

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0263-04

油溶性 1,8-萘酰亚胺类荧光化合物的合成与应用

郭 璞¹ 樊 君¹ 单林杰¹ 刘恩周¹ 胡晓云²

(¹ 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069; ² 西北大学物理系, 陕西 西安 710069)

摘要 以 4-溴-1,8-萘酐为原料经过亚胺化和取代反应合成 4-烷氧基-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺类荧光化合物。并以产率为指标讨论了影响亚胺化反应的因素,得到优化的亚胺化工艺条件,即反应温度 50 ℃,反应时间 3 h,4-溴-1,8-萘酐与十八胺的物质的量比为 1:1.08,所得中间产物 4-溴-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺的产率可达 81.6%。中间产物的红外光谱表明生成的产物符合要求。对目标产物 4-烷氧基-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺进行了荧光光谱测定,在 464 nm 波长激发下样品的荧光光谱表明,该类化合物在 510~550 nm 之间有明显的发射峰。目标产物在空调系统润滑油中有较好的溶解性,在紫外灯照射下有较强的绿色或黄绿色荧光。

关键词 光学材料;4-烷氧基-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺;荧光光谱;荧光检漏

中图分类号 TQ617.3 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0263

Synthesis and Application of Oil-Soluble Fluorescent Dyes Based on 1,8-Naphthalimide

Guo Pu¹ Fan Jun¹ Shan Linjie¹ Liu Enzhou¹ Hu Xiaoyun²

(¹ Department of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China)
(² Department of Physics, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China)

Abstract 4-bromine-1,8-naphthalic anhydride as raw material through the imidization and substitution reaction can get 4-alkoxy-N-18 alkyl-1,8-naphthalimide fluorescent compounds. The yield is as indicators to discuss the factors impacting on the imidization and the imidization process was optimized further. The reaction temperature was 50 ℃. The reaction time was 3 h. The molar ratio of 4-bromine-1,8-naphthalene anhydride and 18 amines was 1:1.08. The yield of 4-bromine-N-18 alkyl-1,8-naphthalimide is up to 81.6%. The infrared spectra of the intermediate product showed it agreed with the requirement. The fluorescence spectra of the target products 4-alkoxy-N-18 alkyl-1,8-naphthalimide was detected. The fluorescence spectra showed that these compounds had obvious emission peak in the range of 510~550 nm wavelength when the excitation wavelength was 464 nm. Target products in the lubricants of automotive air-conditioning systems have better solubility, and they give notable green or yellow-green fluorescent in ultraviolet light exposure.

Key words optical materials; 4-alkoxy-N-18 alkyl-1,8-naphthalimide; fluorescence spectra; fluorescent leak detection

1 引 言

1,8-萘酰亚胺(naphthalimide)具有大 π 键共轭体系的化学结构,常用作发色团和荧光功能团,特征颜色为黄绿色,主要用于生产染料和荧光增白剂^[1~3]。萘酰亚胺类衍生物近年来引起了光电功能材料研究人员的极大兴趣,在激光染料^[4]、分子开

关、电致发光器件制备、DNA 嵌入剂^[5]、化学荧光探针等方面的研究进行了大量研究^[6,7]。

制冷剂泄漏是密闭制冷系统,如汽车空调系统中常见的故障。解决该问题最新和有效方法之一是采用荧光检漏法。据报道,1,8-萘酰亚胺类荧光化合物可添加于制冷剂为 R-134a 和使用 PAG 润滑油

基金项目 西安市科技局创新支撑计划(CXY08007)资助课题。

作者简介 郭 璞(1983—),女,硕士研究生,主要从事荧光染料的合成与应用方面的研究。

E-mail: gpgcg19831123@126.com

导师简介 樊 君(1959—),男,教授,博士生导师,主要从事精细化学品和反应工程方面的研究。

E-mail: fanjun@nwu.edu.cn(通信作者)

的制冷系统中,如系统某点发生泄漏,用紫外灯可以准确、快速的检测出^[8,9]。本文合成一种 1,8-萘酰亚胺类荧光染料,研究了其合成工艺和发光特性。

2 实 验

使用的 4-溴-1,8-萘酐(工业品),;无水乙醇、甲醇、正丁醇、乙二醇甲醚均为分析纯,十八胺为化学纯。DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司);X-5 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司);WGY-10 型荧光分光光度计(天津港东科技发展有限公司);EQUINOX55 傅立叶红外光谱仪(BRUKER 公司)等。

1,8-萘酰亚胺类荧光染料的合成路线见文献[10],它的具体操作步骤为:

1) 中间体 4-溴-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺(C)的合成

在带磁力搅拌的 50 mL 单口烧瓶中,加入 0.67 g (2.4 mmol) 4-溴-1,8-萘酐(A), 0.69 g (2.6 mmol) 十八胺(B), 15 mL 无水乙醇, 60 °C 水浴加热至回流,降温至 50 °C 反应 3 h,得到土黄色混浊液,静置过夜,抽滤、干燥,用热无水乙醇洗涤固体,烘干固体得到灰白色固体 C 粗品,熔程 165.9 ~ 168.4 °C,产率 81.6%。

2) 4-烷氧基-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺(D)的合成

Db 的合成:在带磁力搅拌的 50 mL 单口烧瓶中,加入中间体 C 0.106 g,无水碳酸钠 0.10 g,十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB) 0.10 g,正丁醇 5 mL,蒸馏水 10 mL, 80 °C 水浴加热反应 6 h,生成黄色浑浊液,静置过夜,水洗、过滤、干燥得到黄色固体 Db,熔程 74.3 ~ 76.0 °C,产率 47.9%。

Dc 的合成:同 Db 的合成相似,得到桔黄色固体 Dc,熔程 71.5 ~ 74.5 °C,产率 46.5%。

Dd 的合成:同 Db 的合成相似,得到桔黄色固体 Dd,熔程 68.8 ~ 71.2 °C,产率 57.4%。

3 结果与讨论

3.1 影响 4-溴-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺(C)合成的因素

3.1.1 反应时间

如图 1 所示,反应时间越长,反应物分子之间接触更加充分,中间体 C 的产率逐渐升高,且熔程逐渐缩短;当反应时间 3 h 时,C 的产率达到一个峰值,且

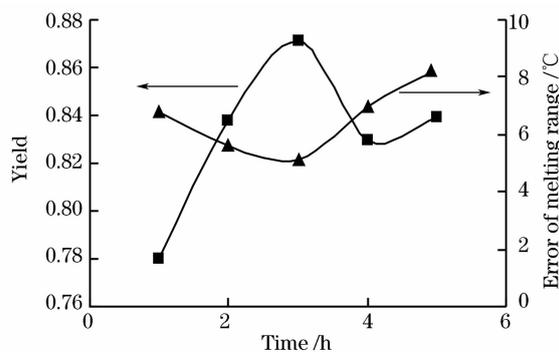


图 1 反应时间对化合物 C 的产率的影响

Fig. 1 Impact of reaction time on the yield of compound C
熔程最短;反应时间 5 h 时,C 的产率有所提高但熔程变长,可能有副产物生成。因而实验中反应时间采用 3 h。

3.1.2 反应温度

如图 2 所示,反应温度在 50 °C 时中间体 C 的产率最大,熔程最短;熔程差随着反应温度的继续升高,呈现上升的趋势,可能生成了副产物。因而实验中反应温度采用 50 °C。

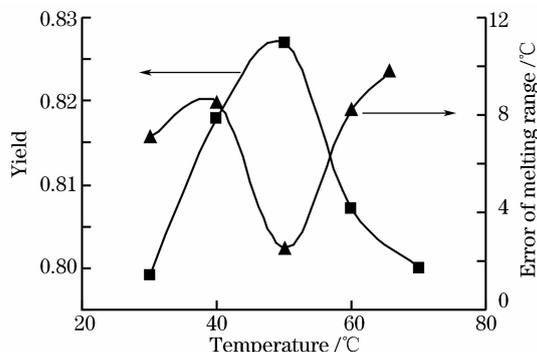


图 2 反应温度对化合物 C 的产率的影响

Fig. 2 Impact of reaction temperature on the yield of compound C

3.1.3 配料比

如图 3 所示,随着物质的量比的增加,中间体 C

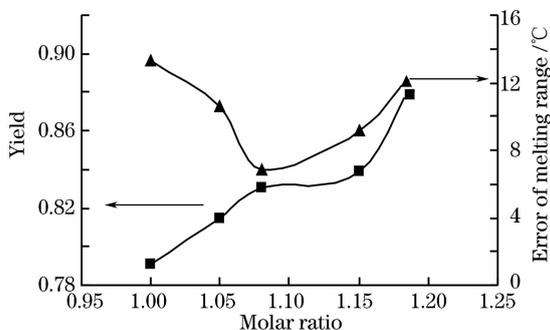


图 3 配料比对化合物 C 的产率的影响

Fig. 3 Impact of molar ratio on the yield of compound C

的产率逐渐提高。在物质的量比为1.08时 C 的熔程最短;当配料比增加时,C 的产率增加,熔程变长,可能过量的原料成为了杂质。因而实验中采用物质的量比1.08为反应配料比。

3.2 4-溴-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺(C)的红外检测结果

图4为4-溴-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺的红外谱图。其中 562.25 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C-Br}}$, 722.15 cm^{-1} 为亚甲基的($n>4$)面内摇摆振动, 1638.41 cm^{-1} 为亚酰胺的伸缩振动。由以上各峰的归属可知,合成的物质中含有亚酰胺基,符合实验设计的目的。

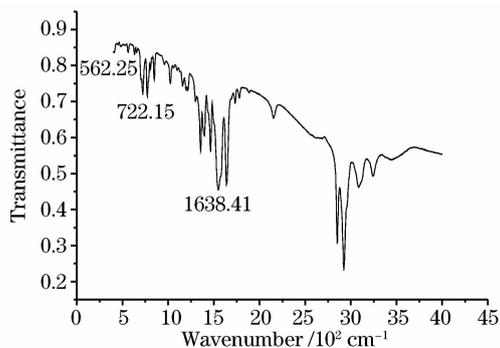


图4 4-溴-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺的红外谱图
Fig. 4 Infrared spectra of
4-bromine-N-18 alkyl-1,8-naphthalimide

3.3 4-烷氧基-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺(D)的应用实验

在试管中,分别加入一定量 D(b~c),1 mL PAG 类空调润滑油,90 °C 水浴加热1 h后用紫外灯照射,发现 D(b~c)与 PAG 类空调润滑油互溶,加入 Db 的溶液呈黄色,有绿色荧光,Dc 溶液呈黄色,有黄绿色荧光,Dd 溶液呈黄绿色,有绿色荧光。

3.4 4-烷氧基-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺的荧光检测结果

通过测定目标产物的荧光激发光谱得知该类化

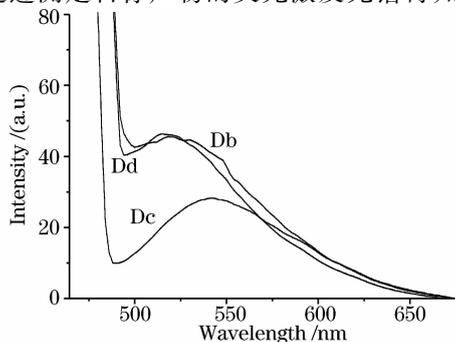


图5 4-烷氧基-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺的发射光谱
Fig. 5 Emission spectra of
4-alkoxy-N-18 alkyl-1,8-naphthalimide

合物在464 nm波长左右有较明显的吸收。因此选用464 nm作为激发波长,测定了 Db,Dc,Dd 粉体的发射光谱如图5所示,从图中可见,Db,Dc,Dd 在510~550 nm之间有明显的发射峰,其中 Dc 的发射峰位于544 nm,属黄绿色荧光。这与应用实验的结果一致。

4 结 论

以4-溴-1,8-萘酰亚胺为原料经过亚胺化得到4-溴-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺,对该工艺过程进行单因素实验,得出了较优的反应条件,即4-溴-1,8-萘酰亚胺和十八胺以物质的量比为1:1.08,先60 °C加热至回流再降温至50 °C反应3 h,静置过夜,抽滤、干燥,得粗品产率81.6%,熔程165.9~168.4 °C。通过4-溴-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺的红外谱图分析可定性认为生成的产物符合要求。

对4-烷氧基-N-十八烷基-1,8-萘酰亚胺的合成进行了初步的探索。在波长464 nm激发下样品的荧光光谱表明,该类化合物在510~550 nm之间有明显的发射峰。目标产物在汽车空调润滑油中的溶解性较好,在紫外灯下观测,具有较强的绿色或黄绿色荧光,与荧光光谱的检测结果一致。

参 考 文 献

- Shao Qun, Tie Xin, Liu Bo *et al.*. Application developments of 1,8-naphthalimide derivatives [J]. *Shanghai Dyestuff*, 2004, **32**(5):21~24
- 邵 群,铁 鑫,柳 波等. 1,8-萘酰亚胺衍生物的应用研究进展[J]. *上海染料*, 2004, **32**(5):21~24
- Xia Shengqin, Li Chengzhi, Wu Zhenguo *et al.*. Study on the synthesis fluorescent properties of fluorescent dyes of 1,8-Naphthalimide [J]. *Acta. Sci. Nat. Univ. Norm. Hunan*, 2000, **23**(4):51~54
- 夏盛钦,李承志,吴振国等. 1,8-萘酰亚胺类荧光染料的合成及其荧光性质的研究[J]. *湖南师范大学自然科学学报*, 2000, **23**(4):51~54
- Yang Jianxin, Liang Yuehua, Wang Xinliang *et al.*. Synthesis and applications of 1,8-Naphthalimide type of fluorescent compounds [J]. *Dyestuffs and Coloration*, 2004, **41**(3):165~167
- 杨建新,梁跃华,王心亮等. 1,8-萘酰亚胺类荧光化合物的合成与应用[J]. *染料与染色*, 2004, **41**(3):165~167
- A. Costela, H. Tian, I. Garcia-Moreno *et al.*. Internal photostabilization of polymeric solid-state dye lasers based on trichromophoric rhodamine 6G molecules [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **277**(4):392~398
- X. Qina, J. Tang, Y. Zhang. Synthesis of furonaphthalimides with potential photosensitizing biological activity [J]. *Dyes and Pigments*, 1994, :109~114
- Jia Jianhong, Shen Weijian, Gao Jianrong. Research progress of organic fluorescent dyestuff [J]. *Chemical Industry Times*, 2004, **18**(1):18~22
- 贾建洪,盛卫坚,高建荣. 有机荧光染料的研究进展[J]. *化工时*

- 刊, 2004, **18**(1):18~22
- 7 Li Huiqin, Jiang Zhiqin, Wang Xin *et al.*. Electron transfer laser flash photolysis between nucleosides and probe triplet N-(2'-Hydroxyethyl)-1, 8-naphthalimide [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2004, **25**(11):2134~2136
- 李慧卿, 江致勤, 王欣等. N-羟乙基-1,8-萘二酰亚胺探针与核苷间子转移的激光闪光光解研究[J]. *高等学校化学学报*, 2004, **25**(11):2134~2136
- 8 Huang Xinren. The leak detection method of car air-conditioning [J]. *Auto Electric Parts*, 2004, **7**:44
- 黄新任. 汽车空调的检漏方法[J]. *汽车电器*, 2004, **7**:44
- 9 Zhang Yinglian. Fluorescent leak detection most effective air-conditioning leak detection method [J]. *Shaanxi Auto*, 2003, **6**:53
- 张英连. 荧光检漏最有效的空调检漏法[J]. *汽车实用技术*, 2003, **6**:53
- 10 Gao Hongbin. *Organic Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1999. 229,436
- 高鸿宾. 有机化学[M]. 北京:高等教育出版社, 1999. 229,436