

• 研究简报 •

微波辐射下 2-硝基芴与芳香醛的 Knoevenagel 反应

胡卫兵* 冯 翀 黎云攀 周红艳 王 辉 田大昕

(湖北民族学院化学与环境工程学院 恩施 445000)

摘要 以 2-硝基芴和芳香醛为原料, 在碱性条件下, 微波辐射(500 W)反应 5~8 min, 非常方便地合成了系列未见文献报道的 Knoevenagel 反应产物, 该方法操作简单、产率较高(78%~89%)。其结构经 IR, ^1H NMR, MS 和元素分析进行了表征。对化合物 **3a**~**3d** 进行了紫外吸收和荧光测定, 结果显示这些化合物具有荧光特性。

关键词 2-硝基芴; Knoevenagel; 微波合成; 荧光特性; 紫外吸收光谱

Microwave-Assisted Knoevenagel Reaction of 2-Nitrofluorene with Aromatic Aldehyde

Hu, Weibing* Feng, Fu Li, Yunpan Zhou, Hongyan Wang, Hui Tian, Dating

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Institute for Nationalities, Enshi 445000)

Abstract A series of novel Knoevenagel products of 2-nitrofluorene to a series of aromatic aldehydes were obtained in the presence of sodium hydroxide under microwave irradiation (500 W) within short reaction times (5~8 min) in high yields (78%~89%). The structures of the products were characterized by IR, ^1H NMR, MS techniques and elemental analysis. The UV absorption and fluorescent spectra of compounds **3a**~**3d** were detected and showed that they had fluorescence.

Keywords 2-nitrofluorene; Knoevenagel; microwave-assisted; fluorescent property; UV absorption

芴及其衍生物由于具有较高的热稳定性和化学稳定性, 在固态时具有较高的荧光量子产率^[1,2], 并且此类化合物还可通过共聚、共混和改性的方法得到不同的发光颜色, 因此, 芴及其衍生物是一类极具开发前景的电致发光材料^[3]。在过去的十几年中, 由于这类化合物及其衍生物卓越的光电性能^[4,5], 使其在发光二极管、激光器件、光电池、生物传感器件等方面得到了广泛应用, 从而推动了这一领域的飞速发展^[6,7]。国内外已有大量文献报道过此类反应, 例如, Fukuda 等^[8]首先报道过聚芴的合成, Dow chemical 公司报道过芴与 4,7-二噻吩-2,1,3-苯并噻二唑(DBT)的交替共聚物, 刘承美等^[9]报道过聚 9,9-双(丙烯酸乙酯基)芴的合成及性能研究, 但是, 这些方法大都存在一些不足, 如多数方法需使用大量有毒有

害的有机溶剂且反应时间较长、反应剧烈、分离纯化操作复杂、有些催化剂的价格较高等^[10,11], 不符合绿色化学的发展趋势和节约能源的要求。

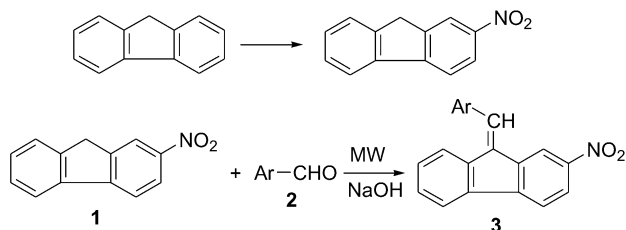
微波作为一种高频电磁波, 它能促进许多化学反应的进行, 具有操作简单、合成能耗低、反应时间短、反应少、易纯化、产率高、环境友好等优点^[12,13]。

为了寻求更多具有高荧光性能芴类衍生物, 同时, 鉴于简便、高效、节能和环境友好化学的要求, 作者先将芴硝化得 2-硝基芴, 再在微波辐射下与系列芳香醛发生 Knoevenagel 反应, 方便地制备一系列未见文献报道的 10-芳基亚甲基-9,10-二氢芴衍生物。对化合物 **3a**~**3d** 进行了紫外吸收和荧光测定, 结果显示这些化合物具有荧光特性。反应, 如 Scheme 1 所示。

* E-mail: fu.feng@yahoo.com.cn

Received September 10, 2010; revised December 23, 2010; accepted January 30, 2011.

湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划(No. T201006)资助项目。



3a: Ar=2-CH₃OC₆H₄; **3b:** Ar=4-CH₃C₆H₄; **3c:** Ar=4-ClC₆H₄; **3d:** Ar=2,4-Cl₂C₆H₃; **3e:** Ar=3-ClC₆H₄; **3f:** Ar=2-BrC₆H₄; **3g:** Ar=4-NO₂C₆H₄; **3h:** Ar=3-CH₃C₆H₄; **3i:** Ar=4-FC₆H₄

Scheme 1

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

产物的熔点用 XRC-1 显微熔点仪测定(温度计未校正); IR 谱用 AVA TAR 360 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)测定; ¹H NMR 用 XL-400 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司, DMSO-*d*₆ 为溶剂, TMS 为内标)测定; MS 用 Finnigan Trace 型质谱仪(美 ThermoFinnigan 公司)测定; UV 用 7200 紫外可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司)测定; 荧光用 RF-5301 荧光光谱仪测定。

所有反应试剂均为市售分析纯, 购买后未经处理直接使用。

1.2 2-硝基茱的合成

将 6.00 g 茱加到装有搅拌装置的三口烧瓶中, 再加入 150 mL 冰醋酸, 加热至茱完全溶解, 在 50 °C 下, 于 15 min 内缓慢均匀地加入 8 mL 浓硝酸, 同时逐渐升高温度至 80 °C。停止加热, 自然冷却到室温, 将有黄色物质析出, 抽滤, 烘干, 得到产品 2-硝基茱, 产率 77%, m.p. 155~156 °C[文献值^[14]: 156~157 °C]。

1.3 10-芳基亚甲基-9,10-二氢茱衍生物的合成

在 50 mL 烧瓶中, 加入 2 mmol 2-硝基茱、2 mmol 芳香醛和 10 mL NaOH 溶液(质量分数为 40%), 然后放入微波炉中在 65 °C, 500 W 功率下辐射 5~8 min。冷却, 抽滤, 得粗产品, 用无水乙醇重结晶, 烘干得目标化合物 **3a**~**3i**。

3a: 黄色固体, 产率 78%. m.p. 215~217 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.82~8.31 (m, 11H, ArH), 6.82 (s, 1H, CH=Ar), 3.74 (s, 3H, CH₃O); IR (KBr) ν: 3059, 2963, 1607, 1588, 1518, 1439, 1329, 1135, 1069, 813, 774, 731 cm⁻¹; MS *m/z*: 329 (M⁺). Anal. calcd for C₂₁H₁₅NO₃: C 76.60, H 4.56, N 4.25; found C 76.71, H 4.49, N 4.19.

3b: 黄色固体, 产率 81%. m.p. 185~187 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.09~8.27 (m, 11H, ArH),

6.85 (s, 1H, CH=Ar), 3.73 (s, 3H, CH₃); IR (KBr) ν: 3052, 2937, 1605, 1498, 1431, 1326, 1131, 1077, 1013, 839, 726, 693 cm⁻¹; MS *m/z*: 313 (M⁺). Anal. calcd for C₂₁H₁₅NO₂: C 80.51, H 4.79, N 4.47; found C 80.63, H 4.72, N 4.53.

3c: 黄色固体, 产率 89%. m.p. 239~241 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.16~8.39 (m, 11H, ArH), 6.87 (s, 1H, CH=Ar); IR (KBr) ν: 3077, 3032, 1590, 1512, 1445, 1327, 1093, 824, 768, 729 cm⁻¹; MS *m/z*: 333 (M⁺). Anal. calcd for C₂₀H₁₂NO₂Cl: C 72.07, H 3.60, N 4.20; found C 72.13, H 3.67, N 4.12.

3d: 黄色固体, 产率 82%. m.p. 192~194 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.15~8.42 (m, 10H, ArH), 6.91 (s, 1H, CH=Ar); IR (KBr) ν: 3088, 3061, 1585, 1512, 1473, 1456, 1327, 1104, 858, 724 cm⁻¹; MS *m/z*: 367 (M⁺). Anal. calcd for C₂₀H₁₁NO₂Cl₂: C 65.40, H 3.00, N 3.81; found C 65.47, H 3.09, N 3.73.

3e: 黄色固体, 产率 87%. m.p. 159~161 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.09~8.31 (m, 11H, ArH), 6.85 (s, 1H, CH=Ar); IR (KBr) ν: 3079, 3032, 1590, 1509, 1450, 1319, 1090, 837, 779, 721 cm⁻¹; MS *m/z*: 333 (M⁺). Anal. calcd for C₂₀H₁₂NO₂Cl: C 72.07, H 3.60, N 4.20; found C 72.15, H 3.69, N 4.13.

3f: 黄色固体, 产率 83%. m.p. 232~234 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.19~8.43 (m, 11H, ArH), 6.89 (s, 1H, CH=Ar); IR (KBr) ν: 3083, 1591, 1518, 1439, 1330, 1131, 1072, 1013, 885, 729 cm⁻¹; MS *m/z*: 377 (M⁺). Anal. calcd for C₂₀H₁₂NO₂Br: C 63.50, H 3.17, N 3.70; found C 63.63, H 3.21, N 3.65.

3g: 黄色固体, 产率 87%. m.p. 281~283 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.29~8.58 (m, 11H, ArH), 6.93 (s, 1H, CH=Ar); IR (KBr) ν: 3085, 1611, 1581, 1527, 1450, 1333, 1076, 824, 763, 721 cm⁻¹; MS *m/z*: 344 (M⁺). Anal. calcd for C₂₀H₁₂N₂O₄: C 69.77, H 3.49, N 8.14; found C 69.81, H 3.53, N 8.17.

3h: 黄色固体, 产率 80%. m.p. 127~129 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.06~8.29 (m, 11H, ArH), 6.85 (s, 1H, CH=Ar), 3.73 (s, 3H, CH₃); IR (KBr) ν: 3052, 2939, 1607, 1509, 1428, 1326, 1131, 1071, 1009, 875, 729, 698 cm⁻¹; MS *m/z*: 313 (M⁺). Anal. calcd for C₂₁H₁₅NO₂: C 80.51, H 4.79, N 4.47; found C 80.59, H 4.83, N 4.56.

3i: 黄色固体, 产率 85%. m.p. 197~199 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.98~8.31 (m, 11H, ArH), 6.87 (s, 1H, CH=Ar); IR (KBr) ν: 3068, 3031, 1601,

1519, 1453, 1321, 1093, 836, 729, 698 cm^{-1} ; MS m/z : 317 (M^+). Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{F}$: C 75.71, H 3.79, N 4.42; found C 75.83, H 3.72, N 4.37.

2 结果和讨论

2.1 反应条件

我们在微波辐射下, 以 2-硝基苄和芳香醛为原料, 通过 Knoevenagel 反应制备了一系列 10-芳基亚甲基-9,10-二氢苄衍生物, 该反应具有操作简单、反应条件温和、高效、节能、环境污染小等优点.

实验中我们发现在强碱作用下带有吸电子基或者供电子基的芳香醛都能与 2-硝基苄反应, 但对反应的产率有一定的影响(一般带供电子基的芳香醛与苄反应产率较低, 如化合物 **3a**, **3b**, **3h**), 空间位阻对产率的也有一定的影响, 空间位阻大产率低(如化合物 **3c** 和 **3d**, **3d** 的产率明显低一些). 弱碱条件下只有邻对位带有强吸电子基的芳香醛能反应, 且产率较低).

同时, 在实验中我们还发现 2-硝基苄与芳香醛反应比苄与芳香醛反应要快得多, 带有供电子基的芳香醛与苄反应产率低或不反应, 弱碱条件下苄与芳香醛不反应. 这主要是由于苄 2 位上的氢被硝基取代后, 硝基是强吸电子基, 使苄 9 位上的氢酸性明显增强, 在碱性作用下很快生成碳负离子, 有利于反应的进行.

2.2 波谱分析

产物的结构经红外光谱、质谱、核磁共振氢谱和元素分析确证. 以 **3c** 为例说明: 在红外光谱中, 2800~3000 cm^{-1} 没有吸收峰, 说明分子中不存在饱和碳氢, 苄环上的亚甲基(CH_2)已经参与反应生成了 $\text{C}=\text{C}$ 双键, 分子中由于 $\text{C}=\text{C}$ 双键的出现, 从结构上看该分子存在 Z/E 构型, 但化合物 **3c** 的构型还需进一步研究; 在核磁共振氢谱中, δ 7.16~8.39 处的多重峰归属于 ArH, δ 6.87 附近的单峰为与苄环 9 位碳相连的 CH, 由于受到芳环的影响, 化学位移移向低场; 从所有化合物的质谱数据可看出, 均能给出分子离子峰, 其 m/z 与相应分子式的分子量是一致的; 元素分析结果表明, 所有化合物的组成与其实验式相符. 化合物 **3a**, **3b**, **3c**, **3d** 的紫外光谱图如图 1. 从图中可以看出: 四个化合物在乙醇溶液中均存在明显的紫外吸收, 化合物 **3a**, **3b**, **3c**, **3d** 的最大吸收峰分别为 335, 332, 330, 329 nm ($3a > 3b > 3c > 3d$), 我们发现紫外光谱随着芳环上取代基供电子能力的增强 ($\text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3 > \text{Cl} > 2\text{-Cl}$) 化合物的紫外光谱逐渐红移, 说明向共轭体系增加供电子的因素有利于化合物红移. **3a** 上的甲氧基(CH_3O)为强供电子基, 故红移最大.

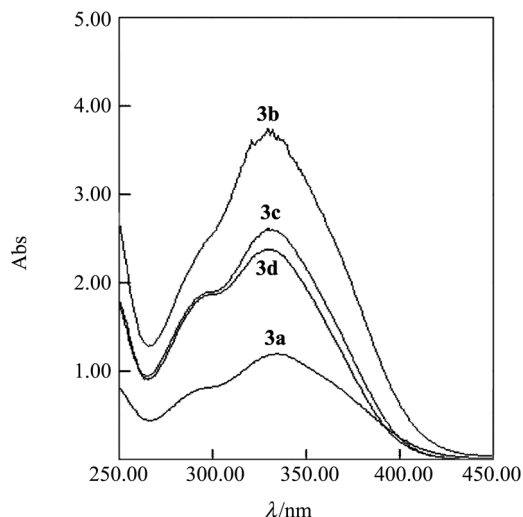


图 1 化合物 **3a**~**3d** 的紫外光谱图

Figure 1 UV-Vis absorption spectra of compounds **3a**~**3d**

2.3 荧光性能分析

苄及其衍生物含有一刚性平面内联苯单元, 具有较高的荧光量子产率, 一般来讲, 共轭体系越大, 离域 π 电子越容易激发而产生荧光. 化合物 **3a**~**3i** 由于在苄 9 位存在 $\text{C}=\text{C}$ 双键, 共轭体系增大, 有可能获得高荧光性能苄类衍生物, 因此, 作者进一步比较了其中荧光性能较强的化合物 **3a**~**3d**. 由图 2 可知, 随着苯环取代基的不同, 化合物 **3a**~**3d** 的荧光位置和强度有明显变化. 当苯环邻位上有甲氧基时(**3a**), 波长红移, 荧光强度最大(相对化合物 **3b**). 这是由于甲氧基为供电子基, 同时氧原子上的孤对电子参与了共轭, 扩大了其共轭体系. 当苯环上连有吸电子卤素时(**3c**, **3d**), 波长红移, 强度降低, 这是由于卤素 n 电子的电子云几乎与苯环上的 π 轨道平行, 因而实际上它们共享了共轭 π 电子结构, 同时扩大了共轭体系, 使得化合物波长红移. 强度降低, 这是因为由于卤素原子的存在, 使得荧光体中的电子自旋-轨道偶合作用加强, $\text{S}_1\text{-T}_1$ 的系间跨越显著增加, 同时促进了 $\text{S}_1\text{-S}_0$ 非发光的内转换过程, 从而导致荧光强度减弱, 并且荧光强度随着卤素原子量的增加而减弱.

为了进一步探讨化合物的荧光性能, 我们研究了化合物 **3a** 在水-乙醇混合溶剂中的荧光变化, 从图 3 可以看出, 随着溶剂极性的增加, 最大吸收峰蓝移, 强度增大, 这主要是由于在氢键供体溶剂中, 苯环上供电子取代基上(甲氧基)的孤对电子与苯环之间激发态电荷转移作用会部分地受到抑制, 导致在这种溶剂中的电子光谱会像短波方向移动, 荧光强度随溶剂极性增加而明显增大.

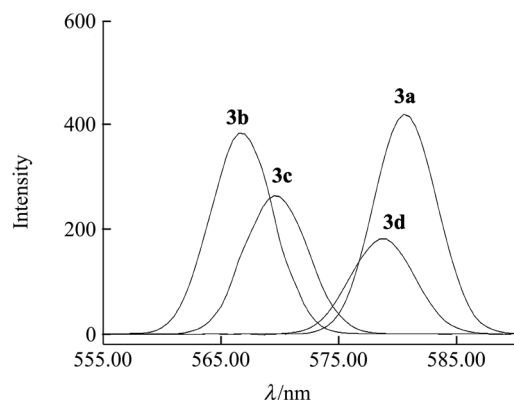


图2 化合物3a~3d的发射光谱

Figure 2 Emission spectra of compounds 3a~3d

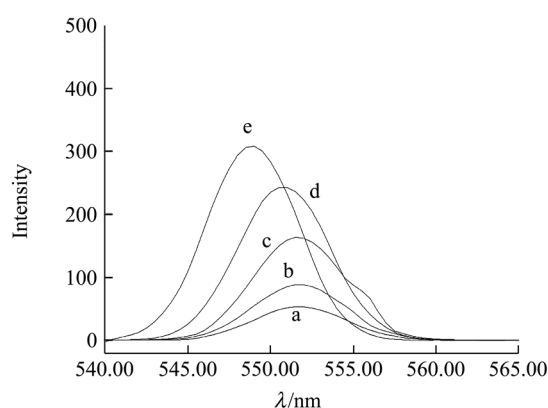


图3 化合物3a在乙醇-水混合溶剂中的发射光谱

Figure 3 Emission spectra of compound 3a in EtOH-water
(a) 100% ethanol; (b) 80% ethanol; (c) 60% ethanol; (d) 40% ethanol; (e) 20% ethanol

References

- Wang, E.; Li, C.; Peng, J. B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Phys.* **2007**, *45*, 4941.
- Lou, S.; Yu, J.; Li, W. *Acta Opt. Sin.* **2007**, *27*, 1455.
- Weinfurter, H.; Fujikawa, H.; Tokito, S. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *18*, 2502.
- Pei, Q.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416.
- Liu, C.-M.; Xue, F.; Huang, S. H. *Acta Polym. Sinica* **2003**, (5), 734 (in Chinese).
(刘承美, 薛锋, 黄树槐, 高分子学报, **2003**, (5), 734.)
- Lee, H. T.; Sutsui, T. *Thin Solid Films* **2000**, *363*, 76.
- Kreyenschmidt, M.; Klaerner, G.; Fuhrer, T.; Kary, S.; Chen, W. D.; Lee, V. Y.; Scott, J. C.; Miller, D. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1009.
- Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2465.
- Liu, C. M.; Li, J. *J. Huazhong Univ. Sci. Technol. (Nat. Sci. Ed.)* **2003**, *31*(7), 90 (in Chinese).
(刘承美, 李江, 华中科技大学学报(自然科学版), **2003**, *31*(7), 90.)
- Sun, T.; Li, J.; Wang, Y. L. *J. Chin. Chem. Soc.* **2003**, *50*, 425.
- Guntner, R.; Farrell, T.; Scherf, U. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2622.
- Zhang, W. Q.; Li, Y. P.; Liu, C. J.; Wang, J. D. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 2166 (in Chinese).
(张万权, 李燕萍, 刘晨江, 王吉德, 有机化学, **2008**, *28*, 2166.)
- Ye, Y.; Zhao, Z. G.; Liu, X. L.; Li, Q. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 993 (in Chinese).
(叶英, 赵志刚, 刘兴利, 李清寒, 有机化学, **2009**, *29*, 993.)
- John, R. S.; Rard, E. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *69*, 712.

(Y1009103 Qin, X.; Lu, Z.)