

超声波技术合成 2,5,2',5'-四(二甲氨基甲基)-4,4'-二羟基二苯醚

李香丹¹, 官树猛¹, 何思威¹, 李海¹, 李立忠¹, 申凤善²

(1 中南民族大学 化学与材料科学学院, 武汉 430074; 2 延边大学 理学院, 延吉 133002)

摘要 采用超声技术,以4,4'-二羟基二苯醚、质量比分别为33%二甲胺和37%甲醛水溶液为原料,无水乙醇为溶剂, N_2 保护下,经Mannich反应合成了2,5,2',5'-四(二甲氨基甲基)-4,4'-二羟基二苯醚,产物结构经 1H NMR, FT-IR进行了表征.结果表明:4,4'-二羟基二苯醚、二甲胺和甲醛的摩尔比为1:10:10,60℃下反应60 min时产率最高,可达92.1%.较传统方法反应时间短、反应温度低、后处理简单、产率高.

关键词 2,5,2',5'-四(二甲氨基甲基)-4,4'-二羟基二苯醚;超声波;合成

中图分类号 O625;TQ203.9 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2017)01-0005-03

Synthesis of 2,5,2',5'-Tetra(trimethylaminemethylene)-4,4'-Dihydroxydiphenyl Ether Using Ultrasonic Technique

Li Xiangdan¹, Guan Shumeng¹, He Siwei¹, Li Hai¹, Li Lizhong¹, Shen Fengshan²

(1 College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2 College of Science, Yanbian University, Yanji 133400, China)

Abstract 2,5,2',5'-tetra(trimethylaminemethylene)-4,4'-dihydroxydiphenyl ether was synthesized by the reaction of 4,4'-dihydroxydiphenyl ether, dimethylamine aqueous solution (mass ratio 33%) and formaldehyde (mass ratio 37%) in ethanol via Mannich reaction under sonication and N_2 atmosphere. The structure of the product was confirmed by 1H NMR and FT-IR, and the highest yield reached 92.1% when the molar ratio of 4,4'-dihydroxydiphenyl ether, dimethylamine and formaldehyde was adjusted to 1:10:10 and then reacted for 60 min at 60℃. Compared with the traditional methods, our strategy showed advantages of short reaction time, low reaction temperature, simple operation and high yield.

Keywords 2,5,2',5'-tetra(trimethylaminemethylene)-4,4'-dihydroxydiphenyl ether; ultrasound; synthesis

含叔氨基团的二羟基二苯醚是一类重要的有机化合物,叔氨基团和二羟基的存在,可作为合成燃料电池用聚合物离子交换膜材料的单体^[1-3],在生物学中也可作为交联剂交联DNA^[4].周翔等^[4]首次以4,4'-二羟基二苯醚、二甲胺和甲醛为原料,70℃下反应24 h,合成了2,5,2',5'-四(二甲氨基甲基)-4,4'-二羟基二苯醚(TADHDPE),产率达到88%,Jieun Choi等^[2]以同法合成了TADHDPE,产率为

83.2%,但此反应时间长、后处理繁琐.近年来超声波技术由于能有效地促进有机合成反应而被广泛应用^[5-7].本研究为缩短反应时间,减少副产物,提高产率,采用超声波技术,以4,4'-二羟基二苯醚、二甲胺(质量比33%)和甲醛(质量比37%)水溶液为原料,无水乙醇为溶剂, N_2 保护下,经Mannich反应合成了TADHDPE,并探讨了超声温度、超声时间、反应物配比对产率的影响,合成路线如图1所示.

收稿日期 2016-12-01

作者简介 李香丹(1963-),女,教授,博士,研究方向:功能高分子材料,E-mail: lixiangdan@scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(51243005)

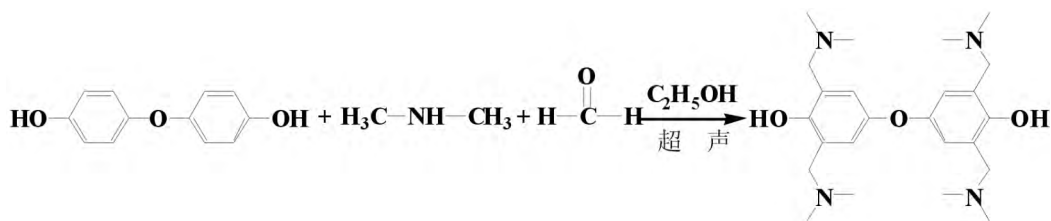


图1 TADHDPE的合成

Fig.1 Synthesis of TADHDPE

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4,4'-二羟基二苯醚(99%, Aldrich)、二甲胺(33%)、甲醛(37%)、无水乙醇(99%)、乙醚(99%)、分析纯、国药集团上海化学试剂厂药品。

高功率数控超声波清洗器(KQ-400KDB型, 昆山超声波仪器)、全数字化核磁共振仪(AVANCE III 400MHz型, 德国 Bruker, TMS为内标, CDCl_3 为溶剂)、傅立叶红外光谱仪(Nexus470型, 美国 Nicolet)。

1.2 TADHDPE的合成

4,4'-二羟基二苯醚、二甲胺和甲醛的摩尔比为1:10:10, 称取0.5 g (2.5 mmol) 4,4'-二羟基二苯醚单体于配有球形冷凝管的50 mL单颈烧瓶中, 加入1.5 mL乙醇使其完全溶解。依次加入3.78 mL (25 mmol) 二甲胺水溶液(质量比33%)和1.84 mL (25 mmol) 甲醛水溶液(质量比37%), 通入 N_2 , 在超声条件下60 °C反应60 min。反应结束后, 加入乙醚至反应混合物中进行萃取, 得上层棕红色溶液, 除水旋蒸得到棕红色固体, 用乙醚重结晶5~6次, 得到纯净的白色晶体状产物。m. p. 75~76 °C, $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ : 6.67 (s, 4H, Ph-H), 3.48 (s, 8H, $-\text{CH}_2-\text{N}-$), 2.27 (s, 24H, $-\text{N}-\text{CH}_3$), $\delta = 7.28$ 为 CDCl_3 的溶剂峰; IR (KBr, cm^{-1}): 2823 ($\nu_{-\text{CH}_2-}$), 1614、1279 ($\nu_{\text{C}-\text{N}}$), 1458 (ν_{Ar}), 1357 ($\delta_{-\text{CH}_3}$), 1217 ($\nu_{-\text{C}-\text{O}-\text{C}-}$), 998、834 ($\delta_{\text{Ar}-\text{H}}$)。

2 结果与讨论

2.1 TADHDPE的合成与表征

采用超声波技术, 在4,4'-二羟基二苯醚、二甲胺和甲醛的摩尔比为1:10:10, 于60 °C下反应60 min合成了TADHDPE, 最高产率达到92.1%, 此方法相对于文献[2, 4]报道的方法, 具有反应时间短、反应温度低、后处理简单、产率高等优点。合成得

到的TADHDPE结构用 $^1\text{H NMR}$ 和FT-IR进行表征, 结果见图2、图3。由图2可见, 化学位移在6.67处的单峰归属于苯环上的质子特征峰, 在3.48处的单峰归属于 $-\text{CH}_2-$ 的质子特征峰, 在2.27处的单峰归属于 $-\text{CH}_3$ 的质子特征峰, 且各质子峰积分面积与对应的质子数相吻合。从图3可见, 2823 cm^{-1} 处宽峰归属于 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$ 的C-H键的伸缩振动峰, 1614、1279 cm^{-1} 处归属于C-N键的伸缩振动峰, 1458 cm^{-1} 处特征峰归属于苯环骨架的伸缩振动峰, 1357 cm^{-1} 处归属于甲基上C-H键的弯曲振动峰, 1217 cm^{-1} 处归属于二苯醚(C-O-C)键的反对称伸缩振动峰, 998 cm^{-1} 、834 cm^{-1} 处归属于苯环上C-H键的面外弯曲振动峰。证明所合成的产物是TADHDPE [2]。

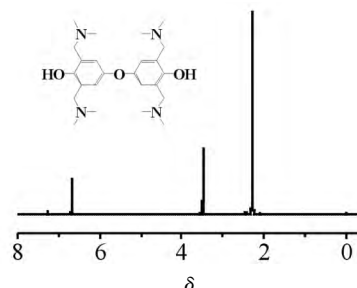
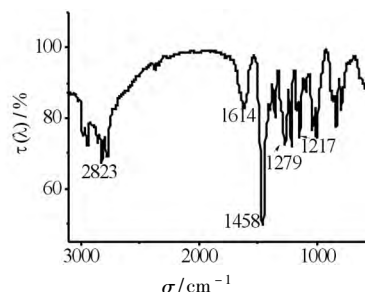
图2 TADHDPE的 $^1\text{H NMR}$ 谱图Fig.2 $^1\text{H NMR}$ spectrum of TADHDPE

图3 TADHDPE的FT-IR谱图

Fig.3 FT-IR spectrum of TADHDPE

2.2 反应条件的优化

为探讨反应条件对产率的影响, 考察了超声反应温度、时间、单体比对产率的影响, 结果如表1

所示.由表 1 可知,随着反应温度和反应时间的增大,产率均先增大后减小,当反应温度达到 60 °C、反应时间为 60 min 时,产率最高可达 92.1%.因为温度较低时,生成二(二甲氨基甲基)-二羟基二苯醚^[1],反应时间过短,反应进行不完全;当温度较高、反应时间过长时,容易生成副产物而导致产率下

降.此外,单体的配比也对产率有影响,产率随着二甲胺与甲醛含量的增加先增大后减小,当 4-二羟基二苯醚、二甲胺和甲醛的摩尔比为 1 : 10 : 10 时,产率最高,因为单体配比较小时,同样生成二(二甲氨基甲基)-二羟基二苯醚^[1],单体配比较高时,副产物增加而产率下降.

表 1 超声温度、时间和单体摩尔比对产率的影响

Tab. 1 Effect of ultrasonic temperature, time and molar ratio of monomers on the yield

项目	$\theta / ^\circ\text{C}$	t / min	r (4-二羟基二苯醚 : 二甲胺 : 甲醛)	产率 / %
1	55	60	1 : 10 : 10	84.3
2	60	60	1 : 10 : 10	92.1
3	65	60	1 : 10 : 10	86.3
4	70	60	1 : 10 : 10	81.2
5	60	40	1 : 10 : 10	81.2
6	60	80	1 : 10 : 10	88.5
7	60	100	1 : 10 : 10	76.6
8	60	60	1 : 8 : 8	76.4
9	60	60	1 : 12 : 12	83.5
10	60	60	1 : 14 : 14	80.5
11	60	60	1 : 16 : 16	75.1

3 结语

本文采用超声技术,经 Mannich 反应,合成了 TADHDPE,并探讨了反应温度、时间和单体比对产率的影响.当 4-二羟基二苯醚、二甲胺和甲醛的摩尔比为 1 : 10 : 10,在 60 °C 反应 60 min 时,产率最高为 92.1%,本法较传统方法反应时间短、反应温度低、后处理简单、产率高.

参 考 文 献

- [1] Wang J, Wang J, Zhang S. Synthesis and characterization of cross-linked poly (arylene ether ketone) containing pendant quaternary ammonium groups for anion-exchange membranes [J]. *J Membr Sci* 2012, 415 (10): 205-212.
- [2] Choi J, Byun Y J, Lee S Y, et al. Poly (arylene ether sulfone) with tetra (quaternary ammonium) moiety in the

polymer repeating unit for application in solid alkaline exchange membrane fuel cells [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39(36): 21223-21230.

- [3] Kim D J, Park C H, Nam S Y. Characterization of a soluble poly (ether ether ketone) anion exchange membrane for fuel cell application [J]. *Int J Hydrogen Energy* 2016, 41(18): 7649-7658.
- [4] Song Y, Tian T, Wang P, et al. Phenol quaternary ammonium derivatives: charge and linker effect on their DNA photo-inducible cross-linking abilities [J]. *Org Biomol Chem*, 2006, 4(17): 3358-3366.
- [5] 边延江,李记太,李同双. 超声波在金属参与的有机合成方面的应用 [J]. *有机化学* 2002, 22(4): 227-232.
- [6] 杨洁,李立忠,申凤善,等. 超声法合成 3,4-二甲氧基-4'-羟基查尔酮 [J]. *应用化学*, 2012, 29(06): 724-726.
- [7] 李立忠,周建魁,谭冶,等. 超声波技术合成 *N,N*-二甲基-4'-羟基查尔酮 [J]. *中南民族大学学报(自然科学版)* 2015, 34(2): 7-9.