

文章编号: 1006-9941(2009)06-0751-02

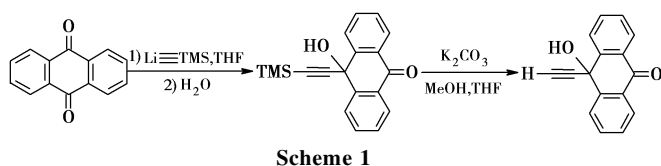
芳香炔醇的合成及其与 TNT 荧光猝灭研究

刘 勇^{1,2}, 熊 鹰¹, 舒远杰¹, 刘学涌¹, 钟发春¹, 张 勇¹, 孙 毅³

- (1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;
2. 中国工程物理研究院研究生部, 四川 绵阳 621900;
3. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

芳香多环共轭化合物分子多呈现平面结构, 该类化合物大多具有荧光效应。当富电子的荧光共轭化合物与缺电子多硝基化合物接触时, 荧光会发生猝灭。利用硝基化合物对荧光共轭化合物的荧光猝灭性质, 可用于炸药的检测。

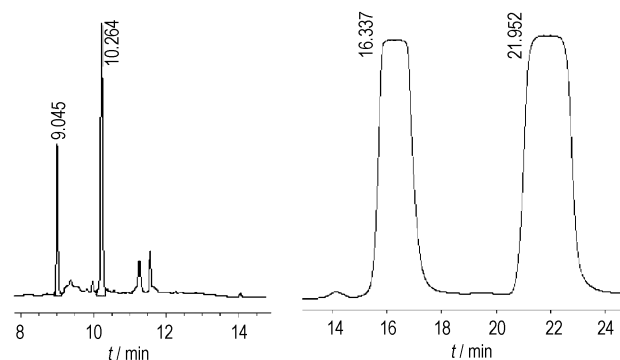
以蒽醌为原料, 经亲核加成、水解反应合成了 9-羟基-9-乙炔基蒽醌, 该化合物分子中含有供电子的羟基基团, 且含有较大的共轭体系, 因此具有一定的荧光。合成路线见 Scheme 1。



在无水四氢呋喃介质中, 在氩气保护下蒽醌与三甲基硅基乙炔锂发生亲核加成反应, 反应液用饱和氯化铵溶液终止反应, 然后用氯仿萃取, 萃取液经过饱和氯化钠溶液洗涤、无水硫酸镁干燥, 浓缩得到固体。在四氢呋喃-甲醇体系及碳酸钾存在下, 浓缩得到的固体混合物发生水解反应, 离去三甲基硅基得到了含有末端炔基的目标化合物。

通过高效液相色谱对反应得到的混合物进行分离, 并收集组分, 最终得到了 9-羟基-9-乙炔基蒽醌无色固体粉末。分离条件如下: (1) 分析柱, zorbax phenyl 柱, 250 mm × 4.6 mm, 填料粒径 $d_p = 5 \mu\text{m}$, 流动相为乙腈-水 (10/90, V/V) 梯度洗脱, 流量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。(2) 制备柱, zorbax phenyl 柱, 250 mm × 9.4 mm, 填料粒径 $d_p = 5 \mu\text{m}$, 流动相为四氢呋喃-水 (40/60, V/V), 流量 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

图 1 是化合物分离的色谱图。图 1a 中保留时间 $t_R = 9.045 \text{ min}$ 和图 1b 中保留时间 $t_R = 16.337 \text{ min}$ 是 9-羟基-9-乙炔基蒽醌对应的色谱峰; 图 1a 中保留时间 $t_R = 10.264 \text{ min}$ 和图 1b 中保留时间 $t_R = 21.952 \text{ min}$ 是蒽醌对应的色谱峰。从图 1 中可以看出, 两者分离效果良好。



a. liquid chromatography b. preparative chromatography
图 1 9-羟基-9-乙炔基蒽醌与蒽醌液相色谱图 a 和制备色谱图 b
Fig. 1 9-hydroxy-9-ethynylanthraquinone and anthraquinone in high performance liquid chromatography (a) and preparative chromatography (b)

该无色固体粉末的 $^1\text{H NMR}$: δ 为 2.725 (s, 1H) 为末端乙炔基的氢; 2.901 (s, 1H) 为羟基的氢; 7.555 ~ 7.593 (t, 2H), 7.734 ~ 7.771 (t, 2H), 8.104 ~ 8.123 (d, 2H), 8.274 ~ 8.293 (d, 2H) 为芳环上氢。FT-IR (ν/cm^{-1}): 3446.01 (羟基), 3258.35 (炔基), 3066.48 (芳环上氢), 2112.54 (碳碳三键), 1654.93 (羰基), 1599.69, 1587.08, 1458.52 为芳环碳碳双键吸收。m. p. 213.39 ~ 216.13 $^{\circ}\text{C}$, MS m/z (%): 234 (M^+)。

在 1 mmol/L 的 9-羟基-9-乙炔基蒽醌氯仿溶液中, 加入 10 mg/L TNT 氯仿溶液 20 μL , 快速混合后体系荧光随时间变化如图 2 所示。图 2 表示 9-羟基-9-乙炔基蒽醌荧光发射谱图。

收稿日期: 2009-10-20; 修回日期: 2009-11-10

基金项目: 中国工程物理研究院化工材料研究所所长基金 (No. 626010926)

作者简介: 刘勇 (1984 -), 男, 在读硕士, 主要从事有机合成及高分子材料研究。

通讯联系人: 舒远杰, 研究员, e-mail: syjfree@sina.com

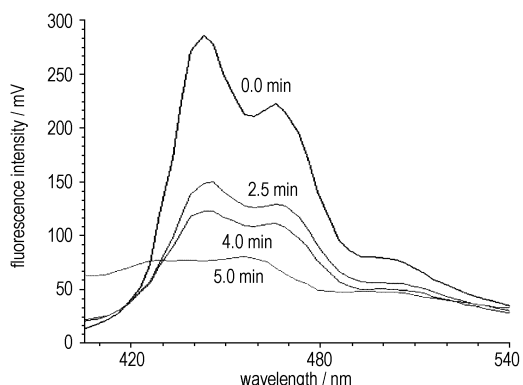


图 2 在氯仿溶液中 TNT 对 9-羟基-9-乙炔基蒽酮荧光猝灭

Fig. 2 Fluorescence quenching effect of TNT to 9-hydroxy-9-acetylanthrone in chloroform

从图 2 可看出,加入 TNT 溶液 2.5 min 后,溶液的荧光强度迅速下降,4.0 min 后溶液的荧光强度继续下降,但下降速率较缓慢,5.0 min 后溶液的荧光变得很微弱。实验结果表明 TNT 对 9-羟基-9-乙炔基蒽酮可以产生明显的荧光猝灭作用。

本实验合成了芳环荧光分子 9-羟基-9-乙炔基蒽酮,初步检测了其 TNT 的荧光响应,结果表明在氯仿溶液中 TNT 能与 9-羟基-9-乙炔基蒽酮发生明显的荧光猝灭作用。预计该类芳环荧光物质在爆炸物检测中具有潜在的应用前景。

关键词: 有机化学; 炔醇化合物; 制备色谱; 荧光猝灭

中图分类号: TJ55; TQ243.4; O62; TL271.5

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.024

读者·作者·编者

第十三届 IUPAC 高分子、有机化学国际会议会议

第 13 届 IUPAC 国际高分子、有机化学国际会议 (the 13th IUPAC-sponsored International Conference on Polymers and Organic Chemistry, POC09) 在加拿大蒙特利尔召开, POC 会议始于 1982 年。本次大会由蒙特利尔大学承办, 在加拿大魁北克省蒙特利尔市皇家山会议中心举行。受 H1N1 的影响, 本次大会参会人员仅 200 余人。大会特邀报告为 Max-Planck-Institute for Polymer Research, Mainz, Germany (德国美因兹) 的 Klaus Müllen 教授作的“Self-Assembly and Molecular Electronics” (自组装和分子电子器件)。

本次大会展示了近年来国际天然及合成聚合物研究和应用领域的最新进展, 主题包括: (1) 生物大分子; (2) 共轭聚合物; (3) 电、光活性聚合物; (4) 含金属聚合物; (5) 聚合物合成新方法; (6) 聚合物支撑催化剂; (7) 自组装聚合物; (8) 控制聚合; (9) 可降解聚合物; (10) 聚合物在合成中的应用。大会的主要看点是自组装材料及其功能基元的合成。

近年来, 有机共轭大分子及其聚合物广泛应用于电子发光器件或半导体组件、光电子和生物传感器阵列等。这些结构的合成至关重要, 这使得纳米尺度的石墨烯和形状持久稳固的树枝型化合物的特性尤为突出。一个典型的例子是可溶可熔的单分散球形大分子竟由 5592 个苯环组成, 这些巨型共轭结构需要采用预聚体、模板和纳米复合等技术途径来实现。为得到具有设定的电荷传输和能量传输功能的材料, 需要控制超分子的结构顺序, 因此, 需要将化学合成和工艺过程结合起来, 实行精确控制, 得到设计的结构顺序和形态结构。值得注意的是, 在这些典型的自组装材料及其基元结构的制备过程中, 有机化学及其与各学科之间的联系起到了关键性的作用。

本次大会国内的参加高校有南开大学、南京大学、清华大学、山东大学、兰州交通大学、苏州大学等, 其中南开大学功能高分子重点实验室派出的参会人数最多, 中国工程物理研究院共有 3 篇分会报告。本次 POC'09 学术会议展示了世界范围内, 丰富多彩的自组装功能材料的设计、制备技术和结构性能特性研究最新进展, 以及共轭结构功能材料诱人的商业化应用前景。

(中国工程物理研究院化工材料研究所 钟发春 供稿)