

5-丙烯酰胺基-1,10-邻菲罗啉的合成

吴宇雄¹ 周尽花¹ 赵鸿斌² 赵仁杰¹

(1. 中南林学院工业学院, 湖南 长沙 410004; 2. 湘潭大学化学学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要:以 1,10-邻菲罗啉为起始原料经由硝化反应首先合成了 5-硝基-1,10-邻菲罗啉, 然后在 72℃ 下以水合肼为还原剂、Pd/C (催化剂含质量分数 5% 的 Pd) 为催化剂将其还原得到中间产物 5-氨基-1,10-邻菲罗啉。再以三氯化磷法和苯甲酰氯法合成丙烯酰氯, 最后丙烯酰氯与 5-氨基-1,10-邻菲罗啉以三乙胺作氯化氢吸收剂、在氮气保护下、室温反应 24 h 制得 5-丙烯酰胺基-1,10-邻菲罗啉, 产率 64.2%, 该产物可作为三元镧系金属螯合物的第二配体而用于制备有机金属螯合物电致发光材料。

关键词:5-丙烯酰胺基-1,10-邻菲罗啉; 配体; 电致发光材料

中图分类号: O626.21; TQ252.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)11-0030-03

Synthesis of 5-acrylamido-1,10-phenanthroline

WU Yu-xiong¹, ZHOU Jin-hua¹, ZHAO Hong-bin², ZHAO Ren-jie¹

(1. School of Industry, Central South Forestry University, Changsha 410004, China;

2. School of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: 5-nitro-1,10-phenanthroline was prepared from phenanthroline by nitration with a yield of 90.8%. Then with Pd/C catalyst (5% in mass ratio of Pd) and reductant hydrazine hydrate at 72°C, the intermediate, 5-amino-1,10-phenanthroline was synthesized by reduction of 5-nitro-1,10-phenanthroline with a yield of 89.2%. Acryloyl chloride was produced by the phosphorus trichloride method and benzoyl chloride method. Under the protection of nitrogen, with triethylamine as hydrogen chloride absorbent, acryloyl chloride reacted with 5-amino-1,10-phenanthroline at room temperature for 24 h to give the target product 5-acrylamido-1,10-phenanthroline with a yield of 64.2%. The target product could be used as a second ligand of the lanthanide metal chelate which was used to prepare metallo-organic chelate electroluminescent material.

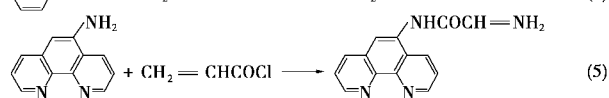
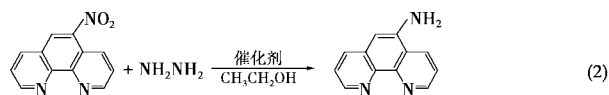
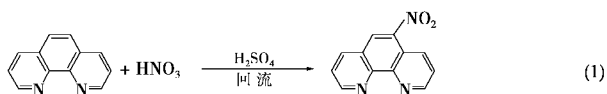
Key words: 5-acrylamido-1,10-phenanthroline; ligand; electroluminescent material

近年来人们一直致力于有机电致发光(OEL)技术的研究, 而有机金属螯合物可能是实现 OEL 全色显示的首选材料^[1]。许多三元镧系金属螯合物具有较好的电致发光特性^[2], 真正应用的电致发光器件三元螯合物主要是镧系金属与 β-二酮及协同试剂(第二配体)的螯合物^[3]。研究表明第二配体的共轭性越高, 形成的螯合物发光激发能就越高, 其电致发光效率也就越高^[4]。笔者以 1,10-邻菲罗啉为起始原料, 通过硝化、还原、烯丙基化等步骤合成了一种三元镧系金属螯合物的第二配体——5-丙烯酰胺基-1,10-邻菲罗啉。

1 实验部分

1.1 主要反应

主要反应式如下:



1.2 试剂与仪器

水合肼、浓硝酸、硫酸、乙醇、水合邻菲罗啉、苯甲酸、三氯化磷、氯化亚铜、三乙胺、丙酮、三氯甲烷、氢氧化钠, 均为市售分析纯或化学纯; 二氯亚砷, 分析纯, 重蒸, 收集 78.0~79.0℃ 的馏分; 丙烯酸, 分析纯, 重蒸, 收集 139.0~140.0℃ 的馏分; 钯炭催化剂, 实验室自制。

上海科仪 WRS-1B 数字熔点仪; 日本岛津 UV-265 型紫外可见光分光光度计, 溶剂 CHCl₃, 扫描波长范围 190~500 nm; 美国 Varian YH200 型核磁共振

收稿日期: 2004-06-24

基金项目: 中南林学院青年科学基金项目(0192)

作者简介: 吴宇雄(1973-), 男, 博士生, 讲师, 0731-5623303, yuxiongwu@sohu.com; 赵仁杰(1942-), 男, 本科, 教授, 博士生导师, 主要从事木材科学与技术及功能材料研究。

谱仪(NMR),溶剂 CDCl_3 , TMS 内标, 200 MHz; 美国 PE Spectrum One 红外光谱仪(IR), KBr 压片制样, 测定波数范围 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$; 美国 Finnigan LCQ 型质谱仪(MS), 溶剂 CHCl_3 , 直接进样法, 流动相为甲醇, APCI 离子源(大气压化学电离), 蒸发温度 $400\ ^\circ\text{C}$, 正、负离子模式测试。

1.3 合成

1.3.1 5-硝基-1,10-邻菲罗啉的合成

5-硝基-1,10-邻菲罗啉的合成按文献[5]合成, 产率 90.8% (以 1,10-邻菲罗啉计)。熔点为 $201.8 \sim 202.3\ ^\circ\text{C}$ (文献值为 $201.5\ ^\circ\text{C}$ [6])。

UV (λ_{max} , nm): 267.4, 238.0。 $^1\text{HNMR}$ (δ): 7.770 ~ 7.874 (m, 2H, 3, 8-phen-H), 8.425 ~ 8.437 (q, 1H, 4-phen-H), 8.710 (s, 1H, 6-phen-H), 9.020 ~ 9.070 (q, 1H, 7-phen-H), 9.339 ~ 9.384 (m, 2H, 2, 9-phen-H)。IR (波数, cm^{-1}): 1 620.10, 1 508.19, 1 448.14 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1 589.33, 1 420.54 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1 519.68 ($\nu_{\text{N}=\text{O}}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}+\text{C}=\text{N}}$), 1 348.49 (ν_{NO_2}), 904.32, 833.43, 733.86 ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$)。MS (m/z , %): 226.1 [(M + 1)⁺, 100], 228.5 (63), 181.3 (3.5), 65.3 (7.0)。

1.3.2 5-氨基-1,10-邻菲罗啉的合成

在装有滴液漏斗、冷凝管、温度计的 250 mL 三口烧瓶中, 加入 1.6 g Pd/C (Pd 在催化剂中质量分数为 5%) 催化剂、12.0 mL 85% (质量分数) 水合肼和 50.0 mL 乙醇, 磁力搅拌, 水浴加热。当反应体系温度升至 $72\ ^\circ\text{C}$ 时, 立即配好 5.0 g 5-硝基-1,10-邻菲罗啉的乙醇溶液 100 mL 并迅速加至反应体系中。水浴回流约 10 h, 静置过夜。反应混合物重新加热至 $60\ ^\circ\text{C}$, 趁热过滤, 用乙醇洗涤数次。将滤液蒸去大部分乙醇(乙醇回收), 冷却, 析出黄色固体, 抽滤, 干燥, 用乙醇重结晶, 得黄色针状固体, 产率 89.2% (以 5-硝基-1,10-邻菲罗啉计), 熔点 $258.0 \sim 258.7\ ^\circ\text{C}$ (文献值 [7] $259.0 \sim 260.0\ ^\circ\text{C}$)。

(上接第 29 页)

化性能变化趋于平缓。

3 结论

合成了未见文献报道的非离子表面活性剂丙烯酸海松酸甘油酯聚氧乙烯醚, 对其结构进行了 IR 鉴定。其适宜的合成条件为: 丙烯酸海松酸与甘油用量摩尔比为 1:3, 反应温度 $260 \sim 270\ ^\circ\text{C}$, 反应时间 5 h, 催化剂 ZnO 用量为酸质量的 0.08%; 甘油酯与环氧乙烷的加成反应催化剂为 KOH, 用量为酯用量的

UV (λ_{max} , nm): 324.8, 278.4, 252.4, 239.0。 $^1\text{HNMR}$ (δ): 3.317 ~ 3.349 (宽, 2H, $-\text{NH}_2$), 6.958 (s, 1H, 6-phen-H), 7.479 ~ 7.693 (m, 2H, 3, 8-phen-H), 7.974 ~ 8.015 (d, 1H, 7-phen-H), 8.266 ~ 8.309 (d, 1H, 4-phen-H), 8.941 ~ 9.218 (m, 2H, 2, 9-phen-H)。IR (cm^{-1}): 3 416.91, 3 323.34 ($\nu_{\text{N}-\text{H}}$), 1 638.83, 1 505.89, 1 455.65 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1 595.03, 1 428.97 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1 562.93 ($\nu_{\text{C}=\text{C}+\text{C}=\text{N}}$), 1 272.25 ($\nu_{\text{C}-\text{N}}$), 885.38, 843.14, 740.99 ($\delta_{\text{C}-\text{H}}$)。MS (m/z , %): 196.6 [(M + 1)⁺, 100], 197.0 (96), 181.5 (5), 65.3 (14)。

1.3.3 丙烯酰氯的合成

三氯化磷法: 按文献[8]由丙烯酸和三氯化磷合成丙烯酰氯, 产率 40.0% (以丙烯酸计)。

苯甲酰氯法: 在装有温度计、冷凝管(带氯化钙干燥管)、氯化氢尾气吸收装置的 250 mL 三口烧瓶中, 加入苯甲酸固体 37.5 g, 二氯亚砷 44.0 mL, 磁力搅拌, 油浴加热反应 2 h。蒸馏, 先收集剩余的二氯亚砷, 再收集 $196.0 \sim 198.0\ ^\circ\text{C}$ 的馏分, 得无色液体苯甲酰氯 33.0 mL, 产率 91.6% (以苯甲酸计)。将 15.0 mL (0.2 mol) 丙烯酸和 80.0 mL 新制的苯甲酰氯加入到带有干燥和回流装置的 250 mL 三口烧瓶中, 磁力搅拌, 油浴加热至 $60\ ^\circ\text{C}$, 反应 2 h。减压蒸馏出丙烯酰氯, 再常压蒸馏回收过量的苯甲酰氯, 丙烯酰氯的产率 30.3% (以丙烯酸计)。

1.3.4 5-丙烯酸胺基-1,10-邻菲罗啉的合成

将 0.98 g 5-氨基-1,10-邻菲罗啉、5.0 mL 三乙胺和 25.0 mL 丙酮加入到装有滴液漏斗、干燥和回流装置的 100 mL 三口烧瓶中, 氮气保护, 磁力搅拌, 滴加含 1.9 mL 丙烯酰氯的 20.0 mL 丙酮溶液, 室温下反应 24 h。减压除去丙酮, 加蒸馏水, 将反应混合物转移至烧杯中, 再用氢氧化钠溶液调 pH 值至 7.0 左右, 过滤得淡黄色固体。粗产品过柱, 用三氯甲烷和乙醇作流动相, 硅胶为固定相, 收集淡黄色的色

0.7% ~ 0.8%, 温度 $150\ ^\circ\text{C}$, 并测定了产物的表面物理化学性能。

参考文献

- [1] 周永红, 宋湛谦. [J]. 林产化工通讯, 2003, 37(1): 28-32.
- [2] 张高军, 王军. [J]. 日用化学品科学, 2000, 23(增刊): 200-202.
- [3] 谢晖, 程芝. [J]. 林产化学与工业, 1999, 19(2): 61-65.
- [4] 潘家慧. [J]. 日用化学工业, 1982, (4): 38-39.
- [5] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析[M]. 北京: 轻工业出版社, 1986.
- [6] 梁梦兰. 表面活性剂和洗涤剂制备性质应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1990. ■

带。除去溶剂,得淡黄色固体,产率 64.2% (以 5-氨基-1,10-邻菲罗啉计),熔点 114.5 ~ 116.0℃。

UV (λ_{\max} , nm): 269.2, 238.4, 217.8, 209.4。
 $^1\text{H NMR}(\delta)$: 5.821 ~ 5.877(t, 1H, —CH=), 6.535 ~ 6.561(d, 2H, =CH₂), 7.269(s, 1H, 6-phen-H), 7.491 ~ 7.594(m, 2H, 3, 8-phen-H), 8.085 ~ 8.117(d, 1H, 7-phen-H), 8.300 ~ 8.348(d, 1H, 4-phen-H), 8.587(s, 1H, —NH—), 9.029(s, 2H, 2, 9-phen-H)。
 IR (cm^{-1}): 3 466.52 ($\nu_{\text{N-H}}$), 1 669.45 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1 629.51 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1 542.26 ($\nu_{\text{C=C+C=N}}$), 1 411.86 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1 235.02 ($\nu_{\text{C-N}}$), 880.80, 842.07, 741.57 ($\delta_{\text{C-H}}$)。MS [m/z (%)] : 250.6 [(M + 1)⁺, 100], 251.6(19), 196.5(3.5), 65.3(1.7)。

2 讨论

2.1 三氯化磷法与苯甲酰氯法制备丙烯酰氯的比较

三氯化磷的沸点为 74.1℃,与丙烯酰氯的沸点(76℃)相近,在进行减压蒸馏时,部分三氯化磷将成为杂质随丙烯酰氯一并蒸出,给后面的酰化反应带来副反应,使得目标产物 5-丙烯酰胺基-1,10-邻菲罗啉难以提纯。

采用苯甲酰氯与丙烯酸反应,低沸点的物质只有丙烯酰氯,产率虽低,但所收集的产品纯度高,有利于后面的反应。回收的苯甲酰氯可回用于反应。

2.2 5-丙烯酰胺基-1,10-邻菲罗啉合成中三乙胺的作用

在进行酰胺化反应时,加入三乙胺可除去反应中生成的氯化氢,防止氯化氢与反应物 5-氨基-1,10-邻菲罗啉的氨基成盐而降低氨基的反应活性,以此提高产物的收率。

参考文献

- [1] 朱卫国,苑同锁,卢志云,等.[J].材料导报,2000,14(1):50-54.
- [2] Hu Mailiu, Huang Zhengyan, Cheng Yaqian, et al. [J]. Chin J Chem, 1999, 17(6):637-643.
- [3] 李文连.[J].功能材料,1997,28(2):109-114.
- [4] Qiu Yong, Shao Yan, Zhang Deqiang, et al. [J]. Jpn J Appl Phys, Part 1, 2000, 39(3A):1151-1153.
- [5] 吴宇雄,周尽花,赵鸿斌.[J].云南化工,2004,31(2):12-13.
- [6] 曾云鸷,张华山.现代化学试剂手册(第四分册)——无机离子显色剂[M].北京:化学工业出版社,1989.575.
- [7] Emil Kofit, Francis H Case. [J]. J Org Chem, 1962, 27(3):865-868.
- [8] 段长强,孟庆芳,张泰,等.现代化学试剂手册(第一分册)——通用试剂[M].北京:化学工业出版社,1987.77-78. ■

节能和新能源关键技术国家重大产业技术开发专项

1 高耗能工业生产过程集成优化节能技术和新工艺

重点开发内容:冶炼、煅烧、熔融、石化化工生产过程综合优化节能技术,包括熔融还原、电解铝、铜(镍)闪速冶金、高岭土煅烧、大型高耗能设备等。

预期目标:重点解决高耗能生产过程综合优化节能技术等工业生产过程综合优化节能关键技术和新工艺,使企业主要单位产品平均能耗达到或接近国际先进水平、能源综合利用率提高 10% 以上,较大幅度提高综合自动化水平和劳动生产率。

2 工业炉窑节能新技术

重点开发内容:高温空气燃烧技术,纯氧或富氧燃烧节能技术,高固气比悬浮预分解水泥生产技术,余热(废气)资源综合利用技术(包括大型高炉炉顶煤气压差发电综合节能技术,焦炉煤气和转炉煤气干法回收利用技术,化工与炼油工业可燃废气回收利用技术等)。

预期目标:解决蓄热式高温空气燃烧和脉冲燃烧关键技术,熔炼炉和烧成窑的余热高效利用技术,炉窑长寿化等关键工艺技术等一批工业炉窑关键节能技术,炉窑热效率提高 10% 以上。

3 低耗能建筑节能技术(略)

4 节约和替代石油关键技术

重点开发内容:单线 50 万 t 水煤浆生产关键技术,低阶煤制备关键技术,高效水煤浆燃烧及应用技术;工业规模生物柴油生产及过程控制关键技术,利用油脂类废料和野生植物生产生物柴油关键技术;开发一步法生产二甲醚生产关键技术和工艺;开发煤层气地面垂直-水平定向钻进关键技术,煤层气高效排采关键技术,井下大直径长钻孔钻进关键技术和稳定控制技术;开发燃料油、煤制醇醚燃料高效添加剂技术;开发重油燃烧添加剂和稠油、超稠油燃烧添加剂技术等。

预期目标:形成单线 50 万 t 水煤浆生产工艺,喷嘴寿命 2 000 h 以上,吨浆综合成本降低 20% 左右;形成生物柴油规模化生产工艺,一次甲脂化转化率大于 95%;形成实现煤层气产业化规模的垂直-水平定向钻进抽放、排采技术,年产煤层气(纯甲烷)稳定在 $3 \times 10^8 \text{ m}^3$;开发并研制钻深 1 000 m 井下大直径抽放钻机及钻进工艺,平均钻进时效达到 25 m/h 以上;提高节油率 8% 以上,改善燃烧和尾气排放,综合成本保持基本不变。

5 大型风力发电技术(略)

(详情见国家发改委发改办高技[2004]1224 号文)