

吡啶酮类衍生物的合成及其电学性质研究^{*}

谭颂德¹, 陈文华¹, 宋继国², 许遵乐¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 中山大学理工学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 由取代苯胺和邻氯苯甲酸合成了 7 个吡啶酮类衍生物, 用循环伏安法测出它们各自的电势, 发现所合成的吡啶酮类衍生物都比常用的电子传输材料 2-(4-联苯基)-5-(叔丁基)-1, 3, 4-二噻(PBD) 容易被还原, 具有较高的电子亲和势。

关键词: 吡啶酮类衍生物; 合成; 循环伏安法

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 03-0050-04

吡啶酮类化合物有很好的光稳定性, 常被用作荧光标记化合物^[1,2]。最近更有报道^[3,4]发现吡啶酮 N-烷基化衍生物具有一定的非线性光学活性。从分子结构中可以看出, 吡啶酮类化合物含有大 π 共轭结构, 分子两端分别连有吸电子基团 ($C=O$) 和推电子基团 ($N-R$), 因而能发生分子内的电子转移, 使分子具有较强的荧光发射功能。一些吡啶酮和它的 N-烷基化衍生物的光物理性能已有文献报道^[5,6]。但在苯环上取代的吡啶酮衍生物的光电性能则较少为人们所关注。本文合成了一系列取代的吡啶酮衍生物, 研究其电化学性质与结构的关系, 为进一步研究新型的吡啶酮类光电材料提供有益的参考。吡啶酮衍生物 **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2h**, **2g** 采用图 1 所示的路线合成。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津 UV 101SP 紫外-可见分光光度计; Hitachi F 4500 荧光分光光度计; ZAHNER elektrik IM6e 电化学工作站。N-苄基吡啶酮 (**2h**) 由宋化灿教授提供。其余所用试剂, 均为市售化学纯或分析纯试剂, 除特别说明外, 未加处理直接使用。

1.2 化合物 **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2h**, **2g** 的合成

方法 A: 将 2.0 mmol 吡啶酮衍生物 **1**, 4 mmol 苄溴, 40 mL $\rho=50\%$ NaOH 水溶液, 0.5 g TBAB, 20 mL 丁酮, 加入三颈瓶中, 于 80 °C 加热搅拌 3 h 后, 停止反应。反应混合物倾入 200 mL 热水中, 此时有大量的沉淀析出。静置过夜, 抽滤, 用水洗涤, 干燥, 用乙醇重结晶得到纯品。

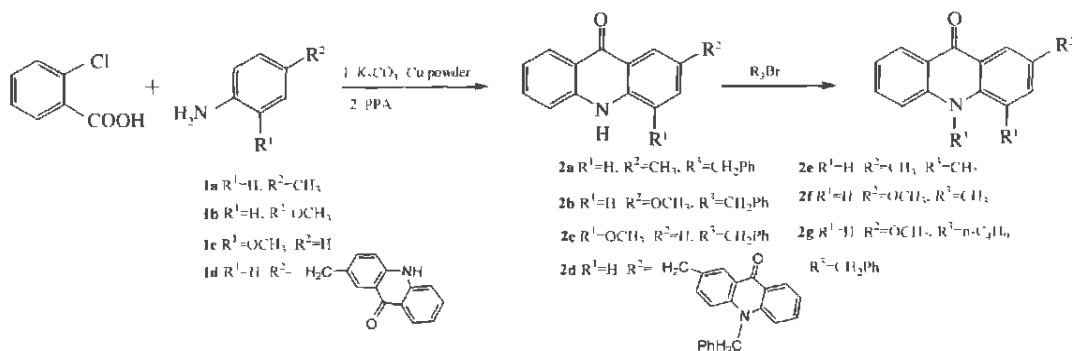


图 1 吡啶酮类衍生物的合成路线

Fig 1 The synthetic route of acidone derivatives

* 收稿日期: 2004-08-21

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (011179)

作者简介: 谭颂德 (1976 年生), 男, 博士生; 通讯联系人: 许遵乐; E-mail: ced07@zsu.edu.cn

方法B: 将2.0 mmol 吡啶酮衍生物 **1** 溶解于事先用 CaH_2 干燥过的15 mL DMF 中, 加入10 mmol NaH, 于80 °C反应0.5 h后, 加入4.0 mmol 溴代烷烃后继续反应2 h, 停止反应。反应混合物在搅拌下缓慢地倾入50 mL 水中, 此时有大量的沉淀析出。静置过夜, 抽滤, 用水洗涤, 干燥。用乙醇重结晶得到纯品。

N-苄基-2-甲基吡啶酮 (**2a**): 原料是 **1a** 和苄溴, 用方法A 进行 *N* 的苄基化。黄色固体, 产率60%, θ_{mp} : 162~163 °C (162~164 °C^[7])。核磁数据与文献^[7]相一致。

N-苄基-2-甲氧基吡啶酮 (**2b**): 原料是 **1b** 和苄溴, 用方法A 进行 *N* 的苄基化。黄色固体, 产率58%, θ_{mp} : 210~212 °C (210~212 °C^[7])。核磁数据与文献^[7]相一致。

N-苄基-4-甲氧基吡啶酮 (**2c**): 原料是 **1c** 和苄溴, 用方法A 进行 *N* 的苄基化。黄色固体, 产率59%, θ_{mp} : 145~146 °C (146 °C^[7])。核磁数据与文献^[7]相一致。

2,2'-亚甲基-双-*N*-苄基吡啶酮(**2d**):原料是 **1d** 和苄溴, 用方法A 进行 *N* 的苄基化。黄色固体, 产率60%, θ_{mp} : 212~214 °C。¹H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS int.), δ : 8.56 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, ArH), 8.45 (s, 2H, ArH), 7.59 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, ArH), 7.49 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, ArH), 7.33~7.25 (m, 12H, ArH), 7.16 (d, $J = 6.3$ Hz, 4H, ArH), 5.55 (s, 4H, $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{Ar}$), 4.19 (s, 2H, ArCH_2Ar); IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 056, 3 029, 2 914, 2 845, 1 638, 1 600, 1 484, 1 368, 1 266, 1 177, 1 048, 851, 756; FAB-MS: m/z 583 ($[\text{M}+1]^+$)。

N-甲基-2-甲基吡啶酮 (**2e**): 原料是 **1a** 和碘甲烷, 用方法B 进行 *N* 的甲基化。黄色固体, 产率52%, θ_{mp} : 147~148 °C (150 °C^[7])。核磁数据与文献^[7]相一致。

N-甲基-2-甲氧基吡啶酮 (**2f**): 原料是 **1b** 和碘甲烷, 用方法B 进行 *N* 的甲基化。黄色固体, 收率52%, θ_{mp} : 145~146 °C (146~148 °C^[7])。核磁数据与文献^[7]相一致。

N-丁基-2-甲氧基吡啶酮 (**2g**): 原料是 **1b** 和1-溴丁烷, 用方法B 进行 *N* 的丁基化。黄色固体, 产率50%, θ_{mp} : 140~142 °C。¹H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS int.), δ : 8.47 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, ArH), 8.15 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H, ArH), 7.66 (t, $J = 6.9$ Hz, 1H, ArH), 7.59 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, ArH), 7.27~7.20 (m, 3H, ArH), 4.51 (t, $J = 1.6$

Hz, 2H, $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{R}$), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 1.94~1.86 (m, 2H, CH_2), 1.40~1.26 (m, 2H, CH_2), 0.95 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_3); IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3 431, 3 067, 2 958, 2 926, 2 856, 1 633, 1 600, 1 495, 1 462, 1 371, 1 253, 1 196, 1 079, 963, 756; FAB-MS: m/z 281 ($[\text{M}+1]^+$)。

1.3 化合物 **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2h**, **2g** 的电化学测定

循环伏安实验在电化学工作站上进行, 使用传统三电极体系, 工作电极为213型铂片电极 ($A = 0.15 \text{ cm}^2$)。工作电极使用前依次用蒸馏水、稀硝酸、蒸馏水和丙酮冲洗, 吹干。对电极为铂电极。参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 用0.09 mol/L 四丁基高氯酸铵 (TBAP) 的甲醇溶液 (空白溶液) 作盐桥。溶剂为甲醇 (AR), 使用前重蒸。样品浓度为0.01 mol/L。室温20 °C。实验中通Ar 鼓泡15 min 后再测, 测定时液面保持Ar 气氛。扫描范围是-2.0~+2.0 V (空白溶液在此无氧化还原峰), 扫描速度50 mV/s。所测电位均相对于SCE。

2 结果与讨论

2.1 *N*-烃基吡啶酮化合物 **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2h**, **2g** 的合成

已有文献报道^[7] 利用氯化三乙基苄基铵 (TEBAC) 以36%~85%的产率得到了相应 *N* 取代吡啶酮衍生物。本文采用常用的相转移催化剂, 四丁基溴化铵 (TBAB) 作催化剂, 将苄溴分别与吡啶酮衍生物 **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, 在 $\rho = 50\%$ NaOH 水溶液与丁酮的两相体系中反应, 以58%~60%的产率得到了相应 *N*-苄基吡啶酮衍生物 **2a**, **2b**, **2c**, **2d**。但运用该方法将其他溴代烷烃与10-氢吡啶酮衍生物反应, 合成相应的 *N*-烃基吡啶酮衍生物时, 发现反应不能进行, 甚至将反应时间延长也没有观察到反应的进行。这可能是因为在10-氢吡啶酮衍生物分子中的羰基有较强的吸电子作用, 使分子内的氮原子上的电子云密度降低, 亲核能力也随之降低, 所以对于反应活性较低的卤代烷烃, 利用相转移的方法不能得到相应的产物。最后, 采用氢化钠作为强碱先将10-氢吡啶酮衍生物上的氮去质子化, 再分别与碘甲烷和1-溴丁烷反应的方法, 得到了相应的 *N*-烃基吡啶酮衍生物 **2e**, **2h**, **2g**。反应条件和结果见表1。

2.2 吡啶酮类衍生物 **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2h**, **2g** 的电化学性质

本文采用循环伏安法对吡啶酮类衍生物 **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2h**, **2g** 进行了电化学性质的测

表 1 化合物 **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2h**, **2g** 的合成条件和结果

Tah 1 The synthetic condition and results of compound **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2h**, **2g**

产物	反应物	反应条件		产量/%	$\theta_{\text{mp}}/^\circ\text{C}$
		催化剂和溶剂	T/h		
2a	1a PhCH ₂ Br	TBAB-丁酮- $\rho=50\%$ NaOH 水溶液	3	60	162~163 (162~164 ^[7])
2b	1b PhCH ₂ Br	TBAB-丁酮- $\rho=50\%$ NaOH 水溶液	3	58	210~212 (210~212 ^[7])
2c	1c PhCH ₂ Br	TBAB-丁酮- $\rho=50\%$ NaOH 水溶液	3	59	145~146 (146 ^[7])
2d	1d PhCH ₂ Br	TBAB-丁酮- $\rho=50\%$ NaOH 水溶液	3	60	212~214
2e	1a CH ₃ I	NaH-DMF	2	52	147~148 (150 ^[7])
2f	1b CH ₃ I	NaH-DMF	2	52	145~146 (146~148 ^[7])
2g	1b <i>n</i> -C ₄ H ₉ Br	NaH-DMF	2	50	140~142

定。统一了电化学和物理能量标度（标准氢电极 NHE 电位与真空能级之差为 4.5 eV）之后，化合物 **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2h**, **2g** 的电子亲和势 E_{A} （或 LUMO）和电离势 P_{I} （或 HOMO）可以由氧化还原特性，根据如下关系式^[8] 计算：

$$E_{\text{Red onset}} = E_{\text{A}} - 4.74;$$
$$E_{\text{Ox onset}} = P_{\text{I}} - 4.74$$

其中， $E_{\text{Red onset}}$ 和 $E_{\text{Ox onset}}$ 分别是对应于饱和甘汞电极（SCE）的电势。对于这一系列化合物所得的电化学数据见表 2。

表 2 化合物 **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2h**, **2g** 循环伏安数据

Tah 2 The cyclic voltammetry data of compound **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2h**, **2g**

化合物	$E_{\text{Ox onset}}/\text{V}$	$E_{\text{Red onset}}/\text{V}$	E_{A}/eV	P_{I}/eV
2a	1.35	-0.92	3.82	6.09
2b	1.17	-1.72	3.02	5.91
2c	1.23	-1.82	2.92	5.97
2d	1.33	-0.84	3.9	6.07
2e	1.17	-1.03	3.71	5.91
2f	1.34	-1.10	3.64	6.08
2g	1.15	-0.78	3.96	5.89
2h	1.32	-0.83	3.91	6.06

结果表明，吡啶酮类衍生物 **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2h**, **2g** 都具有较高的电子亲和势 E_{A} ，明显高于常用的电子传输材料 2-(4 联苯基)-5-(叔丁苯基)-1,3,4-二唑（PBD）的电子亲和势（ $E_{\text{A}}=2.82\text{ eV}$ ），所以比 PBD 更容易被还原^[9]。Greenham 等^[10] 发现具有较高电子亲和势的材料可以用作电子传输层，从而可大大提高了电致发光器件的效率，并且随着电子亲和势的增加可以降低电子注入的能垒。因此若将化合物 **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e**, **2h**, **2g** 作

为电子传输层，由于具有高的电子亲和势，对空穴具有优良的阻挡作用，从而可望改善电荷的注入平衡，提高器件的效率。

参考文献:

[1] BAHN N, TIERNEY E, REYMOND J L. Highly photoresistant chemosensors using acridone as fluorescent label [J]. Tetrahedron Lett, 1997, 38: 1489—1492.

[2] ROTHMAN J H, STILL W C. A new generation of fluorescent chemosensors demonstrate improved analyte detection sensitivity and photobleaching resistance [J]. Bioorg & Med Chem Lett, 1999, 9: 509—512.

[3] 宋化灿, 季凤英, 宋继国, 等. 吡啶类衍生物的荧光性质 [J]. 分析测试学报, 2002, 21: 42—44.

[4] 宋化灿, 潘文龙, 英柏宁, 等. 10-羟基吡啶酮的非线性光学活性研究 [J]. 高等学校化学学报, 1998, 19: 78—79.

[5] WOLFBES O S, HUBER C. Phototautomeric equilibrium in the lowest excited singlet state of 3-hydroxyacridone [J]. J Phys Chem(A), 2000, 104: 3900—3904.

[6] LUNARDI C N, BONILHA J B S, TEDESCO A C. Stern-volmer quenching and binding constants of 10-alkyl-9(10H)-acridone probes in SDS and BSA [J]. J Luminescence, 2002, 99: 61—71.

[7] MAHAMOUD A, GALY J P, ELGUERO J, et al. Alkylation en catalyse par transfert de phase d'une série d'acridanone 9 substituées. Compétition entre O- et N-alkylation [J]. J Heterocyclic Chem, 1982, 19: 503—507.

[8] AGRAWAL A K, JENEKHE S A. Electrochemical properties and electronic structures of conjugated polyquinolines and polyanthrazolines [J]. Chem Mater, 1996, 8: 579—589.

[9] 吴芳, 田文晶, 马於光, 等. 有机聚合物电致发光器件中层间的能带匹配对器件发光性质的影响 [J]. 发光学报, 1998, 19: 158—163.

[10] GREENHAM N C, MORATTI S C, BRADLEY D D. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities [J]. Nature, 1993, 365: 628—630.

(下转第 57 页)

[6] ZHU Q Z, HAUPT K, KNOPP D, et al. Molecularly im-
printing ploymer for metsulfuron-methyl and its birfing
characteristics for sulfonylurea herbicides [J] Analytica
Chimica Acta, 2002, 468: 217— 227.

[7] SVENSON J, KARLSSON J G, NICHOLLS I A. ¹H Nuclear
magnetic resonance study of the molecular imprinting of
(—) -nicotine: template self -association, a molecular basis for
cooperative ligand binding[J] . J^o Chromatography A, 2004,
1024, 39— 44.

[8] IDZIAK I, BENREBOUH A, DESCHAMPS F. Simple NMR
experiments as a means to predict the performance of an anti-
17 α ethynylestradiol molecularly imprinted polymer [J] .
Analytica Chimica Acta, 2001, 435 : 137— 140.

[9] 邓茂先, 吴德生, 詹立. 环境雌激素双酚 A 的生殖毒理
研究[J] . 环境与健康杂志, 2001, 18(3): 134— 137.

[10] 逢兵, 吴向东, 任道风, 等. 双酚 A 对大鼠辜丸 Leyding
细胞的毒性作用[J] . 卫生毒理学杂志, 2000, 14(3):
173— 174.

[11] LU Y, LI C H, ZHANG H S et al. Study on the
mechanism of chiral recognition with molecularly imprinted
polymers[J] . Analytica Chimica Acta, 2003, 489: 33— 43.

[12] MOSBACH K, YU C. Influence of mobile phase composition
and cross-linking density on the enantiomeric recognition
properties of molecularly imprinted polymers [J] . J
Chromatography A, 2000, 888: 63— 72.

The Preparation and Binding Characteristic of Bisphenol A Imprinted Polymers

XU Zhi feng, LIU Lan, DENG Qin ying

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat -sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A series of bisphenol A imprinted polymers were prepared using different functional monomers and porogens. The result shown that the polymer prepared by using 2 vinylpyridine as the functional monomer and toluene as the porogen exhibited a higher binding capacity for bisphenol A. Complexes formed between bisphenol A and functional monomer which lead to the change of chemical shift of ¹H NMR spectrum. The change extenge extend altered with different porogens. This means that the stability of the complex was different, which result in different selectively binding capability between substrate and molecular imprinting polymer (MIP). Scatchard analysis showed that one equal class of binding sites was formed in the imprinted polymer under the studied concentration range. The dissociation constant and the apparent maximum number of the binding sites were 2.81 mmol/L and 148.1 μ mol $\cdot$ g⁻¹, respectively. It was observed that the change of the solvent would influence the binding capacity of the polymers greatly.

Key words: molecular imprinting; bisphenol A; 2 vinylpyridine; binding capacity; chemical shift

(上接第 52 页)

Synthesis of Acridone Derivatives and Their Electrical Characters

TAN Song de¹, CHEN Wen hua¹, SONG Ji guo², XU Zun te¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat -sen University, Guangzhou 510275, China;
2. School of Physics and Engineering, Sun Yat -sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Seven acridone derivatives were prepared from substituted phenyl amines and o -chlorophylgomic acid. Their electron affinities, measured by cyclic voltammetry, indicated that all these acridone derivatives had higher electron affinities and were easier to be reduced than a typical electron transfer material, 2-(4 biphenyl)-5 -(t butylphenyl)-1, 3, 4 oxadiazole (PBD).

Key words: acridone derivatives; synthesis; cyclic voltammetry