

文章编号: 1000-5862(2012)06-0562-03

含咔唑结构单元新型席夫碱的合成

贾晓丽¹, 王 强¹, 宫晓瑞², 赵三虎^{2*}

(1.忻州师范学院附属外国语中学, 山西 忻州 034000; 2.忻州师范学院化学系, 山西 忻州 034000)

摘要: 以咔唑为起始原料, 经 Friedel-Crafts 烷基化、Ullmann 偶联、还原和胺醛缩合系列反应, 合成了 2 个结构新颖的含咔唑结构单元的席夫碱类化合物, 所得目标产物及中间体结构经 ¹H NMR、¹³C NMR 和 IR 光谱确认。

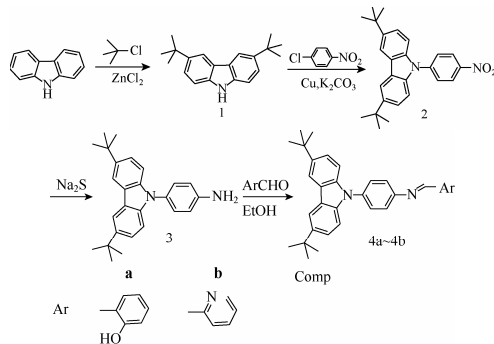
关键词: 咔唑; 1-氯-4-硝基苯; 席夫碱; 还原; 合成

中图分类号: O 626.23

文献标志码: A

0 引言

近年来, 基于金属离子诱导产生荧光的化学传感器倍受关注, 设计、合成新型荧光化合物、制备荧光传感器成为研究热点之一^[1-2]。咔唑及其衍生物因分子内具备较大的共扼体系及强的分子内电子转移, 是目前研究较为广泛和活跃的有机荧光物质之一。在光捕获天线体系中, 咔唑是良好的能量给体^[3]; 在有机电致发光器件中, 咔唑是优异的空穴传输材料^[4]; 在有机太阳能电池中, 咔唑又可以充当电子给体^[5]。咔唑的这些特点为开发基于咔唑衍生物的功能有机材料提供了便利条件。目前, 人们已经合成了大量的基于咔唑的功能有机材料, 并研究了它们在双光子吸收^[6]、传感器^[7]、有机发光二极管^[8]、太阳能电池^[9]等领域中的应用。席夫碱是一类重要的有机配体, 与金属形成的配合物在催化^[10]、医药^[11]、新材料开发^[12]等领域都有广泛的应用。为研发新型荧光传感器, 本文从咔唑出发, 经过系列典型有机反应, 合成了 2 个包含咔唑结构单元的新型席夫碱化合物, 合成路线见 Scheme 1, 其结构经 ¹H NMR、¹³C NMR 和 IR 确认。



Scheme 1 合成路线

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

熔点测定用 WRS-1B 型数字熔点仪; 红外光谱用 FT-IR 8400 型红外光谱仪, 核磁共振谱用 Bruker Avance 500MHz 型和 Bruker ARX400 型超导核磁共振仪(CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标); 所用试剂均为分析纯。

1.2 3,6-二叔丁基咔唑(1)的合成

将咔唑 6.68 g(0.040 0 mol)、无水氯化锌 16.32 g(0.120 0 mol)依次加入盛有 120 mL 硝基甲烷的 250 mL 三口圆底烧瓶中, 在氮气保护、磁力搅拌下, 滴加 12.8 mL(0.120 0 mol)叔丁基氯于反应瓶中, 滴加完毕后于室温反应 10 h。将反应混合物倒入盛有 100 g 碎冰的 500 mL 烧杯中, 搅拌、静置, 然后用 100 mL 二氯甲烷分 2 次萃取, 有机相用无水硫酸钠干燥, 活性碳脱色, 旋蒸除去有机溶剂得粗产品。粗产品用 50 mL 石油醚重结晶得白色针状结晶, m.p.: 233.2~233.6 °C, *R_f*: 0.75(乙酸乙酯: 石油醚=1: 4), 收率为 67%, ¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz), δ: 8.00(s, 2H), 7.38(d, *J*=4 Hz, 2H), 7.22(d, *J*=4 Hz, 2H), 1.36(s, 18H); FT-IR (KBr), ν/cm⁻¹: 3 398.3; 2 966.7, 2 964.1, 1 363.6。

1.3 3,6-二叔丁基-9-(4-硝基苯基)咔唑(2)的合成

在 100 mL 三颈圆底烧瓶中加入 3,6-二叔丁基咔唑 2.79 g(0.010 0 mol)、对硝基氯苯 1.73 g(0.011 0 mol)、无水碳酸钾 1.38 g(0.010 0 mol)、铜粉 0.10 g(0.001 6 mol)、硝基苯 30 mL, 加热回流反应大约 48 h(薄层色谱跟踪, 直至原料 3,6-二叔丁基咔唑点消失), 待混

收稿日期: 2012-09-06

基金项目: 山西省高等学校教学改革课题(J2012090)和忻州师范学院科研基金(201110)资助项目。

作者简介: 赵三虎(1969-), 男, 山西大同人, 教授, 主要从事杂环化合物的合成研究。

合物稍冷后进行水蒸气蒸馏,除去硝基苯得到黑色粉末状粗产品。粗产品用 25 mL 乙酸乙酯重结晶得亮黄色固体,熔点为 237.1~237.6 °C, R_f : 0.88(乙酸乙酯:石油醚=1:4), 收率为 75%, ^1H NMR(CDCl_3 , 500 MHz), δ : 8.38(d, $J=7.2$ Hz, 2H), 8.06(s, 2H), 7.70(d, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.41(d, $J=5.2$ Hz, 2H), 7.37(d, $J=5.2$ Hz, 2H), 1.39(s, 18H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125 MHz): 144.37, 138.13, 126.01, 125.48, 124.28, 124.11, 116.58, 109.17, 34.80, 32.10; FT-IR (KBr), ν/cm^{-1} : 2 954.7, 1 598.1, 1 500.5, 1 471.6, 1 323.6, 1 259.4, 1 230.5, 1 107.1, 856.3, 813.9.

1.4 4-(3, 6-二叔丁基-9-咔唑基)苯胺(3)的合成

将 3, 6-二叔丁基-*N*-(4-硝基苯基)咔唑 2.00 g (0.005 0 mol)、硫化钠 0.59 g (0.007 5 mol)、无水乙醇 100 mL 加入带有回流冷凝管的 250 mL 圆底烧瓶中,在磁力搅拌下回流反应约 20 h(薄层色谱跟踪,直至原料点消失)。自然冷却至室温,将反应混合物旋转蒸发浓缩后倒入盛有冰水的烧杯中,有大量固体出现,过滤得白色固体,熔点为 231.8~232.4 °C, R_f : 0.38(乙酸乙酯:石油醚=1:4), 产率为 91%, ^1H NMR(CDCl_3 , 500 MHz), δ : 8.04(s, 2H), 7.35(d, $J=1.2$ Hz, 2H), 7.34(d, $J=1.2$ Hz, 2H), 7.32(d, $J=5.2$ Hz, 2H), 7.17(d, $J=5.2$ Hz, 2H), 1.36(s, 18H). ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125 MHz): 142.60, 138.67, 126.63, 125.1, 123.52, 123.12, 116.18, 109.09, 34.72, 31.04; FT-IR (KBr), ν/cm^{-1} : 3 436.9, 2 960.5, 1 622.0, 1 517.9, 1 363.6, 1 294.1, 1 263.6, 879.5, 815.6.

1.5 目标产物(4)的合成

在 100 mL 圆底烧瓶中加入 0.74 g (2.000 0 mmol) 4-(3, 6-二叔丁基-9-咔唑基)苯胺、2 mmol 醛和 15 mL 无水乙醇,在磁力搅拌下加入 1~2 滴盐酸作为催化剂,加热回流反应。薄层色谱检测,直至原料点消失。待反应混合物冷却后,有黄色沉淀生成,抽滤得粉末状黄色固体。滤饼用 95%乙醇重结晶得 4a 和 4b。

4a[4-(3, 6-二叔丁基-9-咔唑基)苯胺 0.74 g (2.000 0 mmol)和水杨醛 0.22 mL 回流反应 3 h], 黄色粉末状固体, m.p.: 256.5~256.7 °C; R_f : 0.73(乙酸乙酯:石油醚=1:4); ^1H NMR(CDCl_3 , 400MHz), δ : 8.75(s, 1H), 8.15(s, 2H), 7.62(d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.52~7.43(m, 5H), 7.37(d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 6.99 (t, $J=8.2$ Hz, 1H), 1.47(s, 18H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , 100 MHz): 164.1, 159.0, 152.1, 144.8, 138.1, 132.3, 131.4, 130.1, 122.2, 120.6, 121.1, 120.2, 116.9, 116.8, 115.8, 111.2, 113.9, 34.8, 31.6; FT-IR (KBr), ν/cm^{-1} : 3 405.6, 2 952.8, 2 864.1, 1 618.2, 1 573.8, 1 367.4, 812.0, 752.2.

4b[4-(3, 6-二叔丁基-9-咔唑基)苯胺 0.74 g (2.000 0 mmol)和 2-吡啶甲醛 0.25 mL 回流反应 3 h], 黄色粉末状固体, m.p.: 260.2~260.5 °C; R_f : 0.3(乙酸

乙酯:石油醚=1:4); ^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz), δ : 8.76(s, 2H), 8.28(d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.14(d, $J=5.6$ Hz, 2H), 7.88(t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.61(d, $J=8.4$ Hz, 2H), 7.54~7.42(m, 5H), 7.39(d, $J=8.4$ Hz, 2H), 1.47(s, 18H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , 100 MHz): 160.8, 152.7, 149.1, 147.0, 140.6, 138.9, 136.1, 130.6, 125.9, 124.1, 122.9, 121.6, 117.2, 117.0, 116.2, 110.5, 34.5, 31.3; FT-IR (KBr), ν/cm^{-1} : 3 433.1, 2 958.6, 1 625.9, 1 564.2, 1 471.6, 1 365.5, 1 294.1, 810.0.

2 结果与讨论

在 3, 6-二叔丁基咔唑(1)的合成中,运用了傅克烷基化反应,文献[13]报道的方法是在有机溶剂 CH_2Cl_2 中选用无水 AlCl_3 作为催化剂,但在反应中发现无水 AlCl_3 催化的该反应条件不易控制,副产物多。当使用无水 ZnCl_2 做催化剂时,在氮气保护、室温下反应 10 h 就可以较高的产率得到 3, 6-二叔丁基咔唑,该方法不仅产物单一、副产物少,而且反应条件温和、操作简便。

3, 6-二叔丁基-9-(4-硝基苯基)咔唑(2)的合成是关键的一步,通过 3, 6-二叔丁基咔唑(1)与 1-氯-4-硝基苯的亲核取代反应实现,曾尝试以 *N,N*-二甲基甲酰胺为反应溶剂,碘化亚铜为催化剂的偶联反应,但所得产物产率极低,后改用零价铜为催化剂、硝基苯为反应溶剂的 Ullmann 偶联反应,产品产率得到明显提高,虽然反应时间长,但原料 3, 6-二叔丁基咔唑得到了全部转化。另外,反应混合物中水的存在严重影响正向反应的进行,因此所用仪器与试剂在使用前一定要充分干燥。同时为了使反应更好地进行,加入稍微过量的 1-氯-4-硝基苯(水蒸汽蒸馏可除之),可使 3, 6-二叔丁基咔唑全部转化。

4-(3, 6-二叔丁基-9-咔唑基)苯胺(3)的合成是通过化合物 2 的还原反应得到,对于硝基的还原,常用铁与盐酸的还原方法,但该方法产生的铁泥后处理比较繁杂;最近有文献报道 Pd/C 催化、水合肼还原硝基的方法^[14],该方法催化效率高,但使用了贵金属 Pd。为了发展一个经济高效的还原方法,温和还原剂 Na_2S 被用于该反应作为还原剂,不仅有较高的产率(91%),而且反应后处理方便简单。

目标化合物 4 的合成相对比较容易,在极少量酸催化下,醛与胺几乎定量反应生成席夫碱类化合物。

3 结论

含咔唑结构单元的席夫碱作为良好的有机配体在配位化学、分子识别以及荧光传感器方面有着重要的应

用。本文采用咔唑为起始原料, 经过烷基化、亲核取代等系列有机反应, 将咔唑结构单元引入目标分子, 以较高的产率得到了 2 个结构新颖的席夫碱类化合物, 同时, 在反应方法上, 探讨了 C—N 偶联反应的条件以及硝基的还原等, 为该类化合物的合成提供了新方法^[15]。

4 参考文献

- [1] Pandey R, Gupta R K, Li P, et al. Photoassisted “gate-lock” fluorescence “turn-on” in a new Schiff base and coordination ability of E-Z isomers [J]. Org Lett, 2012, 14(2): 592-595.
- [2] Li Guobi, Fang Huacai, Cai Yuepeng, et al. Construction of a novel Zn-Ni trinuclear Schiff base and a Ni²⁺ chemsensor [J]. Inorg Chem, 2010, 49(16): 7241-7243 .
- [3] Loiseau F, Campagna S, Hameurlaine A, et al. Dendrimers made of porphyrin cores and carbazole chromophores as peripheral units. absorption spectra, luminescence properties, and oxidation behavior [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(32): 11352-11363.
- [4] Song S, Jang M S, Shim H. Highly efficient light-emitting polymers composed of both hole and electron affinity units in the conjugated main chain [J]. Macromolecules, 1999, 32: 1482-1487.
- [5] Blouin N, Michaud A, Leclerc, M. A low-bandgap poly(2, 7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells [J]. Adv Mater, 2007, 19: 2295-2300.
- [6] 龚红卫, 曾和平. 含有联苯咔唑的富勒烯 C₆₀/C₇₀ 衍生物的合成、电化学性质和双光子吸收研究 [J]. 有机化学, 2009, 29(9): 1376-1380.
- [7] Thomas III S W, Joly G D, Swager T M. Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers [J]. Chem Rev, 2007, 107(4): 1339-1386.
- [8] He G S, Tan L, Zheng Qingdong, et al. Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications [J]. Chem Rev, 2008, 108(4): 1245-1330.
- [9] Li Jiali, Grimsdale A C. Carbazole-based polymers for organic photovoltaic devices [J]. Chem Soc Rev, 2010, 39: 2399-2410.
- [10] Gopinath P, Watanabe T, Shibasaki M. Catalytic enantioselective desymmetrization of *meso*-glutaric anhydrides using a stable Ni₂-Schiff base catalyst [J]. Org Lett, 2012, 14(5): 1358-1361.
- [11] Kaeding W W, Kenaga E E. Carbamate insecticides, Schiff base phenyl *N*-methylcarbamates [J]. J Agric Food Chem, 1965, 13(4): 378-380.
- [12] Du Hangzhi, Velders A H, Dijkstra P J. Polymerization of lactide using achiral bis(pyrrolidene) Schiff base aluminum complexes [J]. Macromolecules, 2009, 42 (4): 1058-1066
- [13] Xu Tinghua, Lu Ran, Liu Xingliang, et al. Phosphorus(V) porphyrins with axial carbazole-based dendritic substituents [J]. Org Lett, 2007, 9(5): 797-800.
- [14] Xu Defang, Liu Xingliang, Lu Ran, et al. New dendritic gelator bearing carbazole in each branching unit: selected response to fluoride ion in gel phase [J]. Org Biomol Chem, 2011, 9: 1523-1528.
- [15] 熊小青, 周瑜芬. 新型聚二茂铁席夫碱及其盐的合成与性能[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2008, 32(6): 641-644.

The Synthesis of Novel Schiff Base Containing Carbazole Moiety

JIA Xiao-li¹, WANG Qiang¹, GONG Xiao-rui², ZHAO San-hu^{2*}

(1. Middle School of Foreign Language, Xinzhou Teachers University, Xinzhou Shanxi 034000, China; 2. Department of Chemistry, Xinzhou Teachers University, Xinzhou Shanxi 034000, China)

Abstract: With carbazole as starting material, two novel structure Schiff base containing carbazole moiety were synthesized through a series of reactions such as Friedel-Crafts alkylation, Ullmann coupling, reduction and condensation reaction. The structures of the products and intermediates were confirmed by ¹H NMR, ¹³C NMR and IR spectrum.

Key words: carbazole; 1-chloro-4-nitrobenzene; Schiff base; reduction; synthesis

(责任编辑: 刘显亮)