

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101591299 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200910054323.8

benzimidazole groups. 《Journal of Membrane Science》.2008, 第 326 卷第 708-713 页.

(22) 申请日 2009.07.02

审查员 孙丽丽

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 房建华 徐楠 徐宏 郭晓霞

徐宏杰 印杰

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 毛翠莹

(51) Int. Cl.

C07D 235/18(2006.01)

C07D 235/02(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101200822 A, 2008.06.18, 说明书第 4-9 页.

Guimei Zhang, et al..Preparation and properties of covalently cross-linked sulfonated copolyimide membranes containing

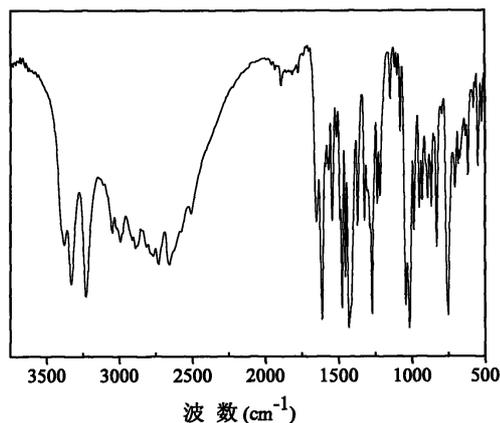
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

含侧咪唑基联苯胺衍生物及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一类含侧咪唑基联苯胺衍生物及其制备方法,以 2,2'-二羧基联苯为原料,通过硝化、还原、成咪唑环三步反应,制备得到了 2,2'-二苯并咪唑基联苯胺或 2,2'-二萘并咪唑基联苯胺,它们是一类新型的含侧咪唑基的芳香二元胺。这种新型含侧咪唑基的芳香二元胺是制备多种聚酰胺、聚酰亚胺的重要单体原料,丰富了含咪唑基二胺和聚合物的种类,提高了聚合物的性能,在高性能纤维和燃料电池等领域具有广泛的应用前景。



1. 一类含侧咪唑基联苯胺衍生物的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 将原料 2,2'-二羧基联苯溶于质量浓度为 98% 的浓硫酸中配成溶液,溶液中固含量保持在 10-30%,然后向溶液中滴加质量浓度为 65% 的浓硝酸,硝酸的摩尔数为 2,2'-二羧基联苯摩尔数的 2-3 倍,整个滴加过程保持温度为 0℃ -50℃;滴加完毕后,继续维持 0℃ -50℃ 的反应温度,反应 2-48 小时;反应结束后,将反应液缓慢注入碎冰当中,得到黄色固体;将黄色固体水洗到弱酸性并过滤收集,得到的初产物用体积比为乙醇/水 = 3/7-4/6 的混合溶剂重结晶,过滤收集,50℃ 真空干燥,获得纯净的 2,2'-二羧基 4,4'-二硝基联苯;

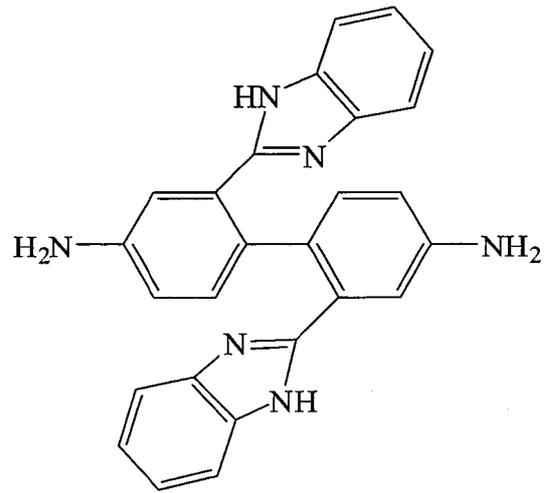
(2) 在惰性气体的保护下,将 0.1 摩尔的 2,2'-二羧基 4,4'-二硝基联苯加入到 1,4-二氧六环或乙醇或二者的混合溶剂中配成溶液,溶液中固含量为 1-20%,再加入 0.1-2 克钨碳催化剂,所述钨碳催化剂的炭上载钨量为 5-10%;将溶液加热到 60℃ -110℃ 后,滴入水合肼,水合肼的摩尔数为 2,2'-二羧基 4,4'-二硝基联苯摩尔数的 3 ~ 30 倍;水合肼滴加完毕,维持反应温度 60℃ -110℃,继续反应 6-48 小时;反应结束后,去除钨碳和溶剂,得到固体为 2,2'-二羧基联苯胺,收集,40℃ 真空干燥;

(3) 配制五氧化二磷质量浓度为 82-88% 的多聚磷酸作为溶剂,在惰性气体的保护下,加入 0.1 摩尔的 2,2'-二羧基联苯胺使之溶于其中,随后加入 0.2-1 摩尔的邻苯二胺,加入的两种原料在多聚磷酸中的总体固含量为 5% -50%;在 140-180℃ 下反应 48-120 小时;反应结束后,趁热将反应物倾倒入碎冰当中,充分搅拌使大部分固体都溶于该磷酸的水溶液,过滤,向滤液中滴加碱性溶液至 pH 值接近 7,将析出的固体悬浮在碱性溶液中充分搅拌 24 小时,水洗至中性,初产物过滤收集并用有机溶剂和水的混合溶剂重结晶,得到含侧咪唑基联苯胺衍生物 2,2'-二苯并咪唑基联苯胺,50℃ 下真空干燥。

2. 根据权利要求 1 的含侧咪唑基联苯胺衍生物的制备方法,其特征在于步骤 (3) 中所述的碱性溶液为氨水、氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、碳酸钠水溶液或碳酸氢钠水溶液。

3. 根据权利要求 1 的含侧咪唑基联苯胺衍生物的制备方法,其特征在于步骤 (3) 中所述的有机溶剂为二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮。

4. 一种采用权利要求 1 的方法制备的一类含侧咪唑基联苯胺衍生物,其特征在于制备的 2,2'-二苯并咪唑基联苯胺结构为:



## 含侧咪唑基联苯胺衍生物及其制备方法

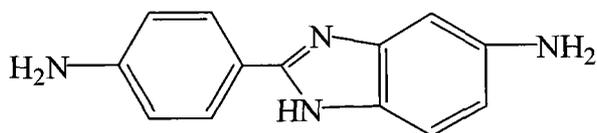
### 技术领域

[0001] 本发明涉及一类含侧咪唑基联苯胺衍生物及其制备方法,以这类物质为单体原料,可以制备多种含有侧咪唑基的高性能聚合物,如聚酰胺、聚酰亚胺等。

### 背景技术

[0002] 公开号为 CN101200822A 的中国发明专利报道了含有咪唑基的聚酰亚胺纤维比相应的不含咪唑基的聚酰亚胺纤维有着更好的力学性能和耐热性能;此外,文献 J. Membr. Sci. 2009, 326, 708-713 报道说,咪唑基的引入还可以赋予聚酰亚胺薄膜更好的抗自由基氧化性能,而且咪唑基是一种碱性的基团,可以与酸发生相互作用,因此将咪唑基引入聚合物可以使聚合物吸收酸性物质,赋予聚合物更多的特殊功能。目前,含咪唑基的二胺单体种类极少,常用的是结构如下

[0003]



[0004] 上图所示的主链含咪唑基的二胺,与二元酸酐或二元羧酸反应,可以聚合生成主链含咪唑基的聚酰亚胺或聚酰胺。

[0005] 目前,由于含咪唑基二胺种类极少,限制了含咪唑基聚合物品种的发展。

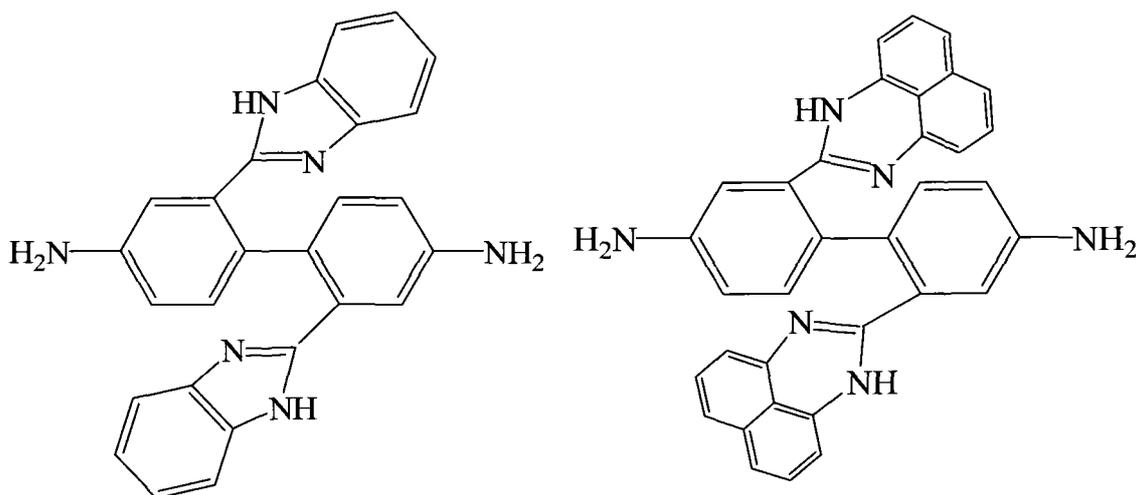
[0006] 多年来,本领域技术人员一直致力于研究合成新的含咪唑基二胺单体,以丰富聚合物的种类,提高聚合物的性能,满足实际应用需求。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一类含侧咪唑基联苯胺衍生物及其制备方法,工艺简单,成本低廉,制得的该二胺单体可以制备多种侧链含咪唑基的聚合物,不仅可以丰富聚合物的种类,咪唑基的引入也可以提高聚合物的某些性能。

[0008] 为实现这一目的,本发明从分子设计和实际应用的角度出发,以 2,2'-二羧基联苯为原料,通过硝化、还原和形成咪唑环三步反应,制备得到一类新的含侧咪唑基联苯胺衍生物,其化学名称分别为 2,2'-二苯并咪唑基联苯胺或 2,2'-二萘并咪唑基联苯胺,结构如下所示:

[0009]



[0010] 2,2' - 二苯并咪唑基联苯胺                      2,2' - 二萘并咪唑基联苯胺

[0011] 本发明的 2,2' - 二苯并 ( 萘并 ) 咪唑基联苯胺具体制备方法如下 :

[0012] 第一步 : 将原料 2,2' - 二羧基联苯溶于质量浓度为 98% 的浓硫酸中配成溶液, 溶液中固含量保持在 10-30%, 然后向溶液中滴加质量浓度为 65% 的浓硝酸, 硝酸的摩尔数为 2,2' - 二羧基联苯摩尔数的 2-3 倍, 整个滴加过程保持温度为 0°C -50°C。滴加完毕后, 继续维持 0°C -50°C 的反应温度, 反应 2-48 小时。反应结束后, 将反应液缓慢注入碎冰当中, 得到黄色固体。将黄色固体水洗到弱酸性并过滤收集, 得到的初产物用乙醇和水 ( 乙醇 / 水的体积比为 3/7-4/6 ) 的混合溶剂重结晶, 过滤收集, 50°C 真空干燥, 获得纯净的 2,2' - 二羧基 4,4' - 二硝基联苯。

[0013] 第二步 : 在惰性气体的保护下, 将 0.1 摩尔的 2,2' - 二羧基 4,4' - 二硝基联苯加入到 1,4- 二氧六环或乙醇或二者的混合溶剂中配成溶液, 溶液中固含量为 1-20%, 再加入 0.1-2 克钯炭催化剂, 所述钯炭催化剂的炭上载钯量为 5-10% ; 将溶液加热到 60°C -110°C 后, 滴入水合肼, 水合肼的摩尔数为 2,2' - 二羧基 4,4' - 二硝基联苯摩尔数的 3 ~ 30 倍, 水合肼滴加完毕, 维持反应温度 60°C -110°C, 继续反应 6-48 小时。反应结束后, 去除钯炭和溶剂, 得到固体为 2,2' - 二羧基联苯胺, 收集, 40°C 真空干燥。

[0014] 第三步 : 首先配制好五氧化二磷质量浓度为 82-88% 的多聚磷酸作为溶剂, 在惰性气体的保护下, 加入 0.1 摩尔的 2,2' - 二羧基联苯胺使之溶于其中, 随后加入 0.2-1 的摩尔邻苯二胺或 1,8- 二氨基萘, 加入的两种原料在多聚磷酸中的总体固含量为 5% -50% ; 在 140-180°C 下反应 48-120 小时, 使羧基与氨基之间发生形成咪唑环的脱水反应。反应结束后, 趁热将反应物倾倒入碎冰当中, 充分搅拌使大部分固体都溶于该磷酸的水溶液, 过滤, 向滤液中滴加碱性溶液至 PH 值接近 7, 这时析出的大量固体为 2,2' - 二苯并咪唑基联苯胺或 2,2' - 二萘并咪唑基联苯胺, 最后, 将得到的固体悬浮在碱性溶液中充分搅拌 24 小时, 去除吸附在其表面的微量磷酸, 水洗至中性, 初产物过滤收集并用有机溶剂和水的混合溶剂重结晶, 得到 2,2' - 二苯并咪唑基联苯胺或 2,2' - 二萘并咪唑基联苯胺, 50°C 下真空干燥。

[0015] 本发明所述的碱性溶液包括 : 氨水或氢氧化钠水溶液或氢氧化钾水溶液或碳酸钠水溶液或碳酸氢钠水溶液。

[0016] 本发明所述的有机溶剂包括 : 二甲基亚砷或 N,N- 二甲基甲酰胺或 N,N- 二甲基乙酰胺或 N- 甲基吡咯烷酮。

[0017] 本发明所制备的 2,2'-二苯并咪唑基联苯胺或 2,2'-二萘并咪唑基联苯胺是一种新型的含侧咪唑基的二元胺,其结构分别用核磁谱图和红外谱图进行了表征。以这种二元胺为原料,可以用来制备多种含咪唑基的聚酰胺和聚酰亚胺,丰富聚合物种类,提高聚合物的性能,尤其适用于高性能纤维和燃料电池等领域,使得含咪唑基聚合物具有更广泛的应用前景。

[0018] 本发明制备的一类结构对称的侧基为咪唑基的二胺,丰富了含咪唑基聚酰胺和聚酰亚胺的种类。由本发明公开的侧咪唑基联苯胺制备的侧链含咪唑基的聚酰亚胺或聚酰胺可比主链含咪唑基的聚合物有着更好的溶解性和水解稳定性,并且有低溶胀、低吸水率的优点。

### 附图说明

[0019] 图 1 :2,2'-二苯并咪唑基联苯胺的红外光谱图 IR(KBr)

[0020] 图 2 :2,2'-二苯并咪唑基联苯胺的核磁谱图  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $\text{D}^6$ )

### 具体实施方式

[0021] 以下通过具体的实施例对本发明的技术方案做进一步的描述。以下的实施例是对本发明的进一步说明,而不是限制本发明的范围。

[0022] 实施例 1

[0023] 首先,在冰浴条件下,将 2.42 克 (10mmol) 原料 2,2'-二羧基联苯溶于 25 毫升的质量浓度为 98% 的浓硫酸中,然后向溶液中滴加 1.4 毫升 (20.4mmol) 质量浓度为 65% 的浓硝酸。滴加完毕后,维持 0°C -5°C 的反应条件,搅拌反应 10 小时。反应结束后,将反应液缓慢注入碎冰当中,得到黄色固体,反复过滤水洗到弱酸性,收集固体,该初产物用乙醇和水 (乙醇 / 水的体积比为 3/7-4/6) 的混合溶剂 90 毫升重结晶,得到纯净的 2,2'-二羧基 4,4'-二硝基联苯,过滤收集,50°C 下真空干燥 6 小时,产物质量为 2.2 克,产率为 65%。

[0024] 其次,在惰性气体的保护下,将 3.32 克 (10mmol) 的 2,2'-二羧基 4,4'-二硝基联苯加入到 170 毫升 1,4-二氧六环和乙醇的混合溶剂 (体积比为 1 : 1) 中,并加入 0.15 克钯炭催化剂 (炭上载钯量为 5%),溶液加热到 90°C 后,逐渐滴加 9 毫升 (150mmol) 85% 浓度的水合肼。水合肼滴加完毕,维持反应温度 90°C,再反应 24 小时。反应结束后,去除钯炭和溶剂,得到白色固体为 2,2'-二羧基联苯胺,收集,40°C 下真空干燥,终产物质量为 2.45 克,产率为 90%。

[0025] 最后,首先配制好 14 克五氧化二磷质量浓度为 86% 的多聚磷酸作为溶剂,在惰性气体的保护下,将 2.72 克 (10mmol) 的 2,2'-二羧基联苯胺溶于其中,随后加入 3.24 克 (30mmol) 邻苯二胺,在 180°C 下反应 72 小时,反应结束后,趁热将反应物倾倒入碎冰当中,搅拌,过滤,向滤液中滴加氨水溶液至 PH 值接近 7,析出的大量固体为 2,2'-二苯并咪唑基联苯胺,用 PH = 8 的氨水溶液充分搅拌洗涤 24 小时,再水洗至中性,得到的初产物过滤收集并用二甲基亚砜和水的混合溶剂 (体积比为 2 : 3) 重结晶,最后,得到纯净的终产物,50°C 下真空干燥,终产物质量为 2.5 克,产率约为 60%。

[0026] 对 2,2'-二苯并咪唑基联苯胺进行表征,由红外光谱和核磁共振谱图证明所得到的产物为目标产物。

[0027] 表征结果如下：

[0028] 图 1 是 2,2'-二苯并咪唑基联苯胺的红外光谱图 (KBr) :其中  $1640\text{cm}^{-1}$ - $1700\text{cm}^{-1}$  之间较宽且很强的羧基吸收峰消失,取而代之的是  $1647\text{cm}^{-1}$  处的咪唑环上 C = N 双键的中强吸收峰 ;此外在  $3300\text{cm}^{-1}$  附近,2,2'-二羧基联苯胺的氨基峰也发生变化,以及  $1427\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收峰都证明了咪唑环的生成。图 2 是 2,2'-二苯并咪唑基联苯胺的  $^1\text{H}$  NMR,以  $\text{DMSO-d}_6$  为溶剂,各个峰的归属分别在图谱中予以标明,6.85ppm 是苯环上 1 位氢的化学位移,6.36-6.54ppm 是苯环上 2 位氢的化学位移,6.52-6.54ppm 是苯环上 3 位氢的化学位移,7.47ppm 是苯环上 4 位氢的化学位移,7.10-7.12ppm 是苯环上 5 位氢的化学位移,5.10ppm 是氨基上氢的化学位移,12.97ppm 是咪唑环上氮氢的化学位移。

[0029] 实施例 2

[0030] 首先,在冰浴条件下,将 2.42 克 (10mmol) 原料 2,2'-二羧基联苯溶于 12 毫升的质量浓度为 98% 的浓硫酸中,然后向溶液中滴加 2.1 毫升 (30.6mmol) 质量浓度为 65% 的浓硝酸。滴加完毕后,维持  $0^\circ\text{C}$  - $5^\circ\text{C}$  的反应条件,搅拌反应 10 小时。反应结束后,将反应液缓慢注入碎冰当中,得到黄色固体,反复过滤水洗到弱酸性,收集固体,该初产物用乙醇和水 (乙醇 / 水的体积比为 3/7-4/6) 的混合溶剂 90 毫升重结晶,得到纯净的 2,2'-二羧基 4,4'-二硝基联苯,过滤收集,  $50^\circ\text{C}$  下真空干燥 6 小时,产物质量为 2.5 克,产率为 74%。

[0031] 其次,在惰性气体的保护下,将 3.32 克 (10mmol) 的 2,2'-二羧基 4,4'-二硝基联苯加入到 170 毫升 1,4-二氧六环溶剂中,并加入 0.15 克钯炭催化剂 (炭上载钯量为 5%),溶液加热到  $90^\circ\text{C}$  后,逐渐滴加 2.7 毫升 (45mmol) 85% 浓度的水合肼。水合肼滴加完毕,维持反应温度  $90^\circ\text{C}$ ,再反应 48 小时。反应结束后,去除钯炭和溶剂,得到白色固体为 2,2'-二羧基联苯胺,收集,  $40^\circ\text{C}$  下真空干燥,终产物质量为 2.5 克,产率为 92%。

[0032] 最后,首先配制好 28 克五氧化二磷质量浓度为 85% 的多聚磷酸作为溶剂,在惰性气体的保护下,将 2.72 克 (10mmol) 的 2,2'-二羧基联苯胺溶于其中,随后加入 3.24 克 (30mmol) 邻苯二胺,在  $180^\circ\text{C}$  下反应 72 小时,反应结束后,趁热将反应物倾倒入碎冰当中,搅拌,过滤,向滤液中缓慢滴加氢氧化钠溶液至 PH 值接近 7,析出的大量固体为 2,2'-二苯并咪唑基联苯胺,用 PH = 8 的氨水溶液充分搅拌洗涤 24 小时,再水洗至中性,得到的初产物过滤收集并用二甲基亚砷和水的混合溶剂 (体积比为 2 : 3) 重结晶,最后,得到纯净的终产物,  $50^\circ\text{C}$  下真空干燥,终产物质量为 2.4 克,产率约为 58%。

[0033] 经核磁、红外光谱表征,结果同实施例 1,证明得到的固体为本发明的目标产物 2,2'-二苯并咪唑基联苯胺。

[0034] 实施例 3

[0035] 首先,在冰浴条件下,将 2.42 克 (10mmol) 原料 2,2'-二羧基联苯溶于 8 毫升的质量浓度为 98% 的浓硫酸中,然后向溶液中滴加 1.4 毫升 (20.4mmol) 质量浓度为 65% 的浓硝酸。滴加完毕后,维持  $0^\circ\text{C}$  - $5^\circ\text{C}$  的反应条件,搅拌反应 10 小时。反应结束后,将反应液缓慢注入碎冰当中,得到黄色固体,反复过滤水洗到弱酸性,收集固体,该初产物用乙醇和水 (乙醇 / 水的体积比为 3/7-4/6) 的混合溶剂 90 毫升重结晶,得到纯净的 2,2'-二羧基 4,4'-二硝基联苯,过滤收集,  $50^\circ\text{C}$  下真空干燥 6 小时,产物质量为 2.3 克,产率为 68%。

[0036] 其次,在惰性气体的保护下,将 3.32 克 (10mmol) 的 2,2'-二羧基 4,4'-二硝基联苯加入到 170 毫升乙醇溶剂中,并加入 0.15 克钯炭催化剂 (炭上载钯量为 5%),溶液加

热到 80℃后,逐渐滴加 30.0 毫升 (300mmol) 50%浓度的水合肼。水合肼滴加完毕,维持反应温度 80℃,再反应 24 小时。反应结束后,去除钨炭和溶剂,得到白色固体为 2,2'-二羧基联苯胺,收集,40℃下真空干燥,终产物质量为 2.3 克,产率为 84%。

[0037] 最后,首先配制好 72 克五氧化二磷质量浓度为 88%的多聚磷酸作为溶剂,在惰性气体的保护下,将 2.72 克 (10mmol) 的 2,2'-二羧基联苯胺溶于其中,随后加入 4.74 克 (30mmol) 1,8-二氨基萘,在 180℃下反应 72 小时,反应结束后,趁热将反应物倾倒入碎冰当中,搅拌,过滤,向滤液中缓慢滴加碳酸氢钠水溶液至 PH 值接近 7,析出的大量固体为 2,2'-二萘并咪唑基联苯胺,用 PH = 8 的氨水溶液充分搅拌洗涤 24 小时,再水洗至中性,得到的初产物过滤收集并用二甲基亚砷和水的混合溶剂 (体积比为 3 : 4) 重结晶,最后,得到纯净的终产物,50℃下真空干燥,终产物质量为 3.7 克,产率约为 69%。

[0038] 经核磁、红外光谱表征,证明得到的固体为本发明的目标产物 2,2'-二萘并咪唑基联苯胺。

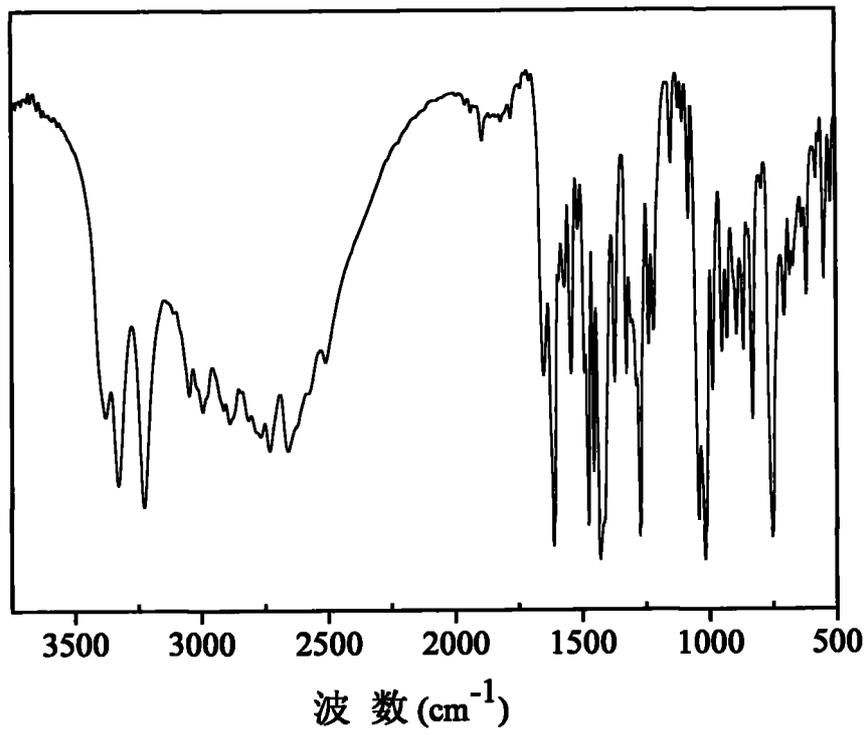


图 1

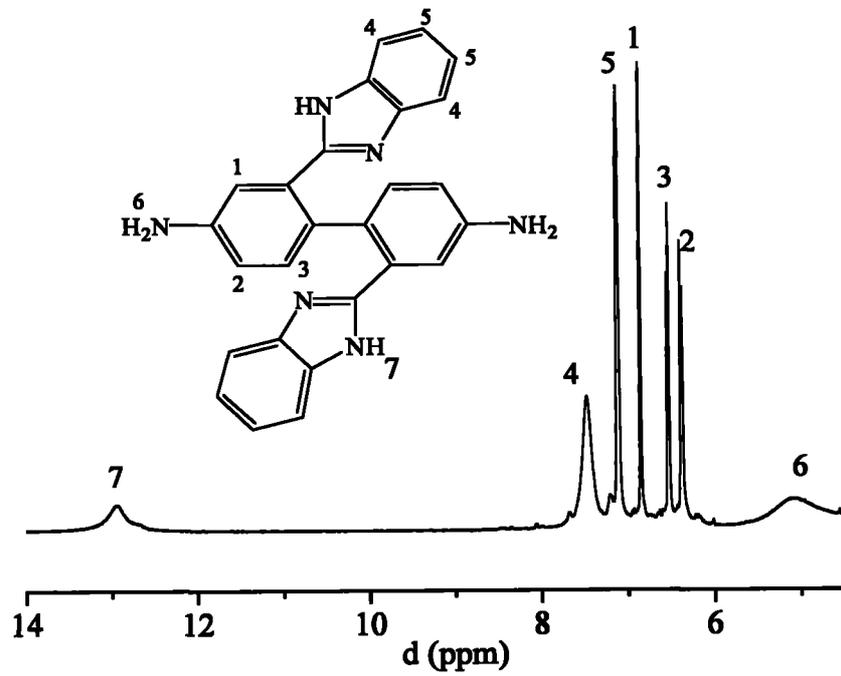


图 2