

溶剂热法一锅合成亚甲基二芳胺、三亚甲基三芳胺和四亚甲基四芳胺类化合物

陈连清 杜艳婷 周 泉 郭志伟

(中南民族大学 化学与材料科学学院 催化材料科学国家民委-教育部共建重点实验室, 武汉 430074)

摘 要 为寻找一种更高效简便的合成亚甲基芳胺类化合物的方法,以芳胺和多聚甲醛为原料,在不同条件和溶剂中使用溶剂热法一锅合成了一系列的亚甲基二芳胺、三亚甲基三芳胺和四亚甲基四芳胺类化合物,并通过红外光谱、核磁共振、元素分析等手段进行了结构表征,考察了苯环上不同取代基及反应时间对产物的影响.结果表明:溶剂热法具有后处理简便、产率提高的优势,是一种合成亚甲基二芳胺、三胺、四胺类衍生物的新的通用方法,这些化合物具有良好的荧光性能.

关键词 芳香胺;多聚甲醛;溶剂热法;亚甲基二芳胺;三亚甲基三芳胺;四亚甲基四芳胺

中图分类号 O626.4 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2017)04-0001-08

One-pot Synthesis of Methylene Diarylamines , Trimethylene Triarylamines and Tetramethylene Tetraarylamines by Solvothermal Method

Chen Lianqing , Du Yanting , Zhou Quan , Guo Zhiwei

(Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education ,
College of Chemistry and Materials Science , South-Central University for Nationalities , Wuhan 430074 , China)

Abstract In order to find a more efficient and simple method for the synthesis of methylene aromatic amines , a series of methylene diarylamines , trimethylene triarylamines; and tetramethylene tetraarylamines compounds were one-pot synthesized by solvothermal method using arylamine and paraformaldehyde as starting materials in different solvents under different conditions. Their structures were characterized by IR , ¹H NMR , elemental analysis and so on. The effects of different substituents on benzene ring and reaction time on the product were also investigated. The results indicated that the solvothermal method had the advantages of simple post-treatment and high yield. It is a new general method for the synthesis of methylene diarylamines , triamines and tetramines derivatives with good photoluminescence properties.

Keywords aromatic amines; paraformaldehyde; solvothermal method; methylene diarylamines; trimethylene triarylamines; tetramethylene tetraarylamines

亚甲基芳胺类化合物在化工、医药、工业中有重要作用,其中亚甲基二芳胺衍生物可作为参与构建金属有机化合物的配体^[1]和用于研究 Mannich 反应机理的 Mannich 试剂^[2]. 三亚甲基三芳胺即氢化三嗪类物质如黑索金、化学防治剂 DHT(2,4-二氧六氢-1,3,5-三嗪)等,被广泛应用于化工、医药、生物等领域,亚甲基四亚芳胺类化合物如二硝基五亚甲基四胺(又称 3,7-二硝基-1,3,5,7-四氮杂双环[3.3.1]壬烷),俗称 HMT,是综合性能最优良的单质炸药之一^[3].

亚甲基二芳胺衍生物可由相应的伯胺与二碘甲

收稿日期 2017-04-20

作者简介 陈连清(1979-)男,副教授,博士,研究方向:有机合成, E-mail: lqchen@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(20702064, 21177161, 31402137); 人事部留学人员科技活动择优资助项目(BZY13007); 湖北省杰出青年基金资助项目(2013CFA034); 湖北省青年英才开发计划(RCJH15001); 绿色催化四川省高校重点实验室开放课程基金项目(LYJ1107)

烷或二溴甲烷在碱性条件下制备^[4]. 吕银祥等^[1]使用 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)与仲胺为原料制备亚甲基二芳胺衍生物,对反应条件要求较为苛刻,需要在氮气的保护下进行. 氯化三嗪可微波制备^[5],但大部分使用常规加热回流法制备. 也有以发烟硝酸、尿素、甲醛和氨水为原料一锅合成二硝基五亚甲基四芳胺,但所用的原料具有较强的氧化性,实验后续处理较为繁杂. 以上方法不是由相同的原料一步合成出三类亚甲基芳胺类化合物,不利于实际生产. 所以迫切需要一种原料简单易得,操作简便,产率较高的通用合成方法. 原料同为芳胺和甲醛的情况下, Giumanini 等^[6]在惰性溶剂中加碳酸钠为催化剂制备亚甲基二芳胺; Singh^[7]用 37% 的乙醇溶液为溶剂合成三亚甲基三胺类化合物. Ghandi^[8]在甲酸存在下,使用 *N,N*-二芳基亚甲基二芳胺在乙腈中与甲醛水溶液制备了四亚甲基四芳胺化合物. 也就是说,在不同的溶剂下,可通过调整摩尔比和反应条件等来合成不同的产物.

由于溶剂热法将原料和有机溶剂置于高温高压密闭容器中反应,不仅可有效防止有毒物质的挥发,还使反应物的化学反应活性大大提高^[9,10]. 因此本文以芳胺和甲醛为原料,在不同条件下用溶剂热法一锅合成亚甲基二芳胺、三亚甲基三芳胺、四亚甲基四芳胺类化合物,实验证实它们具有稳定的光物理性能和良好的荧光性能. 由于亚甲基芳胺在医药、生物上的运用,其良好的荧光性可为其作为药物残余检测、生物体内荧光探针等功能开发提供支持.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯胺、对甲基苯胺、对氟苯胺、氟虫腈、对氨基苯甲酸乙酯、对氨基苯腈、*N,N*-二甲基对苯二胺、甲苯、乙酸乙酯、硅胶粉、乙醇等均为市售分析纯.

恒温加热磁力搅拌器(DF401S,上海东玺制冷仪器);低温冷却液循环泵(DLSB-5L/20,巩义市予华仪器);旋转蒸发器(RE-52,上海亚荣生化仪器厂);循环水真空泵[SHZ-D(III)型,武汉科尔];三用紫外线分析仪(ZF-1型,上海嘉鹏);电磁式真空泵(ACO系列,森森集团);数字熔点仪(WRS-1B,上海精科);傅立叶红外光谱仪(NEXUS470型,美国尼高力);全数字化核磁共振谱仪(AVANCE III 400 MHz,瑞士布鲁克);紫外-可见分光光度计(Lambda-Bio35,日本岛津);荧光光谱仪(PE LS-55型,美国);元素分析仪(Vario-EL III CHNS型,美国).

1.2 合成方法

1.2.1 加热回流法

取干燥的 100 mL 烧杯,称量 0.02 mol 芳胺,再倒入 30 mL 甲苯,溶解后转移至干燥的 100 mL 的单口烧瓶,并将 0.02 mol 多聚甲醛(0.6 g)加入其中,在烧瓶上端加入冷凝管并用干燥管封口,防止溶剂挥发,在磁力搅拌器中搅拌加热回流 2 h. 反应结束后趁热过滤,使用硅胶吸附并干法制样,用洗脱剂体积比为 1 : 10 的乙酸乙酯与石油醚经柱层析法提纯,得到产物.

1.2.2 溶剂热法

在 100 mL 的烧杯中加入 0.02 mol 芳胺,以及 0.02 mol (0.6 g) 多聚甲醛,加甲苯 30 mL,转移至干燥 100 mL 聚四氟乙烯内衬中,将聚四氟乙烯内衬装入高压反应釜中,放入烘箱中在 120℃ 下加热 2 h. 反应结束后冷却至室温,使用旋蒸仪把甲苯旋干,加入少量乙酸乙酯溶解,再加少量硅胶粉,之后旋干至粉末. 用洗脱剂体积比为 1 : 10 的乙酸乙酯与石油醚经柱层析法提纯,得到产物(合成路线见图 1).

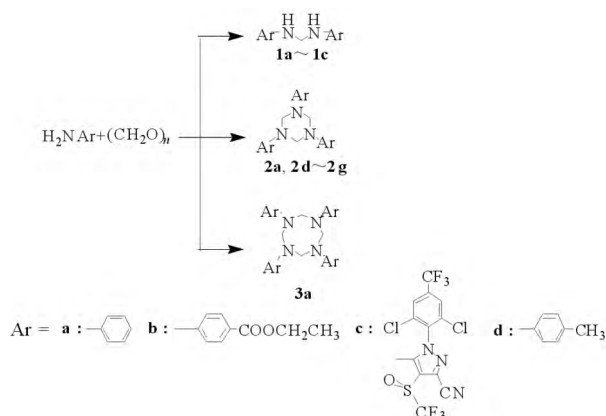


图 1 亚甲基二芳胺、三亚甲基三芳胺、四亚甲基四芳胺的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of methylene diarylamine, trimethylene triarylamine, tetramethylene tetraarylamine

2 实验结果

2.1 亚甲基二芳胺类物质的合成

亚甲基二芳胺 **1a**~**1c** 的合成路线见图 2. 其中产物 **1a**: 收率 94%^[8]. m. p. 61℃. ¹H NMR (CDCl₃, DMSO, 400 MHz) δ: 4.47 (t, 2 H), 6.14 (t, 2 H), 6.38~7.25 (m, 10 H); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3030, 3421, 3374, 1515, 1503, 869. Anal. calc for C₁₃H₁₄N₂: C 78.75, H 7.12, N 14.13; found: C 78.64, H 7.23, N 14.16. MS (FAB): m/e, 198 (M⁺).

产物 **1b**: 收率 34.8%. m. p. 195.4 ~ 195.8°C ¹H NMR (CDCl₃, DMSO, 400 MHz) δ: 7.69 ~ 7.71 (d, 4H), 7.25 ~ 7.28 (t, 2H), 6.72 ~ 6.74 (d, 4H), 4.56 ~ 4.59 (t, 2H), 4.18 ~ 4.23 (q, 4H), 1.25 ~ 1.29 (t, 6H); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3368, 2987, 1685, 1599, 1531, 1373, 1171, 1025, 843. Anal. calc for C₁₉H₂N₂O₄: C 66.65, H 6.48, N 8.18, O 18.69; found: C 66.73, H 6.42, N 8.21, O 18.69. MS (FAB): *m/e* 342 (M⁺).

产物 **1c**: 收率 18.3%. m. p. 162.2 ~ 165.2°C ¹H NMR (CDCl₃, DMSO, 400 MHz) δ: 7.90 (s, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.02 (t, 2H), 4.85 (t, 2H); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3291, 3087, 2246, 1689, 1556, 1389, 1313, 1184, 819. Anal. calc for C₂₅H₈Cl₄F₁₂N₈O₂S₂: C 33.88, H 0.91, Cl 16.00, F 25.72, N 12.64, O 3.61, S 7.24; found: C 33.67, H 0.98, N 12.54, Cl 16.11, F 25.59, O 3.74, S 7.36. MS (FAB): *m/e* 883 (M⁺).

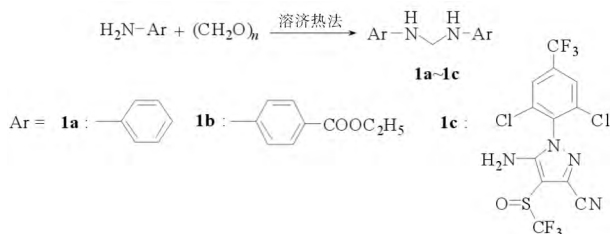


图2 亚甲基二芳胺 **1a** ~ **1c** 的合成路线

Fig. 2 Synthesis route of methylene diarylamine **1a** - **1c**

2.2 三亚甲基三芳胺(氢化三嗪)类物质的合成

三亚甲基三芳胺 **2a** ~ **2h** 的合成路线见图 3.

产物 **2a**: 收率 41.6%. m. p. 145.6 ~ 147.1°C ¹H NMR (CDCl₃, DMSO, 400 MHz) δ: 7.21 ~ 7.26 (s, 6H), 7.02 ~ 7.04 (s, 6H), 6.86 ~ 6.90 (s, 3H), 4.9 (s, 6H); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3030, 2887, 1500, 1372, 1164, 749. Anal. calc for C₁₂H₁₂N₃: C 79.97, H 6.71, N 13.32; found: C 50.70, H 2.18, N 13.15. MS (FAB): *m/e* 315 (M⁺).

产物 **2d**: 收率 58.1%. m. p. 162.2 ~ 165.2°C ¹H NMR (CDCl₃, DMSO, 400 MHz) δ: 6.95 (s, 12H), 4.74 (s, 6H), 2.17 (s, 9H); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3026, 2860, 1516, 1326. Anal. calc for C₂₄H₂₇N₃: C 80.63, H 7.61, N 11.75; found: C 80.73, H 7.92, N 12.11. MS (FAB): *m/e* 357 (M⁺).

产物 **2e**: 收率 52.8%. m. p. 160°C ¹H NMR (CDCl₃, DMSO, 400 MHz) δ: 6.88 ~ 7.00 (m, 12H), 4.77 (s, 6H); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3011, 1510, 1229, 1163, 820. Anal. calc for C₂₁H₁₈F₃N₃: C 68.28, H 4.91, F 15.43, N 11.38; found: C 68.28, H 4.91, F

15.43, N 11.38. MS (FAB): *m/e* 369 (M⁺).

产物 **2f**: 收率 91.7%. m. p. 245°C ¹H NMR (CDCl₃, DMSO, 400 MHz) δ: 5.20 (s, 6H), 7.39 (q, 12H); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3096, 2220, 1393, 1367, 1239, 830. Anal. calc for C₂₄H₁₈N₆: C 73.8, H 4.65, N 21.52; found: C 73.8, H 4.65, N 21.52. MS (FAB): *m/e* 390 (M⁺).

产物 **2g**: 收率 90.0%. m. p. 158°C ¹H NMR (CDCl₃, DMSO, 400 MHz) δ: 2.83 (s, 6H), 4.58 (s, 6H), 6.84 (q, 12H); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3075, 2875, 1510, 1477, 1388, 1227, 815^[9]. Anal. calc for C₂₇H₃₆N₆: C 72.94, H 8.16, N 18.90; found: C 72.94, H 8.16, N 18.90. MS (FAB): *m/e* 444 (M⁺).

产物 **2h**: 收率 96.0%. m. p. 131°C ¹H NMR (CDCl₃, DMSO, 400 MHz) δ: 3.73 (s, 3H), 4.69 (s, 6H), 6.95 (q, 12H); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3065, 3040, 2840, 1505, 1380, 1295, 1033, 828. Anal. calc for C₂₄H₂₇N₃O₃: C 71.09, H 6.71, N 10.36, O 11.84; found: C 71.09, H 6.71, N 10.36, O 11.84. MS (FAB): *m/e* 405 (M⁺).



图3 三亚甲基三芳胺 **2a** ~ **2h** 的合成路线

Fig. 3 Synthesis route of trimethylene triarylamines **2a** - **2h**

2.3 四亚甲基四芳胺的合成

四亚甲基四芳胺 **3a** 的合成路线见图 4. 产物 **3a** 收率 20.0%. m. p. 304°C ¹H NMR (CDCl₃, DMSO, 400 MHz) δ: 4.90 (s, 8H), 6.70 ~ 7.54 (m, 20H); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3030, 2883, 1515, 1322, 1128, 743. Anal. calc for C₁₂H₇N₃O₂: C 79.97, H 6.71, N 13.32; found: C 79.97, H 6.71, N 13.32. MS (FAB): *m/e* 420 (M⁺).

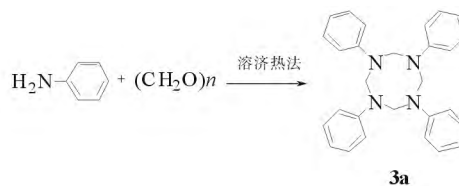


图4 四亚甲基四芳胺 **3a** 的合成路线

Fig. 4 Synthesis route of tetramethylene tetraarylamines **3a**

3 分析与讨论

化合物 **1a** ~ **3a** 的物性常数及元素分析组成数据见表 1. 由表 1 可见: 目标化合物的 C、H 测定值与理论组成一致.

3.1 产物结构表征

表 1 化合物 **1a** ~ **3a** 的物性常数及元素分析组成Tab. 1 Physical properties and elemental analysis of compound **1a** - **3a**

化合物	溶剂	熔点/°C	收率/%	元素分析组成/%					
				C ^a	H ^a	N ^a	C ^b	H ^b	N ^b
1a ^c	乙醇	61.0	94.0	78.75	7.12	14.13	78.64	7.23	14.16
1b	乙醇	141.3 ~ 143.2	34.8	66.65	6.48	8.18	66.73	6.42	8.21
1c	乙醇	129.9 ~ 131.0	18.3	33.88	0.91	12.64	33.67	0.98	12.54
2a	甲苯	133.0 ~ 135.1	41.6	6.71	13.32	9.62	6.83	13.26	9.58
2d	甲苯	148.3 ~ 150.2	58.1	4.91	11.75	11.36	4.87	11.83	11.42
2e	甲苯	182.7 ~ 184.6	52.8	68.28	4.91	11.38	68.29	4.76	11.43
2f	DMF	245.0	91.7	73.80	4.65	21.52	73.47	4.78	21.36
2g	甲苯	158.0	90.0	72.94	8.16	18.90	72.48	8.28	18.32
2h	甲苯	131.0	96.0	71.09	6.71	10.36	71.38	6.53	10.47
3a	环己烷	420.0	20.0	79.97	6.71	13.32	79.46	6.92	13.45

注: a 为理论值; b 为实验值; c 为参考文献值

化合物的红外和质谱数据见表 2. 由表 2 可见: 目标化合物各个特征吸收振动峰均得到证实. 如苯环的特征吸收峰 **1a** ~ **1c** 分别为 3030, 2987, 3087 cm^{-1} , **2a**, **2d**, **2e** 分别为 3030, 3026, 3011 cm^{-1} 等; 胺的 N-H 特征吸收峰 **1a** ~ **1c** 分别为 3421, 3368, 3291 cm^{-1} ,

而三甲氨基三芳胺和四亚甲基四芳胺产物由于氮上没有氢, 因此 **2a**, **2d**, **2e** 等化合物没有 N-H 吸收峰. 亚甲基芳胺 C-N 吸收峰 **2a**, **2d**, **2e** 分别为 1164, 1240, 1229 cm^{-1} 等, 均有所归属. 在 MS 谱图中, 目标化合物的分子碎片峰符合分子理论组成.

表 2 化合物的红外和质谱数据

Tab. 2 IR and MS data of compounds

化合物	IR (KBr ν/cm^{-1})	MS (m/e)
1a	3030(芳环 C-H), 3421 和 3374 (N-H), 1515 和 1503(苯环骨架振动), 869 (芳环 C-H 面外弯曲振动)	198
1b	3368 (N-H), 2987 (芳环 C-H), 1685 (CO), 1599, 1531 和 1373 (苯环骨架振动), 1171 和 1025 (C-O-C), 843 (芳环 C-H 面外弯曲振动)	342
1c	3291 (N-H), 3087 (芳环 C-H), 2246 (CN), 1689 (CO), 1556 和 1389 (苯环骨架振动), 1313 (C-F), 1184 (C-N), 819 (芳环 C-H 面外弯曲振动)	883
2a	3030 (芳环 C-H), 2887 (C-H), 1500 和 1372 (苯环骨架振动), 1164 (C-N), 749 (芳环 C-H 面外弯曲振动)	315
2d	3026 (芳环 C-H), 2860 (C-H), 1516 和 1326 (苯环骨架振动), 1240 (C-N), 804 (芳环 C-H 面外弯曲振动)	357
2e	3011 (芳环 C-H), 1510 (苯环骨架振动), 1229 (C-N), 1163 (C-F), 820 (芳环 C-H 面外弯曲振动)	369
2f	3096 (芳环 C-H), 2220 (CN 伸缩振动), 1393 和 1367 (苯环骨架振动), 1239 (C-N), 830 (芳环 C-H 面外弯曲振动)	390
2g	3075 (芳环 C-H), 2875 (C-H), 1510 和 1477 (苯环骨架振动), 1388 (C-H 弯曲振动), 1227 (C-N), 815 (芳环 C-H 面外弯曲振动)	444
2h	3065 (芳环 C-H), 3040 (芳环 C-H), 2840 (C-H), 1505 (苯环骨架振动), 1380 (C-H 弯曲振动), 1295 (C-N 伸缩振动), 1033 (O), 828 (芳环 C-H 面外弯曲振动)	405
3a	3030 (芳环 C-H), 2883 (C-H), 1515 和 1322 (苯环骨架振动), 1128 (C-N), 743 (芳环 C-H 面外弯曲振动)	420

化合物 **1a** ~ **3a** 的 ^1H NMR 谱数据见表 3. 由表 3 可见: 苯环上的 H 峰如 **1c** 为 7.90 (s, 2H, Ar-H), 氮

基上的 H 峰如 **1c** 7.02 (t, 2H, N-H) 以及亚甲基上的 H 峰如 **2e** 上的 4.77 (s, 6H, CH₂-H); 各种质子的

化学位移均有所归属. 以上表征数据说明目标化合物的结构得到确认.

表3 化合物1a~3a¹H NMR数据

Tab.3 ¹H NMR data of compound 1a~3a

化合物	¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz)
1a	4.47 (t, 2H, CH ₂ -H) 6.14 (t, 2H, N-H) 6.38~7.25 (m, 10H, Ar-H)
1b	7.69~7.71 (d, 4H, Ar-H) 7.25~7.28 (t, 2H, N-H) 6.72~6.74 (d, 4H, Ar-H) 4.56~4.59 (t, 2H, CH ₂ -H) 4.18~4.23 (q, 4H, CH ₂ -H) 1.25~1.29 (t, 6H, CH ₃ -H)
1c	7.90 (s, 2H, Ar-H) 7.85 (s, 2H, Ar-H) 7.02 (t, 2H, N-H) 4.85 (t, 2H, CH ₂ -H)
2a	7.21~7.26 (s, 6H, Ar-H) 7.02~7.04 (s, 6H, Ar-H) 6.86~6.90 (s, 3H, Ar-H) 4.9 (s, 6H, CH ₂ -H)
2d	6.95 (s, 12H, Ar-H) 4.74 (s, 6H, CH ₂ -H) 2.17 (s, 9H, CH ₃ -H)
2e	6.88~7.00 (m, 12H, Ar-H) 4.77 (s, 6H, CH ₂ -H)
2f	5.20 (s, 6H, CH ₂ -H) 7.39 (q, 12H, Ar-H)
2g	2.83 (s, 6H, CH ₂ -H) 4.58 (s, 6H, CH ₂ -H) 6.84 (q, 12H, Ar-H)
2h	3.73 (s, 3H, CH ₂ -H) 4.69 (s, 6H, CH ₂ -H) 6.95 (q, 12H, Ar-H)
3a	4.90 (s, 8H, CH ₂ -H) 6.70~7.54 (m, 20H, Ar-H)

3.2 反应机理推测

在芳胺和甲醛的反应过程中, 推测其反应机理(见图5), 甲醛与芳胺反应生成中间体亚甲基二芳胺^[11]. 亚甲基二芳胺继续反应生成二亚甲基三芳胺, 后再与一分子甲醛发生醛胺缩合合环得到三亚甲基三芳胺(氢化均三嗪); 其中二亚甲基三芳胺也可继

续反应生成三亚甲基四芳胺, 三亚甲基四芳胺再与一分子甲醛反应合环得到四亚甲基四芳胺. 要想产物停留在二胺阶段, 可通过改变胺和甲醛的摩尔比达到目的. 但是醛胺合环时, 若胺所连接的基团较大, 会产生较大的空间位阻, 不利于合环. 因此, 产物1b和1c停留在亚甲基二芳胺阶段, 是由于空间位阻导致.

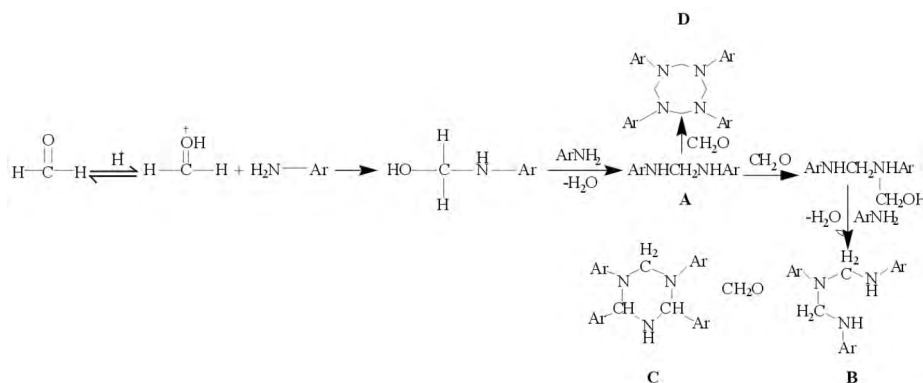


图5 反应机理推测

Fig.5 Speculation of reaction mechanism

Ghandi 用摩尔比为 3 : 2 的 2-氨基嘧啶与甲醛反应, 在反应过程中通过薄层色谱 (TLC) 检测到了二亚甲基三芳胺类产物 B 的存在, 产物 B 再与额外的甲醛反应生成了产物 C^[8]. Randaccio^[12] 报道了芳胺和多聚甲醛在甲苯中的回流条件反应合成了四亚甲基四芳胺, 推测了亚甲基二芳胺为中间体, 为证明此结论, 本文研究了反应时间对亚甲基二芳胺产率的影响, 结果见图6. 由图6可见: 亚甲基二芳胺化合物1b产率随着反应时间的增加而加大, 说明亚甲基二芳胺存在并为中间体, 而产物1b不能进一步反应形成三亚甲基三芳胺和四亚甲基四芳胺产物, 可能与其空间位阻有关. Giumanini 等^[7] 合成了大量的亚甲基亚芳胺类产物, 其中包括 1a、2f、2g、2h、3a, 通过核磁共振等手段证明了各类亚甲基亚芳胺产物的存在.

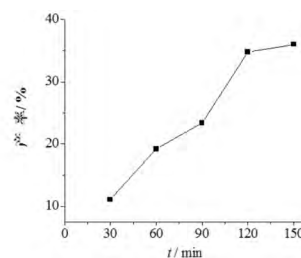


图6 反应时间对亚甲基二芳胺产率的影响

Fig.6 Effect of reaction time on the yield of methylene diarylamine

3.3 合成方法比较

已有研究以苯二胺为原料, 通过超声波辅助, 使用芳胺和甲醛水溶液在乙醇中加热回流反应, 或者以氟苯胺和水甲醛为原料, 微波法合成三亚甲基三芳胺; 这两种反应后续处理包括静置沉淀、过滤、萃取, 旋蒸、柱层析. 而溶剂热法较常规的加热回流法和超

声法更有效率. 本文以4种产物为例, 加热时间均为2 h, 发现溶剂热法产率较常规加热高(见表4).

表4 不同合成方法和反应时间的产率对比表

Tab. 4 Yield comparison of different synthesis methods and different reaction time

化合物	t/min	不同加热方法产率/%	
		油浴	溶剂热
1b	120	18.5	34.8
1c	120	7.2	18.3
2a	60	13.3	11.9
	120	17.9	41.6
	180	20.1	47.3
2d	120	31.2	58.1

注: 化合物**1b**和**1c**的加热溶剂为乙醇, 化合物**2a**和**2d**的加热溶剂为甲苯

化合物**2a**在1 h时溶剂热法产率低于常规油浴加热, 由于加热时间太短而原料尚未完全溶解, 此时回流加热更能充分反应. 加热3 h在原料完全溶解情况下, 溶剂热法产率较常规加热回流法相比大大提

高. 且溶剂热法反应后无原料残留, 后续处理更简单; 反应釜冷却后有晶体析出, 证明反应更完全. 它还能灵活多变地与其他反应方法结合. 因此, 溶剂热法是一种以芳胺和多聚甲醛为原料, 在不同条件下制备亚甲基二芳胺、三亚甲基三芳胺、四亚甲基四芳胺类化合物通用的方法.

3.4 产物的光物理性能

表5和图7为相同条件下化合物**1b**、**1c**、**2a**、**2d**、**2e**的紫外吸收光谱, 由表5和图7可见: 这类化合物的紫外吸收光谱主要集中在苯环的B带吸收, 化合物**1b**在272.50 nm有强吸收峰, 在227.50 nm有宽带吸收峰; 化合物**1c**在296.50 nm有强吸收峰并发生了红移, 在226.00 nm有宽带吸收峰; 化合物**2a**和**2d**均在251.50 nm有强吸收峰; 化合物**2e**在288.00 nm有强吸收峰, 在243.00 nm有宽峰并出现红移.

表5 化合物**1b**、**1c**、**2a**、**2d**、**2e**紫外吸收光谱数据

Tab. 5 UV absorption spectrum data of compound **1b** **1c** **2a** **2d** **2e**

化合物	λ (abs) / nm ^a	E_m (Slit) / nm	λ (E_m) / nm ^b	E_x (Slit) / nm	λ (E_x) / nm	I^c
1b	296.50 (3.760) , 226.00 (1.251)	10	325	5	279	267.1
1c	272.50 (1.326) , 227.50 (2.034)	10	338	5	299	240.6
2a	251.50 (3.247)	10	341	5	303	269.8
2d	251.50 (1.721)	10	347	5	286	279.4
2e	288.00 (0.450) , 243.00 (1.950)	10	350	5	306	467.0

注: a表示紫外溶剂为CH₂Cl₂; b表示固体荧光; c表示荧光强度

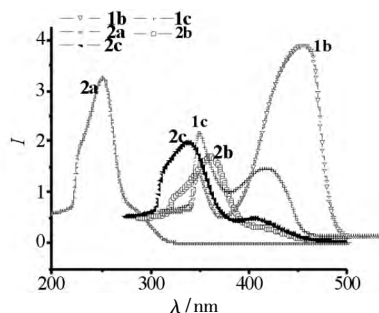


图7 化合物**1b**、**1c**、**2a**、**2d**、**2e**紫外光谱

Fig. 7 UV spectra of compound **1b** **1c** **2a** **2d** and **2e**

化合物**1b**、**1c**、**2a**、**2d**、**2e**的荧光光谱见图8. 由图8可见: 它们具有的荧光发射峰在320~350 nm, **1b**、**1c**为亚甲基二芳胺产物, 其荧光发射峰比亚甲基三芳胺小, 但又保持在一定的范围内, 说明这一类化合物的荧光发射主要集中在苯环上, 苯环间由不同数目的碳氮键连接, 荧光发射峰增大. 亚甲基二芳胺产物只有2个苯环, 三亚甲基三芳胺有3个苯环, 所以

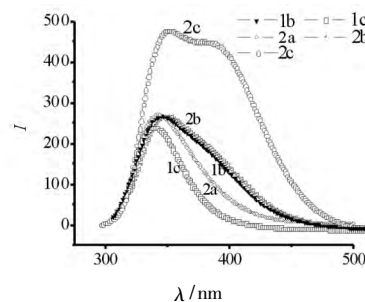


图8 化合物**1b**、**1c**、**2a**、**2d**、**2e**的荧光光谱

Fig. 8 Fluorescence spectra of compound **1b** **1c** **2a** **2d** and **2e**

荧光强度增强. 三亚甲基三芳胺上连接不同的取代基也是荧光发射峰和荧光强度发生改变的原因, 但是它们的荧光发射峰的变化范围不是很大, 说明其光物理性能稳定, 荧光性能良好, 使之成为生物荧光探针及为亚甲基二芳胺类物质成分残留检测提供了支持.

3.5 晶体结构

化合物**1c**的分子结构图和结构堆积图分别见图

9 和图 10, 它的分子通过碳氮键连接两个苯基吡唑骨架组成。

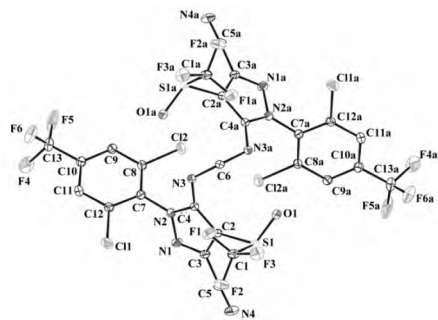


图 9 化合物 1c 的分子结构图

Fig. 9 Molecular structure of compound 1c

化合物 1c 的晶胞参数、部分键长数据和部分键角数据分别见表 6、表 7 和表 8。由表 6~8 可知: 晶胞参数 $a = 20.0584(9) \text{ \AA}$ $b = 16.1373(7) \text{ \AA}$ $c = 10.6232(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 93.283^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ 晶胞的体积为 $3433.1(3) \text{ \AA}^3$ 苯环内键角的理想角度为 120° ^[13, 14] 而实际角度

介于 $118 \sim 120^\circ$ 。N(3) C(6) 的键长为 $1.342(6) \text{ \AA}$ 表示碳氮单键; C(8) C(9) H(9) 的键角为 $116.8(13)^\circ$ N(2) N(1) C(2) 的键角为 $118.5(4)^\circ$ 属于正常的键角范围之内。产物 1c 中吡唑环的苯环和五元环以一定的扭曲角存在, 两个吡唑环骨架由碳氮键连接起来的, 两个骨架之间的连接处呈 C(4) N(3) C(6) 成 $133.6(5)^\circ$ 的二面角。

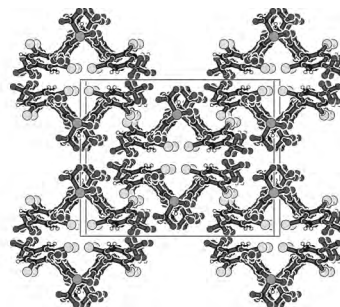


图 10 化合物 1c 的结构堆积图

Fig. 10 Structure stacking diagram of compound 1c

表 6 化合物 1c 的晶胞参数

Tab. 6 Unit cell parameters of compound 1c

参数	数据	参数	数据
分子式	$C_{25}H_8C_{14}F_{12}N_8O_2S_2$	Z	4
分子量	886.31	$\rho_{\text{calc}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^3)$	1.715
T / K	293.15	μ / mm^{-1}	5.275
晶系	单斜	F(000)	1752
空间群	$P1(21)/c1$	晶体尺寸 / mm^3	$0.2 \times 0.2 \times 0.2$
a / \AA	20.0584(9)	2θ 范围 / ($^\circ$)	$3.517 \sim 71.336$
b / \AA	16.1373(7)	参数范围	$-22 \leq h \leq 24, -11 \leq k \leq 19, -12 \leq l \leq 13$
c / \AA	10.6232(5)	收集回响	11572
$\alpha / ^\circ$	90	数据 / 限制 / 参数	3311 / 0 / 241
$\beta / ^\circ$	93.283(4)	F^2	1.024
$\gamma / ^\circ$	90	最终 R 指数 [$I > 2\sigma(I)$]	$R^1 = 0.0653$ $\mu R^2 = 0.1564$
V / \AA^3	3433.1(3)	最终 R 参数(所有数据)	$R^1 = 0.1156$ $\mu R^2 = 0.1971$

表 7 化合物 1c 的部分键长数据

Tab. 7 Partial bond length data for compound 1c

成键原子	键长 / \AA	成键原子	键长 / \AA
Cl(1) C(1)	1.729(6)	N(2) C(3)	1.316(7)
S(1) O(1)	1.478(4)	N(4) C(8)	1.130(7)
S(1) C(4)	1.740(5)	C(12) C(11)	1.500(9)
S(1) C(5)	1.878(7)	C(7) N(3) #1	1.451(5)
F(1) C(5)	1.308(7)	C(7) H(7A)	0.9700
F(2) C(5)	1.309(7)	C(7) H(7B)	0.9700
F(3) C(5)	1.319(7)	C(6) C(4)	1.391(7)
F(4) C(12)	1.291(9)	C(4) C(3)	1.426(7)
F(5) C(12)	1.219(9)	C(2) C(1)	1.385(7)
F(6) C(12)	1.290(9)	C(2) C(9)	1.385(8)
N(3) H(3)	0.8600	C(3) C(8)	1.445(8)
N(3) C(7)	1.451(5)	C(13) H(13)	0.9300
N(3) C(6)	1.342(6)	C(13) C(11)	1.365(8)
N(1) N(2)	1.381(6)	C(11) C(10)	1.381(8)
N(1) C(6)	1.368(6)	C(10) H(10)	0.9300
N(1) C(2)	1.417(7)	C(10) C(9)	1.389(8)

表8 化合物1c的部分键角数据
Tab.8 Partial bond angle data for compound 1c

成键原子				键角/°	成键原子				键角/°	成键原子				键角/°
C(7)	N(3)	H(3)		117.4	N(3)	C(7)	H(7B)	108.7	C(13)	C(11)	C(12)		119.3(6)	
C(6)	N(3)	H(3)		117.4	H(7A)	C(7)	H(7B)	108.7	C(2)	C(1)	Cl(1)		120.4(4)	
C(6)	N(3)	C(7)		125.2(4)	N(3)	C(6)	N(1)	120.5(4)	C(13)	C(1)	Cl(1)		118.2(4)	
N(2)	N(1)	C(2)		118.5(4)	N(3)	C(6)	C(4)	133.6(5)	C(13)	C(1)	C(2)		121.4(5)	
C(6)	N(1)	N(2)		103.4(4)	N(1)	C(6)	C(4)	105.9(4)	C(11)	C(10)	H(10)		120.5	
F(4)	C(12)	C(11)		112.6(6)	C(6)	C(4)	S(1)	135.7(4)	C(11)	C(10)	C(9)		118.9(5)	
F(5)	C(12)	F(4)		108.2(8)	C(6)	C(4)	C(3)	104.3(4)	C(9)	C(10)	H(10)		120.5	
F(5)	C(12)	F(6)		109.1(8)	C(3)	C(4)	S(1)	120.0(4)	C(2)	C(9)	Cl(2)		119.2(4)	
F(5)	C(12)	C(11)		115.8(7)	C(1)	C(2)	N(1)	121.2(5)	C(2)	C(9)	C(10)		120.9(5)	
F(6)	C(12)	F(4)		97.2(7)	C(9)	C(2)	N(1)	120.3(5)	C(10)	C(9)	Cl(2)		120.0(5)	
F(6)	C(12)	C(11)		112.2(7)	C(9)	C(2)	C(1)	118.4(5)	F(1)	C(5)	S(1)		115.3(4)	
N(3)#1	C(7)	N(3)		114.1(5)	N(2)	C(3)	C(4)	113.3(5)	F(1)	C(5)	F(2)		110.1(6)	
N(3)#1	C(7)	H(7A)		108.7	N(2)	C(3)	C(8)	120.2(5)	F(1)	C(5)	F(3)		107.4(5)	
N(3)	C(7)	H(7A)		108.7	C(4)	C(3)	C(8)	126.5(5)	F(2)	C(5)	S(1)		107.2(4)	
C(7)	N(3)	H(3)		117.4	C(11)	C(13)	H(13)	120.5	F(2)	C(5)	F(3)		108.3(5)	
C(6)	N(3)	H(3)		117.4	C(11)	C(13)	C(1)	119.0(5)	F(3)	C(5)	S(1)		108.4(5)	
C(6)	N(3)	C(7)		125.2(4)	C(1)	C(13)	H(13)	120.5	N(4)	C(8)	C(3)		175.7(7)	

4 结语

本文以芳胺和多聚甲醛为初始原料,使用溶剂热法对芳胺类化合物与甲醛在不同条件和溶剂下进行反应,成功合成了亚甲基二芳胺、三亚甲基三芳胺、四亚甲基四芳胺类衍生物,并利用 IR、¹H NMR、MS 和元素分析表征手段确认了其结构。通过紫外和荧光分析,认为此类亚甲基二芳胺、三亚甲基三芳胺、四亚甲基四芳胺类物质具有较稳定的光物理性能,可用于生物荧光探针、残留物检测等。通过与常规加热回流法比较,发现溶剂热法一锅合成的后续处理简单、操作简便、产率明显提升,是一种一步合成亚甲基二芳胺、三亚甲基三芳胺(氢化均三嗪)和四亚甲基四芳胺的通用方法。

参 考 文 献

- [1] 吕银祥, 邹振光, 徐伟等. 亚甲基二胺衍生物的合成新方法及其结构表征[J]. 复旦学报(自然科学版), 2007, 37(46): 286-290.
- [2] Desolms S J. *N,N,N',N'*-tetramethylmethanediamine. A simple effective Mannich reagent[J]. J Org Chem, 1976, 41(15): 2650-2651.
- [3] 宋红燕, 王鹏, 覃光明等. 一锅法合成二硝基五亚甲基四胺反应机理的研究[J]. 有机化学, 2010, 30(3): 414-418.
- [4] Lu Y X, Liu C M, Zou Z G et al. Bis(4-phenylpiperazin-1-yl) methane[J]. Acta Cryst, 2003, 59(12): o1960-o1961.
- [5] Dandia A, Arya K, Sati M, Sarawgi P. Green chemical synthesis of fluorinated 1,3,5-triaryl-s-triazines in aqueous medium under microwaves as potential antifungal agents[J]. J Fluorine Chem, 2004, 125(9): 1273-1277.
- [6] Giuanini A G, Verardo G, Zangrando E et al. Revisitation of formaldehyde aniline condensation. VII. 1, 3, 5-Triarylhexahydro-sym-triazines and 1,3,5,7-tetraaryl-1,3,5,7-tetrazocines from aromatic amines and paraformaldehyde[J]. Journal für Praktische Chemie, 1987, 329(6): 1087-1103.
- [7] Singh A K, Shukla S K, Quraishi M A. Ultrasound mediated green synthesis of hexa-hydro triazines[J]. J Mater Environ Sci, 2011, 2(4): 403-406.
- [8] Ghandi M, Salimi F, Olyaei A. Novel reaction of *N,N'*-bis(aryl)methanediamines with formaldehyde. Synthesis of some new 1,3,5-triaryl-1,3,5-hexahydrotriazines[J]. Molecules, 2006, 11: 556-563.
- [9] 陈连清, 周泉, 黄林伟等. 邻菲啉缩单胺类席夫碱衍生物及其铜配合物的合成和光物理性能研究[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2016, 35(1): 1-6.
- [10] 唐和清, 阮玉凤, 聂刚等. 溶剂热制备纳米 Fe₃O₄ 及其高效 Fenton 降解 4-氯苯酚[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2016, 35(2): 1-5.
- [11] 祁楠, 陈兴, 程佰柏. 芳醛与芳胺的缩合反应及产物的倍频效应[J]. 精细化工, 1997, 14(1): 21-24.
- [12] Randaccio L, Zangrando E, Gei M H, Giuanini A G. The cyclic tetramer of *N*-methylethaniline: An X-ray diffraction structure determination[J]. Journal für Praktische Chemie, 1987, 329(2): 187-194.
- [13] 李卓民. 9-苄席夫碱衍生物的合成、晶体结构及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012: 37-47.
- [14] 金龙飞, 范昕, 金呈之等. L-谷氨酸-5-甲酯金属铜化合物的合成、表征及生物活性[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2012, 31(2): 15-49.