

新型蓝光吡唑啉荧光化合物的合成与红外光谱研究

冼远芳¹, 李东风², 王宇明¹

1. 长春工业大学化学化工学院, 吉林 长春 130012

2. 长春工业大学生物工程学院, 吉林 长春 130012

摘要 用已合成的苯并噻唑吡唑啉类化合物作为参考^[1,2], 依据 Schellhammer 经验中化学结构与荧光性关系, 在吡唑啉的 1-位引入了苯并噻唑基或苯并咪唑基, 3-位引入苯基衍生物, 使其具有荧光性, 5-位引入苯基作为助色团, 可使荧光谱红移。考虑 3-位苯环上若带有 $-NH_2$ 的吡唑啉化合物有利荧光性的提高, 设计合成了两种目前国内外均未见报道的带有 $-NH_2$ 的苯并噻唑及苯并咪唑吡唑啉化合物, 经荧光检测证明其荧光性能受 $-NH_2$ 的影响有所增强, 荧光发射波长处在蓝绿光的范围内, 是两种新型蓝光荧光化合物。经红外光谱分析, 确定了带有 $-NH_2$ 的苯并噻唑基或苯并咪唑基取代的吡唑啉类化合物具有的典型特征吸收峰, 确证了化合物的结构。为利用红外光谱分析此类新型化合物的结构提供了便捷的方法。

关键词 苯并咪唑; 苯并噻唑; 吡唑啉; 荧光化合物; 红外光谱

中图分类号: O433.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)07-1617-04

引言

用吡唑啉化合物制备的材料是一种性能优异的蓝光电致发光材料^[1-3]。它具有很高的荧光量子效率, 发光波长窄, 色纯度高^[4-6], 可用于毛和丝的荧光增白剂, 利用荧光探针技术预测药物相互作用强度^[7], 制备以等摩尔空穴传输材料和电子传输材料组成的混合物发光层有机电致发光 (EL) 器件^[8-11]。吡唑啉环上不同位置取代基的变化显著影响其荧光性^[12, 13]。荧光团苯并噻唑基及苯并咪唑基的引入可进一步提高荧光效率^[14], 氢键及氨基的引入可使分子间形成较强的分子间作用力。将发光基团固定在一定位置上^[12, 15], 使分子具有较低的可运动能力, 降低相互聚集或结晶造成荧光浓度猝灭, 从而提高发光量子效率。新制备的两种带有 $-NH_2$ 的苯并噻唑及苯并咪唑吡唑啉化合物是两种新型蓝光荧光化合物。通过红外光谱分析找出此类型荧光化合物的特征峰。

1 实验部分^[16-18]

1.1 试剂和仪器

2-氨基苯并咪唑, 2-氨基苯并噻唑, 80%水合肼, 均为分析纯。分析仪器采用 106 型元素分析仪, 岛津 RF-1000 型荧光光谱仪, 美国 Nicolet 360FT-IR 型红外光谱仪, 熔点测定

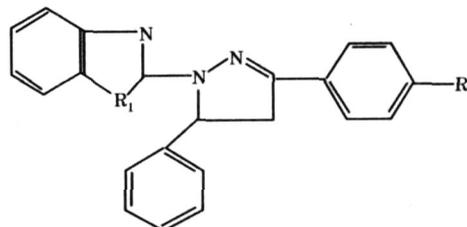
用毛细管法。

1.2 蓝光产物的合成

1-苯并噻唑基-3,5-苯基吡唑啉 (L1) 化合物及 1-苯并咪唑基-3,5-苯基吡唑啉 (L2) 化合物的合成: 在 50 mL 三颈瓶中加入 1 g 2-胍基苯并噻唑^[2]和对氨基苯叉苯乙酮^[1], 搅拌均匀后加入 20 mL 乙二醇独乙醚溶液, 回流 2 h, 冷却结晶, 抽滤, 洗涤。重结晶, 烘干, 测熔点。

1-苯并咪唑基-3-对氨基苯基-5-苯基吡唑啉 (J2) 化合物的合成: 在 50 mL 三颈瓶中加入 0.3 g 2-胍基苯并咪唑^[2]和对氨基苯叉苯乙酮^[1], 搅拌均匀后加入 10 mL 乙二醇独乙醚溶液, 回流 3 h, 冷却结晶, 抽滤, 洗涤。重结晶, 烘干, 测熔点。

上述四种产物的基本结构式列于 Scheme 1。四种化合物的取代基列于表 1。



Scheme 1 Structure of the compounds

收稿日期: 2007-02-06, 修订日期: 2007-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(29974013)和教育部归国留学科研启动金项目(2006-331)资助

作者简介: 冼远芳, 女, 1959年生, 长春工业大学化学化工学院副教授 e-mail: xyflg@163.com

Table 1 Substituent groups of 4 compounds

取代基	化合物			
	L1	L2	J1	J2
R1	S	NH	S	NH
R2	H	H	NH ₂	NH ₂

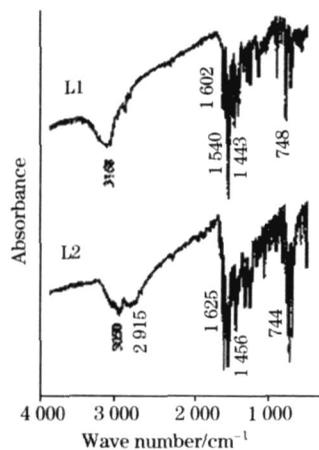


Fig 1 IR spectra of L1 and L2 middle compounds

2 结果与讨论

2.1 元素分析

J1 和 J2 化合物元素分析数据列于表 2。

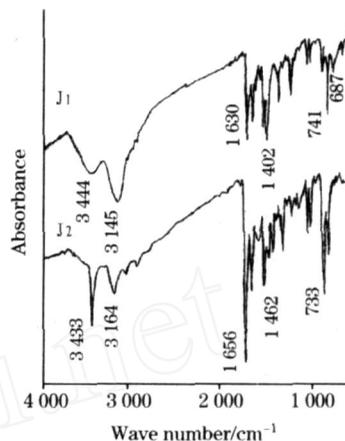


Fig 2 IR spectra of J1 and J2 middle compounds

Table 2 Elemental analysis data of the compounds

化合物	化学式	结晶形态	产率/ %	熔点/	元素分析/ %		
					C	H	N
J1	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ S	黄绿色晶体	85.2	217 ~ 219	72.21(71.32)	5.03(4.90)	15.04(15.13)
J2	C ₂₂ H ₁₉ N ₅	橙红色晶体	86.2	268 ~ 270	75.35(74.73)	5.74(5.42)	18.92(19.85)

注: 括号内为计算值

Table 3 Data of infrared spectra of four compounds

特征基团	特征峰范围/ cm ⁻¹	各化合物特征峰值/ cm ⁻¹			
		L1	L2	J1	J2
杂环吡啶 C—N	1 650 ~ 1 580	1 602	1 625	1 630	1 656
苯—取代	730 ~ 770	748	744	741	733
苯并噻唑基	1 600 ~ 1 400	1 443		1 402	
苯并咪唑基			1 458		1 462
—NH ₂	3 500 ~ 3 300			3 444	3 433

2.2 红外光谱^[19-21]

四种吡啶胺荧光化合物红外光谱图见图 1 和图 2。化合物主要基团特征吸收峰见表 3。

(1) 按文献[7]确定化合物 L1 和 L2 为所设计化合物。以此为依据分析 J1 和 J2 的红外光谱。

(2) 由红外光谱图 1 和图 2 及表 3 可见, L1 与 L2, J1 与 J2 相差 —NH。L1 与 J1, L2 与 J2 只是相差 —NH₂ 基团, 它们的波谱图形很相似, 均具有基团特征峰。

(3) 带 N—H (包括 —NH₂) 基团的混合物, 在官能区 4 000 ~ 2 500 cm⁻¹ 区间均有双峰。化合物 L2 (含有 —NH) 具有特征峰双峰 3 050 和 2 850 cm⁻¹, J1 (含有 —NH₂) 具有特征峰双峰 3 444 和 3 145 cm⁻¹, J2 (—NH, —NH₂) 具有特征峰双峰 3 433 和 3 164 cm⁻¹; 受氢键的影响, 具有 —NH₂ 基团的 J1 比 L1 双峰向高波数方向移动 40 ~ 20 cm⁻¹, 同时带有 —NH 和 —NH₂ 基团的 J2 伸缩振动增强, 双峰中高波数的 3 433 cm⁻¹ 伸缩振动峰强于只含有 —NH₂ 基团的 J1 在

3 444 cm⁻¹ 处的伸缩振动峰; 也强于只含有 —NH 基团的 L2 在 3 050 cm⁻¹ 处的伸缩振动峰。

L2 在 3 050 和 2 015 cm⁻¹ 处有较宽的双峰, J1 向高波数方向移动到 3 444 和 3 145 cm⁻¹, 并且有所加强。

L2 与 J2 比较, 吡啶胺中苯并噻唑基改为苯并咪唑基, L2 具有的 —NH₂ 的伸缩振动峰更窄而强。而 L1 具有的一 —NH₂ 的伸缩振动峰较宽而弱。

2.3 荧光光谱分析

荧光检测结果见表 4。

Table 4 Data of fluorescence spectra of the compounds

化合物	L1	L2	J1	J2
激发波长 max/ nm	384	372.8	377.6	288
发射波长 max/ nm	443.2	467.2	437.8	441.6
/ nm	59.2	94.4	60.8	153.6

新合成的两种化合物发射波长在 430 及 410 nm。根据最

长发射波长在 415 ~ 429 nm 之间, 荧光呈紫色光原则, 在 430 ~ 440 nm 间呈蓝光, 在 441 ~ 466 nm 间呈绿光兰色光。L1, J1, J2 为偏兰色的荧光化合物, 而 L2 为偏绿光兰色荧光化合物。比较 λ_{em} 值, 几种化合物荧光强度大小排序为: J2

> L2 > J1 > L2。J2 远远大于另三种化合物。因 $-\text{NH}_2$ 及 $-\text{NH}$ 均为助发射团, 可增加荧光性。并且苯并咪唑中 NH 助发光基团比吡啶啉 3-位苯环上的 $-\text{NH}_2$ 助发射团更有效增加荧光性。

参 考 文 献

- [1] XIAN Yuan-fang, LI Dong-feng, LI Hai-dong, et al(洗远芳, 李东风, 李海东, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(5): 543.
- [2] XIAN Yuan-fang, LI Dong-feng, LI Hai-dong, et al(洗远芳, 李东风, 李海东, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(3): 391.
- [3] ZHU Wen-qing, ZHENG Xin-you, JIANG Xue-yin, et al(朱文清, 郑新友, 蒋雪茵, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2005, 63(13): 1182.
- [4] ZHU Wen-qing, WU You-zhi, ZHENG Xin-you, et al(朱文清, 吴有智, 郑新友, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 509.
- [5] LEI Guang-dong, LU Zhi-yun, XIE Ming-gui(雷广东, 卢志云, 谢明贵). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2006, 18(3): 240.
- [6] CHENG Yi, CAI Ding-han, FAN Yue-ming, et al(程 艺, 蔡定汉, 范约明, 等). Chemical Technology Market(化工科技市场), 2005, 28(3): 24.
- [7] SHEN Jing-shan, SUN Dan-dan, FU Lian-chun, et al(沈景山, 孙丹丹, 付连春, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 232.
- [8] ZHONG Zhi-you, JIANG Ya-dong, WANG Tao, et al(钟志有, 蒋亚东, 王 涛, 等). Advanced Display(现代显示), 2005, (12): 39.
- [9] LIU Ke-ling(刘克玲). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 95.
- [10] WANG Jing, JIANG Wen-long, ZHAO Yi, et al(王 静, 姜文龙, 赵 毅, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2005, 26(3): 333.
- [11] SHENG Zhen-huan, ZHU Yu-lan, KAN Yu-he, et al(盛振环, 朱玉兰, 阚玉和, 等). Chemical Reagents(化学试剂), 2006, 28(1): 16.
- [12] ZHANG Hai-rong, WU Xiao-yan(张海容, 武晓燕). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(2): 346.
- [13] LI Fang, XIE Zheng-feng, LIU Fang-ming(黎 芳, 解正峰, 刘方明). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2006, 27(6): 1058.
- [14] ZHANG Hua-xi, CHEN Hao, LI Ying, et al(张华西, 陈 浩, 李 瑛, 等). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2006, 22(2): 71.
- [15] DUAN Li-tong, LIU Zheng-meng(段漓童, 刘正猛). North China Coal Medical College(华北煤炭医学院学报), 2006, 8(3): 336.
- [16] LUO Qian-fu, FAN Qu-li, HUANG Wei(罗千福, 范曲立, 黄 维). Chinese Journal of Organic Chemistry(有机化学), 2007, 27(2): 175.
- [17] LIU Xing, WANG Ya-lou, WU Guan-zhong, et al(刘 星, 王亚楼, 巫冠中, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2007, 28(4): 672.
- [18] LIANG Ying, HE Hong-wu(梁 英, 贺红武). Chinese Journal of Organic Chemistry(有机化学), 2007, 27(2): 166.
- [19] LIU Jie, YU Chang-qing(刘 杰, 于常青). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 73.
- [20] SU Ke-man, PAN Tie-ying, ZHANG Yu-lan(苏克曼, 潘铁英, 张玉兰, 著). Spectrum Analysis Means(波谱解析法). Shanghai: Huadong University of Technology Press(上海: 华东理工大学出版社), 2002. 8.
- [21] HONG Hai-shan(洪海山, 编著). The Application of Spectrum Analysis Method in Organic Chemistry(光谱解析法在有机化学中的应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1981. 48.

Synthesis of New Blue Pyrazoline Fluorescent Compounds and Study of Infrared Spectroscopy

XIAN Yuanfang¹, LI Dong-feng², WANG Yu-ming¹

1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China

2. School of Biological Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China

Abstract According to Schellhammer theory of the relation between chemical structure and fluorescent quality, and referring to the synthesized benzothiazolyl pyrazoline compounds, the authors designed 1-benzimidazolyl or 1-benzothiazolyl, 3-phenylic derivatives, which possess fluorescent property. The authors introduced 5-phenyl as auxochrome group which can make fluorescence spectrum bathochromic. If there were $-\text{NH}_2$ in the benzene ring, the fluorescence would be increased. Two kinds of benzimidazolyl and benzothiazolyl compounds with $-\text{NH}_2$ were synthesized which were not reported. The determination of fluorescence proved that its fluorescence strength is better. The fluorescence emission wavelength is in the region of green-blue light, and there are two kinds of blue light fluorescence compounds. All these compounds were characterized by elemental analysis and infrared spectroscopy. The characteristic peaks of the absorption spectra of these compounds were found by IR spectral analysis. The compound structure was determined.

Keywords Benzimidazole; Pyrazoline; Benzothiazole; Fluorescent compound; Infrared spectrum

(Received Feb. 6, 2007; accepted May 12, 2007)