

· 研究简报 ·

1-(4-叔丁基苯基)-1,1-二[4-(4-硝基苯氧基)]苯基乙烷的 合成及其溶解性研究

严正星, 孙 羽, 秦主伟, 王 聪, 尹大学*

(青海师范大学 化学化工学院, 青海 西宁 810000)

摘要: 以叔丁基苯为起始原料, 经 3 步反应制得了一种新化合物 1-(4-叔丁基苯基)-1,1-二[4-(4-硝基苯氧基)]苯基乙烷(**3**), 总收率 61.14%, 其结构经 ^1H NMR 和 IR 表征。**3** 可溶于非极性溶剂(石油醚除外)和极性非质子溶剂。

关键词: 二硝基苯醚; 叔丁基; 合成; 溶解性

中图分类号: O625.61

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.2018.08.17316

Synthesis and Solubility of 1-(4-*Tert*-butylphenyl)- 1,1-bis [4-(4-nitrophenoxy)] phenyl Ethane

YAN Zheng-xing, SUN Yu, QIN Zhu-wei, WANG Cong, YIN Da-xue*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810000, China)

Abstract: A novel compound, 1-(4-*tert*-butylphenyl)-1,1-bis [4-(4-nitrophenoxy)] phenyl ethane (**3**), was synthesized by a three-step reaction from *t*-butylbenzene, with overall yield of 61.14%. The structure was characterized by ^1H NMR and IR. **3** could dissolve in non-polar solvents (except petroleum ether) and polar aprotic solvents.

Keywords: dinitrophenyl ether; *tert*-butyl; synthesis; solubility

芳香二胺是制备聚酰亚胺和聚酰胺的重要单体^[1-3], 也常用于合成药品、香料、偶氮染料和除草剂^[4-6], 以及作为耐热性环氧树脂和聚氨酯等高分子化合物的交联剂^[7-8]。其合成通常是通过还原芳香二硝基化合物完成。

含苯基的芳香二硝基苯醚类化合物[如 1,3-二(4-硝基苯氧基)苯、4,4'-氧代二(硝基苯)、1,3-二(3-硝基苯氧基)苯等]的溶解性较差, 其纯化和应用受到限制。引入叔丁基和三苯甲基结构可改善有机化合物的溶解性^[9-11]。

鉴于此, 本文通过 Friedel-Crafts 酰基化、亲

电取代和亲核取代 3 步反应, 将叔丁基和三苯甲基结构引入二硝基苯醚中, 合成了一种新化合物 1-(4-叔丁基苯基)-1,1-二[4-(4-硝基苯氧基)]苯基乙烷(**3**, Scheme 1), 总收率 61.14%, 其结构经 ^1H NMR 和 IR 表征。并对 **3** 在多种溶剂中的溶解性进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

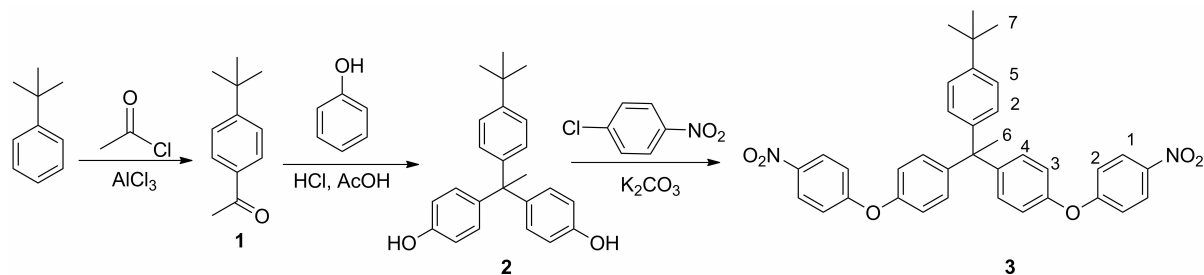
Bruker AVANCE III HD 400 MHz 型核磁共振

收稿日期: 2018-02-11; 修订日期: 2018-06-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21262025)

作者简介: 严正星(1993-), 男, 汉族, 青海西宁人, 硕士研究生, 主要从事高分子化学与物理的研究。

通信联系人: 尹大学, 教授, E-mail: ydx@qhnu.edu.cn



Scheme 1

仪(CDCl_3 为溶剂,TMS为内标);IR-408型红外光谱仪(KBr压片)。

所用试剂均为分析纯。

1.2 合成

(1) 1的合成

在三口瓶中加入二氯甲烷 40 mL,搅拌下加入无水三氯化铝 40.00 g(0.3 mol),冰水浴冷却至 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,加入叔丁基苯 41.00 g(0.3 mol),于 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 缓慢滴加乙酰氯 25.00 g(0.3 mol),滴毕(滴加速度 2 滴/秒),反应 2 h。搅拌下倒入冰水-稀盐酸(100 mL)中,分液,水相用二氯甲烷($3 \times 20\text{ mL}$)萃取,合并有机相,用 5% NaCO_3 溶液洗涤,分液,有机相用无水氯化钙干燥,常压蒸馏(除去低于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的馏分),剩余物减压蒸馏(-0.05 MPa),收集 $180 \sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 馏分得无色油状液体 **1** 38.05 g,产率 70.68%; IR ν : 838.30, 1 270.67, 1 357.25, 1 606.56, 1 685.38, 2 964.39 cm^{-1} 。

(2) 2的合成

在圆底烧瓶中加入 **1** 8.81 g(50 mmol),苯酚 47.00 g(500 mmol),乙酸 50 mL 和浓盐酸 60 mL,搅拌下于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 48 h。密封,于 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 静置析晶(2~3 d后有白色晶体析出),抽滤,滤饼用甲苯重结晶得白色晶体 **2** 3.69 g,产率 43.21%, m. p. $165\text{ }^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ δ : 9.24(s, 2H Ar-OH), 7.78~6.13(m, 12H, ArH), 3.39(s, H_2O), 2.51(s, $\text{DMSO}-d_6$), 2.30(s, Ph- CH_3), 1.99(s, 3H, CH_3), 1.26(s, 9H, *t*-Bu); $^{13}\text{C NMR}$ δ : 155.59(s), 148.08(s), 147.21(s), 140.12(s), 129.63(s), 128.32(s), 124.87(s), 114.89(s), 50.72(s), 39.99(dp, $J = 42.0\text{ Hz}$, 21.0 Hz), 34.44(s), 31.64(s); IR ν : 831, 1 179, 1 223, 1 364, 1 438, 1 509, 1 596, 1 611, 2 962, 3 026, 3 404 cm^{-1} 。

(3) 3的合成

在圆底烧瓶中加入 **2** 1.25 g(3.6 mmol),对氯硝基苯 2.28 g(14 mmol),无水 K_2CO_3 1.93 g(14 mmol)和 DMF 10 mL,回流反应 6 h。倒入二氯甲烷(30 mL)中,依次用饱和氯化钠溶液洗涤,用无水硫酸镁干燥,过滤,滤液旋蒸除去二氯甲烷,残余物经硅胶柱层析(洗脱剂:石油醚/乙酸乙酯 = 20/1, V/V)纯化得白色粉末 **3** 1.37 g,产率 69.54%; $^1\text{H NMR}$ δ : 8.24(d, $J = 9.2\text{ Hz}$, 4H, 1-H), 7.35(d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 2H, 5-H), 7.29(s, 1H, CDCl_3), 7.20(d, $J = 8.8\text{ Hz}$, 4H, 3-H), 7.07(d, $J = 9.2\text{ Hz}$, 6H, 2-H), 7.03(d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 4H, 4-H), 2.24(s, 3H, 6-H), 1.35(s, 9H, 7-H); IR ν : 749, 881, 956, 1 015, 1 163, 1 247, 1 345, 1 487, 1 519, 1 586, 1 614, 1 669, 2 920, 2 965, 3 204, 3 421 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 合成

双酚化合物的合成方法主要有:硫酸法、氯化氢气体法、离子交换树脂法、分子筛法和杂多酸法等^[12]。合成**2**时,借鉴了 Silva 等^[13]的合成方法,以冰乙酸为溶剂,浓盐酸为催化剂,采用“一锅法”于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 合成了目标产物。根据 Gottlieb 等^[14]的研究,确定了**2**中氢的特征峰,其中 $\delta 3.39(\text{s})$ 为水的吸收峰, $\delta 2.51(\text{s})$ 为残留溶剂 DMSO 的吸收峰, $\delta 2.30(\text{s})$ 为甲苯中甲基氢的特征峰。由此可见,**2** 中混有少量甲苯,推测是重结晶后晶体中包含有少量甲苯。

2.2 溶解性能

表 1 为**3**在多种溶剂中的溶解性能。由表 1 可知,**3**可溶于除石油醚之外的非极性溶剂(苯,氯仿,四氯化碳,乙醚),溶于极性非质子溶剂(二氯甲烷,乙腈,四氢呋喃,DMSO,丙酮,吡啶,乙酸

乙酯,DMF),不溶于极性质子溶剂(乙醇,乙酸,水)。

表 1 3 的溶解性能*
Table 1 Dissolution performance of 3

溶剂	溶解性	溶剂	溶解性	溶剂	溶解性
CH ₂ Cl ₂	+	THF	+	EtOH	-
CHCl ₃	+	DMSO	+	AcOH	-
CCl ₄	+	CH ₃ COCH ₃	+	H ₂ O	-
Et ₂ O	+	Py	+	PE	-
苯	+	CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	+		
CH ₃ CN	+	DMF	+		

* + :溶解, - :不溶。

3 结论

以叔丁基苯为起始原料,经 3 步反应制得了一种新化合物 1-(4-叔丁基苯基)-1,1-二[4-(4-硝基苯氧基)]苯基乙烷(3),总收率 61.14%。3 可溶于非极性溶剂(石油醚除外)和极性非质子溶剂。

参考文献

[1] 陈文涛,汪称意,陈云云,等. 一种含氟芳香二胺及其聚砜酰亚胺的合成与表征[J]. 高分子学报, 2014,(02):226-232.

[2] 严辉,范和平. 新型芳香二胺的合成及其聚酰亚胺的应用研究[J]. 绝缘材料,2007,(01):48-50,54.

[3] 汪称意,李光,江建明. 一种含三氟甲基取代不对称芳香二胺及其可溶性透明聚酰亚胺的合成与表征[J]. 化学学报,2008,(22):2569-2573.

[4] 王玉良. 硝基二苯醚类及溴代羟基二苯醚类化合物的合成与生物活性研究[D]. 成都:四川大学, 2004.

[5] 王慧丽. 多溴代芳香二硝基化合物的合成与研究[D]. 西宁:青海师范大学,2012.

[6] 赵继全,贾志祥,任连生. 4,4'-二氨基二苯醚的合成[J]. 化学试剂,1995,17(6):376-375.

[7] 陈其亮,张淑芬,杨锦宗. 取代硝基二苯醚的合成[J]. 化学通报,2000,7:37-39.

[8] 咎超. 多溴代二胺基三苯醚单体及其聚酰亚胺的合成与研究[D]. 西宁:青海师范大学,2013.

[9] 李从严,伊朗,徐舒婷,等. 含叔丁基、醚键和双酚 A 单元可溶性聚酰亚胺的合成与表征[J]. 高分子学报,2016,(07):938-945.

[10] AYALA D, LOZANO J E, ABAJO J D, *et al.* Synthesis and characterization of novel polyimides with bulky pendant groups[J]. Journal of Polymer Science:Part A: Polymer Chemistry,1999,37:805-814.

[11] LIAW D J, LIAW B Y. Synthesis and characterization of new poly(amide-imide)s from 1,4-bis(4-trimellitimidophenoxy)-2-*tert*-butylbenzene with various diamines[J]. Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry,1998,36:2301-2307.

[12] 李春明. 双酚系列化合物的合成[D]. 湘潭:湘潭大学,2009.

[13] ANUJA D S, JIN K L, XAVIER A, *et al.* Study of the structure-properties relationship of phenolic molecular glass resists for next generation photolithography[J]. Chemistry of Materials,2008,20:1606-1603.

[14] HUGO E G, VADIM K, ABRAHAM N. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities[J]. Journal of Organic Chemistry,1997,62:7512-7515.