

室温固相反应一步合成 N-(4-羟基-3-甲氧基苯基亚甲基)-对甲苯胺

李人宇^{1,2}, 李咏梅³, 杨绪杰², 陆路德², 汪 信²

(1 连云港师范高等专科学校, 江苏 连云港 222006)

(2 南京理工大学材料化学实验室, 江苏 南京 210094)

(3 淮海工学院化工系, 江苏 连云港 222005)

[摘要] 以对甲苯胺和香草醛为原料, 通过室温固相反应一步合成 Schiff 碱 N-(4-羟基-3-甲氧基苯基亚甲基)-对甲苯胺 ($C_{15}H_{15}NO_2$), 反应在 15 min 内完成, 产率 92%, 分别用元素分析、X 射线粉末衍射谱、红外光谱和核磁共振氢谱对产物进行了表征。

[关键词] N-(4-羟基-3-甲氧基苯基亚甲基)-对甲苯胺, Schiff 碱, 室温固相反应, 表征

[中图分类号] O625.632 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009)04-0065-03

One Step Synthesis of N-(4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)-*p*-methylaniline by Solid Phase Reaction at Room Temperature

Li Renyu^{1,2}, Li Yongmei³, Yang Xujie², Lu Lude², Wang Xin²

(1 Lianyungang Teaching College Lianyungang 222006, China)

(2 Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(3 Department of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology Lianyungang 222005, China)

Abstract N-(4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)-*p*-methylaniline ($C_{15}H_{15}NO_2$) was synthesized by the one step solid phase reaction of *p*-methylaniline with vanillin at room temperature without solvent. The reaction was completed in 15 min and the yield was 92%. The product was characterized by elemental analysis, X-ray powder diffraction, IR and 1H NMR.

Key words N-(4-hydroxy-3-methoxyphenylmethylene)-*p*-methylaniline, schiff base, solid phase reaction at room temperature, characterization

Schiff 于 1864 年首次报道了醛或酮与伯胺发生缩合反应, 生成含甲亚胺基的化合物 $R^1R^2C=NR^3$, 人们把这类物质称为 Schiff 碱^[1,2]. Schiff 碱及其配合物由于具有杀菌抗病^[3]、可逆结合氧气^[4]、光致和热致变色^[5]、非线性光学^[6]、磁性^[7]、催化^[8]等一系列优良性能, 关于其合成、结构和应用的研究长盛不衰. Schiff 碱的合成普遍采用溶液合成方法, 反应需要有机溶剂和加热^[1]. 室温和低热固相反应具有不使用溶剂、节省能源、设备和操作简单、选择性好、产率高、环境污染小等优点, 作为一种化学合成手段符合绿色化学的原则和要求^[9]. 本文中, Schiff 碱 N-(4-羟基-3-甲氧基苯基亚甲基)-对甲苯胺首次通过室温固相反应一步合成, 分别用元素分析、X 射线粉末衍射谱、红外光谱和核磁共振氢谱对产物进行了表征和研究.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Perkin-Elmer 240C 元素分析仪 (美国 Perkin-Elmer 公司); Bruker D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪, Cu

收稿日期: 2009-03-18

基金项目: 连云港市科技项目 (SH0816) 资助.

通讯联系人: 李人宇, 博士, 副教授, 研究方向: 有机化学. E-mail: lirenyu518@163.com.

靶 $K\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 05\ \text{nm}$) 射线 (德国 Bruker 公司); Bruker VECTOR-22 型红外光谱仪 (德国 Bruker 公司); Bruker DRX-300 MH 核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司). 所用试剂均为市售分析纯或化学纯, 没有经过进一步纯化.

1.2 Schiff 碱的室温固相合成

室温 (30°C) 下, 将 $0.535\ 8\ \text{g}$ ($5\ \text{mmol}$) 对甲苯胺粉末 (浅淡黄色) 与 $0.760\ 8\ \text{g}$ ($5\ \text{mmol}$) 香草醛粉末 (白色) 置于玛瑙研钵中研磨 $15\ \text{min}$, 反应体系颜色为白色 (微黄), 得到固相反应粗产物. 用少量无水乙醇洗涤、干燥, 得到固相产物, 产率 92% . 反应方程式如下:



为了加以对照, 按传统溶液合成方法将等物质的量的对甲苯胺和香草醛在无水乙醇介质中加热回流, 分离得到溶液反应产物, 产率 83% . 产率较固相反应低主要是由于溶液反应体系受到化学平衡的制约, 反应达到平衡后不能完全进行到底. 而固相反应由于研磨过程中生成的水不断挥发, 反应完全进行, 因此固相反应的产率高.

2 结果与讨论

2.1 元素分析

固相产物的元素分析在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪上测定, 按 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ 计算, 计算值 (%): C 74.67 , H 6.27 , N 5.81 ; 实验值 (%): C 74.51 , H 6.23 , N 5.89 , 实验值与计算值一致.

2.2 X 射线粉末衍射谱

反应物及产物的 X 射线粉末衍射在 Bruker D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪上测定, 香草醛 (a)、对甲苯胺 (b)、固相反应粗产物 (c) 与溶液反应产物 (d) 的 X 射线粉末衍射谱如图 1 所示. 从固相反应粗产物的 X 射线粉末衍射谱上看出, 反应物的衍射峰完全消失, 说明发生了固相反应, 且反应进行得非常完全; 在没有 N-(4-羟基-3-甲氧基苯基亚甲基)-对甲苯胺标准图谱的情况下, 可将溶液反应产物的衍射谱作为对照标准, 固相反应粗产物与溶液反应产物相比衍射峰位置一致, 说明 2 种方法所得产物相同, 某些衍射峰强度稍有差别是由于 2 种方法所得产物的晶体粉末中某些晶面生长的完美程度不同所致.

2.3 红外光谱

红外光谱在 Bruker VECTOR-22 型红外光谱仪上测定, KBr 压片, 如图 2 所示. 固相反应粗产物 (S) 的红外光谱为 ν/cm^{-1} : $2\ 934$, $1\ 620$, $1\ 587$, $1\ 511$, $1\ 458$, $1\ 427$, $1\ 279$, $1\ 212$, $1\ 182$, $1\ 154$, $1\ 120$, $1\ 027$, 969 , 934 , 863 , 824 , 772 , 720 , 611 , 525 , 458 . 溶液反应产物 (L) 的红外光谱为 ν/cm^{-1} : $2\ 936$, $1\ 620$, $1\ 586$, $1\ 511$, $1\ 457$, $1\ 427$, $1\ 280$, $1\ 212$, $1\ 181$, $1\ 154$, $1\ 119$, $1\ 027$, 969 , 934 , 863 , 823 , 771 , 720 , 611 , 524 , 457 . 固相反应和溶液反应所得产物红外吸收峰的位置和强度一致, 说明固相反应与溶液反应的产物相同. 在产物的红外光谱中发现反应物对甲苯胺上氨基的 N-H

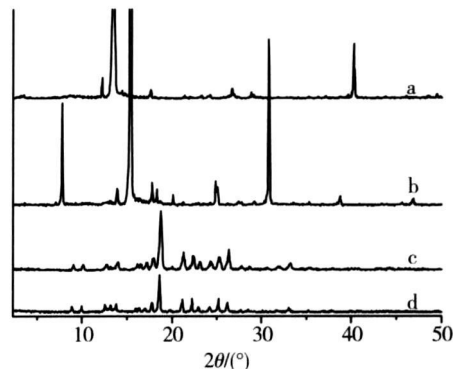


图 1 反应物及产物的 X 射线粉末衍射谱

Fig.1 The X-ray powder diffraction patterns of the reactants and products

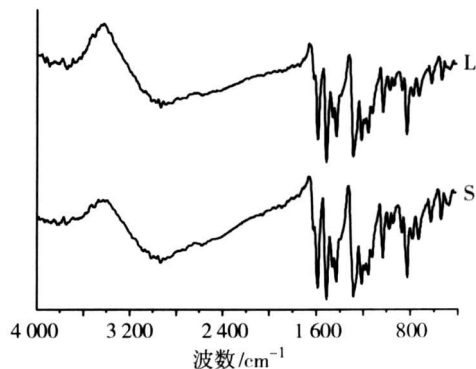


图 2 反应产物的红外光谱

Fig.2 IR spectra of the products

反对称伸缩振动、对称伸缩振动和香草醛上羰基的 $C=O$ 伸缩振动等红外特征吸收峰均消失, 说明发生了固相反应. $C=N$ 伸缩振动特征吸收峰出现在 1620 cm^{-1} ; 说明产物为 Schiff 碱.

2.4 核磁共振氢谱

固相产物的核磁共振氢谱在 Bruker DRX-300MHz 核磁共振仪上测定, CDCl_3 为溶剂, 如图 3 所示, 其中 8.32×10^{-6} 处的单峰 (1H) 为 Schiff 碱特征基团 $-N=CH-$ 上的 H 原子. $\delta(\times 10^{-6})$: 2.33 (s, 3H, CH_3), 3.95 (s, 3H, OCH_3), 6.94 ~ 6.96 (d, $J_{5-6} = 8.1\text{ Hz}$, 1H, H-6), 7.07 ~ 7.10 (d, $J = 8.3\text{ Hz}$, 2H, H-3, H-4), 7.15 ~ 7.18 (d, $J = 8.3\text{ Hz}$, 2H, H-1, H-2), 7.20 ~ 7.23 (dd, $J_{5-6} = 8.1\text{ Hz}$, $J_{5-7} = 1.5\text{ Hz}$, 1H, H-5), 7.59 (d, $J_{5-7} = 1.5\text{ Hz}$, 1H, H-7), 8.32 (s, 1H, $-N=CH-$), H 原子编号见反应方程式.

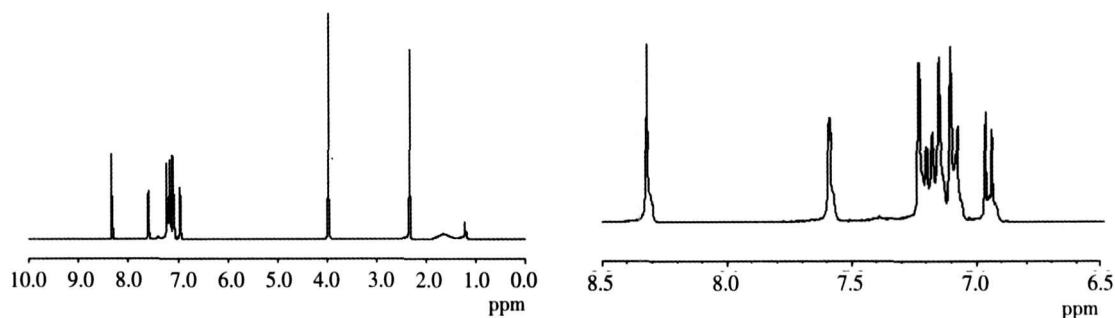


图 3 固相产物的核磁共振氢谱

Fig.3 NMR spectra of the product by solid phase reaction

3 结论

实验结果表明: 以对甲苯胺与香草醛为原料, 采用室温固相反应一步合成 N-(4-羟基-3-甲氧基苯基亚甲基)-对甲苯胺, 反应可在 15 min 内完成, 产率 92%. 通过元素分析、X 射线粉末衍射谱、红外光谱和核磁共振氢谱的表征说明固相反应进行得非常完全, 产物为 Schiff 碱. 与溶液合成方法相比, 该反应具有不使用溶剂、节省能源、操作工艺简单、反应迅速、选择性好、产率高、环境污染少等优点.

[参考文献]

- [1] Layer RW. The chemistry of imines[J]. Chemical Reviews, 1963, 63(5): 489-510
- [2] Yanada S. Advancement in stereochemical aspects of Schiff base metal complexes[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1999, 190/192: 537-555
- [3] Ali M A, Livingstone S E. Metal complexes of sulphur-nitrogen chelating agents[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1974, 13(2/3): 101-132
- [4] Jones R D, Summerville D A, Basolo F. Synthetic oxygen carriers related to biological systems[J]. Chemical Reviews, 1979, 79(2): 139-178
- [5] Aminoto K, Kawato T. Photochromism of organic compounds in the crystal state[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2005, 6(4): 207-226
- [6] Karaka A, Elmali A, Ünver H, et al. Nonlinear optical properties of some derivatives of salicylaldehyde-based ligands[J]. Journal of Molecular Structure, 2004, 702(1/3): 103-110
- [7] Elmali A, Elman Y. Magnetic properties and structure of a Cu^{II} Dy^{III} heteronuclear schiff base complex[J]. Journal of Molecular Structure, 2005, 737(1): 29-33
- [8] Rannauth R, Al-Juai S, Motevalli M, et al. Synthesis, structure, and catalytic oxidation chemistry from the first oxo-imido schiff base metal complexes[J]. Inorganic Chemistry, 2004, 43(13): 4072-4079
- [9] 周益明, 忻新泉. 低热固相合成化学[J]. 无机化学学报, 1999, 15(3): 273-292

[责任编辑: 顾晓天]