



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101381329 B

(45) 授权公告日 2011. 09. 28

(21) 申请号 200810201631. 4

(22) 申请日 2008. 10. 23

(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 徐宏杰 房建华 姜建梓 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.

C07C 309/42 (2006. 01)

C07C 303/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1850767 A, 2006. 10. 25, 全文.

审查员 刘彦明

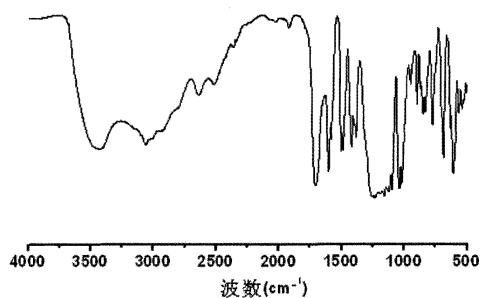
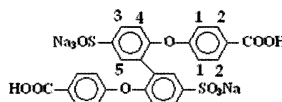
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

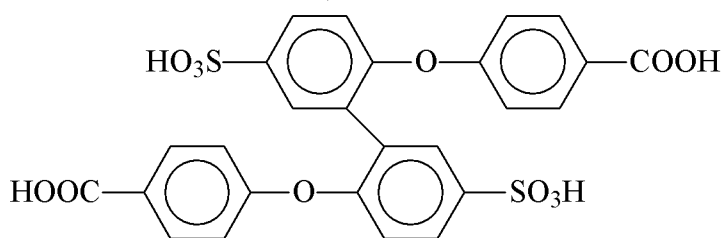
磺化芳香二羧酸及其制备方法

(57) 摘要

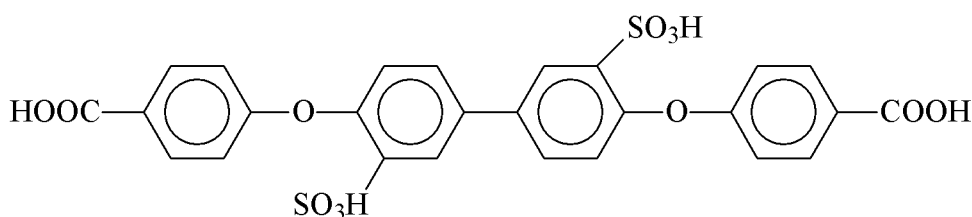
本发明公开了一类磺化芳香二羧酸及其制备方法,这类磺化芳香二羧酸是以 2,2'-联苯二酚或 4,4'-联苯二酚及 4- 卤苯甲腈为原料,首先合成芳香二腈,芳香二腈经过水解制得芳香二酸,芳香二酸再经过磺化制备得到的。磺化芳香二羧酸与二元胺反应可以制备磺化聚酰胺,与四元芳胺或六元胺反应可以制备磺化聚苯并咪唑。磺化聚酰胺及磺化聚苯并咪唑交联膜具有优异的力学性能、耐热性能和耐溶剂性能,在燃料电池用质子导电膜、分离膜以及氯碱工业用离子交换膜等方面具有广泛的应用。



1. 一种磺化芳香二羧酸,其特征在于结构式为:



或



2. 根据权利要求1所述的磺化芳香二羧酸的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 在惰性气体保护、机械搅拌条件下,按摩尔比1 : 2 : 1.5 ~ 10,将2,2'-联苯二酚或4,4'-联苯二酚,4-卤苯甲腈,以及碳酸钾加入反应器中,以N-甲基吡咯烷酮或N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺或二甲基亚砷为溶剂,反应物的固含量范围是5%~50%,在120~190℃条件下反应10~40小时,得到2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯或4,4'-二(4-腈基苯氧基)联苯;

(2) 将2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯或4,4'-二(4-腈基苯氧基)联苯加到含有强碱的乙二醇溶液中,其中2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯或4,4'-二(4-腈基苯氧基)联苯与强碱的摩尔比为1 : 3 ~ 30,反应液中的固含量为1%~30%,于150~190℃水解反应10~40小时后,将反应液倒入水中,然后用无机酸中和至PH = 0 ~ 5,得到2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯或4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯;

(3) 将2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯或4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯加到浓硫酸中,其中2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯或4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯与浓硫酸的摩尔比为1 : 2 ~ 200,于30 ~ 100℃下反应1 ~ 20小时,反应结束后,将反应液倒入碎冰中,并用氯化钠进行盐析,所得沉淀过滤,干燥,得到粗产物,将粗产物溶于二甲基亚砷,过滤,得到的滤液经过浓缩,并用丙酮洗涤,固体部分过滤,干燥后得到2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯-5,5'-二磺酸或4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯-3,3'-二磺酸,即得纯净的磺化芳香二羧酸;

以上所述强碱选自氢氧化钾或氢氧化钠,所述无机酸为盐酸或硫酸。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于所述4-卤苯甲腈选自4-氟苯甲腈、4-氯苯甲腈或4-溴苯甲腈。

磺化芳香二羧酸及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一类有机化合物及其制备方法,特别是一种磺化芳香二羧酸及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,磺化聚合物由于其在高分子电解质燃料电池中的应用前景而倍受关注。通常磺化聚合物可以通过两种途径得到:一是将聚合物直接用磺化剂进行磺化,这种方法虽然操作简单,但容易造成磺化度低以及聚合物链的降解,而且聚合物的磺化度不容易控制,因而所得到的磺化聚合物机械性能差;二是将磺化单体在一定条件下聚合,这种方法相对比较复杂,但可以通过选择单体来控制磺化度,并得到具有高分子量的聚合物。磺化二羧酸是合成磺化聚酰胺及磺化聚苯并咪唑的基本原料,通过设计不同结构的磺化二羧酸可以得到综合性能符合实用要求的磺化聚酰胺及磺化聚苯并咪唑。文献 Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 2002, 40, 3703-3710 报道了以一种商业化芳香二酸(间苯二甲酸)为原料通过直接磺化反应制备一种磺化芳香二酸的方法,但商业化芳香二酸原料的种类很少,由这些原料所能制得的磺化芳香二酸的种类非常有限,难以满足日益增长的应用要求。

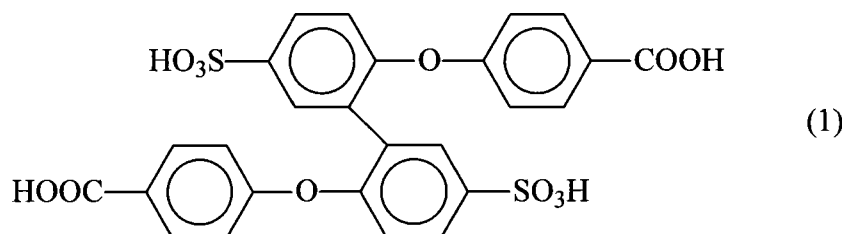
发明内容

[0003] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种磺化芳香二羧酸及其制备方法,制备所得的磺化芳香二羧酸可用于合成磺化聚酰胺及磺化聚苯并咪唑,进而得到综合性能优良的磺化聚合物,满足实际应用需求。

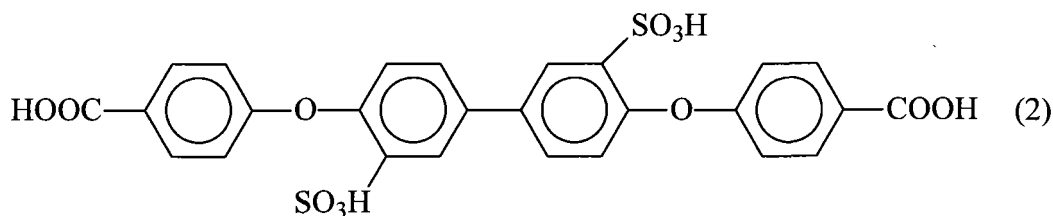
[0004] 为实现上述目的,本发明从分子结构设计和实际应用角度出发,合成一类磺化芳香二羧酸,这类磺化芳香二羧酸是以 2,2'-联苯二酚或 4,4'-联苯二酚及 4-卤苯甲腈为原料,首先合成芳香二腈,芳香二腈经过水解制得芳香二酸,芳香二酸再经过磺化制备得到的。以这些磺化芳香二羧酸为单体原料可以制备新型磺化聚苯并咪唑、磺化聚苯并恶唑及磺化聚酰胺等磺化聚合物。

[0005] 本发明制备的一类磺化芳香二羧酸,其结构如下式(1)和(2)所示:

[0006]

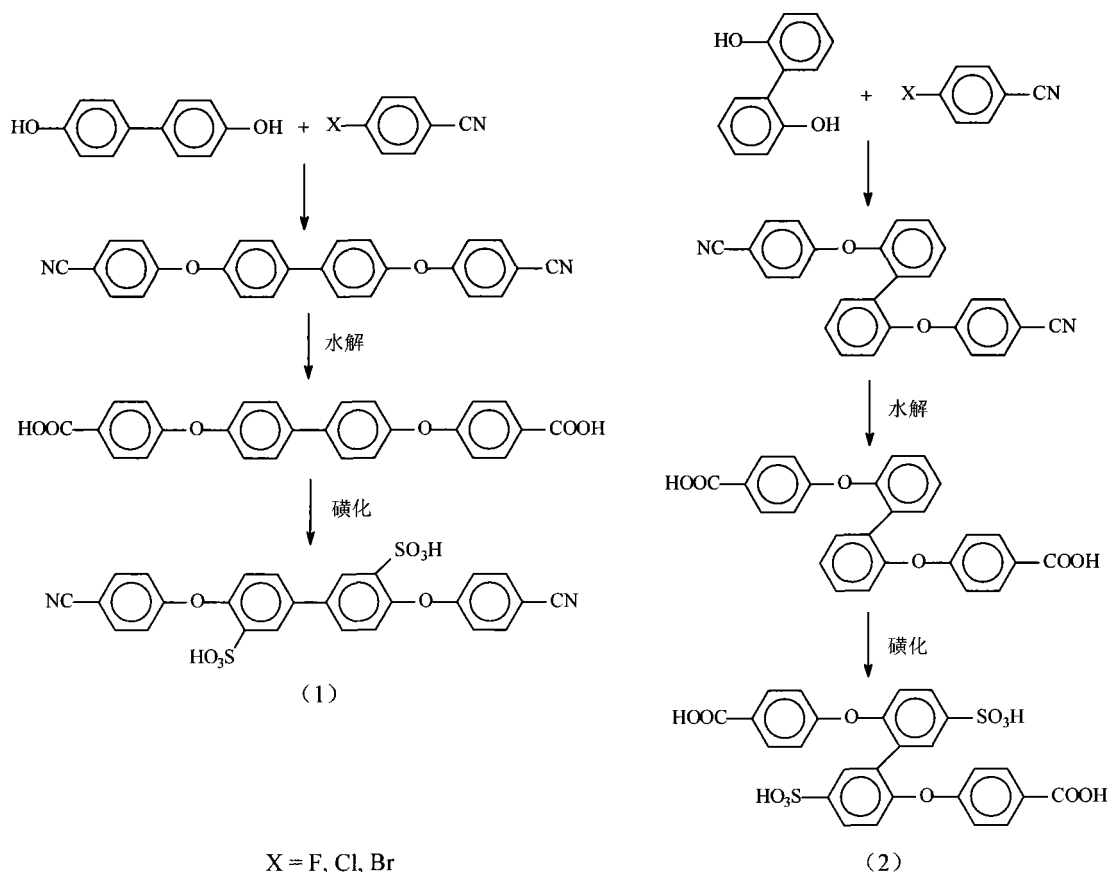


[0007]



[0008] 本发明所合成的磺化芳香二羧酸是以卤代苯甲腈及 4,4'-联苯二酚或 2,2'-联苯二酚为基本原料,通过三步反应制备得到的,其化学反应方程式可表述如下:

[0009]



[0010] 本发明所合成的磺化芳香二羧酸的具体制备方法如下:

[0011] 第一阶段:在惰性气体保护、机械搅拌条件下,按摩尔比 1:2:1.5~10,将 2,2'-联苯二酚或 4,4'-联苯二酚,4-卤苯甲腈,以及碳酸钾加入反应器中,以 N-甲基吡咯烷酮或 N,N-二甲基甲酰胺或 N,N-二甲基乙酰胺或二甲基亚砷为溶剂,反应物的固含量范围是 5%~50%,在 120~190℃条件下反应 10~40 小时,得到 2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯或 4,4'-二(4-腈基苯氧基)联苯。

[0012] 第二阶段:将 2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯或 4,4'-二(4-腈基苯氧基)联苯加到含有强碱的乙二醇溶液中,其中 2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯或 4,4'-二(4-腈基苯氧基)联苯与强碱的摩尔比为 1:3~30,反应液中的固含量为 1%~30%,于 150~190℃水解反应 10~40 小时后,将反应液倒入水中,然后用无机酸中和至 PH=0~5,得到 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯或 4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯。

[0013] 第三阶段:将 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯或 4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯加到浓硫酸中,其中 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯或 4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯与

浓硫酸的摩尔比为 1:2 ~ 200, 于 30 ~ 100℃ 下反应 1 ~ 30 小时, 反应结束后, 将反应液倒入碎冰中, 并用氯化钠进行盐析, 所得沉淀过滤, 干燥, 得到粗产物, 将粗产物溶于二甲基亚砷, 过滤, 得到的滤液经过浓缩, 并用丙酮洗涤, 固体部分过滤, 干燥后得到 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯-5,5'-二磺酸钠或 4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯-3,3'-二磺酸, 即得纯净的磺化芳香二羧酸钠。

[0014] 本发明所用的 4-卤苯甲腈选自 4-氟苯甲腈或 4-氯苯甲腈或 4-溴苯甲腈。

[0015] 本发明所用的强碱为氢氧化钾或氢氧化钠。

[0016] 本发明所用的无机酸为盐酸或硫酸。

[0017] 本发明所得的磺化芳香二羧酸是合成磺化聚酰胺及磺化聚苯并咪唑的基本原料, 通过设计不同结构的磺化二羧酸可以得到综合性能符合实用要求的磺化聚苯并咪唑、磺化聚苯并恶唑及磺化聚酰胺等磺化聚合物。磺化聚苯并咪唑交联膜具有优异的力学性能、耐热性能和耐溶剂性能, 在燃料电池用质子导电膜、分离膜以及氯碱工业用离子交换膜等领域具有广泛的应用。

附图说明

[0018] 图 1: 2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯 (B-CN) 和 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯 (B-COOH) 的红外光谱 IR(KBr)

[0019] 图 2: 2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯的 ^1H NMR(DMSO- d_6)

[0020] 图 3: 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯的 ^1H NMR(DMSO- d_6)

[0021] 图 4: 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯-5,5'-二磺酸钠的红外光谱 IR(KBr)

[0022] 图 5: 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯-5,5'-二磺酸钠的 ^1H NMR(DMSO- d_6)

具体实施方式

[0023] 以下通过具体的实施例对本发明的技术方案作进一步描述。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。

[0024] 实施例 1

[0025] 将 5.59g(30mmol) 2,2'-联苯二酚, 7.27g(60mmol) 4-氟苯甲腈及 16.6g(120mmol) 碳酸钾加入到装有机械搅拌, 氮气入口及回流冷凝管的 100ml 反应器中, 加入 30ml 的 N-甲基吡咯烷酮, 在 180℃ 下反应 20 小时, 降至室温后, 将产物倒入水中, 过滤, 产物真空干燥, 得到 2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯 10.48g, 产率为 90%。

[0026] 将 10.48g(27mmol) 2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯, 7.84g(140mmol) 的氢氧化钾及 190ml 乙二醇加入到反应器中, 在 180℃ 下反应 20 小时, 降至室温后将反应液倒入水中, 加盐酸至酸性 (PH = 1), 过滤, 产物真空干燥, 得到 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯 9.77g, 产率为 85%。

[0027] 将 9.77g(23mmol) 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯及 135ml 浓硫酸加入到反应器中, 在 50℃ 下反应 20 小时, 降至室温后将反应液倒入 100g 的碎冰中, 并用氯化钠进行“盐析”, 所得沉淀过滤, 干燥, 得到粗产物。将粗产物溶于二甲基亚砷中, 过滤, 得到的滤液浓缩, 并用丙酮洗涤, 固体部分过滤, 干燥即可得到 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯-5,5'-二磺酸钠 11.45g, 产率为 79%。

[0028] 实施例 2

[0029] 将 7.45g(40mmol)2,2'-联苯二酚,9.69g(80mmol)4-氟苯甲腈及 16.6g(120mmol)碳酸钾加入到装有机械搅拌,氮气入口及回流冷凝管的 100ml 反应器中,加入 60ml 的 N-甲基吡咯烷酮,在 180℃下反应 24 小时,降至室温后,将产物倒入水中,过滤,产物真空干燥,得到 2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯 13.6g,产率为 88%。

[0030] 将 13.6g(35mmol)2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯,9.8g(175mmol)的氢氧化钾及 200ml 乙二醇加入到反应器中,在 180℃下反应 20 小时,降至室温后将反应液倒入水中,加盐酸至酸性(PH = 1),过滤,产物真空干燥,得到 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯 12.7g,产率为 85%。

[0031] 将 12.7g(29.8mmol)2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯及 100ml 浓硫酸加入到反应器中,在 60℃下反应 20 小时,降至室温后将反应液倒入 80g 的碎冰中,并用氯化钠进行“盐析”,所得沉淀过滤,干燥,得到粗产物。将粗产物溶于二甲基亚砷中,过滤,得到的滤液浓缩,并用丙酮洗涤,固体部分过滤,干燥即可得到 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯-5,5'-二磺酸钠 14.1g,产率为 75%。

[0032] 实施例 3

[0033] 将 5.59g(30mmol)4,4'-联苯二酚,7.27g(60mmol)4-氟苯甲腈及 16.6g(120mmol)碳酸钾加入到装有机械搅拌,氮气入口及回流冷凝管的 100ml 反应器中,加入 30ml 的 N-甲基吡咯烷酮,在 180℃下反应 20 小时,降至室温后,将产物倒入水中,过滤,产物真空干燥,得到 4,4'-二(4-腈基苯氧基)联苯 9.9g,产率为 85%。

[0034] 将 9.9g(25.5mmol)4,4'-二(4-腈基苯氧基)联苯,7.28g(130mmol)的氢氧化钾及 180ml 乙二醇加入到反应器中,在 180℃下反应 20 小时,降至室温后将反应液倒入水中,加盐酸至酸性(PH = 1),过滤,产物真空干燥,得到 4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯 8.9g,产率为 82%。

[0035] 将 8.9g(21mmol)4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯及 120ml 浓硫酸加入到反应器中,在 50℃下反应 24 小时,降至室温后将反应液倒入 100g 的碎冰中,并用氯化钠进行“盐析”,所得沉淀过滤,干燥,得到粗产物。将粗产物溶于二甲基亚砷中,过滤,得到的滤液浓缩,并用丙酮洗涤,固体部分过滤,干燥即可得到 4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯-3,3'-二磺酸钠 10.3g,产率为 78%。

[0036] 对所得到的 2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯、4,4'-二(4-腈基苯氧基)联苯、2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯、4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯、2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯-5,5'-二磺酸钠及 4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯-3,3'-二磺酸钠进行结构表征,包括红外光谱、核磁共振光谱(¹H 核磁谱),证明合成的产物是目标产物 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯-5,5'-二磺酸钠及 4,4'-二(4-羧基苯氧基)联苯-3,3'-二磺酸钠。

[0037] 表征结果如下:

[0038] 图 1 是 2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯(B-CN)和 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯(B-COOH)的红外光谱(KBr):其中 2228cm⁻¹是 -CN 的特征吸收峰;2,2'-二(4-腈基苯氧基)联苯水解后得到的 2,2'-二(4-羧基苯氧基)联苯(B-COOH)的红外光谱中 2228cm⁻¹处 -CN 的吸收峰消失,1691cm⁻¹处 -C = O 的吸收峰大大增强。

[0039] 图 2 是 2,2'-二(4- 腈基苯氧基) 联苯的 ^1H NMR, 以 DMSO-d_6 为溶剂, 各个峰的归属分别在图谱中予以标明, 其中 7.64 ~ 7.72ppm 处是苯环上 1 位氢的化学位移, 6.82 ~ 6.88ppm 处是苯环上 2 位氢的化学位移, 7.04 ~ 7.12ppm 处是苯环上 3 位氢的化学位移, 7.22 ~ 7.30ppm 处是苯环上 4 位氢的化学位移, 7.36 ~ 7.44ppm 处是苯环上 5、6 位氢的化学位移。

[0040] 图 3 是 2,2'-二(4- 羧基苯氧基) 联苯的 ^1H NMR, 以 DMSO-d_6 为溶剂, 各个峰的归属分别在图谱中予以标明, 其中 7.80ppm 处是苯环上 1 位氢的化学位移, 6.80ppm 处是苯环上 2 位氢的化学位移, 7.02ppm 处是苯环上 3 位氢的化学位移, 7.22ppm 处是苯环上 4 位氢的化学位移, 7.38ppm 处是苯环上 5、6 位氢的化学位移, 12.75ppm 处是羧基上氢的化学位移。采用差热扫描量热分析法 (DSC) 测得 2,2'-二(4- 羧基苯氧基) 联苯熔点为 277.9°C。

[0041] 图 4 是 2,2'-二(4- 羧基苯氧基) 联苯 -5,5'-二磺酸钠的红外光谱 (KBr): 其中 $1250 \sim 1150\text{cm}^{-1}$ 是 $-\text{SO}_3^-$ 的吸收峰。

[0042] 图 5 是 2,2'-二(4- 羧基苯氧基) 联苯 -5,5'-二磺酸钠的 ^1H NMR, 以 DMSO-d_6 为溶剂, 各个峰的归属分别在图谱中予以标明, 其中 7.60ppm 处是苯环上 1、2 位氢的化学位移, 6.80ppm 处是苯环上 4 位氢的化学位移, 6.90ppm 处是苯环上 3 位氢的化学位移, 7.80ppm 处是苯环上 5 位氢的化学位移, 12.75ppm 处是羧基上氢的化学位移。

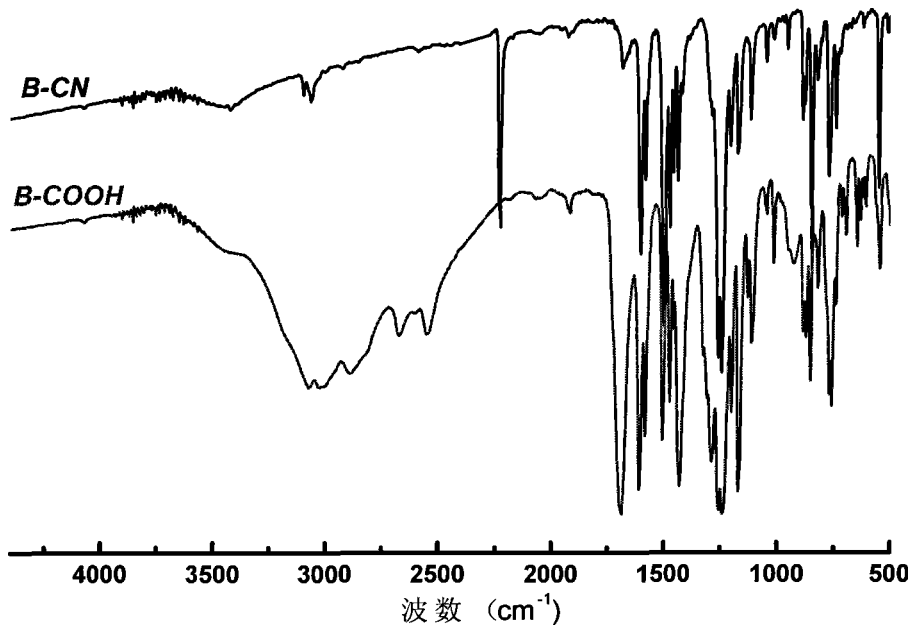


图 1

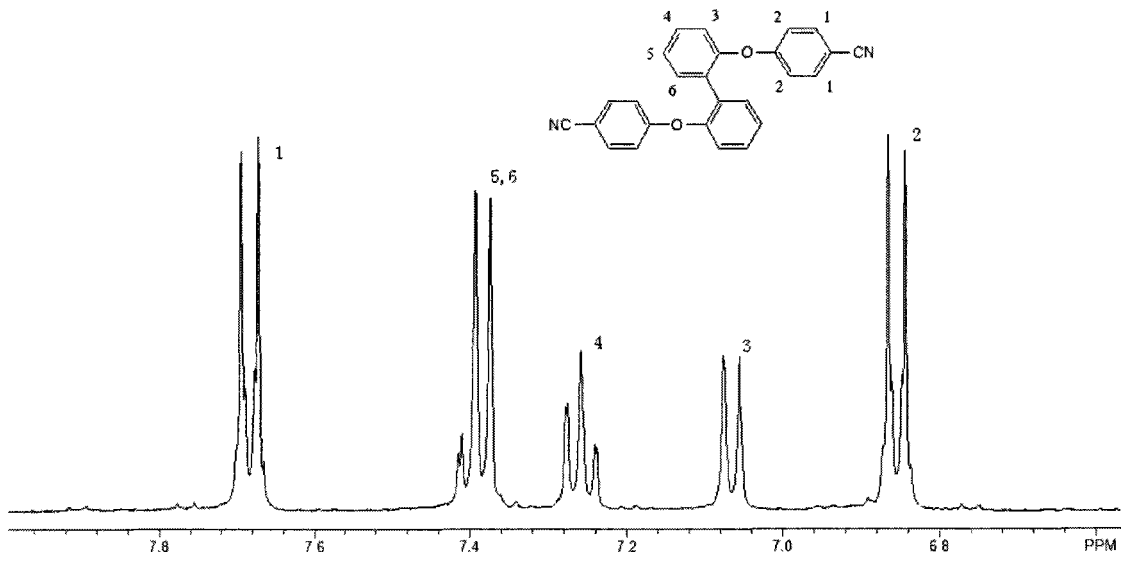


图 2

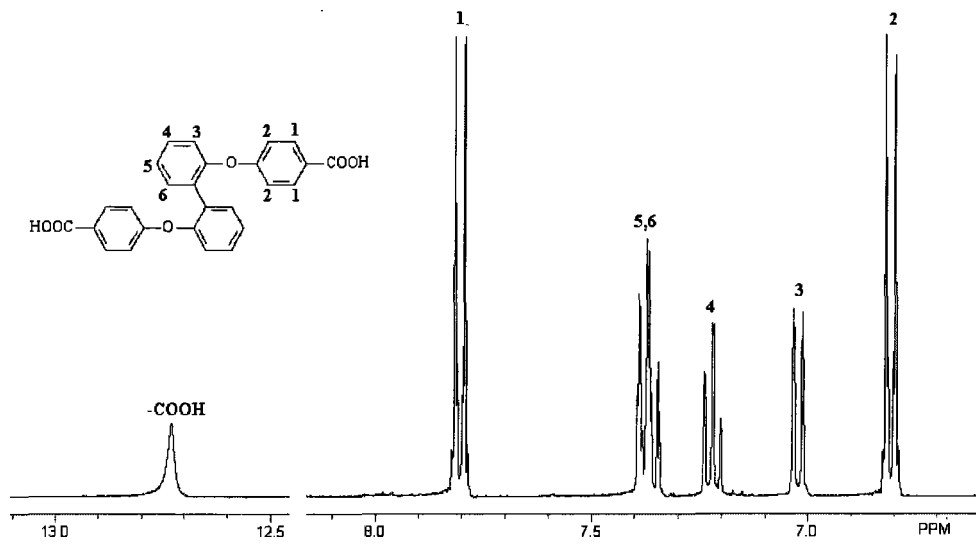


图 3

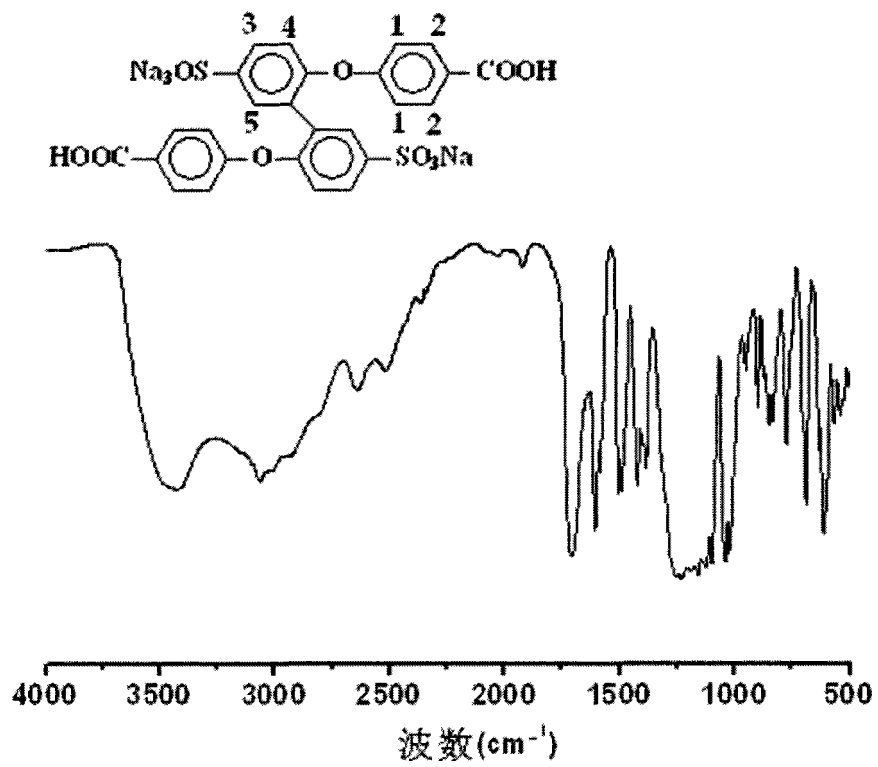


图 4

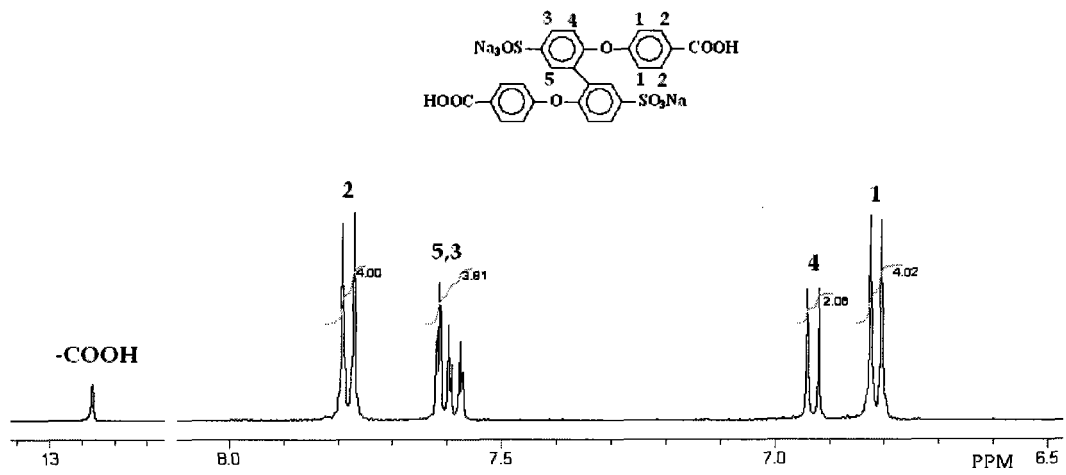


图 5