

文章编号: 1000-5862(2014)04-0342-04

9,9-二(3-氨基-4-羟基苯基)咕吨的合成与表征

胡美琴, 魏梅红*, 李 脩, 邓 伟, 盛寿日

(江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

摘要: 将9,9-二(4-羟基苯基)咕吨与质量浓度为20%的稀硝酸在10~15℃下发生硝化反应约3 h, 以86.5%的产率合成了中间体9,9-二(3-硝基-4-羟基苯基)咕吨, 然后以10%的Pd/C和甲醇为催化剂/溶剂体系, 采用加氢还原方法, 在75~80℃将中间体还原得到9,9-二(3-氨基-4-羟基苯基)咕吨, 产率为92.7%。2步反应总收率为80.2%, 并用¹H NMR、IR和元素分析等方法证实了上述2种化合物的结构。

关键词: 9,9-二(4-羟基苯基)咕吨; 9,9-二(3-硝基-4-羟基苯基)咕吨; 9,9-二(3-氨基-4-羟基苯基)咕吨; 硝化反应; 催化加氢; 还原反应; 合成与表征

中图分类号: O 625 **文献标志码:** A

0 引言

随着航天技术的快速发展, 耐高温复合材料, 尤其是耐500℃以上高温的复合材料, 正在成为最主要的宇航结构新材料, 其基体树脂要求具有优异的耐高温特性。而常规的耐高温树脂如双马来酰亚胺树脂、聚酰亚胺等树脂已满足不了实际应用的要求, 由芳香族二(邻氨基苯酚)与芳香族二羧酸或其衍生物通过缩聚反应合成的聚苯并噁唑(PBO)在500℃时仍具有非常优良的力学性能和电学性能, 是耐500℃以上高温复合材料最为理想的基体树脂之一^[1-3]。然而, 已商品化的芳香族PBO除了可溶于浓硫酸、甲磺酸等少数强酸外, 不溶于有机溶剂, 这给其加工成型带来困难, 使其应用受到一定限制。考虑到芳香族PBO存在的问题, 设计合成具有良好溶解性并能保持优异耐热性的PBO引起了人们的关注。研究表明, 在聚合物分子主链中引入Cardo型结构单元既能改善其溶解性能, 又能保持其优良的热学、力学等性能^[4-5]。为了进一步探索可溶性、热、电和力学等综合性能优异的芳香族PBO, 本文制备了一种新型的双(邻氨基苯酚)单体——9,9-二(3-氨基-4-羟基苯基)咕吨, 并对其结构进行了分析表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂和测试仪器

9,9-二(4-羟基苯基)咕吨按文献[6]方法制备; 质量浓度为20%的硝酸用浓硝酸配制; 二氯甲烷、碳酸氢钠、无水硫酸镁、雷尼镍、10%的Pd/C和甲醇等均为分析纯试剂(上海达瑞精细化学品有限公司); 氢气(普通气体)购自江西省华东特种气体有限公司, 使用前经过浓硫酸洗涤。

Perkin-Elmer SP One 傅里叶变换红外光谱仪(KBr压片); Bruker Avance 400 MHz 核磁共振谱仪(CDCl₃作溶剂, TMS为内标); Vario EL III型元素分析仪; Perkin-Elmer Pyris 1 差热扫描量热仪(DSC)测定熔点, 升温速率为10℃·min⁻¹, N₂气氛。

1.2 9,9-二(3-硝基-4-羟基苯基)咕吨(2)的制备

控制温度在15~20℃, 分5次将7.34 g (20 mmol) 9,9-二(4-羟基苯基)咕吨(1)加入60 mL质量浓度为20%的稀硝酸中, 搅拌反应3 h。反应结束后, 在反应混合体系中加入60 mL CH₂Cl₂, 搅拌10 min, 再将混合液转至分液漏斗, 静置, 分出有机层(含稀硝酸的水层可套用), 有机层用饱和NaHCO₃溶液洗涤2次, 水洗至中性, 再用无水硫酸镁

收稿日期: 2014-03-02

基金项目: 国家自然科学基金(21064003, 51163008), 江西省主要学科学术和技术带头人培养计划(20113BCB22012)和江西省自然科学基金(20114BAB203014, 20132BAB206031)资助项目。

通信作者: 魏梅红(1981-), 女, 江西南昌人, 实验师, 硕士, 主要从事材料化学研究。

干燥,常温蒸出 CH_2Cl_2 ,残留物用 V (无水乙醇): V (DMF) = 3:1 的混合溶剂重结晶,得到黄色晶体 (**2**) 7.90 g,产率为 86.5%,熔点为 233 °C (DSC); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 Hz) δ : 10.61 (s, 2H), 7.60 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.37 ~ 7.31 (m, 4H), 7.23 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.14 ~ 7.09 (m, 4H), 6.87 (d, J = 7.6 Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 Hz) δ : 154.21, 152.34, 138.78, 137.32, 132.91, 129.13, 127.80, 125.48, 123.72, 120.29, 117.21, 52.83; FT-IR (KBr) ν : 3 439, 3 272, 3 080, 1 628, 1 598, 1 537, 1 474, 1 443, 1 418, 1 326, 1 243, 1 177 cm^{-1} ; Anal. calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_7$ /%: C 65.79; H 3.53; N 6.14. found /%: C 65.66; H 3.64; N 6.21.

1.3 9,9-二(3-氨基-4-羟基苯基)咕吨(**3**)的制备

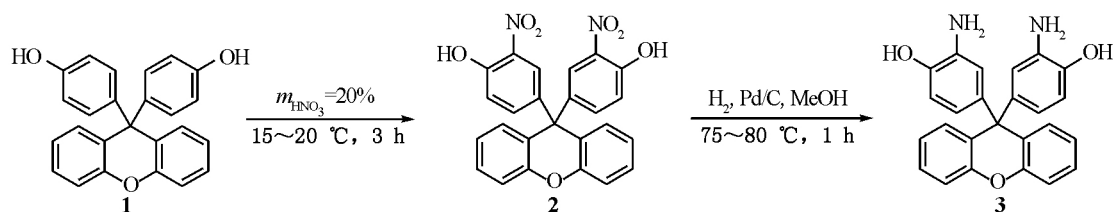
将 9.13 g (20 mmol) 化合物 **2**、10% 的 Pd/C 0.6 g 和 400 mL 甲醇加入氢化釜中,密闭后氮气置换 3 次,氢气置换 2 次,缓慢升温至 75 ~ 80 °C,使内压达到 0.4 ~ 0.5 MPa,不断通氢气至不再吸氢,继续保温 1 h. 反应完成后,降至室温,排氢,过滤,除去 Pd/C (回收可循环利用),常压蒸馏出甲醇,剩余物减压浓缩,冷却析出白色固体,再用 V (乙醇): V (水) = 1:2 的混合溶剂重结晶,得到白色晶体 (**3**) 7.67 g,产率为 92.7%,熔点为 205 °C (DSC). ^1H NMR (DMSO, 400 Hz) δ : 9.5 (s, 2H), 7.26 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.13 ~ 7.04 (m, 4H), 6.94 (d, J = 7.6 Hz,

2H), 6.50 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.23 (s, 4H), 5.87 (d, J = 8.0 Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 Hz) δ : 151.99, 142.95, 137.68, 136.14, 131.63, 130.82, 127.87, 123.71, 118.50, 116.60, 116.15, 113.52, 53.13; FT-IR (KBr) ν : 3 455, 3 368, 3 317, 3 072, 1 616, 1 597, 1 475, 1 444, 1 279, 1 236, 1 147, 881, 758 cm^{-1} ; Anal. calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ /%: C 75.74; H 5.09; N 7.07. found /%: C 75.66; H 5.20; N 7.14.

2 结果与讨论

2.1 硝化反应

硝化反应,尤其是芳香族化合物的硝化反应属于经典的有机合成反应^[7],用浓硝酸和浓硫酸混合酸进行硝化是常用的方法,但该方法对设备腐蚀严重、易产生的较大污染,事后处理麻烦. 本文采用稀硝酸为硝化剂,研究了 9,9-二(4-羟基苯基)咕吨(**1**)发生的硝化反应(见 Scheme 1). 采用稀硝酸可避免局部反应激烈或过热现象,更好地控制反应;反应结束后,加入二氯甲烷做萃取,通过分液,过量的稀硝酸可循环套用,可减少了污染. 同时,粗产物采用混和溶剂结晶,这样可排除减压蒸馏提纯产物可能产生的危险.



Scheme 1 化合物 **3** 的合成路线图

反应温度是影响硝化反应的主要因素,重点考察了温度对该反应的影响,结果见表 1. 实验结果表明,控制反应温度在 15 ~ 20 °C 之间搅拌反应约 3 h,可高产率(86.5%)获得 9,9-二(3-硝基-4-羟基苯基)咕吨(**2**) (见表 1, Entries 5 ~ 6). 温度过低会导致反应不彻底;温度过高,反应速度会加快,但产品易被氧化,还会增加多硝基苯酚的生成,副产品增多. 另外,反应时间对硝化反应也有一定的影响(见表 1, Entries 7 ~ 8). 由于化合物 **1** 在水中的溶解度不大,通过剧烈搅拌,可增大反应物之间的充分接触,有利于反应的进行.

表 1 温度对硝化反应的影响^a

Entry	$T/^\circ\text{C}$	t/h	化合物 2 的产率/% ^b
1	0	3.0	70.6
2	5	3.0	81.3
3	10	3.0	83.8
4	15	3.0	86.5
5	20	3.0	86.4
6	25	3.0	85.8
7	20	2.5	84.2
8	20	3.5	84.6

a. 化合物 **1** 20 mmol, 60 mL m_{HNO_3} = 20% 的稀硝酸; b. 以化合物 **1** 计算.

2.2 还原反应

芳香族硝基化合物还原制备芳胺的方法较多. 采用铁粉还原, 反应过程中三废污染严重, 产品包在铁泥中使得产品收率不高^[8]; 水合肼还原芳硝基物是一种特殊的催化还原法, 水合肼价格较高且采用贵金属作催化剂^[9]; 催化加氢法在降低成本、解决三废污染和提高自动化水平等方面有很多优点^[10]. 在综合文献的基础上, 本文选择液相催化加氢探索了 9,9-二(3-硝基-4-羟基苯基)咕吨(2)的还原过程. 液相催化加氢还原主要影响因素为反应温度、催化剂及其用量. 从表 2 可知, 兰尼镍(Raney Ni)和 Pd/C 均可作为上述还原反应的催化剂, 但 Pd/C 的催化活性好一些, 反应时间短(表 2, Entries 1~2). 温度高, 反应快, 但副反应多; 为了安全考虑, 本文在 65~80 °C 间对催化剂用量进行了优化, 结果表明, 催化剂用量少, 产品收率低, 催化剂用量大, 效果更好, 但成本上升. 通过一系列实验, 最后以 92.7% 的产率得到了目标产物: 9,9-二(3-氨基-4-羟基苯基)咕吨(3)(表 2, Entry 6).

表 2 催化剂对还原反应的影响^a

Entry	T/°C	催化剂及其用量/g	t/h	化合物 3 的产率/% ^b
1	65	10% Pd/C(0.3)	1.0	80.4
2	65	Raney Ni(0.3)	1.0	78.6
3	70	10% Pd/C(0.4)	1.0	85.6
4	75	10% Pd/C(0.4)	1.0	88.6
5	75	10% Pd/C(0.5)	1.0	90.7
6	75	10% Pd/C(0.6)	1.0	92.7
7	80	10% Pd/C(0.6)	1.0	92.6
8	75	10% Pd/C(0.7)	1.0	92.5
9	75	10% Pd/C(0.7)	1.5	91.8

a. 化合物 2 40 mmol, 甲醇 400 mL; b. 以化合物 2 计算.

2.3 化合物结构分析表征

图 1 和图 2 分别为 9,9-二(3-硝基-4-羟基苯基)咕吨(2)和 9,9-二(3-氨基-4-羟基苯基)咕吨(3)的核磁共振氢谱, 由图 1、图 2 可见, 所有氢的化学位移与各自的结构吻合.

化合物 2 红外光谱分析表明, 在 3 272 cm^{-1} 处出现了明显的宽而强的吸收峰, 属于芳香族的酚羟基的伸缩振动吸收峰; 在 1 628、1 598 和 1 474 cm^{-1} 处出现了强的芳环骨架振动吸收峰; 在 1 443 和 1 418 cm^{-1} 处出现的强吸收峰为芳香族的酚羟基的弯曲振动吸收峰或 C—O 的弯曲振动吸收峰; 在 1 537 和 1 326 cm^{-1}

处出现的强吸收峰, 为苯环上硝基特征振动吸收峰; 在 1 243 cm^{-1} 处出现了芳醚的特征吸收峰, 所有这些特征吸收峰与化合物 2 的分子结构相符.

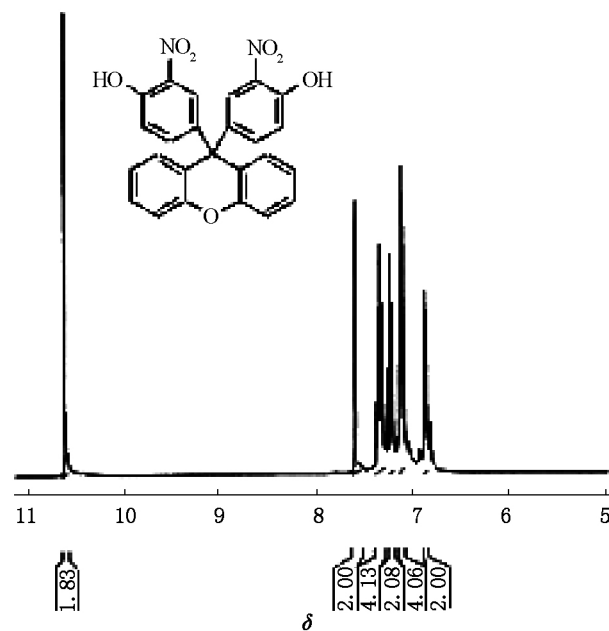


图 1 化合物 2 的 ^1H NMR 图

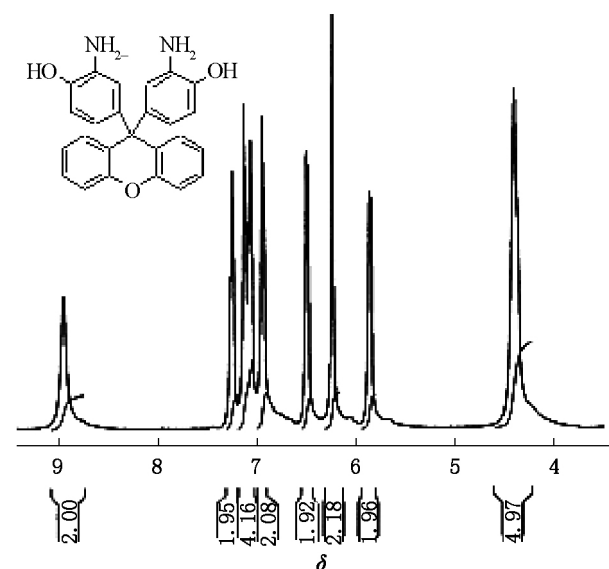


图 2 化合物 3 的 ^1H NMR 图

类似地, 化合物 3 红外光谱在 3 455 cm^{-1} 处是芳香族酚羟基的振动吸收峰, 在 3 368 和 3 317 cm^{-1} 处是芳香族伯胺的 N—H 特征吸收峰; 在 1 616、1 597 和 1 475 cm^{-1} 处出现了苯环的骨架振动吸收峰; 在 1 279 cm^{-1} 出现了强的 C—N 振动吸收峰; 在 1 236 cm^{-1} 处出现了芳醚的特征吸收峰, 这些特征吸收峰与化合物 3 的结构一致. 另外, 化合物 2 和化合物 3 的 ^{13}C NMR 和元素分析也进一步证实了它们的化学结构.

3 结论

通过对合成路线的设计和反应条件的优化,探索了一种以9,9-二(4-羟基苯基)咕吨为起始原料,经硝化和还原2步反应,得到目标化合物9,9-二(3-氨基-4-羟基苯基)咕吨的简便合成方法,其总收率可达80%。

4 参考文献

- [1] Wolfe J F, Arnold F E. Rigid-rod polymers. 1. Synthesis and thermal properties of para-aromatic polymers with 2,6-benzobisoxazole units in the main chain [J]. *Macromolecules*, 1981, 14(4): 909-915.
- [2] 袁江, 王建营, 胡文祥, 等. 聚苯并噁唑(PBO)的合成及其应用研究 [J]. *化工时刊*, 2003, 17(8): 4-8.
- [3] 费斐, 虞鑫海. 聚苯并噁唑树脂的合成及其应用 [J]. *绝缘材料*, 2008, 41(6): 8-13.
- [4] Hsiao S H, He M H. Synthesis and properties of novel cardo aromatic poly(ether-benzoxazole)s [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39(22): 4014-4021.
- [5] Huang Wei, Li Shujing, Du Chunping, et al. Synthesis and characterization of new cardo poly(bisbenzoxazole)s containing fluorenylidene unit [J]. *Eur Polym J*, 2009, 45(11): 3187-3195.
- [6] Sheng Shouri, Ge Weiwei, Huang Zhenzhong, et al. Synthesis and characterization of novel soluble cardo poly(arylene ether ketone)s containing xanthene structures [J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 114(1): 570-576.
- [7] 李小青, 杜晓华, 郑鹏, 等. 绿色硝化反应的研究进展 [J]. *化工进展*, 2005, 24(10): 1073-1078.
- [8] 姚蒙正, 张若衡. 芳香族硝基化合物还原反应的若干进展 [J]. *化工进展*, 1984, 1(4): 19-25.
- [9] 吕荣文, 张竹霞, 高昆玉. 芳硝基物的水合肼催化还原研究进展 [J]. *染料与染色*, 2003, 40(3): 160-163.
- [10] 贾志刚, 李方实. 液相催化加氢法制取芳胺的研究进展 [J]. *化工时刊*, 2004, 1(18): 1-4.

The Synthesis and Characterization of 9,9-Bis(3-Amino-4-Hydroxyphenyl) Xanthene

HU Mei-qin, WEI Mei-hong*, LI Xiao, DENG Wei, SHENG Shou-ri

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: Nitration between 9,9-bis(4-hydroxyphenyl) xanthene (**1**) with 20% aqueous HNO_3 15 ~ 20 °C for 3 h yielded 9,9-bis(3-nitro-4-hydroxyphenyl) xanthene (**2**) in 86.5% yield, which was further converted to 9,9-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) xanthene (**3**) in 92.7% yield by reduction with hydrogen in the presence of catalytic amount of Pd/C at 75 ~ 80 °C for 1 h in methanol solvent. The two-step overall yield of **3** was about 80.2% (based on compound **1**) and their structures of **2** and **3** were characterized by ^1H NMR, IR and elemental analysis technique.

Key words: 9,9-bis(4-hydroxyphenyl) xanthene; 9,9-bis(3-nitro-4-hydroxyphenyl) xanthene; 9,9-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) xanthene; nitration reaction; catalytic hydrogenation; reduction reaction; synthesis and characterization

(责任编辑: 刘显亮)