4,7-二苯基-1,10-菲啰啉的合成研究

张红梅 曹湖军 张志勇 彭娟娟 崔宏宇
张天静 雷钢铁*

(湘潭大学化学学院 环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室 湘潭 411105)

摘要 以 4-苯基-8-硝基喹啉为起始原料, 经还原得到 4-苯基-8-氨基喹啉, 再以 I_2/KI 为氧化剂, 在乙酸和盐酸的存在下, 用 Skraup 法合成了 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉. 化合物结构经 IR 和 1H NMR 得到了证实. 实验研究得到了最佳的合成条件为: $n(3\text{-氯苯丙酮}) : n(4\text{-苯基-8-氨基喹啉}) = 1.5 : 1$, I_2/KI 用量为 8%, 反应温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 2.5 h. 产品收率可达 82%.

关键词 Skraup 反应; 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉; 4-苯基-8-氨基喹啉

Synthesis of 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline

Zhang, Hongmei Cao, Hujun Zhang, Zhiyong Peng, Juanjuan Cui, Hongyu
Zhang, Tianjing Lei, Gangtie*

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications of Ministry of Education, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline was synthesized using 4-phenyl-8-nitroquinoline as raw material, which was reduced to 4-phenyl-8-aminoquinoline and then using I_2/KI as oxidants in the presence of acetic acid and hydrochloric acid, by Skraup reaction. The structure of the product is confirmed by IR and 1H NMR spectra. The results showed that the optimal conditions was $n(3\text{-chloropropiophenone}) : n(4\text{-phenyl-8-aminoquinoline}) = 1.5 : 1$, $I_2/KI = 8\%$, reaction temperature $= 120\text{ }^\circ\text{C}$, and reaction time $= 2.5\text{ h}$. The yield of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline reached 82%.

Keywords Skraup reaction; 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline; 4-phenyl-8-aminoquinoline

1,10-菲啰啉是研究最早和应用最广的含氮杂环螯合剂之一. 作为一个重要的配体, 其许多络合物在很多领域内发挥了重要的作用^[1]. 例如, 以 1,10-菲啰啉衍生物为配体的络合物具有良好的光学性质, 可作为光敏剂和光催化剂^[2]. 特别是对称二取代的 1,10-菲啰啉衍生物, 由于此类物质能够保持配位体的两部分对称, 能很好地避免与金属络合时产生立体异构现象, 因此是一类特别重要而且值得研究的化合物. 本文用 Skraup 法合成了 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉, 重点考察了不同条件下 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉的合成工艺.

先前的文献报道^[3~5]都是以砷酸作为氧化剂在浓硫酸或浓盐酸中反应制得, 反应温度高达 $140\text{ }^\circ\text{C}$, 反应很剧烈, 能耗过大, 产率很低, 而且砷酸是一种剧毒物质, 严重污染环境, 因此需要探讨出一种环境友好且适宜操

作的氧化剂. 本文用乙酸代替了浓硫酸或浓磷酸, 采用无毒的 I_2/KI 代替砷酸作为氧化剂, 合成了 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉, 探讨了反应温度、反应时间等因素对其合成的影响, 并寻找出最优化的合成条件. 合成路线如图 1.

1 实验部分

1.1 原料

3-氯苯丙酮、碘、碘化钾、乙酸、盐酸均为分析纯, 4-苯基-8-硝基喹啉参考文献[3]自制.

1.2 仪器

Spectra One 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 PE 公司); Bruker-AV400 核磁共振仪(测试条件为室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$,

* E-mail: lgt@xtu.edu.cn

Received July 6 2011; revised September 20 2011; accepted November 15, 2011.

Project supported by the Science and Technology Planning Project of Hunan Province (No. 2008FJ3097)

湖南省科技计划项目(No. 2008FJ3097)资助项目.

图1 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉的合成路线

Figure 1 The synthetic route of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

瑞士 Bruker 公司)。

1.3 合成方法

1.3.1 4-苯基-8-氨基喹啉(1)的合成

在装有机械搅拌和冷凝管的 500 mL 的四口瓶中, 加入 34 g (0.15 mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 20 mL 浓磷酸, 20 mL 乙酸, 55 °C 搅拌 10 min, 再滴加 12.5 g (0.05 mol) 溶于乙醇中的 4-苯基-8-硝基喹啉。N₂ 保护, 搅拌升温至 85 °C 反应 3 h, 115 °C 反应 2 h。冷却至室温, 搅拌下滴加稀氢氧化钠溶液直至 pH 值为 7~8, 乙酸乙酯萃取, 无水硫酸钠干燥过夜, 苯和石油醚重结晶, 得到纯化化合物 **1** 10.8 g, 淡黄绿色固体, 产率为 86.4%。m.p. 88~90 °C (dec.)(文献值^[3]: 90~91 °C); ¹H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.38~7.29 (m, 5H), 8.82 (d, $J=4.29$ Hz, 1H, CH), 7.54 (d, $J=4.95$ Hz, 1H, CH), 7.24 (d, $J=8.12$ Hz, 1H, CH), 7.29 (d, $J=4.19$ Hz, 1H, CH), 6.9 (d, $J=6.83$ Hz, 1H, CH), 5.14 (d, $J=12$ Hz, 2H, 2×NH); IR (KBr) ν : 3386, 3305, 3040, 1628, 1511, 1403, 1353, 1214, 757, 700 cm^{-1} 。

1.3.2 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉(2)的合成

在装有机械搅拌和冷凝管的 500 mL 的四口瓶中加入 22 g (0.1 mol) 4-苯基-8-氨基喹啉, 100 mL 乙酸, 40 mL 盐酸。把温度升到 100 °C, 然后缓慢(约 30 min)加入 10% (与原料的物质的量比)的氧化剂。恒温搅拌 30 min 后再缓慢加入 22 g (0.13 mol) 3-氯苯丙酮, 加完后, 升温至 110 °C, 继续反应 2 h。冷却到室温, 倒入加有适量冰块的烧杯中, 加氢氧化钠调制 pH=5~6, 然后抽滤, 水洗至中性, 将固体置于 60 °C 下干燥 6 h。过柱提纯, 得到纯化化合物 **2** 23.2 g, 浅黄色固体, 产率为 69.9%。m.p. 212~213 °C (dec.)(文献值^[3]: 215~216 °C); ¹H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 9.10 (d, $J=4$ Hz, 2H, 2CH), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, 2CH), 8.03 (d, $J=7.28$ Hz, 4H,

4CH), 7.58 (t, $J=6.18$ Hz, 4H, 4CH), 7.49 (t, $J=3.6$ Hz, 4H, 4CH); IR (KBr) ν : 3043, 1563, 1532, 1488, 1445, 1366 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

在此 Skraup 反应中, 影响反应收率的因素主要有反应温度、反应时间、3-氯苯丙酮和 4-苯基-8-氨基喹啉进料物质的量比(r)及催化剂的用量(m) (与 4-苯基-8-氨基喹啉的物质的量比), 经单因素预实验分析, 确定了正交实验的因素和水平见表 1, 正交实验结果与分析见表 2。

表1 正交实验的因素水平表

Table 1 The factor level of orthogonal experiment

Level	Factor			
	$T/^{\circ}\text{C}$	t/h	r	$m/\%$
1	100	1.5	1.25 : 1	4
2	110	2.0	1.50 : 1	6
3	120	2.5	1.75 : 1	8
4	130	3.0	2.00 : 1	10

表2 正交实验结果及分析表

Table 2 The result and analysis of orthogonal experiment

No.	Factor and level				DAP
	$T/^{\circ}\text{C}$	t/h	r	m	Yield/%
1	1	1	1	1	54.9
2	1	2	2	2	68.3
3	1	3	3	3	69.8
4	1	4	4	4	52.1
5	2	1	2	3	75.5
6	2	2	1	4	75.9
7	2	3	4	1	68.4
8	2	4	3	2	73.1
9	3	1	3	4	77.2
10	3	2	4	3	66.2
11	3	3	1	2	78.9
12	3	4	2	1	81.7
13	4	1	4	2	53.1
14	4	2	3	1	63.3
15	4	3	2	4	68.1
16	4	4	1	3	65.9
H_1	61.275	65.175	68.900	67.075	
H_2	73.225	68.425	73.400	68.350	
H_3	76.000	71.300	70.850	69.350	
H_4	62.600	68.200	59.950	68.325	
R	14.725	6.125	13.450	2.275	

考察温度对反应收率的影响. 由表 2 可知, 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉的收率开始时是随着温度的升高而增加. 这是由于随着温度的升高, 反应速度加快, 导致收率也逐渐增加; 但在温度超过 120 °C 时, 收率又开始下降. 这可能是由于氧化剂 I_2 在高温下有所挥发所致.

考察时间对反应收率的影响. 由表 2 可知, 时间对该反应也有一定的影响. 首先, 随着时间的增加, 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉的收率明显增加, 在 2.5 h 处达到最高; 时间继续增加, 收率反而有所下降.

考察 3-氯苯丙酮和 4-苯基-8-氨基喹啉进料的物质的量比对反应收率的影响. 由表 2 可知, 3-氯苯丙酮与 4-苯基-8-氨基喹啉进料物质的量比为 1.5 : 1 为最佳, 3-氯苯丙酮继续过量反而使得 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉的收率降低, 过量的越多, 产物收率降低的程度越大.

考察氧化剂用量对反应收率的影响. 由表 1 可知, 催化剂用量的增加有利于 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉的生成, 在 8% 处达到最高. 从成本和收率出发, 选择催化剂量为 8%.

基于表 2 和以上各种因素的讨论, 可以确定最优反应条件为: 反应温度 120 °C, 反应时间 2.5 h, I_2/KI 用量为 8%, 3-氯苯丙酮与 4-苯基-8-氨基喹啉进料的物质的量比 1.5 : 1. 在此条件下经多次重复实验得: 4,7-二苯

基-1,10-菲啰啉的平均收率为 82.3%.

3 结论

研究了以 4-苯基-8-硝基喹啉为起始原料, 经还原得到 4-苯基-8-氨基喹啉(1), 通过 Skraup 反应合成了 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉(2). 本实验所采用的氧化剂对环境友好, 而且单步收率均较高.

通过正交实验, 确定了反应的优化条件是: 3-氯苯丙酮与 4-苯基-8-氨基喹啉进料的物质的量比 1.5 : 1, 催化剂 I_2/KI 用量为 8%, 反应时间 2.5 h, 反应温度 120 °C. 由极差分析知道, 对反应收率影响因素由强到弱依次为反应温度、3-氯苯丙酮与 4-苯基-8-氨基喹啉进料的物质的量比、反应时间、催化剂用量. 在优化后的反应条件下, 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉的收率约为 82.3%.

References

- [1] Sammes, P. G.; Yahioglu, G. *Chem. Sov. Rev.* **1994**, 23, 327.
- [2] Sahai, R.; Morgan, L.; Killema, D. P. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3495.
- [3] Case, F. H. *J. Org. Chem.* **1951**, 16, 1541.
- [4] Case, F. H.; Strohm, P. F. *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1641.
- [5] Choo, D. C.; Seo, S. Y.; Kim, T. W.; Jin, Y. Y.; Seo, J. H.; Kim, Y. K. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, 10, 3614.

(Zhao, X.; Fan, Y.)