

以环氧乙烷为母体的三脚架型配体的合成

徐 涵

(黄山学院 化学系, 安徽 黄山 205041)

摘 要:以环氧乙烷为原料, 经过酸化、取代, 得到产物三[2-(4-羧基苯甲酰氧基)乙基]盐酸盐, 并通过 $^1\text{H-NMR}$ 确定其结构, 反应具备条件温和、选择性好的优点。

关键词:环氧乙烷; 三乙醇胺; 三[2-(4-羧基苯甲酰氧基)乙基]盐酸盐; 合成

中图分类号: TQ226 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-447X(2010)03-0038-02

1 引 言

稀土离子本身发光效率低, 而当与具有高吸光系数的有机配体形成配合物后, 配合物却能表现出强的荧光性能。三脚架型配体对稀土离子具有很强的配位能力, 它吸收光后, 能将能量有效传递给稀土离子而发射稀土离子的特征荧光。相应的稀土配合物具有高的发光效率, 且具有稳定的化学性质和优异的发光性能。因此, 寻找高吸光系数的有机配体及研究有机配体吸收能量后如何将能量高效地传递给稀土离子而发射出稀土离子的特征荧光, 近年来一直是研究者积极探索的热点。这类配体还可以作为有机金属框架的构筑模块和作为阴阳离子的合成受体。^[1-3] 目前研究的三脚架配体按照中心不同可以分为4类:^[4]

1. 以环为中心的三脚架结构化合物; 2. 以氮原子为中心的三脚架结构化合物; 3. 以碳原子为中心的三脚架结构化合物; 4. 以硼原子及磷原子为中心的三脚架结构化合物。

介于以上功效, 本文以环氧乙烷为母体合成了以氮原子为中心的三脚架结构化合物三[2-(4-羧基苯甲酰氧基)乙基]盐酸盐, 合成路线见图1。

2 实验部分

2.1 实验试剂和仪器

环氧乙烷, 浓氨水, 碳酸氢铵, 浓盐酸, 苯, 氯化亚砷 (SOCl_2), 丙酮, 1,4-苯甲酸, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), K_2CO_3 , 甲醇, 以上试剂均为化学纯。

250ml 三口烧瓶, 水浴锅, 油浴锅, 85-1 磁力搅拌器(巩义市英峪予华仪器厂), RE-52B 旋转蒸发仪

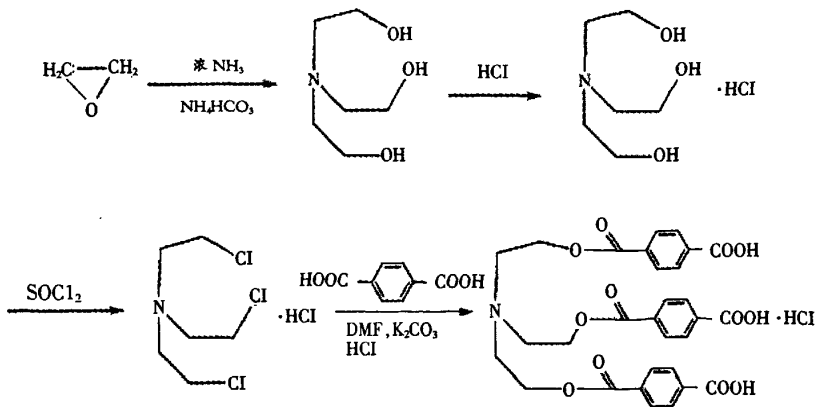


图1 配体的合成路线

收稿日期: 2009-06-20

基金项目: 黄山学院科研基金资助(2010xkj018); 安徽省教育厅自然科学基金资助(KJ2009B275Z)

作者简介: 徐 涵(1980-), 山东潍坊人, 黄山学院化学系教师, 硕士, 研究方向为功能配合物。

(上海普渡生化仪器厂), Perkin-Elmer 240c 分析仪(德国), Perkin-Elmer 240c 元素分析仪, Bruker AM-500 NMR 核磁共振仪。

2.2 三[2-(4-羧基苯甲酰氧基)乙基]盐酸盐的合成

2.2.1 三乙醇胺的合成^[5,6]

将 20ml 浓氨水置于三口烧瓶中, 加入碳酸氢铵 (11.9g, 0.15mol), 搅拌使之完全溶解, 用滴管将环氧乙烷 (4.4g, 0.1mol) 慢慢滴加到溶液中, 并保持温度在 20-25℃ 之间, 待环氧乙烷滴加完毕, 继续搅拌反应 1.5h。反应结束后将溶液转移到蒸馏烧瓶中减压蒸馏, 在 70℃ 左右完全蒸出二氧化碳及氨气。改用油浴加热到 150℃, 减压分馏得白色沉淀, 并用乙醚充分洗涤, 空气中干燥得三乙醇胺 (9.7g, 产率为 65%)。

2.2.2 三(2-羟基乙基)胺盐酸盐的合成

将浓盐酸逐滴加入到电磁搅拌下冰浴冷却的三乙醇胺 (15.1g, 0.1mol) 中, 直至 pH 值为 6, 并继续反应 2h, 溶液出现白色浑浊现象, 静置片刻, 减压过滤, 并用 90ml 蒸馏水洗涤沉淀 3 次, 烘干后得到白色晶体三(2-羟基乙基)胺盐酸盐 (9.9g, 产率为 53.1%)。

2.2.3 三(2-氯乙基)胺盐酸盐的合成^[7]

将三(2-氨基乙基)胺盐酸盐 (4.5g, 0.025mol) 滴加到溶有 10ml SOCl₂ 的苯溶液 (20ml) 中, 并调节温度为 30℃ 下搅拌反应过夜, 反应物逐渐变为白色混浊状, 减压蒸馏除去溶剂, 得到白色产物。用 30ml 丙酮重结晶得到白色块状晶体三(2-氯乙基)胺盐酸盐 (4.4g, 产率为 76.3%)。

2.2.4 三[2-(4-羧基苯甲酰氧基)乙基]胺盐酸盐

将 1,4-苯甲酸 (2.1g, 0.015mol) 和三(2-氯乙基)胺盐酸盐 (1.2g, 0.005mol) 溶于 25ml DMF 中, 加入 3g 无水 K₂CO₃, 90℃ 下搅拌反应 24h, 冷却至室温, 减压蒸馏除去大部分溶剂, 搅拌下倒入 150ml 冰水中, 用 HCl 调节 pH 值至 6, 静置片刻, 减压过滤, 得到浅褐色固体, 用水洗涤数次, 并用 20ml 丙酮重结晶, 烘干得到浅黄色固体 (2.1g, 产率为 78.4%)。元素分析, 括号内为计算值%: C 54.7 (54.6); N 2.2 (2.3); H 4.6 (4.7)。¹H-NMR (CD₃SOCD₃) δ: 3.82, -NCH₂C-(6H);

δ: 4.68, -CCH₂O-(6H); δ: 7.9, PhH (12H); δ: 10.56, -COOH (3H); δ: 10.94, NH⁺ (1H)。

3 结果与讨论

本文以环氧乙烷为母体, 通过开环、酸化、取代反应合成了目标化合物三[2-(4-羧基苯甲酰氧基)乙基]胺盐酸盐。本法操作步骤简单、处理容易、经济。但在本实验中三(2-羟基乙基)胺盐酸盐的收率偏低, 主要原因是三(2-羟基乙基)胺盐酸盐不稳定, 我们尝试降低温度, 但收率并没有提高。目标化合物可以作为金属框架的构筑模块和作为阴离子的合成受体。

参考文献:

- [1] Neogi S, Bharadwaj S N. An infinite water chain passes through an array of Zn(II) metalocycles built with a podand bearing terminal carboxylates [J]. *Inorg. Chem.*, 2005, 44: 816-818.
- [2] Goswami S, Jana S, Dey S. Recognition of a dicarboxylic acid with dipicolyl urea in a solution and in solid phases: intramolecular hydrogen bond inhibiting both pyridine nitrogens from binding carboxyl groups [J]. *Tetrahedron*, 2008, 64: 6426-6433.
- [3] Neogi S, Savitha G, Bharadwaj P. Structure of discrete (H₂O)₁₂ cluster present in the cavity of polymeric inter-linked metalocycles of Nd(III) or Gd(III) and a podand ligand [J]. *Inorg. Chem.*, 2004, 43: 3771-3773.
- [4] Lu H J, Yin M C, Fan Y T, Hou H W, Wu Y J. Progress in the research of tripodal compounds and their complexes [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, 17: 478-488.
- [5] 字敏, 许世学, 荆碧. 三乙醇胺的合成改进方法 [J]. *云南化工*, 1998, (1): 40-41.
- [6] 高继红, 杨天林, 吴根亮. 以氨三乙酸为母体的三脚架型配体的合成 [J]. *宁夏大学学报*, 2007, 28: 53-55.
- [7] Zhang Z, Li Y Z, Wu L Z, Feng X M, Wang Z L. Tris [2-(4-hydroxybenzoyloxy)ethyl] ammonium chloride [J]. *Acta Cryst. E*, 2006, 62: 04874-04877.

责任编辑: 胡德明

Synthesis of Amide-Type Tripodal Ligand from Oxiraine

Xu Han

(Chemistry Department, Huangshan University, Huangshan 245041, China)

Abstract: The target compound tris [2-(4-carboxylbenzoyloxy)ethyl] ammonium chloride was synthesized through acidification and substitution reaction by using oxirane as raw material. And the target compound structure was confirmed by ¹H-NMR. The reaction has moderate, excellent selectivity and high productivity.

Key words: Oxirane; triethanolamine; tris[2-(4-carboxylbenzoyloxy)ethyl] ammonium chloride; synthesis

以环氧乙烷为母体的三脚架型配体的合成

作者: [徐涵, Xu Han](#)
 作者单位: [黄山学院化学系, 安徽, 黄山, 205041](#)
 刊名: [黄山学院学报](#)
 英文刊名: [JOURNAL OF HUANGSHAN UNIVERSITY](#)
 年, 卷(期): 2010, 12(3)
 被引用次数: 0次

参考文献(7条)

1. Neogi S, Bharadwaj S N [An infinite water chain passes through an array of Zn\(II\) metallocycles built with a podand bearing terminal carboxylates](#) 2005
2. Goswami S, Jana S, Dey S [Recognition of a dicarboxylic acid with dipicolyl urea in a solution and in solid phases: intramolecular hydrogen bond inhibiting both pyridine nitrogens from binding carboxyl groups](#) 2008
3. Neogi S, Savitha G, Bharadwaj P [Structure of discrete \(H₂O\)₁₂ cluster present in the cavity of polymeric interlinked atetallocycles of Nd\(III\) or Gd\(III\) and a podand ligand](#) 2004
4. Lu H J, Yin M C, Fan Y T, Hou H W, Wu Y J [Progress in the research of tripodal compounds and their complexes](#) 2001
5. 字敏, 许世学, 荆碧 [三乙醇胺的合成改进方法](#) 1998(1)
6. 高继红, 杨天林, 吴根亮 [以氨三乙酸为母体的三脚架型配体的合成](#) 2007
7. Zhang Z, Li Y Z, Wu L Z, Feng X M, Wang Z L [Tris\[2-\(4-hydroxybenzoyloxy\)ethyl\]ammonium chloride](#) 2006

相似文献(10条)

1. 期刊论文 [倪健](#) [高纯度三乙醇胺的生产 - 精细石油化工进展](#) 2001, 2(11)
 为满足国内市场对高纯度三乙醇胺的需求, 采用以低纯度三乙醇胺为原料的生产路线, 获得含量99%的高纯度三乙醇胺. 分析了生产过程中原料的杂质、高沸物含量对产品纯度的影响, 以及高纯度三乙醇胺蒸馏过程中最关键的色度控制问题. 提出了目前生产过程中存在的减小产品色度和提高含量之间的矛盾.
2. 期刊论文 [程华农, 邱进瑞, 郑世清, Cheng Huanong, Qiu Jinrui, Zheng Shiqing](#) [水催化合成乙醇胺反应动力学 - 化学反应工程与工艺](#) 2010, 26(4)
 对环氧乙烷和氨反应生成一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)和三乙醇胺(TEA)反应进行了研究, 拟合实验数据, 建立乙醇胺反应动力学模型, 并采用模型预测氨的质量分数对反应停留时间和产物分布, 以及氨与环氧乙烷物质的量之比对产物分布的影响. 结果表明, 一乙醇胺的反应活化能为61.52 kJ/mol, 指前因子与水浓度成二次函数关系, 生成一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺反应的活化能相近. 通过非线性最小二乘法回归得出二乙醇胺、三乙醇胺与一乙醇胺反应速率常数的比值, 与水浓度成线性关系, 且随水浓度的升高而降低. 采用4阶龙格库塔法对得到的反应动力学方程进行积分, 计算值与实验数据和工厂生产数据吻合较好. 环氧乙烷完全反应所需反应管管长随氨的质量分数的增加先减小后增大; MEA比例随氨烷比的增加而提高, DEA比例随氨烷比的提高先提高后下降, TEA比例随氨烷比的提高而下降; MEA和DEA随氨的质量分数升高而降低, TEA比例随氨的质量分数的降低而增加.
3. 期刊论文 [刘燕, 唐泓, 施冲, Liu Yan, Tang Hong, Shi Chong](#) [脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯三乙醇胺盐的研制及其应用 - 合成纤维工业](#) 2006, 29(1)
 以脂肪醇和环氧乙烷为原料, 五氧化二磷为酯化剂, 三乙醇胺为中和剂, 合成了脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯三乙醇胺盐, 对其合成工艺及其复配油剂在腈纶上的应用进行了研究. 结果表明, 最佳合成工艺条件为: 环氧乙烷与脂肪醇的摩尔比为2.0, 脂肪醇聚氧乙烯醚与五氧化二磷的摩尔比为3.8, 五氧化二磷投料时间1.5 h, 酯化温度70℃, 酯化反应时间3.0 h, 三乙醇胺的加入量是脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯的0.73~0.76倍. 用脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯三乙醇胺盐为单体复配的油剂, 其在腈纶中的应用情况与进口日本油剂相当.
4. 期刊论文 [李艳辉, 汪永宗, 王红, LI Yan-hui, WANG Yong-zong, WANG Hong](#) [环氧乙烷-氨法生产乙醇胺的反应过程模拟研究 - 化学工程](#) 2008, 36(5)
 应用PROII软件开发了环氧乙烷-氨法(EO-NH₃)生产乙醇胺工艺流程的反应模型, 经与工厂实际生产数据比较, 该模型可以很好地计算EO-NH₃的反应过程. 使用该模型计算了进料中不同NH₃和EO摩尔比条件下的产品分布, 计算了一乙醇胺、二乙醇胺循环量对产品分布的影响, 并给出了当目标产品分别是单乙醇胺、二乙醇胺及三乙醇胺时最优操作参数的选择方法. 对于期望的产品分布, 可通过对不同条件下的反应过程进行模拟计算, 找出最适宜的操作条件, 使目标产品的产量最大.
5. 期刊论文 [孙英杰, SUN Ying-jie](#) [乙醇胺生产技术和应用 - 精细与专用化学品](#) 2005, 13(19)
 介绍了乙醇胺的生产方法, 包括美国SD公司、日本三井东压公司、德国Dider公司、瑞士苏尔寿公司的工艺, 以及国内生产低浓度三乙醇胺和混合乙醇胺的生产工艺. 分析了国内外乙醇胺的供需情况, 建议国内新建装置乙醇胺的生产能力应为2万t/a以上, 并应大力发展下游产品.
6. 学位论文 [刘琳琳](#) [脂肪醇醚磷酸酯的制备及其皮革加脂特性的研究](#) 2005

以脂肪醇和脂肪醇聚氧乙烯醚为主体原料,五氧化二磷为磷酸化试剂,重点研究了两类主体原料的磷酸酯制备工艺方法及提高单酯含量的最佳工艺技术条件。并利用红外光谱、化学分析和³¹P-NMR谱等手段对磷酸化反应产物的结构及组成进行了表征与分析。实验结果发现磷酸化反应产物的结构与组成与反应的投料量比、温度、时间以及水解条件和方式具有一定的相关性,同时五氧化二磷投料后的分散程度也是影响反应的关键因素。

通过正交试验方法对反应物用量比、反应温度和反应时间进行了优化,优化的反应条件是:n(脂肪醇):n(五氧化二磷):n(水)=2.5:1:1,反应温度80℃,反应时间3h;n(脂肪醇醚):n(五氧化二磷):n(水)=2:1:0.5,反应温度80℃,反应时间4h。在优化工艺条件下以磷酸化产物为分散介质使五氧化二磷均匀分散在其中,再添加脂肪醇或脂肪醇醚进行磷酸化反应。该循环工艺技术方法可大大减少五氧化二磷在酯化反应中的结块现象,反应平稳缓和,产品颜色浅淡,产物中单酯含量高。

磷酸酯的中和也是影响其表面活性的一个重要因素,主要表现在其水溶性、乳化性、渗透性以及产品的外观状态等差异。氢氧化钠、氢氧化钾以及有机胺(乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺)是较为合适的中和剂,实验发现:中和效果优劣趋势是有机胺>氢氧化钾>氢氧化钠,在有机胺中二乙醇胺>三乙醇胺>乙醇胺。综合考虑确定二乙醇胺和氢氧化钠联合使用较为适宜,n(二乙醇胺):n(氢氧化钠)=7:3,产品的水溶性、乳化性、渗透性和外观状态均可满足基本要求。

通过对在最佳工艺条件下合成的不同结构的脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯进行皮革加脂应用实验,成革综合性能评定结果表明脂肪醇聚氧乙烯醚中的环氧乙烷加合度与脂肪醇醚磷酸酯的加脂性能有一定相关性,其最适环氧乙烷加合度平均值为6。脂肪醇醚磷酸酯与脂肪醇醚磷酸酯以不同比例复配后进行皮革加脂应用实验,发现加脂效果与二者的复配比例有关系,比较适宜的复配最佳比例为1:1。

该加脂剂经红外光谱测定确定具有良好的耐光性能,通过与其它加脂剂进行COD及BOD的对比,表明其有更好的降解性能。加脂应用实验结果还表明,脂肪醇醚磷酸酯类加脂剂渗透性强,皮革吸收好,对皮革柔软度、丰满性、表面蜡感、疏水和耐洗等性能有很大贡献,用量较少时可适用于服装、手套革的加脂,用量较大时可使皮革粒面紧实性提高,适宜于鞋面革加脂。该技术研究结果将为性能优良的脂肪醇醚磷酸酯加脂剂开发与应用研究提供理论依据。

7. 期刊论文 罗铭芳.李鑫铜.徐世民 乙醇胺生产工艺进展 -现代化工2004,24(2)

从提高一乙醇胺收率或二乙醇胺收率及改善三乙醇胺产品质量等3个方面,对近年来出现的比较典型的工艺作了综述.指出今后开发乙醇胺生产工艺的发展方向为:通过改进流程、开发新型高效催化剂以及实现不同乙醇胺产品之间的转化等措施来改善产品分布,同时提高产品质量及降低能耗。

8. 期刊论文 程华农.毛文峰.魏凤.岳金彩.郑世清. CHENG HuaNong. MAO WenFeng. WEI Feng. YUE JinCai. ZHENG

ShiQing 乙醇胺反应工艺模拟与分析 -计算机与应用化学2006,23(1)

国内乙醇胺生产大多采用低温低浓度氨水和环氧乙烷进行反应,反应体系中氨和水的循环量大、反应速度慢、不能按市场要求控制产品分布.本文通过比较不同的反应动力学表达式,选择了较好的反应动力学方法,在Aspen plus中建立了乙醇胺反应过程的模型,对影响反应速度和产品分布的反应温度、氨水浓度、物料混合方式、以及物料配比等因素进行了分析,得出了该反应工艺温度提高到90℃可以使反应速度差不多处于最大值,氨水浓度增大使反应停留时间减少,生产负荷提高.由于氨/环氧乙烷进料摩尔比较大,使物料混合形式对反应速度影响不大,反应过程前后反应速度变化不大.物料返混越大,氨/环氧乙烷进料摩尔比越大,产品中三乙醇胺占的比例越大,一乙醇胺比例越小.这些反应规律为实际的生产提供了有益的指导.

9. 会议论文 程华农.毛文峰.魏凤.岳金彩.郑世清 乙醇胺反应工艺模拟与分析

国内乙醇胺生产大多采用低温低浓度氨水和环氧乙烷进行反应,反应体系中氨和水的循环量大、反应速度慢、不能按市场要求控制产品分布.本文通过比较不同的反应动力学表达式,选择了较好的反应动力学方法,在Aspen plus中建立了乙醇胺反应过程的模型,对影响反应速度和产品分布的反应温度、氨水浓度、物料混合方式、以及物料配比等因素进行了分析,得出了该反应工艺温度提高到90℃可以使反应速度差不多处于最大值,氨水浓度增大使反应停留时间减少,生产负荷提高.由于氨/环氧乙烷进料摩尔比较大,使物料混合形式对反应速度影响不大,反应过程前后反应速度变化不大.物料返混越大,氨/环氧乙烷进料摩尔比越大,产品中三乙醇胺占的比例越大,一乙醇胺比例越小.这些反应规律为实际的生产提供了有益的指导.

10. 学位论文 梁玉文 乙醇胺连续化生产过程中的产品比例调整 2007

液氨和环氧乙烷为原材料反应生产乙醇胺时,可同时生成一乙醇胺,二乙醇胺和三乙醇胺三种产物.本文从乙醇胺串联反应机理出发,对三种产物的比例调整的可能性进行探讨,进而对引进年产一万吨乙醇胺连续生产装置技术性能进行消化,对其在生产中三种产品比例调整方法进行剖析.根据国内乙醇胺消费去向,针对在引进的连续化生产装置中一、二、三乙醇胺三种产品比例分布范围较窄,难以适应瞬息万变的市场需求的情况,提出对现有设备、管道进行合理改造,然后逐步进行调整(增加或减少)产品比例.一乙醇胺可在18~53%,二乙醇胺可在30~63%,三乙醇胺可在22~52%之间进行任意调整,实现了三种产品比例的宽范围分布,取得了预期效果。

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hsxxyb201003013.aspx

授权使用: 黄山学院学报(qkhsxy), 授权号: 3bd72272-289c-494a-9142-9ebd00ae4e1b

下载时间: 2011年4月6日