

4, 4 - 二氨基-2, 2 - 联吡啶的合成及光谱性质

杨茂志 陈秀英 刘延福 郑昌戈

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号 214122)

摘 要 设计出一种简便、有效、安全的 4, 4 - 二氨基-2, 2 - 联吡啶的超声波合成方法, 利用红外光谱、核磁共振氢谱和熔点的测试对产物进行了表征, 并测试了产物的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱。最终产物的收率有了较大提高。

关键词 4, 4 - 二氨基-2, 2 - 联吡啶, 超声波, 光谱性质, 合成方法。

中图分类号: O 657. 2; O 657. 33 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2008)02-0190-05

1 前言

2, 2 - 联吡啶及其衍生物和金属离子有着较强的配合能力, 这类配体已成为现代配位化学中应用最为广泛的螯合配体之一, 并广泛应用于分子催化、太阳能转换、比色分析、除草剂、分子识别、抗肿瘤药物及核酸探针等领域^[1-4]。配合物的光电性质与配体上的取代基有着密切联系, 对取代基的研究也就越来越受到关注。4, 4 - 位的取代基团不但合成方法简便而且能使配体在空间位置上容易与金属配合, 因此通过改变 4, 4 - 位的取代基团来改变配合物的性质成为一种普遍的研究方法。目前, 关于用 4, 4 - 二氨基-2, 2 - 联吡啶作为配体的配合物在光化学和电化学方面的应用已有较多研究^[5-7]。

4, 4 - 二氨基-2, 2 - 联吡啶的合成方法国内至今仍未见报道, 国外相关文献^[8, 9]也较少, 且其操作复杂, 收率较低。本文以 2, 2 - 联吡啶为原料, 合成得到 4, 4 - 二氨基-2, 2 - 联吡啶, 简化了实验操作, 提高了目标产物的收率。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

DRX 300 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司), WRS21B 数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司), Nicolet FT-IR 460 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), RE257AAA 型旋转蒸发器(上海伊利仪器制造有限公司), RF25301PC 荧光分光光度计(日本岛津公司), Cary250 紫外可见分光光度计(美国 Varian 公司)。

2, 2 - 联吡啶、双氧水、冰乙酸、发烟硝酸、发烟硫酸(CP)、80% 水合肼、无水乙醇(CP)、10% Pd/C。所用试剂如未说明均为分析纯, 实验用水为去离子水。

2.2 合成路线

合成路线如图 1:

联系人, 电话: (0510) 89880763; E-mail: cgzheng@126.com

作者简介: 杨茂志(1979—), 男, 山东省德州市人, 硕士研究生, 主要从事有机/配位化学的研究工作。

收稿日期: 2007-11-13; 接受日期: 2007-11-26

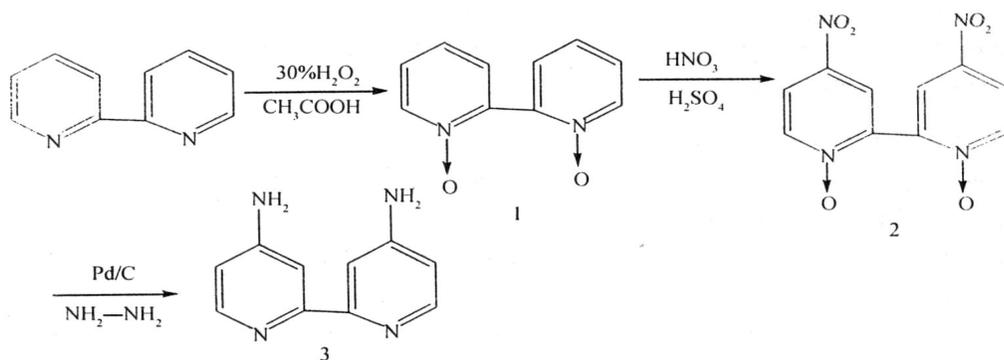


图 1 4, 4 - 二氨基-2, 2 - 联吡啶的合成路线

2.3 化合物的合成

化合物 2, 2 - 联吡啶-*N,N* - 氧化物, 4, 4 - 二硝基-2, 2 - 联吡啶-*N,N* - 氧化物的合成均参照文献^[8-12]方法合成。

2, 2 - 联吡啶-*N,N* - 氧化物 (1): 将 20g (128mmol) 2, 2 - 联吡啶和 30mL 30% 双氧水加入到 130mL 冰乙酸中, 加热搅拌, 使温度保持在 75—80 之间, 3h 后再加入 25mL 30% 双氧水, 继续反应 6h, 旋转蒸发除去乙酸和水, 将所得产物用水重结晶, 得白色固体 22.46g (119mmol), 收率 93.2%。

4, 4 - 二硝基-2, 2 - 联吡啶-*N,N* - 氧化物 (2): 冰浴条件下, 将 6g (31.9mmol) 2, 2 - 联吡啶-*N,N* - 氧化物溶于 25mL 发烟硫酸和 20mL 发烟硝酸中, 待固体全部溶解后, 改为油浴加热, 使温度保持在 100 左右, 8h 后停止反应。将反应液倒入 150mL 冰水混合物中, 立即有黄色固体沉淀产生, 抽滤并用水洗涤, 真空干燥得固体 5.43g (19.5mmol), 收率 61.2%。

4, 4 - 二氨基-2, 2 - 联吡啶 (3): 将 2g (7.2mmol) 4, 4 - 二硝基-2, 2 - 联吡啶-*N,N* - 氧化物, 1g 10% Pd/C 催化剂加入到 120mL 无水乙醇中, 开启超声波清洗器, 温度保持在 50 左右, 缓慢滴加 4mL 水合肼和 20mL 无水乙醇的混合液, 约 1h 滴加完毕, TLC 跟踪监测反应进度, 2h 后停止反应, 过滤, 旋蒸除去乙醇并用水重结晶, 真空干燥得固体 1.22g (6.5mmol), 收率 91.2%。

3 结果与讨论

3.1 反应条件对实验结果的影响

3.1.1 发烟硝酸和发烟硫酸的投入量对收率的影响

文献^[13]报道单吡啶氧化物硝化时发烟硝酸和发烟硫酸的投入量远远大于原料的量, 收率达到 80%—90%, 故在合成 4, 4 - 二硝基-2, 2 - 联吡啶-*N,N* - 氧化物时, 增加了发烟硝酸和发烟硫酸的投入量, 以使硝化更充分, 收率更高。4, 4 - 二硝基-2, 2 - 联吡啶-*N,N* - 氧化物的收率由文献^[11, 12]中的 45% 以下提高到了 61.2%。中间体 1 与发烟硫酸和发烟硝酸的投入量 (物质的量之比) 与收率的关系如表 1 所示:

表 1 中间体 1 与发烟硫酸和发烟硝酸的物质的量之比及收率表

原料/ H_2SO_4/HNO_3	1 9 4 5	1 10 10	1 12 12	1 14 14	1 16 16
产率 (%)	43.5	56.4	61.2	61.5	61.9

从表 1 可以看出随着发烟硫酸和发烟硝酸投入量的增加 4, 4 - 二硝基-2, 2 - 联吡啶-*N,N* - 氧化

物的收率也随之增加,但是当中间体 1/H₂SO₄/HNO₃ 物质的量之比达到 1 : 12 : 12 时,再增加发烟硫酸和发烟硝酸的投入量收率增加不明显。并且浓硝酸过量太多易分解,因此选择中间体 1/H₂SO₄/HNO₃ 的物质的量之比为 1 : 12 : 12。

3.1.2 超声波对收率的影响

超声波是现代有机合成化学的手段之一,超声波的化学作用主要是通过液体的空化作用完成的,因此超声波具有均相和脱气的作用。

实验中不使用超声波时,在回流状态反应 10h,目标产物收率为 83.7%。使用超声波后,在 50 反应 2h,目标产物收率为 91.2%,反应条件变得更为温和,反应时间大大缩短且收率更高。另外超声波可以使反应过程中产生的氨气更快的脱离反应体系,利于反应向正方向进行,提高产物的收率。同时本实验最后一步为还原反应,超声波使反应液中的溶氧量降低利于反应的进行,并且超声波把 Pd/C 催化剂更均匀的分散到溶液中,使其催化效率更高,有利于提高产物的收率。

3.2 4,4'-二氨基-2,2'-联吡啶的表征

红外谱图如图 2 示:

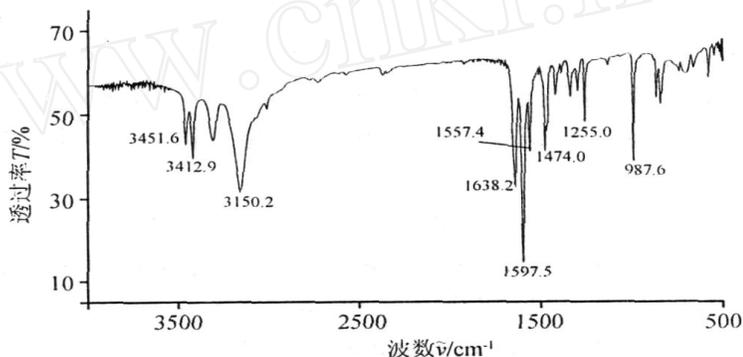


图 2 4,4'-二氨基-2,2'-联吡啶的红外谱图

从图 2 可以看出: 3451.6 cm⁻¹、3412.9 cm⁻¹ 处为吡啶环上 N—H 的伸缩振动特征吸收峰, 1638.2 cm⁻¹ 处为芳香环上 N—H 的弯曲振动特征吸收峰, 3150.2 cm⁻¹ 处为芳香环上 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1597.5、1557.4、1474.0 cm⁻¹ 处为吡啶环的骨架振动吸收峰。

¹H-NMR 谱结果如表 2:

表 2 4,4'-二氨基-2,2'-联吡啶¹H-NMR 数据

¹ H-NMR (300M z, δ _H /ppm)			
6.02(4H, s, NH ₂)	6.43(2H, dd, Ar-H)	7.50(2H, s, Ar-H)	8.01(2H, d, Ar-H)

通过上述红外谱图和¹H-NMR 谱分析,结合熔点测试表明产物为目标产物。

3.3 紫外-可见吸收光谱和荧光光谱性质

将 2,2'-联吡啶和 4,4'-二氨基-2,2'-联吡啶分别溶于无水乙醇,配制成浓度为 1 × 10⁻⁵ mol/L 的溶液,测得的 UV-Vis 吸收光谱如图 3 所示: 2,2'-联吡啶在 236nm 处有一中强吸收峰而 4,4'-二氨基-2,2'-联吡啶中与之对应的吸收峰移动至 241nm,原因是助色团—NH₂ 的引入产生了 p-π 共轭效应,使 π-π* 跃迁的能量降低,导致 4,4'-二氨基-2,2'-联吡啶(241nm) 比 2,2'-联吡啶(236nm) 的波长红移了 5nm; 2,2'-联吡啶在 200nm 处有一较强尖峰,在 282nm 处有一较强吸收峰,而 4,4'-二氨基-2,2'-联吡啶在 201nm、300nm 左右的峰变得很微弱,可能是由于—NH₂ 的引入产生了空间位阻,使两个环不处于同一个平面,破坏了两个环共平面时的大共轭体系,导致 π-π* 跃迁

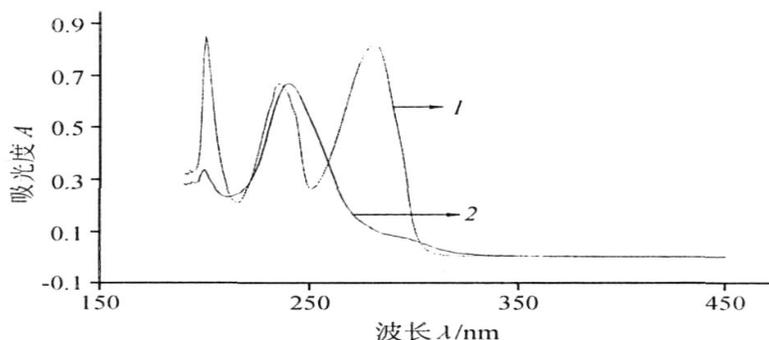


图3 4,4-二氨基-2,2-联吡啶与2,2-联吡啶的紫外-可见吸收光谱图

曲线1、2——分别为2,2-联吡啶和4,4-二氨基-2,2-联吡啶的紫外-可见吸收光谱

的几率减小,从而使吸收强度减弱。

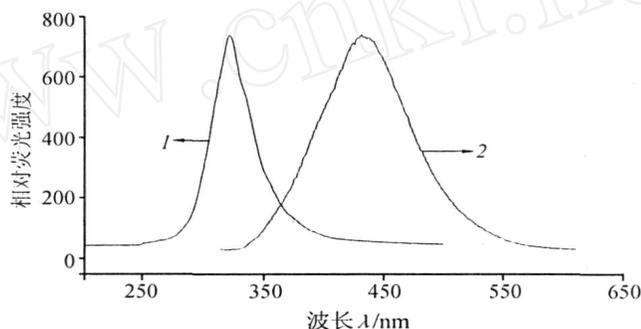


图4 2,2-联吡啶与4,4-二氨基-2,2-联吡啶的荧光光谱图

曲线1、2——分别为2,2-联吡啶和4,4-二氨基-2,2-联吡啶的荧光光谱

将2,2-联吡啶和4,4-二氨基-2,2-联吡啶分别溶于异丙醇,配制成浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的溶液,测得的荧光光谱如图4所示,由图4可知:当激发波长为306nm时,2,2-联吡啶的最大发射在323nm处;当激发波长为310nm时,4,4-二氨基-2,2-联吡啶的最大发射在432nm处。

4 结论

本文以2,2-联吡啶为原料,设计出一种简便、有效、安全的4,4-二氨基-2,2-联吡啶的合成方法,且各中间体产率均较高。超声波的使用使目标产物4,4-二氨基-2,2-联吡啶的收率提高到91.2%,对其他芳香环上硝基还原为氨基的反应具有借鉴意义。

参考文献

- [1] Bruce D, McCall J, Richter M. Effects of Electron Withdrawing and Donating Groups on the Efficiency of Tris (2, 2'-Bipyridyl) Ruthenium (II) / Tri-n-Propylamine Electrochemiluminescence[J]. *Analyst*, 2002, **127**: 125—128
- [2] Maruyama K, Mishina Y, Minagawa K *et al*. DNA Sensor with a Dipyrrophenazine Complex of Osmium (II) as an Electrochemical Probe[J]. *Anal. Chem.*, 2002, **74**(15): 3698—3703
- [3] Paul D B, Zheng C, Alistair J. G *et al*. Fridrich Szemes and Trevor Wear, Anion Recognition by Novel Ruthenium (II) Bipyridyl

- Calyx A rene Receptor Molecules[J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, **10**: 1269—1271.
- [4] Gratzel Z M, Fraser D M, Glucose Oxidase Mediation by Soluble and Immobilized Electroactive Detergents[J]. *Bioelectrochem.*, 1996, **11**(3): 305—315.
- [5] Holmlin R E, Yao J A, Jacqueline K. Barton Dipyrrophenazine Complexes of Os(II) as Red-Emitting DNA Probes: Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties[J]. *Inorg. Chem.*, 1999, **38**: 174—189.
- [6] McInnes E J L, Farley R D, Rowlands C C *et al* On the Electronic Structure of $[Pt(4,4\text{-}X_2\text{-bipy})Cl_2]^{0/+2}$: an Electrochemical and Spectroscopic(UV/Vis, EPR, ENDOR) Study[J]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, **2**: 4203—4208
- [7] Barqawi K R, Löbet A, Mayer T J *et al* Synthetic Design of MLCT Excited States Ligand-Substituted, Mono-2, 2'-Bipyridine Complexes of Ru(II)[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**: 7751—7759.
- [8] Maerker G, Case F H. The Synthesis of Some 4, 4'-Disubstituted 2, 2'-Bipyridine[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**: 2745—2478
- [9] Arai K, Mutai T, Shigemitsu Y *et al* 6-Amino-2, 2'-Bipyridine as a New Fluorescent Organic Compound[J]. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1996, **2**: 613—617.
- [10] 孙楠, 王伟, 莫卫民等. 4-氨基-2-氯吡啶的合成[J]. *Chinese Journal of Pharmaceuticals*, 2005, **36**: 534—539.
- [11] Searls T, McLaughlin L W. Synthesis of the Analogue Nucleoside 3'-Deaza-2'-deoxycytidine and Its Template Activity with DNA Polymerase[J]. *Tetrahedron*, 1999, **55**: 11985—11996
- [12] Cook M J, Lewis A P, McAuliffe G S *et al* Luminescent Metal Complexes Part I. Tris-Chelates of Substituted 2, 2'-Bipyridyls with Ruthenium(II) as Dyes for Luminescent Solar Collectors[J]. *Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1984, 1293—1301.
- [13] Krohnke F, Schaefer H. Synthesis Using the Michael Addition of Pyridium Salts[J]. *Chem. Ber.*, 1962, **95**: 1098—1099.

Synthesis and Spectral Properties of 4, 4'-Diamino-2, 2'-Bipyridine

YANG Mao-Zhi CHEN Xiu-Ying LU Yan-Fu ZHENG Chang-Ge

(School of Chemical and Material Engineering of Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

Abstract 4, 4'-diamino-2, 2'-bipyridine was synthesized in a simple, effective, safe method ultrasonically from 2, 2'-bipyridine. The product was characterized by FT-IR, ^1H NMR spectra and melting point. The UV absorbance spectroscopy and fluorescence was also measured and the yield was increased greatly.

Key words 4, 4'-Diamino-2, 2'-Bipyridine, Ultrasonic, Spectroscopy, Synthesis

欢迎订阅《邮票上的杰出科学家》等论著

1. 《邮票上的光谱学和化学史》，周开亿等编，《科学出版社》1991年出版，16开，158页，附有67个国家和地区的彩色邮票(复印件，下同)176枚，每册10元。
2. 《邮票上的化学、光学和光谱学史》，周开亿主编，《光谱实验室》2006年第1期彩色抽印本(收藏本)，16开，64页，附有77个国家和地区的彩色邮票314枚，每册30元。买3送1。
3. 《邮票上的科学家——佼佼者之路》，周开亿主编，《光谱实验室》2007年第1期彩色抽印本(珍藏本)，16开，196页，附有91个国家和地区的彩色邮票533枚，每册70元。买3送1。
4. 《邮票上的杰出科学家》，周开亿主编，《光谱实验室》2008年第1期彩色抽印本(珍藏本)，16开，240页，附有104个国家和地区的彩色邮票515枚，每册90元。买5送1。

以上各书售价中均含普通印刷品邮费。

联系地址：北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林，邮编：100095。