

一种用于有机溶剂中含水量检测的甲基吡啶盐

张鸣语, 庄朱莉, 马晓东, 蔡鑫佳, 乔雨, 朱琳甲, 裘佳欣,

唐智慧, 肖海波

(上海师范大学 生命与环境科学学院, 上海 200234)

摘要: 以2,6-二甲基吡啶为原料,通过氧化、酯化、羟甲基化、卤代、Wittig反应,最后进行甲基化反应得到甲基吡啶盐.该吡啶盐具有明显的溶致变色现象,可用于普通有机溶剂中含水量的检测,其中在四氢呋喃中水含量的检出极限(DL)为0.0293%,优于目前的文献报道值.通过非线性拟合得出了可见光区域的最大吸收波长变化与含水量的方程式,根据最大吸收波长的数值可以直接算出溶剂中的含水量,具有很好的实用性.此外,还具有水溶性好、灵敏度高、响应迅速等一系列优点,具有很好的应用前景.

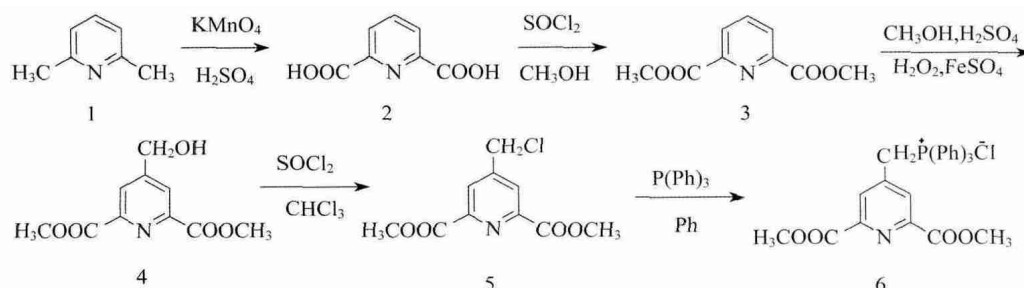
关键词: 吡啶盐; 有机溶剂; 含水量; 检测

中图分类号: O 626.27 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5137(2014)06-0635-06

0 引言

在有机化学反应中,有机溶剂中水的含量对反应具有很大影响,有时甚至会决定反应的产物、产率及反应的选择性,同时水含量的表征也是医药、化工、食品、塑料、合成纤维等产品中的一项重要指标,因此有机溶剂中水含量的测定是最常遇见的分析问题之一^[1].测定有机溶剂中水含量常用的化学分析方法具有反应速率慢、易受干扰、精密度差、毒性大等缺点,其他方法如气相色谱、液相色谱等方法则常常需要用到昂贵的仪器^[2-4].

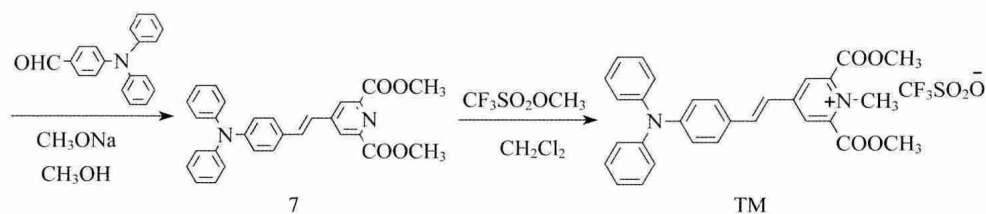
光化学传感器是一种重要的光谱化学分析手段,可以说其集众优点于一身,不仅检测限低,灵敏度高,选择性好,而且方法简捷快速.目前关于有机吡啶盐用于有机溶剂中含水量检测的报道还比较少见^[5-6].本实验以2,6-二甲基吡啶为原料,得到一种能用于有机溶剂中含水量检测的甲基吡啶盐.化学反应式表示如下:



收稿日期: 2014-10-29

基金项目: 上海师范大学重点学科项目(DZL123);上海市教委科研创新项目(13ZZ105);上海师范大学大学生创新创业活动计划项目

通信作者: 肖海波,中国上海市桂林路100号,上海师范大学生命与环境科学学院,邮编:200234,E-mail: xiaohb@shnu.edu.cn.



1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

XT4A 显微熔点测定仪(控温型,北京市科仪电光仪器厂); Bruker AVANCEIII 400 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker); ZF-1 型紫外分光光度计(上海顾村电光仪器厂); Cray Eclipse 500 荧光光谱仪(美国瓦里安). 2-吡啶-6-二甲酸(分析纯,上海达瑞试剂有限公司); 七水合硫酸亚铁、过氧化氢(30%)(分析纯,上海国药化学集团有限公司); 三苯基膦、氯化亚砷(分析纯,上海试剂一厂); 三氟甲磺酸甲酯(分析纯,上海百灵威科技有限公司); 实验中所用其它试剂均为国产分析纯; 反应过程中的溶剂均在反应前经干燥处理(其中二氯甲烷使用氯化钙干燥,甲醇使用镁条与碘干燥制得绝对甲醇).

1.2 合成步骤

1.2.1 吡啶-2,6-二甲酸的合成(化合物 2)

在 500 mL 圆底烧瓶中加入 350 mL 蒸馏水、41.0 g(261 mmol) 高锰酸钾与 5.0 g(46 mmol) 2-吡啶-6-二甲酸(化合物 1). 沸腾回流反应 3 h. 冷却过滤, 滤液浓缩至原有体积的 1/4, 趁热立刻加入 10 mL 70% 硫酸进行酸化. 冷却后过滤得到粗品. 用蒸馏水重结晶, 得 7.3 g 白色固体(化合物 2). 产率: 98.6%. Mp: 229 ~ 230°C, 与文献值相近^[7].

1.2.2 吡啶-2,6-二甲酸二甲酯的合成(化合物 3)

在 500 mL 圆底烧瓶中加入 31.0 g(190 mmol) 吡啶-2,6-二甲酸(2) 和 120 mL(1.6 mol) 氯化亚砷. 加热回流 10 h 至反应液变成深红色. 蒸干未反应的氯化亚砷. 完全冷却后, 向残余物中缓慢地加入 200 mL(4.9 mol) 无水甲醇. 加热回流 2 h 至红色消失. 常压蒸出剩余的约 120 mL 甲醇. 常温冷却后, 反应瓶置于冰浴中. 过滤后得粗品. 用冷的无水乙醇洗涤数次得 31.0 g 白色固体(化合物 3). 产率: 83.6%. Mp: 118 ~ 119°C, ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, 10⁻⁶) δ 8.32(s, 2H, PyH), 8.15(s, 1H, PyH), 4.07(s, 6H, OCH₃).

1.2.3 4-羟甲基吡啶-2,6-二甲酸二甲酯的合成(化合物 4)

将 4.9 g(25 mmol) 吡啶-2,6-二甲酸二甲酯(3)、37.5 mL(927 mmol) 甲醇、30 mL(168 mmol) 30% (V:V) 硫酸依次加入到三颈烧瓶中并进行搅拌. 冰浴条件下, 向溶液中同时以相同速度缓慢滴加 20.4 mL(200 mmol) 30% 过氧化氢溶液和含 13.9 g(50 mmol) 七水合硫酸亚铁的水溶液, 30 min 滴加完毕. 滴加完毕后, 室温(25 ~ 35°C) 下搅拌反应 1 h. 用无水碳酸钾调节反应混合物 pH 至 6 ~ 7. 过滤后弃去滤饼. 滤液用乙酸乙酯萃取(150 mL × 3), 合并收集到的有机相, 无水 MgSO₄ 干燥. 旋干溶剂. 柱层析($V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}} = 1:1$) 得 3.4 g 白色固体(化合物 4). 产率: 60.7%. Mp: 154 ~ 157°C. IR(KBr): 3485, 3080, 3014, 2959, 1740, 1710, 1609, 1453, 1226, 1158, 985 cm⁻¹. ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, 10⁻⁶) δ 8.32(s, 2H, PyH), 4.93(s, 2H, CH₂), 4.07(s, 6H, OCH₃).

1.2.4 4-氯甲基吡啶-2,6-二甲酸二甲酯的合成(化合物 5)

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 1.1 g(5.0 mmol) 化合物 4, 氮气保护. 向烧瓶中注入 16.5 mL 干燥的三氯甲烷, 置于冰浴中搅拌. 缓慢滴加含 0.6 mL(7.5 mmol) 氯化亚砷的三氯甲烷(1.3 mL) 溶液, 5 min 内滴加完毕. 搅拌 20 min 后于室温下继续反应 30 min. 旋干溶剂. 用乙酸乙酯重结晶得 0.8 g 淡黄色固体(化合物 5). 产率: 65.7%. Mp: 168 ~ 170°C. IR(KBr): 3014, 2959, 1710, 1609, 1453, 1226, 1158 cm⁻¹. ¹H

NMR(400 MHz, CDCl_3 , 10^{-6}) δ 8.32(s, 2H, PyH) 4.47(s, 2H, CH_2) 4.05(s, 6H, OCH_3).

1.2.5 氯化-4-亚甲基三苯基磷基-吡啶-2- β -二甲酸二甲酯的合成(化合物6)

在50 mL圆底烧瓶中加入0.61 g(2.5 mmol)化合物5、0.82 g(3.1 mmol)三苯基磷.氮气保护,用10 mL注射器注入7.5 mL苯.加热搅拌,使反应液微沸,反应24 h.冷却后抽滤,用乙酸乙酯洗涤固体得0.4 g白色粉末(化合物6).产率:31.7%. Mp: 174 ~ 176°C. IR(KBr): 3010, 2959, 1710, 1588, 1508, 1489, 1438, 1271, 1110 cm^{-1} . ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3 , 10^{-6}) δ 8.01(s, 2H, PyH) 7.91(m, 6H, ArH), 7.81(m, 6H, ArH) 7.692(t, 3H, ArH) 6.19(s, 2H, CH_2) 3.99(s, 6H, OCH_3).

1.2.6 (E)-4-[4'-(二苯胺基苯乙烯基)]吡啶-2- β -二甲酸二甲酯的合成(化合物7)

在50 mL圆底烧瓶中加入303.0 mg(0.60 mmol)化合物6、136.0 mg(0.50 mmol)4-二苯胺基苯甲醛,充氮保护.用20 mL的注射器注入11.0 mL绝对甲醇.冰水浴冷却,搅拌.向烧瓶中缓慢注入含27.5 mg(0.50 mmol)甲醇钠的绝对甲醇溶液1.5 mL.滴加完毕后撤去冰水浴,于室温下避光反应12 h.使用无水甲醇过短柱,得粗产品.柱层析($V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=1:5$)得93.5 mg橙黄色固体(化合物7).产率:40.0%. Mp: 193 ~ 195°C. IR(KBr): 2953, 2925, 2851, 1711, 1585, 1491, 1356, 1278, 1249, 1115, 992, 967, 759, 694 cm^{-1} . ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3 , 10^{-6}) δ 8.351(s, 2H, PyH) 7.411 ~ 7.462(m, 4H, ArH), 7.152(d, $J=8.4$ Hz, 4H, ArH) 7.031 ~ 7.131(m, 4H, ArH) 6.952 ~ 7.012(d, $J=16.8$ Hz, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$) 4.012(s, 6H, OCH_3).

1.2.7 N-甲基-(E)-4-[4'-(二苯胺基苯乙烯基)]吡啶-2- β -二甲酸二甲酯三氟甲磺酸盐的合成(化合物TM)

在50 mL圆底烧瓶中加入62.0 mg(0.2 mmol)化合物7,充氮保护.用5.0 mL的注射器注入5.0 mL(31 mmol)二氯甲烷.冰水浴下,用10.0 mL注射器注入含0.01 mL三氟甲磺酸甲酯1.0 mL(0.2 mmol)的二氯甲烷溶液.恒温40°C下,搅拌36 h.反应冷却至室温,真空抽干溶剂.用二氯甲烷溶解滤饼,闪柱梯度洗脱($V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{石油醚}}=1:1\sim 2:1$)得45.0 mg紫红色固体(TM).产率:35.8%. Mp: 118 ~ 119°C. ^1H NMR(400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 10^{-6}) δ 8.61(s, 2H, PyH) 8.17(d, $J=16.0$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$) 7.66(d, $J=8.8$ Hz, 2H, ArH) 7.43(dd, $J=16.4$ & 8.8 Hz, 5H, $\text{CH}=\text{CH}$, ArH) 7.25 ~ 7.15(m, 6H, ArH) 6.93(d, $J=8.7$ Hz, 2H, ArH) 4.28(s, 3H, N^+CH_3) 4.06(s, 6H, OCH_3). ^{13}C NMR(100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 10^{-6}) δ 165.1(C=O), 155.9(C), 146.6(C), 145.9(CH), 145.7(C), 144.3(=CH), 131.2(CH), 130.9(CH), 130.2(CH), 128.4(=CH), 127.3(C), 126.5(CH), 123.7(CH), 121.4(CH), 121.3(q, $J_{\text{CF}}=323$ Hz, CF_3), 55.4(CH_3) 45.4(N^+CH_3). ^{19}F NMR(376 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): -76.70. IR(KBr): 2956, 2923, 2853, 1750, 1578, 1490, 1444, 1366, 1261, 1171, 1106, 1034, 641 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 合成的讨论

目前文献报导的N-甲基吡啶盐大多是通过吡啶与碘甲烷反应制得^[8-9],但用碘甲烷无法得到目标产物.其原因可能是由于吡啶-2- β -二甲酸二甲酯基团上两个酯基的强吸电子能力及较大的空间位阻降低了吡啶环上氮原子的反应活性,在吡啶-2- β -二甲酸二甲酯基团上引入甲基正离子比较困难^[7].最后实验选择了三氟甲磺酸甲酯,它是一种极强的甲基化试剂^[10],它的甲基化速度是碘甲烷和硫酸二甲酯的104倍,获得了成功.

2.2 紫外-可见吸收光谱与溶致变色现象

将化合物TM分别溶于二甲亚砜、甲醇、乙酸乙酯、四氢呋喃、甲苯溶剂中,使其浓度为 1.0×10^{-5} mol/L,测试其在不同溶剂中紫外-可见吸收,结果显示于图1中.从图1中可以看到,随着溶剂极性的减小,TM最大吸收波长发生明显的红移现象,甚至可以用肉眼明显的看出化合物在不同溶剂

中的颜色变化.

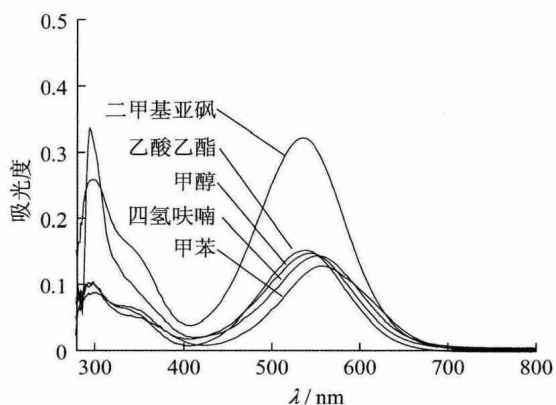


图1 TM的紫外-可见吸收光谱图

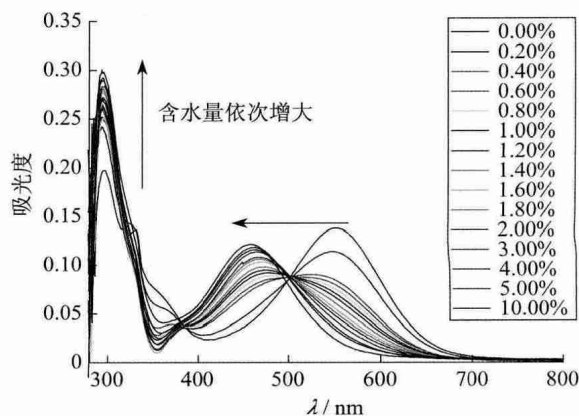


图2 利用TM检测四氢呋喃中含水量的紫外-可见光谱图

2.3 有机溶剂中含水量的检测

分别配制含水量为 0.00%、0.20%、0.40%、0.60%、0.80%、1.00%、1.20%、1.40%、1.60%、1.80%、2.00%、3.00%、4.00%、5.00%、10.00% 的四氢呋喃溶液(化合物 TM 的浓度为 1.0×10^{-5} mol/L), 测试得紫外-可见吸收光谱如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 随着含水量的增加, 紫外吸收波长逐渐变短, 图中有 2 个明显的等位点, 分别 380 和 500 nm.

通过测定含水量与可见光区域最大吸收波长的变化关系, 可以做出图 3 的曲线. 从图 3 曲线上可以看到, 在含水量低于 2.00% 时, 其可见光区域的最大吸收波长迅速蓝移, 当含水量到达 2.00% 以上时, 蓝移趋势变小. 通过非线性拟合得可见光区域的最大吸收波长变化与含水量的方程式:

$$\lambda_{\max} = \frac{0.04782 + \left(\frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{THF}}}\right)}{0.00221 \times \left(\frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{THF}}}\right)}$$

因此, 通过最大吸收波长的数值可以直接算出溶剂中的含水量.

此外, 通过含水量与两个最大吸收波长 ($\lambda_{\max} = 552$ nm 与 $\lambda_{\max} = 458$ nm) 比值的变化关系可以做出图 4 的曲线. 根据图 4 可以求出四氢呋喃中水含量的检出极限 (DL) 为 0.0293%. 具体计算公式^[5, 6, 11]: $DL = 3\sigma_s / m_s$, 其中 σ_s 为四氢呋喃空白溶液的标准偏差, m_s 为含水量低于 1.0% 时, 拟合曲线的斜率(图 4).

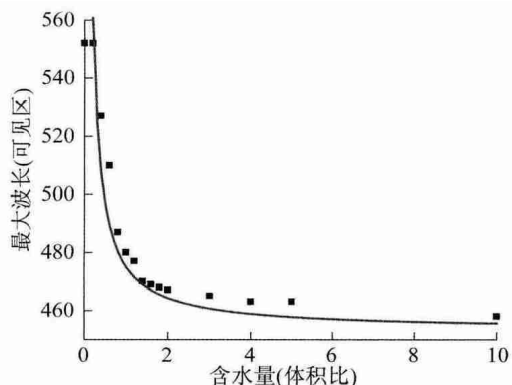


图3 四氢呋喃中含水量与可见区最大吸收波长变化的拟合图

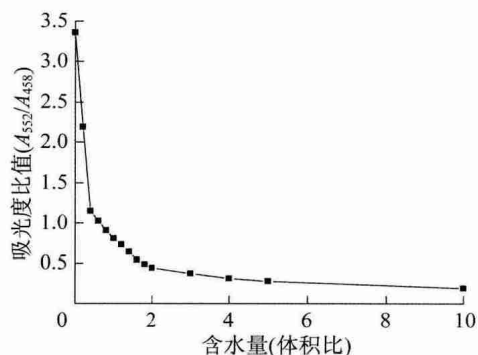


图4 四氢呋喃中吸光度比值 (A_{552}/A_{458}) 随不同含水量的变化

依照同样的方法可以得到利用 TM 检测 1,4-二氧六环中含水量的紫外-可见光谱图(图 5),其变化趋势与图 2 类似.而在甲醇和丙酮中, TM 的紫外吸收光谱随着含水量的增加,仅吸收强度发生改变,而波长基本不发生改变.

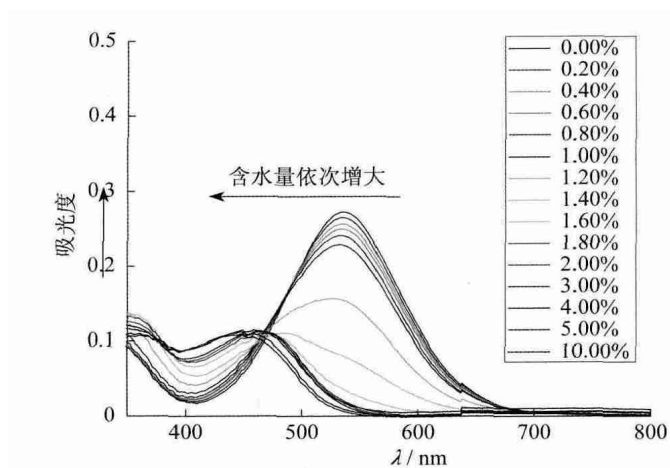


图5 利用 TM 检测有机溶剂 1,4-二氧六环中含水量的紫外-可见光谱图

3 结 论

以 2,6-二甲基吡啶为原料得到甲基吡啶盐.该吡啶盐具有明显的溶致变色现象,可用于普通有机溶剂,比如四氢呋喃、1,4-二氧六环、甲醇和丙酮等有机溶剂中含水量的检测,其中四氢呋喃中水含量的检出极限达 0.029 3%.具有水溶性好、灵敏度高、响应迅速、肉眼即可识别等一系列优点,具有很好的应用前景.

参考文献:

- [1] DENG Q L, LI Y L, WU J H, et al. Highly sensitive fluorescent sensing for water based on poly(m-aminobenzoic acid) [J]. Chem Comm 2012, 48(24): 3009-3011.
- [2] HISAMOTO H, MANABE Y, YANAI H, et al. Molecular Design, Characterization, and Application of Multiinformation Dyes for Multidimensional Optical Chemical Sensings. 2. Preparation of the Optical Sensing Membranes for the Simultaneous Measurements of pH and Water Content in Organic Media [J]. Anal Chem, 1998, 70(7): 1255-1261.
- [3] HISAMOTO H, TOHMA H, YAMADA T, et al. Molecular design, characterization, and application of multi-information dyes for multi-dimensional optical chemical sensing. Molecular design concepts of the dyes and their fundamental spectral characteristics [J]. Anal Chim Acta, 1998, 373(2-3): 271-289.
- [4] CITTERIO D, KAWADA T, YAGI J, et al. Molecular design, characterization, and application of multiinformation dyes for optical chemical sensing IV. Multiinformation dyes with extended spectral sensitivity in the near-infrared spectral range [J]. Anal Chim Acta 2003, 482(1): 19-28.
- [5] CHA S Y, CHOI M G, JEON H R, et al. Negative solvatochromism of merocyanine dyes: Application as water content probes for organic solvents [J]. Sens Actuators B: Chem. 2011, 157(1): 14-18.
- [6] LI Z W, YANG Q W, CHANG R X, et al. N-Heteroaryl-1,8-naphthalimide fluorescent sensor for water: Molecular design, synthesis and properties [J]. Dyes Pigm 2011, 88(3): 307-314.
- [7] XIAO H B, TAO X M, LI H, et al. Synthesis of Novel Donor- π -Acceptor Chromophores with Dipicolinate as Acceptor [J]. Synt Comm 2009, 39(8): 1472-1477.
- [8] ALLAIN C, SCHMIDT F, LARTIA R, et al. FIORINI-DEBUSSCHERT C, CHARRA F, TAUC P, TEULADE-FICHO M-

- P. Vinyl-Pyridinium Triphenylamines: Novel Far-Red Emitters with High Photostability and Two-Photon Absorption Properties for Staining DNA [J]. *ChemBioChem* 2007 8(4): 424–433.
- [9] PUCHER N, ROSSPEINTNER A, SATZINGER V, et al. Structure-Activity Relationship in D- π -A- π -D-Based Photoinitiators for the Two-Photon-Induced Photopolymerization Process [J]. *Macromolecules* 2009 42(17): 6519–6528.
- [10] WANG X B, DACRES J E, YANG X, et al. Photodetachment of Zwitterions: Probing Intramolecular Coulomb Repulsion and Attraction in the Gas Phase Using Pyridinium Dicarboxylate Anions [J]. *J Am Chem Soc* 2003 125(1): 296–304.
- [11] SHORTREED M, KOPELMAN R, KUHN M, et al. Fluorescent Fiber-Optic Calcium Sensor for Physiological Measurements [J]. *Anal Chem* 1996 68(8): 1414–1418.

A novel methyl pyridinium salt for the detection of water content in organic solvents

ZHANG Mingyu, ZHUANG Zhuli, MA Xiaodong, CAI Xinjia, QIAO Yu,

ZHU Linjia, QIU Jiabin, TANG Zhihui, XIAO Haibo

(College of Life and Environmental Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

Abstract: A novel pyridinium salt, TM, was synthesized from 2,6-dimethylpyridin. TM exhibits pronounced negative solvatochromism and possesses high absorption spectral sensitivities to water content changes. TM could be used to measure the water content in organic solvents such as THF, 1,4-dioxane, acetone, and methanol. The detection limit was 0.04% for THF. The calibration curve for the determination of water in THF was obtained. TM exhibited high selectivity and sensitivity in the absorbance detection of water in organic solvents.

Key words: pyridinium salt; organic solvent; water content; detection

(责任编辑: 郁 慧)