

杯[8]芳烃母体化合物的合成

耿天奇, 曹端林, 李永祥, 王建龙

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要:以对叔丁基苯酚与多聚甲醛为原料, 进行缩聚反应, 合成了一种带叔丁基的杯[8]芳烃母体化合物, 产率 65%; 再通过反 Friedel-Crafts 反应, 脱除了其苯环上的叔丁基, 产率 81%。考察了升温速率、回流温度、N₂ 通入速率等对目标产物产率的影响。产物结构经 IR 和 ¹H-NMR 表征。

关键词:杯[8]芳烃; 缩聚反应; 反 Friedel-Crafts 反应

中图分类号: O621.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)07-0042-03

Synthesis of calix[8]arene precursor compound

GENG Tian-qi, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, WANG Jian-long

(College of Chemical Engineering & Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: A calix[8]arene precursor with tert-butyl groups on benzene rings was synthesized by a condensation of *p*-tert-butylphenol and para-formaldehyde in a yield of 65%. Then its tert-butyl groups was removed from benzene rings by a reverse Friedel-Crafts reaction in a yield of 81%. The influences of various factors on the yields, such as heating rate, backflow temperature, and N₂ inlet speed, etc., were studied, and the structure of the target products characterized by IR and ¹H-NMR spectrum.

Key words: calix[8]arene; condensation reaction; reverse Friedel-Crafts reaction

杯芳烃(calixarene)是苯酚单元通过亚甲基在酚羟基邻位相连接而成的一类环状低聚物^[1]。由于该聚合物具有大小可调的空腔, 而且具有多个活泼的酚羟基和易发生亲电取代的苯环^[2], 因此可与多种离子、有机分子形成主客体包合物, 被誉为继冠醚和环糊精之后的第3代主客体大环化合物^[3]。杯芳烃类物质模拟酶、相转移催化、离子载体、分子识别等方面应用广泛^[4-6]。结构中含有8个苯环单元的环状低聚物被称为杯[8]芳烃^[2]。本文以较高的产率制备了2种杯[8]芳烃母体化合物1和2。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

X-4 型数字显示显微熔点测定仪, FT-IR 8400S 傅里叶红外光谱仪(KBr 压片), DRX300 超导核磁共振仪。

所用试剂为分析纯, 水为去离子水, 合成反应均在 N₂ 保护下进行。

1.2 杯[8]芳烃的合成

1.2.1 杯[8]芳烃结构及合成路线

本文中合成的杯[8]芳烃结构见图1, 两种化合

物1和2的合成路线如图2。

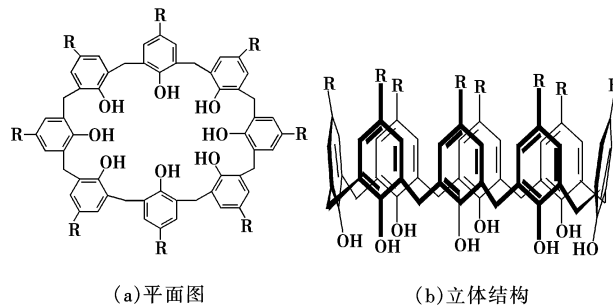


图1 杯[8]芳烃平面和立体结构

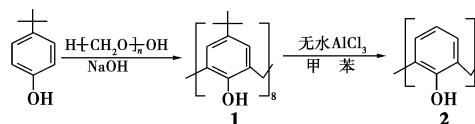


图2 芳烃母体化合物1和2的合成路线

1.2.2 杯[8]芳烃1的合成

将 10.00 g (66.5 mmol) 对叔丁基苯酚、3.50 g (116.5 mmol) 多聚甲醛、0.08 g (2 mmol) 氢氧化钠和 60 mL 二甲苯加入到装有油水分离器的四口瓶中, 搅拌, 在 N₂ 保护下, 加热至回流, 回流 4 h, 析出白色固体, 静置 1 h, 抽滤, 滤饼依次用甲苯、石油醚、丙

收稿日期: 2005-05-01

作者简介: 耿天奇(1980-), 男, 硕士生; 曹端林(1965-), 男, 教授, 主要从事绿色化工和超分子化学的研究工作, 通讯联系人, 0351-8608692, gengtq@163.com。

酮、水各 20 mL 洗涤 2 次,干燥得粗产品 8.0 g。用氯仿重结晶,得亮白色晶体 6.9 g,熔点 413 ~ 415 °C (文献值 411 ~ 412 °C),产率 65%。

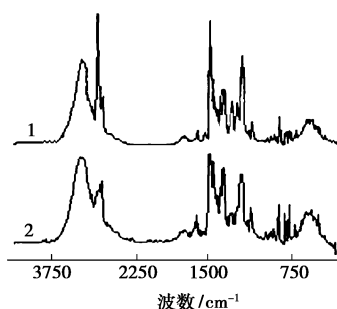
1.2.3 杯[8]芳烃 2 的合成

称取对叔丁基杯[8]芳烃 1 共 2.0 g (1.5 mmol)、苯酚 1.2 g (12.7 mmol) 和 2.5 g (18.7 mmol) 的无水氯化铝,置于装有 N₂ 保护装置的 50 mL 四口瓶中,加 30 mL 甲苯,搅拌,通 N₂ 保护,升温到 45 °C,保持该温度反应 1 h。将混合液倾入分液漏斗,加 50 mL 0.2 mol/L 的盐酸溶液。分液漏斗上层出现白色胶状物,用去离子水洗涤至中性,蒸发掉溶剂,用甲醇洗涤,抽滤,粗产物用氯仿重结晶,得灰白色固体 1.02 g,产率 81%。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱和¹H-NMR分析

用 KBr 压片,杯[8]芳烃 1 和 2 的红外光谱分别见图 3。



1—杯[8]芳烃 1; 2—杯[8]芳烃 2

图 3 产物红外光谱

谱线 1 中, 3 230 cm⁻¹ 为羟基伸缩振动峰, 3 053 cm⁻¹ 为 Ar—H 的伸缩振动峰, 2 958 cm⁻¹ 为叔丁基伸缩振动峰, 2 904、2 869 cm⁻¹ 为桥连亚甲基伸缩振动峰, 1 602、1 487、1 452 cm⁻¹ 为苯环骨架振动峰,

1 429 cm⁻¹ 为桥连亚甲基的弯曲振动峰, 1 392、1 361 cm⁻¹ 为叔丁基的弯曲振动峰, 1 292 cm⁻¹ 为羟基面内弯曲振动峰, 1 247 cm⁻¹ 为苯酚单元 C—O 键弯曲振动峰, 740 ~ 570 cm⁻¹ 为羟基的面外弯曲振动峰。对比谱线 2 与 1, 可看出谱线 1 中叔丁基的 2 958 cm⁻¹ 伸缩振动峰和 1 392、1 361 cm⁻¹ 弯曲振动峰在谱线 2 中已消失。

以氘代氯仿 (CDCl₃) 为溶剂, 杯[8]芳烃 1 和 2 的¹H-NMR谱见图 4 所示。从图 4 谱线 1 中可以看到有 4 组谱峰, 它们分别对应于杯[8]芳烃 1 分子结构中不同位置 H 原子的化学位移, 1.23、3.48 及 4.33、7.11、9.64 依此对应于分子结构式中 a、b、c、d 处各氢原子。此外谱峰面积的积分值 a:b:c:d ≈ 9.1:1.9:2.0:1.2 与结构式中 H 原子比例基本相符, 可确认杯[8]芳烃 1 的分子结构。对比图 4 中的谱线 2 与 1, 可看出谱线 1 中 1.23 处叔丁基上氢原子峰在谱线 2 中消失, 证明酚羟基对位的叔丁基已被去掉。

综上分析可确定所合成产物的结构。



1—杯[8]芳烃 1; 2—杯[8]芳烃 2

图 4 产物的¹H-NMR光谱

2.2 反应影响因素讨论

2.2.1 杯[8]芳烃 1 合成的影响因素

(1) 升温速率

以二甲苯为回流溶剂, 升温速率 (用加热至回流所用的时间来表示) 对杯[8]芳烃 1 产率的影响如

(上接第 41 页)

- [5] Albert J S, Goodman M S, Hamilton A D. Molecular recognition of proteins: sequence-selective binding of aspartate pairs in helical peptides [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 1143 - 1144.
- [6] Alvarez-Rua C, García-Granda S, Goswami S P, *et al*. Multiple hydrogen bonds and tautomerism in naphthyridine derivatives [J]. *New J Chem*, 2004, 28: 700 - 707.
- [7] Goswami S, Ghosh K, Dasgupta S. Troger's base molecular scaffolds in dicarboxylic acid recognition [J]. *J Org Chem*, 2000, 65: 1907 - 1914.
- [8] Kryatova O P, Kolchunski A G, Rybak-akimova E V. Molecular tweezers for dicarboxylic acids based on a saddle-shaped metallomacrocyclic platform [J]. *J Incl Phenom Macro Chem*, 2002, 42: 251 - 260.
- [9] Stoikov I I, Gafullina L I, Ibragimova D S, *et al*. Synthetic receptors

based on calix[4]arene functionalized at the lower rim in molecular recognition of dicarboxylic, α -hydroxycarboxylic, and α -amino acids [J]. *Russ Chem Bull Int Ed*, 2004, 53: 1172 - 1180.

- [10] Ghosh K, Masanta G. Triphenylamine-based novel PET sensors in selective recognition of dicarboxylic acids [J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47: 2365 - 2369.
- [11] Gao L N, Fang Y, Lu F T, *et al*. Immobilization of pyrene via diethylenetriamine on quartz plate surface for recognition of dicarboxylic acids [J]. *Appl Surf Sci*, 2006, 252: 3884 - 3893.
- [12] Goswami S, Ghosh K. Molecular recognition: chain length selectivity studies of dicarboxylic acids by the cavity of a new troger's base receptor [J]. *Tetrahedron Lett*, 1997, 38: 4503 - 4506.
- [13] Asfari Z, Bohmer V, Harrowfield J, *et al*. Calixarenes [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Press, 2001: 683. ■

表 1 所示。控制升温速率,保持加热至回流所用时间在 2 h 时,产率达 63%。这是因为杯[8]芳烃 1 的合成分 2 步来完成,叔丁基苯酚与多聚甲醛首先在低温阶段缩合成线性低聚体,再脱水成环状八聚体。缓慢加热,保持体系回流之前反应 2 h,可使原料充分缩合成线性体,再在高温下回流,脱水缩合成环状体,产物产率提高。而当低温阶段反应 2 h 时,原料已充分缩合成线形体,再延长低温阶段的反应时间,对产物产率影响不大。

表 1 升温速率对产率的影响

升温速率/h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
产率/%	37	42	58	63	64

(2) 回流温度

用二甲苯(沸程 137 ~ 142℃)作回流溶剂,回流温度对产率的影响如表 2 所示。通过实验发现,反应体系温度低于 137℃时也有回流现象,并且产率随温度升高而升高,但产率最高仅为 58%。若继续升温,保持回流温度稳定在 140℃以上回流 4 h,产率最高可达 65%。但回流温度过高,对生成产物的纯度有影响。例如采用四氢化萘(沸点 207℃)作为回流溶剂时,含有大量的对叔丁基杯[4]芳烃。因此合成杯[8]芳烃 1 时最佳的回流温度是 140 ~ 145℃。

表 2 回流温度对产率的影响

回流温度/℃	125	130	135	140	> 140
产率/%	41	49	56	62	65

(3) N₂ 通入速率

当体系温度升至 100℃时,加快 N₂ 通入速率,水从体系中被快速带出,产率提高。由于叔丁基苯酚与多聚甲醛进行缩合反应时,产物中有水生成,加快 N₂ 通入速率,尽可能使体系无水,反应正向进行,有利于杯[8]芳烃 1 产率提高。

2.2.2 杯[8]芳烃 2 合成的影响因素

杯[8]芳烃 2 的合成是一个逆向 Friedel-Crafts 反应,该反应的关键是催化剂的选择。实验发现路易斯酸 AlCl₃ 是有效的催化剂,但 AlCl₃ 在使用之前必须做无水处理,若 AlCl₃ 含有水分则得不到目标产物。

参考文献

- [1] 刘育,尤长城,张衡益.超分子化学——合成受体的组装与识别[M].天津:南开大学出版社,2001:306-310.
- [2] Gutshe C D, Dhawan B, Hyum K N, *et al.* The synthesis, characterization and properties of the calixarenes from *p*-tert-butyl phenol[J]. J Am Chem Soc, 1981, 103:3782-3792.
- [3] 冯亚青,洪学传,李熙凤,等.杯芳烃的合成及其在聚丙烯中的抗热氧性能研究[J].塑料工业,2000,28(1):32-34.
- [4] 郭兵,冯亚青,周立山,等.新型主体分子:杯芳烃的研究进展[J].合成化学,2001,8(5):395-399.
- [5] Dhawan B, Chen Shou-I, Gutshe C D, *et al.* Studies of the formation of calixarene via condensation of *p*-alkyl phenols and formaldehyde[J]. Makromol Chem, 1987, 188:921-950.
- [6] Gutshe C D. The synthesis of functionalized calixarene[J]. Tetrahedron, 1986, 42(6):1633-1640. ■

德固赛看好中国市场发展前景,投巨资扩建上海研发中心

在未来 9 个月中,德固赛将投资 1 000 多万欧元用于扩建其在上海的研发中心。现有的研发中心建成于 2004 年 4 月,在扩建完成之后,该中心的研发水平将会更上一层楼。德固赛最近购置的 2 万多平方米的土地将被用于此次研发中心的扩建工程,此外,德固赛还将建造一座占地面积约 1 250 m² 的 4 层楼房作为向客户提供订制服务和培训的旗舰厂房。待整个扩建工程竣工以后,德固赛的 12 个业务部门便可在这总面积约 25 000 m² 的厂区办公。

现有的研发中心拥有先进的实验室、销售设施、应用技术研究室和售后技术服务室等。设置于该研发中心的 21 个实验室可以将中国市场与德固赛全球的研发网络结合起来。扩建之后的研发中心将会成为一座专门为中国

以及亚太区其他市场而设立的集销售、市场营销、技术服务、研发以及服务平台于一身的综合载体。而扩建工程除了进一步加强德固赛在中国的研发实力以外,也再一次的表明了德固赛致力于在中国发展的坚定承诺。

“我们在中国的业务发展速度之快,使得我们这么快就要扩建 2004 年才建立的研发中心,实在让我们喜出望外。”德固赛(中国)投资有限公司董事长兼首席执行官林德恩说道,“扩建后的研发中心将有力的加强我们与本地客户的业务联系,提高我们为客户提供量身定制的解决方案的能力,并满足他们对高质量产品不断增长的需求。研发中心的扩建是我们‘实现在中国的奇迹’项目里的又一里程碑,这将更有力的推动我们在 2008 年实现中国市场创造 82 亿欧元的销售目标。”(孙焘)