

新型多臂方酸菁化合物的合成及光谱性质

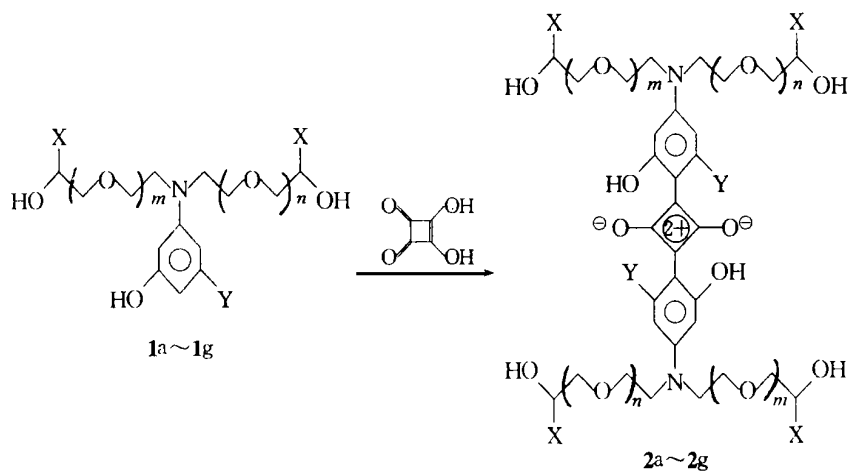
杨 成 袁德其 杜国华 曾鸿鸣 谢如刚*

(四川大学化学系 成都 610064)

摘 要 合成了引入多甘醇醚链的 5-*N,N*-双(2-羟乙基)胺基-1,3-间苯二酚及其衍生物,使之与方酸发生缩合反应,获得了 7 种新型多臂方酸菁化合物,研究了它们的光谱性质.

关键词 多臂方酸菁化合物,合成,光谱性质

方酸菁类化合物,由于其独特的光电性能、强烈的固相全色性吸收而在静电干印、有机太阳能电池、液晶材料、有机光记录材料等高科技领域显示出十分广泛的应用前景,引起广泛关注^[1~3]. 方酸菁化合物的这种光电特性源于其分子内及分子间强烈的供体-受体-供体电荷迁移(D-A-D CT)作用^[4]. 向方酸菁分子中引入适当的电子供体基团,可望改善其固相聚集状态、D-A-D CT 作用以及在不同溶剂中的溶解性能. 本文继合成了双臂型方酸菁^[5,6]及大环方酸菁化合物^[7]后,将多甘醇醚链引入到方酸菁化合物中,合成了一类新型的多臂方酸菁化合物并对其光谱性质进行了研究. 化合物的主要合成步骤为:



1,2	a	b	c	d	e	f	g
<i>m</i>	0	1	2	3	0	0	2
<i>n</i>	0	0	0	0	0	0	2
X	H	H	H	H	H	CH ₂ OH	H
Y	OH	OH	OH	OH	H	H	H

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SRC-1 型熔点仪,温度计未经校正;Carlo Erba1106 型元素分析仪;P-E Lamada 4B 型紫外可见光谱仪;Nicolet-170SX 型红外光谱仪,KBr 压片;JEOL-FX90Q 型核磁共振仪,TMS

为内标, 溶剂为 CDCl_3 或 $\text{DMSO-}d_6$; Finnigan MAT 4510 型质谱仪. 试剂均为 AR 级.

1.2 中间体 **1a**~**1g** 的合成

1.2.1 5-*N,N*-双(2-羟乙基)胺基-1,3-间苯二酚 (**1a**) 及类似物 **1b**~**1d** 合成的一般方法 在 50 °C, Ar 气保护下, 100 mL 氯仿, 30 mL 乙醇及 0.02 mol 二水合间苯三酚组成的溶液中加入 0.02 mol 相应的氮杂、氧杂二醇剧烈搅拌反应 20 h, 减压蒸出溶剂约 50 mL, 补加适量氯仿、乙醇升温至回流, 搅拌 1 h 至反应完全. 减压蒸除反应溶剂, 粗品经重结晶或硅胶柱层析提纯. 化合物 **1a** 为粉红色固体, **1b**~**1d** 为粉红色粘稠液体.

1.2.2 3-*N,N*-双(2-羟乙基)胺基苯酚 (**1e**) 及类似物 **1f**~**1g** 合成的一般方法 在 Ar 气保护和搅拌下, 将 0.02 mol 间氨基酚、0.05 mol 相应的氯代醇和 20 mL 水加热至回流, 8 h 内将 10 mL 溶有 0.04 mol Na_2CO_3 的水溶液均匀滴入反应体系, 继续回流搅拌 2 h 至反应完全. 减压蒸除反应溶剂, 残余物经硅胶柱色谱分离得浅黄色粘稠液体.

1.3 1,3-双[4-*N,N*-双(2-羟乙基)胺基-2,6-二羟基苯基]方酸内盐 (**2a**) 及类似物 (**2b**~**2g**) 合成的一般方法

将 1 mmol 方酸加入到 20 mL 正丁醇、10 mL 甲苯溶液中, 搅拌回流至大部分固体消失, 分别加入 2 mmol 化合物 **1a**~**1g** 继续回流 6 h, 蒸出溶剂约 10 mL, 冷却, 抽滤, 滤渣用乙醇洗涤, 得绿色固体.

2 结果与讨论

2.1 中间体的合成

化合物 **1a**~**1d** 是通过二乙醇胺及类似物与间苯三酚发生酚羟基取代反应获得的. 由于间苯三酚极易氧化, 且苯环上三个酚羟基易与胺类化合物发生二取代或三取代反应, 得到 3,5-二胺基苯酚或 1,3,5-三苯胺类化合物. 为了减少副产物, 我们控制反应在 Ar 气保护较低温度下进行, 同时控制间苯三酚与 **1a**~**1d** 的摩尔投料比为 1 : 1, 获得较好的收率. 化合物 **1e**~**1g**, 是由氯代物与间胺基苯酚发生 *N,N*-双烷基化反应获得, **1e**~**1g** 的产率较低, 是因为氯代醇不仅与间胺基苯酚上的胺基反应, 也可能与酚羟基作用生成多种异构体, 使副产物增加. **1b**~**1d**, **1f**~**1g** 均未见文献报道. 产率及分析数据详见表 1.

表 1 中间体 **1a**~**1g** 的产率及分析数据

化合物	产率/ %	$^1\text{H NMR}, \delta$			MS/ % m/z
		$\text{NCH}_2\text{OCH}_2, \text{CH}_2\text{OH}^*$	ArH	ArOH	
1a	65	3.86~3.56(m, 10H)	5.67(m, 3H)	8.71(s, 2H)	213($\text{M}^+, 59$)
1b	50	3.61~3.30(m, 14H)	5.68(m, 3H)	8.56(s, 2H)	258($\text{M}^+ + 1, 61$)
1c	60	3.61~3.32(m, 18H)	5.57(m, 3H)	8.71(s, 2H)	302($\text{M}^+ + 1, 68$)
1d	40	3.61~3.30(m, 22H)	5.68(m, 3H)	8.56(s, 2H)	345($\text{M}^+ , 9$)
1e	32	4.17~3.12(m, 10H)	6.05(m, 3H), 6.88(t, 1H)	8.90(s, 1H)	197($\text{M}^+ , 20$)
1f	22	4.20~3.16(m, 14H)	6.37(m, 3H), 7.16(t, 1H)	8.88(s, 1H)	257($\text{M}^+ , 38$)
1g	18	4.20~3.00(m, 26H)	6.40(m, 3H), 7.15(t, 1H)	8.91(s, 1H)	374($\text{M}^+ + 1, 61$)

* 对于 **1f** 来说, 该项代表 $\text{N-CH}_2, \text{O-CH}_2, \text{O-CH}, \text{CH}_2\text{-OH}, \text{CH-OH}$ 的 $^1\text{H NMR}$ 数据.

2.2 目标化合物的合成及光谱性质

将方酸与 2 倍摩尔量的 **1a**~**1g** 在正丁醇-甲苯混合溶剂中回流数分钟反应液即出现绿色, 反应 6 h 后, 缓慢蒸出部分溶剂以带出反应产生的水. 产品易纯化仅需用乙醇充分洗涤滤渣即可获得纯度高的产品. 所获的产品在乙醇、丙酮、氯仿等常用有机溶剂中均易溶解.

由表 2 可看出随着多甘醇链的增长,化合物的熔点明显下降. 而 **2a** 的熔点高于具有相同臂链的 **2e** 的熔点, 我们把这归因于苯环上酚羟基的增加增强了化合物分子间的相互作用. 苯环上酚羟基的增加, 对 λ_{max} 仅有微小的影响, 这与光学激发时的电荷迁移主要集中在中心四碳环上有关. 而随着尾链上羟基的增加, λ_{max} 明显红移, 由 **2e**~**2f** 红移 5.8 nm, 这可能是由于随着羟基的增加, 使乙醇溶液中的方酸菁化合物中心四碳环上极化电荷更稳定, 从而增强了化合物 D-A-D CT 作用而引起的^[8]. **2a**~**2g** 在 640~646 nm 有强吸收可望用于太阳光中该波长范围光电转化介质或作为新型二极管激光源在 635, 645 nm 以及 HeNe 激光 633 nm 的光记录或光转化介质.

表 2 标题化合物的产率、熔点及分析数据

产物	产率/ %	熔点/ °C	元素分析(计算值) / %			IR, ν/cm^{-1}	U V	
			C	H	N		$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$	lg ϵ
2a	90	> 350	56. 96(57. 14)	5. 65(5. 59)	5. 51(5. 55)	1620(vs)	640. 3	5. 01
2b	70	296~298	56. 88(56. 75)	5. 85(6. 12)	4. 48(4. 73)	1622(vs)	640. 5	5. 41
2c	82	233~234	56. 55(56. 46)	6. 38(6. 52)	4. 36(4. 12)	1620(vs)	640. 3	5. 25
2d	60	180~182	56. 04(56. 24)	6. 43(6. 82)	3. 93(3. 64)	1622(vs)	640. 5	5. 19
2e	50	308~309	61. 19(61. 01)	5. 74(5. 97)	5. 86(5. 93)	1610(vs)	641. 0	5. 47
2f	47	262~263	56. 68(56. 75)	6. 33(6. 12)	4. 56(4. 73)	1611(vs)	646. 8	5. 14
2g	41	129~130	58. 39(58. 24)	7. 12(7. 33)	3. 65(3. 40)	1620(vs)	641. 0	5. 42

由于四碳环与苯环之间强的共轭作用, 使中心四碳环上羰基双键性减弱, 红外吸收向长波方向移动, 出现在 $1610\sim1622\text{ cm}^{-1}$ 有很强的吸收(表 2), 这也是 1, 3 双取代方酸衍生物区别于 1, 2-双取代方酸衍生物的重要特征.

化合物 **2e**~**2g** 的质谱数据易得到 $M^+ / 2$ 碎片离子峰(表 3), 这是由于方酸菁化合物强烈的分子间相互作用, 使方酸菁化合物在质谱仪中热蒸发时仍然以聚集态存在, 该聚集物在电子轰击下容易经过重排形成 $R_2N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{OH})_2-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$ 型 $M^+ / 2$ 碎片峰^[9].

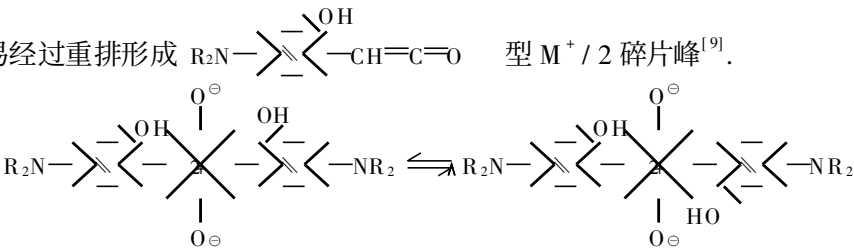


表 3 标题化合物的核磁共振及质谱数据

产物	$^1\text{H NMR}, \delta$			MS/ %, m/z
	$\text{NCH}_2, \text{OCH}_2, \text{CH}_2\text{OH}^*$	ArH	ArOH	
2a	3. 85~3. 36(m, 20H)	5. 92(s, 4H)	10. 94(s, 4H)	504($M^+ / 51$), 253($M^+ / 2+ 1, 22$)
2b	3. 85~3. 40(m, 28H)	5. 91(s, 4H)	10. 95(s, 4H)	592($M^+ / 10$), 297($M^+ / 2+ 1, 18$)
2c	3. 87~3. 38(m, 36H)	5. 88(s, 4H)	10. 98(s, 4H)	681($M^+ / 100$)
2d	3. 81~3. 35(m, 44H)	5. 93(s, 4H)	10. 01(s, 4H)	770($M^+ + 1, 15$), 385($M^+ / 2+ 1, 14$)
2e	4. 00~3. 10(m, 20H)	7. 91(d, 2H), 6. 29(m, 4H)	11. 71(d, 2H)	237($M^+ / 2+ 1, 15$), 206($M^+ / 2+ 1-\text{CH}_2\text{OH}, 80$)
2f	4. 08~3. 00(m, 28H)	7. 90(d, 2H), 6. 28(m, 4H)	11. 68(d, 2H)	298($M^+ / 2+ 2, 19$)
2g	4. 18~3. 03(m, 52H)	7. 98(d, 2H), 6. 16(m, 4H)	11. 71(d, 2H)	414($M^+ / 2+ 2, 62$)

* 对 **2f** 该项代表 $\text{N}-\text{CH}_2, \text{O}-\text{CH}, \text{O}-\text{CH}_2, \text{CH}_2-\text{OH}, \text{CH}-\text{OH}$ 的 $^1\text{H NMR}$ 数据.

由于 **2e**~**2g** 化合物存在顺-反异构体, 因此其核磁共振谱图中可观察到苯环 6 位上氢在 $\delta = 7.9$ 附近的双重峰, 同样原因可观察到酚羟基在 $\delta = 11.7$ 附近的裂分.

参 考 文 献

- 1 Law K Y. *Chem Rev*, 1993, **93**(1): 449
- 2 Nakazumi H, Natsuka Wa K, Nakai K *et al.* *Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, **33**(9): 101
- 3 Detty M R, Henne D. *H eterocycles*, 1993, **35**(2): 1149
- 4 Bigelow R W, Freund H. *J Chem Phys*, 1986, **107**: 59
- 5 袁德其, 肖森, 陈益钊等. 有机化学, 1991, **11**(4): 382
- 6 袁德其, 傅家胜, 谢如刚等. 有机化学, 1994, **14**(4): 417
- 7 Jiang Z L, Yan J M, Yang C *et al.* *Synth Commun*, 1998, **28**(1): 119
- 8 Law K Y, Bailey F C. *J Org Chem*, 1992, **57**(12): 3278
- 9 Law K Y. *J Phys Chem*, 1987, **91**(20): 5184

Synthesis and Spectral Property of Multiarm-squaraines

Yang Cheng, Yuan Deqi, Du Guohua, Zeng Hongming, Xie Rugang^{*}
(*Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064*)

Abstract 5-*N*, *N*-Bis(2-hydroxyethyl) amino-1, 3-benzenediol (**1a**) and its analogs **1b**~**1g** have been synthesized. By condensation of squaric acid with **1a**~**1g**, a class of novel multi-arm-squaraines, namely 1, 3-bis[4-*N*, *N*-bis(2-hydroxyethyl) amino-2, 6-dihydroxyl phenyl] squaraine(**2a**) and its analogs(**2b**~**2g**) were obtained. The compounds were designed to improve the donor-acceptor-donor charge transfer (D-A-D CT) of squaraines. The spectra properties of the compounds have been discussed.

Keywords multiarm-squaraine, synthesis, spectral property