



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110950781 A

(43)申请公布日 2020.04.03

(21)申请号 201911018202.8

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.10.22

C07C 271/20(2006.01)

C08G 73/10(2006.01)

(30)优先权数据

2013-220592 2013.10.23 JP

2013-273459 2013.12.27 JP

2014-186809 2014.09.12 JP

(62)分案原申请数据

201480058398.2 2014.10.22

(71)申请人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 长尾将人 近藤光正 永井健太郎

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书2页 说明书38页

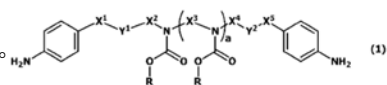
(54)发明名称

新的二胺、聚酰胺酸和聚酰亚胺

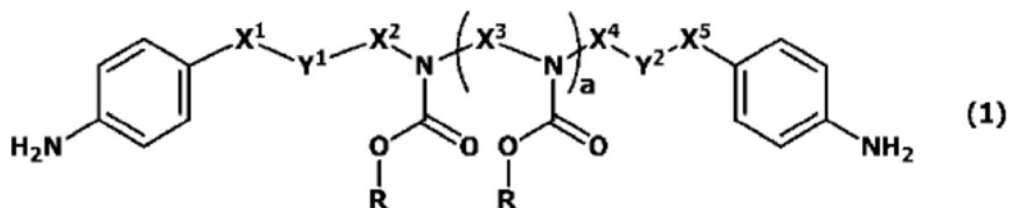
(57)摘要

本发明提供新的二胺、聚酰胺酸和聚酰亚胺。用式(1)所表示的二胺。其中, X^1 和 X^5 各自独立地为单键等; X^2 和 X^4 各自独立地为 $-CH_2-$ 等; X^3 为碳数1~6的亚烷基等; Y^1 和 Y^2 各自独立地为单键等; R为碳数1~20的直链状、支链状或环状的

烃基; a为0或1。



1. 一种用下述式 (1) 表示的二胺,



X^1 和 X^5 为单键; X^2 和 X^4 各自独立地为 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; X^3 为碳数1~6的亚烷基或环亚己基; Y^1 和 Y^2 各自独立地为单键或 $-\text{O}-$; R 为碳数1~20的直链状、支链状或环状的烃基; a 为0。

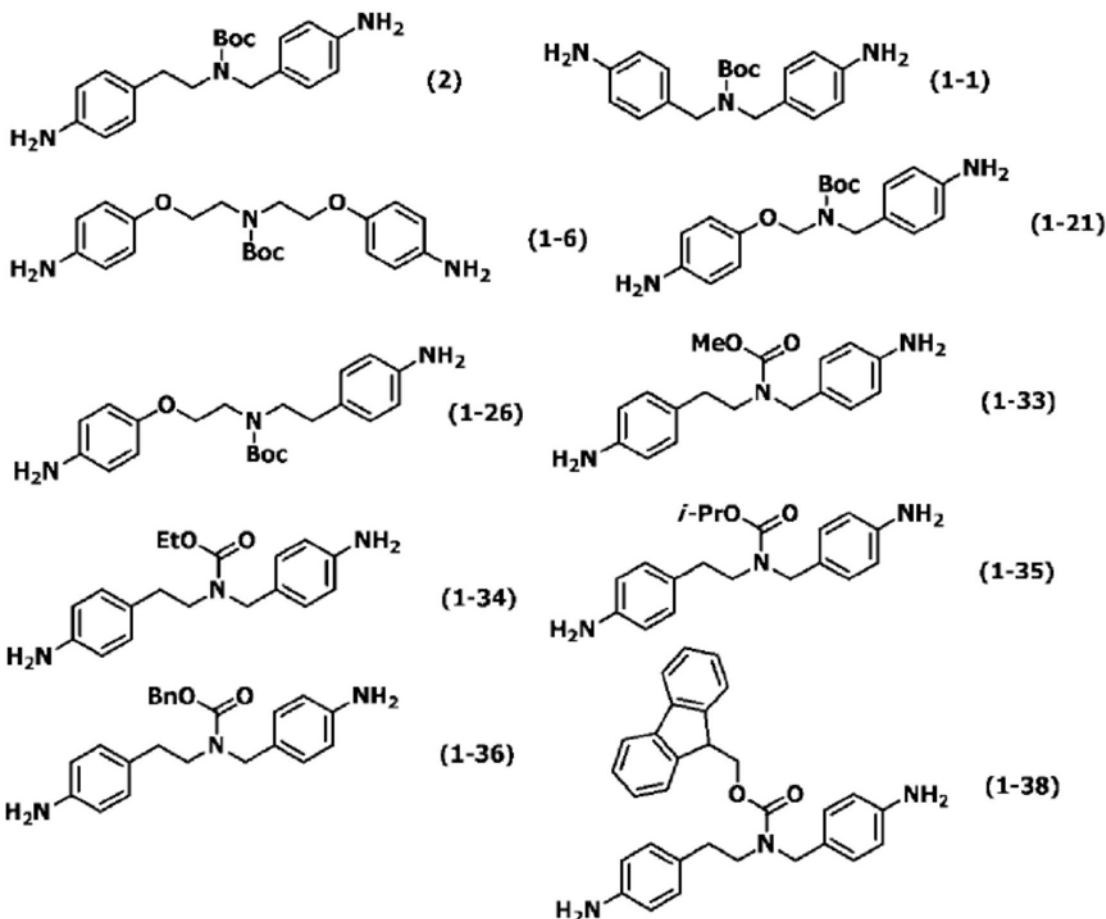
2. 根据权利要求1所述的二胺,其中,式(1)中, X^2 和 X^4 各自独立地为 $-\text{CH}_2-$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的二胺,其中,式(1)中, Y^1 和 Y^2 左右对称。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的二胺,其中,式(1)中, R 为叔丁基或9-芴基甲基。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的二胺,其中,式(1)中, Y^1 和 Y^2 为单键。

6. 根据权利要求1所述的二胺,其中,式(1)的二胺为下述式(2)、式(1-1)、式(1-6)、式(1-21)、式(1-26)、式(1-33)、式(1-34)、式(1-35)、式(1-36)或式(1-38),



式中,Boc表示叔丁氧基羰基。

7. 一种聚酰亚胺前体,其是使包含权利要求1~6中任一项所述的二胺的二胺成分与四羧酸衍生物进行缩聚反应而得到的。

8. 根据权利要求7所述的聚酰亚胺前体,其中,所述二胺成分包含权利要求1~6中任一项所述的二胺20~100摩尔%。

9. 一种聚酰亚胺,其是对权利要求7或8所述的聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的。

新的二胺、聚酰胺酸和聚酰亚胺

[0001] 本申请是申请日为2014.10.22、申请号为201480058398.2、发明名称为新的二胺、聚酰胺酸和聚酰亚胺的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及作为主链具有脂肪族仲氨基的聚酰亚胺的原料的新的二胺、使用了其的聚酰胺酸、和聚酰亚胺。

背景技术

[0003] 以二胺作为单体制造的聚合物已知有聚酰胺、聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺酸酯、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺等缩聚系聚合物。这些缩聚系聚合物可用作各种电子材料,例如液晶取向膜、光学薄膜、半导体用粘接薄膜、半导体层间绝缘膜等,其用途涵盖相当宽的范围。

[0004] 已知由这种缩聚系聚合物中、主链中或侧链中导入有氨基的功能性聚合物得到优异的液晶取向膜。使用这种液晶取向膜的情况下,可以抑制通过以人造丝等作为原材料的布对膜的表面施加压力进行摩擦的所谓刷磨处理时成为问题的膜表面的损伤、膜的剥离,进而可以制作电压保持率高、离子密度低、可靠性也优异的液晶表示元件(参照专利文献1)。

[0005] 另外,上述液晶取向膜的情况下,还已知可以降低光取向方式的液晶表示元件的残影(参照专利文献2)。

[0006] 另一方面已知,构成液晶取向膜的功能性聚合物的骨架中存在碱性高的NH基时,在聚合物溶液中的溶解性降低,产生保存稳定性的降低、凝胶化。已知通过用热离去性的保护基取代NH基,可以改善这种问题(参照专利文献1和专利文献3)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2010/050523号小册子

[0010] 专利文献2:日本特开2011-076009

[0011] 专利文献3:日本特开2012-193167

发明内容

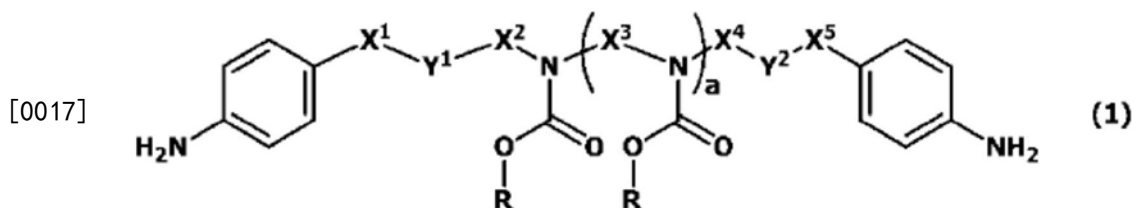
[0012] 发明要解决的问题

[0013] 本发明的目的在于,提供二胺、使用了其的聚酰胺酸以及聚酰亚胺,所述二胺为作为主链具有脂肪族仲氨基的聚酰亚胺的原料的新的二胺,具有2个氨基苯环的对位之间通过脂肪族仲胺具有热离去性基团取代了的部位的基团连接而成的结构。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等为了达成上述目的进行了深入地研究,从而完成了本发明。即,本发明如下所示。

[0016] 1.一种用下述式(1)表示的二胺。



[0018] (X^1 和 X^5 各自独立地为单键、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; X^2 和 X^4 各自独立地为 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; X^3 为碳数1~6的亚烷基或环亚己基; Y^1 和 Y^2 各自独立地为单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})-$; R 为碳数1~20的直链状、支链状或环状的1价烃基; a 为0或1。)

[0019] 2.上述1所述的二胺,其中,式(1)中, X^1 和 X^5 各自独立地为单键或 $-\text{CH}_2-$ 。

[0020] 3.上述1或2所述的二胺,其中,式(1)中, X^2 和 X^4 各自独立地为 $-\text{CH}_2-$ 。

[0021] 4.上述1~3中任一项所述的二胺,其中,式(1)中, Y^1 和 Y^2 各自独立地为单键或 $-\text{O}-$ 。

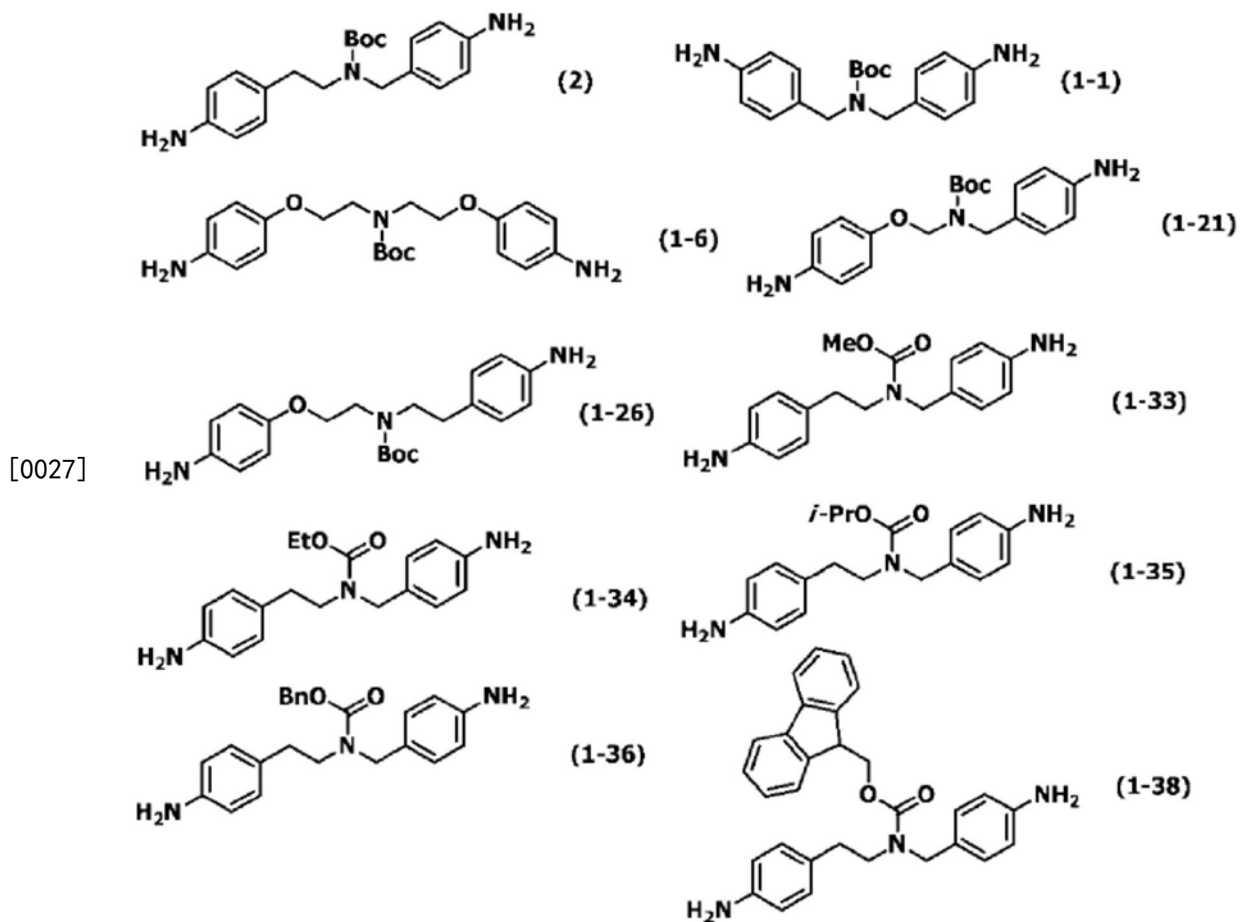
[0022] 5.上述1~4中任一项所述的二胺,其中,式(1)中, Y^1 和 Y^2 相同。

[0023] 6.上述1~5中任一项所述的二胺,其中,式(1)中, a 为0。

[0024] 7.上述1~6中任一项所述的二胺,其中,式(1)中, R 为叔丁基或9-苄基甲基。

[0025] 8.上述1~7中任一项所述的二胺,其中,式(1)中, Y^1 和 Y^2 为单键。

[0026] 9.上述1所述的二胺,其中,式(1)的二胺为式(2)、式(1-1)、式(1-6)、式(1-21)、式(1-26)、式(1-33)、式(1-34)、式(1-35)、式(1-36)或式(1-38)。



[0028] (式中,Boc表示叔丁氧基羰基。)

[0029] 10.一种聚酰亚胺前体,其是使包含上述1~9中任一项所述的二胺的二胺成分与四羧酸衍生物进行缩聚反应而得到的。

[0030] 11.上述6所述的聚酰亚胺前体,其中,上述二胺成分包含上述1~9中任一项所述的二胺20~100摩尔%。

[0031] 12.一种聚酰亚胺,其是对上述10或11所述的聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到的。

[0032] 发明的效果

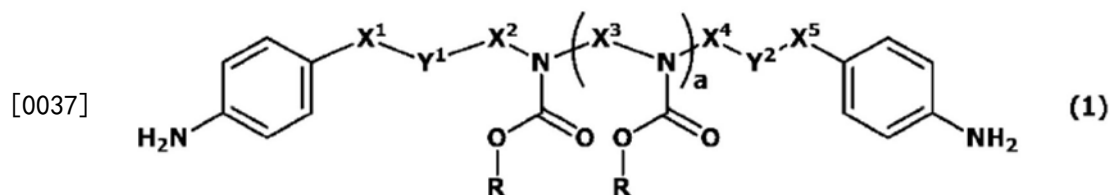
[0033] 使本发明的二胺与四羧酸二酐缩聚的情况下,能够得到具有热离去性基团、通过加热而在主链中具有脂肪族仲氨基的聚酰亚胺。另外,本发明的二胺不与四羧酸凝胶化地聚合,所得聚合物在保存中不会凝胶化,稳定性良好。

[0034] 即,本发明的二胺由于主链中的N原子上被热离去性的保护基取代,与四羧酸酐缩聚的情况下,可以抑制与生成的羧基形成盐,因此在聚合中、保存中都不会凝胶化。另外,合成聚酰胺酸酯时,与四羧酸二酯或四羧酸二酯二氯化物反应的情况下,可以抑制与主链中的胺的副反应。

具体实施方式

[0035] [特定二胺]

[0036] 本发明的二胺(以下也称为特定二胺。)用下述式(1)所表示。



[0038] 式(1)中, X^1 和 X^5 各自独立地为单键、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。其中,从液晶取向膜的取向性的观点考虑,优选为单键或 $-\text{CH}_2-$ 。

[0039] 式(1)中, X^2 和 X^4 各自独立地为 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。其中,从液晶取向膜的取向性方面考虑,优选为 $-\text{CH}_2-$ 。

[0040] 式(1)中, X^1 与 X^5 相同的情况下,优选 X^2 与 X^4 不同, X^1 与 X^5 不同的情况下,优选 X^2 与 X^4 相同。

[0041] 式(1)中, X^3 为碳数1~6的亚烷基或环亚己基。

[0042] 式(1)中, Y^1 和 Y^2 各自独立地为单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})-$ 。其中,从合成聚酰胺酸时的聚合物的溶解性的观点考虑,优选为单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ 或 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})-$ 。追加考虑液晶取向膜的取向性的观点时,更优选为单键或 $-\text{O}-$ 。

[0043] 式(1)中, Y^1 和 Y^2 优选左右对称,特别优选为单键。

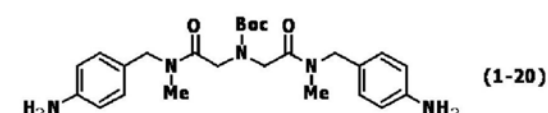
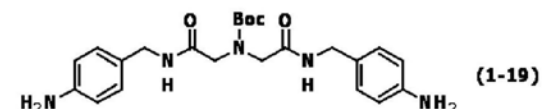
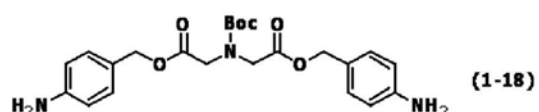
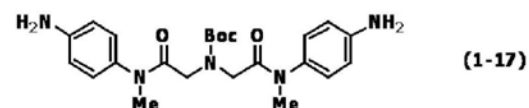
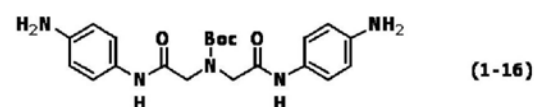
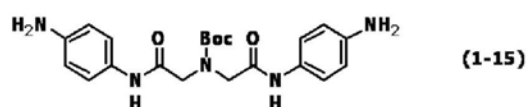
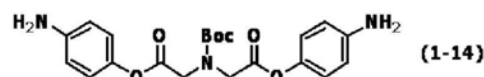
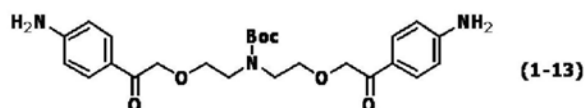
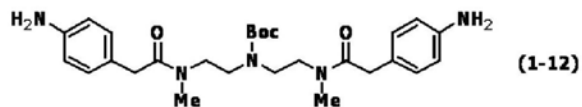
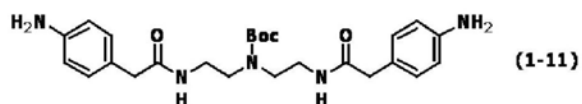
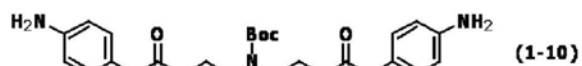
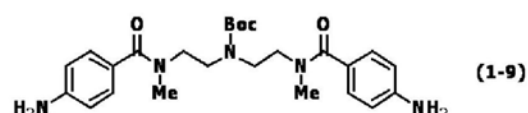
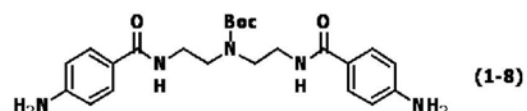
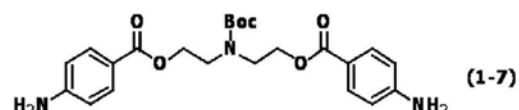
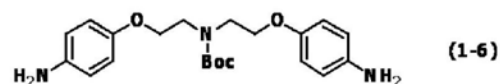
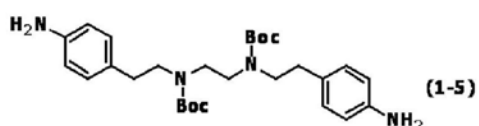
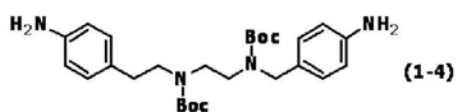
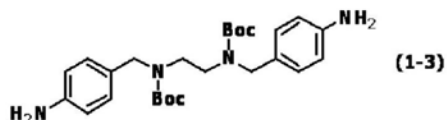
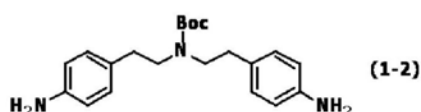
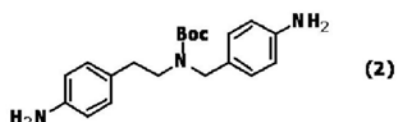
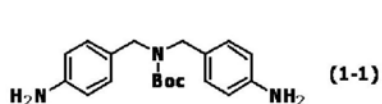
[0044] 式(1)中, Y^1 和 Y^2 为 $-\text{NH}-$ 基的情况下,与四羧酸二酐聚合时聚合液有可能凝胶化,此时优选 $-\text{NH}-$ 基被热离去性保护基取代来使用。

[0045] 式(1)中,R为碳数1~20的直链状、支链状或环状的1价烃基。从原料的获得性观点

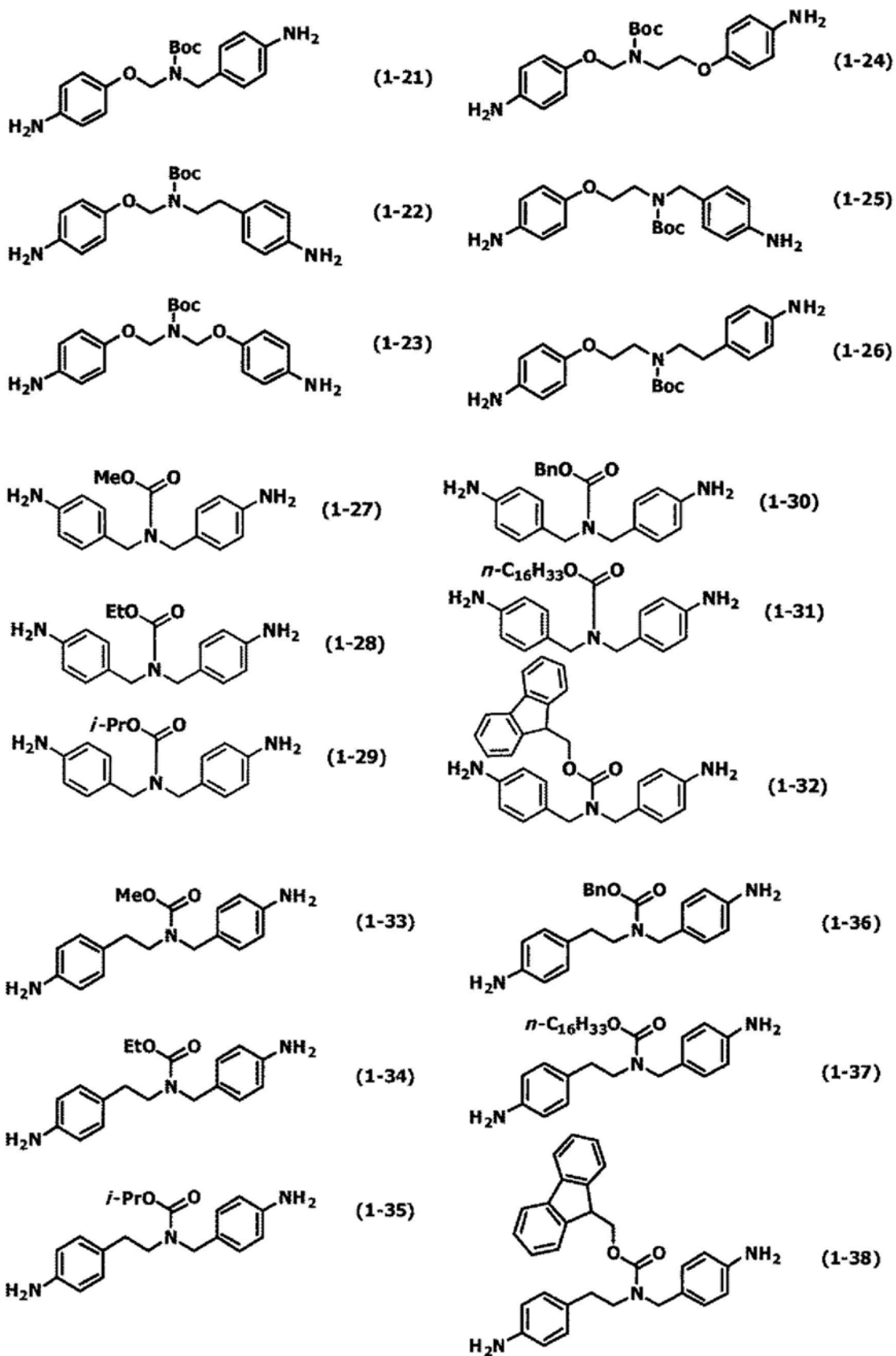
考虑,为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、苄基、正十六烷基或9-苄基甲基。这些取代基可以通过通常的有机合成方法形成,从合成的容易性的观点考虑,优选为甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苄基或9-苄基甲基,更优选为叔丁基或9-苄基甲基,追加考虑形成聚合物时的溶解性和热离去性时,特别优选为叔丁基。

[0046] 式(1)中,a为0或1。从合成的容易性的观点考虑,优选a为0。

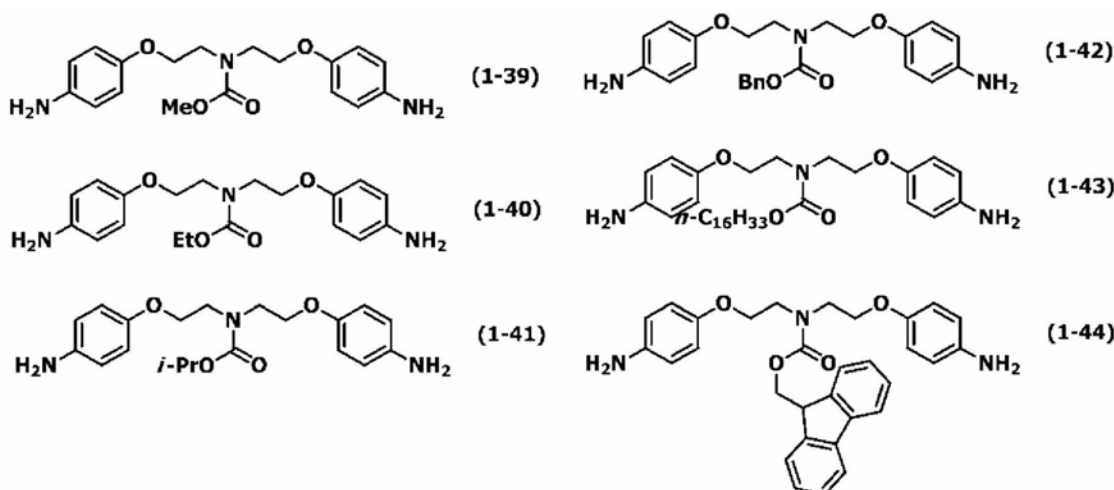
[0047] 作为下述式(1)中的具体例,可列举出式(1-1)~(1-44)和式(2)。



[0048]



[0049]

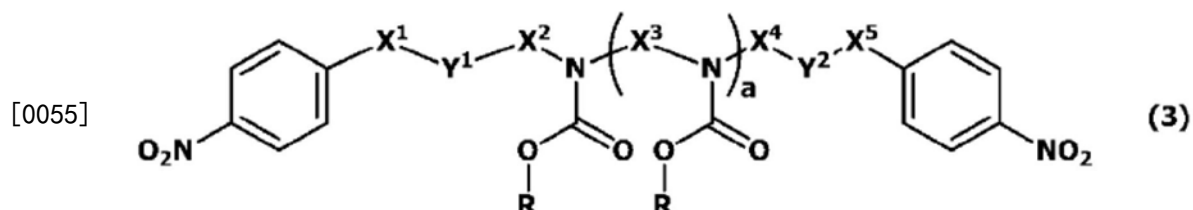


[0051] 式(1-1)～(1-44)和式(2)中,Me表示甲基、Et表示乙基、i-Pr表示异丙基、Bn表示苄基、Boc表示叔丁氧基羰基。

[0052] 这些之中,优选选自热离去基团为叔丁氧基羰基或9-芴基甲基的式(1-1)～(1-26)、式(2)、式(1-32)、式(1-38)和式(1-44)中的式所表示的化合物,优选选自热离去基团为叔丁氧基羰基的式(1-1)～(1-26)和式(2)中的式所表示的化合物。

[0053] [特定二胺的合成方法]

[0054] 本发明的特定二胺的合成方法没有特别限定。可列举出例如合成下述式(3)所示的二硝基化合物、进而在溶剂中还原硝基而转换为氨基的方法。



[0056] (式(3)中, X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 Y^1 、 Y^2 、R和a与上述式(1)的各定义相同。)

[0057] 硝基的还原方法没有特别限定。例如有,使用钯-碳、氧化铂、雷尼镍、铂-碳、铈-氧化铝、硫化铂碳、还原铁、氯化铁、锡、氯化锡、锌等作为催化剂,利用氢气、肼、氯化氢、氯化铵等进行还原的方法。

[0058] 作为溶剂,可以使用对反应没有影响的溶剂。可列举出例如乙酸乙酯、乙酸甲酯等酯系溶剂,甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂,正己烷、正庚烷、环己烷等脂肪族烃溶剂,1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、二噁烷等醚系溶剂,甲醇、乙醇等醇系溶剂,2-丁酮、4-甲基-2-戊酮等酮系溶剂,N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜等非质子极性溶剂,水等。这些溶剂可以单独使用或混合两种以上来使用。

[0059] 反应温度只要为原料、产物不会分解的、所使用溶剂的沸点以下,则可以在反应有效地进行的温度下进行还原。具体而言,优选为-78℃至溶剂的沸点以下的温度,从合成的简便性的观点考虑,更优选为0℃至溶剂的沸点以下的温度。

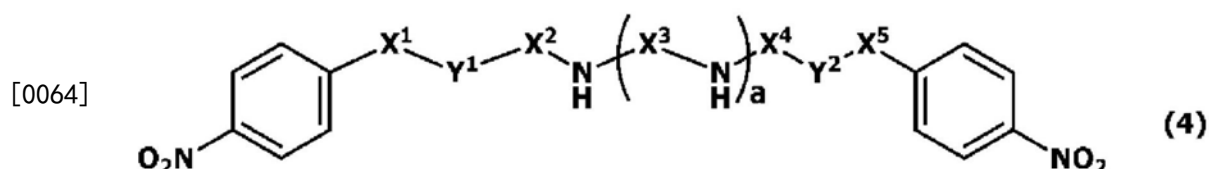
[0060] 若考虑到式(3)中的NC(=O)OR基的稳定性,则优选在中性条件下的反应,更优选使用钯-碳、氧化铂、雷尼镍、铂黑、铈-氧化铝或硫化铂碳作为催化剂,利用氢气进行还原。

[0061] 另外,式(3)中的 X^1 为-CH₂-且 Y^1 为-O-、-NH-、-N(CH₃)-、-OC(=O)-、-NHC(=O)-或-

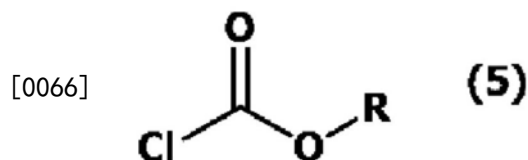
N(CH₃)C(=O)-的情况, X⁵为-CH₂-且Y²为-O-、-NH-、-N(CH₃)-、-OC(=O)-、-NHC(=O)-或-N(CH₃)C(=O)-的情况, X¹和Y¹为单键且X²为-CH₂-的情况, 以及X⁵和Y²为单键且X⁴为-CH₂-的情况, 可以使用式(3)中的苄基不被切断的还原方法。

[0062] 只要苄基不被切断, 则对其还原方法没有限制。例如有, 使用铂黑、铈-氧化铝、硫化铂碳、还原铁、氯化铁、锡、氯化锡、锌等作为催化剂, 利用氢气、肼、氯化氢、氯化铵等进行还原的方法。

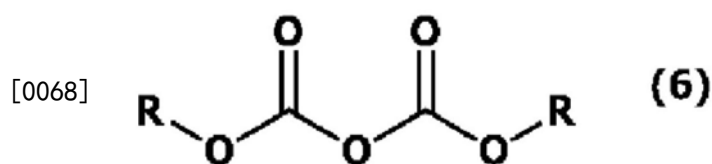
[0063] 另外, 作为式(3)的化合物的合成方法, 可列举出例如合成下述式(4)所示的二硝基体、进而将NH基上的H取代为保护基、在溶剂中还原硝基而转换为氨基的方法。



[0065] (式(4)中, X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、Y¹、Y²和a与上述式(1)的各定义相同。)将NH基上的H取代为保护基的方法没有特别限制。可列举出例如, 使下述式(5)所示的氯甲酸烷基酯或下述式(6)所示的二碳酸二烷基酯在中性条件下或碱性条件下、于溶剂中进行反应的方法。



[0067] (式(5)中, R与上述式(1)中的R的定义相同。)



[0069] (式(6)中, R与上述式(1)中的R的定义相同。)

[0070] 溶剂和反应温度按照上述, 但醇溶剂和水由于有可能与原料发生反应, 因此不优选。

[0071] 作为氯甲酸烷基酯, 可列举出氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯、氯甲酸正丙酯、氯甲酸异丙酯、氯甲酸正丁酯、氯甲酸异丁酯、氯甲酸叔丁酯、氯甲酸苄酯、氯甲酸正十六烷基酯或氯甲酸-9-芴基甲基酯, 优选为氯甲酸甲酯、氯甲酸乙酯、氯甲酸异丙酯、氯甲酸苄酯、氯甲酸-9-芴基甲基酯等。

[0072] 作为二碳酸二烷基酯, 可列举出二碳酸二甲酯、二碳酸二乙酯、二碳酸二叔丁酯、二碳酸二苄酯等, 优选为二碳酸二乙酯或二碳酸二叔丁酯。

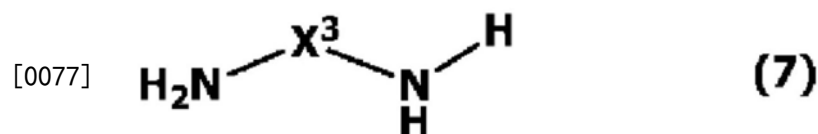
[0073] 式(4)所示化合物的合成方法没有特别限制, Y¹和Y²相同的情况下, 可列举出例如以下的方法。

[0074] 例如, 式(4)中的Y¹和Y²为单键且a为1的情况下, 可列举出使下述式(7)所示的二胺与对应的4-硝基苯基取代醛在反应溶剂中反应, 然后氢化所形成的亚胺键的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述, 但水由于有可能将产物水解, 因此不优选。

[0075] 在上述合成方法中, 式(4)的X¹和X⁵相同且X²和X⁴相同的情况下, 可列举出对于式(7)所示的胺1分子, 与2分子的4-硝基苯基取代醛反应, 然后氢化所形成的亚胺来进行合成

的方法。

[0076] 另一方面, X^1 和 X^5 不同且 X^2 和 X^4 不同的情况下,可列举出对于式(7)所示的胺1分子,与1分子的4-硝基苯基取代醛反应,然后再与1分子的4-硝基苯基取代醛反应,进而氢化所形成的亚胺来进行合成的方法。



[0078] (式(7)中, X^3 与上述式(1)的 X^3 的定义相同。)

[0079] 作为式(7)所示化合物的具体例,可列举出乙二胺、1,3-丙烷二胺、1,4-丁烷二胺、1,5-戊烷二胺、1,6-己烷二胺、反式-1,4-环己烷二胺等,优选为乙二胺。

[0080] 作为4-硝基苯基取代醛,可列举出4-硝基苯甲醛、4-硝基苯基乙醛、3-(4-硝基苯基)丙醛、4-(4-硝基苯基)丁醛等,优选为4-硝基苯甲醛。

[0081] 式(4)的 Y^1 和 Y^2 为单键且a为1的情况下,作为式(4)所示化合物的另外合成方法,可列举出使式(7)所示的胺与对应的4-硝基苯基烷基卤化物或磺酸-4-硝基苯基烷基酯在碱存在下、于反应溶剂中反应的方法。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0082] 作为4-硝基苯基烷基卤化物,可列举出4-硝基苄基氯化物、4-硝基苄基氯化物、3-(4-硝基苯基)-1-氯丙烷、4-(4-硝基苯基)-1-氯丁烷、4-硝基苄基溴化物、4-硝基苄基溴化物、3-(4-硝基苯基)-1-溴丙烷、4-(4-硝基苯基)-1-溴丁烷、4-硝基苄基碘化物、4-硝基苄基碘化物、3-(4-硝基苯基)-1-碘丙烷、4-(4-硝基苯基)-1-碘丁烷等。

[0083] 磺酸-4-硝基苯基烷基酯可以通过使对应的4-硝基苯基醇与磺酰氯在碱存在下、于反应溶剂中反应来合成的方法等获得。反应溶剂和反应温度按照上述记载。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0084] 作为4-硝基苯基醇,可列举出4-硝基苯甲醇、4-硝基苄基醇、3-(4-硝基苯基)-1-丙醇、4-(4-硝基苯基)-1-丁醇等。

[0085] 作为磺酰氯,可列举出甲烷磺酰氯、苯磺酰氯、甲苯磺酰氯等。

[0086] 式(4)的 Y^1 和 Y^2 为单键且a为0的情况下,作为式(4)所示化合物的合成方法,可列举出使对应的4-硝基苯基烷基胺与4-硝基苯基取代醛在反应溶剂中反应、氢化所形成的亚胺来合成的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述,但由于水有可能水解产物,因此不优选。

[0087] 作为4-硝基苯基烷基胺,可列举出4-硝基苄基胺、4-硝基苄基胺、3-(4-硝基苯基)-1-丙基胺、4-(4-硝基苯基)-1-丁基胺。

[0088] 式(4)的 Y^1 和 Y^2 为单键且a为0的情况下,作为式(4)所示化合物的另外合成方法,可列举出使对应的4-硝基苯基烷基胺与4-硝基苯基烷基卤化物在碱存在下、于反应溶剂中反应的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0089] 进而,作为式(3)所示化合物的另外合成方法,在 Y^1 和 Y^2 为单键且a为1的情况下,可列举出使式(7)所示的二胺与式(5)所示的氯甲酸烷基酯或式(6)所示的二碳酸二烷基酯在中性条件下或碱存在下、于反应溶剂中反应,NH基上的H用-C(=O)OR基取代后,与对应的4-硝基苯基烷基卤化物或磺酸-4-硝基苯基烷基酯在碱存在下、于反应溶剂中进行反应的方法。

法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0090] 上述合成方法中,式(3)的 X^1 和 X^5 相同且 X^2 和 X^4 相同的情况下,可列举出使式(7)所示的1分子的二胺与2分子的4-硝基苯基烷基卤化物或磺酸-4-硝基苯基烷基酯一次性反应的方法。

[0091] 另一方面,式(3)的 X^1 和 X^5 不同的情况或 X^2 和 X^4 不同的情况下,可列举出使式(7)所示的1分子的二胺与1分子的4-硝基苯基烷基卤化物或磺酸-4-硝基苯基烷基酯反应、然后再与1分子的4-硝基苯基烷基卤化物或磺酸-4-硝基苯基烷基酯反应的方法。

[0092] 式(3)的 Y^1 和 Y^2 不为单键的情况下,为选自 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$ 、 $-C(=O)N(CH_3)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-NHC(=O)-$ 和 $-N(CH_3)C(=O)-$ 组成的组中的键合基团,这些键合基团可以通过通常的有机合成化学方法来形成。

[0093] 例如,式(3)的 Y^1 和 Y^2 为 $-O-$ 的情况下,可列举出使对应的4-硝基苯基取代卤化物或4-硝基苯基取代磺酸酯与下述式(8)所示的醇在碱存在下、于反应溶剂中反应的方法;或者,使对应的羟基取代4-硝基苯衍生物与式(9)所示的卤化物或磺酸酯在碱存在下、于反应溶剂中反应的方法。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

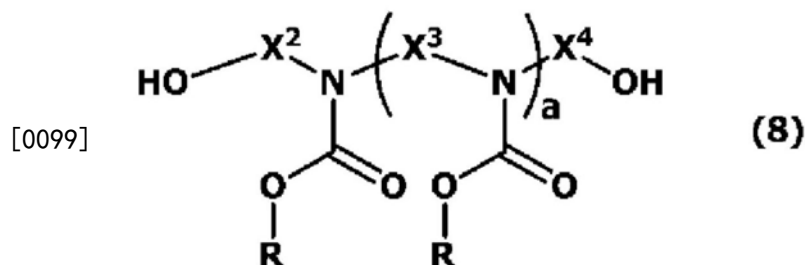
[0094] 作为4-硝基苯基取代卤化物,可列举出4-硝基氟苯、4-硝基氯苯、4-硝基苄基氯化物、4-硝基苄乙基氯化物、4-硝基苄基溴化物、4-硝基苄乙基溴化物、4-硝基苄基碘化物、4-硝基苄乙基碘化物等。

[0095] 作为羟基取代4-硝基苯衍生物,可列举出4-硝基苯酚、4-硝基苯甲醇、4-硝基苄乙醇等。

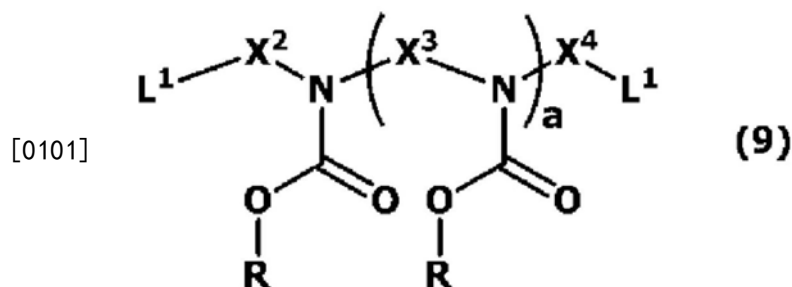
[0096] 作为4-硝基苯基取代磺酸酯,可列举出甲磺酸4-硝基苄基酯、甲磺酸4-硝基苄基酯、甲磺酸4-硝基苄乙基酯、甲苯磺酸4-硝基苄基酯、甲苯磺酸4-硝基苄基酯、甲苯磺酸4-硝基苄乙基酯等。

[0097] 上述合成方法中,式(3)的 X^1 和 X^5 相同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出与2分子的4-硝基苯基取代卤化物或4-硝基苯基取代磺酸酯一次性反应的方法。

[0098] 另一方面,式(3)的 X^1 和 X^5 不同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出与1分子的4-硝基苯基取代卤化物或4-硝基苯基取代磺酸酯反应、然后再与1分子的4-硝基苯基取代卤化物或4-硝基苯基取代磺酸酯反应的方法。



[0100] (式(8)中, X^2 、 X^3 、 X^4 、R和a与上述式(1)的各定义相同。)



[0102] (式(9)中, X^2 、 X^3 、 X^4 、 R 和 a 与上述式(1)的各定义相同。 L^1 为卤素、链烷烃磺酰氧基或芳烃磺酰氧基。)

[0103] 式(8)所示化合物的合成方法没有特别限制。可列举出例如,对于对应的二羟烷基胺,使式(5)所示的氯甲酸烷基酯或式(6)所示的二碳酸二烷基酯在中性条件下或碱存在下、于反应溶剂中反应的方法。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0104] 作为二羟烷基胺,可列举出二甲醇胺、二乙醇胺、2-羟甲基氨基乙醇、 N,N' -双羟甲基乙二胺、 N,N' -双羟甲基-1,3-丙烷二胺、 N,N' -双羟甲基-1,4-丁烷二胺、 N,N' -双羟甲基-1,5-戊烷二胺、 N,N' -双羟甲基-1,6-己烷二胺、 N,N' -双羟乙基乙二胺、 N,N' -双羟乙基-1,3-丙烷二胺、 N,N' -双羟乙基-1,4-丁烷二胺、 N,N' -双羟乙基-1,5-戊烷二胺、 N,N' -双羟乙基-1,6-己烷二胺、 N,N' -双羟乙基-反式-1,4-环己烷二胺等。

[0105] 另外,二羟烷基胺也可以通过将对应的胺或单羟烷基胺进行羟烷基化来合成。羟甲基化的方法没有特别限制,可列举出例如,使胺或单羟烷基胺与低聚甲醛或福尔马林反应,从而进行羟甲基化的方法等。羟乙基化的方法没有特别限制,可列举出例如,使胺或单羟烷基胺与2-卤代乙醇在碱性条件下进行反应的方法,使胺或单羟烷基胺与环氧乙烷进行反应的方法,或者使胺或单羟烷基胺与 α -卤代乙酸酯进行反应后、还原酯基的方法。这些反应中的反应溶剂和反应温度按照上述。其中,还原酯基时,酯系溶剂、酮系溶剂等具有还原性官能团的溶剂只要不对反应带来影响则可以使用。

[0106] 作为胺,可列举出氨或式(7)所示的化合物。

[0107] 作为单羟烷基胺,可列举出氨基甲醇、2-氨基乙醇、 N -羟甲基乙二胺、 N -羟甲基-1,3-丙烷二胺、 N -羟甲基-1,4-丁烷二胺、 N -(2-羟乙基)乙二胺、 N -(2-羟乙基)-1,3-丙烷二胺、 N -(2-羟乙基)-1,4-丁烷二胺、 N -(2-羟乙基)-1,5-戊烷二胺、 N -(2-羟乙基)-1,6-己烷二胺等。

[0108] 作为2-卤代乙醇,可列举出2-氯乙醇、2-溴乙醇等。

[0109] 作为 α -卤代乙酸酯,可列举出氯乙酸甲酯、氯乙酸乙酯、溴乙酸甲酯、溴乙酸乙酯、溴乙酸叔丁酯等。

[0110] 作为还原酯基的方法,可列举出例如使用氢化锂铝的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,酯系溶剂、酮系溶剂等具有还原性官能团的溶剂、醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0111] 式(9)所示化合物的合成方法没有特别限制。可列举出例如,将式(8)所示化合物的羟基转换为卤素或磺酸酯的方法。

[0112] 作为将式(8)中的羟基转换为氯基的方法,可列举出使式(8)所示的化合物与亚硫酸氯反应的方法、与磷酸氯反应的方法、或者在三苯基磷存在下与四氯化碳反应的方法等。

反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0113] 作为将式(8)中的羟基转换为溴基的方法,可列举出使式(8)所示的化合物与溴化氢反应的方法、与三溴化磷反应的方法、在三苯基磷存在下与四溴化碳反应的方法、或者在三苯基磷存在下与N-溴琥珀酰亚胺反应的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0114] 作为将式(8)中的羟基转换为碘基的方法,可列举出使式(8)所示的化合物在三苯基磷存在下与碘反应的方法等。另外,可以通过使式(9)的 L^1 为氯基、溴基、链烷烃磺酰氧基或芳烃磺酰氧基的化合物与碘化钠、碘化钾或四丁基碘化铵等反应来合成。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0115] 作为将式(8)中的羟基转换为磺酸酯的方法,可列举出使式(8)所示的化合物与磺酰氯在碱存在下反应的方法。

[0116] 式(3)的 Y^1 和 Y^2 为 $-NH-$ 或 $-N(CH_3)-$ 的情况下,可列举出使对应的氨基取代4-硝基苯衍生物与式(9)所示的卤化物或磺酸酯在碱存在下、于反应溶剂中反应的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0117] 上述合成方法中,式(3)的 X^1 和 X^5 相同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出使与2分子的氨基取代4-硝基苯衍生物一次性反应的方法。

[0118] 另一方面,式(3)的 X^1 和 X^5 不同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出使式(9)所示的卤化物或磺酸酯每1分子与1分子的氨基取代4-硝基苯衍生物反应、然后再与1分子的氨基取代4-硝基苯衍生物反应的方法。

[0119] 作为氨基取代4-硝基苯衍生物,可列举出4-硝基苯胺、N-甲基-4-硝基苯胺、4-硝基苄基胺、N-甲基-4-硝基苄基胺、4-硝基苯乙基胺、N-甲基-4-硝基苯乙基胺等。

[0120] 式(3)的 Y^1 和 Y^2 为 $-C(=O)-$ 的情况下,可列举出使对应的卤代烷基羰基取代4-硝基苯衍生物、链烷烃磺酰基烷基羰基取代4-硝基苯衍生物或芳烃磺酰基烷基羰基取代4-硝基苯衍生物与式(8)所示的N原子上被保护基取代的胺化合物在碱存在下、于反应溶剂中反应的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0121] 上述合成方法中,式(3)的 X^1 和 X^5 相同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出使式(8)所示的N原子上被保护基取代的胺化合物每1分子与2分子的卤代烷基羰基取代4-硝基苯衍生物、链烷烃磺酰基烷基羰基取代4-硝基苯衍生物或芳烃磺酰基烷基羰基取代4-硝基苯衍生物一次性反应的方法。

[0122] 另一方面,式(3)的 X^1 和 X^5 不同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出使式(8)所示的N原子上被保护基取代的胺化合物每1分子与1分子的卤代烷基羰基取代4-硝基苯衍生物、链烷烃磺酰基烷基羰基取代4-硝基苯衍生物或芳烃磺酰基烷基羰基取代4-硝基苯衍生物反应、然后再与1分子的卤代烷基羰基取代4-硝基苯衍生物、链烷烃磺酰基烷基羰基取代4-硝基苯衍生物或芳烃磺酰基烷基羰基取代4-硝基苯衍生物反应的方法。

[0123] 作为卤代烷基羰基取代4-硝基苯衍生物,可列举出4-硝基苯基氯甲基酮、4-硝基苯基溴甲基酮、4-硝基苯基碘甲基酮、3-氯-1-(4-硝基苯基)-1-丙酮、3-溴-1-(4-硝基苯基)-1-丙酮、1-氯-3-(4-硝基苯基)-2-丙酮、1-溴-3-(4-硝基苯基)-2-丙酮等。

[0124] 式(3)的 Y^1 为 $-C(=O)O-$ 且 Y^2 为 $-OC(=O)-$ 的情况下,可列举出使对应的4-硝基苯基取代酰卤化物与式(8)所示的醇在中性条件下或碱存在下、于反应溶剂中反应的方法,或者使对应的4-硝基苯基取代羧酸与式(8)所示的醇在脱水缩合剂存在下、于反应溶剂中反应的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0125] 上述合成方法中,式(3)的 X^1 和 X^5 相同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出与2分子的4-硝基苯基取代酰卤化物一次性反应的方法。

[0126] 另一方面,式(3)的 X^1 和 X^5 不同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出使式(8)所示的醇每1分子与1分子的4-硝基苯基取代酰卤化物或对应的4-硝基苯基取代羧酸反应、然后再与1分子的4-硝基苯基取代酰卤化物或对应的4-硝基苯基取代羧酸反应的方法。

[0127] 作为4-硝基苯基取代酰卤化物,可列举出4-硝基苯甲酰氯、4-硝基苯基乙酰氯、4-硝基苯基丙酰氯等。

[0128] 作为4-硝基苯基取代羧酸,可列举出4-硝基苯甲酸、4-硝基苯基乙酸、4-硝基苯基丙酸等。

[0129] 作为脱水缩合剂,可列举出二环己基碳二亚胺、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐、二异丙基碳二亚胺、1,1'-羰基二咪唑、双(2-氧代-3-噁唑烷基)次膦酰氯、二-2-吡啶基碳酸盐、三苯基亚磷酸酯、二甲氧基-1,3,5-三嗪基甲基吗啉鎓、0-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲四氟硼酸盐、0-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸盐、(2,3-二氢-2-硫酮-3-苯并噁唑基)膦酸二苯酯等。

[0130] 式(3)的 Y^1 为 $-C(=O)NH-$ 或 $-C(=O)N(NH_3)-$ 且 Y^2 为 $-NHC(=O)$ 或 $-NH(CH_3)C(=O)$ 的情况下,可列举出使对应的4-硝基苯基取代酰胺与式(9)所示的卤化物或磺酸酯在碱存在下、于反应溶剂中反应的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0131] 上述合成方法中,式(3)的 X^1 和 X^5 相同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出使式(9)所示的卤化物或磺酸酯每1分子与2分子的4-硝基苯基取代酰胺一次性反应的方法。

[0132] 另一方面,式(3)的 X^1 和 X^5 不同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出使式(9)所示的卤化物或磺酸酯每1分子与1分子的4-硝基苯基取代酰胺反应、然后再与1分子的4-硝基苯基取代酰胺反应的方法。

[0133] 作为4-硝基苯基取代酰胺,可列举出4-硝基苯甲酰胺、N-甲基-4-硝基苯甲酰胺、4-硝基苯基乙酰胺、N-甲基-4-硝基苯基乙酰胺、4-硝基苯基丙酰胺等。

[0134] 另外,还可以使前述4-硝基苯基取代酰卤化物与氨或甲基胺在反应溶剂中反应从而合成得到。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0135] 式(3)的 Y^1 为 $-OC(=O)-$ 且 Y^2 为 $-C(=O)O$ 的情况下,可列举出使对应的羟基取代4-硝基苯衍生物与下述式(10)所示的化合物在脱水缩合剂存在下反应的方法、与下述式(11)所示的化合物在中性条件下或碱存在下反应的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

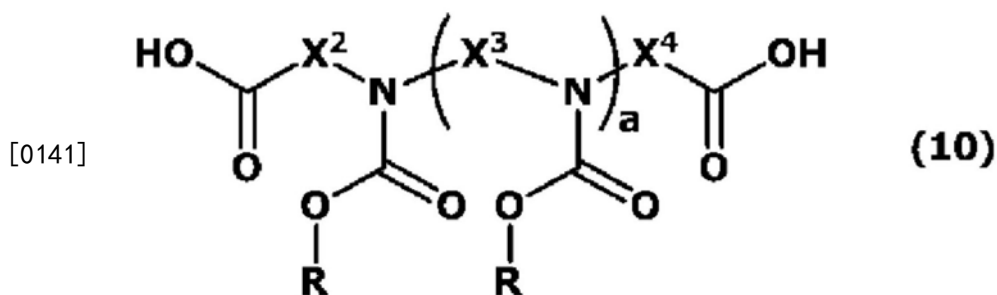
[0136] 上述合成方法中,式(3)的 X^1 和 X^5 相同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出与2分子的羟基取代4-硝基苯衍生物一次性反应的方法。

[0137] 另一方面,式(3)的 X^1 和 X^5 不同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出使下述式(10)所示的化合物或下述式(11)所示的化合物每1分子与1分子的羟基取代4-硝基苯衍生物反应、然后再与1分子的羟基取代4-硝基苯衍生物反应的方法。

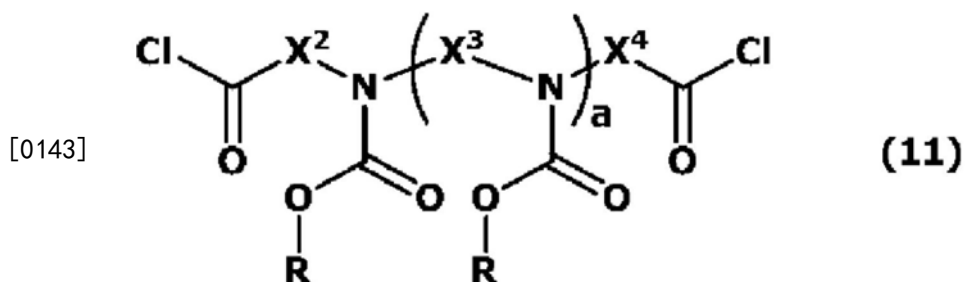
[0138] 式(3)的 Y^1 为 $-OC(=O)-$ 且 Y^2 为 $-C(=O)O-$ 的情况下,作为式(3)所示化合物的另外合成方法,可列举出使4-硝基苯基取代卤化物或4-硝基苯基取代磺酸酯与式(10)所示的化合物在碱存在下反应的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0139] 上述合成方法中,式(3)的 X^1 和 X^5 相同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出与2分子的4-硝基苯基取代卤化物或4-硝基苯基取代磺酸酯一次性反应的方法。

[0140] 另一方面,式(3)的 X^1 和 X^5 不同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出使下述式(10)所示的化合物每1分子与1分子的4-硝基苯基取代卤化物或4-硝基苯基取代磺酸酯反应、然后再与1分子的4-硝基苯基取代卤化物或4-硝基苯基取代磺酸酯反应的方法。



[0142] (式(10)中, X^2 、 X^3 、 X^4 、R和a与上述式(1)的各定义相同。)



[0144] (式(11)中, X^2 、 X^3 、 X^4 、R和a与上述式(1)的各定义相同。)

[0145] 式(10)所示化合物的合成法没有特别限制。可列举出例如对于对应的胺二羧酸,使式(5)所示的氯甲酸烷基酯或式(6)所示的二碳酸二烷基酯在中性条件下或碱存在下、于反应溶剂中反应的方法。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0146] 作为胺二羧酸,可列举出亚氨基二乙酸、N-羧基甲基-β-丙氨酸、N-羧基乙基-β-丙氨酸、乙二胺-N,N'-二乙酸、N,N'-1,2-乙烷二基-双-β-丙氨酸、1,3-丙烷二胺-N,N'-二乙酸、N,N'-1,3-丙烷二基-双-β-丙氨酸、1,4-丁烷二胺-N,N'-二乙酸、N,N'-1,4-丁烷二基-双-β-丙氨酸、1,5-戊烷二胺-N,N'-二乙酸、1,6-己烷二胺-N,N'-二乙酸等。

[0147] 另外,胺二羧酸还可以通过将胺或胺单羧酸进行羧基烷基化来合成。

[0148] 作为将胺或胺单羧酸进行羧基烷基化的方法,可列举出使胺或胺单羧酸与对应的卤素取代羧酸反应的方法、与丙烯酸反应的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0149] 作为胺单羧酸,可列举出甘氨酸、 β -丙氨酸、N-(2-氨基乙基)甘氨酸、N-(3-氨基丙基)甘氨酸、N-(4-氨基丁基)甘氨酸、N-(5-氨基戊基)甘氨酸、N-(6-氨基己基)甘氨酸、N-(2-氨基乙基) β -丙氨酸、N-(3-氨基丙基) β -丙氨酸、N-(4-氨基丁基) β -丙氨酸、N-(6-氨基己基) β -丙氨酸等。

[0150] 作为卤素取代羧酸,可列举出氯乙酸、溴乙酸、3-氯丙酸、3-溴丙酸等。

[0151] 另外,胺二羧酸还可以如下合成:将胺、胺单羧酸或胺单羧酸酯进行烷氧基羰基烷基化后、利用酸或碱进行水解,由此合成胺二羧酸。

[0152] 作为将胺、胺单羧酸或胺单羧酸酯进行烷氧基羰基烷基化的方法,可列举出使胺或胺单羧酸与对应的卤素取代羧酸酯反应的方法、与丙烯酸酯反应的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0153] 作为卤素取代羧酸酯,可列举出氯乙酸甲酯、氯乙酸乙酯、溴乙酸甲酯、溴乙酸乙酯、3-氯丙酸甲酯、3-氯丙酸乙酯、3-溴丙酸甲酯、3-溴丙酸乙酯等。

[0154] 作为丙烯酸酯,可列举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等。

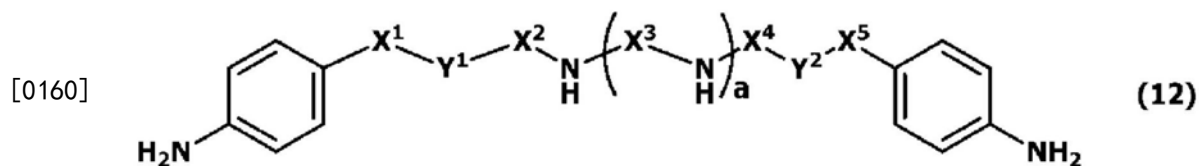
[0155] 式(11)所示化合物的合成法没有特别限制。例如可以通过使式(10)所示的化合物与亚硫酰氯或草酰氯反应来合成。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0156] 式(3)的 Y^1 为 $-NHC(=O)-$ 或 $-N(CH_3)C(=O)-$ 且 Y^2 为 $-C(=O)NH-$ 或 $-C(=O)N(CH_3)-$ 的情况下,可列举出使对应的氨基取代4-硝基苯衍生物与式(10)所示的化合物在脱水缩合剂存在下、于反应溶剂中反应的方法,与式(11)所示的化合物在中性条件下或碱存在下、于反应溶剂中反应的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0157] 上述合成方法中,式(3)的 X^1 和 X^5 相同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出使下述式(10)所示的化合物或下述式(11)所示的化合物每1分子与2分子的氨基取代4-硝基苯衍生物一次性反应的方法。

[0158] 另一方面,式(3)的 X^1 和 X^5 不同的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出使下述式(10)所示的化合物或下述式(11)所示的化合物每1分子与1分子的氨基取代4-硝基苯衍生物反应、然后再与1分子的氨基取代4-硝基苯衍生物反应的方法。

[0159] 前述式(1)中 Y^1 和 Y^2 为单键的情况下,作为特定二胺的另外合成方法,可列举出例如合成下述式(12)所示的二胺、进而将NH基上的H取代为保护基来合成的方法。



[0161] (式(25)中, X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 Y^1 、 Y^2 和 a 与上述式(1)的各定义相同。)将NH基上的H取代为保护基的方法没有特别限制。可列举出例如,使式(5)所示的氯甲酸烷基酯或式(6)所

示的二碳酸二烷基酯在中性条件下或碱条件下、于反应溶剂中反应的方法。

[0162] 反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。

[0163] 作为式(12)所示化合物的合成方法,在式(12)的a为0的情况下,可列举出使对应的4-硝基苯基烷基胺与4-硝基苯基取代醛反应、然后将形成的硝基苯基取代亚胺化合物在氢气气氛下、于反应溶剂中一次性还原硝基和亚胺键的方法。反应溶剂和反应温度按照上述。然而,水由于有可能水解亚胺键,因此不优选。

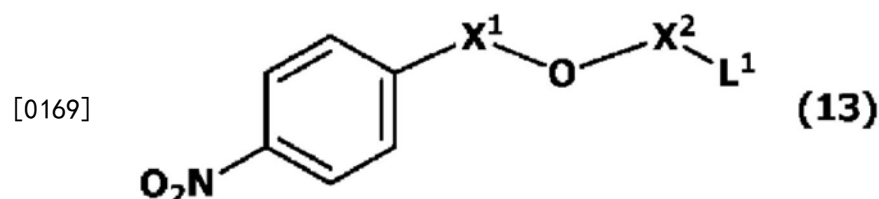
[0164] 式(12)的a为1的情况下,可列举出使对应的式(7)所示化合物与4-硝基苯基取代醛反应、然后将形成的硝基苯基取代亚胺化合物在氢气气氛下、于反应溶剂中一次性还原硝基和亚胺键的方法。

[0165] 还原的方法没有特别限制,例如有使用钨-碳、氧化铂、雷尼镍、铂-碳、铈-氧化铝、硫化铂碳等作为催化剂,利用氢气进行还原的方法。

[0166] 反应溶剂和反应温度按照上述。然而,水由于有可能水解亚胺键,因此不优选。

[0167] 另一方面, Y^1 和 Y^2 不左右对称的情况下,作为式(4)所示化合物的合成方法,可利用 Y^1 和 Y^2 相同的情况下使用的键合基团的形成方法等、根据目的化合物的结构而适当选择。

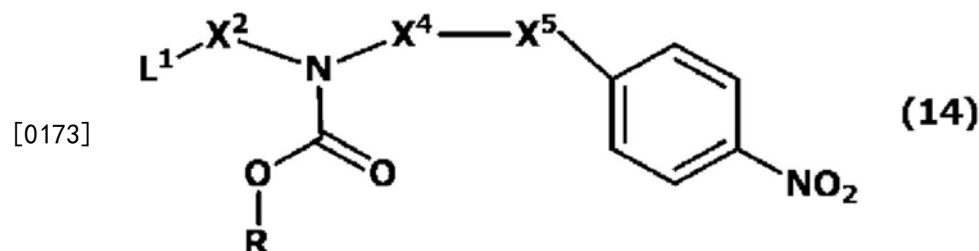
[0168] 例如, Y^1 为-O-、 Y^2 为单键且a为0的情况下,合成式(4)所示的化合物时,可列举出使对应的下述式(13)所示的化合物与4-硝基苯基烷基胺在碱存在下、于反应溶剂中反应的方法等。反应溶剂和反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。



[0170] (式(13)中, X^1 和 X^2 分别与上述式(1)的定义相同, L^1 与上述式(9)的定义相同。)

[0171] 作为式(13)所示的化合物,可列举出1-(2-碘乙氧基)-4-硝基苯、1-(2-溴乙氧基)-4-硝基苯、1-(2-氯乙氧基)-4-硝基苯、1-氯甲氧基-4-硝基苯等。

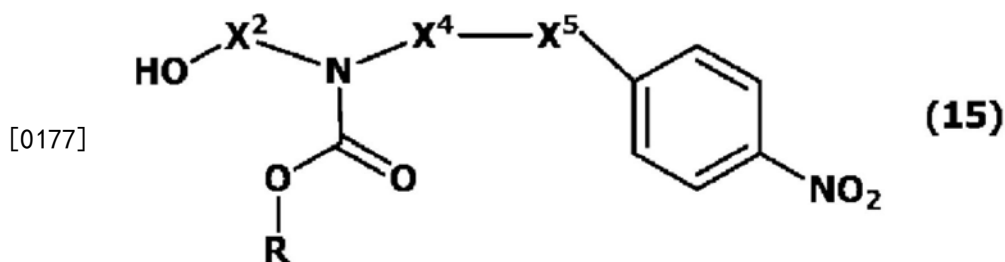
[0172] 另外, Y^1 为-O-、 Y^2 为单键且a为0的情况下,作为式(3)所示化合物的合成方法,可列举出使对应的下述式(14)所示的化合物与羟基取代4-硝基苯衍生物在碱存在下反应的方法等。反应溶剂、反应温度按照上述。其中,醇系溶剂、水等质子性溶剂只要不与原料反应则可以使用。



[0174] (式(14)中的 X^2 、 X^4 和 X^5 分别与上述式(1)的定义相同, L^1 与上述式(9)的定义相同。)

[0175] 羟基取代4-硝基苯衍生物按照上述。

[0176] 式(14)所示化合物的合成方法没有特别限制。例如,可以使用对应的下述式(15)所示的化合物,与由前述式(8)所示的化合物合成式(9)所示化合物的方法同样地进行。



[0178] (式(15)中的 X^2 、 X^4 和 X^5 分别与上述式(1)的定义相同。)

[0179] 式(14)所示化合物的 X^2 为 CH_2 且 L^1 为氯原子的情况下,作为式(14)所示化合物的另外合成方法,可列举出对于对应的N-烷氧基羰基-4-硝基苯基烷基胺作用三甲基氯硅烷和低聚甲醛的方法。

[0180] N-烷氧基羰基-4-硝基苯基烷基胺的合成方法没有特别限制。例如,可以使用对应的4-硝基苯基烷基胺,利用与由式(4)所示的化合物合成式(3)所示化合物的方法相同的方法。

[0181] 式(15)所示化合物的合成方法没有特别限制。例如,可以使用对应的N-烷氧基羰基-4-硝基苯基烷基胺,利用与前述将胺或单羟基烷基胺进行羟基烷基化的方法相同的方法。

[0182] <聚酰亚胺前体>

[0183] 本发明的特定二胺通过与选自四羧酸和四羧酸衍生物组成的组中的至少一种反应,从而可以得到本发明的聚酰胺酸、聚酰胺酸酯等聚酰亚胺前体。

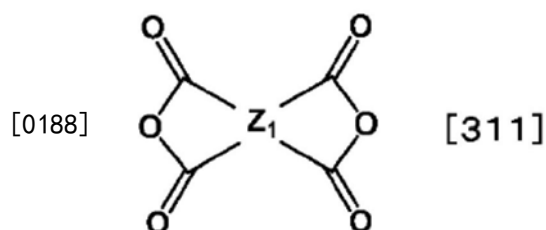
[0184] 得到本发明的聚酰亚胺前体的情况下,可以将本发明的特定二胺与其它二胺组合使用。

[0185] 作为其它二胺的具体例,可列举出对苯二胺、2,3,5,6-四甲基对苯二胺、2,5-二甲基对苯二胺、间苯二胺、2,4-二甲基间苯二胺、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、2,5-二氨基苯酚、2,4-二氨基苯酚、3,5-二氨基苯酚、3,5-二氨基苯甲醇、2,4-二氨基苯甲醇、4,6-二氨基间苯二酚、4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氟-4,4'-联苯、3,3'-三氟甲基-4,4'-二氨基联苯、3,4'-二氨基联苯、3,3'-二氨基联苯、2,2'-二氨基联苯、2,3'-二氨基联苯、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二氨基二苯基甲烷、2,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、2,2'-二氨基二苯基醚、2,3'-二氨基二苯基醚、4,4'-磺酰基二苯胺、3,3'-磺酰基二苯胺、双(4-氨基苯基)硅烷、双(3-氨基苯基)硅烷、二甲基-双(4-氨基苯基)硅烷、二甲基-双(3-氨基苯基)硅烷、4,4'-硫代二苯胺、3,3'-硫代二苯胺、4,4'-二氨基二苯基胺、3,3'-二氨基二苯基胺、3,4'-二氨基二苯基胺、2,2'-二氨基二苯基胺、2,3'-二氨基二苯基胺、N-甲基(4,4'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(3,3'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(3,4'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(2,2'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(2,3'-二氨基二苯基)胺、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、1,4-二氨基萘、2,2'-二氨基二苯甲酮、2,3'-二氨基二苯甲酮、1,5-二氨基萘、1,

6-二氨基萘、1,7-二氨基萘、1,8-二氨基萘、2,5-二氨基萘、2,6-二氨基萘、2,7-二氨基萘、2,8-二氨基萘、1,2-双(4-氨基苯基)乙烷、1,2-双(3-氨基苯基)乙烷、1,3-双(4-氨基苯基)丙烷、1,3-双(3-氨基苯基)丙烷、1,4-双(4-氨基苯基)丁烷、1,4-双(3-氨基苯基)丁烷、双(3,5-二乙基-4-氨基苯基)甲烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,3-双(4-氨基苯基)苯、1,4-双(4-氨基苄基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、4,4'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,4'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,4'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,3'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,3'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、1,4-亚苯基双[(4-氨基苯基)甲酮]、1,4-亚苯基双[(3-氨基苯基)甲酮]、1,3-亚苯基双[(4-氨基苯基)甲酮]、1,3-亚苯基双[(3-氨基苯基)甲酮]、1,4-亚苯基双(4-氨基苯甲酸酯)、1,4-亚苯基双(3-氨基苯甲酸酯)、1,3-亚苯基双(4-氨基苯甲酸酯)、1,3-亚苯基双(3-氨基苯甲酸酯)、双(4-氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(3-氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(4-氨基苯基)间苯二甲酸酯、双(3-氨基苯基)间苯二甲酸酯、N,N'-(1,4-亚苯基)双(4-氨基苯甲酰胺)、N,N'-(1,3-亚苯基)双(4-氨基苯甲酰胺)、N,N'-(1,4-亚苯基)双(3-氨基苯甲酰胺)、N,N'-(1,3-亚苯基)双(3-氨基苯甲酰胺)、N,N'-双(4-氨基苯基)对苯二甲酰胺、N,N'-双(3-氨基苯基)对苯二甲酰胺、N,N'-双(4-氨基苯基)间苯二甲酰胺、N,N'-双(3-氨基苯基)间苯二甲酰胺、9,10-双(4-氨基苯基)蒽、4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯基砷、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2'-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2'-双(3-氨基苯基)六氟丙烷、2,2'-双(3-氨基-4-甲基苯基)六氟丙烷、2,2'-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2'-双(3-氨基苯基)丙烷、2,2'-双(3-氨基-4-甲基苯基)丙烷、3,5-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸、1,3-双(4-氨基苯氧基)丙烷、1,3-双(3-氨基苯氧基)丙烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)丁烷、1,4-双(3-氨基苯氧基)丁烷、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷、1,5-双(3-氨基苯氧基)戊烷、1,6-双(4-氨基苯氧基)己烷、1,6-双(3-氨基苯氧基)己烷、1,7-双(4-氨基苯氧基)庚烷、1,7-双(3-氨基苯氧基)庚烷、1,8-双(4-氨基苯氧基)辛烷、1,8-双(3-氨基苯氧基)辛烷、1,9-双(4-氨基苯氧基)壬烷、1,9-双(3-氨基苯氧基)壬烷、1,10-双(4-氨基苯氧基)癸烷、1,10-双(3-氨基苯氧基)癸烷、1,11-双(4-氨基苯氧基)十一烷、1,11-双(3-氨基苯氧基)十一烷、1,12-双(4-氨基苯氧基)十二烷和1,12-双(3-氨基苯氧基)十二烷等芳香族二胺；双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷等脂环式二胺；1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷等脂肪族二胺；等。

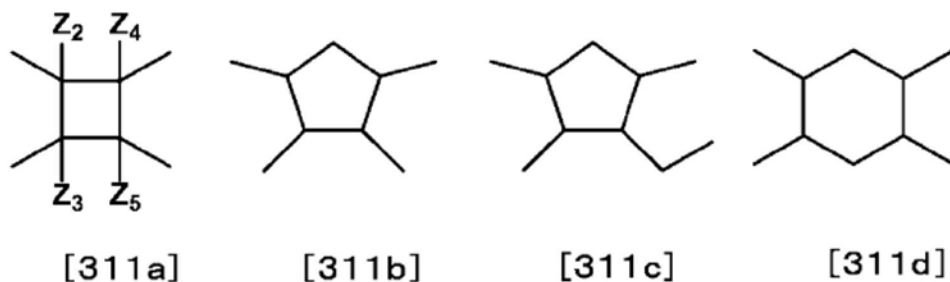
[0186] <聚酰亚胺前体的制造(聚酰胺酸)>

[0187] 作为本发明中的聚酰亚胺前体的聚酰胺酸可以通过含有特定二胺的二胺成分与四羧酸二酐的反应来得到。这种四羧酸二酐用下述式(311)表示。

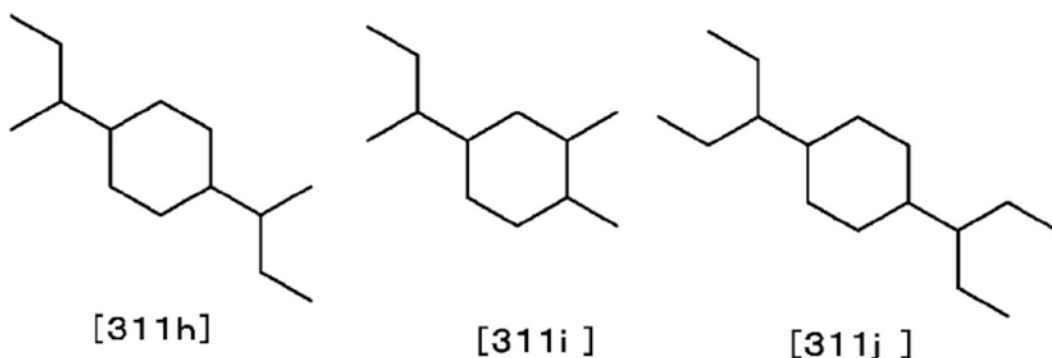
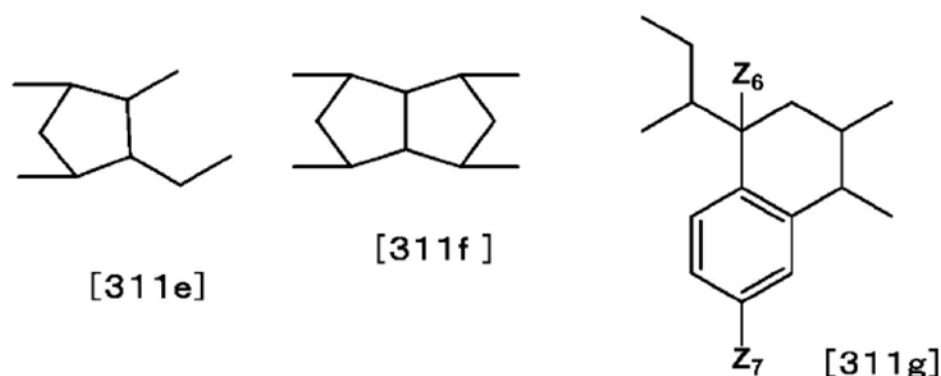


[0189] 式[311]中, Z_1 为碳数4~13的4价有机基团, 且含有碳数4~6的非芳香族环状烃基。

[0190] Z_1 的优选具体例用下述式[311a]~[311j]表示。



[0191]



[0192] 式[311a]中, $Z_2 \sim Z_5$ 为选自氢原子、甲基、氯原子和苯环组成的组中的基团, 可以彼此相同或不同。

[0193] Z_6 和 Z_7 为氢原子或甲基, 可以彼此相同或不同。

[0194] 从聚合反应性、合成的容易性考虑, Z_1 特别优选为式[311a]、式[311c]、式[311d]、式[311e]、式[311f]或式[311g]。

[0195] 本发明中, 考虑到液晶取向性、电压保持特性、蓄积电荷等特性, 可以从上述四羧酸二酐中选择1种或2种以上来使用。

[0196] 本发明的聚酰胺酸为通过含有上述特定二胺的二胺成分与四羧酸二酐的缩聚反应得到的聚酰亚胺前体。

[0197] 通过二胺成分与四羧酸二酐的缩聚反应, 得到本发明的聚酰亚胺前体时, 可以使用公知的合成方法。例如, 使二胺成分与四羧酸二酐在有机溶剂中反应的方法。该方法在有机溶剂中效率较好地进行反应、且副产物的产生少, 在该方面优选。

[0198] 作为二胺成分与四羧酸二酐的反应中使用的有机溶剂, 只要能溶解生成的聚酰胺

酸则没有特别限定。

[0199] 使二胺成分与四羧酸二酐在有机溶剂中反应时,可以使用对二胺成分分散或溶解于有机溶剂而成的溶液进行搅拌,直接添加四羧酸二酐或者使四羧酸二酐分散或溶解于有机溶剂来添加的方法。另外,相反地,还可列举出向使四羧酸二酐分散或溶解于有机溶剂而成的溶液中添加二胺成分的方法、交替添加四羧酸二酐和二胺成分的方法等。本发明中,可以使用这些的任意种方法。另外,二胺成分或四羧酸二酐包含多种化合物的情况下,可以在预先混合的状态下反应,单独地依次反应、进而使单独地反应而成的低分子量体混合反应而形成高分子量体。

[0200] 使二胺成分与四羧酸二酐反应的温度可以在 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的范围内任意选择,考虑到反应效率,优选为 $-5\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围。另外,反应可以在任意浓度下进行。但是,浓度过低时,难以得到高分子量的聚酰亚胺前体。另一方面,浓度过高时,反应液的粘性变得过高而难以均匀的搅拌。因此,优选为1~50质量%、更优选为5~30质量%。需要说明的是,也可以反应初期在高浓度下进行、然后追加有机溶剂。

[0201] 得到聚酰胺酸的聚合反应中,二胺成分的总摩尔数与四羧酸二酐的总摩尔数之比优选为0.8~1.2。与通常的缩聚反应同样地,该摩尔比越接近1.0则生成的聚合物的分子量越大。因此,可以根据情况适当选择从而确定总摩尔比。

[0202] <聚酰亚胺前体的制造(聚酰胺酸酯)>

[0203] 本发明的聚酰亚胺前体为聚酰胺酸酯的情况下,可以通过以下所示的(A)、(B)或(C)的制法来制造。

[0204] (A)由聚酰胺酸来制造的情况

[0205] 聚酰胺酸酯可以通过将如上制造的制造聚酰胺酸进行酯化来制造。具体而言,可以如下制造:使聚酰胺酸与酯化剂在溶剂的存在下、于 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、优选 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下反应30分钟~24小时、优选1~4小时。

[0206] 作为酯化剂,优选通过精制可以容易地去除的酯化剂,可列举出N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二乙基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二丙基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二新戊基丁基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二叔丁基缩醛、1-甲基-3-对甲苯基三氮烯、1-乙基-3-对甲苯基三氮烯、1-丙基-3-对甲苯基三氮烯、4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉鎓氯化物等。酯化剂的添加量相对于聚酰胺酸的重复单元1摩尔优选为2~6摩尔。

[0207] 从聚合物的溶解性考虑,上述反应中使用的溶剂优选为N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或 γ -丁内酯,它们可以使用1种或混合2种以上来使用。从不易引起聚合物的析出且容易得到高分子量体的观点考虑,制造时的聚合物浓度优选为1~30质量%、更优选为5~20质量%。

[0208] (B)通过四羧酸二酯二氯化物与二胺的反应来制造的情况

[0209] 聚酰胺酸酯可以由四羧酸二酯二氯化物与含有特定二胺的二胺来制造。

[0210] 具体而言,可以如下制造:使四羧酸二酯二氯化物与二胺在碱与溶剂的存在下、于 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、优选 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下反应30分钟~24小时、优选1~4小时来制造。

[0211] 前述碱可以使用吡啶、三乙胺、4-二甲基氨基吡啶等,为了反应缓和地进行优选为吡啶。从容易去除的量且容易得到高分子量体的观点考虑,碱的添加量相对于四羧酸二酯

二氯化物优选为2~4倍摩尔。

[0212] 从单体和聚合物的溶解性考虑,上述反应中使用的溶剂优选为N-甲基-2-吡咯烷酮或 γ -丁内酯,它们可以使用1种或混合2种以上来使用。从不易引起聚合物的析出且容易得到高分子量体的观点考虑,制造时的聚合物浓度优选为1~30质量%、更优选为5~20质量%。另外,为了防止四羧酸二酯二氯化物的水解,聚酰胺酸酯的制造中使用的溶剂优选尽可能地脱水,优选在氮气氛围中防止外部气体混入。

[0213] (C)由四羧酸二酯与二胺来制造的情况

[0214] 聚酰胺酸酯可以通过四羧酸二酯与含有特定二胺的二胺进行缩聚来制造。

[0215] 具体而言,可以如下制造:使四羧酸二酯与二胺在缩合剂、碱和溶剂的存在下、于0~150℃、优选0~100℃下反应30分钟~24小时、优选3~15小时来制造。

[0216] 前述缩合剂可以使用三苯基亚磷酸酯、二环己基碳二亚胺、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐、N,N'-羰基二咪唑、二甲氧基-1,3,5-三嗪基甲基吗啉鎓、0-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲四氟硼酸盐、0-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸盐、(2,3-二氢-2-硫酮-3-苯并噁唑基)膦酸二苯酯等。缩合剂的添加量相对于四羧酸二酯优选为2~3倍摩尔。

[0217] 前述碱可以使用吡啶、三乙胺等叔胺。从容易去除的量且容易得到高分子量体的观点考虑,碱的添加量相对于二胺成分优选为2~4倍摩尔。

[0218] 另外,上述反应中,通过加入路易斯酸作为添加剂,反应能有效地进行。作为路易斯酸,优选为氯化锂、溴化锂等卤化锂。路易斯酸的添加量相对于二胺成分优选为0~1.0倍摩尔。

[0219] 上述三种聚酰胺酸酯的制造方法中,由于可得到高分子量的聚酰胺酸酯,因此特别优选上述(A)或(B)的制法。

[0220] 如上所述得到的聚酰胺酸酯的溶液通过边充分搅拌边注入到不良溶剂中,可以析出聚合物。进行数次析出,用不良溶剂洗涤后,进行常温或加热干燥,从而可以得到经精制的聚酰胺酸酯的粉末。不良溶剂没有特别限定,可列举出水、甲醇、乙醇、己烷、丁基溶纤剂、丙酮、甲苯等。

[0221] <聚酰亚胺>

[0222] 聚酰亚胺可以通过使上述聚酰亚胺前体脱水闭环来得到。聚酰亚胺中,聚酰亚胺前体的脱水闭环率(酰亚胺化率)无需必须为100%,可以根据用途、目的例如在45~85%的范围内进行调整。

[0223] 作为使聚酰亚胺前体酰亚胺化的方法,可列举出直接加热聚酰亚胺前体的溶液的热酰亚胺化,向聚酰亚胺前体的溶液中添加催化剂的催化酰亚胺化等。

[0224] 使聚酰亚胺前体在溶液中热酰亚胺化时的温度为100~400℃、优选为120~250℃,优选边将通过酰亚胺化反应生成的水去除到反应体系外边进行热酰亚胺化。

[0225] 聚酰亚胺前体的催化酰亚胺化可以如下进行:向聚酰亚胺前体的溶液中添加碱性催化剂和酸酐,在-20~250℃、优选0~180℃下进行搅拌。碱性催化剂的量为酰胺酸基的0.5~30摩尔倍、优选为2~20摩尔倍,酸酐的量优选为酰胺酸基的1~50摩尔倍、优选为3~30摩尔倍。

[0226] 作为碱性催化剂,可列举出吡啶、三乙胺、三甲基胺、三丁基胺或三辛基胺,其中,

吡啶从具有适于推进反应的碱性的观点考虑优选。作为酸酐,可列举出乙酸酐、偏苯三酸酐或均苯四甲酸酐,其中,乙酸酐从反应结束后的精制容易的观点考虑优选。通过催化酰亚胺化的酰亚胺化率可以通过调节催化剂量、反应温度、反应时间来控制。

[0227] 由聚酰亚胺前体或聚酰亚胺的反应溶液回收生成的聚酰亚胺前体或聚酰亚胺的情况下,将反应溶液投入到不良溶剂中使其沉淀即可。作为沉淀所使用的不良溶剂,可列举出甲醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲乙酮、甲基异丁基酮、乙醇、甲苯、苯或水。投入到不良溶剂中沉淀而成的聚合物可以在过滤并回收后,在常压或减压下、于常温或进行加热来干燥。另外,沉淀回收的聚合物重复2~10次再溶解于有机溶剂、再沉淀回收的操作时,可以减少聚合物中的杂质。作为此时的不良溶剂,可列举出例如醇类、酮类或烃等,使用选自它们中的3种以上不良溶剂时,精制的效率进一步提高,因此优选。

[0228] 选自由如此得到的聚酰亚胺前体和该聚酰亚胺前体的酰亚胺化聚合物组成的组中的至少一种聚合物的分子量在用作液晶取向剂的成分时,以重均分子量计优选为2000~500000、更优选为5000~300000、进一步优选为10000~100000。另外,数均分子量优选为1000~250000、更优选为2500~150000、进一步优选为5000~50000。

[0229] 使用本发明的二胺得到的聚酰亚胺前体和聚酰亚胺通过加热而使N原子上的-C(=O)OR基离去,形成NH基。加热温度只要为-C(=O)OR基离去的温度以上且不对聚酰亚胺和聚酰亚胺前体的用途造成影响的温度以下即可,优选为100~400℃、更优选为200~250℃。

[0230] 实施例

[0231] 以下列举出实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明不受这些实施例的限定性解释。

[0232] 需要说明的是,以下示出化合物的缩写和结构、以及各特性的测定方法。

[0233] Boc:叔丁氧基羰基

[0234] DMF:N,N-二甲基甲酰胺

[0235] THF:四氢呋喃

[0236] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0237] BCS:丁基溶纤剂

[0238] DA-A:N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺

[0239] DA-B:N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺

[0240] DA-C:N-叔丁氧基羰基-N,N-双(4-氨基苄基)胺

[0241] DA-D:N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(2-(4-氨基苯氧基)乙基)胺

[0242] DA-E:N-甲氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺

[0243] DA-F:N-乙氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺

[0244] DA-G:N-异丙氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺

[0245] DA-H:N-苄氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺

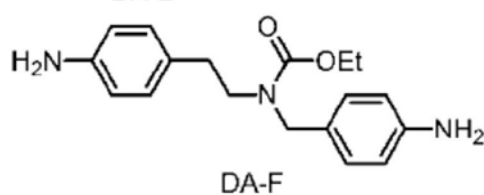
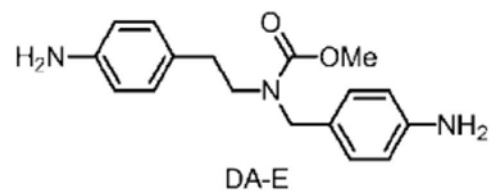
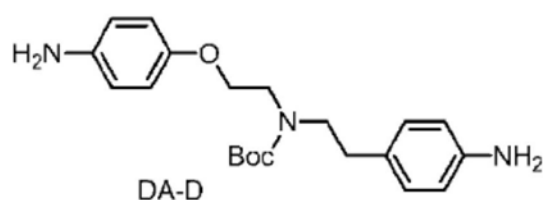
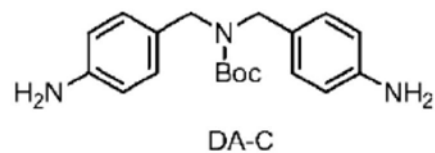
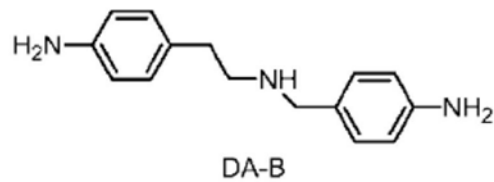
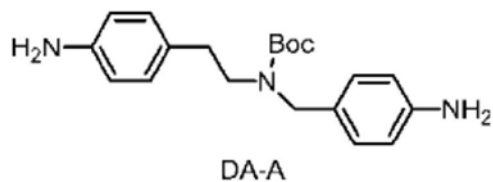
[0246] DA-I:N-(9-苄基)甲氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺

[0247] DA-J:N-叔丁氧基羰基-N,N-双(2-(4-氨基苯氧基)乙基)胺

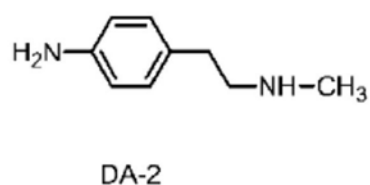
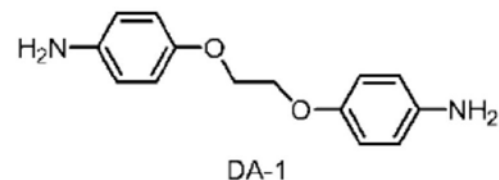
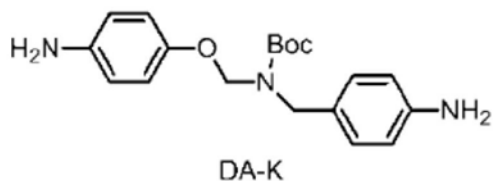
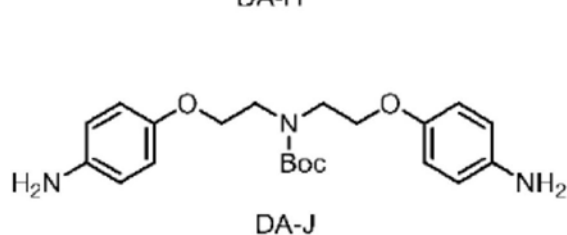
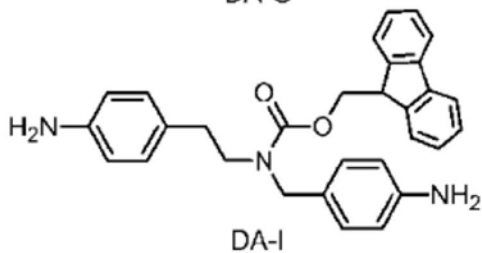
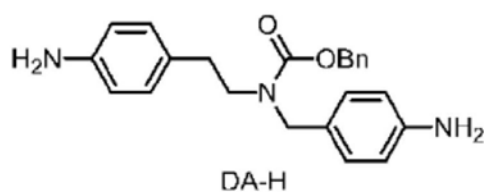
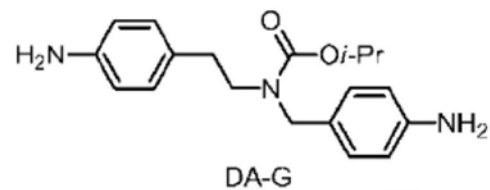
[0248] DA-K:N-叔丁氧基羰基-N-(4-氨基苯氧基甲基)-4-氨基苄基胺

[0249] DA-1:1,2-双(4-氨基苯氧基)乙烷

[0250] DA-2:N-2-(4-氨基苯基乙基)-甲基胺



[0251]



[0252] [^1H NMR]

[0253] 装置:傅里叶变换型超导核磁共振装置 (FT-NMR) INOVA-400 (Varian公司制)
400MHz

[0254] 溶剂:氘代氯仿 (CDCl_3) 或氘代二甲基亚砜 (DMSO-d_6)

[0255] 标准物质:四甲基硅烷 (TMS)

[0256] 累积次数:8或32

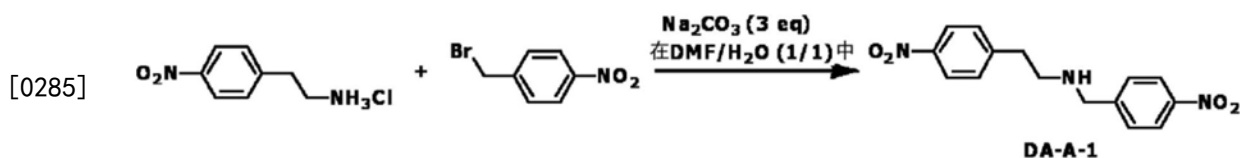
- [0257] $[^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}]$
- [0258] 装置:傅里叶变换型超导核磁共振装置(FT-NMR) INOVA-400 (Varian公司制) 100MHz
- [0259] 溶剂:氘代氯仿(CDCl_3)或氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6)
- [0260] 标准物质:四甲基硅烷(TMS)
- [0261] 累积次数:256
- [0262] [DSC]
- [0263] 装置:差示扫描量热测定装置DSC1STARe系统(Mettler Toledo International Inc.制)
- [0264] 盘:密闭型Au盘
- [0265] 升温速度:10℃/分钟
- [0266] 熔点:分析最低温下的吸热峰温度
- [0267] [粘度]
- [0268] 聚酰胺酸酯和聚酰胺酸溶液的粘度使用E型粘度计TVE-22H(东机产业株式会社制)、在样品量1.1mL(毫升)、锥形转子TE-1(1°34'、R24)、温度25℃下进行测定。
- [0269] [分子量]
- [0270] 聚酰亚胺前体和该酰亚胺化聚合物的分子量通过GPC(常温凝胶渗透色谱)装置进行测定,以聚乙二醇、聚环氧乙烷换算值形式算出数均分子量(以下也称为 M_n)和重均分子量(以下也称为 M_w)。
- [0271] GPC装置:Shodex公司制(GPC-101)
- [0272] 柱:Shodex公司制(KD803、KD805的串联)
- [0273] 柱温:50℃
- [0274] 洗脱液:N,N-二甲基甲酰胺(作为添加剂,溴化锂-水合物($\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$)为30毫摩尔/L、磷酸·无水结晶(正磷酸)为30毫摩尔/L、四氢呋喃(THF)为10mL/L)
- [0275] 流速:1.0mL/分钟
- [0276] 标准曲线制作用标准样品:TOSOH CORPORATION制TSK标准聚环氧乙烷(重均分子量(M_w)约900000、150000、100000和30000)以及Polymer Laboratories Ltd.制聚乙二醇(峰值分子量(M_p)约12000、4000和1000)。
- [0277] 测定时,为了避免峰重叠,分别对以下两种样品进行测定:900000、100000、12000和1000这四种混合而成的样品;以及150000、30000和4000这三种混合而成的样品。
- [0278] [酰亚胺化率的测定]
- [0279] 将聚酰亚胺粉末20mg放入NMR样品管(NMR标准取样管,φ5(草野科学株式会社制)),添加氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6 ,0.05质量%TMS(四甲基硅烷)混合品)(0.53mL),施加超声波使其完全溶解。该溶液用NMR测定仪(JNW-ECA500)(JEOL Ltd.制)测定500MHz的质子NMR。关于酰亚胺化率,将源自酰亚胺化前后没有变化的结构的质子确定为基准质子,使用该质子的峰累积值与9.5~10.0ppm附近出现的源自酰胺酸的NH基的质子峰累积值通过下式求得。
- [0280] 酰亚胺化率(%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$
- [0281] 上述式中,x为源自酰胺酸的NH基的质子峰累积值、y为基准质子的峰累积值、α为

聚酰胺酸(酰亚胺化率为0%)的情况下的基准质子相对于1个酰胺酸的NH基质子的个数比率。

[0282] <合成例1> 芳香族二胺(DA-A):N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺的合成

[0283] 按照以下所示的3步进行合成。(DA-A) 相当于特定二胺。

[0284] 第1步:N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺(DA-A-1)的合成



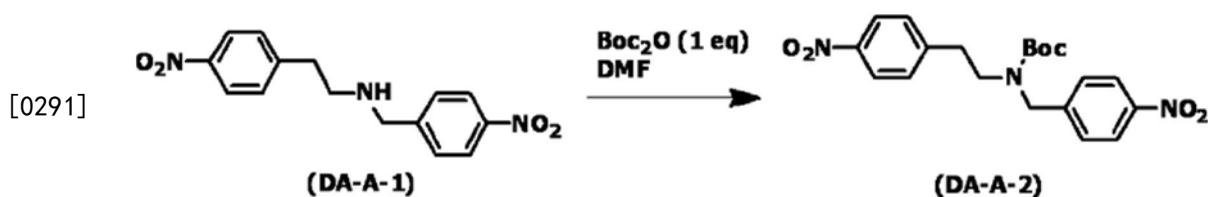
[0286] 使2-(4-硝基苯基)乙基胺盐酸盐(50.0g、247毫摩尔)溶解于水(300g)和DMF(50.0g)中,加入碳酸钠(78.4g、740毫摩尔),进而在25℃下用1小时滴加4-硝基苄基溴化物(53.3g、247毫摩尔)的DMF溶液(200g)。滴加中,追加DMF/水=1/1(w/w、100g),消除因析出物导致的搅拌不良。

[0287] 然后,在室温下搅拌20小时,进而在40℃下搅拌4小时。然后,用高效液相色谱(以下简称为HPLC)确认原料的消失。然后,将反应液自然冷却至室温,过滤析出物,用水(150g)洗涤2次、用2-丙醇(50.0g)洗涤2次,在50℃下进行减压干燥,从而得到N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-(4-硝基苄基)胺(白色固体、产量:73g、收率:99%)。

[0288] ^1H NMR(DMSO- d_6): δ 8.18(d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 8.15(d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.59, (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.52(d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 3.87(s, 2H, CH_2), 2.91(t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, CH_2), 2.80(t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, CH_2), 2.46(s, 1H, NH). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR(DMSO- d_6): δ 149.8, 149.5, 146.6, 146.3, 130.3, 129.2, 123.7, 123.6, 52.4, 50.0, 36.0(均为s)。

[0289] 熔点(DSC):123℃

[0290] 第2步:N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺(DA-A-2)的合成



[0292] 使N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄基胺(73g、0.24摩尔)溶解于DMF(371g)中,在2~8℃下用10分钟滴加二碳酸二叔丁酯(54g、0.24摩尔)。然后,在20℃下搅拌4小时,通过HPLC确认原料的消失。接着,减压蒸馏去除DMF,然后向反应液中加入乙酸乙酯(371g),用水(371g)洗涤3次。然后,浓缩有机层,得到橙色油(粗产量:96g、粗收率:97%)。该粗产物用硅胶柱色谱(己烷/乙酸乙酯=7/3(v/v、 $R_f=0.3$)精制,从而得到黄色油。(粗产量:82.0g、粗收率:82.8%(2步))。

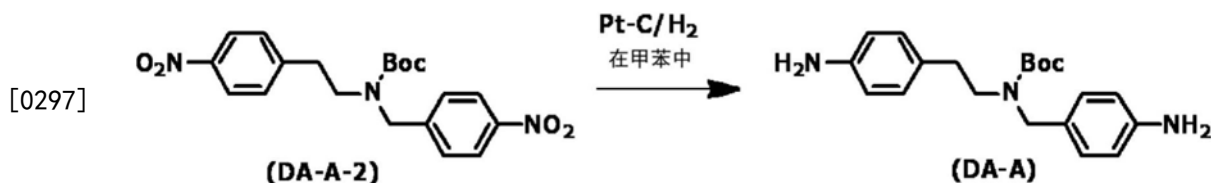
[0293] 向该黄色油中加入甲醇(118g),在50℃下使其溶解后,边搅拌边冷却,在0~5℃下搅拌30分钟后,进行过滤、干燥,从而得到N-叔丁氧基羰基-N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄基胺(白色粉末、产量:74.5g、收率:78%(2步))。

[0294] ^1H NMR(DMSO- d_6): δ 8.22(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 8.18-8.16(br, 2H, C_6H_4), 7.51(d,

$J=8.4\text{Hz}$, 2H , C_6H_4), 7.48 (br, 2H , C_6H_4), $4.57\text{--}4.54$ (br, 2H , CH_2), $3.55\text{--}3.49$ (br, 2H , CH_2), 2.97 (br, 2H , CH_2), $1.36\text{--}1.32$ (br, 9H , tert-Bu (叔丁基)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO-d_6): $\delta 155.2$, 154.8 , 147.9 , 147.5 , 147.1 , 147.0 , 146.5 , 130.6 , 128.7 , 128.4 , 124.0 , 123.8 , 79.7 , 50.3 , 49.2 , 48.4 , 34.3 , 34.0 , 28.2 (均为s)。

[0295] 熔点 (DSC): 77°C

[0296] 第3步: N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺 (DA-A) 的合成



[0298] 使N-叔丁氧基羰基-N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄基胺 (74g、0.18摩尔) 溶解于四氢呋喃 (370g) 中, 加入3质量% 铂-碳 (7.4g), 在氢气气氛下、室温下搅拌72小时。用HPLC确认原料的消失, 通过过滤去除催化剂, 将滤液浓缩、干燥, 从而以淡黄色油形式得到DA-A的粗产物 (粗产量: 66g、粗收率: 105%)。接着, 在 80°C 下溶解于甲苯 (198g) 中后, 在 2°C 下搅拌1小时使结晶析出。将析出的固体过滤、干燥, 从而得到DA-A (白色粉末、产量: 56g、收率: 90%)。

[0299] ^1H NMR (DMSO-d_6): $\delta 6.92$ (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H , C_6H_4), $6.84\text{--}6.76$ (br, 2H , C_6H_4), 6.54 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H , C_6H_4), 6.50 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H , C_6H_4), 4.98 (s, 2H , NH_2), 4.84 (s, 2H , NH_2), 4.16 (br, 2H , CH_2), 3.13 (br, 2H , CH_2), 2.51 (br, 2H , CH_2), 1.41 (s, 9H , tert-Bu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO-d_6): $\delta 155.4$, 154.9 , 148.2 , 147.2 , 129.5 , 129.3 , 129.1 , 128.9 , 126.6 , 125.7 , 114.5 , 114.3 , 78.9 , 78.8 , 50.2 , 49.2 , 48.4 , 33.9 , 33.3 , 28.5 (均为s)。

[0300] 熔点 (DSC): 103°C

[0301] <合成例2>

[0302] 在具备搅拌装置和氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取2.93g (12.00毫摩尔) DA-1和4.43g (11.99毫摩尔) DA-A, 加入NMP 81.98g, 边送入氮气边进行搅拌使其溶解。边搅拌该二胺溶液边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐5.35g (23.88毫摩尔), 进而加入NMP 9.11g以使固体成分浓度为12质量%, 在室温下搅拌24小时, 从而得到聚酰胺酸溶液 (PAA-1)。该聚酰胺酸溶液在温度 25°C 下的粘度为 $205\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。另外, 该聚酰胺酸的分子量为 $M_n=10530$ 、 $M_w=29900$ 。

[0303] <合成例3>

[0304] 在具备搅拌装置和氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取合成例2中得到的聚酰胺酸溶液 (PAA-1) 20g, 加入NMP 14.29g, 搅拌30分钟。在得到的聚酰胺酸溶液中加入乙酸酐1.48g和吡啶0.38g, 在 60°C 下加热3小时, 进行化学酰亚胺化。所得到的反应液边搅拌边投入到139mL的甲醇中, 滤取析出的沉淀物。接着, 用139mL的甲醇洗涤3次。所得到的树脂粉末在 60°C 下干燥12小时, 从而得到聚酰亚胺树脂粉末。

[0305] 该聚酰亚胺树脂粉末的酰亚胺化率为75%、分子量为 $M_n=7120$ 、 $M_w=12485$ 。

[0306] 在放入有搅拌子的200mL锥形瓶中量取所得到的聚酰亚胺树脂粉末1.80g, 加入NMP 13.20g, 在 40°C 下搅拌24小时使其溶解, 从而得到聚酰亚胺溶液 (PI-1)。

[0307] <合成例4>

[0308] 在具备搅拌装置和氮气导入管的100mL四颈烧瓶中量取1.91g (7.82毫摩尔) DA-1、1.56g (10.40毫摩尔) DA-2和2.67g (7.81毫摩尔) DA-A,加入NMP55.18g,边送入氮气边进行搅拌使其溶解。边搅拌该二胺溶液边添加均苯四甲酸二酐5.22g (23.92毫摩尔),进而加入NMP 28.04g以使固体成分浓度为12质量%,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸溶液(PAA-2)。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为600mPa·s。另外,该聚酰胺酸的分子量为 $M_n=17370$ 、 $M_w=41450$ 。

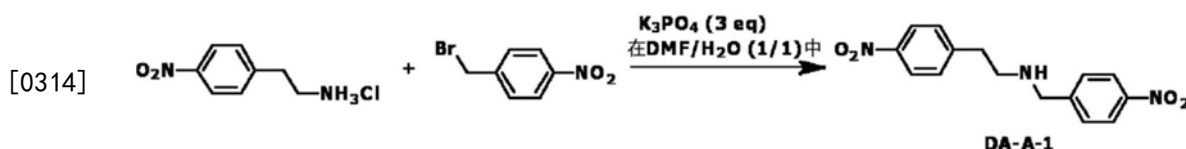
[0309] <合成例5>

[0310] 在具备搅拌装置和氮气导入管的50mL四颈烧瓶中量取3.69g (9.99毫摩尔) DA-A,加入NMP 39.16g,边送入氮气边进行搅拌使其溶解。边搅拌该二胺溶液边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐2.24g (9.98毫摩尔),进而加入NMP 4.35g以使固体成分浓度为12质量%,在室温下搅拌24小时,从而得到聚酰胺酸溶液(PAA-3)。该聚酰胺酸溶液在温度25℃下的粘度为60mPa·s。另外,该聚酰胺酸的分子量为 $M_n=12940$ 、 $M_w=28468$ 。

[0311] <合成例6>芳香族二胺(DA-A):N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-氨基苄基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺的合成

[0312] 按照以下所示的3步进行合成。

[0313] 第1步:N-(2-(4-硝基苄基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺(DA-A-1)的合成

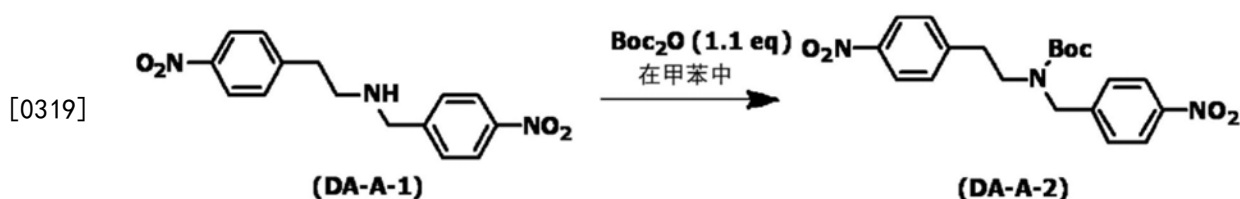


[0315] 将2-(4-硝基苄基)乙基胺盐酸盐(150g、0.740摩尔)加入至水(300g)和DMF(360g)的混合液中,在10℃下用10分钟滴加33质量%磷酸钾水溶液(1071g、2.22摩尔)。将该混合液搅拌1小时后,在10℃下用2小时滴加温度调整为10℃的4-硝基苄基溴化物(160g、0.740摩尔)的DMF溶液(480g)。进而,用DMF(54g)洗涤制备4-硝基苄基溴化物的DMF溶液的容器,将洗涤液加入到反应混合物中。

[0316] 该反应混合物在10℃下搅拌16小时后,用HPLC确认原料的消失。然后,在40℃下搅拌1小时,过滤析出物,从而得到回收物。

[0317] 接着,在回收物中加入2-甲基-4-戊酮(1115g),在65℃下加热溶解,用水(446g)洗涤2次,有机层与水分离。分离了的有机层冷却至20℃,过滤析出的结晶。所得到的结晶在50℃下减压干燥,从而得到N-2-(4-硝基苄基)乙基-N-(4-硝基苄基)胺(淡黄色固体、产量:166g、收率:74%)。

[0318] 第2步:N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-硝基苄基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺(DA-A-2)的合成

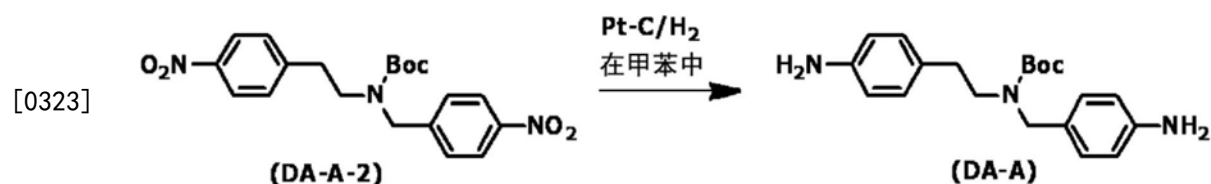


[0320] 将N-2-(4-硝基苄基)乙基-N-4-硝基苄基胺(150g、0.498摩尔)加入至甲苯(150g)

中,进而在60℃下用1小时滴加二碳酸二叔丁酯(120g、0.548摩尔)的甲苯(30g)溶液。进而,用甲苯(15g)洗涤制备二碳酸二叔丁酯的甲苯溶液的容器,将洗涤液加入至反应混合物中。

[0321] 接着,将反应混合物在60℃下搅拌30分钟后,用HPLC确认原料的消失。然后,将反应溶液冷却至25℃,用20分钟滴加正庚烷(166g),搅拌30分钟后,作为晶种加入N-叔丁氧基羰基-N-2-(4-硝基苄基)乙基-N-4-硝基苄基胺(0.15g),在25℃下搅拌2小时。接着,用1小时30分钟滴加正庚烷(273g),进而搅拌15小时后,过滤析出的结晶,进行回收,在50℃下减压干燥,从而得到N-叔丁氧基羰基-N-2-(4-硝基苄基)乙基-N-4-硝基苄基胺(白色粉末、产量:191g、收率:96%)。

[0322] 第3步:N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-氨基苄基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺(DA-A)的合成

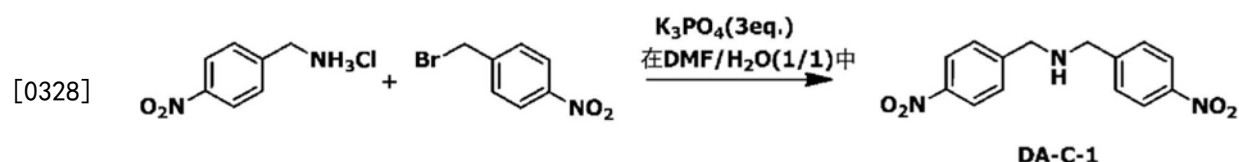


[0324] 使N-叔丁氧基羰基-N-2-(4-硝基苄基)乙基-N-4-硝基苄基胺(180g、0.448摩尔)溶解于甲苯(1080g)中,加入3质量%铂-碳(9.0g),在氢气气氛下、室温下搅拌48小时。用HPLC确认原料的消失,然后加热至60℃。进而,通过过滤去除催化剂,用甲苯240g洗涤反应容器,进行过滤,得到滤液。该滤液在60℃下用水(72.0g)洗涤2次,有机层在60℃下减压浓缩直至残留量为374g。然后,冷却至28℃,作为晶种加入DA-A(0.18g),搅拌1小时后,冷却至5℃。再搅拌3天,过滤析出的结晶后,在50℃下进行减压干燥,从而得到DA-A(白色粉末、产量:137g、收率:89%)。

[0325] <合成例7>芳香族二胺(DA-C):N-叔丁氧基羰基-N,N-双(4-氨基苄基)胺的合成

[0326] 按照以下所示的3步进行合成。(DA-C)相当于特定二胺。

[0327] 第1步:双(4-硝基苄基)胺(DA-C-1)的合成



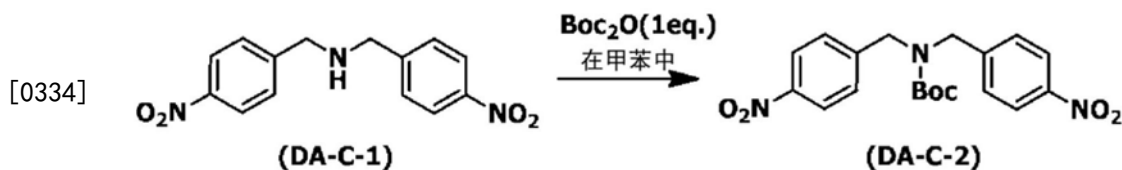
[0329] 使4-硝基苄基胺盐酸盐(20.0g、106毫摩尔)溶解于水(40.0g)、DMF(48.0g)中,加入溶解于水(80.0g)的磷酸钾(67.5g、318毫摩尔),然后,在10℃下滴加4-硝基苄基溴化物(22.9g、106毫摩尔)的DMF溶液(96.9g)。进而,用DMF(8.0g)洗涤制备4-硝基苄基溴化物的DMF溶液的容器,将洗涤液加入至反应混合物中。

[0330] 接着,在10℃下搅拌20小时,用HPLC确认原料的消失。然后,使反应液恢复至室温,过滤析出物,用DMF(20g)洗涤1次。使所得到的过滤物溶解于2-甲基-4-戊酮(148.6g),用水(60.0g)洗涤2次。使有机层冷却至10℃,过滤析出物,在50℃下进行减压干燥,从而得到双(4-硝基苄基)胺(白色粉末、产量:12.7g、收率:42%)。

[0331] ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.19 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 4H, C_6H_4), 7.55 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 4H, C_6H_4), 3.95 (s, 4H, CH_2). ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3): δ 147.6, 147.1, 128.6, 123.7, 52.4 (均为s)。

[0332] 熔点(DSC): 97℃

[0333] 第2步:N-叔丁氧基羰基-N,N-双(4-硝基苄基)胺(DA-C-2)的合成



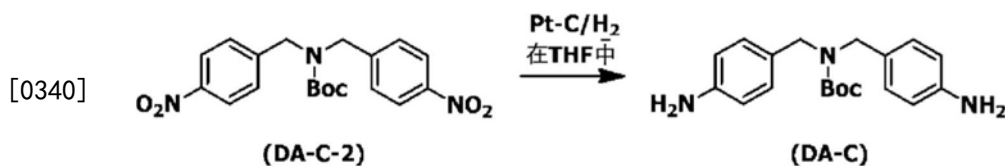
[0335] 使双(4-硝基苄基)胺(12.0g、41.8毫摩尔)溶解于二碳酸二叔丁酯(9.57g、43.9毫摩尔)的甲苯溶液(31.9g)中。

[0336] 然后,在70℃下搅拌1小时,用HPLC确认原料的消失。接着,减压蒸馏去除甲苯,在残渣中加入甲苯(15.6g)和正庚烷(13.2g),在室温下进行搅拌。进而,缓慢地加入正庚烷(24.0g),确认析出物后,边搅拌边冷却至10℃,12小时后,过滤析出物。通过将所得到的析出物干燥,从而得到N-叔丁氧基羰基-N,N-双(4-硝基苄基)胺(白色粉末、产量:15.3g、收率:95%)。

[0337] ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.20 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H, C_6H_4), 7.39 (br, 4H, C_6H_4), 4.53 (br, 4H, CH_2), 1.48 (br, 9H, tert-Bu). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 155.5, 147.3, 145.1, 128.4, 127.7, 123.9, 81.4, 49.9, 49.6, 28.3 (均为s)。

[0338] 熔点(DSC): 81℃

[0339] 第3步:N-叔丁氧基羰基-N,N-双(4-氨基苄基)胺(DA-C)的合成



[0341] 使N-叔丁氧基羰基-N,N-双(4-硝基苄基)胺(14.0g、36.1毫摩尔)溶解于四氢呋喃(84g)中,加入3质量%铂-碳(0.4g),在氢气气氛下、室温下搅拌4小时。用HPLC确认原料的消失,通过过滤去除催化剂,将滤液浓缩。使其溶解于甲苯(84.0g)中后,在5℃下搅拌1小时,析出结晶。将析出的固体过滤,进行干燥,从而得到DA-C(白色粉末、产量:11g、收率:90%)。

[0342] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.03 (br, 2H, C_6H_4), 7.00 (br, 2H, C_6H_4), 6.65 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H, C_6H_4), 4.27 (br, 2H, CH_2), 4.19 (br, 2H, CH_2), 3.97 (s, 4H, NH_2), 1.50 (s, 9H, tert-Bu). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 156.0, 145.6, 129.4, 128.8, 127.9, 115.1, 79.7, 48.2, 47.9, 28.5 (均为s)。

[0343] 熔点(DSC): 131℃

[0344] <合成例8>芳香族二胺(DA-D):N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(2-(4-氨基苯氧基)乙基)胺的合成

[0345] 按照以下所示的3步进行合成。(DA-D)相当于特定二胺。

[0346] 第1步:N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(2-(4-硝基苯氧基)乙基)胺(DA-D-1)的合成

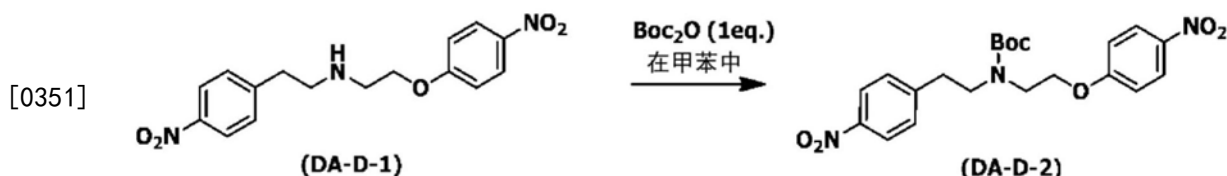


[0348] 使2-(4-硝基苯基)乙基胺盐酸盐(7.65g、37.8毫摩尔)溶解于水(15.3g)和MeCN(乙腈)(15.3g)中,进而加入溶解于水(22.5g)的碳酸钾(15.7g、114毫摩尔),接着在20℃下

滴加4-硝基苯氧基乙基溴化物(7.43g、30.2毫摩尔)的MeCN溶液(30.4g)。然后,回流7小时,用HPLC确认原料的消失。然后,将反应液自然冷却至室温,去除水层。接着,将有机层用水(31g)洗涤,进而在5℃下搅拌30分钟后,将析出的固体过滤,固体用水(15g)洗涤2次。在其中加入甲苯(80.0g)和水(80g),在80℃下加热。接着,加入3.2质量% HCl水溶液(22g),去除有机层。水层用甲苯(80g)洗涤2次后,加入1N NaOH水溶液(15.3g),冷却至5℃并搅拌30分钟。然后,将析出的固体过滤,用水(60g)洗涤后,进行干燥,从而得到N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(2-(4-硝基苯氧基)乙基)胺(黄色粉末、产量:2.7g、收率:27%)。

[0349] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.20 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 8.14 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.52 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.13 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 4.15 (t, $J=5.6\text{Hz}$, 2H, OCH_2), 2.94 (t, $J=5.6\text{Hz}$, 2H, CH_2Ar), 2.87 (br, 4H, CH_2NCH_2) .

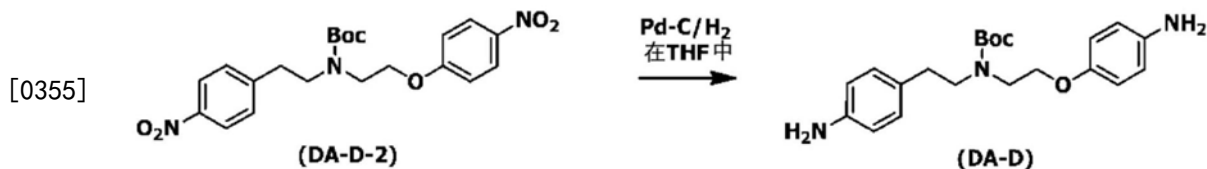
[0350] 第2步:N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(2-(4-硝基苯氧基)乙基)胺(DA-D-2)的合成



[0352] 使N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(2-(4-硝基苯氧基)乙基)胺(5.55g、16.7毫摩尔)和三乙胺(1.86g、18.4毫摩尔)溶解于甲苯(11.1g)中,滴加二碳酸二叔丁酯(4.02g、18.4毫摩尔)的甲苯溶液(15.0g)。然后,在70℃下搅拌1小时,用HPLC确认原料的消失。接着,加入水(55.0g)洗涤2次。在室温下自然冷却后,加入正庚烷(22.1g),析出固体后,冷却至5℃,搅拌30分钟。然后,将析出物过滤,进行干燥,从而得到N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(2-(4-硝基苯氧基)乙基)胺(黄色粉末、产量:6.6g、收率:93%)。

[0353] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.22-8.15 (br, 4H, C_6H_4), 7.50 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.15 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 4.21 (t, $J=5.6\text{Hz}$, 2H, OCH_2), 3.57-3.49 (br, 4H, CH_2NCH_2), 2.96 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 2H, CH_2Ar), 1.30 (s, 9H, tert-Bu). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ 164.0, 154.8, 148.2, 146.5, 141.3, 130.7, 126.3, 123.9, 115.4, 79.4, 67.1, 49.2, 48.4, 46.0, 34.7, 34.0, 28.2 (均为s) .

[0354] 第3步:N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(2-(4-氨基苯氧基)乙基)胺(DA-D)的合成



[0356] 使N-叔丁氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(2-(4-硝基苯氧基)乙基)胺(6.13g、14.2毫摩尔)溶解于四氢呋喃(36g)中,加入5质量%钯-碳(0.3g),在氢气气氛下、室温下搅拌3小时。用HPLC确认原料的消失后,通过过滤去除催化剂,将滤液浓缩。在其中加入甲苯(36.0g),在60℃下使其溶解,用水(5.0g)洗涤2次。然后,在0℃下搅拌1小时,析出结晶。将析出的固体过滤,进行干燥,从而得到DA-D(淡紫色粉末、产量:4.5g、收率:85%)。

[0357] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 6.83 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 6.64 (d, $J=6.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 6.51

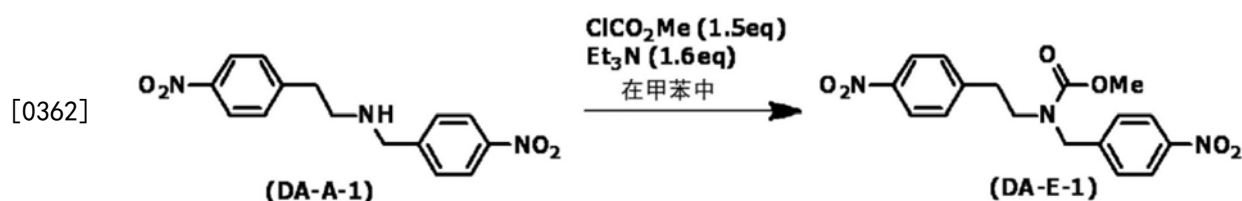
(d, $J=6.8\text{Hz}$, 4H, C_6H_4), 4.86 (s, 2H, NH_2), 4.60 (s, 2H, NH_2), 3.85 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 2H, OCH_2), 3.39 (br, 2H, CH_2N), 3.32 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 2H, NCH_2), 2.61 (t, $J=7.6\text{Hz}$, 2H, CH_2Ar), 1.39 (s, 9H, tert-Bu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 155.1, 150.1, 147.3, 142.9, 129.6, 126.5, 115.6, 115.4, 114.5, 79.0, 66.7, 50.8, 46.9, 34.3, 28.5 (均为s).

[0358] 熔点 (DSC): 100.1°C

[0359] <合成例9> 芳香族二胺 (DA-E): N-甲氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺的合成

[0360] 按照以下所示的2步进行合成。(DA-E) 相当于特定二胺。

[0361] 第1步: N-甲氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺 (DA-E-1) 的合成

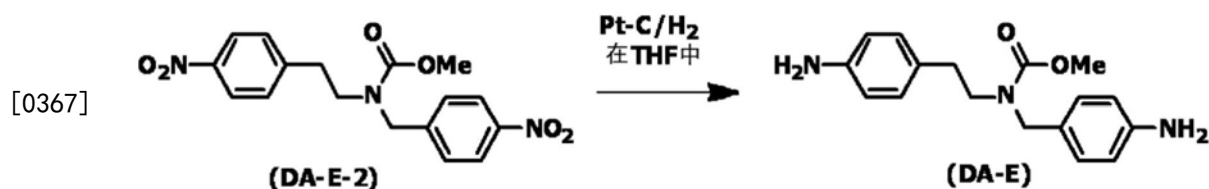


[0363] 将N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄基胺 (35.0g、116毫摩尔) 和三乙胺 (15.3g、151毫摩尔) 加入到甲苯 (350g) 中, 冷却至 4°C , 用30分钟滴加氯甲酸甲酯 (13.2g、139毫摩尔)。然后, 在 5°C 下搅拌1小时, 进而追加三乙胺 (3.53g、34.9毫摩尔) 和氯甲酸甲酯 (3.29g、34.8毫摩尔), 在 $10\sim 30^\circ\text{C}$ 下搅拌30分钟, 用HPLC确认原料的消失。

[0364] 接着, 将反应混合物升温至 60°C , 加入水 (70g), 重复进行3次废弃水层的操作。然后, 冷却至 25°C , 加入正庚烷 (210g), 冷却至 5°C , 搅拌17小时后, 将析出的固体过滤, 进行干燥, 从而得到N-甲氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺 (DA-E-1) (白色粉末、产量: 38g、收率: 93%)。

[0365] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 8.14 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 8.10 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.45-7.43 (br, 4H, C_6H_4), 4.42 (s, 2H, CH_2), 3.54-3.47 (m, 2H, CH_2), 3.51 (s, 3H, CH_3), 2.91 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 156.7, 147.7, 147.0, 146.7, 146.5, 130.5, 128.8, 128.4, 124.0, 123.8, 53.0, 50.3, 48.8, 48.2, 34.3, 33.8 (均为s)。

[0366] 第2步: N-叔-甲氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺 (DA-E) 的合成



[0368] 使N-甲氧基羰基-N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄基胺 (30.0g、83.5摩尔) 溶解于四氢呋喃 (120g) 中, 加入3质量% 铂-碳 (3.0g), 在氢气气氛下、室温下搅拌4小时。用HPLC确认原料的消失后, 通过过滤去除催化剂。接着, 将滤液浓缩, 进行干燥, 从而得到DA-E (淡黄色液体、产量: 25g、收率: 98%)。

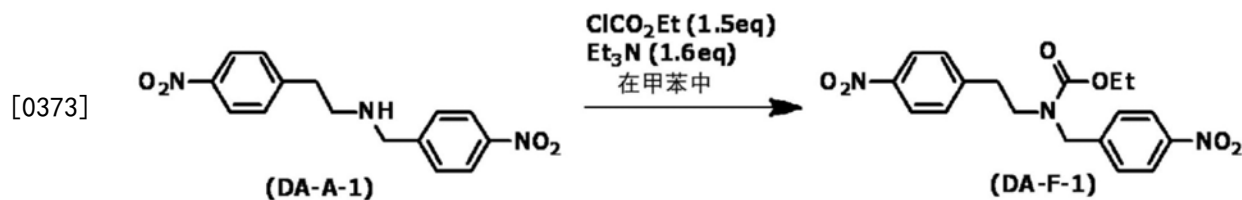
[0369] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 6.86 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 6.75 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 6.48 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 6.44 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 4.98 (s, 2H, NH_2), 4.83 (s, 2H, NH_2),

4.13 (s, 2H, CH₂), 3.56 (s, 3H, CH₃), 3.13 (br, 2H, CH₂), 2.51 (br, 2H, CH₂). ¹³C {¹H} NMR (DMSO-d₆): δ156.7, 148.3, 147.2, 129.4, 129.3, 128.9, 126.3, 125.2, 114.5, 114.3, 52.7, 49.9, 47.9, 33.8, 33.1, 155.4, 154.9, 148.2, 147.2, 129.5, 129.3, 129.1, 128.9, 126.6, 125.7, 114.5, 114.3, 78.9, 78.8, 50.2, 49.2, 48.4, 33.9, 33.3, 28.5 (均为s).

[0370] <合成例10> 芳香族二胺 (DA-F): N-叔-乙氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺的合成

[0371] 按照以下所示的2步进行合成。(DA-F) 相当于特定二胺。

[0372] 第1步: N-叔-甲氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺 (DA-F-1) 的合成

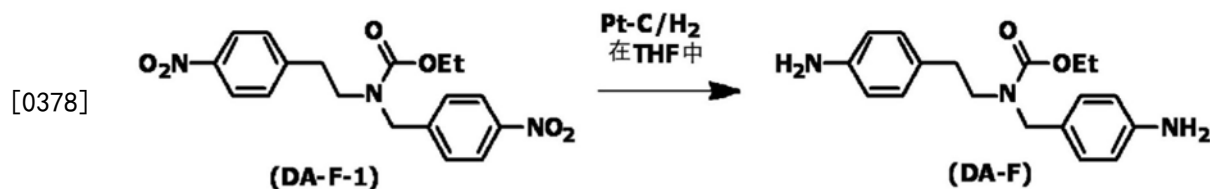


[0374] 将N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄基胺 (30.0g、99.6毫摩尔) 和三乙胺 (16.1g、159毫摩尔) 加入到甲苯 (300g) 中, 冷却至5℃, 进而用20分钟滴加氯甲酸乙酯 (16.2g、149毫摩尔)。然后, 边搅拌1小时边升温至25℃, 用HPLC确认原料的消失。

[0375] 接着, 将反应混合物升温至60℃, 加入水 (60g), 重复进行3次废弃水层的操作。然后, 将有机层在50℃减压浓缩, 在残渣中加入甲苯 (270g), 加热至60℃使其溶解。接着, 在25℃下加入晶种 (175mg), 冷却至5℃, 搅拌18小时后, 将析出的固体过滤。固体用冷却至5℃的甲苯/正庚烷混合液 (3/2 (wt/wt)、50g) 洗涤后, 进行干燥, 从而得到N-乙氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺 (DA-F-1) (白色粉末、产量: 35g、收率: 93%)。

[0376] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ8.20 (d, J=8.8Hz, 2H, C₆H₄), 8.16 (d, J=8.8Hz, 2H, C₆H₄), 7.50 (br, 4H, C₆H₄), 4.58 (s, 2H, CH₂), 4.01 (t, J=6.4Hz, 2H, CH₂), 3.54 (br, 2H, CH₂), 2.98 (t, J=6.4Hz, 2H, CH₂), 1.11 (br, 3H, CH₃). ¹³C {¹H} NMR (DMSO-d₆): δ156.2, 147.8, 147.0, 146.8, 146.5, 130.5, 128.8, 128.5, 124.1, 124.0, 123.8, 123.5, 61.5, 49.9, 48.7, 48.1, 34.3, 33.8, 14.8 (均为s).

[0377] 第2步: N-叔-乙氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺 (DA-F) 的合成



[0379] 使N-甲氧基羰基-N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄基胺 (30.0g、80.4毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (120g) 中, 加入3质量% 铂-碳 (3.0g), 在氢气气氛下、室温下搅拌4小时。用HPLC确认原料的消失后, 通过过滤去除催化剂。接着, 将滤液浓缩, 进行干燥, 从而得到DA-F (淡褐色液体、产量: 25g、收率: 99%)。

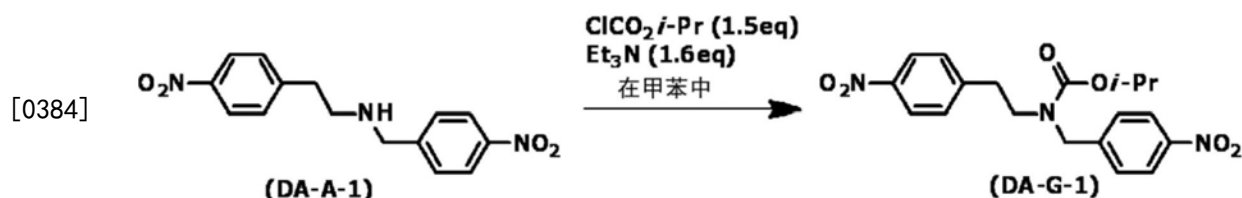
[0380] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ6.91 (d, J=7.6Hz, 2H, C₆H₄), 6.79 (br, 2H, C₆H₄), 6.52 (d, J=8.4Hz, 2H, C₆H₄), 6.48 (d, J=8.4Hz, 2H, C₆H₄), 5.00 (s, 2H, NH₂), 4.85 (s, 2H, NH₂), 4.17 (s,

2H, CH₂), 4.04, (t, J=6.4Hz, 2H, CH₂), 3.18 (br, 2H, CH₂), 2.53-2.48 (br, 2H, CH₂), 1.18 (t, J=7.0Hz, 3H, CH₃). ¹³C {¹H} NMR (DMSO-d₆): δ156.2, 148.3, 147.2, 129.4, 129.2, 126.3, 125.3, 114.4, 114.2, 60.1, 49.7, 48.5, 47.9, 40.6, 33.8, 33.2, 15.0 (均为s).

[0381] <合成例11>芳香族二胺(DA-G):N-异丙氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺的合成

[0382] 按照以下所示的2步进行合成。(DA-G)相当于特定二胺。

[0383] 第1步:N-异丙氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺(DA-G-1)的合成

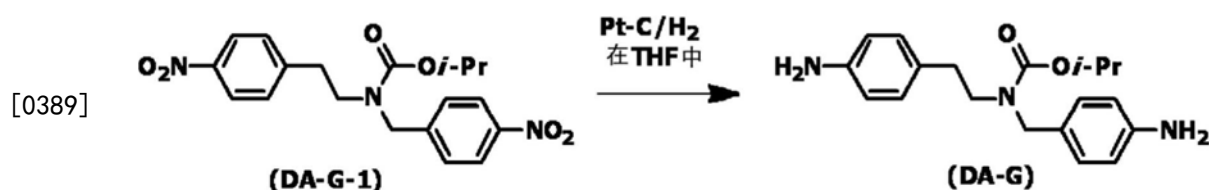


[0385] 将N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄基胺(30.0g、99.6毫摩尔)和三乙胺(16.2g、159毫摩尔)加入到甲苯(300g)中,冷却至5℃,进而用1小时滴加氯甲酸异丙酯(18.3g、149毫摩尔)。然后,搅拌1小时,用HPLC确认原料的消失。

[0386] 接着,在反应混合物中加入水(60g)和三乙胺(2.02g、20.0毫摩尔),在80℃下搅拌4小时,将副产物去除到水层。然后,在60℃下废弃水层,再次加入水(60g),搅拌后,重复进行2次废弃水层的操作。然后,将有机层减压浓缩,在残渣中加入甲苯(150g)和庚烷(100g)。接着,加入晶种(87.3mg),搅拌30分钟后,加入庚烷(50g),从25℃冷却至5℃。然后,将析出的结晶过滤,进行干燥,从而得到N-异丙氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺(DA-G-1)(白色固体、产量:34.2g、收率:89%)。

[0387] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ8.21 (d, J=8.4Hz, 2H, Ar), 8.16 (d, J=8.4Hz, 2H, Ar), 7.52-7.50 (m, 4H, Ar), 4.77 (br 1H, CH), 4.58 (s, 2H, CH₂), 3.53 (br, 2H, CH₂), 2.97 (br, 2H, CH₂), 1.14 (br, 6H, C(CH₃)₂). ¹³C {¹H} NMR (DMSO-d₆): δ155.8, 147.8, 147.0, 146.9, 146.5, 130.5, 128.8, 128.6, 124.0, 123.8, 66.8, 49.8, 48.7, 48.0, 34.4, 33.9, 22.1 (均为s).

[0388] 第2步:N-异丙氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺(DA-G)的合成



[0390] 使N-异丙氧基羰基-N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄基胺(30.0g、77.4毫摩尔)溶解于四氢呋喃(120g)中,加入3质量%铂-碳(3.0g),在氢气气氛下、室温下搅拌4小时。用HPLC确认原料的消失,通过过滤去除催化剂。然后,将滤液浓缩,进行干燥,从而得到DA-G(淡黄色液体、产量:25.0g、收率:99%)。

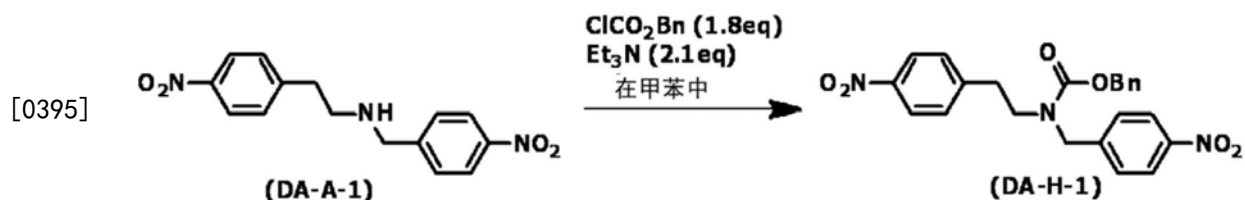
[0391] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ6.88 (d, J=6.0Hz, 2H, Ar), 6.76 (br, 2H, Ar), 6.51-6.44 (m, 4H, Ar), 4.97 (s, 2H, NH₂), 4.83 (s, 2H, NH₂), 4.77 (br, 1H, CH), 4.13 (s, 2H, CH₂), 3.14 (br, 2H, CH₂), 2.46 (br, 2H, CH₂), 1.16 (m, 6H, C(CH₃)₂). ¹³C {¹H} NMR (DMSO-d₆): δ155.7, 148.3, 147.2,

129.4, 129.2, 126.4, 125.4, 114.5, 114.2, 68.0, 49.7, 48.5, 47.9, 40.6, 33.8, 33.2, 22.4 (均为s)。

[0392] <合成例12> 芳香族二胺 (DA-H): N-苄氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺的合成

[0393] 按照以下所示的2步进行合成。(DA-H) 相当于特定二胺。

[0394] 第1步: N-苄氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺 (DA-H-1) 的合成

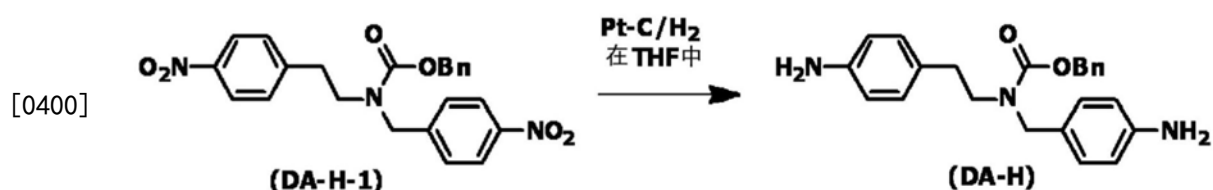


[0396] 将N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄基胺 (3.00g、10.0毫摩尔) 和三乙胺 (1.61g、15.9毫摩尔) 加入到甲苯 (30g) 中, 冷却至5℃, 进而用25分钟滴加氯甲酸苄酯 (2.21g、12.9毫摩尔)。4小时后, 追加三乙胺 (0.55g、5.4毫摩尔) 和氯甲酸苄酯 (0.92g、5.4毫摩尔), 1小时后, 进一步追加三乙胺 (0.04g、0.4毫摩尔) 和氯甲酸苄酯 (0.04g、0.3毫摩尔), 搅拌16小时, 用HPLC确认原料的消失。

[0397] 接着, 在反应混合物中加入水 (6g), 升温至60℃, 废弃水层, 再次加入水 (6g), 搅拌后, 重复进行2次废弃水层的操作。然后, 将有机层在50℃下减压浓缩, 在残渣中加入甲苯 (15g), 用硅胶柱色谱 (洗脱液: 甲苯) 进行精制, 从而得到N-苄氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺 (DA-H-1) (淡黄色液体、产量: 3.0g、收率: 69%)。

[0398] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.15–8.00 (m, 4H, Ar), 7.48–7.07 (m, 9H, Ar), 5.01 (s, 2H, CH₂), 4.55 (s, 2H, CH₂), 3.52 (br, 2H, CH₂), 2.94–2.90 (br, 2H, CH₂)。 ^{13}C { ^1H } NMR (DMSO- d_6): δ 156.2, 155.6, 147.6, 147.1, 146.8, 146.6, 137.0, 130.5, 129.3, 128.9, 128.9, 128.7, 128.6, 128.4, 128.3, 128.1, 127.9, 126.8, 125.7, 124.0, 123.8, 69.5, 67.1, 66.9, 50.0, 48.9, 48.2, 34.3, 33.8 (均为s)。

[0399] 第2步: N-苄氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺 (DA-H) 的合成



[0401] 使N-苄氧基羰基-N-2-(4-硝基苯基)乙基-N-4-硝基苄基胺 (1.0g、2.3毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (20g) 中, 加入3质量% 铂-碳 (0.1g), 在氢气气氛下、室温下搅拌7小时。用HPLC确认原料的消失, 通过过滤去除催化剂。然后, 将滤液浓缩后, 加入正庚烷 (15g), 冷却至-40℃, 去除上清液, 干燥残渣, 从而得到DA-H (褐色液体、产量: 0.79g、收率: 92%)。

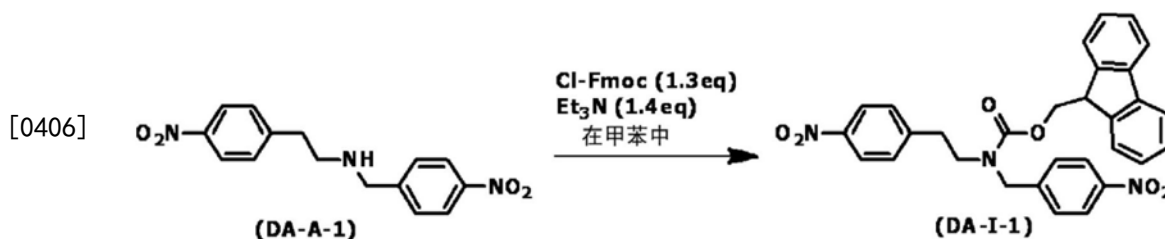
[0402] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 7.39–7.30 (m, 5H, Ar), 6.96–6.71 (br, 4H, Ar), 6.52–6.45 (m, 4H, Ar), 5.12–5.09 (m, 2H, NH₂), 5.02 (s, 2H, NH₂), 4.87 (s, 2H, CH₂), 4.20, (s, 2H, CH₂), 3.21 (br, 2H, CH₂), 2.51 (br, 2H, CH₂)。 ^{13}C { ^1H } NMR (DMSO- d_6): δ 156.1, 155.5, 148.4, 147.3, 137.5,

129.4, 129.3, 128.9, 128.8, 128.6, 128.2, 127.9, 126.2, 125.1, 114.5, 114.3 69.5, 66.6, 49.9, 48.7, 48.1, 33.8, 33.1 (均为s)。

[0403] <合成例13>

[0404] 按照以下所示的2步合成芳香族二胺 (DA-I)。(DA-I) 相当于特定二胺。

[0405] 第1步:N-(9-苄基) 甲氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基) 乙基)-N-(4-硝基苄基) 胺 (DA-I-1) 的合成

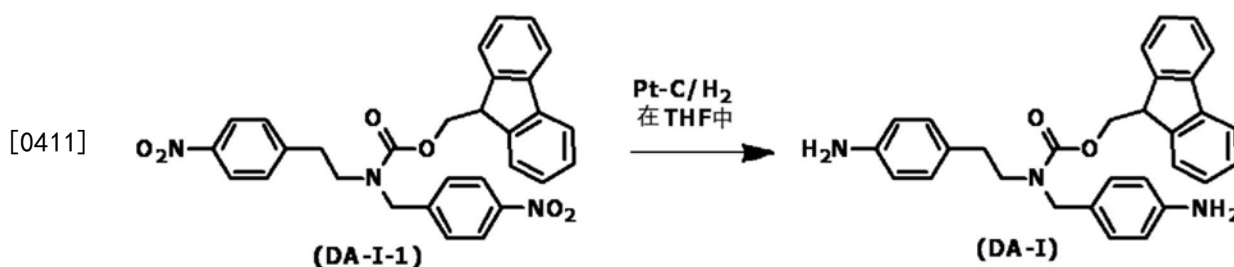


[0407] 将N-2-(4-硝基苯基) 乙基-N-4-硝基苄基胺 (2.0g、6.6毫摩尔) 和三乙胺 (0.94g、9.3毫摩尔) 加入到甲苯 (20g) 中, 冷却至5℃, 进而用10分钟滴加氯甲酸-9-苄基甲酯 (2.23g、8.62毫摩尔)。搅拌30分钟后, 用HPLC确认原料的消失。

[0408] 接着, 在反应混合物中加入水 (4g), 升温至60℃, 废弃水层, 再次加入水 (6g), 搅拌后, 重复进行2次废弃水层的操作。然后, 将有机层用硫酸镁进行脱水, 减压蒸馏去除溶剂。在残渣中加入甲苯 (8g), 用硅胶柱色谱 (洗脱液: 甲苯/乙酸乙酯=10/0~10/1 (v/v) 精制, 进行浓缩干燥。接着, 在残渣中加入异丙醇 (79.6g), 在80℃下溶解后, 冷却至25℃, 将析出的结晶过滤, 进行干燥, 从而得到N-(9-苄基) 甲氧基羰基-N-(2-(4-硝基苯基) 乙基)-N-(4-硝基苄基) 胺 (DA-I-1) (白色固体、产量: 2.85g、收率: 85%)。

[0409] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ 8.18-7.00 (m, 16H, Ar), 4.78, 4.54 (d, J=4.0Hz, 2H, CH₂), 4.42, 4.22 (s, 2H, CH₂), 4.32, 4.22 (s, 1H, CH), 3.48, 2.99 (br, 2H, CH₂), 2.89, 2.41 (br, 2H, CH₂)。 ¹³C {¹H} NMR (DMSO-d₆): δ 156.0, 155.6, 147.9, 147.1, 147.0, 146.5, 146.5, 144.4, 144.2, 141.4, 130.4, 130.3, 128.6, 128.0, 127.6, 127.4, 127.2, 125.1, 125.0, 123.9, 123.7, 123.6, 120.6, 66.0, 65.9, 50.2, 48.4, 47.7, 34.0, 33.7 (均为s)。

[0410] 第2步:N-(9-苄基) 甲氧基羰基-N-(2-(4-氨基苯基) 乙基)-N-(4-氨基苄基) 胺 (DA-I) 的合成



[0412] 使N-(9-苄基) 甲氧基羰基-N-2-(4-硝基苯基) 乙基-N-4-硝基苄基胺 (1.0g、1.9毫摩尔) 溶解于四氢呋喃 (20g) 中, 加入3质量% 铂-碳 (0.1g), 在氢气气氛下、室温下搅拌6小时。用HPLC确认原料的消失后, 通过过滤去除催化剂。将滤液浓缩后, 冷却至-5℃, 加入正己烷 (50g), 重复进行3次去除上清液的操作。接着, 将残渣浓缩, 进行干燥, 从而得到DA-I (白色固体、产量: 0.85g、收率: 95%)。

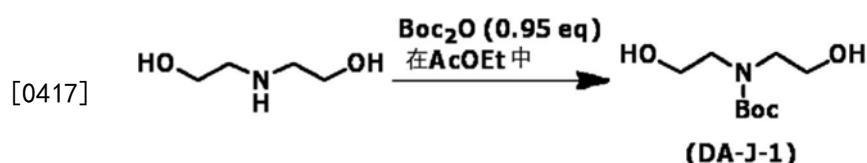
[0413] ¹H NMR (DMSO-d₆): δ 7.88 (d, J=7.6Hz, 2H, C₁₃H₈), 7.67, 7.66 (d, J=6.8Hz, 2H,

$C_{13}H_8$) , 7.41 (dd, $J=7.6, 6.8\text{Hz}$, 2H, $C_{13}H_8$) , 7.34 (dd, $J=6.8, 6.8\text{Hz}$, 2H, $C_{13}H_8$) , 6.77, 6.58 (d, 8.0Hz , 2H, C_6H_4) , 6.48-6.41 (m, 6H, C_6H_4) , 4.99 (s, 2H, NH_2) , 4.84 (s, NH_2) , 4.60, 4.51 (d, $J=4.8\text{Hz}$, 2H, CH_2) , 4.28 (t, $J=4.8\text{Hz}$, 1H, CH) , 4.09, 3.90 (s, 2H, CH_2) , 3.12, 2.80 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, CH_2) , 2.44, 2.10 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, CH_2) . $^{13}C\{^1H\}$ NMR (DMSO- d_6) : δ 156.0, 155.4, 148.3, 147.2, 144.5, 141.4, 139.9, 137.9, 129.4, 129.1, 127.9, 127.7, 127.5, 126.3, 126.1, 125.3, 125.1, 121.8, 120.5, 116.7, 114.5, 114.4, 114.3, 114.2, 114.1, 110.2, 67.5, 66.5, 65.9, 49.9, 49.6, 48.7, 48.1, 47.6, 47.3, 35.5, 33.0, 31.4, 30.9, 25.6, 22.5 (均为s)

[0414] <合成例14>

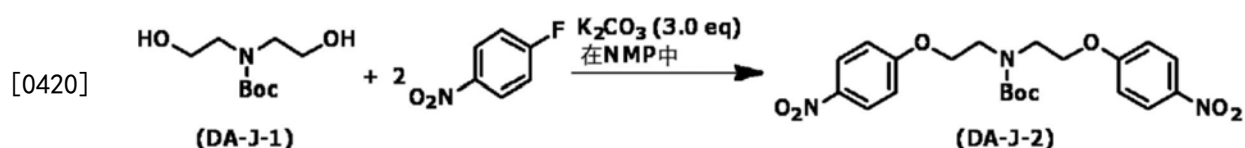
[0415] 按照以下所示的3步合成芳香族二胺 (DA-J)。(DA-J) 相当于特定二胺。

[0416] 第1步:N-叔丁氧基羰基二乙二醇胺 (DA-J-1) 的合成



[0418] 使二乙二醇胺 (20.0g、190毫摩尔) 溶解于乙酸乙酯 (60.0g) 中,在25℃下用20分钟滴加二碳酸二叔丁酯 (39.4g、180毫摩尔),搅拌1小时。用气相色谱确认原料的消失,将反应溶液通过硅胶柱(洗脱液:乙酸乙酯)后,进行浓缩、干燥,从而得到N-叔丁氧基羰基二乙二醇胺 (DA-J-1) (无色液体、产量:35.4g、收率:92%)。

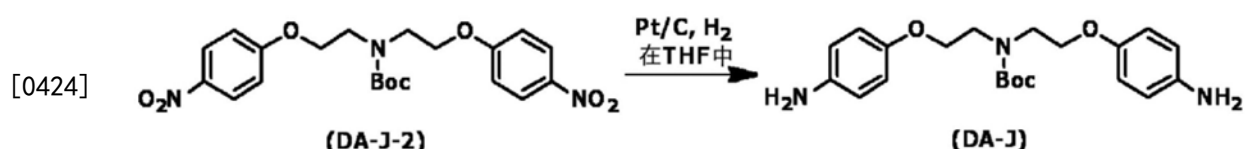
[0419] 第2步:N-叔丁氧基羰基-N,N-双(2-(4-硝基苯氧基)乙基)胺 (DA-J-2) 的合成



[0421] 使N-叔丁氧基羰基二乙二醇胺 (20.0g、97.4毫摩尔) 和4-氟硝基苯 (33.0g、239毫摩尔) 溶解于NMP (200g) 中,进而加入碳酸钾 (40.4g、292毫摩尔),在100℃下搅拌43小时。用HPLC确认反应的结束后,将反应混合物注入到水 (2000g) 中,过滤析出物。接着,在析出物中加入甲醇 (400g) 并进行搅拌。然后,进行过滤,再次加入甲醇 (300g) 并进行搅拌,过滤后、进行干燥,从而得到N-叔丁氧基羰基-N,N-双(2-(4-硝基苯氧基)乙基)胺 (DA-J-2) (褐色固体、产量:36.9g、收率:85%)。

[0422] 1H NMR (DMSO- d_6) : δ 8.10 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 4H, C_6H_4) , 7.06 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 4H, C_6H_4) , 4.20-4.18 (m, 4H, CH_2) , 3.61-3.59 (m, 4H, CH_2) , 1.28 (s, 9H, t-Bu) . $^{13}C\{^1H\}$ NMR (DMSO- d_6) : δ 164.0, 155.1, 141.3, 126.3, 115.4, 79.8, 67.3, 67.1, 47.0, 46.6, 28.3 (均为s) .

[0423] 第3步:N-叔丁氧基羰基-N,N-双(2-(4-氨基苯氧基)乙基)胺 (DA-J) 的合成



[0425] 使N-叔丁氧基羰基-N,N-双(2-(4-硝基苯氧基)乙基)胺 (33.0g、73.7毫摩尔) 溶解于THF (132g) 中,加入3质量% 铂-碳 (3.3g),在氢气气氛下、室温下搅拌3小时。用HPLC确认原料的消失,通过过滤去除催化剂。然后,将滤液浓缩后,加入甲苯 (264g),加热至30℃使其溶解。接着,冷却至5℃,将析出的固体过滤,进行干燥,从而得到DA-J (淡褐色固体、产量:

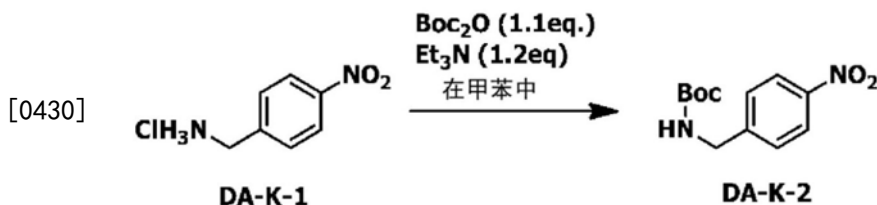
25.6g、收率:90%)

[0426] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 6.60 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H, C_6H_4), 6.46 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H, C_6H_4), 4.57 (s, 4H, NH_2), 3.90–3.87 (m, 4H, CH_2), 3.51–3.48 (m, 4H, CH_2), 1.35 (s, 9H, t-Bu). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 155.1, 150.0, 143.0, 115.7, 115.3, 79.4, 66.7, 47.7, 47.3, 28.4 (均为s).

[0427] <合成例15>

[0428] 按照以下所示的3步合成芳香族二胺(DA-K)。(DA-K)相当于特定二胺。

[0429] 第1步:N-叔丁氧基羰基-4-硝基苄基胺(DA-K-1)的合成

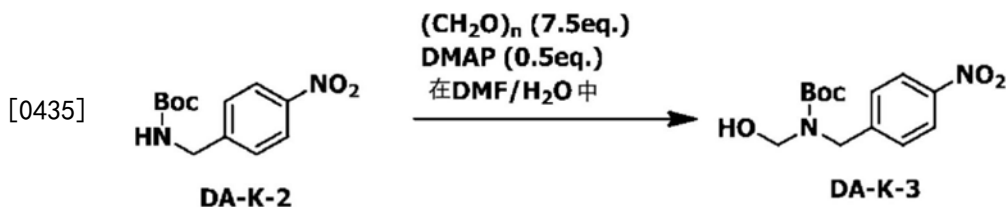


[0431] 使4-硝基苄基胺(5.00g、26.5毫摩尔)悬浮于甲苯(50g)中,在室温下加入三乙胺(3.22g、31.8毫摩尔),在室温下用15分钟滴加二碳酸二叔丁酯(6.36g、29.2毫摩尔),在60℃下搅拌2小时、在室温下搅拌16小时,用HPLC确认原料的消失。

[0432] 然后,在60℃下加入水(20g),搅拌后,重复进行2次废弃水层的操作,将有机层浓缩,在残渣中加入甲苯(15g),加热至60℃后,加入庚烷(15g),冷却至5℃,搅拌16小时后,将析出的固体过滤、进行干燥,从而得到N-叔丁氧基羰基-4-硝基苄基胺(白色固体、产量:5.29g、收率:79%)

[0433] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 8.21 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.59 (t, $J=5.8\text{Hz}$, 1H, NH), 7.51 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 4.26 (d, $J=5.8\text{Hz}$, 2H, CH_2), 1.40 (s, 9H, t-Bu)

[0434] 第2步:N-叔丁氧基羰基-N-羟基甲基-4-硝基苄基胺(DA-K-2)的合成



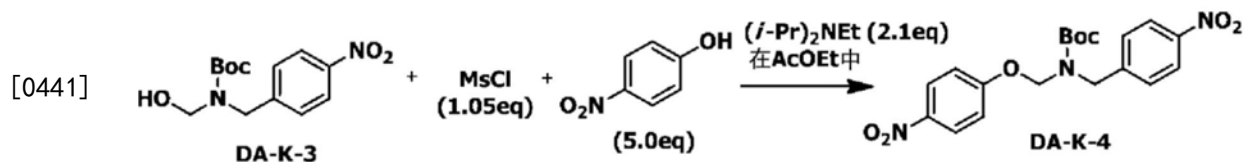
[0436] 将N-叔丁氧基羰基-4-硝基苄基胺(3.00g、11.9毫摩尔)、低聚甲醛(1.79g、59.5毫摩尔)、4-N,N-二甲基氨基吡啶(0.73g、5.9毫摩尔)、DMF(30g)和水(6g)的混合溶液在60℃下搅拌7小时,进而追加低聚甲醛(0.89g、29.6毫摩尔),搅拌15小时。

[0437] 然后,将反应混合物注入到水(300g)中,加入乙酸乙酯(200g)并进行搅拌,废弃水层,加入1N盐酸(50g)并进行搅拌,废弃水层,加入水(50g)并进行搅拌,废弃水层,将有机层用硫酸镁进行干燥。

[0438] 然后,将有机层浓缩,用硅胶柱色谱(洗脱液:己烷/乙酸乙酯=2/1 (v/v))精制,进行浓缩、干燥,从而得到N-叔丁氧基羰基-N-羟基甲基-4-硝基苄基胺(无色液体、产量:2.60g、收率:77%)

[0439] ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 8.21 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.56 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 6.02 (br, 1H, OH), 4.74 (d, $J=6.0\text{Hz}$, 2H, CH_2), 4.52 (s, 2H, CH_2), 1.27 (s, 9H, t-Bu). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ 148.3, 146.9, 128.5, 123.8, 80.0, 79.8, 70.9, 49.3, 48.3, 28.2 (均为s).

[0440] 第3步:N-叔丁氧基羰基-N-(4-硝基苄氧基甲基)-4-硝基苄基胺(DA-K-4)的合成



[0442] 使N-叔丁氧基羰基-N-羟基甲基-4-硝基苄基胺(142mg、0.50毫摩尔)溶解于乙酸乙酯(0.50g)中,加入二异丙基乙基胺(71.4mg、0.55毫摩尔),在0℃下加入甲烷磺酰氯(60.4mg、0.53毫摩尔),搅拌30分钟。

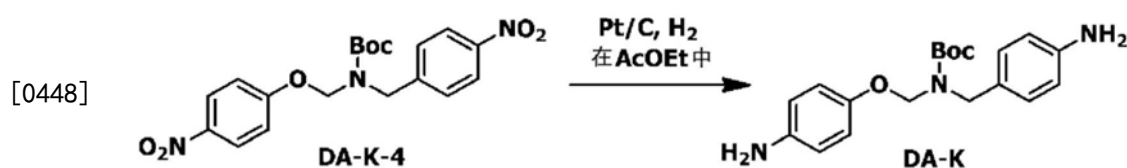
[0443] 接着,在4-硝基苯酚(349mg、2.5毫摩尔)、乙酸乙酯(1.0g)和二异丙基乙基胺(64.9mg、0.50毫摩尔)的混合液中,于5℃下加入前述反应混合液,搅拌20分钟。

[0444] 然后,在反应混合物中加入水(2g),直至用HPLC确认有机层中不存在4-硝基苯酚为止,将有机层用1N氢氧化钠水溶液洗涤,最后用水(2g)洗涤有机层,用硫酸镁进行干燥。

[0445] 然后,将有机层浓缩,用制备薄层色谱(展开溶剂:己烷/乙酸乙酯=1/1(v/v))进行精制,从而得到N-叔丁氧基羰基-N-(4-硝基苯氧基甲基)-4-硝基苄基胺(白色固体、产量:47.2mg、收率:23%)

[0446] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.19 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H, C_6H_4), 7.42 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.08 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 5.48 (s, 2H, CH_2), 4.65 (s, 2H, CH_2), 1.41 (s, 9H, t-Bu). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6): δ 154.5, 147.2, 145.3, 142.1, 128.4, 127.4, 125.9, 123.8, 115.4, 82.4, 75.8, 49.6, 49.2, 28.1 (均为s)。

[0447] 第4步:N-叔丁氧基羰基-N-(4-氨基苯氧基甲基)-4-氨基苄基胺 (DA-K) 的合成



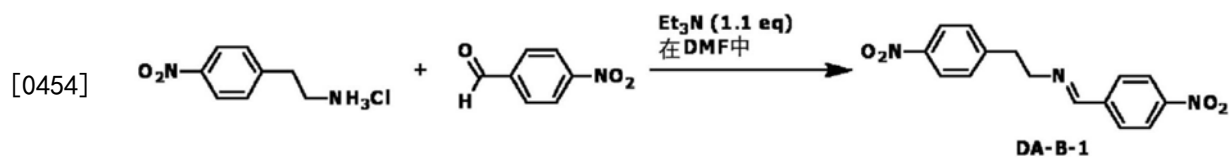
[0449] 使N-叔丁氧基羰基-N-(4-硝基苯氧基甲基)-4-硝基苄基胺(47mg、0.12毫摩尔)溶解于乙酸乙酯(10g)中,加入3质量%铂-碳(21mg),在氢气气氛下、室温下搅拌4小时。用HPLC确认原料的消失,通过过滤去除催化剂,将滤液浓缩、进行干燥,从而得到DA-K(无色液体、产量:36mg、收率:90%)

[0450] ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.01–7.04 (m, 2H, C_6H_4), 6.84–6.76 (m, 2H, C_6H_4), 6.64–6.59 (m, 4H, C_6H_4), 5.16, 5.04 (均为s, 2H, CH_2), 4.47, 4.38 (均为s, 2H, CH_2), 3.59 (br, 4H, NH_2), 1.45, 1.37 (均为s, 9H, t-Bu). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 145.6, 129.6, 129.0, 119.4, 117.7, 116.4, 116.1, 115.1, 80.4, 75.1, 48.3, 47.5, 28.3, 28.3, 28.2 (均为s)。

[0451] <比较合成例1>芳香族二胺 (DA-B): N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺的合成

[0452] 按照以下所示的2步进行合成。

[0453] 第1步:N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺 (DA-B-1) 的合成

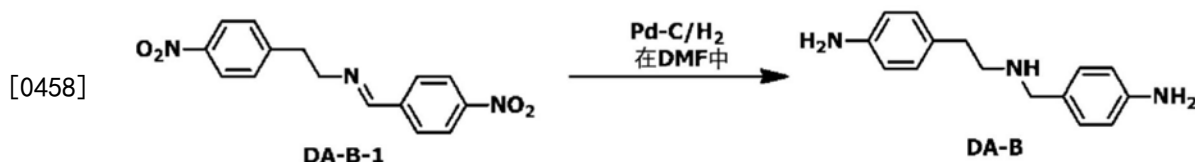


[0455] 使2-(4-硝基苯基)乙基胺盐酸盐(3.00g、19.9毫摩尔)溶解于DMF(15.0g)中,加入

4-硝基苯甲醛(4.02g、19.9毫摩尔),进而在25℃下加入三乙胺(2.21g、21.8毫摩尔)。直接在室温下搅拌21小时,过滤析出物。析出物用水(50.0g)洗涤,进行过滤,在50℃下进行减压干燥,从而得到N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺(白色固体、产量:4.05g、收率:68%)。

[0456] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 8.45 (s, 1H, HC=N), 8.29 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 8.16 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.96 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.57 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 3.95 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, CH_2), 3.13 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, CH_2)。熔点(DSC): 128℃

[0457] 第2步:N-(2-(4-氨基苯基)乙基)-N-(4-氨基苄基)胺(DA-B)的合成



[0459] 将N-(2-(4-硝基苯基)乙基)-N-(4-硝基苄基)胺(3.50g、11.7毫摩尔)加入到DMF(35.0g)中,加入5质量%钯-碳(0.350g),在氢气气氛下、室温下搅拌11天。用HPLC确认原料的消失,通过过滤去除催化剂。然后,将滤液浓缩、进行干燥,从而以褐色油形式得到DA-B(产量:2.82g、收率:100%)。

[0460] ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 6.93 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 6.82 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 6.49 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 6.47 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, C_6H_4), 4.91-4.79 (m, 5H, NH_2 , NH), 3.49 (br, 2H, CH_2), 2.69-2.42 (m, 4H, $\text{CH}_2 \times 2$)。

[0461] <比较合成例2>

[0462] 在30mL两颈烧瓶中量取DA-B 0.723g(3.00毫摩尔),加入NMP 9.30g,边送入氮气边进行搅拌使其溶解。边搅拌该二胺溶液边添加1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐0.672g(3.00毫摩尔),进而加入NMP 3.31g以使固体成分浓度为12质量%。然后,在室温下搅拌1小时,结果反应溶液凝胶化,不能搅拌。

[0463] 产业上的可利用性

[0464] 本发明的新的二胺在与四羧酸的聚合时不会凝胶化,作为通过加热具有脂肪族仲氨基的聚酰亚胺的原料是有用的。

[0465] 需要说明的是,将2013年10月23日申请的日本专利申请2013-220592号、2013年12月27日申请的日本专利申请2013-273459号和2014年9月12日申请的日本专利申请2014-186809号的说明书、权利要求书和摘要的所有内容援引至此,作为本发明说明书的公开内容而组入。