

含吡啶环的双醛腙类试剂的合成及其光谱研究

李东风¹, 鲁子恺¹, 李敏²

1. 长春工业大学生物工程学院, 吉林 长春 130012
2. 吉林大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130025

摘要 有机电致发光技术在彩色大屏幕平板显示技术方面已经显示出了广阔的应用前景, 是当今国际平板显示技术领域研究的热点之一。开发性能优良的电子传输材料是提高有机及聚合物 LED 性能的关键。双席夫碱类金属配合物同时满足了电荷平衡和配位数饱和两个条件, 可以得到非常纯的荧光, 能够成为良好的电致发光材料。文章设计并合成了四种新的含吡啶环的双醛腙类化合物, 通过红外光谱、元素分析、荧光光谱对合成的化合物进行了表征, 确定了化合物结构。对所合成化合物红外光谱进行了分析, 确定了该类化合物的红外特征吸收峰; 荧光光谱表明该类化合物具有良好的荧光性, 其最大发射波长在 420 ~ 440 nm 之间, 其荧光强度的大小与衍生物中不同的取代基有关, —OH、呋喃环、胡椒醛等起供电子作用的基团, 使荧光波长发生红移。

关键词 吡啶; 双醛腙; 合成; 红外光谱; 荧光光谱

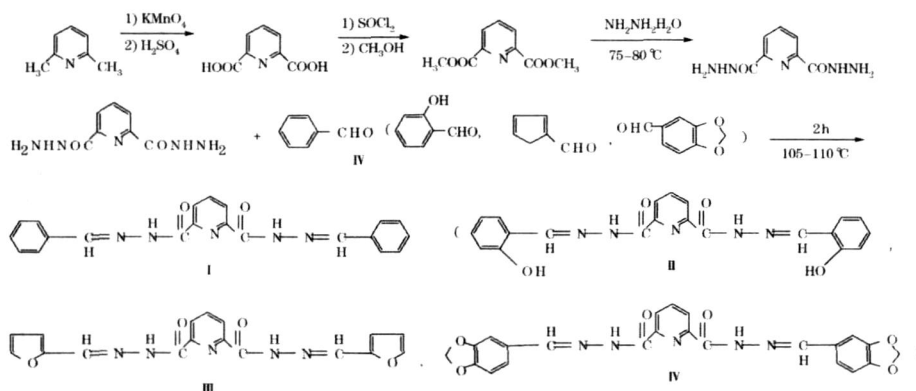
中图分类号: TQ075 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)07-1514-04

引言

腙类试剂是一类理想的荧光分析试剂, 用其测定 Al^{3+} , Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 等已显示出灵敏度高、选择性好的优点^[1-6], 腙类试剂是众多 Schiff 碱中的一种, 它形成配合物后其生物活性比配位前明显增强, 其配合物有着广泛的生物活性和抗癌活性^[7], 而双席夫碱腙类金属配合物同时满足了电荷平衡和配位数饱和两个条件, 可以得到非常纯的荧光, 能制备性能良好的非晶态薄膜, 能够成为良好的电致发光材料^[8], 因此

腙类试剂受到人们的重视。近年来人们对芳香醛、酮腙类试剂有一些报道, 但对于含吡啶环的双醛腙类试剂尚未见报道。本文用 2,6-二甲基吡啶经过氧化、酯化, 合成了 2,6-吡啶二甲酸二甲酯; 2,6-吡啶二甲酸二甲酯与水合肼反应, 合成了 2,6-吡啶二甲酰肼; 然后用 2,6-吡啶二甲酰肼与苯甲醛、水杨醛、呋喃甲醛、胡椒醛反应, 合成了四种新的含吡啶环的双醛腙类试剂。研究了此类腙试剂的红外光谱、荧光光谱特性。

含吡啶环的双醛腙类试剂合成路线见 Scheme 1,



Scheme 1 Synthesis of samples

收稿日期: 2007-01-08, 修订日期: 2007-03-20

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

作者简介: 鲁子恺, 1981年生, 长春工业大学生物工程学院硕士研究生 e-mail: luzikai@sohu.com

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

荧光光谱用 Perkin Elmer LS 55 型荧光光谱仪测定; 红外光谱用 Perkin Elmer 型红外光谱仪 (KBr 压片) 测定; 元素分析用德国产 Vario EL 型元素分析仪测定; 熔点测定用毛细管法, 温度计未加校正。所有试剂均为分析纯。

1.2 2,6-吡啶二甲酸的制备^[9]

在装有搅拌器和回流冷凝管的 2 L 烧瓶中, 加入 1 000 mL 水, 53.5 g KMnO_4 , 16.7 g 2,6-二甲基吡啶, 加热回流, 当紫色褪去时, 再加入另外的 53.5 g KMnO_4 和 200 mL 水, 由于高锰酸钾过量, 溶液略显紫色, 稍冷后, 加入 10 g 亚硫酸氢钠还原过量高锰酸钾, 冷却, 过滤出二氧化锰, 将滤出的不溶物放到 500 mL 的热水中洗涤, 过滤, 合并滤液, 将滤液浓缩至 300 mL, 过滤, 然后, 用 33.4 mL 硫酸 (70%) 酸化, 有白色沉淀析出, 过滤, 用 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸重结晶, 得白色固体 22 g, 收率 84.6%, 熔点高于 250。

1.3 2,6-吡啶二甲酸二甲酯的合成

在 250 mL 烧瓶中, 加入 16.7 g 2,6-吡啶二甲酸和 25 mL 氯化亚砷, 装上带有干燥管的冷凝管, 回流 2 h, 冷却后, 冰水浴搅拌下缓慢滴加 125 mL 无水甲醇 (开始时缓慢滴加, 避免反应过分剧烈), 加热回流 0.5 h, 冷却后过滤, 用水重结晶, 得白色固体 18.30 g, 收率 93.9%, 熔点: 122 ~ 124。

1.4 2,6-吡啶二甲酰肼的合成

在 50 mL 烧瓶中, 加入 9.75 g 2,6-吡啶二甲酸二甲酯和 50 mL 无水甲醇, 加热至溶解, 加入 10 mL 85% 的水合肼, 立即有大量白色固体析出, 过滤, 得白色固体 9.43 g, 收率 96.7%, 熔点为 278 (分解)。

1.5 目标化合物 - 的合成

在 100 mL 烧瓶中, 加入 0.005 mol 的 2,6-吡啶二甲酰肼和 50 mL 水, 加热待全溶后, 加入 0.015 mol 的苯甲醛 (水杨醛、呋喃甲醛、胡椒醛), 滴 5 滴冰醋酸, 加热、回流 4 ~ 5 h, 冷却, 抽滤, 用 $\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 重结晶, 得 , , , 四种产品。

2 结果与讨论

2.1 产物 , , 的物理性质、元素分析

有关的数据示于表 1, 元素分析测定值与计算值吻合良好。

2.2 化合物的红外光谱

化合物的红外光谱测定采用 KBr 压片, 4 000 ~ 500 cm^{-1} , 产物的红外光谱图见图 1。从图 1 可以看出,

(1) , , , 四种化合物在 3 200 cm^{-1} 附近出现了 NH 伸缩振动吸收峰;

(2) 化合物在 1 660 ~ 1 700 cm^{-1} 附近出现了 C=O 伸缩振动吸收峰;

(3) 化合物在 1 610 ~ 1 630 cm^{-1} 附近出现了 C=N 伸

缩振动吸收峰;

(4) 苯环上的 C—H 伸缩振动吸收峰出现在 3 050 cm^{-1} 左右。

(5) C=N 振动吸收峰的出现证明了苯甲醛、水杨醛、呋喃甲醛、胡椒醛与 2,6-吡啶二甲酰肼中的 $-\text{NH}_2$ 发生缩合, 形成了新的化学键 C=N 双键。

Table 1 Analytical data and some physical properties of compounds

化合物	外观	产率 / %	熔点 /	实测值(计算值) / %		
				C	H	N
	白色粉末	92	> 250	67.97 (67.91)	4.691 (4.61)	18.94 (18.86)
	浅黄色粉末	95	> 250	61.98 (62.53)	4.504 (4.25)	17.50 (17.36)
	黄色颗粒	87	> 250	58.06 (58.12)	3.913 (3.73)	20.05 (19.93)
	白色颗粒	82	> 250	60.16 (60.13)	3.832 (3.73)	15.33 (15.24)

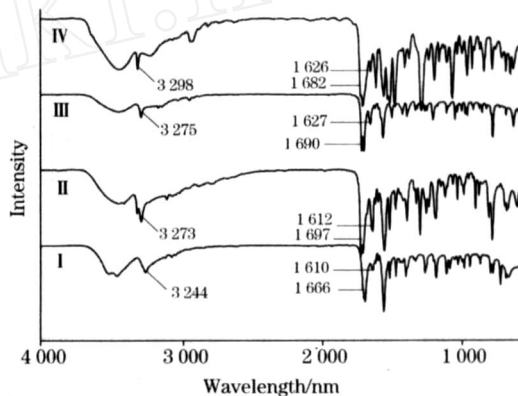


Fig. 1 IR spectra of end compounds

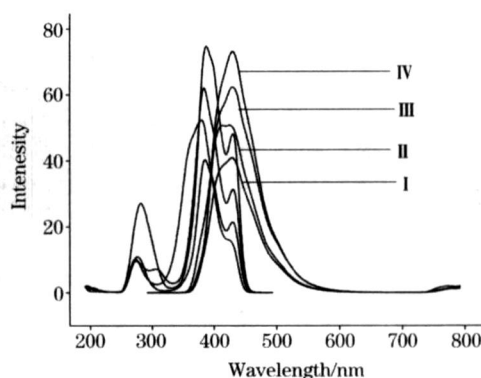


Fig. 2 Excitation and emission spectra of diacylhydrazone derivatives

2.3 化合物的荧光光谱

化合物的荧光光谱在 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMF 溶液中测定, 采用多光谱扫描寻找化合物的荧光激发波长和发射波

长,测定其荧光发射光谱,结果见图 2 和表 2。

Table 2 Fluorescence spectra of compounds

化合物	ex/ nm	em/ nm
	384. 4	426. 7
	391. 4	436. 0
	391. 1	436. 0
	393. 8	436. 0

从数据中我们可以看到,

(1)各个化合物的最大激发波长大约在 380~400 nm 之间,最大发射波长在 420~440 nm 之间,具有很强的荧光性。

(2)化合物, 的最大发射波长都比化合物的最大发射波长长,是因为—OH、呋喃环、胡椒醛都是供电子基团,使波长红移所致。

(3)所合成的四种化合物都有比较强的荧光性,这可能是因为具有大的共轭键结构所致^[10]。

(4)从实验结果来看,所合成的四种化合物都有比较强的荧光性,其中化合物的荧光性最好。

3 结 论

(1)新型含吡啶环的双醛腙类化合物是一类新型的荧光化合物,其衍生物强度受不同的芳环基团的影响。不同的芳环基团的引入有利于调整化合物的荧光性能。

(2)在 $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了 NH 伸缩振动吸收峰;在 $1\ 660\sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了 C=O 伸缩振动吸收峰;在 $1\ 610\sim 1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了 C=N 伸缩振动吸收峰;苯环上的 C—H 伸缩振动吸收峰出现在 $3\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 左右。

C=N 振动吸收峰的出现证明了苯甲醛、水杨醛、呋喃甲醛、胡椒醛与 2,6-吡啶二甲酰肼中的—NH₂ 发生缩合,形成了新的 C=N 双键。用此方法可以简化合成过程中判别化合物是否形成含吡啶环的双醛腙类化合物的结构。

(3)所合成的四种化合物都有比较强的荧光性,化合物, 的最大发射波长都比化合物的最大发射波长长,是因为—OH、呋喃环、胡椒醛都是供电子基团,使波长红移所致。

参 考 文 献

- [1] JIANG Chong-qiu, TANG Bo, WANG Rong-ying, et al. Talanta, 1997, 44: 197.
- [2] JIANG Chong-qiu, TANG Bo, WANG Chen, et al. Analyst, 1996, 121(3): 317.
- [3] JIANG Chong-qiu, WANG Jing-zheng, XU Xiufang, et al(江崇球,王敬政,许秀芳,等). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 1998, 26(2): 129.
- [4] JIANG Chong-qiu, TANG Bo, FU Hong-yan, et al(江崇球,唐波,傅红燕,等). Chem. J. of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1996, 17(1): 49.
- [5] LIU Jian-ning, ZHANG Bing, SHANG Hong, et al(刘建宁,张兵,尚虹,等). Chinese Journal of Health Laboratory Technology (中国卫生检验杂志), 2002, 12(2): 147.
- [6] LIU Jian-ning, ZHANG Bing, SHANG Hong, et al(刘建宁,张兵,尚虹,等). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2003, 31(5): 636.
- [7] WANG Shao-ling, LU Wen-guan, LIU Hong-wen, et al(王少玲,卢文贯,刘宏文,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 54.
- [8] ZHU Dong-xia, WANG Yue, SHAO Kui-zhan, et al(朱东霞,王悦,邵奎占,等). Journal of Molecular Science(分子科学学报), 2004, 20(3): 12.
- [9] Terentev A P. Zhur. Vsesoyus Khim, 1961, 6(1): 116.
- [10] CHEN Guo-zhen, HUANG Xian-zhi, ZHENG Zhur-zi, et al(陈国珍,黄贤智,郑朱梓,等). Fluorescence Analysis Method(荧光分析法). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 1990. 31.

Synthesis of Pyridine-Containing Diacylhydrazones and Study on Their Spectral Properties

LI Dong-feng¹, LU Zr-kai¹, LI Min²

1. College of Biotechnology, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China

2. College of Materials Science and Technology, Jilin University, Changchun 130025, China

Abstract Organic electroluminescent (OEL) technology has revealed the great potential application in flat panel display, and has attracted much interest all over the world. In order to create more efficient and high performance device, new materials with high electron transporting capability were demanded. Schiff base complexes can be employed as emitting materials to fabricate electroluminescent device. Several pyridine diacylhydrazones compounds were synthesized. The structure of compounds was confirmed by IR, fluorescence spectrum and elementary analysis. The fluorescence spectra showed that these compounds have good fluorescence. The fluorescence emission wavelengths are between 420 and 440 nm, the fluorescence intensity is related to the substituent of the compounds. The substituent of $-OH$, furan and piperonal donate electrons that lead to the red shift of fluorescence.

Keywords Pyridine; Diacylhydrazone; Synthesis; IR spectrum; Fluorescence spectrum

(Received Jan. 10, 2007; accepted Mar. 20, 2007)

2008 第 3 届亚太地区冬季等离子体光谱化学会议 2008 Third Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (2008 APWC)

由日本化学会和日本分析化学学会主办的第 3 届亚太地区冬季等离子体光谱会议 (2008 APWC) 将于 2008 年 11 月 16 ~ 21 日在日本筑波国际会议中心举行。

征文范围:

1. ICP-MS 和 ICP-OES 的仪器与原理; 2. 样品的制备和导入; 3. ICP-MS 的碰撞反应池技术与应用; 4. 新仪器与等离子体源; 5. 辉光放电光源; 6. 环境、金属组学和生命科学中的元素形态; 7. ICP-MS 和 ICP-OES 的应用, 包括: 冶金、RoHS、高纯物质及半导体材料、核工业材料、环境、地质、海洋科学、食品、农业、生物学、临床和药物、质量控制和标准化等; 8. 同位素比和同位素稀释; 9. 激光烧蚀进样。

会议地点:

筑波国际会议中心 (Tsukuba International Congress Center) (日本茨城县筑波市 (Tsukuba, Ibaraki, Japan))

联系人: Prof. Naoki Furuta

Chuo University, Faculty of Science and Engineering, Department of Applied Chemistry, 1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551, Japan

Tel: +81-3-3817-1906, Fax: +81-3-3817-1699

e-mail: nfuruta@chem.chuo-u.ac.jp

会议使用英语交流

会议详细信息请登录网站查询 <http://envsun.chem.chuo-u.ac.jp/plasma/2008apwc>