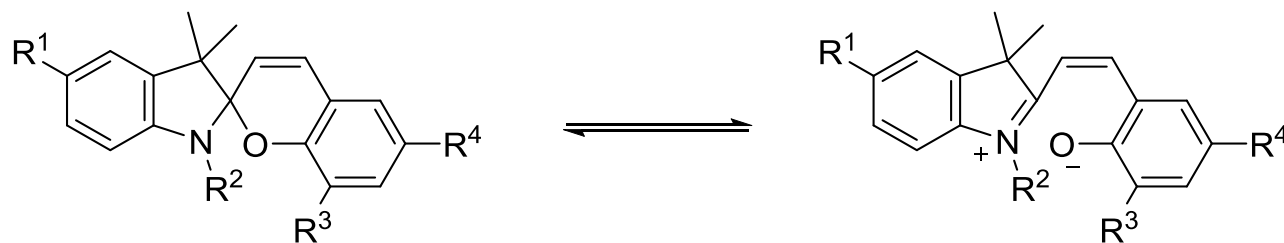
影响螺吡喃类化合物光致变色性能的外部因素主要包括分散介质、环境的pH值以及环境的温度等。

- 溶剂极性越大，其开环有色体的稳定性越好。
- 环境的pH值也会对吲哚啉螺吡喃的变色性能产生一定的影响，过酸过碱都不利于其进行光致变色反应。
- 环境的温度也会影响吲哚啉螺吡喃的变色，过高的温度会导致其开环有色体无法发生可逆反应，从而失去了光致变色性质。

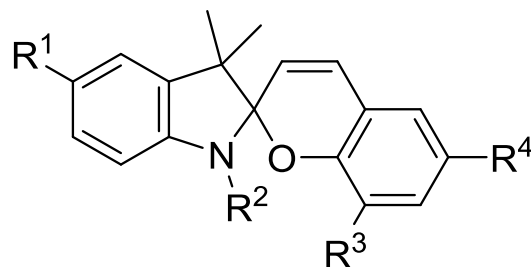


## (2) 内部影响因素

取代基性质的不同，会使分子自身电子分布产生差异，从而明显的影响开环有色体的稳定性。螺吡喃环上接入取代基的吸电子能力越强，开环有色体的酚氧负离子越稳定，最大吸收波长越短。反之，环上接入的取代基的推电子能力越强，开环有色体稳定性越差，最大吸收波长越长。



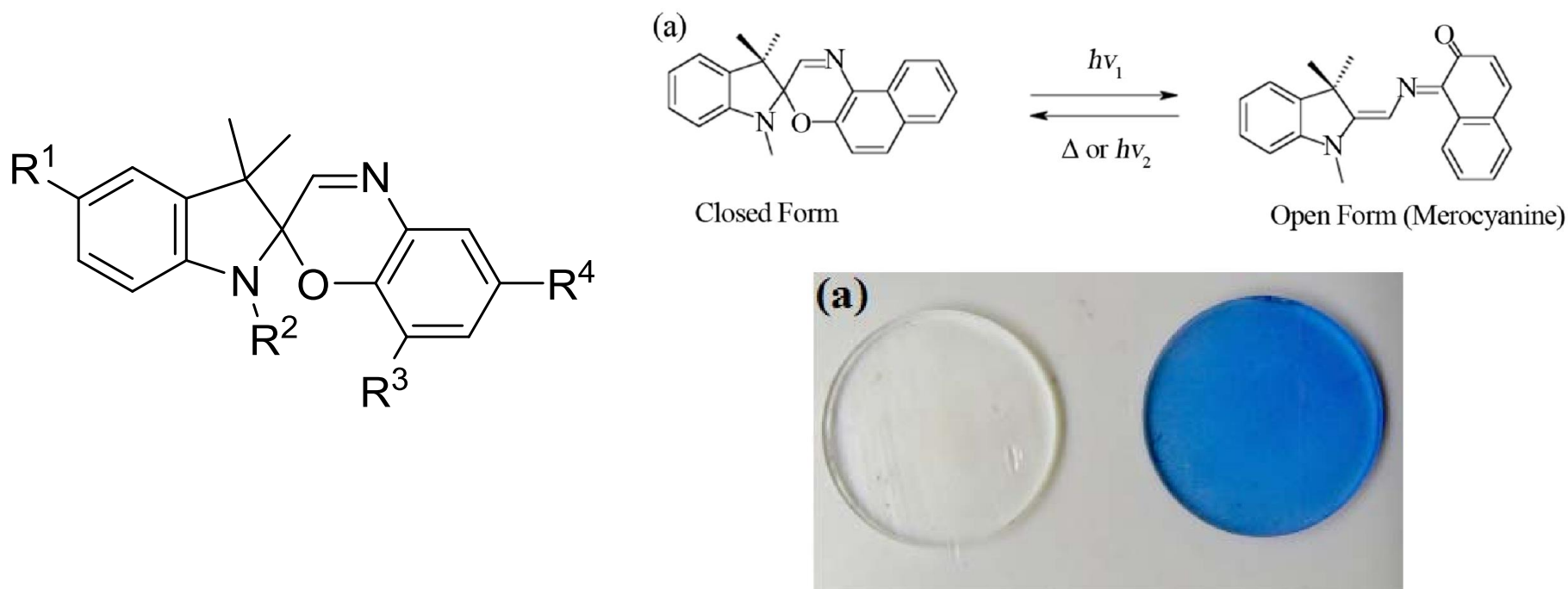
# 苯并吡喃环上部分取代基对吡啶螺吡喃开环体吸收光谱的影响



R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
H	H	570
OCH <sub>3</sub>	H	418
H	OCH <sub>3</sub>	406
H	Br	408
Br	H	586
H	NO <sub>2</sub>	580
NO <sub>2</sub>	H	546
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	552

## 螺噁嗪类化合物

螺噁嗪化合物的光致变色现象首次被 Fox 所报道，这个化合物的甲苯溶液在紫外光照射下变为蓝色。

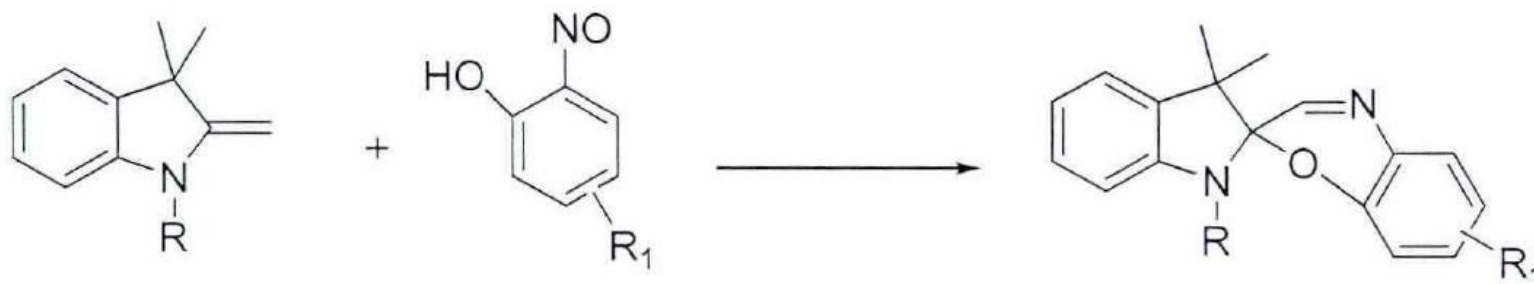


螺噁嗪及其衍生物光降解速率很低，因此有潜在的应用前景，尤其作为滤光元件。



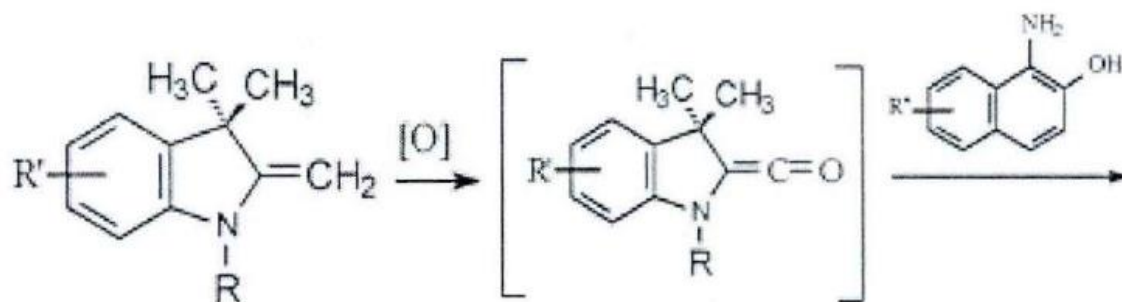
## 螺噁嗪的合成

螺噁嗪化合物与螺比喃化合物的合成方法非常相似,最常见的方法如图所示,常见的溶剂为乙醇,甲醇,丙酮,在氮气保护下加热回流,则能有30%-50%的产率。



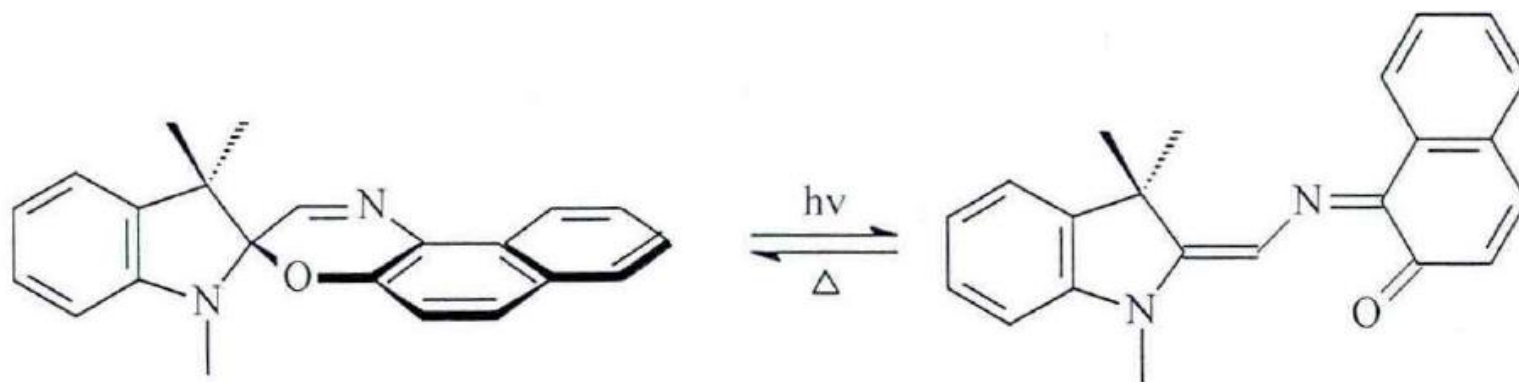
## 螺噁嗪化合物的合成

另外一种合成螺噁嗪化合物的方法是在有温和的氧化剂条件下，比如：二甲亚砆，二氧化硒，亚甲基化合物被氧化，并且与萘胺相结合。



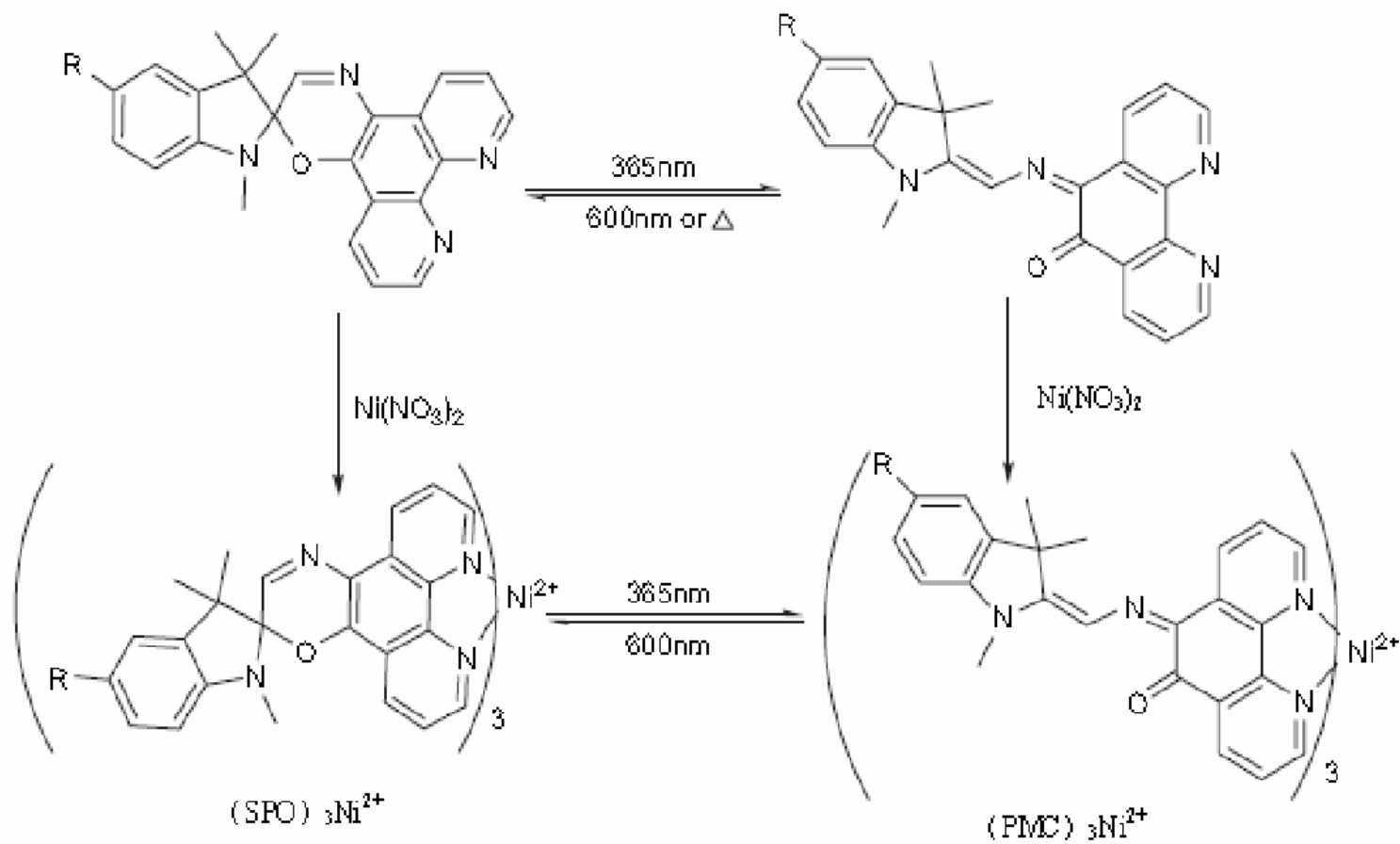
## 螺噁嗪光致变色反应机理

螺噁嗪的光致变色机理与螺吡喃的相似，即在紫外光激发下Spirooxazine(SO)分子中螺C-O键发生异裂，引起分子的结构以及电子的组态发生异构化和重排，通过螺碳原子连接的两个环系由正交变为共平面，形成一个大的共轭体系photomerocyanine (PMC)；在可见光或热的作用下，PMC发生关环反应返回到SO，构成一个典型的光致变色体。



螺噁嗪化合物的光致变色过程

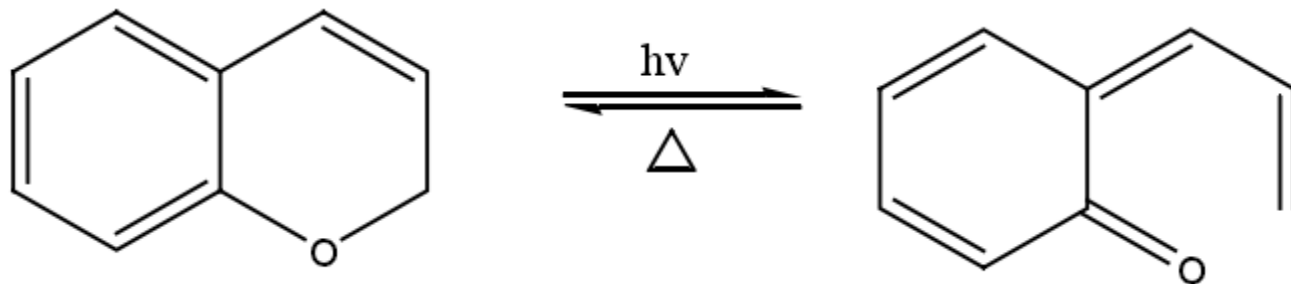
# 含有二氮杂菲的螺噁嗪的络合和光异构过程



## 吡喃类化合物

吡喃类化合物由于具有较好的光响应性，较快的褪色速度以及较好的光稳定性，而成为继螺噁嗪类化合物之后，另一类具有实际应用价值的光致变色染料。

早在六十年代，Becker 就发现天然吡喃类化合物在 UV 作用下具有变色性能，并给出了变色机理，但是变色现象仅在低温下才能观察到，变色循环的次数也很少，因此没有引起人们的注意。



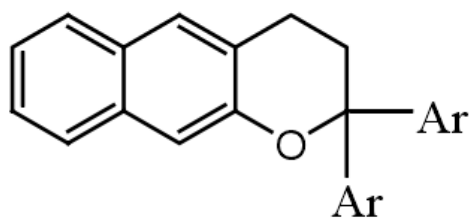
直到 90 年代初，在室温下具有良好变色性能的 2, 2—二苯基萘并吡喃类化合物商品化并成为变色树脂镜片中必不可少的组份之后，才重新引起人们对这类化合物的关注。



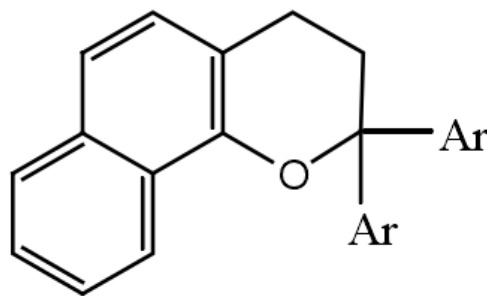


# 吡喃类化合物的结构及合成方法

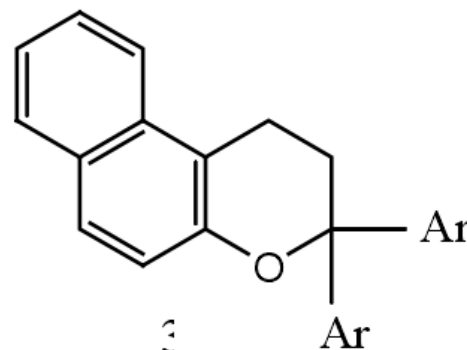
吡喃类光致变色化合物大致可分为萘并吡喃类和芳杂环并吡喃类化合物。萘并吡喃有以下三种可能的结构：



1

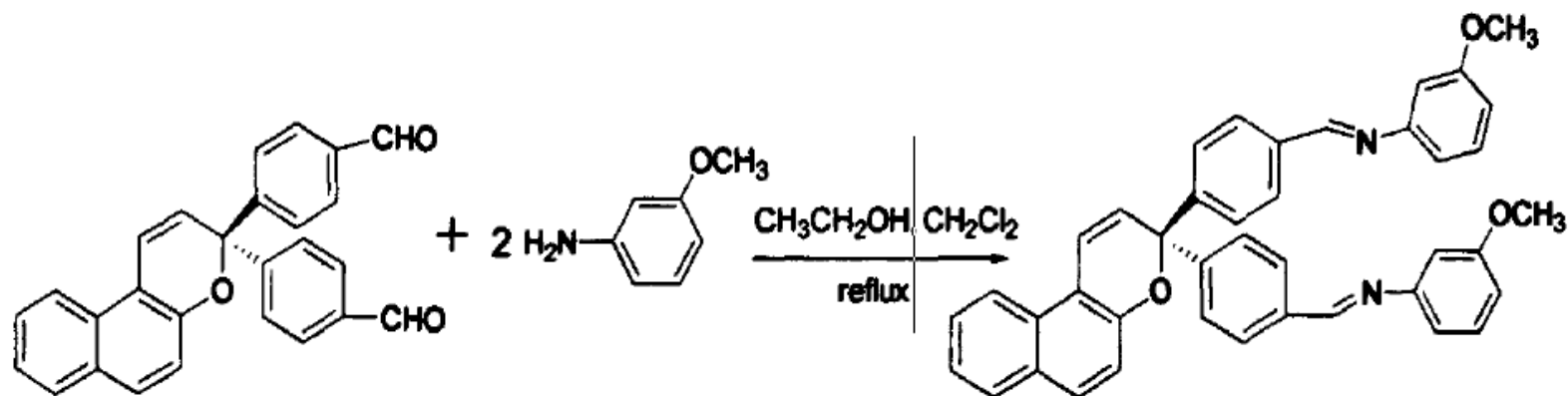


2

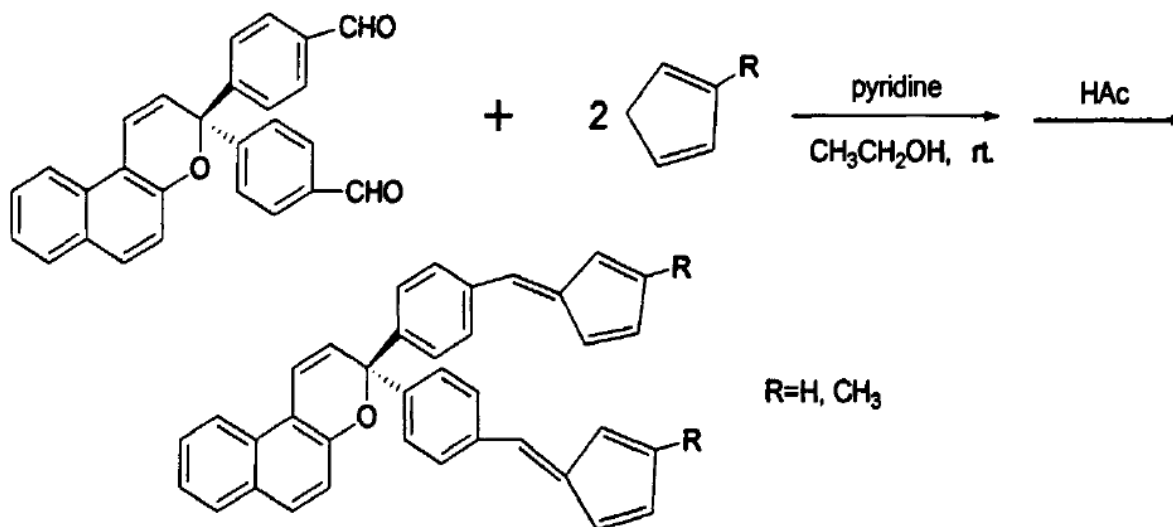


3

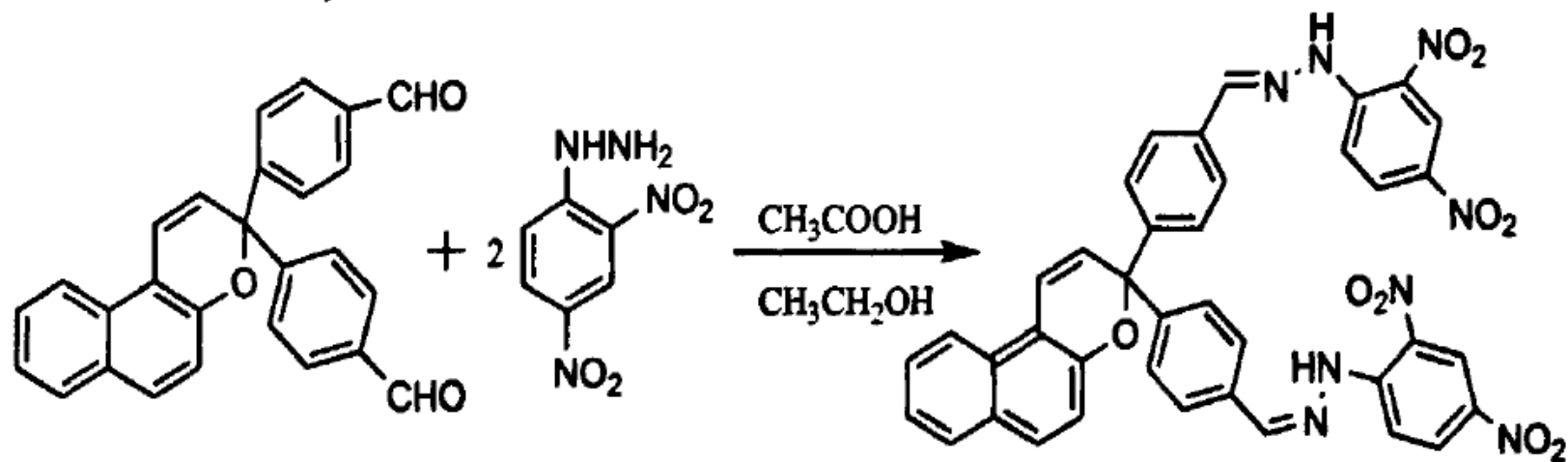
## 萘并吡喃席夫碱类的合成



## 萘并吡喃富烯类化合物NP7的合成



# 蔡并吡喃类腙类化合物的合成





## 吡喃类化合物的性质

1. 光敏性有很大的提高，在各种介质中光照前后吸光度有很大的变化。
2. 取代基的不同对这类化合物造成很大的影响，拉电子基团使得最大吸收波长红移，而给电子基团使得吸收波长蓝移。
3. 具有正的溶剂效应，随着溶剂极性的增大，化合物的最大吸收波长发生红移。

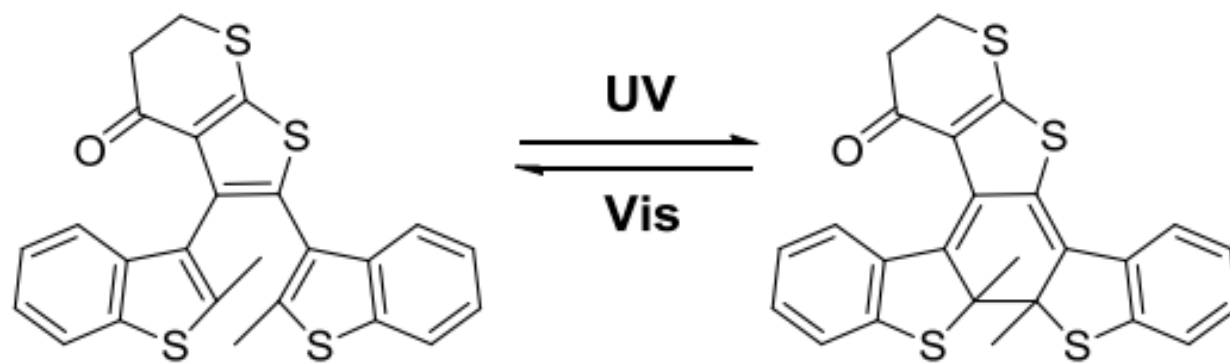


## 二芳基乙烯类化合物

早期人们对二芳基乙烯的应用研究多在基础的光致变色现象上。随着科技的发展，早期的材料研究热点多在数据存储方面，人们希望能利用光致变色材料实现光信息存储，其中二芳基乙烯因为具有相较其它材料更全面的优异特性而被寄予更大的期望。

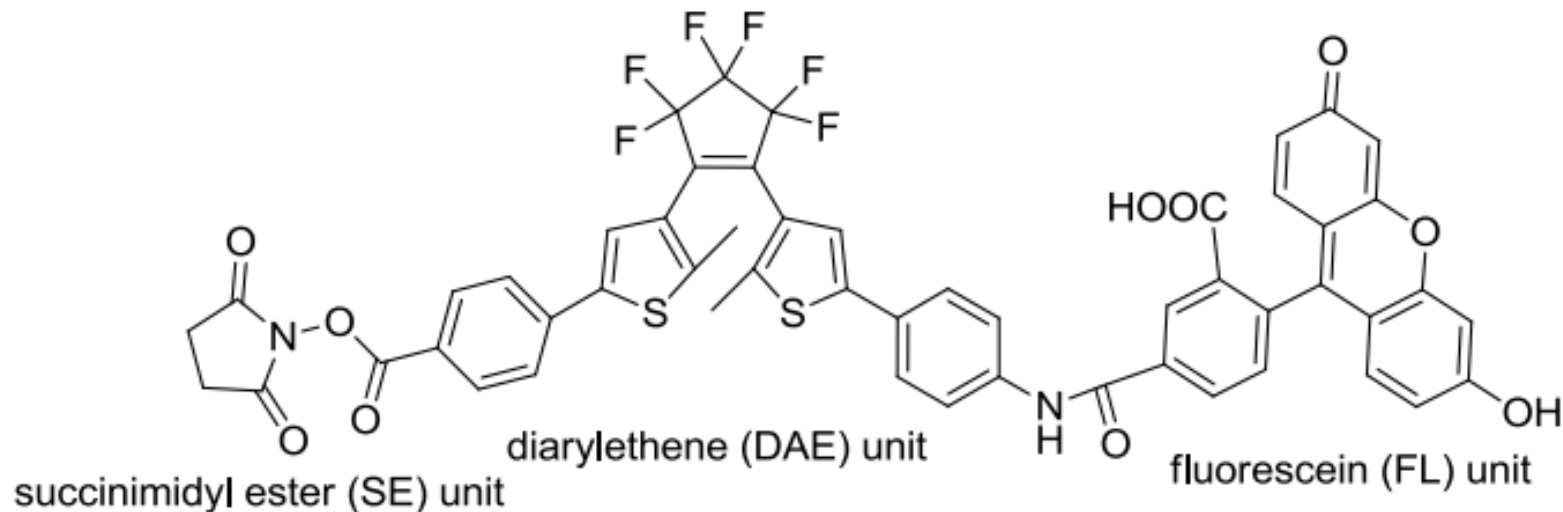
2002 年 Irie 课题组观察到了人工合成光开关分子的单分子荧光开关行为，从实验数据上证实了这类材料能够实现分子水平的光信息存储愿景，证实了高密度信息存储的可实践性，也由此引发了研究者们将二芳基乙烯荧光分子应用于单分子荧光成像和超分辨成像的设想。

2005年AhnK.H.等合成了具有苯并噻吩为桥头的二芳基乙烯，如下图所示。该物质在紫外光照射的关环过程中发生荧光的增强，在 580 nm 处显示强烈的红色荧光，并且经过 10 次抗疲劳实验荧光没有发生疲劳现象。实验还证明该物质能够很好的应用于细胞成像，并且具有低毒性、良好的渗透性。





近年来，随着二芳基乙烯分子结构设计的多功能化，在生物成像方面逐渐克服了水中荧光淬灭和生物相容性的缺点，二芳基乙烯荧光分子在生物成像领域的应用研究逐渐深入。



实现荧光蛋白标记的二芳基乙烯



## 二芳基乙烯类化合物的结构及合成方法

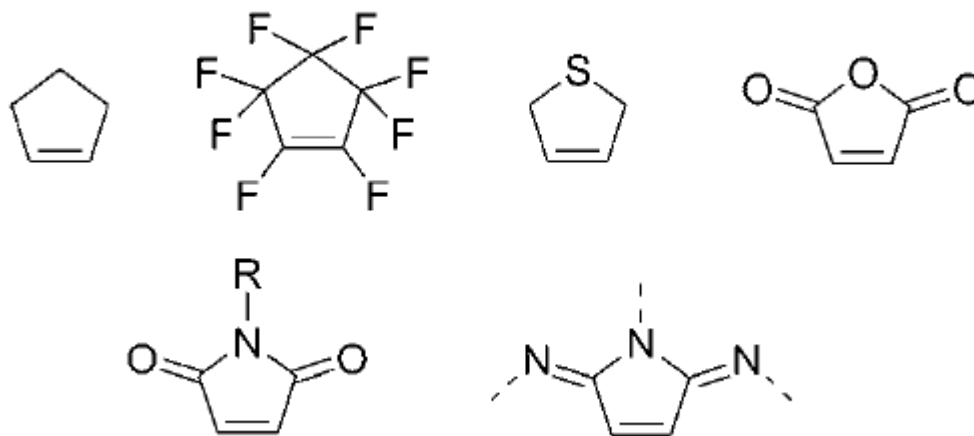
从分子设计角度讲, 主要可从两个方面对其进行分类:

一类是在乙烯官能团(两端已分别被两个芳基取代)的两端引入不同的取代基或镶嵌数目不同的多元环;

另一类就是在二芳基(主要是二芳杂环)一端或两端的芳环上进行修饰、转换或替换成不同的芳环, 或在芳环上接植不同的功能基团, 使之与光致变色主体化合物相作用, 进而具有诸如磁性、荧光、探针、液晶等组合后的新的功能。

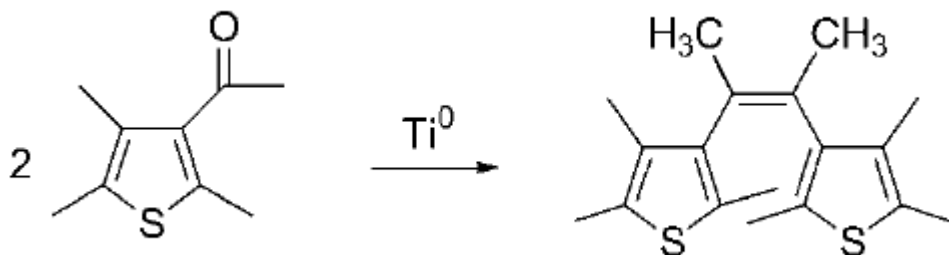
## 1. 乙烯官能团两端的修饰

从单体角度讲, 光致变色二芳基乙烯化合物最主要和常见的有以下所示 6 种类型。



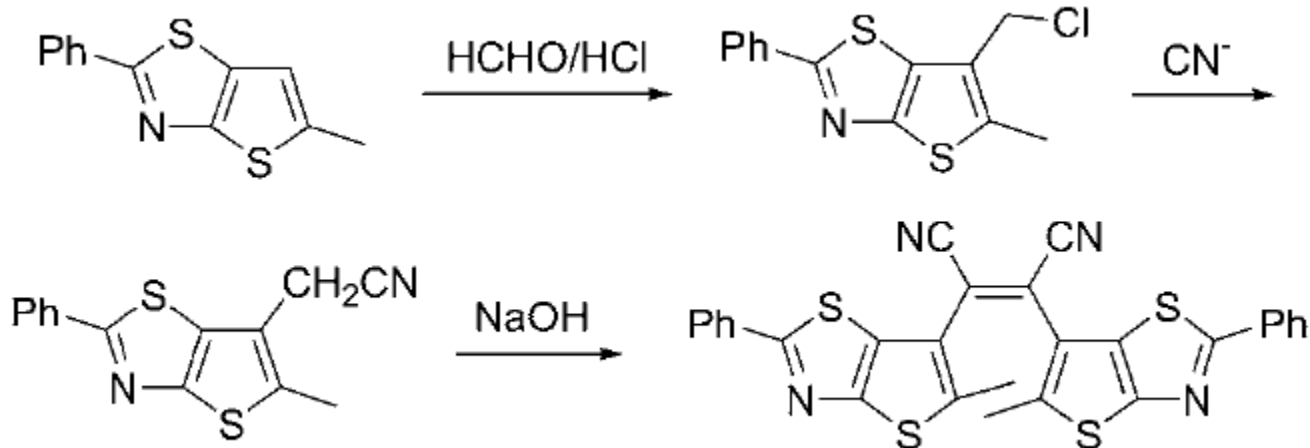
## 1,2-二甲基取代

这类化合物是由取代芳基甲基酮, 在零价钛的催化下偶联而成。这种方法适合于对称型的二芳杂环基乙烯化合物的合成。

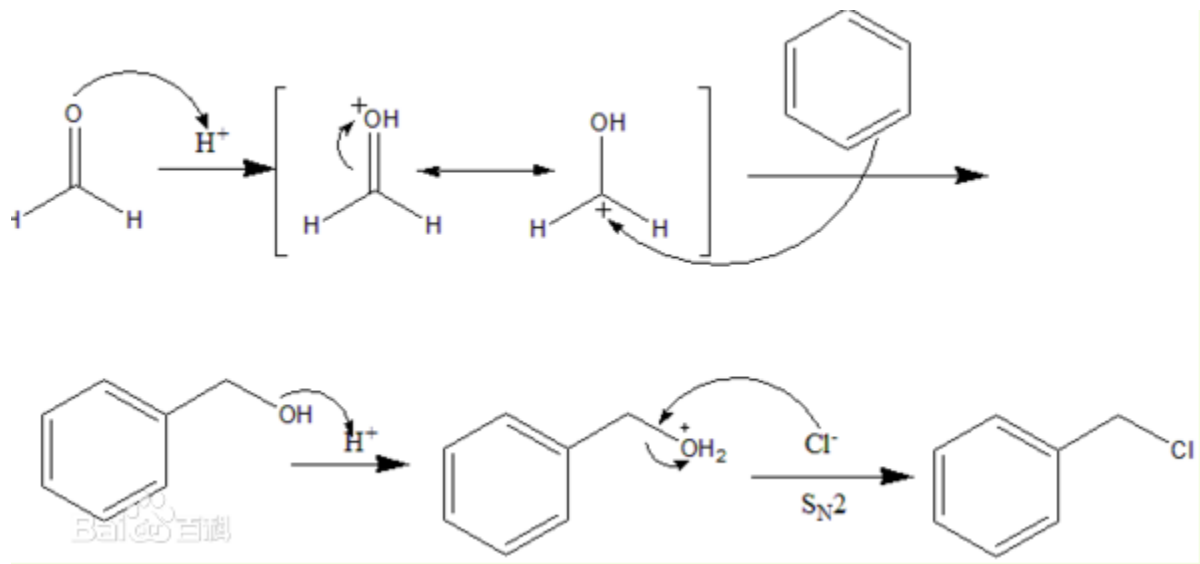


# 1,2-二腈基取代

芳杂环氯甲基化后, 与 KCN(主要的)或NaCN 反应产生腈基, 再在强碱的条件下偶联



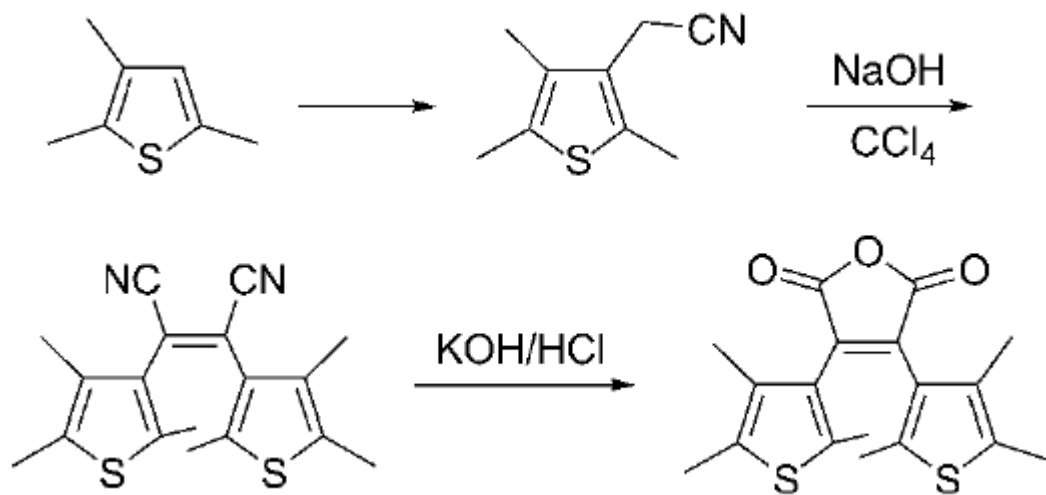
## 氯甲基化反应





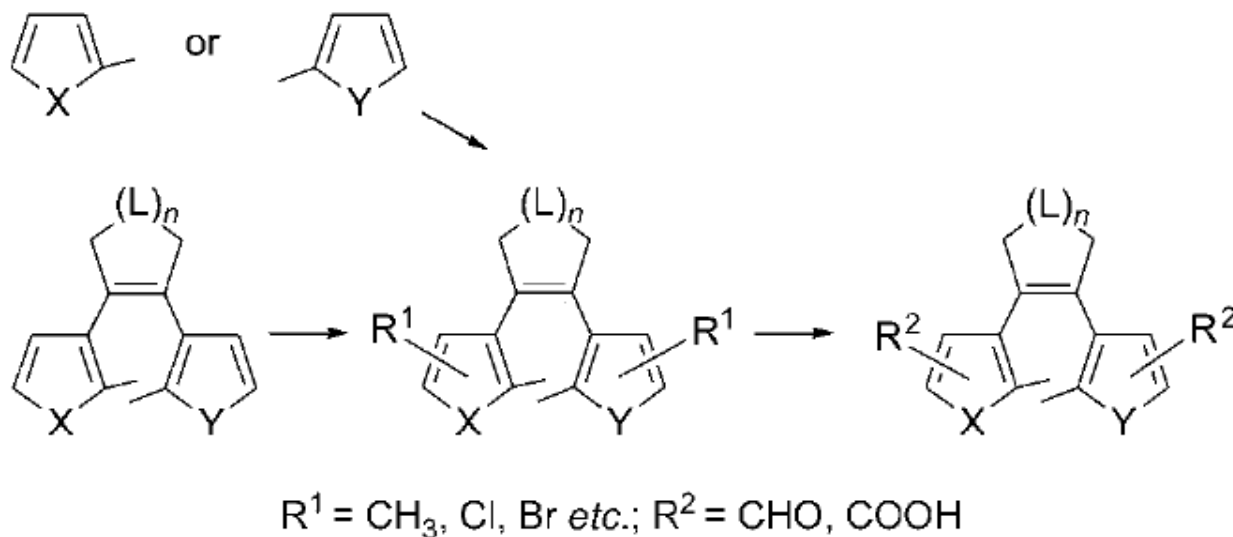
### 1.3 马来酸酐类型

将 1,2-二腈类光致变色化合物在强碱和高温的条件下回流 24 h, 然后在性条件下缩合得酸酐。



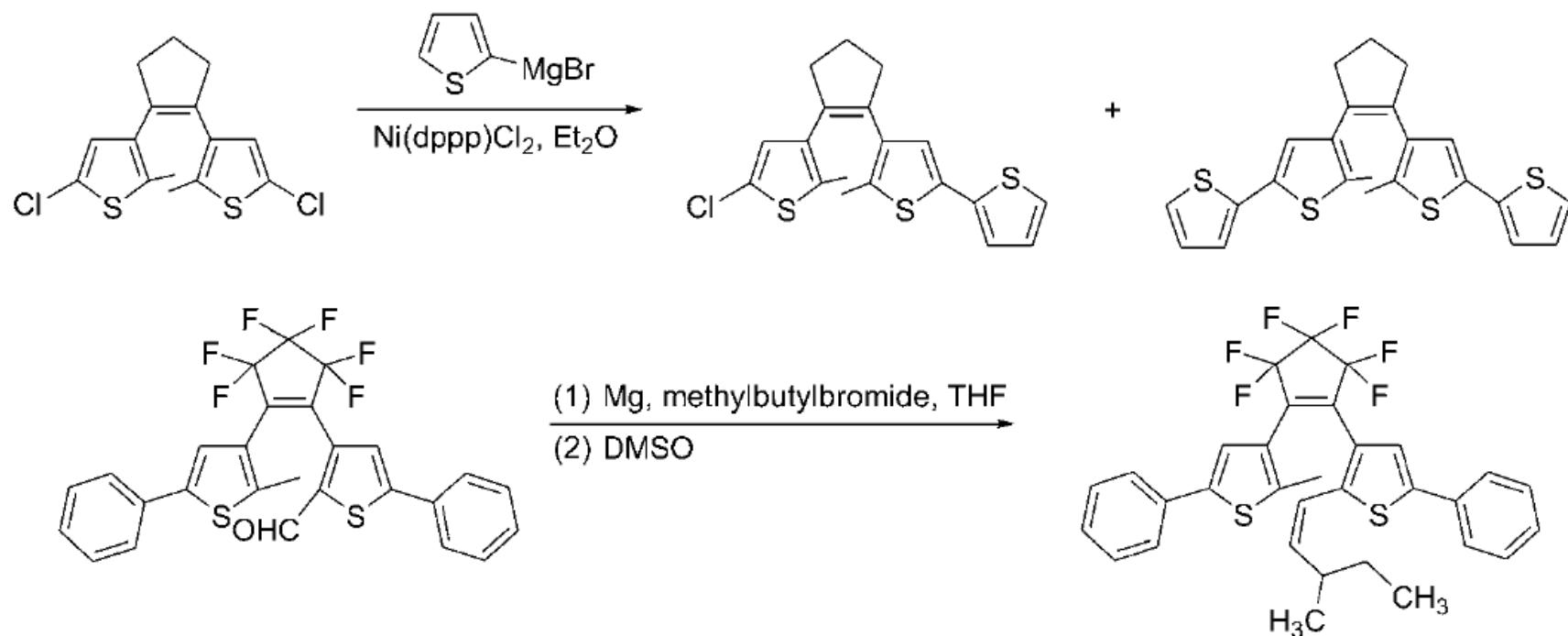
## 2.二芳基的修饰

二芳基的修饰比较复杂，它们也可以分两种方法：一种是先偶联成如第一部分所述的，简单的二芳基乙烯骨架(中间体)后再对其芳环进行修饰；另一种是先分别对单个芳环进行修饰，然后再依次连结成二芳基乙烯。这两类修饰从合成角度讲，都是用各种功能团取代芳环上的氢。最简单的取代就是用烷烃或各种卤代烃的取代，其次就是醛、酮、酸的取代。并可由此更进一步次生出第二、第三代等的修饰。



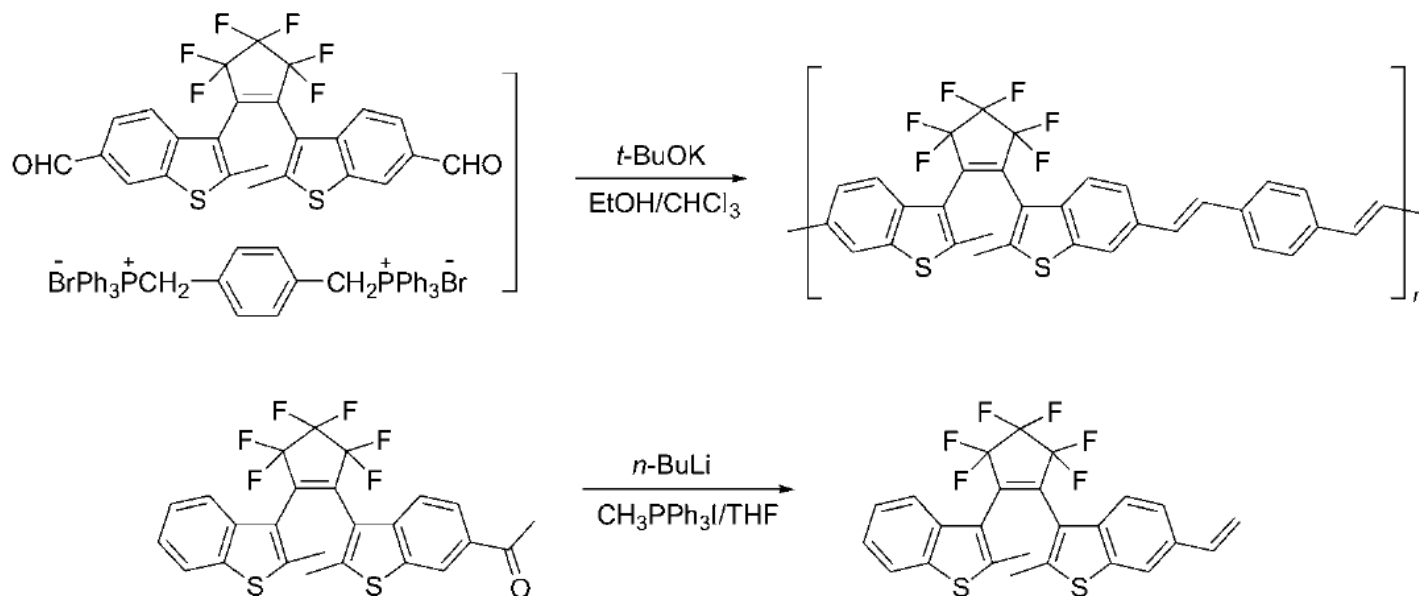
## 格氏反应

这类反应主要是通过两步的氯代、甲基取代或醛化的芳环进行再修饰, 分别与格氏试剂反应, 可制得相应的单键或双键连接的产物。



# Wittig 反应

如果想在二芳基乙烯分子的芳环上导入双键, Wittig 反应是一个很好的选择. 它以含醛、酮的二芳基乙烯分子为底物, 可以合成一些其它方法难以得到的产物。





### 1.4.3 二芳基乙烯类化合物的性质

#### (1) 热稳定性

乙烯双键两端连接的芳杂环化合物的芳香化稳定能大小显著影响着二芳基乙烯分子的热稳定性，分子的热稳定性随着芳香化稳定能的降低而升高。当二芳基乙烯分子结构含有拉电子基团取代基时，闭环状态时分子结构中光活性中心的碳-碳键强度会因此减弱，从而降低分子稳定性。



## (2) 耐疲劳性

Irie 等在实验中发现分子结构是对化合物耐疲劳性有显著的影响，其中由于苯并噻吩基对单重态的氧有非常强的抵抗力，在 4 位和 5 位引入取代基可以有效阻止不必要的重排反应，从而提高化合物的耐疲劳性。

Hanazawa 的报道中提到二芳基乙烯分子结构中乙烯双键基础上的桥连单元为具有拉电子性的全氟环戊烯时可以提高化合物的耐疲劳性。





### (3) 光异构化量子产率

由于二芳基乙烯化合物在光照前就同时存在着顺反异构体，而在光致变色异构化过程中只有反平行构象的分子可以进行环化反应，所以化合物中反平行构象的含量对光异构化量子产率有很大的影响，随着化合物中开环态时反平行构象的增加，化合物关环量子产率也随之增加。因此可以在芳环上引入位阻较大的取代基或将二芳基乙烯分子与聚合物主链连接，提高反平行构象含量，从而提高环化量子产率。



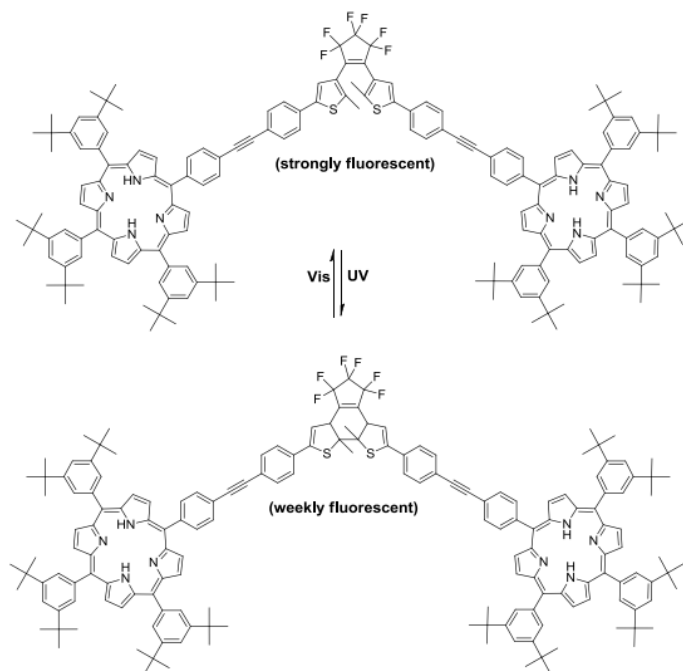
## (4) 响应时间

光致变色材料的光响应时间也是应用性能中考虑的一项重要参数。快响应时间使二芳基乙烯类化合物从众多光致变色材料中脱颖而出的重要优势之一。全氟环戊烯类二芳基乙烯的响应时间能达到皮秒级，使其在信息存储和无损读出中具有潜在应用前景。

## 1.4.4 二芳基乙烯类化合物的应用

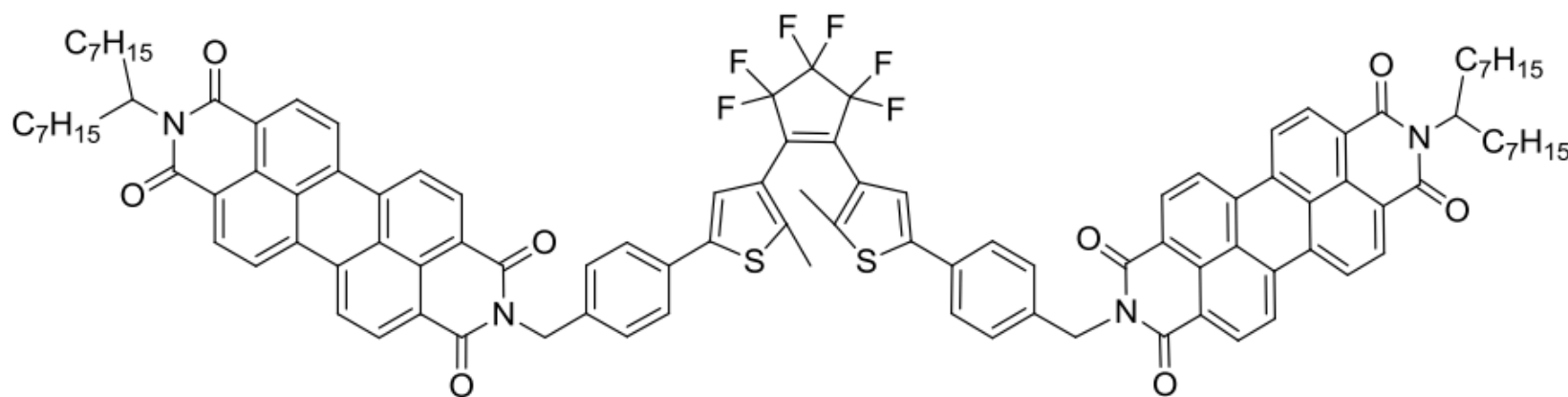
### (1) 信息存储和无损读出

研究发现利用弱荧光读取信息基本可以实现无损读出且灵敏度高于传统的读取方法。如 Osuka 等将含四苯基卟啉的取代基引入二芳基乙烯所获得的化合物（如图所示），具有高环化率和荧光量子产率，低裂环量子率，闭环体的荧光极弱。



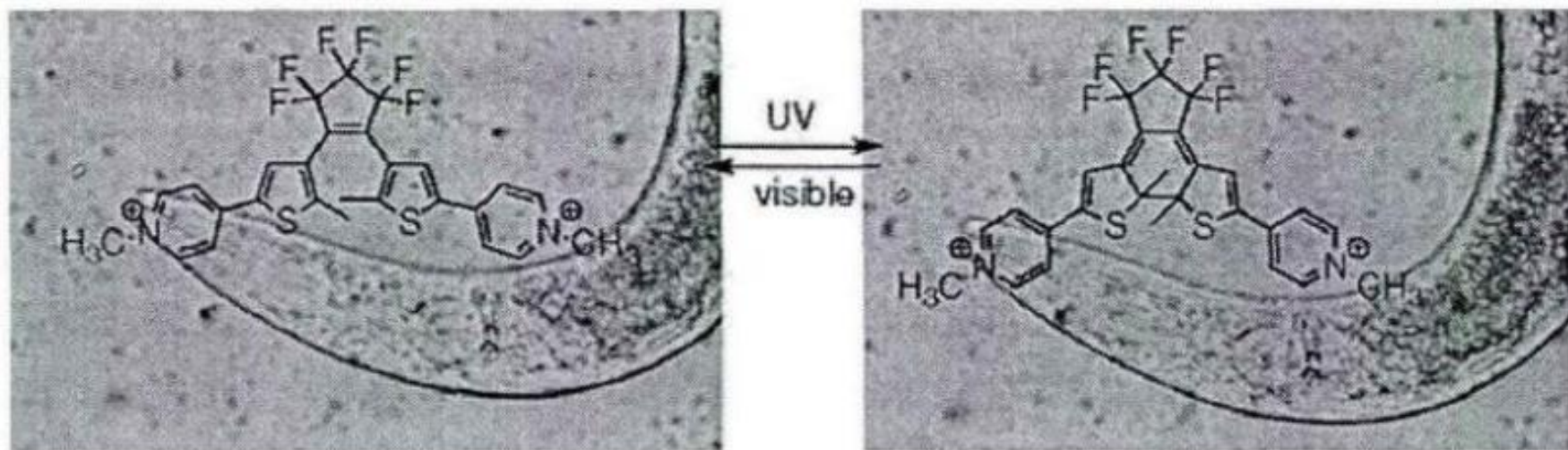
## (2) 全光晶体管

Pärs 等在二芳基乙烯分子两端分别引入带有四个亚甲基组成的柔性链的花二酰亚胺衍生物得到新型的二芳基乙烯荧光分子（如图 所示），通过不同波长紫外/可见光的循环照射，实现荧光输出的“开—关”状态的转换。转换光对荧光基团的荧光强度进行调控，从而实现了室温条件下工作的全光晶体管。



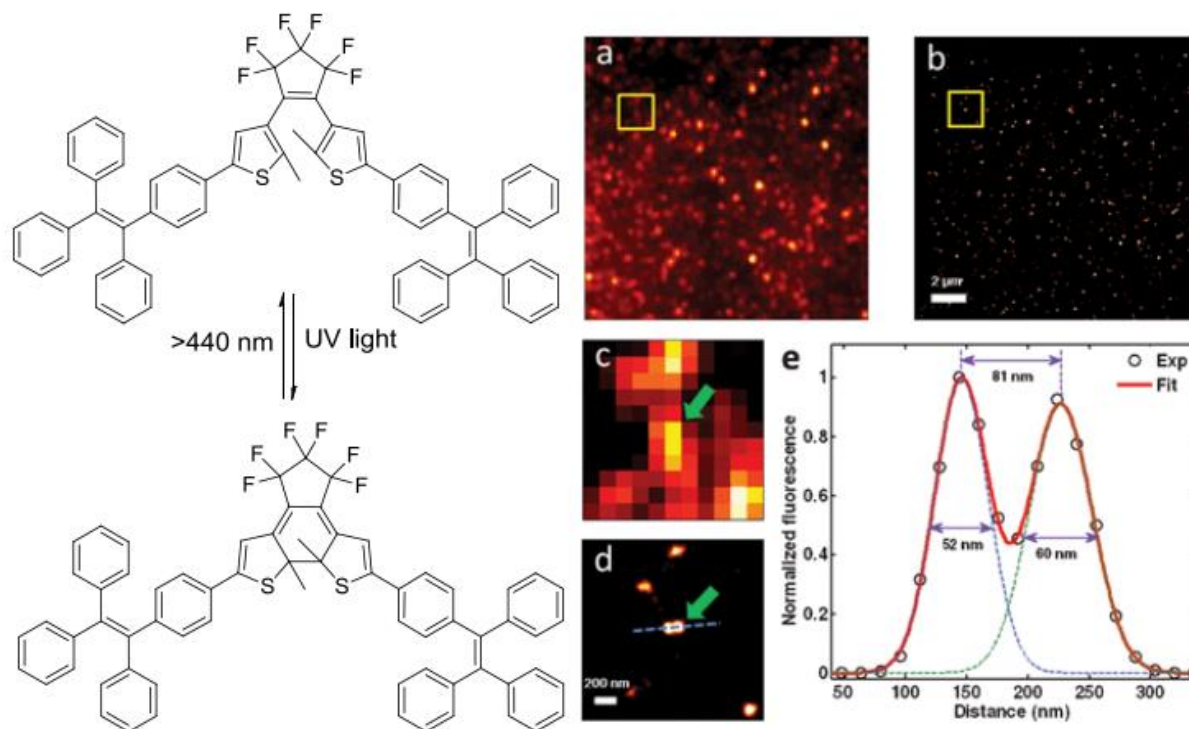
### (3) 生物成像

2009 年由 Branda 等在活体蠕虫中加入二芳基乙烯吡啶盐，能同时实现荧光开关和光致变色性能，如图所示。并且，作用于活体蠕虫体内的二芳基乙烯吡啶盐分子结构中的电荷分布随着光开关的变化而变化的特性对蠕虫的行动有显著的影响，揭示了二芳基乙烯荧光分子开关在生物成像领域的应用。



## (4) 超分辨成像

2013 年李冲等首次将二芳基乙烯应用于超分辨成像。在二芳基乙烯分子两端 共轭连接四苯基乙烯荧光分子得到新型二芳基乙烯荧光分子，通过不同波长的照射实现荧光分子开关能力，根据荧光强度的变化采集超分辨图像，实现了纳米级的定位精度。







## 1.5 俘精酸酐类有机变色材料

### 1.5.1 俘精酸酐类化合物的研究概况

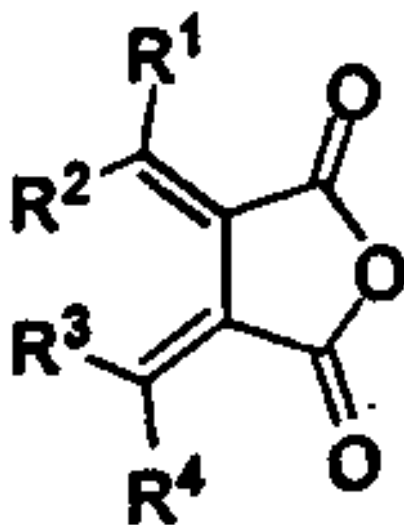
### 1.5.2 俘精酸酐类化合物的变色原理

### 1.5.3 俘精酸酐类化合物的结构及合成方法



### 1.5.1 俘精酸酐类化合物的研究概况

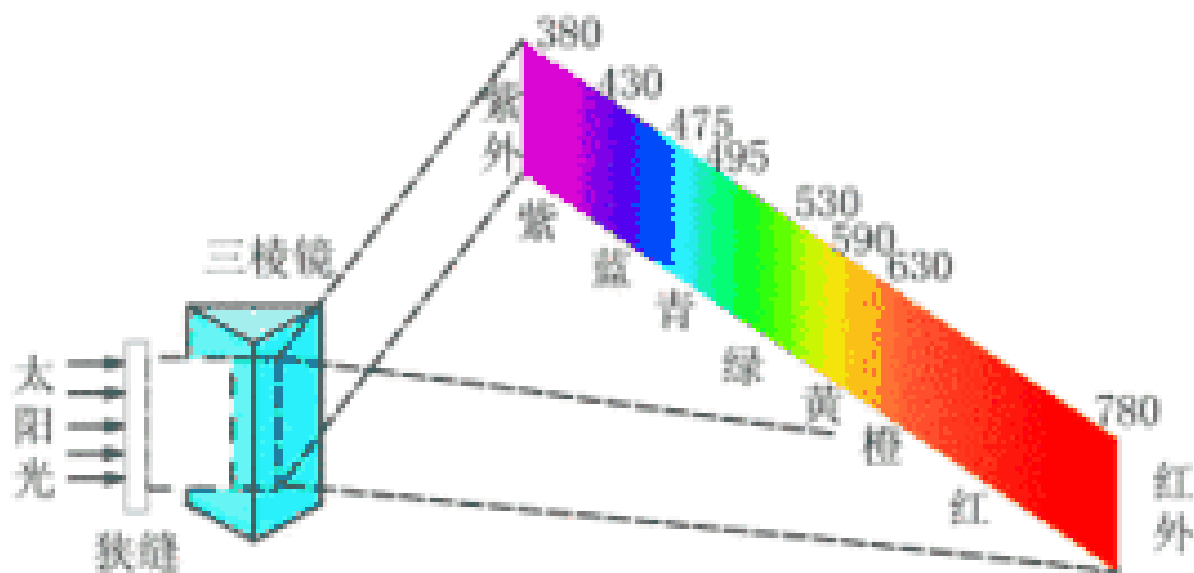
20世纪初，Stobbe 利用琥珀酸酐与醛酮类化合物缩合，得到了一系列琥珀酸酐产物，并发现其中琥珀酸酐与芳香族醛、酮缩合的产物具有光致变色性。他称这类丁二酸酐的二亚甲基衍生物为“俘精酸酐”(如下图所示，式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  四个取代基中至少有一个是芳香环，以形成  $4n+2$  体系)。



1978年，Heller 对俘精酸酐进行了深入的研究，研究发现，当以杂环代替苯环时，其光致变色性质得到大大改善，去色体和呈色体均有较好的热稳定性，并且两者的光吸收谱相互分离，这一特点正是光信息存储材料所要求的，因此俘精酸酐是最有希望应用于光信息存储的有机光致变色材料之一。

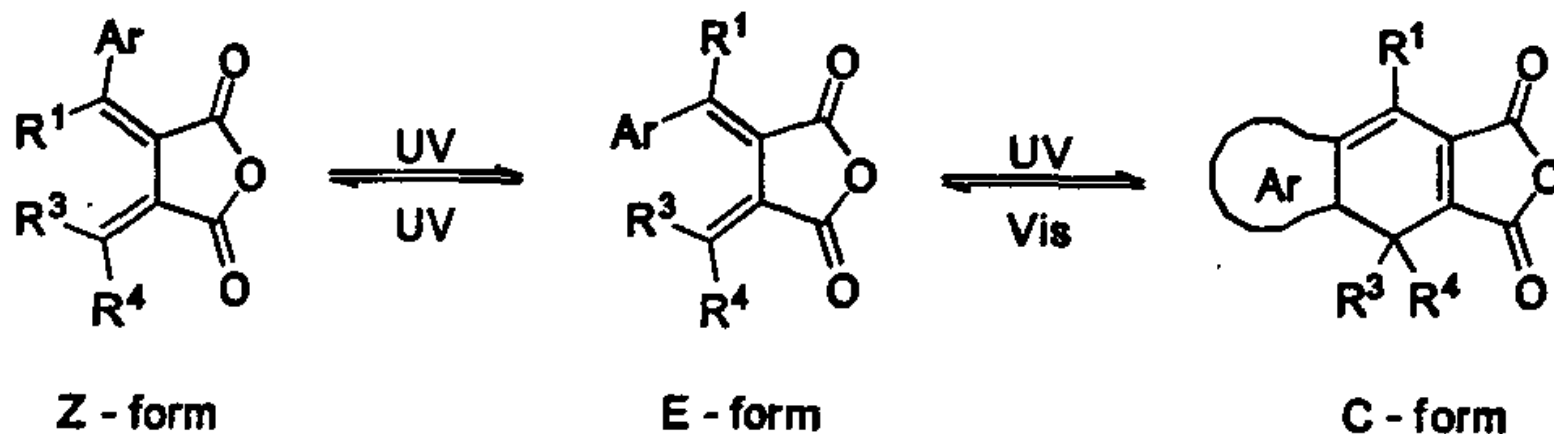


Tomoda 等人系统的比较了杂环俘精酸酐的光谱性质和光致变色性能，结果表明，不同杂环类型和杂环上不同的取代基对俘精酸酐光致变色性能有较大影响。杂环类型不仅可以影响俘精酸酐及其呈色体的吸收波长和光反应的量子产率，而且影响俘精酸酐及其呈色体的抗疲劳性和热稳定性。



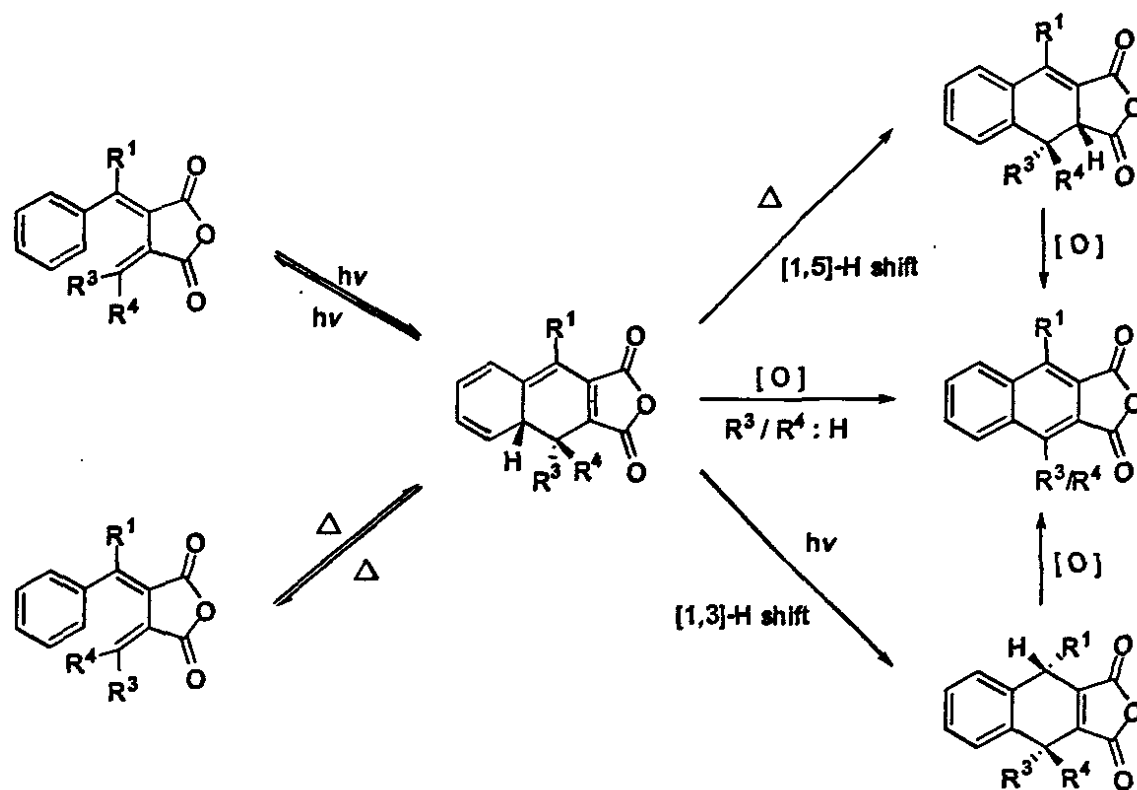
## 1.5.2 俘精酸酐类化合物的变色原理

俘精酸酐的光致变色反应是基于可逆的光诱导的己三烯和环己二烯之间的互变，是符合Woodward—Hoffmann选择规则的协同反应，其光致变色反应如下图所示。



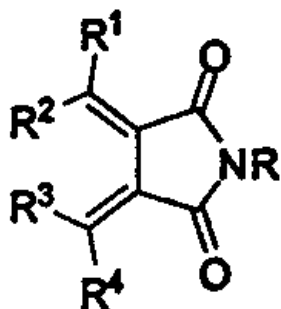


芳基取代的俘精酸酐是众多光致变色体系中最重要的一类，其呈色体根据其结构不同一般呈黄、橙、红或蓝色，具有显著的溶剂化显色现象，而去色体的吸收光谱则几乎不受溶剂影响。当芳环(如苯基)的a位置为氢时，此呈色—去色循环中存在一些不可逆的副反应，如：光化学顺反异构化、氧化、氢迁移、和呈色体的热力学开环反应等，如下图所示。

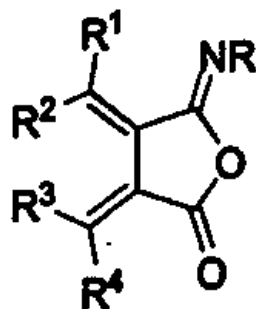


### 1.5.3 俘精酸酐类化合物的结构及合成方法

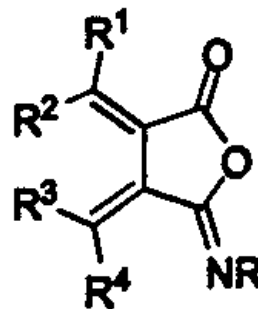
#### 1、俘精酸酐衍生物



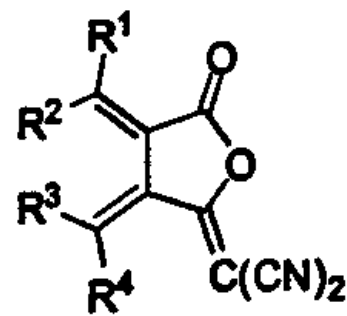
I



II



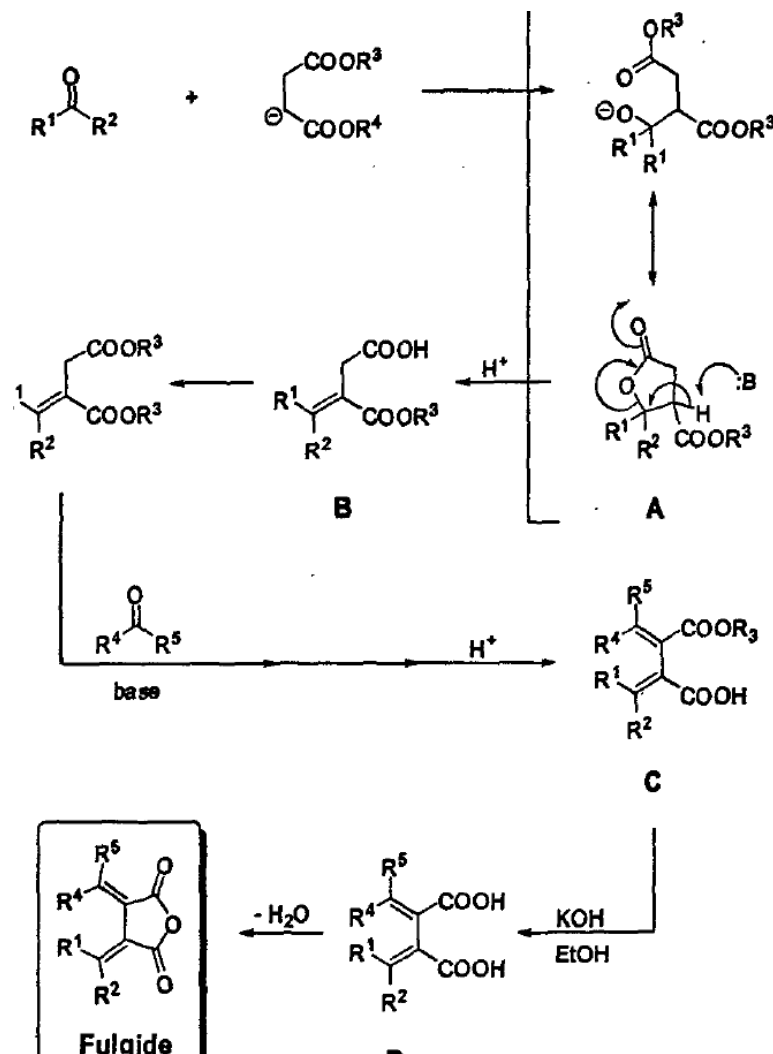
III



目前，主要研究的俘精酸酐衍生物有；俘精酰亚胺(I)、异俘精酰亚胺(II)以及俘精酸酐的氰基化衍生物(III)

## 2、俘精酸酐的合成

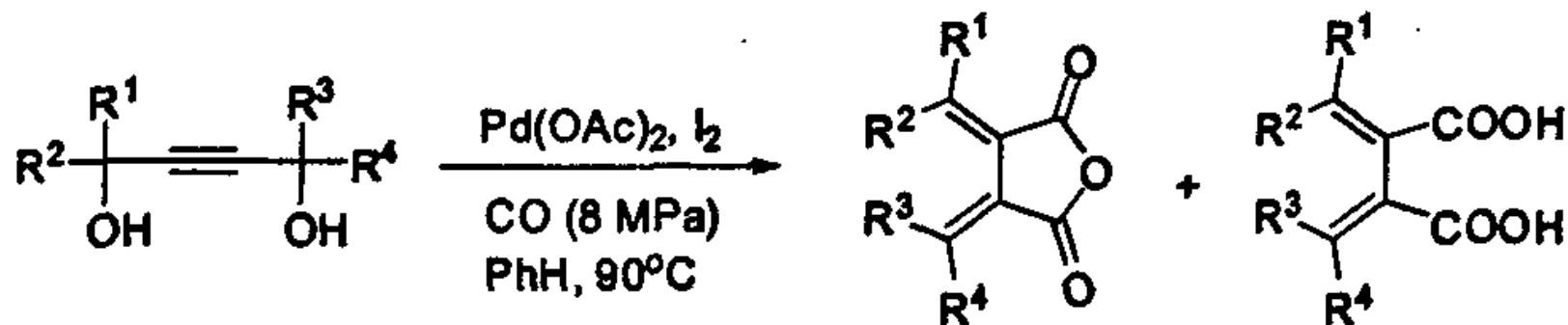
由Stobbc提出的stobbe缩合反应是合成俘精酸酐最主要，也是最常用的方法，反应过程如下图所示。





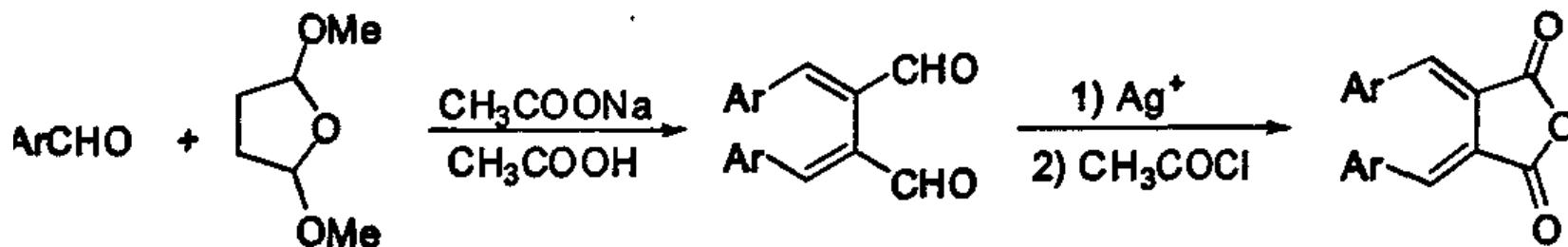
## Pd催化羰基化路线

Kiji等用取代的1,4-丁炔二醇与一氧化碳, 在Pd催化下, 高压反应, 制得了的俘精酸酐和相应的俘精酸。



## 其它方法

Lepage等，用苯甲醛与2,5-二甲氧基四氢呋喃在醋酸钠的作用下缩合，再经氧化、脱水，合成了俘精酸酐。



Kobrich等利用Pd催化二聚反应，也合成了二苯亚甲基俘精酸酐。

