

对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁的合成与光谱分析

李会玲 杜金环 万伟 杨黎明

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘要 本文报道对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁合成步骤及其红外光谱、紫外光谱,在此基础上顺利完成该化合物的结构确定。并分析红外光谱、紫外光谱各主要谱带及归属。

关键词 偶氮宁 红外光谱 紫外光谱

引言

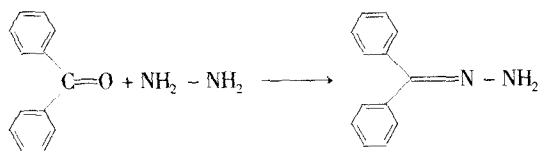
对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁及其合成过程中的中间产物是制备电荷传输材料的原料,在有机光导鼓领域的研究属热门课题。以二苯甲酮为原料,经中间产物二苯甲酮脞,合成了对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁,测定了产物的 IR、紫外光谱图谱,并进行了波谱分析。

1 实验部分

1.1 实验原理

许多氨的衍生物,如肼,苯肼等均可与醛酮的羰基发生亲核加成,生成脞及其他含氮物质。本实验包括下述两步:

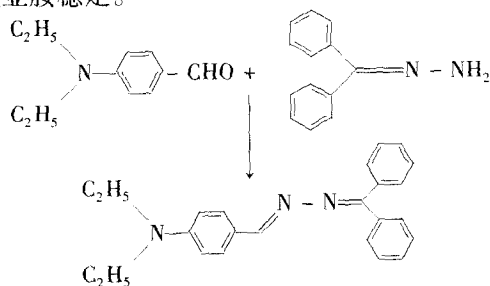
(1)由醛酮和含氮亲核试剂的加成反应,制备二苯甲酮脞:



该反应是酸性催化反应,但必须使用弱酸催化剂,如果使用强酸,则氢离子易于和胺基结合,形成铵离子衍生物,破坏胺基的亲核能力。

(2)二苯甲酮脞与对二乙氨基苯甲醛反应制备对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁:

该反应类似于醛酮与一级胺的反应,生成的芳香族亚胺稳定。



1.2 仪器与试剂

1.2.1 主要仪器 BRUKER IFS 55 分光仪; HP8453Uv-Visible; X4 显微熔点测定仪。

1.2.2 主要试剂 无水乙醇 (A. R.); 二苯甲酮 (C. R.); 冰乙酸 (A. R.); 对甲苯磺酸 (C. R.); 对二乙氨基苯甲醛 (C. R.); 水合肼 (A. R.); 溴化钾 (光谱纯); 二氯甲烷。

1.3 实验步骤

1.3.1 制备二苯甲酮脞 在装有机机械搅拌器和冷凝管的 250mL 三颈烧瓶中分别加入 18.2g (0.1mol) 二苯甲酮, 10g (0.31mol) 水合肼和 110mL 无水乙醇, 加热回流至二苯甲酮全部溶解, 加入冰乙酸 1mL 和对甲苯磺酸 0.5g, 保持回流继续反应 9h。反应終了, 冷却, 反应液透明, 静置 12h, 三颈烧瓶中有白色针状晶体析出, 用砂芯漏斗过滤, 滤饼用无水乙醇冲洗、晾干。所得产物产率约为 75%, 测得熔点为 93~94℃。

1.3.2 制备对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁 在三颈烧瓶中加入 4.43g (0.025mol) 对二乙氨基苯甲醛, 4.9g (0.025mol) 二苯甲酮脞, 50mL 无水乙醇, 加热搅拌至回流, 待所加物质全部溶解后加 0.5mL 冰乙酸和 0.5g 对甲苯磺酸, 反应 8h, 反应終了, 冷却, 反应液为棕黄色, 静置过夜, 析出黄色固体, 用砂芯漏斗过滤, 滤饼用无水乙醇冲洗, 晾干得产物, 产率为 80%, 测得熔点为 145~148℃。用 KBr 压片法测定产物的红外光谱, 以二氯甲烷为溶剂和参比液测定产物的紫外吸收光谱。

2 结果与讨论

合成产物对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁的红外光谱图、紫外吸收光谱、峰值、主要谱带及归属 (见图 1、图 2 及表 1)。产物元素分析 (见表 2)。

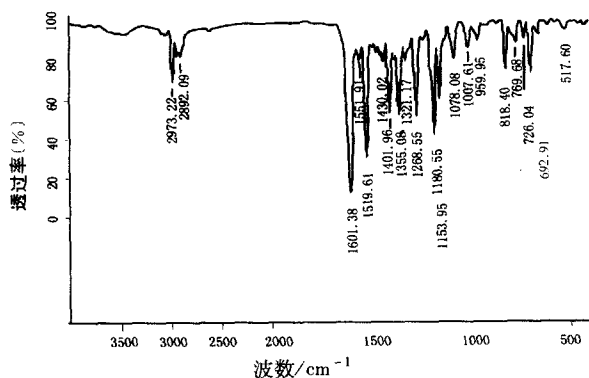


图1 对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁的红外光谱图

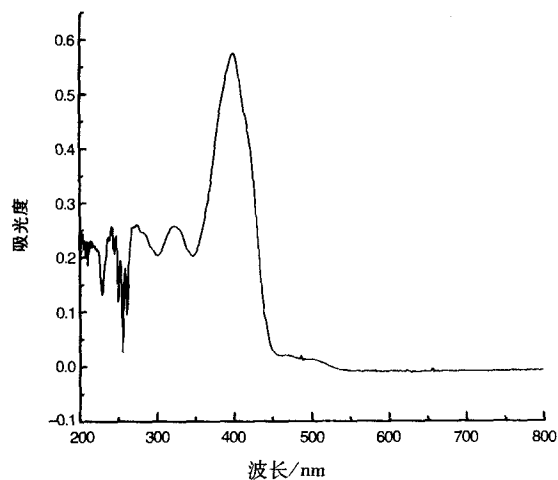


图2 对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁紫外吸收光谱图

表1 对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁的红外光谱各主要谱带及归属

谱带位置 (V)/cm ⁻¹	归属	谱带位置 (V)/cm ⁻¹	归属
2973	ν_{pH}	1401	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$
1601	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	1355	Δ_{CH_3}
1519	$\nu_{\text{ph}-\text{H}}$	818, 692	$\gamma_{\text{C}-\text{H}}$ (Ar-H)

表2 对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁元素分析结果

	理论值	实验值
N	11.82	11.45
C	81.09	81.10
H	7.09	6.98

3 结论

- 3.1 该反应路线成熟, 实验方法简便, 后处理简单。得到产物纯度高。
- 3.2 产物的红外光谱图表明生成了对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁。C=N 键的伸缩振动吸收谱带与 C=O 键近似, 在 1700cm⁻¹ 附近, 同时, 由于 C=N-N=C 键形成共轭, 可以导致 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 谱带降低 50 ~ 100cm⁻¹, 在 1600cm⁻¹ 处形成强的谱带, 从而可以判断生成了对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁产物。
- 3.3 对二乙氨基苯甲醛二苯甲酮偶氮宁的紫外光谱图表明该物质的最大吸收峰相对于对二乙胺基苯甲醛和二苯甲酮来说, 是向长波位移的, 在 380 ~ 410nm 区域呈现高强度吸收 (ϵ 值在 10000 以上), 进一步表明了 C=N-N=C 共轭二烯的存在。

参考文献

- 1 邢其毅, 徐瑞秋等. 基础有机化学 (上册), 北京: 高等教育出版社, 第二版, 1998
- 2 蒋克键. 博士后工作站报告, 有机光电材料及有机光电器件的实验研究, 中国科学院化学研究所, 1999, 4
- 3 赵瑶兴, 孙祥玉. 光谱解析与有机结构鉴定, 北京: 中国科学技术出版社, 1990

Synthesis and spectrum analysis of

P - diethylamino - benzaldehyde benzophenone - azine

Li Huiling Du Jinhuan Wan Wei Yang Lianming

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The synthetic way of P - diethylamino - benzaldehyde benzophenone - azine were reported in this paper. The structure were confirmed by using IR, Uv - vis spectrum.

Key words Azine IR Uv - vis spectrum

刊误

现代仪器 2003 年第五期研究报告栏目《RP - HPLC 法测定长春花细胞中吲哚生物碱含量》一文中, 其作者应为王秀玲、张向飞和王淑芳, 特此更正! 并向作者和广大读者致以诚挚歉意!