

对苯二甲酰双吡唑酮的合成与谱图分析

郑永军, 郑 勇, 贾太轩, 张 涛

(安阳工学院 化学与环境工程学院, 河南 安阳 455000)

摘 要:以对苯二甲酸和1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮为原料在氧化钙催化下合成了1,4-双[4(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮)羰基]苯,其产率可达88%。由于其具有荧光性能,故是稀土元素配合物的优良配体。通过IR、¹H NMR、¹³C NMR谱图对其结构进行分析,发现产物中存在酮式与烯醇式的互变异构体,并考察该化合物热稳定性和UV光谱特性。

关键词: 酰代吡唑酮;核磁共振谱;谱学特性

中图分类号: TQ421; O64

文献标志码: A

4-酰基双吡唑酮是以吡唑酮为端基,脂肪族碳氢取代基而成的一类多配位β-二酮类螯合剂,对金属离子具有很强的配位能力,这类螯合剂自1983年首次合成以来^[1],已在金属萃取分离、荧光材料、荧光分析中得到较好的应用^[2-3]。近年来发现该类化合物在配位化学、无机化学、生物化学以及材料科学等领域有明显的 ứng dụng^[4-5]。为进一步考察酰基双吡唑酮结构与其性能的关系,在研究吡唑啉酮的基础上^[6],以1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮和对苯二甲酸为原料,在氧化钙催化下合成了1,4-双[4(1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮)羰基]苯(简称对苯二甲酰基双吡唑酮,简写H₂Q(1,4)PhQ,下同),通过IR、¹H NMR、¹³C NMR谱图分析,对其结构进行确认,并考察该化合物热稳定性和UV光谱特性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WRS-1B型数字熔点仪(温度未经校正,上海荆华分析仪器有限公司);DTG-60型热重-差热分析仪(日本岛津公司);Spectrum RX1型红外光谱仪(KBr压片,美国Perkin Elmer公司);AM-300核磁共振仪(德国Bruker公司)以TMS为内标,以CDCl₃为溶剂;T6紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)。

对苯二甲酸(CP);1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮(CP);二氧六环(AR);氯化亚砷(CP,使用前重蒸)。

1.2 H₂Q(1,4)PhQ的合成

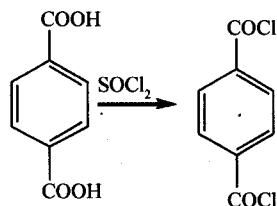
1.2.1 对苯二甲酰氯合成

将装有干燥管的回流冷凝管、搅拌器和温度计的三颈烧瓶中,加入4.69 g(28.25 mmol)对苯二甲酸以及14 mL(192.77 mmol)新蒸的氯化亚砷,滴加几滴N,N-二甲基甲酰胺(DMF),然后回流加热,装有无水氯化钙干燥管与盛有氢氧化钠溶液吸收装置相连,使反应产生的尾气HCl和SO₂被吸收,回流4 h,待到反应物由白色悬浊液变为淡黄色液体,停止加热、冷却、烧瓶中析出白色片状晶体,减压蒸除过量的氯化亚砷,即可得到纯净的对苯二甲酰氯4.93 g,收率为:86%。其反应式如下

收稿日期:2014-9-13;修回日期:2014-12-23.

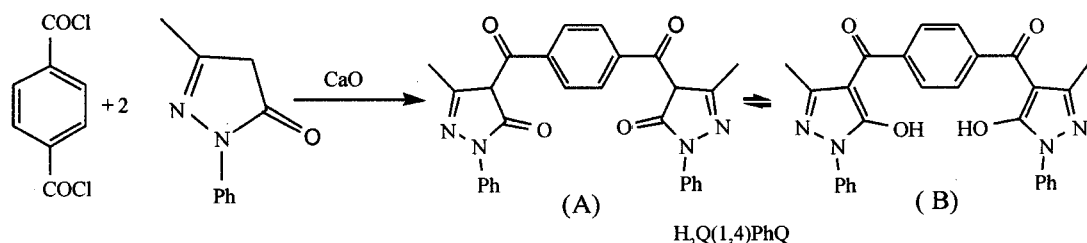
基金项目:国家青年基金项目(21406002);河南省重点科技攻关项目(142102210233);河南省教育厅科学技术研究重点项目(13B150016).

作者简介(通信作者):郑永军(1966-)男,河南安阳人,安阳工学院副教授,博士,研究方向为绿色介质中的有机合成,
E-mail: yongjunzheng2003@126.com.



1.2.2 H₂Q(1,4)PhQ的合成

在装有搅拌器、带干燥管的回流冷凝管及温度计的三颈烧瓶中,加入 3.48 g (45 mmol) 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮和 15 mL 1,4-二氧六环,在搅拌下,加热使其全部溶解.升温至 80 ℃,加入 2.24 g (40 mmol) CaO 细粉,强烈搅拌 2~3 min 后,在继续保持强烈搅拌条件下快速滴加已溶有 2.03 g (10 mmol) 对苯二甲酰氯的 1,4-二氧六环溶液 10 mL,反应 5 min 后,再在 90 ℃ 温度下搅拌回流 40 min 左右.稍冷,向反应物中不断滴加 2 mol/L 的盐酸,搅拌使其充分水解,直至溶液显酸性停止加入,静置沉淀、抽滤、水洗、干燥、粗产品用氯仿重结晶,得 4.2 g 橙黄色针状晶体,产率为 88%. 测该晶体熔点 206~208 ℃,其反应式为



2 结果与讨论

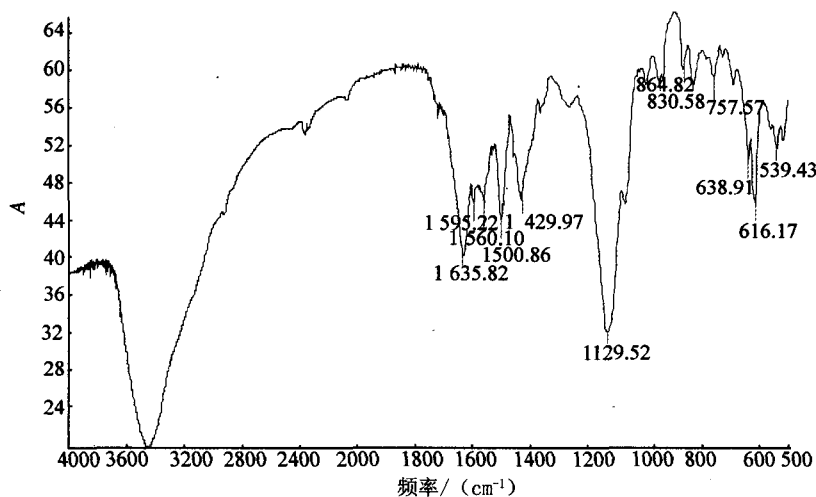
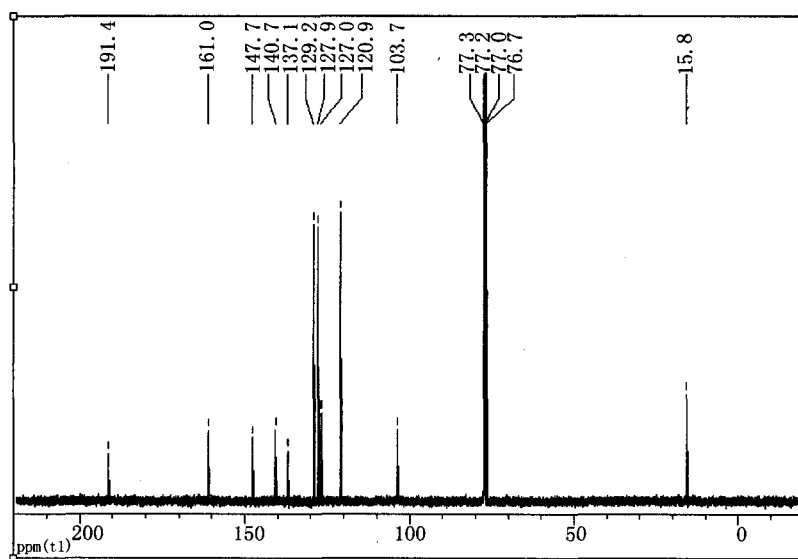
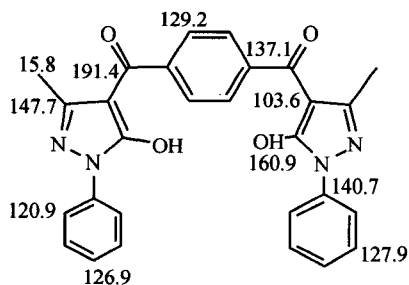
参照文献[1]合成 1,6-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)己二酮-[1,6]方法,我们以 Ca(OH)₂ 为催化剂合成 H₂Q(1,4)PhQ 时,在反应不断进行过程中,发现 Ca(OH)₂ 易于粘结在 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮表面包裹反应物,使反应速度减慢,甚至使反应物不能完全反应,结果产率仅 79%. 考虑该反应是在无水条件下进行,CaO 在反应中同样能起到 Ca(OH)₂ 作用,且能减少反应中水的生成,为此,我们采用 CaO 作催化剂来合成 H₂Q(1,4)PhQ,结果产率提高到 88%.

2.1 红外光谱

H₂Q(1,4)PhQ 红外吸收光谱如图 1 所示,谱图中,1 635 cm⁻¹ 处出现侧链羰基(—C=O) 的特征吸收峰,由于共轭作用的缘故,其特征吸收峰的位置发生红移;830 cm⁻¹ 为对苯二取代物苯环的 C-H 振动吸收峰;1 600 cm⁻¹、1 560 cm⁻¹、1 500 cm⁻¹、1 430 cm⁻¹ 为苯环的骨架振动峰;3 432 cm⁻¹ 宽而强的吸收峰,应归属为烯醇羟基—OH 与羰基上的 O 形成的 νO—H—O 缔合羟基峰,从羟基峰的出现可说明产物中存在着酮式(A)与烯醇式(B)的互变异构体.

2.2 核磁共振谱

图 2,图 3 分别是以 CDCl₃ 作溶剂的 H₂Q(1,4)PhQ¹³C NMR 谱和¹H NMR 谱,化学位移 δ 在 191.4 和 15.8 处的峰分别为侧链羰基碳和甲基碳的吸收峰.在 120.9,127.9,129.2 处峰明显比其它峰强,表示多个碳有相同的化学位移,只能是中间苯环的碳以及端基苯环邻位或间位的碳,由于端基苯环和 N 相连,ρ-π 共轭效应使邻位碳上的电子云密度增加,而处于较高场,所以 120.9 处峰是端基苯环邻位碳的吸收峰,127.9 为端基苯环间位碳的吸收峰,强度较弱 127.0 峰则是端基苯环对位碳的吸收峰.而中间苯环与羰基相连,形成 π-π 共轭效应且羰基的极性较大,使中间苯环上的碳电子云密度减少,而处于较低场,所以,129.2 处谱线是中间苯环碳的吸收峰.137.1 谱线强度较弱为中间苯环与羰基直接相连的碳吸收峰.吡唑环上的羰基存在着部分烯醇式,碳的化学位移比典型羰基碳的要小,为 161.0,而与 N 直接相连的碳,由于 N 原子的吸电子诱导效应,使其处于低场,所以端基苯环上的季碳和与甲基相连的碳分别对应 140.7,147.7.

图 1 $H_2Q(1,4)PhQ$ 红外吸收光谱图图 2 $H_2Q(1,4)PhQ$ 核磁共振碳谱

氢谱中,7.27 处的谱线为 $CDCl_3$ 溶剂峰,除此之外,共有 5 组峰,积分值从高场到低场为 5.96 : 2.00 : 4.13 : 3.98 : 4.15. 由此可以推断出化合物的氢原子的数目比为 6 : 2 : 4 : 4 : 4;2.1 处的单峰为 3-甲基氢的吸收峰;7.9 处谱线为中间苯环上的 4 个氢,7.8 处谱线为两端苯环邻位上的 4 个 H,7.5 处的谱线为两端苯环上间位的 4 个 H,7.36 处谱线为两端苯环上对位的 2 个 H;因该化合物存在着酮式与烯醇式互变异构体,烯醇式中羟基氢由于分子内形成氢键,吸收峰应出现在低场,推测 $\delta > 15$. 图中分别列出了目标化合物分子中各个氢核和碳核对应吸收峰的归属.

2.3 热稳定性

为了调查 $H_2Q(1,4)PhQ$ 的热稳定性,热重实验在 DTG-60 上以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在氮气氛围(流速 $40\text{ mL}/\text{min}$)中进行,样品质量为 5.2 mg ,温度范围 $50\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,从 TG 曲线可以清楚地看到一个连续的失重过程,在 $50\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 没有发生失重现象,在 $200\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内出现一迅速失重过程,可以认为该化合物分解成气体产物,并伴随着分子骨架的断裂和苯环的破裂,随着温度升高,质量损失仍在发生,最后在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 仍有一定量残余物,残余物可能是积碳^[7].

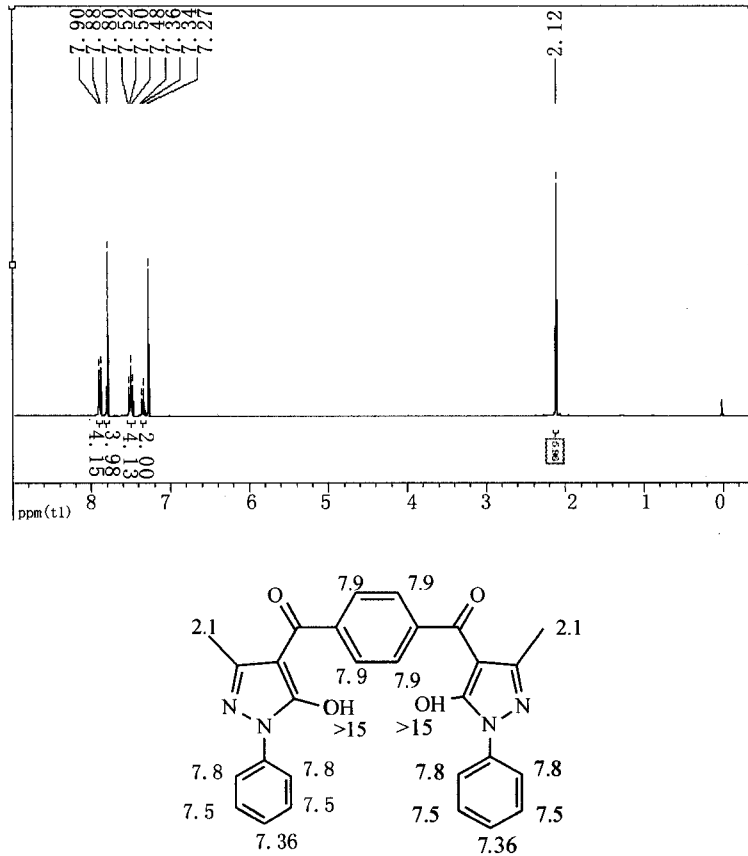


图3 $H_2Q(1,4)PhQ$ 核磁共振氢谱

2.4 紫外光谱

从图5中可以看出, $H_2Q(1,4)PhQ$ 在不同溶剂中紫外吸收峰的位置和形状不同,在乙醇与氯仿中的最大吸收峰分别 $296, 297\text{ nm}$ 处. $H_2Q(1,4)PhQ$ 在氯仿中的最大吸收波长比 1,6-双(1'-苯基-3'-甲基-5'-氧代吡唑-4'-基)己二酮-[1,6]在氯仿中最大吸收波长 271.7 nm 更大一些[1],这可能与 $H_2Q(1,4)PhQ$ 形成范围较大的共轭体系有关.

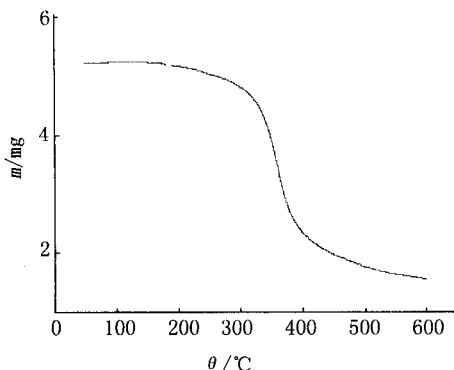


图4 $H_2Q(1,4)PhQ$ 热重曲线

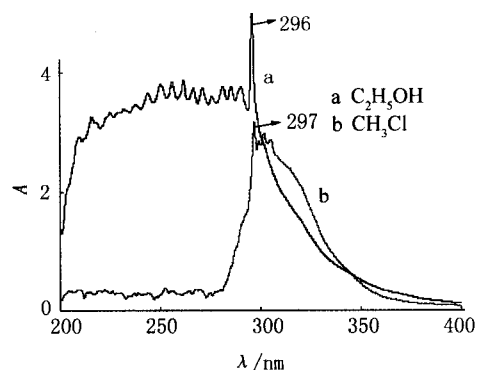


图5 $H_2Q(1,4)PhQ$ 在乙醇与氯仿中紫外光谱图

2.5 荧光光谱

$H_2Q(1,4)PhQ$ 的无水乙醇溶液在 F-280 荧光分光光度计上,激发与发射光源在 200~275 nm 连续可调下室温条件测得的荧光光谱如图 6 所示.

从图 6 中看出:在激发光谱中,该化合物在 371、385 nm 处有较强吸收,以 385 nm 作为最大激发波长测定该化合物的发射光谱,发现该化合物的最大发射波长为 431 nm,这表明对苯二甲酰双吡唑酮具有荧光性能,可以作为荧光材料.

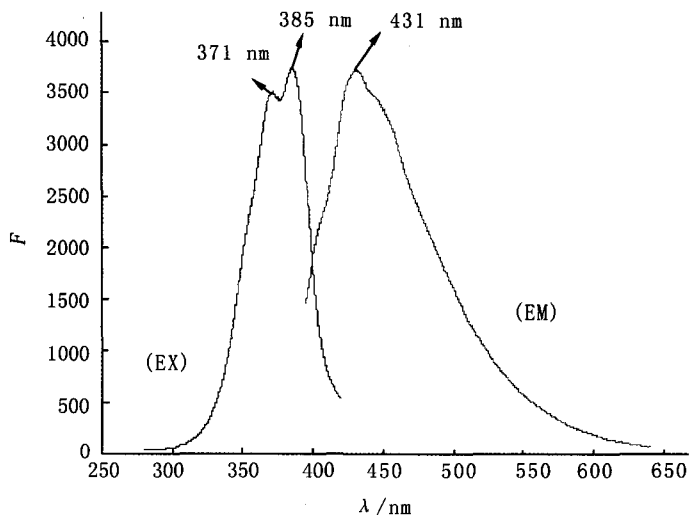


图 6 $H_2Q(1,4)PhQ$ 激发和发射光谱

3 结 论

以对苯二甲酸和 1-苯基-3-甲基-5-吡唑酮为原料在氧化钙催化下合成了 1,4-双[4(1-苯基-3-甲基-5-吡唑酮)羰基]苯,其产率可达到 88%. 通过 IR, 1H NMR, ^{13}C NMR 谱图对其结构进行分析、确认,同时说明产物中存在酮式与烯醇式的互变异构

体,并考察该化合物热稳定性和 UV 光谱特性,由于对苯二甲酰基双吡唑酮具有荧光性能,且又有多个配位原子,是稀土元素配合物的优良配体,所以,进一步系统研究该化合物与稀土离子形成二元、三元等多种结构类型的配合物的结构与荧光性能正在进行中.

参 考 文 献

- [1] 董学畅,刘复初,赵雁来. 几种新的酰基吡唑酮类螯合剂的合成[J]. 化学学报,1983, 41(9):848-852.
- [2] 杨裕生,刘德敏. 4,4-癸二酰双-(1-苯基-3-甲基-吡唑酮-5)对稀土的萃取行为研究[J]. 核化学与放射化学,1989,11(3): 129-136.
- [3] 邢雅成,阎 兰,刘海新,等. Tb(III)-BMPHD-CTMAB 体系荧光性质的研究与应用[J]. 高等学校化学学报,1991,12(3):315-318.
- [4] Marchetti F, Pettinari C, Pettinari R. Acylpyrazolone ligands: synthesis, structures, metal coordination chemistry and application[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, 149:2909-2945.
- [5] Filipky T, Mladenka P, Macakova K, et al In vitro characteristics of 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones iron chelators[J]. *Biochimie*, 2012, 94 :125-131.
- [6] 郑永军,董学畅,刘晓芳. 4-(α -吡啶甲酰基)-PMP 的合成与谱学特性研究[J]. 云南化工, 2005, 32(5):23-25.
- [7] 刘振华,敖国军,张同来,等. (TAGH)2(TNR)的合成,晶体结构及热分析[J]. 物理化学学报,2008, 24(7):1155-1159.

Synthesis and Characterization of 1, 4-Benzenedicarbonylpyrazolone

ZHENG Yongjun, ZHENG Yong, JIA Taixuan, ZHANG Tao

(School of Chemical & Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

Abstract: In the paper, 1,4-bis[4(1-phenyl-3-methylpyrazol-5-one)carbonyl]benzene was synthesized from terephthalic acid and 1-benyl-3-methyl-5-pyrazolone in the presence of calcium oxide; its structure has been characterized by means of IR, 1H NMR and ^{13}C NMR spectra, and the thermal stability and UV spectrometry have been investigated.

Keywords: acylpyrazolone; NMR; spectroscopic characterization