



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108117505 A

(43)申请公布日 2018.06.05

(21)申请号 201611056668.3

(22)申请日 2016.11.27

(71)申请人 杜庶铭

地址 100036 北京市海淀区复兴路32号院
16号楼

申请人 梅雪

(72)发明人 杜庶铭 梅雪 刘玉琴

(51)Int.Cl.

C07D 209/48(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

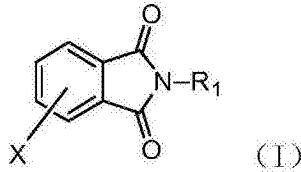
一种合成二苯醚二酰亚胺的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种合成二苯醚二酰亚胺的制备方法,包括取代的邻苯二甲酰亚胺在相转移催化剂、和金属羧酸盐存在的条件下,在加热条件下本体反应,生成粗二苯醚二酰亚胺产物,降温后经过简单水洗、烘干可得到纯净二苯醚二酰亚胺。本发明工艺简单,无需反应溶剂,反应时间短,成本低,三废少,利于工业化生产。

1. 一种合成二苯醚二酰亚胺的制备方法,其特征就在于,取代的邻苯二甲酰亚胺在相转移催化剂、和金属羧酸盐存在的条件下,在加热条件下经过一定时间的本体反应,生成粗二苯醚二酰亚胺产物,降温后经过简单后处理后得到纯净二苯醚二酰亚胺。

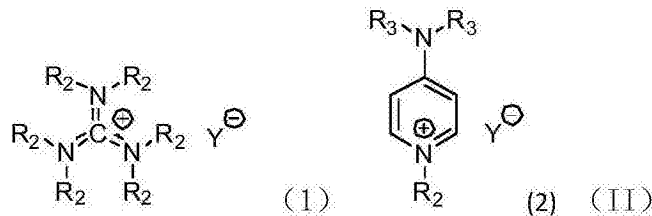
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征就在于:所述取代的邻苯二甲酰亚胺的结构通式为(I)。



其中,X为氟、氯、溴、碘、或硝基;优选地,X在苯环3号位或4号位;

R1分别为H原子、含有1~18个碳原子的烷基链、或苯基中的一种或几种结构的组合。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征就在于:所述相转移催化剂的结构为(II)中两种结构的一种。



R2、R3分别为H原子、含有1~18个碳原子的烷基链、或苯基中的一种或几种结构的组合;

Y为卤素阴离子、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、三氟甲烷磺酸根等离子基团中的一种或几种的组合。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征就在于:所述金属羧酸盐为钠、钾、铯金属离子与乙酸根、丙酸根、丁酸根、戊酸根、己酸根、苯甲酸根、苯乙酸根、亚硝酸根、氢氟酸根中一种或几种组合所形成的化合物或混合物。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征就在于:所述取代的邻苯二甲酰亚胺选自N-烷基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-4-氟邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-4-氯邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-4-溴邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-4-碘邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-3-硝基邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-3-氟邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-3-氯邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-3-溴邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-3-碘邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-4-氟邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-4-氯邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-4-溴邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-4-碘邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-3-硝基邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-3-氟邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-3-氯邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-3-溴邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-3-碘邻苯二甲酰亚胺、4-硝基邻苯二甲酰亚胺、4-氟邻苯二甲酰亚胺、4-氯邻苯二甲酰亚胺、4-溴邻苯二甲酰亚胺、4-碘邻苯二甲酰亚胺、3-硝基邻苯二甲酰亚胺、3-氟邻苯二甲酰亚胺、3-氯邻苯二甲酰亚胺、3-溴邻苯二甲酰亚胺、3-碘邻苯二甲酰亚胺中的一种或几种的组合。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征就在于:所述取代的相转移催化剂选自氯化六甲基胍、氯化六乙基胍、氯化六丙基胍、氯化六丁基胍、氯化六戊基胍、氯化六己基胍、氯化六庚基胍、氯化六辛基胍、溴化六甲基胍、溴化六乙基胍、溴化六丙基胍、溴化六丁基胍、溴化六戊基胍、溴化六己基胍、溴化六庚基胍、溴化六辛基胍、N,N-二甲基-N'-丙基吡啶盐酸

盐、N,N-二甲基-N'-丁基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-戊基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-己基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-庚基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-辛基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-壬基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-癸基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十一烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十二烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十三烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十四烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十五烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-N'-十六烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十七烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十八烷基吡啶盐酸盐中的一种或几种的组合。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于:所述金属羧酸盐为氟化钠、氟化钾、氟化铯、亚硝酸钠、亚硝酸钾、亚硝酸铯、乙酸钠、乙酸钾、乙酸铯、丙酸钠、丙酸钾、丙酸铯、丁酸钠、丁酸钾、丁酸铯、戊酸钠、戊酸钾、戊酸铯、己酸钠、己酸钾、己酸铯、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸铯、苯乙酸钠、苯乙酸钾、苯乙酸铯中的一种或几种的组合。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述加热条件为分步控温,反应过程分为低温段与高温段,首先在低温段使底物初步反应,避免反应过于激烈,形成过多副产物,然后提高温度使酰亚胺反应进行彻底。

所述的反应温度范围为50~300℃之间,所述的低温段温度范围为50~100℃之间,所述的高温段温度范围为80~300℃之间。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述反应的时间范围为0.1~48小时之间。

10. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述反应中相转移催化剂的含量为取代的邻苯二甲酰亚胺的摩尔量的0.00001~10倍;金属羧酸盐的含量为取代的邻苯二甲酰亚胺的摩尔量的0.01~100倍。

一种合成二苯醚二酰亚胺的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二苯醚二酰亚胺的制备方法,属于精细化工品生产制造和聚合物工程领域。

技术背景

[0002] 聚酰亚胺是一种具有高模量、高强度、耐高温、耐腐蚀、耐辐射、阻燃、优异绝缘性及稳定性的特种工程材料,是在航空航天、国防装备、电子工程、核能工业、精密机械、汽车高铁、医疗等方面有非常广泛应用的尖端材料。含有醚键结构的聚酰亚胺除了具有以上特点外,还提高了聚酰亚胺的加工性能。单醚酐(ODPA)是合成含醚结构聚酰亚胺的一种非常重要的单体,也是一种可用于树脂改性的重要精细化工品,其结构主要有4,4'-二苯醚二酐、3,4'-二苯醚二酐和3,3'-二苯醚二酐三种。

[0003] 二苯醚二酰亚胺(ODPI)是合成单醚酐(ODPA)的重要中间体,其制备方法已有报道(论文J.Org.Chem.42(1977)pp.3431,专利US4933469,US6028203等),主要为硝基或卤素取代的邻苯二甲酰亚胺在催化剂和金属羧酸盐存在的条件下,在DMF、DMSO、二氯苯、三氯苯、二苯醚等不同极性、不同沸点的溶剂发生反应,产率在30~80%之间。由于不同溶剂对产率的影响较大,且效果较好二氯苯、三氯苯等溶剂毒性较大,三废较高,容易污染甚至毒害环境。

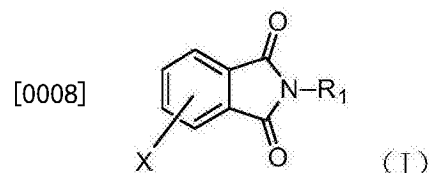
发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种工艺简单、绿色高效、产物纯度高且易于分离、三废少的二苯醚二酰亚胺(ODPI)的制备方法。对于此类醚化反应,反应过程中剧烈放热,如果不对反应过程进行调控,会导致产生大量的副反应,反应物的收率很低。本发明所采用的固相聚合方法可以避免因反应初期本体反应底物浓度过高导致反应过于激烈,从而导致的局部温度过高,避免该过程可以极大的降低副反应发生的可能。

[0005] 为实现以上的制备方法,本发明采用的技术方案如下:

[0006] (1)一种合成二苯醚二酰亚胺的制备方法,将取代的邻苯二甲酰亚胺在相转移催化剂、和金属羧酸盐存在的条件下,在加热条件下经过一定时间的本体反应,生成粗二苯醚二酰亚胺产物,降温后经过简单后处理后得到纯净二苯醚二酰亚胺。

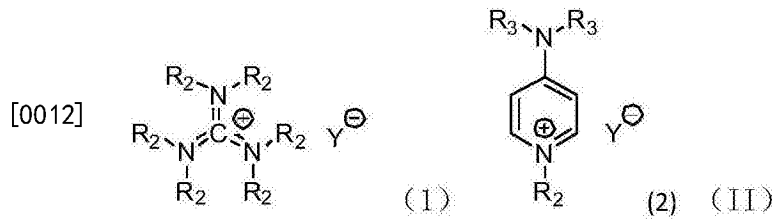
[0007] (2)根据(1)所述的制备方法中,所述取代的邻苯二甲酰亚胺的结构通式为(I)。



[0009] 其中,X为氟、氯、溴、碘、或硝基;优选地,X在苯环3号位或4号位;

[0010] R1分别为H原子、含有1~18个碳原子的烷基链、或苯基中的一种或几种结构的组合;

[0011] (3) 根据(1)所述的制备方法中,所述相转移催化剂的结构为(II)中两种结构的一种。



[0013] R₂、R₃分别为H原子、含有1~18个碳原子的烷基链、或苯基中的一种或几种结构的组合;

[0014] Y为卤素阴离子、SO₄²⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻、三氟甲烷磺酸根等离子基团中的一种或几种的组合;

[0015] (4) 根据(1)所述的制备方法中,所述金属羧酸盐为钠、钾、铯金属离子与乙酸根、丙酸根、丁酸根、戊酸根、己酸根、苯甲酸根、苯乙酸根、亚硝酸根、氢氟酸根中一种或几种组合所形成的化合物或混合物。

[0016] (5) 根据(2)所述的制备方法中,所述取代的邻苯二甲酰亚胺为N-烷基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-4-氟邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-4-氯邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-4-溴邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-4-碘邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-3-硝基邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-3-氟邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-3-氯邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-3-溴邻苯二甲酰亚胺、N-烷基-3-碘邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-4-氟邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-4-氯邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-4-溴邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-4-碘邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-3-硝基邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-3-氟邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-3-氯邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-3-溴邻苯二甲酰亚胺、N-苯基-3-碘邻苯二甲酰亚胺、4-硝基邻苯二甲酰亚胺、4-氟邻苯二甲酰亚胺、4-氯邻苯二甲酰亚胺、4-溴邻苯二甲酰亚胺、4-碘邻苯二甲酰亚胺、3-硝基邻苯二甲酰亚胺、3-氟邻苯二甲酰亚胺、3-氯邻苯二甲酰亚胺、3-溴邻苯二甲酰亚胺、3-碘邻苯二甲酰亚胺中的一种或几种的组合。

[0017] (6) 根据(3)所述的制备方法中,所述相转移催化剂为氯化六甲基胍、氯化六乙基胍、氯化六丙基胍、氯化六丁基胍、氯化六戊基胍、氯化六己基胍、氯化六庚基胍、氯化六辛基胍、溴化六甲基胍、溴化六乙基胍、溴化六丙基胍、溴化六丁基胍、溴化六戊基胍、溴化六己基胍、溴化六庚基胍、溴化六辛基胍、N,N-二甲基-N'-丙基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-丁基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-戊基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-己基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-庚基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-辛基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-壬基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-癸基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十一烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十二烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十三烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十四烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十五烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十六烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十七烷基吡啶盐酸盐、N,N-二甲基-N'-十八烷基吡啶盐酸盐中的一种或几种的组合。

[0018] (7) 根据(4)所述的制备方法中,所述金属羧酸盐为氟化钠、氟化钾、氟化铯、亚硝酸钠、亚硝酸钾、亚硝酸铯、乙酸钠、乙酸钾、乙酸铯、丙酸钠、丙酸钾、丙酸铯、丁酸钠、丁酸钾、丁酸铯、戊酸钠、戊酸钾、戊酸铯、己酸钠、己酸钾、己酸铯、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸

铯、苯乙酸钠、苯乙酸钾、苯乙酸铯中的一种或几种的组合。

[0019] (8) 根据(1)所述的制备方法中,所述加热条件为分步控温,反应过程分为低温段与高温段,首先在低温段使底物初步反应,避免反应过于激烈,形成过多副产物,然后提高温度使酰亚胺反应进行彻底。

[0020] 所述的反应温度范围为50~300℃之间,所述的低温段温度范围为50~100℃之间,所述的高温段温度范围为80~300℃之间。

[0021] (9) 根据(1)所述的制备方法中,所述反应的时间范围为0.1~48小时之间。

[0022] (10) 根据(1)所述的制备方法中,所述反应中相转移催化剂的含量为取代的邻苯二甲酰亚胺的摩尔量的0.00001~10倍;金属羧酸盐的含量为取代的邻苯二甲酰亚胺的摩尔量的0.01~100倍。

[0023] (11) 根据(1)所述的制备方法中,所述反应中将取代的邻苯二甲酰亚胺、相转移催化剂、和金属羧酸盐的粉末均匀混合后进行反应,粉末粒径的范围为0.1~10000微米。

[0024] (12) 根据(1)所述的制备方法中,所述反应的后处理包括碱水洗涤和烘干过程。

[0025] 本发明与现有技术相比的优点在于,本方法为自体反应,无需使用任何溶剂,减少了化学品消耗,同时保持产率与现有技术相近,且后处理简单,三废少,产物易于分离,便于得到高纯度的产品,便于工业化生产的顺利进行。

具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施例对本发明作进一步阐述,但本发明并不限于以下实施例。所述方法如无特别说明均为常规方法。所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径而得。

[0027] 实施例1:

[0028] 氮气条件下在50ml的圆底烧瓶中放入经干燥且研磨混合好的4.12g N-甲基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺、0.5g氯化六乙基胍和1.96g乙酸钾粉末,放入150℃油浴中恒温反应4h。反应结束后降温至室温,瓶内加入40ml 10%的NaOH溶液,充分搅拌并过滤,固体用清水洗涤,于100℃烘箱烘干,得2.51g淡黄色粉末状晶体,产率55%。熔点:265~266℃;含量:98%。

[0029] 实施例2:

[0030] 氮气条件下在50ml的圆底烧瓶中放入经干燥且研磨混合好的4.12g N-甲基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺、0.55g N,N-二甲基-N'-辛基吡啶盐酸盐和1.98g乙酸钾粉末,放入80℃油浴中恒温反应1h,提高油浴温度至150℃继续反应2h。。反应结束后降温至室温,瓶内加入约40ml 10%的NaOH溶液,充分搅拌并过滤,固体用清水洗涤,于100℃烘箱烘干,得2.83g淡黄色粉末状晶体,产率84%。熔点:265~266℃;含量:99%。

[0031] 实施例3:

[0032] 氮气条件下在50ml的圆底烧瓶中放入经干燥且研磨混合好的4.12g N-甲基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺、0.48g氯化六乙基胍和1.65g无水乙酸钠粉末,放入60℃油浴中恒温反应2h,提高油浴温度至150℃继续反应4h。。反应结束后降温至室温,瓶内加入约40ml 10%的NaOH溶液,充分搅拌并过滤,固体用清水洗涤,于100℃烘箱烘干,得1.92g淡黄色粉末状晶体,产率57%。熔点:265~266℃;含量:97%。

[0033] 实施例4:

[0034] 氮气条件下在50ml的圆底烧瓶中放入经干燥且研磨混合好的4.12g N-甲基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺、0.48g氯化六乙基胍和1.41g亚硝酸钠粉末,放入70℃油浴中恒温反应3h,提高油浴温度至150℃继续反应5h。。反应结束后降温至室温,瓶内加入约40ml 10%的NaOH溶液,充分搅拌并过滤,固体用清水洗涤,于100℃烘箱烘干,得1.95g淡黄色粉末状晶体,产率58%。熔点:264~266℃;含量:97%。

[0035] 实施例5:

[0036] 氮气条件下在50ml的圆底烧瓶中放入经干燥且研磨混合好的4.12g N-甲基-4-氯代邻苯二甲酰亚胺、0.48g氯化六乙基胍和1.97g乙酸钾粉末,放入100℃油浴中恒温反应3h,提高油浴温度至200℃继续反应9h。。反应结束后降温至室温,瓶内加入约40ml 10%的NaOH溶液,充分搅拌并过滤,固体用清水洗涤,于100℃烘箱烘干,得2.18g淡黄色粉末状晶体,产率65%。熔点:265~266℃;含量:98%。

[0037] 实施例6:

[0038] 氮气条件下在50ml的圆底烧瓶中放入经干燥且研磨混合好的4.12g N-甲基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺、0.48g氯化六乙基胍和1.98g乙酸钾粉末,放入90℃油浴中恒温反应5h,提高油浴温度至150℃继续反应1h。。反应结束后降温至室温,瓶内加入约40ml 10%的NaOH溶液,充分搅拌并过滤,固体用清水洗涤,于100℃烘箱烘干,得2.02g淡黄色粉末状晶体,产率60%。熔点:265~266℃;含量:97%。

[0039] 实施例7:

[0040] 氮气条件下在50ml的圆底烧瓶中放入经干燥且研磨混合好的4.12g N-甲基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺、0.48g氯化六乙基胍和2.01g乙酸钾粉末,放入50℃油浴中恒温反应4h,提高油浴温度至120℃继续反应2h。。反应结束后降温至室温,瓶内加入约40ml 10%的NaOH溶液,充分搅拌并过滤,固体用清水洗涤,于100℃烘箱烘干,得2.02g淡黄色粉末状晶体,产率60%。熔点:265~266℃;含量:97%。

[0041] 实施例8:

[0042] 氮气条件下在50ml的圆底烧瓶中放入经干燥且研磨混合好的4.12g N-甲基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺、0.48g氯化六乙基胍和2.01g乙酸钾粉末,放入550℃油浴中恒温反应3h,提高油浴温度至120℃继续反应3h。。反应结束后降温至室温,瓶内加入约40ml 10%的NaOH溶液,充分搅拌并过滤,固体用清水洗涤,于100℃烘箱烘干,得1.17g淡黄色粉末状晶体,产率34%。熔点:263~265℃;含量:98%。

[0043] 实施例9:

[0044] 氮气条件下在250ml的圆底烧瓶中放入经干燥且研磨混合好的41.25g N-甲基-4-硝基邻苯二甲酰亚胺、5.41g氯化六乙基胍和20.12g乙酸钾粉末,放入50℃油浴中恒温反应3h,提高油浴温度至150℃继续反应4h。。反应结束后降温至室温,瓶内加入约200ml 10%的NaOH溶液,充分搅拌并过滤,固体用清水洗涤,于100℃烘箱烘干,得25.34g淡黄色粉末状晶体,产率75%。熔点:263~265℃;含量:97%。

[0045] 上述实施例并非具体实施方式的穷举,还可有其他的实施例,上述实施例目的在于说明本发明,而非限制本发明的保护范围,所有由本发明简单变化而来的应用均落在本发明的保护范围内。