

有机试剂 4-(6-甲氧基-8-喹啉偶氮)-间苯二酚的合成和结构分析

徐建强

(南京气象学院环境科学系, 南京 210044)

摘 要: 以 6-甲氧基-8-氨基喹啉为原料, 经重氮化后与间苯二酚偶联, 合成了有机试剂 4-(6-甲氧基-8-喹啉偶氮)-间苯二酚(简称 MQAR), 用 DMF 重结晶精制。通过 TLC、EA、UV-VIS、IR、¹HNMR 等分析手段, 对合成产物进行分析和结构鉴定, 确证得到了 MQAR 纯品, 产品熔点为 194 °C。

关键词: 4-(6-甲氧基-8-喹啉偶氮)-间苯二酚, 合成, 结构分析

中图分类号: O621.13 **文献标识码:** A

分光光度法是获得物质光吸收特性及定性、定量分析的重要手段, 在冶金、地质、生物、医学、农业、环境监测、食品卫生等部门得到极其广泛的应用。分光光度法的发展不仅依赖于电子学、激光和计算机技术的发展和运用, 而且还依赖于高灵敏度、高选择性有机试剂的合成和应用。喹啉类试剂作为光度分析的有机试剂, 可以分为两类, 一类是喹啉及其衍生物, 如 8-羟基喹啉、8-巯基喹啉、8-氨基喹啉等, 这类试剂可用作金属离子光度分析的显色剂, 具有一定的灵敏度和选择性; 另一类是喹啉偶氮化合物, 喹啉偶氮化合物作为一大类显色剂已有多种试剂被合成和研究。其中 8-氨基喹啉的 8 位偶氮衍生物前苏联学者研究得较早^[1]; 我国的李亚文等^[2]也进行了系统深入的研究, 近年来不断有一系列新的衍生物合成, 这些化合物因其特有的灵敏度和选择性而备受化学工作者的关注。自从 1955 年程广禄等^[3]首次提出 PAN(即 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚)作为分析试剂后, 越来越多的偶氮试剂相继被化学工作者合成并且用于光度分析研究。实践证明, 偶氮化合物(azo-compounds)具有性质稳定、显色反应灵敏度高、选择性好、对比度大等优点, 仍然是目前应用最广泛的一类显色剂。本文选用 6-甲氧基-8-氨基喹啉为原料, 首先对其进行重氮化, 得到重氮盐, 然后与间苯二酚进行偶联反应, 合成了新有机试剂: 4-(6-甲氧基-8-喹啉偶氮)-间苯二酚(简称 MQAR)。对其进行了结构分析和鉴定。实验研究表明, MQAR 能与 Co、Cu、Fe、Ni 等金属离子发生灵敏的显色反应, 该试剂可用于试样中微量金属离子的测定(另文介绍), 方法简便、快速、准确可靠, 是一种比较理想的新有机试剂。

1 合成方法

1.1 试剂和仪器设备

6-甲氧基-8-氨基喹啉(由工业品提纯所得), 亚硝酸钠(AR), 间苯二酚(AR), N,N-二甲基

甲酰胺(AR), 浓硫酸(AR), 甲酸(AR)。

中量有机化学制备仪、真空干燥箱、差热分析仪、Perkin-Elmer 元素分析仪、IR-408 型红外分光光度计、756MC 型紫外-可见分光光度计、BRUKER ARX300M 核磁共振谱仪。

1.2 合成

1.2.1 合成线路

MQAR 的合成线路如图 1 所示。

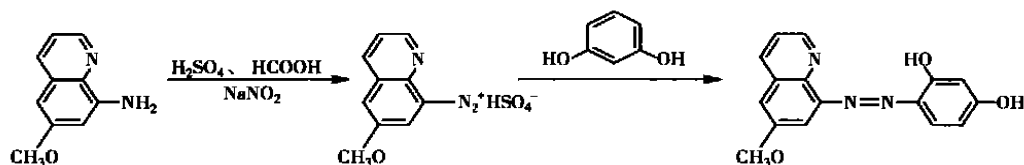


图 1 MQAR 的合成线路

Fig. 1 Synthetic route of MQAR

1.2.2 合成步骤

(1) 重氮化 在 250 mL 三口烧瓶中, 加入 8.7 g 6-甲氧基-8-氨基喹啉, 10 mL 甲酸, 同时加入由 15 mL 浓硫酸和 10 mL 水配制而成的溶液, 搅拌溶解, 置于冰浴中冷却。在 0~5 时边搅拌边滴加 3.5 g 亚硝酸钠与 10 mL 水配制而成的溶液, 控制在 1 h 内加完, 使反应完全, 最后得到深红色的重氮盐溶液, 用于下一步的反应。

(2) 偶联 取 5.5 g 间苯二酚溶于 75 mL 无水乙醇中, 置于冰浴中冷却。在 0~5 时, 边搅拌边加入上述重氮盐溶液, 控制重氮盐溶液于 1 h 内加完, 继续搅拌 2 h, 静置过夜得砖红色沉淀, 抽滤, 依次用水、无水乙醇洗涤, 抽干。干燥后得棕黄色粗品。

(3) 精制 将偶联得到的粗品用 N,N-二甲基甲酰胺重结晶两次, 于真空干燥箱干燥, 得到深红色的 MQAR 纯品。经测定产品熔点为 194 。

2 结构分析

2.1 薄层色谱分析

(1) 试剂和仪器设备 展开剂——正丁醇 无水乙醇 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水 = 3 : 1 : 1; 支持剂——硅胶 HF₂₅₄+ 0.3% CMC; $8 \times 10 \text{ cm}^2$ 薄层板(自制); 层析缸。

(2) 结果和讨论 在不同极性的溶剂体系中进行展开, 在薄层色谱板上只发现一个斑点, 在紫外灯光下未发现其他斑点, (1) 中所列展开剂效果最好, 比移值 $R_f = 0.66$ (图 2)。结果表明, 产品中只含有一种物质。

2.2 元素分析

用 Perkin-Elmer 元素分析仪对产品进行了元素分析, 产品 MQAR 元素分析结果与理论计算值基本一致。

2.3 紫外-可见吸收光谱分析

用 756MC 型紫外-可见分光光度计测得 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MQAR 的 10% DMF 水溶液 (pH= 8.3 时) 的紫外-可见吸收光谱(图 3)。 $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$, $\epsilon = 2.98 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。结果表明, 产品分子是一个大的共轭体系。

2.4 红外吸收光谱分析

用 IR-408 型红外分光光度计对产品 MQAR 进行了红外吸收光谱分析(KBr 压片法), 产

品的红外光谱解析结果见表 1。解析结果表明, 产品分子中含有酚羟基、芳环、偶氮基等官能团, 还具有 1, 2, 4-三取代苯结构。

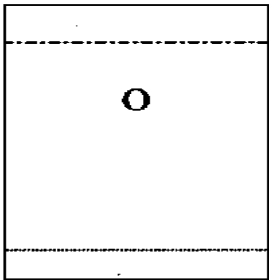


图 2 MQAR 的薄层色谱

Fig. 2 Thin-layer chromatography of MQAR

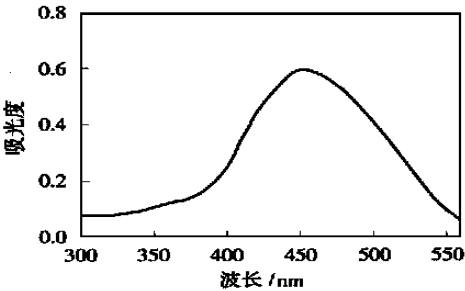


图 3 MQAR 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-VIS absorption spectrum of MQAR

表 1 产品 MQAR 的红外吸收光谱解析

Table 1 The analysis of infra-red absorption spectrometry of product MQAR

波数/ cm^{-1}	可能归属
3 417	酚-OH 伸缩振动
1 575 ~ 1 595	芳环骨架振动; N=N 伸缩振动
1 360 ~ 1 385	杂环 C=N 伸缩振动; C-N 伸缩振动
1 320	酚-OH 面内弯曲振动
1 165	酚 C-O 伸缩振动
890, 820, 765	1, 2, 4-三取代苯环 CH 面外弯曲振动

2. 5 核磁共振谱分析

用 BRUKER ARX300M 核磁共振谱仪(DMSO-d₆ 溶剂, TMS 内标) 对产品进行核磁共振谱分析, 得到化学位移、峰面积等(表 2)。解析结果表明, 产品分子中除了羟基质子以外, 还含有甲氧基质子以及苯环和杂环质子。

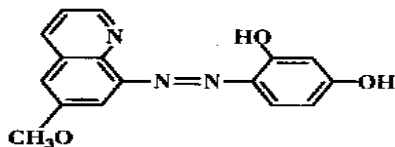
表 2 产品 MQAR 的核磁共振谱解析

Table 2 The analysis of nuclear magnetic resonance of product MQAR

化学位移 / 10^{-6}	峰面积	相对质子数	可能归属
3. 94	3. 18	3	甲氧基质子
7. 62 ~ 7. 70	3. 09	3	苯环质子
6. 02 ~ 7. 60	3. 03	3	杂环质子
8. 36 ~ 8. 86	2. 02	2	杂环质子
3. 47, 4. 85	2. 15	2	羟基质子

2. 6 产品的结构

根据实验条件以及结构鉴定和分析, 可以确定产品 4-(6-甲氧基-8-喹啉偶氮)-间苯二酚的分子结构为



3 结 论

研究了新有机试剂 4-(6-甲氧基-8-喹啉偶氮)-间苯二酚的合成方法、实验条件和精制方法, 通过薄层色谱法、元素分析、紫外-可见吸收光谱法、红外吸收光谱法和核磁共振谱法等分析手段, 对合成的产品进行了分析和结构鉴定, 实验结果确证合成了 4-(6-甲氧基-8-喹啉偶氮)-间苯二酚纯品。

参考文献:

- [1] Akhanova L A, Bolshakova L I, Savvin S B. New reagents for the photometric determination of copper[J]. AHCCCP, 1968, 23(10): 1562
- [2] 李亚文, 张志华, 俞汝勤. 喹啉偶氮衍生物的合成及其分析性能的比较[J]. 化学试剂, 1984, 6(4): 193
- [3] Cheng K L, Bray R H. 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol as a possible analytical reagent[J]. Anal Chem, 1955, 27(5): 782

SYNTHESIS AND CHARACTERISTIC ANALYSIS OF AN ORGANIC REAGENT 4-(6-METHOXYL-8-QUINOLINEAZO)-RESORCINOL

Xu Jianqiang

(Department of Environmental Sciences, NIM, Nanjing 210044)

Abstract: 4-(6-methoxy-8-quinolineazo)-resorcinol (abbr. MQAR), an organic reagent, has been synthesized by coupled reaction of diazotized 6-methoxy-8-aminoquinoline with resorcinol, and purified with N, N-dimethyl formamide recrystallization method. Analysis and characterization of synthesized product using thin-layer chromatography (TLC), elementary analysis (EA), UV-VIS absorption spectrometry, infra-red absorption spectrometry (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) etc. indicate that the synthesized product to be pure MQAR with melting point of 194 .

Key words: 4-(6-methoxy-8-quinolineazo)-resorcinol, synthesis, characteristic analysis