

2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐的合成

李玉邯^a 吴强^b 康传清^b 郭海泉^b 金日哲^{b*} 高连勋^b(^a吉林工商学院食品工程学院 长春 130507; ^b中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 报道了一种从卤代邻二甲苯偶联和液相氧化制备 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(3,4'-BPDA)的简便方法。以 $\text{NiF}_2\cdot\text{PPh}_3$ (PPh_3 :三苯基膦)为催化体系,高效地实现了 4-溴邻二甲苯格氏试剂与 3-氯代邻二甲苯的交叉偶联反应,合成了 2,3,3',4'-四甲基联苯(3,4'-TMDP),后者经液相氧化、高温脱水成酐制备了 3,4'-BPDA,两步总产率达到 74%。这条路线与从邻苯二甲酸二甲酯或混合氯代邻苯二甲酸二甲酯制备 3,4'-BPDA 相比,不涉及酯的水解及异构体的分离等过程,因此分离及环保方面具有非常明显的优势,同时合成路线更简便。

关键词 联苯四甲酸二酐;合成;交叉偶联;聚酰亚胺

中图分类号:O625.5

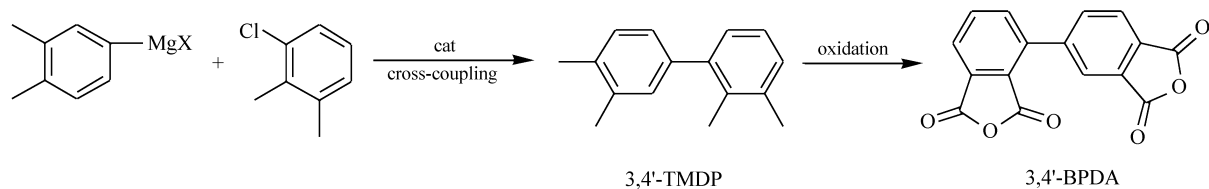
文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)08-0900-05

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.08.150401

联苯型聚酰亚胺作为一种高性能聚合物,具有耐热、耐溶剂、耐辐射以及良好的力学性能和介电性能,在机械电子、航空航天、大型电机、水轮机轴承、耐热滤材等领域具有广泛的应用前景^[1-4]。与对称结构的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(4,4'-BPDA)为单体的聚酰亚胺相比,非对称结构异构体—2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(3,4'-BPDA)为单体的聚酰亚胺具有更高的 T_g 和较低的熔体粘度,显著提高了材料制备过程中的可加工性^{[1]250-282[5-6]}。因此,采用 3,4'-BPDA 代替 4,4'-BPDA 基体树脂的工作受到越来越多的关注^[7-12]。目前,广泛使用的 3,4'-BPDA 合成方法是以邻苯二甲酸二甲酯或混合氯代邻苯二甲酸二甲酯为原料,经偶联、水解等过程制得^[13-15]。但在这类方法中,偶联反应产物为 3 种异构体(3,3'-、3,4'-和 4,4'-联苯四甲酸四甲酯)的混合物,导致分离成本较高且分离产率较低;酯水解过程中涉及浓酸或浓碱,极大增加了环境成本。因此,通过分子设计,高效、简便地合成非对称结构 3,4'-联苯四甲酸二酐(3,4'-BPDA)具有较高的理论意义和实际应用价值。

本文报道以卤代邻二甲苯为原料经交叉偶联、氧化等过程高效地制备 3,4'-联苯四甲酸二酐(3,4'-BPDA)的一种方法。如 Scheme 1 所示,4-卤邻二甲苯与 Mg 反应制备格氏试剂,接着在过渡金属催化下进行交叉偶联制得 2,3,3',4'-四甲基联苯(3,4'-TMDP)。最后,过渡金属催化氧化制得目标化合物 3,4'-联苯四甲酸二酐(3,4'-BPDA)。



Scheme 1 Synthetic route of 3,4'-BPDA

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Bruker Avance-300、600 MHz 型核磁共振仪(瑞士 BRUKER 公司),氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6)或氘

2015-11-16 收稿,2016-01-08 修回,2016-03-02 接受

国家重点基础研究发展计划(973 计划)课题(2014CB643603)、吉林省重大科技攻关专项(20140203003GX)、吉林省自然科学基金(20130101005JC)资助

通讯联系人:金日哲,副研究员;Tel/Fax:0431-85262926;E-mail:jinz@ciac.ac.cn;研究方向:有机合成及聚酰亚胺合成

代三氯甲烷(CDCl_3)为溶剂;RY-1型熔点仪(天津天光光学仪器有限公司),温度计未经校正;GC-2010型气相色谱仪(日本岛津公司)。4-溴代邻二甲苯和3-氯代邻二甲苯由安耐吉化学提供,混合氯代邻二甲苯(3-,4-氯代邻二甲苯摩尔比为45:55)由长春高琦聚酰亚胺材料有限公司提供,其它溶剂均为市售分析纯。四氢呋喃进行无水无氧处理,混合氯代邻二甲苯和 N,N,N',N' -四甲基乙二胺(TMEDA)需重蒸处理,其它试剂未经进一步处理直接使用。

1.2 实验方法

1.2.1 以混合氯代邻二甲苯为原料制备四甲基联苯(3,4'-TMDP) 向500 mL单口烧瓶中,加入混合氯代邻二甲苯(112 g,0.80 mol),四氢呋喃(THF,16 mL,0.20 mmol),镁屑(3.88 g,0.16 mol)和少量 I_2 (0.02 g,0.08 mmol),搅拌混合。在 N_2 气保护下加热至110℃,反应至镁屑全部消失(约为8 h)。将反应混合物冷却至室温,加入TMEDA(18 mL,0.12 mol)和 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0.018 g,0.070 mmol,acac:乙酰丙酮),继续搅拌。将反应体系缓慢升至110℃,反应6 h。反应完毕,冷却至室温,反应混合物中加入500 mL的盐酸溶液(1 mol/L),分液,水层用二氯甲烷萃取(100 mL $\times$ 2)。合并有机层,并用无水硫酸镁干燥,滤除硫酸镁、蒸干溶剂,得粗产物。粗产物用气相色谱进行分析。转化率为81%,3种异构体比例为 $n(3,3'\text{-TMDP}):n(3,4'\text{-TMDP}):n(4,4'\text{-TMDP})=1:2.7:2$ 。

1.2.2 以单一卤代邻二甲苯为原料制备3,4'-四甲基联苯(3,4'-TMDP) 在 N_2 气保护下,向50 mL三口瓶中加入镁屑(约0.290 g,12.0 mmol),3,4-二甲溴苯(1.85 g,10.0 mmol),无水四氢呋喃(8 mL)。在搅拌条件下,滴加异丙基氯化镁(1 mol/L,0.5 mL),接着加热引发反应,使反应处于微沸状态。待反应体系中无明显气泡生成时(约1 h),再加热回流1 h,制备3,4-二甲苯基卤化镁。

向25 mL三口瓶中加入 NiF_2 (0.067 g,0.70 mmol)、三苯基膦(PPh_3 ,0.204 g,0.72 mmol)和2 mL无水四氢呋喃,并搅拌30 min制备催化剂。在 N_2 气保护下,向催化体系中先后加入2,3-二甲基氯苯(0.984 g,7.00 mmol)和上述制备的3,4-二甲苯基卤化镁,回流反应8 h。停止反应后,将反应液倒入10 mL饱和氯化铵溶液中,分出有机相,水相用乙酸乙酯萃取。合并有机相,用无水硫酸镁干燥后,蒸除溶剂。得到2,3,3',4'-四甲基联苯(3,4'-TMDP)的粗产物。得到的3,4'-TMDP的粗产物用气相色谱分析,产率为93%。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO-d_6 ,300 MHz), δ :7.21(d,1H, $J=7.2$ Hz),7.18(s,1H),7.17(d,1H, $J=7.2$ Hz),7.12(dd,2H, $J=7.2,0.3$ Hz),7.05(dd,1H, $J=7.2,0.3$ Hz)。

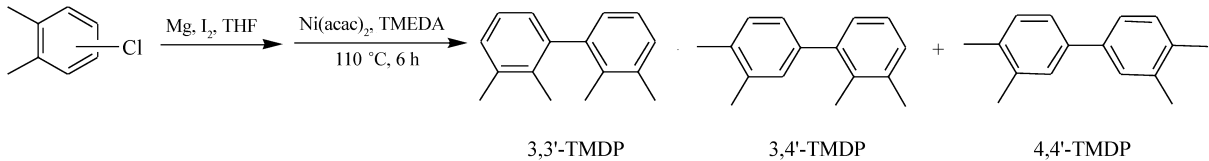
1.2.3 2,3,3',4'-四甲基联苯氧化制备2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐 向不锈钢耐压反应器中加入3,4'-TMDP(2.10 g,10.0 mmol)、醋酸钴(0.017 g,0.10 mmol)、溴化钠(0.027 g,0.25 mmol)和15 mL醋酸,向反应瓶中加入 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合气体(分压比=2:1),使压力保持在0.5 MPa。接着,将反应体系加热至内温达到100℃,反应6 h。反应完毕反应器温度降至室温,接着反应混合物倾入50 mL的水中,静止过夜,有大量白色固体生成。将白色固体进行过滤、水洗、得到的滤饼在60℃下真空干燥,得白色粉末2,3,3',4'-联苯四甲酸。最后,联苯四甲酸加热到250℃熔融脱水12 h,得2.40 g的白色晶体,即是2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐,产率为80%,mp 197~199℃^[15]。 $^1\text{H NMR}$ (DMSO-d_6 ,600 MHz), δ :8.41(s,1H),8.27(dd,1H, $J=7.2,1.2$ Hz),8.23(d,1H, $J=7.8$ Hz),8.18(d,1H, $J=7.2$ Hz),8.11(t,1H, $J=7.2$ Hz),8.09(dd,1H, $J=7.2,1.2$ Hz),详细的 $^1\text{H NMR}$ 谱图见辅助材料。

2 结果与讨论

2.1 由混合氯代邻二甲苯制备3,4'-四甲基联苯(3,4'-TMDP)反应条件的优化及放大反应

Scheme 2所示的是以混合氯代邻二甲苯作为原料和反应溶剂,利用交叉偶联反应制备四甲基联苯的方法。本研究通过催化剂用量、反应温度等反应条件的优化,有效控制了反应过程中的热效应,同时提高了反应产率(产率可高达84%)。而且可将反应放大至千克级(氯代邻二甲苯量达到5 kg)。以邻苯二甲酸二甲酯或混合氯代邻苯二甲酸二甲酯为原料制备3,4'-BPDA^[13-15]的方法相比,该方法在分离及环保方面具有明显的优势。但是,由于起始原料为两种氯代邻二甲苯的混合物,得到的是3种四甲基联苯的同分异构体($n(3,3'\text{-TMDP}):n(3,4'\text{-TMDP}):n(4,4'\text{-TMDP})=1:2.7:2$),因此3,4'-TMDP的理论产率仅为40%,分离过程复杂,尽管能够同时制备3种不同的异构体的混合物,但是作为制备3,4'-

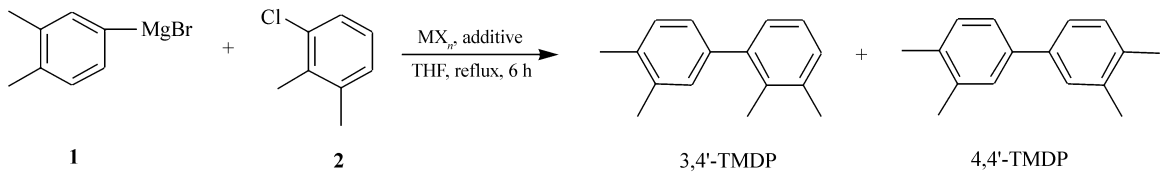
BPDA的关键步骤使用受到限制^[16]。



Scheme 2 Synthesis of 3,4'-TMDP from 3- and 4-chloro1,2-dimethylbenzene mixture

2.2 由卤代邻二甲苯交叉偶联制备 3,4'-四甲基联苯(3,4'-TMDP)

为了高产率得到 3,4'-TMDP,设计了以 4-溴邻二甲苯格氏试剂与 3-氯代邻二甲苯进行交叉偶联制备 3,4'-四甲基联苯的合成路线(如 Scheme 3 所示)。考虑到工业化对原料成本的要求,选择了价格相对便宜的镍系金属作为中心金属进行了对反应条件的筛选。在无配体条件下,NiCl₂和NiF₂具有一定的反应活性(表 1 中 Entries 1~2),生成交叉偶联产物 3,4'-TMDP 和氧化偶联产物 4,4'-TMDP。其中,NiF₂催化下 3,4'-TMDP 的产率(37%)略高于 NiCl₂催化剂(24%)。以 NiF₂为中心金属筛选配体对反应的影响(表 1 中 Entries 3~7),发现以 PPh₃为配体时效果最佳,交叉偶联产物可达 90% 以上。最后,以 PPh₃配体、Ni(II)为中心金属探讨了阴离子对反应的影响(表 1 中 Entries 3,8~9),发现阴离子为 F⁻时得到的交叉偶联产物最多。这可能是 F⁻的独特的电子效应和配位能力引起的^[17]。F⁻以弱的 σ-键和强的 π-π* 键形式与过渡金属形成强配位键,使 F⁻以配体形式参与整个催化循环,提高了催化剂的稳定性和催化活性。接着,探讨不同中心金属对反应的影响(表 1 中 Entries 10~15),发现最佳的催化体系仍为 NiF₂-PPh₃。考虑到格氏试剂的制备过程中常用溶剂为 THF,因此本次研究中没有对反应溶剂进行筛选。通过中心金属及常用配体等条件的优化,该反应的最优催化体系为 NiF₂-PPh₃,目标物 3,4'-TMDP 的产率为可达 92%。在此优化条件下,将反应扩大到 5 g 级目标化合物的产率,略有下降,但仍达到 88%。



Scheme 3 Synthesis of 3,4'-TMDP

表 1 制备 3,4'-TMDP 交叉偶联反应条件的优化

Table 1 Optimization of cross-coupling reaction for synthesis of 3,4'-TMDP

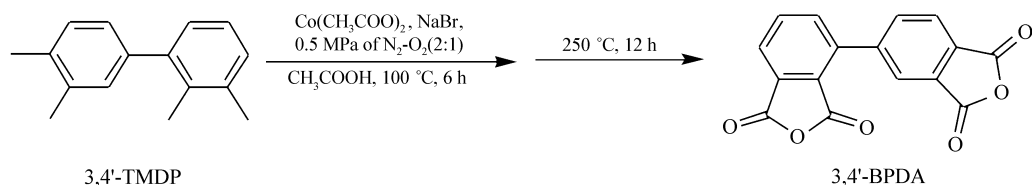
Entry	MX _n ^a	Additive ^b	Yield of 3,4'-TMDP/% ^c	Yield of 4,4'-TMDP/% ^c	Entry	MX _n ^a	Additive ^b	Yield of 3,4'-TMDP/% ^c	Yield of 4,4'-TMDP/% ^c
1	NiCl ₂	—	24	31	9	Ni(acac) ₂	PPh ₃	50	23
2	NiF ₂	—	37	20	10	CoCl ₂	PPh ₃	5 ^f	68 ^f
3	NiF ₂	PPh ₃	92	6	11	Fe(acac) ₃	PPh ₃	6 ^f	56 ^f
4	NiF ₂	PCy ₃	42	22	12	FeCl ₃	PPh ₃	3 ^f	51 ^f
5	NiF ₂	DPPE	30	31	13	FeF ₃	PPh ₃	—	—
6	NiF ₂	TMEDA	27	27	14	MnCl ₂	PPh ₃	—	—
7	NiF ₂	TMOEDA	34	39	15	Fe(acac) ₃	TMEDA	3 ^f	64 ^f
8	NiCl ₂	PPh ₃	54	45	16	NiF ₂ ^d	PPh ₃	90	7

a. 10% (molar fraction) used otherwise indicated; b. equal mole of MX_n used; c. determined by GC and calculated based on entry 2; d. 5% (molar fraction) used the NiF₂; f. determined by GC and calculated based on entry 1. PCy₃ = tricyclohexylphosphine, DPPE = bis(diphenylphosphino)ethane, TMEDA = N,N,N',N'-tetramethylethyldiamine, TMOEDA = N,N,N',N'-tetramethyl 2,2'-diaminoethyl ether.

2.3 3,4'-四甲基联苯(3,4'-TMDP)氧化制备 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(3,4'-BPDA)

如 Scheme 4 所示的是 3,4'-TMDP 经氧化、高温脱水成酐制备 3,4'-BPDA 的合成路线。首先,3,4'-四甲基联苯在醋酸钴催化下氧化制得 3,4'-联苯四甲酸。接着,3,4'-联苯四甲酸高温脱水成酐得到目标

化合物—3,4'-联苯四甲酸二酐(3,4'-BPDA),并用¹HNMR 确定其结构,产率为 80%^[16]。



Scheme 4 Synthesis of 3,4'-BPDA

3 结 论

通过催化剂的用量和反应温度等条件的筛选,优化和放大了混合氯代邻二甲苯为溶剂和原料制备 3,4'-TMDP 的反应。有效控制了反应放大过程中的热效应和反应产率降低等问题,将反应扩大至千克级(投料量可达 5 kg)。但该路线中起始原料为两种氯代邻二甲苯的混合物,经反应后得到的是 3 种四甲基联苯的混合物($n(3,3'$ -TMDP): $n(3,4'$ -TMDP): $n(4,4'$ -TMDP) = 1:2.7:2),3,4'-TMDP 的理论产率仅为 40%。通过以 NiF₂-PPh₃ 为催化体系,高效地实现了 4-溴邻二甲苯格氏试剂与 3-氯代邻二甲苯进行交叉偶联反应,制备了 3,4'-四甲基联苯,产率达到 92%。最后,3,4'-TMDP 经氧化、高温脱水成酐制备了 3,4'-BPDA,产率达 80%。与以邻苯二甲酸二甲酯或混合氯代邻苯二甲酸二甲酯为原料制备 3,4'-BPDA 的方法相比,该方法不仅合成路线更简便,而且不涉及酯的水解及高含量异构体的分离等过程,因此在分离及环保方面具有非常明显的优势。

辅助材料(Supporting Information)[3,4'-TMDP 和 3,4'-BPDA 的¹H NMR]可以免费从本刊网站(<http://yyhx.ciac.jl.cn/>)下载。

参 考 文 献

- [1] DING Mengxian. Polyimide-Relationship of Chemistry, Structure and Properties and Thier Matiaral[M]. Beijing:Science Press,2006:590-646 (in Chinese).
丁孟贤. 聚酰亚胺—化学、结构与性能关系及材料[M]. 北京:科学出版社,2006:590-646.
- [2] Dine Hart R A, Wright W W. Preparation and Fabrication of Aromatic Polyimides[J]. *J Appl Polym Sci*,1967,**11**(5): 609-627.
- [3] Boyd J, James P. Partially Fluorinated Polyimide Resins and Composites [M]//Nicolas L, Borzacchiello A. Wiley Encyclopedia of Composites. Hoboken:John Wiley & Sons Lmt,2012:1-30.
- [4] Imai Y. Recent Advances in Synthesis of High-Temperature Aromatic Polymers[J]. *React Funct Polym*,1996,**30**(1):3-15.
- [5] Zhang M, Wang Z, Gao L X, et al. Polyimides from Isomeric Diphenylthioether Dianhydrides[J]. *J Polm Sci Polym Chem*, 2006,**44**(2): 959-967.
- [6] Smith J J G, Connell J W, Hergenrother P. M, et al. Transfer Molding Imide Resins Based on 2,3,3',4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride[J]. *Macromol Symp*,2003,**199**(1):401-418.
- [7] Ding M X. Isomeric Polyimides[J]. *Prog Polym Sci*,2007,**32**(6):623-668.
- [8] Hasegawa M, Sensui N, Shindo Y, et al. Structure and Properties of Novel Asymmetric Biphenyl Type Polyimides. Homo- and Copolymers and Blends[J]. *Macromolecules*,1999,**32**(2):387-396.
- [9] Kochi M, Chen C H, Youota R, et al. Isomeric Biphenyl Polyimides. (II) Glass Transitions and Secondary Relaxation Processes[J]. *High Perf Polym*,2005,**17**(3):335-347.
- [10] Fang X Z, Wang Z, Yang Z H, et al. Novel Polyimides Derived from 2,3,3',4'-Benzophenonetetracarboxylic Dianhydride [J]. *Polymer*,2003,**44**(9):2641-2646.
- [11] Wang H Y, Zhu D M, Zhou W C, et al. Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Electromagnetic Interference Shielding Properties of Polyimide/Carbonyl Iron Composites[J]. *Ind Eng Chem Res*,2015,**54**(25):6589-6595.
- [12] Pan L Y, Zhan M S, Wang K. Preparation and Characterization of High-TemperatureResistance Polyimide Foams[J]. *Polym Eng Sci*,2010,**50**(6):1261-1267.
- [13] Itanani H, Kashimoto M, Yoshimoto H. Progress for Producing Bipheyltetracarboxylic Dianhydrides; US, 3940426 [P], 1976.

- [14] Itanani H, Yoshimoto H. Palladium-Catalyzed Syntheses of Aromatic Coupling Compounds[J]. *J Org Chem*, 1973, **38**(1): 76-79.
- [15] WANG Zhen, WU Xue'e, GAO Changlu, *et al.* Synthetic Method of 2,3,3',4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride and Its Derivatives: CN, 03105026. 3[P], 2003-03-03 (in Chinese).
王震, 吴雪娥, 高昌录, 等. 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备方法: 中国, 03105026. 3[P], 2003-03-03.
- [16] GUO Haiquan, YAO Haibo, QIU Xuepeng, *et al.* A Synthetic Method of Biphenyltetracarboxylic Dianhydride: CN, 201110202366. 3[P], 2011-07-19 (in Chinese).
郭海泉, 姚海波, 邱雪鹏, 等. 一种联苯二酐的制备方法: 中国, 201110202366. 3[P], 2011-07-19.
- [17] Fagnou K, Lautens M. Halide Effects in Transition Metal Catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, **41**(1): 26-47.

Synthesis of 2,3,3',4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride

LI Yuhan^a, WU Qiang^b, KANG Chuanqing^b, GUO Haiquan^b, JIN Rizhe^{b*}, GAO Lianxun^b
(^aBranch of Food Engineering, Jilin Business and Technology College, Changchun 130507, China;
^bChangchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract A facile synthesis of 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride through cross-coupling of halo-substituted orthoxylene and liquid-phase oxidation of the resulted tetramethylbiphenyl. 2,3,3',4'-Tetramethylbiphenyl (3,4'-TMDP) was synthesized by cross-coupling of 4-bromo-1,2-dimethylbenzene and 3,4-dimethylphenylmagnesium bromide with NiF₂-PPh₃ (PPh₃: triphenylphosphine) as the catalyst and which was then converted to 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (3,4'-BPDA) by the oxidation and dehydration procedures. The overall yield reached to 74%. In comparison with the preparations of 3,4'-BPDA from dimethyl phthalate or chlorinated dimethyl phthalate mixture, the method exhibits advantages in the separation and environmental benign because of the avoidance of the tedious hydrolysis step and the separation of isomers.

Keywords biphenyltetracarboxylic dianhydride; synthesis; cross-coupling; polyimide

Received 2015-11-16; Revised 2016-01-08; Accepted 2016-03-02

Supported by the National Program on Key Basic Research Project (973 Program) (No. 2014CB643603), the Jilin Technology R&D Program (No. 20140203003GX), Science Foundation of Jilin Province (No. 20130101005JC)

Corresponding author: JIN Rizhe, professor; Tel/Fax: 0431-85262926; E-mail: jinrz@ciac.ac.cn; Research interests: organic synthesis and synthesis of polyimide