

文章编号: 1000-5862(2018)01-0089-06

四甲基二甲酰型芳环化合物的合成

洪慧铭¹, 王利云¹, 宋 琤^{1*}, 唐传超², 姚大林², 喻国生², 陈 海², 宋才生^{1,2}

(1. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022; 2. 九江市特种胶业有限公司, 江西 九江 332726)

摘要: 双酮酞型聚酰亚胺(PI)具有优异的耐热性能及力学性能,制备此类型聚酰亚胺的重要单体之一是多烷基化合物。通过低温 Friedel-Crafts 酰基化反应制备 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯、1,3-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯、4,4'-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)二苯醚、4,4'-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)联苯 4 种四甲基二甲酰型芳环化合物,并且分别对 4 种化合物的结构进行了红外和核磁分析。结果表明:所得 4 种化合物与目标产物一致,有望拓展双酮酞二酞的种类,进而合成性能更佳的新型双酮酞型聚酰亚胺。

关键词: 四甲基二甲酰; 双酮二酞; 双酮酞型聚酰亚胺

中图分类号: O 626 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.01.15

0 引言

聚酰亚胺(PI)因其具有优异的机械力学性能和耐高温、耐腐蚀等特性,广泛应用于航天航空、微电子器件及气体分离等领域^[1-4]。目前 PI 的种类主要有醚酞型、氟酞型、均苯型、联苯酞型及酮酞型等。根据 PI 主链结构的不同,其性能及应用也有很大的差异^[5-6]。1988 年 NASA 兰利研究中心报道了 4,4'-间苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(IDPA)的低成本合成方法及其与多种芳二胺缩聚制备的间位取代双酮酞型 PI 的性能^[7-10]。1990 年公开了 IDPA 与间苯二胺缩聚制备 LATC-TPCPI 的专利^[11-12]。可能是由于 ID-PA 纯度不足原因,未见 IDPA-PI 薄膜及其力学性能的报道。基于 IDPA 结构制得其同分异构体 4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(TDPA)^[13],并与多种芳二胺缩聚制备了高强度、高模量的对位双酮酞型 PI^[14]。其中 TDPA/ODA 型 PI 拉伸强度高达 261.73 MPa,玻璃化转变温度(T_g)为 262.4 °C。

本文通过低温 Friedel-Crafts 酰基化反应制得了 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯、1,3-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯、4,4'-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)二苯醚和 4,4'-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)联苯 4 种四甲基二甲酰型芳环化合物,并采用 FT-IR 和 ¹H NMR 对 4 种化合物的结构进行表征。结果表明所

得 4 种化合物与目标产物结构一致。四甲基二甲酰型芳环化合物能够通过氧化、脱水酸酐化制备相应的芳香族二酞化合物,为下一步合成更多品种的双酮酞型聚酰亚胺树脂打下了基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

对苯二甲酰氯(TPC)、间苯二甲酰氯(IPC),南昌双菱化工厂,工业品,重蒸提纯后密封保存, $m.p.$ (TPC): 82 ~ 83 °C; $m.p.$ (IPC): 40 ~ 41 °C; 联苯二甲酰氯(BPPC)、二苯醚二甲酰氯(BPOPC),常州阳光药业有限公司,工业品, $m.p.$ (BPPC): 181 ~ 182 °C, $m.p.$ (BPOPC): 22 ~ 23 °C; 无水 AlCl₃: 上海美兴化工有限公司,分析纯; N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 西陇化工股份有限公司,分析纯,重蒸脱水处理。其它试剂均为市售品,未经处理直接使用。

1.2 测试仪器和方法

红外光谱分析用美国 PE 公司 AVA-TAR370 型傅里叶变换红外光谱仪测定。样品为薄膜与粉末,粉末样品用 KBr 压片,测试范围为 400 ~ 4 000 cm⁻¹; 核磁共振谱采用瑞士 BRUKER 公司超导核磁共振波谱仪 NMR 测定。

1.3 四甲基二甲酰型芳环化合物的合成

1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯的合成: 在装

收稿日期: 2017-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(51663011) 资助项目。

通信作者: 宋 琤(1975-),女,江苏江阴人,副教授,博士,主要从事功能高分子材料和纳米材料的研究。E-mail: sonyia416@gmail.cn

有冷凝管和电动搅拌器的 1 L 三口玻璃瓶中,依次加入 66.80 g (0.50 mol) 无水三氯化铝、46.64 g (0.44 mol) 邻二甲苯、150 mL 邻二氯苯、1 mL DMF,在 $-20 \sim -10$ °C 冰盐浴环境下搅拌均匀,将 40.60 g (0.20 mol) 对苯二甲酰氯(TPC)分 3~4 批加入反应瓶中,反应放出的 HCl 气体经缓冲瓶进入无水 CaCl_2 干燥塔后用稀 NaOH 溶液吸收. TPC 投料完成后在冰盐浴冷却下反应 1 h,撤去冰盐浴,常温下($20 \sim 30$ °C)继续搅拌反应 4~5 h. 在冰盐浴冷却下加入适量去离子水中和过量的 AlCl_3 ,减压蒸出邻二甲苯、邻二氯苯和水的恒沸物,静置分层,回收邻二氯苯经脱水重蒸后循环重复使用. 随着邻二氯苯蒸出,反应瓶中析出淡黄色粉状固体,经过滤,依次用稀 HCl、稀碱浸泡,过滤,固体用去离子水洗涤 3~5 次至滤液 pH 值呈中性. 固体用 $v(95\%$ 乙醇): $v(\text{二氯乙烷}) = 1:1$ 的混合物重结晶,得到白色晶状固体(I) 65.2 g,产率 95.2% (以 TPC 用量计算), m. p.: $180 \sim 181.5$ °C.

依上述方法制备 1,3-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯,产量 60.8 g,产率 88.8%; 4,4'-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)二苯醚,产量 72.6 g,产率 83.5%; 4,4'-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)联苯,产量 72.8 g,产率 87.1%. 合成路线为

表 1 反应溶剂对反应的影响

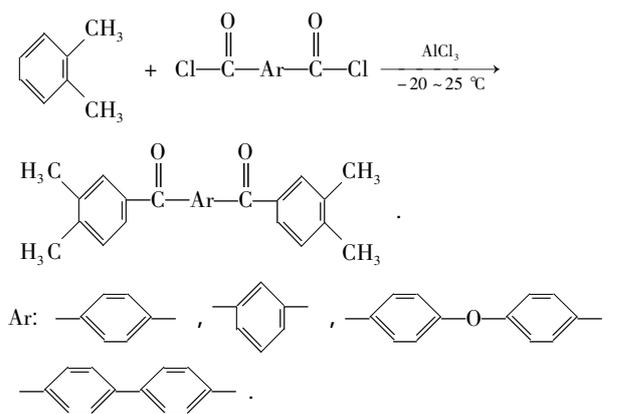
序号	溶剂	起始反应温度/°C	最高反应温度/°C	产物熔点/°C	产物质量/g	理论产量/g	产率/%
1	邻二氯苯	$-20 \sim -10$	60	$180.0 \sim 181.5$	65.1	68.4	95.2
2	邻二氯苯	$-15 \sim -10$	50	$180.0 \sim 181.5$	63.8	68.4	95.4
3	二氯甲烷	$-15 \sim -10$	25	$189.0 \sim 181.2$	57.5	68.4	84.1
4	二氯乙烷	$-15 \sim -10$	25	$179.2 \sim 181.3$	58.3	68.4	85.2
5	二氯乙烷	$-15 \sim -10$	35	$178.4 \sim 181.1$	51.5	68.4	75.3
6	邻二甲苯	$-15 \sim -10$	35	$179.5 \sim 181.2$	57.2	68.4	83.6

由表 1 可知,分别以邻二氯苯、邻二甲苯、二氯乙烷为溶剂,产物的收率:邻二氯苯 > 二氯乙烷 > 邻二甲苯.

邻二甲苯中含有噻吩,虽然在反应前对其用浓硫酸洗涤并重蒸,但噻吩在邻二甲苯中很难被完全除尽,使反应的副反应增加,导致产率下降.

DCE 在较高温度下易与邻二甲苯发生付-克烷基化反应,生成树脂状副产物.

2.1.2 反应温度 邻二甲苯存在 3-4-5-6 共 4 个酰化反应位,其中 4-5-位空间位阻小,反应活性高,3-6-位受相邻大体积甲基位阻的影响反应活性



2 结果与讨论

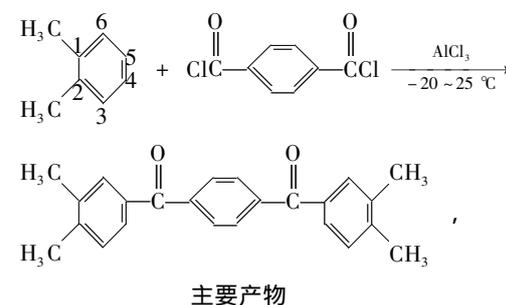
反应温度、溶剂种类、反应环境等因素对化合物的产率均有影响,以 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯为例,研究了反应条件对合成的影响.

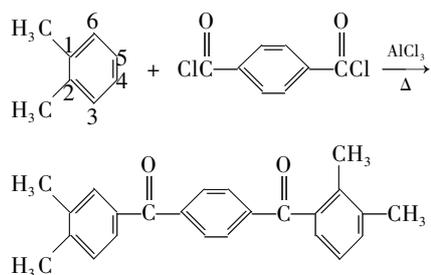
2.1 影响 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯反应收率的主要因素

2.1.1 溶剂 邻二甲苯与 TPC 在无水 AlCl_3 的催化作用下发生付-克酰基化反应,为了使反应在均相中进行,加入适量的惰性溶剂.

实验比较了以邻二甲苯、邻二氯苯、二氯乙烷等为溶剂在不同条件下对合成目标产物的影响,结果见表 1.

较低,但在较高温度下,容易发生邻位酰基化反应,而生成大量的副产物,不仅使主要产物的收率下降,而且给主产物的分离提纯造成困难.





副产物

由于受 2 个邻位甲基推电子作用的影响, 邻二甲苯与 TPC 进行酰基化反应的活性高, 而且在低温下酰基化反应有利于发生在 4-或 5-位生成目标产物, 因此酰基化反应选择在低温下进行。

2.1.3 水 付-克酰基化反应是在无水条件下进行的, 要得到较高产率的产物应尽可能控制反应体系中的水分, 微量的水分会使 TPC 水解, 其水解过程为

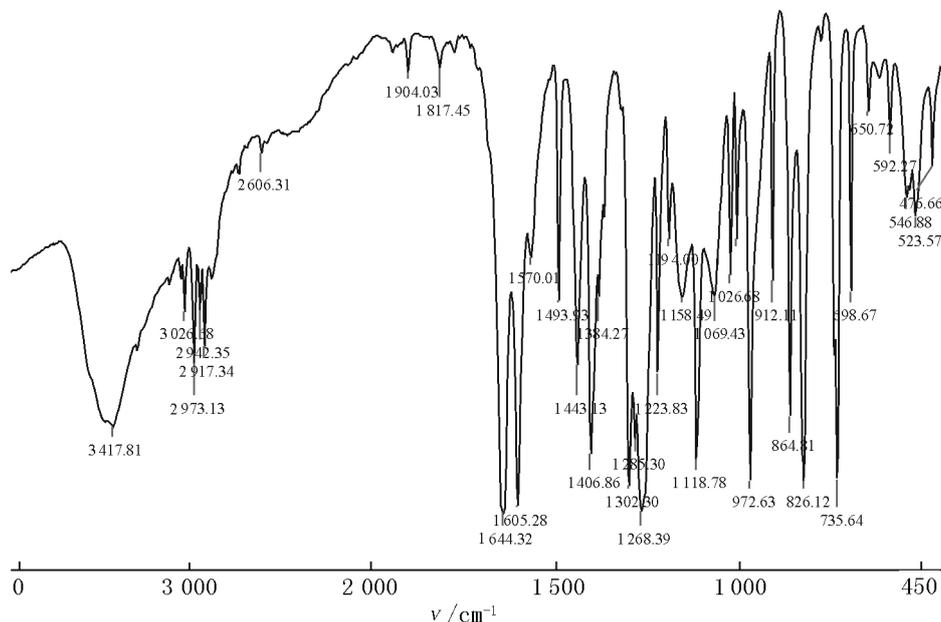
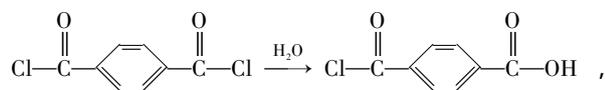
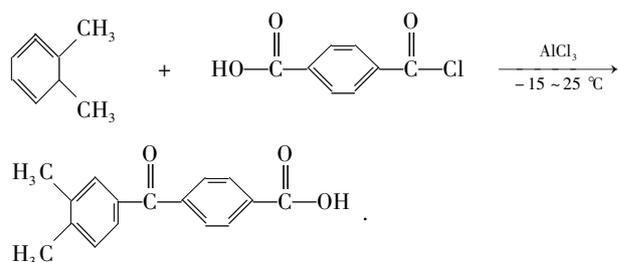


图 1 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯红外分析

2.2.2 1,3-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯 FT-IR (KBr): 3 025.3 cm^{-1} (ϕ -H); 1 604.9, 1 572.8, 1 497.5, 1 448.0 cm^{-1} 均为苯环骨架振动吸收峰; 2 973.9, 2 942.7, 2 917.6 cm^{-1} 为 C—H 振动吸收峰; 1 381.5 cm^{-1} 为—CH₃ 的特征吸收峰; 736.2 cm^{-1} 苯环上邻二甲基取代; 823.1 cm^{-1} 苯环上 1,4-羰基取代; 1 651.5 cm^{-1} 羰基的伸缩振动特征吸收峰(见图 2)。

2.2.3 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)二苯醚



由于 TPC 易水解成羧酸, 所以在反应过程中, 每次加料都要快速加入, 尽可能保持反应体系环境的干燥。

2.2 红外分析

2.2.1 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯 FT-IR (KBr): 3 026.3 cm^{-1} (ϕ -H); 1 605.3, 1 570.0, 1 493.9, 1 443.1 cm^{-1} 均为苯环骨架振动吸收峰; 2 973.1, 2 942.3, 2 917.3 cm^{-1} 为 C—H 振动吸收峰; 1 384.2 cm^{-1} 为—CH₃ 的特征吸收峰; 735.6 cm^{-1} 为苯环上邻二甲基取代; 826.1 cm^{-1} 为苯环上 1,4-羰基取代; 1 644.3 cm^{-1} 为羰基的伸缩振动特征吸收峰(见图 1)。

FT-IR (KBr): 3 025.6 cm^{-1} (ϕ -H); 1 602.5, 1 583.5, 1 496.6, 1 452.6 cm^{-1} 均为苯环骨架振动吸收峰; 2 976.2, 2 945.5, 2 918.6 cm^{-1} 为 C—H 振动吸收峰; 1 380.7 cm^{-1} 为—CH₃ 的特征吸收峰; 832.1 cm^{-1} 苯环上 1,4-羰基取代; 1 648.2 cm^{-1} 羰基的伸缩振动特征吸收峰; 1 244.9 cm^{-1} 芳环上醚键的振动吸收峰(见图 3)。

2.2.4 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)联苯 FT-IR (KBr): 3 066.7 cm^{-1} (ϕ -H); 1 604.5, 1 551.9,

1 479.6, 1 423.4 cm^{-1} 均为苯环骨架振动吸收峰; 3 093.5 cm^{-1} 为 C—H 振动吸收峰; 1 392.2 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰; 729.2 cm^{-1} 苯环上邻二甲基取代; 835.3 cm^{-1} 苯环上 1,4-羰基取代; 1 657.2 cm^{-1} 羰基的伸缩振动特征吸收峰(见图 4)。

2.3 核磁分析

2.3.1 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯 图 5 中 7~8 处的位移表明,该化合物含有苯环,且氢原子个数为 10 个。2~3 处位移表明,含有甲基且氢原子个数为 12; 结合 FT-IR 说明该化合物与目标产物结构一致。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 2.38~2.36(12H, s) 为 a 处氢原子位移, 7.60~7.58(2H, d) 为 b 处氢原子位移, 7.29~7.27(2H, d) 为 c 处氢原子位移, 7.66(2H, s) 为 d 处氢原子位移, 7.87(4H, d) 为 e 处氢

原子位移。

2.3.2 1,3-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯 图 6 中 7~8 处位移表明还有苯环,且由于取代基位置的变化,位移较 1,4-取代不同,苯环上氢原子个数为 10 个; 结合 FT-IR 说明得到目标产物。

$^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6, \delta)$: 2.35(12H, d) 为 a 处氢原子位移, 7.46(2H, d) 为 b 处氢原子位移, 7.34(2H, d) 为 c 处氢原子位移, 7.50(2H, s) 为 d 处氢原子位移, 8.01(2H, d) 为 e 处氢原子位移, 7.62(1H, d) 为 f 处氢原子位移, 7.80(1H, d) 为 g 处氢原子位移。

2.3.3 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)二苯醚 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \delta)$: 2.34(12H, d) 为 a 处氢原子位移, 7.53(2H, d) 为 b 处氢原子位移, 7.24(2H, d) 为 c 处氢原子位移, 7.61(2H, s) 为 d 处氢原

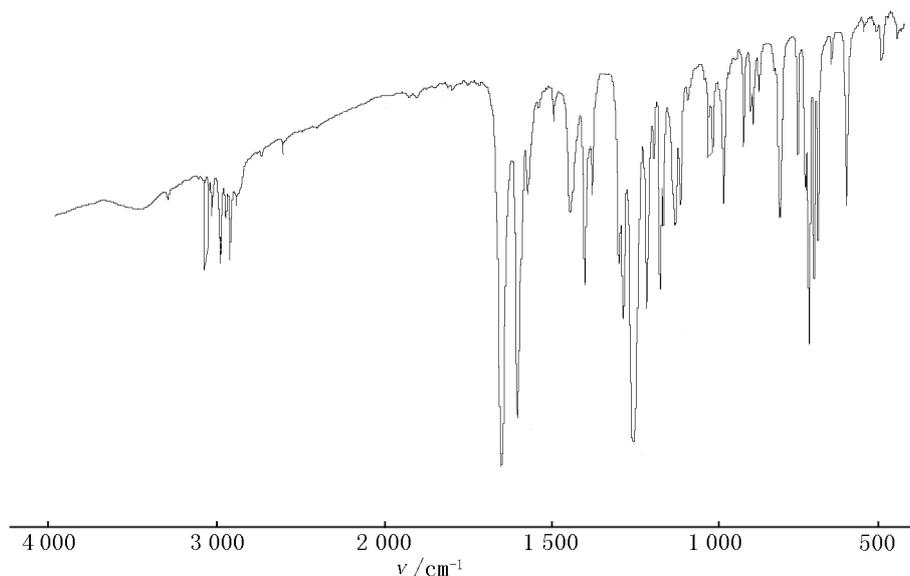


图 2 1,3-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯红外分析

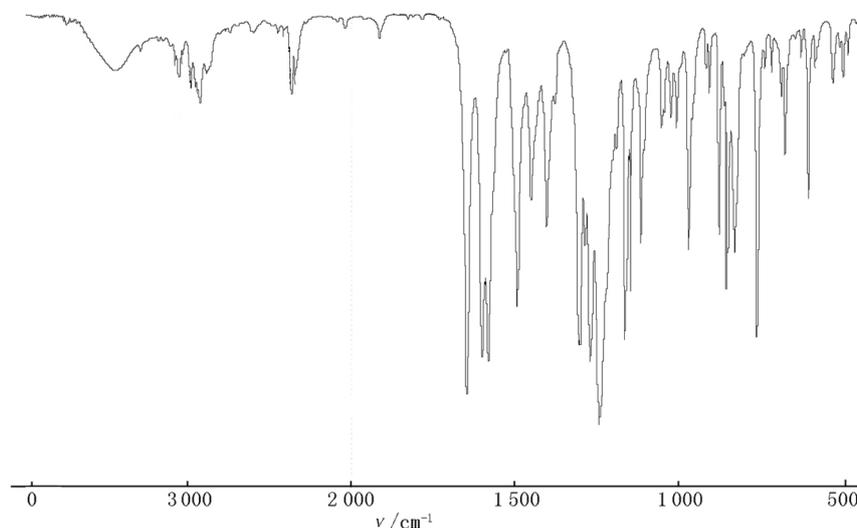


图 3 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)二苯醚红外分析

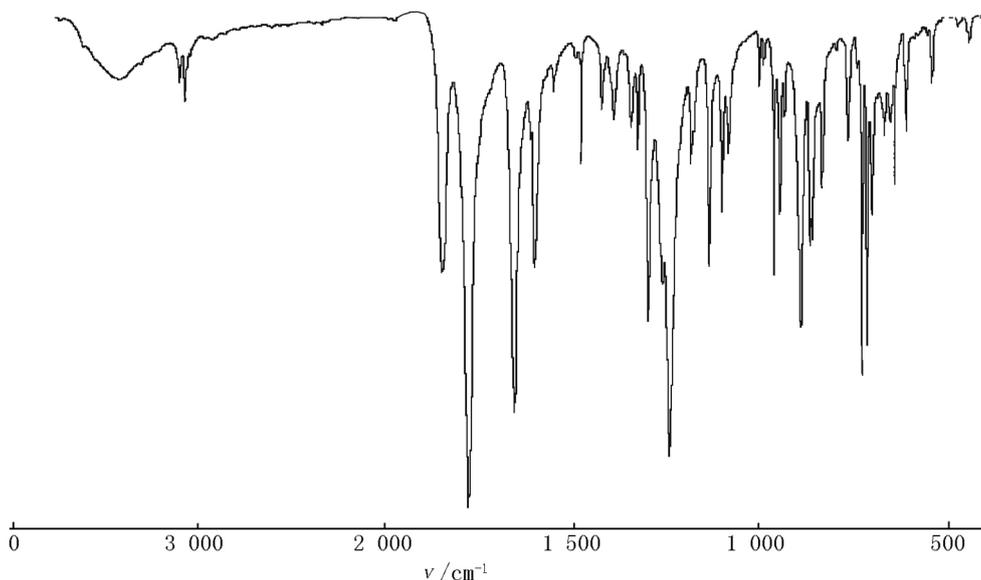


图 4 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)联苯红外分析

子位移, 7.85 (4H, t) 为 e 处氢原子位移, 7.13 (4H, t) 为 f 处氢原子位移(见图 7).

2.3.4 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)联苯 图 8

中 7~8 处位移蓝移是由于联苯结构共轭导致。¹H NMR (CDCl₃, δ): 2.36 (12H, d) 为 a 处氢原子位移, 7.57 (2H, d) 为 b 处氢原子位移, 7.27~7.25 (2H, m) 为 c 处氢原子位移, 7.65 (2H, s) 为 d 处氢原子位移, 7.76 (4H, d) 为 e 处氢原子位移, 7.90 (4H, d) 为 f 处氢原子位移。

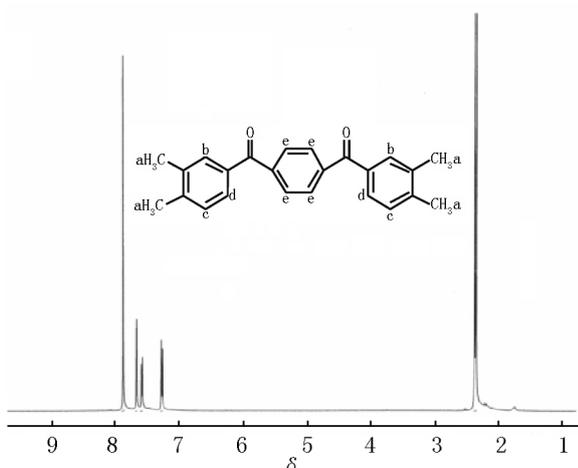


图 5 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯¹H NMR

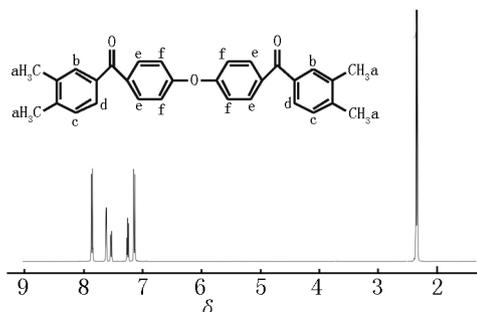


图 7 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)二苯醚¹H NMR

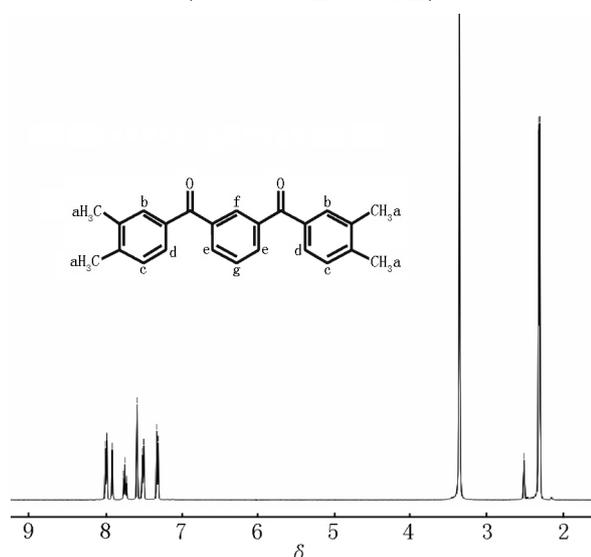


图 6 1,3-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯¹H NMR

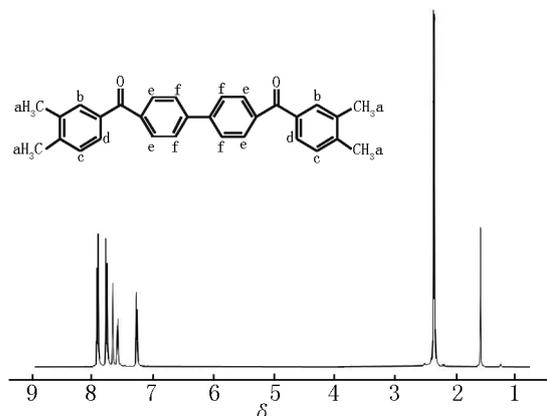


图 8 1,4-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)联苯¹H NMR

3 结论

通过低温 Friedel-Crafts 酰基化反应制备 1,4-二

(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯、1,3-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)苯、4,4'-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)二苯醚、4,4'-二(3',4'-二甲基苯甲酰基)联苯4种四甲基二甲酰型芳环化合物,根据红外分析谱图与核磁共振谱图可知,所制得的化合物与目标产物结构一致.可以在此4种化合物基础上,合成相应的双酮二酐,拓展二酐种类,同时为研发耐热性能、机械力学性能更加优异的双酮酐型聚酰亚胺打下基础.

4 参考文献

- [1] 詹美栋,洪慧铭,王利云,等.一种可溶性双酮酐型共聚酰亚胺的合成及性能[J].高分子材料科学与工程,2016,32(8):16-20.
- [2] 胡顺成,陈志强,洪慧铭,等.新型热塑性的双酮酐型聚酰亚胺的合成与性能研究[J].江西师范大学学报:自然科学版,2016,40(4):415-419.
- [3] Gong Shiming, Liu Ming, Xia Senlin. Synthesis of novel soluble polyimides containing triphenylamine groups for liquid crystal vertical alignment layers [J]. J Polym Res, 2014, 21: 542.
- [4] Ding Mengxian. Isomeric polyimides [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(6): 623-668.
- [5] 詹美栋,胡顺成,宋琰,等. TDPA 双酮酐型聚酰亚胺合成及性能 [J]. 江西师范大学学报:自然科学版, 2015, 39(2): 154-158.
- [6] Kin K, Ryou J H, Kim Y. Thermal imidization behaviour of aromatic poly(amic dialky ester) precursors derived from biphenyltetracarboxylic dianhydride [J]. Polymer Bulletin, 1995, 34: 219-226.
- [7] Pratt J R, Blackwell D A, Clair St T L, et al. 4,4'-Isophthaloyldiphthalic anhydride polyimides [J]. Polymer Engineering and Science, 1989, 29(1): 63-68.
- [8] Imai Y, Yokota R. Saishin polyimide, kiso to ouyou [M]. Tokyo: NTS Inc, 2002.
- [9] Meador M A. Recent advances in the development of processable high-temperature polymers [J]. Annual Review of Materials Science, 1998, 28: 599-630.
- [10] Pratt J R, Clair St T L, Progar D J. Processable polyimide adhesive and matrix composite resin: EP, US4937317 [P]. 1990.
- [11] Goel R N, Varma I K, Varma D S. Preparation and properties of polyimide fibers [J]. Appl Polym Sci, 1979, 24: 1061-1067.
- [12] 宋琰,詹美栋,王国庆,等.芳香双酮酐的合成及双酮酐型聚酰亚胺材料的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 12: 153-158.
- [13] 宋琰,宋才生.一种聚合级4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐的制法及其产品和用途 [P]. ZL201310384452. X, 2016-01-06.
- [14] 宋琰,陈志强,江杨诚,等.4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐和均苯四甲酸酐共聚酰亚胺的合成与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 12: 27-31.

The Synthesis of Di-Methylbenzoyl Phenyl Compounds

HONG Huiming¹, WANG Liyun¹, SONG Cheng^{1*}, TANG Chuanchao²,
YAO Dalin², YU Guosheng², CHEN Hai², SONG Caisheng²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330027, China;
2. Jiujiang Special Plastic Industry Ltd, Jiujiang Jiangxi 332736, China)

Abstract: Di-ketone dianhydride polyimides have excellent thermal stability and good mechanical properties in high temperature. Design and synthesis the novel alkyl anhydride is important to the industry of polyimides. 1,4-di(3',4'-dimethylbenzoyl) benzene, 1,3-di(3',4'-dimethylbenzoyl) benzene, 4,4'-di(3',4'-dimethylbenzoyl) diphenyl ether and 4,4'-di(3',4'-dimethylbenzoyl) biphenyl are prepared by Friedel-Crafts acylation in this work and are characterized by FT-IR and ¹H NMR. The results show that the structures of four compounds are target compounds. Novel high performance polyimide with di-ketone anhydride groups can be synthesized by these alkyl dianhydrides.

Key words: alkyl dianhydrides; di-ketone dianhydride; polyimide with di-ketone anhydride groups

(责任编辑:刘显亮)