

2,4,6-三(α -呋喃乙烯基)-1,3,5-均三嗪的合成及发光性能研究

肖尊宏 罗桂林 陈治明*

(贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550025)

摘要 为了获得相容性好的农膜转光剂,以乙腈、乙醇和糠醛为原料,合成了2,4,6-三(α -呋喃乙烯基)-1,3,5-均三嗪(TFT),通过元素分析、傅里叶变换红外光谱仪、紫外-可见分光光度计和核磁共振氢谱仪对TFT进行了表征。结果表明:TFT氯仿溶液在波长375nm的紫外光激发下,发出440nm左右的蓝紫光;固体TFT在波长378nm的紫外光激发下,发出450~550nm的蓝光,与植物光合作用需要的蓝紫光(400~480nm)相匹配;固体TFT的发射光强度比TFT在氯仿溶剂中强很多,且发射峰红移近40nm,这种现象可能是固体TFT具有聚集诱导发光效应,有利于其应用于转光农膜。

关键词 2,4,6-三(α -呋喃乙烯基)-1,3,5-均三嗪,转光农膜,蓝光

中图分类号 TQ254

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2020)07-0096-04

DOI 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.023

Synthesis of TFT and its luminescence property

Xiao Zunhong Luo Guilin Chen Zhiming

(School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025)

Abstract In order to obtain good compatibility agriculture film, 2,4,6-thris (α -furyl ethenyl)-1,3,5-s-triazine (TFT) was synthesized with acetonitrile, alcohol and furfural, and characterized by element analysis, FT-IR spectrum, UV spectrum and $^1\text{H-NMR}$. TFT in chloroform solution emitted about 440nm blue violet light when excited at 375nm violet light. The solid TFT emitted 450~550nm blue light excited at 378nm violet light, red shift 40nm or so, and more stronger than that of TFT solution. The phenomenon could be explained by agglomeration induced luminescence effect of TFT and fitted for light-conversion agriculture film.

Key words 2,4,6-thris (α -furyl ethenyl)-1,3,5-s-triazine, light-conversion agriculture film, blue light

煤、石油、天然气等不可再生能源面临日益枯竭,寻找新的能源已成为各国长远发展的当务之急。太阳能是一种取之不尽的廉价环保能源,太阳能的充分利用是解决目前人类面临的能源短缺和环境污染等问题的根本途径^[1]。太阳能也是植物光合作用的能量来源,植物通过光合作用合成的生物质能源,通过转换成乙醇等对人类提供了新的能源^[2]。但植物光合作用吸收日光具有选择性,其中主要吸收日光的蓝紫光(400~480nm)和红橙光(600~680nm)^[3]。光生态研究表明^[4]:蓝紫光和红橙光能够促进植物的光合作用,并且蓝光能促进植物的营养器官如茎、叶的生长;红光有利于植物花朵、果实等的生长;黄绿光(510~580nm)大多被反射而不

吸收;紫外光(290~400nm)能促进枝干老化和病菌繁殖,不利于植物的生长。把日光中的紫外光、黄绿光和近红外光转换为作物所需的红光或蓝光,有利于太阳能的充分利用,提高作物产量和反季节生产,因此促进了转光技术的发展^[5-8]。转光技术的关键在于转光剂。转光剂可分为稀土无机、稀土有机配合物转光剂和有机荧光染料转光剂^[6,9]。稀土无机转光剂和稀土有机配合物转光剂与高分子基质易发生相分离,导致荧光性能降低,转光膜的透过率和耐候性能变差,而有机荧光染料转光剂与高分子基质相容性和分散性较好,适合做转光膜^[10-11]。均三嗪类衍生物具有良好的热稳定性和荧光发射性能,已被广泛应用于紫外线吸收剂、阻燃剂、热延迟荧光材

基金项目 国家自然科学基金地区基金(20362006)

作者简介 肖尊宏(1965-),男,博士,教授,从事发光材料研究工作。

联系人 陈治明(1971-),男,教授,研究方向为有机合成。

料、除草剂、杀菌剂、双极性电子传输材料、有机电致发光材料等^[12]。有关2,4,6-三(α -呋喃乙烯基)-1,3,5-均三嗪(TFT)的研究报道很少,本研究以乙腈、乙醇为主要原料,先合成1,3,5-三甲基三嗪,然后与 α -呋喃甲醛缩合,合成了TFT^[13]并研究了其发光性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇,重庆川东化工有限公司化学试剂厂;乙腈(除水重蒸),天津市大茂化学试剂厂;甲醇,重庆川江化学试剂厂;糠醛(重蒸),中国医药集团上海化学试剂公司;无水硫酸镁,天津市科密欧化学试剂开发中心。上述试剂均为分析纯。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, BROKER-TENSOR 27 型),德国 Bruker 公司;元素分析仪(2400 型),美国 PE 公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Cary 100 型),美国瓦里安公司;超导核磁共振氢谱仪(¹H-NMR, INOVA-400MHz 型,四甲基硅烷为内标、氘代氯仿为溶剂),美国 Varian 公司;荧光分光光度计(CARY ECLIPSE 型),美国瓦里安公司。

1.2 1,3,5-三甲基三嗪的合成及表征

根据文献[13]合成1,3,5-三甲基三嗪。取104mL(2mol)乙腈、116mL(2mol)无水乙醇、140mL苯加到1000mL三口瓶中,搅拌下通入HCl气体,于20~30℃进行反应,然后保温反应30h,抽滤,得到结晶的白色乙酰亚胺乙酯盐酸盐210g。称取86g碳酸钾(K₂CO₃)溶于300mL水中,与200mL二氯甲烷(CH₂Cl₂)溶液混合后,迅速加入104g乙酰亚胺乙酯盐酸盐,搅拌10min,静置后分出有机相,水相用120mL CH₂Cl₂萃取2次。合并有机层,用无水K₂CO₃干燥12h。在42℃条件下蒸出CH₂Cl₂,浓缩后的残留液中乙酰亚胺乙酯质量分数为80%~90%。在浓缩液中加入占乙酰亚胺乙酯摩尔分数8%的冰乙酸,搅拌12h,蒸馏浓缩,残留物用60mL CH₂Cl₂稀释,抽滤,去除白色脘类副产物,常压蒸去溶剂,收集145~150℃之间的馏分,用CH₂Cl₂重结晶,干燥,得到白色固体1,3,5-三甲基三嗪10.5g,产率30.1%。

乙酰亚胺乙酯中元素的理论值(实测值)分析结果如下:C 58.53%(58.49%),H 7.32%(7.75%),N 34.14%(34.20%),均为摩尔分数。

¹H-NMR 表征结果如下:2.37(s,9H)。

1.3 TFT 的合成

在100mL的三口瓶中,分别加入2.0g 1,3,5-三甲基三嗪、20mL 甲醇和4mL 质量分数为10%的KOH(现配)溶液,混合均匀,然后在回流温度下搅拌,将溶有10mL 甲醇的糠醛溶液(2mL)慢慢滴入三口瓶中,回流反应8h,抽滤,得到黄色固体2.4g,用苯和乙醇的混合物为展开剂,硅胶为吸附剂,将所得溶液进行过柱分离,得到黄色TFT固体1.8g,产率45.2%,熔点为170~172℃。

TFT 中元素的理论值(实测值)分析结果如下:C 70.58%(70.53%)、H 4.20%(4.23%)、N 11.76%(11.81%),均为摩尔分数。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图1为TFT的FT-IR谱图。从图可以看出:3132cm⁻¹处为呋喃环中C—H的伸缩振动峰;3050cm⁻¹处为烯烃C—H的伸缩振动峰;1643cm⁻¹处为C=C双键桥的强伸缩振动峰;1561cm⁻¹、1483cm⁻¹和1395cm⁻¹处为三嗪环C=N伸缩振动和呋喃环C=C双键吸收特征峰;1601cm⁻¹、1501cm⁻¹和1416cm⁻¹^[14]处为单一呋喃的环骨架伸缩振动;TFT中呋喃环3个吸收峰的频率分别向低波数方向位移约40cm⁻¹、18cm⁻¹和21cm⁻¹;3123cm⁻¹处为单一呋喃环中C—H伸缩振动,共轭呋喃环 ν C—H则向高波数方向移动了约9cm⁻¹。这是由于呋喃乙烯基均三嗪发生共轭效应造成的^[15]。885cm⁻¹和750cm⁻¹处的2个较强的吸收峰为呋喃环的特征峰,分别归属于呋喃环C—H面外弯曲振动(γ -CH)和环弯曲振动(β -环)。处于反式构型的双键氢原子在位于950~1000cm⁻¹区域出现C—H面外变角振动的强吸收峰,该特征峰是确定存在反式双键C—H振动的有力证据之一^[16]。850cm⁻¹、740cm⁻¹处为均三嗪环上对称三取代吸收峰,1720cm⁻¹、2830cm⁻¹处未出现吸收峰,说明没有羰基存在。

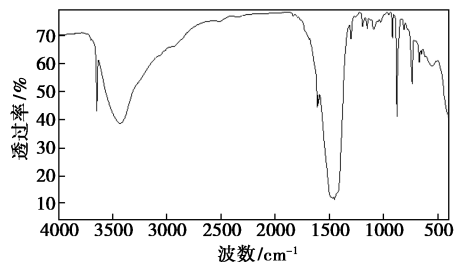


图1 TFT的FT-IR谱图

2.2 UV-Vis 分析

配制 TFT 质量浓度为 1×10^{-6} g/L 的氯仿溶液,利用紫外-可见分光光度计进行测试,TFT 的 UV-Vis 谱图见图 2。从图可以看出,TFT 的紫外最大吸收峰波长为 363nm,可能是由于呋喃环、烯炔双键及三嗪环所形成的共轭体系,引起谱图 K 吸收带发生大的红移。K 吸收带的红移把三嗪环的特征 B 吸收带淹没^[17]。波长为 261nm 的吸收峰可能是三嗪环结构中 3 个双键的环状共轭系统的跃迁所产生的 E2 带特征吸收峰。

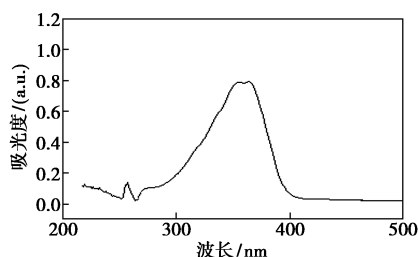


图 2 TFT 的 UV-Vis 谱图

2.3 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 3 为 TFT 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。从图可以看出,双键桥两氢原子 Ha 和 Hb 的化学位移 $\delta = 6.98 \sim 7.01$,双键两氢原子间的耦合常数为 12Hz,表明是 2 个反式双键氢^[15]。由于受到三嗪环吸电子基团的影响,Ha 和 Hb 的化学位移向低场移动;呋喃环的氢原子 Hc、Hd 和 He 的化学位移 $\delta = 6.32 \sim 7.75$,同样由于 He 的碳原子与氧原子相连,He 的化学位移向低场移动至 7.75。

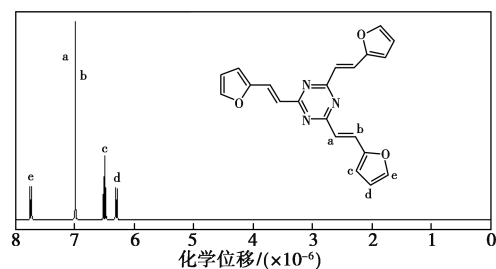


图 3 TFT 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.4 TFT 的荧光光谱分析

配制 TFT 质量浓度为 1×10^{-4} g/L 的氯仿溶液,利用荧光分光光度计测试荧光光谱。TFT 氯仿溶液的激发和发射光谱图见图 4。由图可知:在波长 375nm 的紫外光激发下,TFT 氯仿溶液发出主峰在 440nm 左右的蓝紫色荧光,发射范围 400~500nm,半峰宽为 60nm,与绿色植物叶绿素在蓝光区的吸收光谱 400~480nm 匹配。

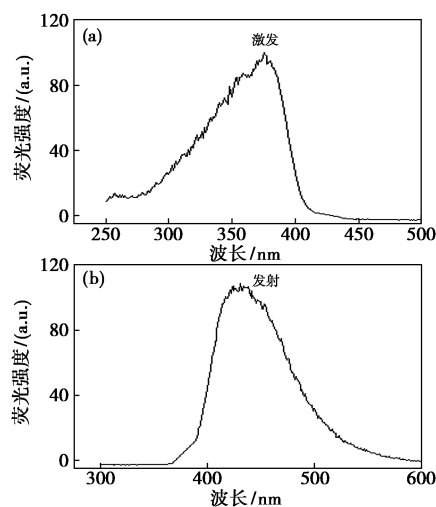


图 4 TFT 氯仿溶液的激发(a)和发射(b)光谱图

图 5 为固体 TFT 的激发和发射光谱图。由图可以看出,在波长 378nm 的紫外光激发下,固体 TFT 发出 450~550nm 的蓝光,固体 TFT 的荧光发射光强度比 TFT 氯仿溶液的荧光发射光强度高,并且发射峰红移近 40nm,这种现象可能是固体 TFT 具有聚集诱导发光效应^[18],因此有利于其在转光农膜中的应用。

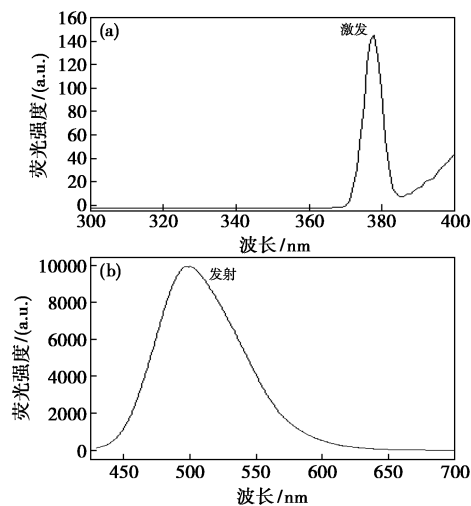


图 5 固体 TFT 的激发(a)和发射(b)光谱图

3 结论

以乙腈、乙醇和糠醛为原料合成 TFT。元素分析、FT-IR、UV-Vis 和 $^1\text{H-NMR}$ 分析表明,成功合成目标化合物 TFT,TFT 为反式双键共轭化合物。在波长 375~380nm 的紫外光激发下,TFT 氯仿溶液在 440nm 处发出蓝紫光,与植物光合作用需要的蓝紫光(400~480nm)相匹配;固体 TFT 发射的荧光强度比 TFT 氯仿溶液发射的荧光更强且发生红

移,这种现象表明 TFT 有聚集诱导发光效应,有利于固态荧光应用于转光农膜。

参考文献

- [1] 荣耀光,梅安意,刘林峰,等.全固态介观太阳能电池:从染料敏化到钙钛矿[J].化学学报,2015,73(3):237-251.
- [2] 王娜,陈治洁,胥若曦.生物质能源应用技术的研究[J].当代化工研究,2018(3):85-86.
- [3] Hamada K, Shimasaki K, Ogata T, et al. Effects of spectral composition conversion film and plant growth regulators on proliferation of Cymbidium protocorm like body (PLB) cultured in vitro[J]. Environmental Control in Biology, 2010, 48(3):127-132.
- [4] 赫斯 D. 植物生理学[M]. 吴相钰等译. 北京: 科学出版社, 1982.
- [5] Li Yang, Tu Wenfeng, Liu Cheng, et al. Light conversion film promotes CO₂ assimilation by increasing cyclic electron flow around photosystem in arabidopsis thaliana[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42:8545-8553.
- [6] Zhang Y, Wang R Z, Xiao S G, et al. Efficient ultraviolet and near-infrared conversion amorphous YbF₃:Er film[J]. J Lumin, 2014, 145(1):351-356.
- [7] Qi Yunpeng, Wang Yongtao, Yu Yongjiang, et al. Exploring highly efficient light conversion agents for agricultural film based on aggregation induced emission effects[J]. J Mater Chem C, 2016, 4:11291-11297.
- [8] He Youling, He Jiangling, Yu Zhonghang, et al. Double carbon dot assembled mesoporous aluminas: solid-state dual-emission photoluminescence and multifunctional applications[J]. J Mater Chem C, 2018, 6:2495-2501.
- [9] Zhang Haiming, Zhang Haoran, Zhuang Jianle, et al. Effect of H₃BO₃ flux on themorphology and optical properties of Sr₂MgAl₂₂O₃₆:Mn⁴⁺ red phosphors for agricultural light conversion films[J]. Ceramics International, 2016, 42:13011-13017.
- [10] 肖尊宏,谭松庭,王霞瑜,等.一种新型稀土光转换剂的合成及其与塑料相容性研究[J].光谱学与光谱分析,2005,25(1):145-148.
- [11] 于永江,王永涛,刘文静,等.均三嗪类转光剂的合成及性能[J].石河子大学学报:自然科学版,2018,36(5):529-533.
- [12] 刘亚清,胡福临,黄翔,等.均三嗪类衍生物的合成及应用进展[J].化学与生物工程,2013,30(12):18-27.
- [13] 盖永刚,田燕.三甲基均三嗪的合成研究及八极分子三苯乙炔基均三嗪的制备[J].山东轻工业学院学报:自然科学版,2003,17(3):39-42.
- [14] 齐立权,姚立红,苏长安,等. α -呋喃丙烯酸酯的红外光谱特征及其构型[J].辽宁大学学报:自然科学版,1999,26(1):57-61.
- [15] 朱淮武.有机分子结构波普解析[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [16] 姚立红,苏长安,齐立权,等. α -呋喃酯的结构与红外光谱特征[J].光谱学与光谱,1999,19(1):32-34.
- [17] 于朝生,林韡,潘成军,等.反式肉桂腈的快速合成[J].日用化学工业,2007,37(6):413-416.
- [18] Wang Jian, Mei Ju, Yuan Wangzhang, et al. Hyperbranched polytriazoles with high molecular compressibility: aggregation-induced emission and superamplified explosive detection[J]. Chem Soc Rev, 2011, 40:5361-5388.

收稿日期:2019-03-01

修回日期:2020-03-24

(上接第95页)

小尺寸三角形纳米银片和纳米银颗粒;蓝色纳米银胶中主要是大尺寸的三角形纳米银片。

(2)抗菌实验结果表明,3种纳米银胶均具有良好的抗菌作用。其中,纳米银颗粒的抑菌作用最佳,其次是小尺寸纳米银片,大尺寸纳米银片的抗菌作用最弱。分析认为不同形貌纳米银抗菌作用与其活性和比表面积等有关。

参考文献

- [1] Yin J, Yang Y, Hu Z, et al. Attachment of silver nanoparticles (AgNPs) onto thin film composite (TFC) membranes through covalent bonding to reduce membrane biofouling[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 441(16):73-82.
- [2] Tobaldi D M, Piccirillo C, Pullar R C, et al. Silver-modified nano-titania as an antibacterial agent and photocatalyst[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(9):751-766.
- [3] 曹雪玲,陆书来,张东杰,等.纳米银作为抗菌剂的抗菌性能研究[J].吉林化工学院学报,2014,34(11):30-34.
- [4] Lu W, Wao K, Wang J, et al. Ionic liquids-water interfacial preparation of triangular Ag nanoplates and their shape-dependent antibacterial activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 437:35-41.
- [5] Zapata P A, Larrea M, Tamayo L, et al. Polyethylene/silver-nanofiber composites: a material for antibacterial films[J]. Mat Sci Eng C, 2016, 69:1282-1289.
- [6] Ma P, Jiang L, Yu M, et al. Green antibacterial nanocomposites from poly(lactide)/poly(butylene dipateco-terephthalate)/Nanocrystal cellulose-silver nanohybrids[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2016, 4(12):6417-6426.
- [7] Amritpal K, Simran P, Vivek K, et al. Synergetic effect of vancomycin loaded silver nanoparticles for enhanced antibacterial activity[J]. Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, 2018, 176:62-69.
- [8] Tominaga C, Shitomi K, Miyaji H, et al. Antibacterial photocurable acrylic resin coating using a conjugate between silver nanoclusters and alkyl quaternary ammonium[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(9):4809-4818.
- [9] Qu Z C, Zhang Y, Liu S W. Preparation and antibacterial properties of silver nanoparticles[C]. Shenzhen, China: Proceedings of the 2017 2nd International Conference on Advances in Materials Mechatronics and Civil Engineering (ICAMMCE 2017), 2017.
- [10] Zhang W L, Zhao X J, Jiang, Y Y, et al. Citrus pectin derived silver nanoparticles and their antibacterial activity[J]. Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 2017, 47(1):15-20.
- [11] 赖文忠,赵威,杨容,等.用双还原法制备三角形银纳米片及其光学性能[J].物理化学学报,2010,26(4):1177-1183.

收稿日期:2019-03-12

修回日期:2020-04-20