

2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的合成

杨中民¹, 梁丙辰^{*2,3}

(1. 石家庄海力精化有限责任公司, 河北 石家庄 052165;

2. 石家庄工大化工设备有限公司, 河北 石家庄 050031;

3. 河北省蒸发结晶及干燥工程技术研究中心, 河北 石家庄 050031)

摘要:以双酚 A、对氯硝基苯为原料, 经亲核取代反应得到 2,2'-双[4-(4-硝基苯氧基)苯基]丙烷 (BNPP), 再以 5% Pd/C 为催化剂, H₂ 为还原剂, 将 2,2'-双[4-(4-硝基苯氧基)苯基]丙烷还原得到 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷 (BAPP)。该工艺过程简单, 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的总收率为 93%, 纯度为 99.7%, APHA 值小于 150。

关键词: 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷; 聚酰亚胺单体; 催化氢化

中图分类号: TQ246.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)08-0088-03

Synthesis of 2,2'-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] propane

YANG Zhong-min¹, LIANG Bing-chen^{2,3*}

(1. Shijiazhuang Haili Fine Chemical Co., Ltd., Shijiazhuang 052165, China;

2. Shijiazhuang Gongda Chemical Equipment Co., Ltd., Shijiazhuang 050031, China; 3. Research

Center of Evaporation Crystallization and Drying Engineering Technology in Hebei, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: 2, 2'-Bis [4-(4-aminophenoxy) phenyl] propane (BAPP) is synthesized through a nucleophilic substitution reaction and a subsequent catalytic reduction, by using *p*-chloronitrobenzene and bisphenol A as raw materials, 5% of Pd/C as catalyst and H₂ as a reductant. The total yield and HPLC purity can reach 93% and 99.7%, respectively. APHA of the product is less than 150.

Key words: 2,2'-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] propane; polyimide monomer; catalytic hydrogenation reaction

2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷是重要的聚酰亚胺单体, 以其为原料合成的聚酰亚胺具有优良的耐热性能、电气性能, 广泛应用于航空、航天、电子等行业^[1-7]。目前, 对 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的研究比较多, 但普遍存在工艺步骤长、废水多等问题。笔者重点进行 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的合成工艺研究, 该工艺路线短, 无废水产生, 且所得 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的纯度大于 99.7%, APHA 值小于 150, 摩尔收率可以达到 93%。

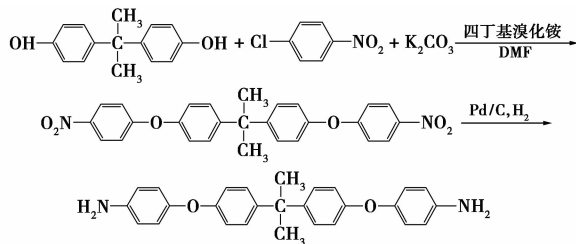
1 实验

1.1 实验仪器及原料

2L 高压釜: 山东威海化工机械有限公司生产; 四口瓶、机械搅拌、回流分水器、恒压滴液漏斗: 石家庄鑫宇化玻仪器有限公司生产; 熔点仪, YRT-3 型, 天大天发生产; 液相色谱仪, LC-20ATVP 型, 美国戴安生产; 气相色谱仪, Agilent 7820A 型, 安捷伦生产。Pd/C 为西安产, 其他如双酚 A、对氯硝基苯、碳酸钾、四丁基溴化铵、DMF 均为分析纯。

1.2 实验原理

以双酚 A、对氯硝基苯、碳酸钾、四丁基溴化铵为原料, DMF 为溶剂, 进行亲核取代反应, 得到 2,2'-双[4-(4-硝基苯氧基)苯基]丙烷; 亲核取代反应完成后, 不分离出 2,2'-双[4-(4-硝基苯氧基)苯基]丙烷固体, 直接热过滤除掉反应液中的盐, 滤液投入高压釜, 再在钯碳催化、氢气还原情况下高收率地得到 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷。反应式如下:



1.3 2,2'-双[4-(4-硝基苯氧基)苯基]丙烷的合成及探讨

亲核取代反应: 在 1 000 mL 的四口瓶中依次加入双酚 A (0.5 mol)、对氯硝基苯 (1.0 mol)、碳酸钾 (0.6 mol)、四丁基溴化铵 (0.05 mol)、DMF 500 mL。

搅拌,升温至 120 ~ 130℃,保温反应 8 h 后取样,液相中检测双酚 A 质量分数小于 0.2%,停止反应,趁热过滤,滤液待下步催化加氢反应使用。

1.3.1 原料物质的量比对反应液中亲核取代反应的影响

原料物质的量比对反应液中亲核取代反应的影响如表 1 所示。

表 1 原料物质的量比对反应液中亲核取代反应的影响

| 序号 | n(双酚 A): n(对氯硝基苯) | BNPP 质量 分数/% | 双酚 A 质量 分数/% |
|----|----------------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 1:1.95 | 96.3 | 0.50 |
| 2 | 1:2.00 | 97.5 | 0.10 |
| 3 | 1:2.05 | 97.4 | 0.08 |
| 4 | 1:2.10 | 97.6 | 0.11 |

由表 1 可知,双酚 A:对氯硝基苯投料物质的量比为 1:2.0、1:2.05、1:2.05 时所得 BNPP 的收率较好,且双酚 A 残留少,因这几个原料配比的亲核反应效果相差无几,从经济和环保角度考虑,选择双酚 A:对氯硝基苯最佳投料物质的量配比为 1:2.0。

1.3.2 四丁基溴化铵的加入量对反应的影响

四丁基溴化铵的加入量对反应的影响如表 2 所示。

表 2 四丁基溴化铵的加入量对反应的影响

| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------|------|------|------|------|------|
| 四丁基溴化铵的摩尔分数/% | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| BNPP 的质量分数/% | 93.7 | 94.6 | 97.4 | 97.3 | 97.5 |

由表 2 可知,四丁基溴化铵的摩尔分数为 10% (与双酚 A) 时,所得的 BNPP 中质量分数最高,因此选择四丁基溴化铵的物质的量为双酚 A 物质的量的 10%。

1.3.3 反应温度对亲核取代反应的影响

反应温度对亲核取代反应的影响如表 3 所示。

表 3 反应温度对亲核取代反应的影响

| 序号 | 反应温度/℃ | BNPP 的质量分数/% | 反应液外观 |
|----|-----------|--------------|-------|
| 1 | 80 ~ 90 | 86.1 | 棕红色 |
| 2 | 100 ~ 110 | 93.8 | 棕红色 |
| 3 | 120 ~ 130 | 97.5 | 棕红色 |
| 4 | 130 ~ 140 | 97.7 | 棕红色 |
| 5 | 150 以上 | 96.3 | 黑色 |

由表 3 可知,反应温度在 120 ~ 130℃ 时,所得的 BNPP 收率较好且反应液颜色较浅,原因是反应温度过低,原料反应不完全;反应温度高,副反应多,生成的杂质多,会影响下一步加氢产品的质量。选择亲核取代反应温度为 120 ~ 130℃ 为最佳。

1.4 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的合成

将上述滤液、5% Pd/C 0.8 g 投入高压釜,密闭,搅拌。氢气置换 3 次,保持氢气压力为 0.8 MPa,升温,70 ~ 80℃ 保温反应。氢气压力降至 0.4 MPa,再次充氢至 0.8 MPa,至压力不再变化,停止反应。氮气保护下,热滤回收 Pd/C,滤液滴加入事先准备好的冷甲醇中,保持 0 ~ 5℃ 结晶。过滤,滤饼真空

(上接第 87 页)

[2] Wang T J, Chang J, Lu P M. Novel catalyst for cracking of biomass tar[J]. Energy and Fuels, 2005, 19(1): 22 - 27.

[3] Thomas Nordgreen, Truls Liliedahl, Krister Sjoström. Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidized bed gasification of biomass[J]. Energy and Fuels, 2006, (85): 689 - 694.

[4] Lee W, Nam S S, Kim S B, et al. The effect of Na₂O₃ on the catalyst gasification of biomass char with other catalyst for tar reduction[J]. Fuel, 2008, (87): 2243 - 2252.

[5] Elliott D C. Relation of reaction time and temperature to chemical composition of Pyrolysis 0115, ACS Symposium Series 376 from biomass[J]. Fuel, 1995, (74): 631 - 653.

[6] Zanzi R, Sjoström K, Bjombom E, et al. Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor[J]. Fuel, 1996, 75(5): 545 - 550.

[7] 米铁,唐宁路,吴正舜,等. 焦炭对焦油模型化合物的催化裂解实验研究[J]. 太阳能学报, 2013, 34(1): 82 - 85.

[8] 汪丛伟,阴秀丽,吴创之,等. 生物油及其重质组分的热解动力

学研究[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(10): 1783 - 1788.

[9] 王铁军,常杰,吴创之,等. 生物质气化焦油催化裂解特性[J]. 太阳能学报, 2003, 24(3): 376 - 379.

[10] 王铁柱. 生物质焦油催化裂解实验研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2003.

[11] 侯斌,吕子安,李晓辉,等. 生物质热解产物中焦油的催化裂化[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(1): 70 - 75.

[12] 王丽丽. 焦炉煤气直接还原铁矿石动力学研究[D]. 内蒙古: 内蒙古科技大学, 2011.

[13] 杨学民,郭占成,王大光,等. 含碳球团还原过程中反映分数、还原度和金属化率的关系[J]. 上海金属, 1995(9): 27 - 30.

[14] Bangala D N, Abatzoglou N, Chornet E. Catalytic gas conditioning: Application to biomass waste gasification[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 4184 - 4192.

[15] Denis N Bangala, Nicolas Abatzoglou, Esteban Chornet. Steam reforming of naphthalene on Ni/Cr/Al₂O₃ catalysts doped with MgO, TiO₂, and La₂O₃[J]. AIChE Journal, 1998, 44(4): 927 - 936. ■

烘干,得到白色的 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷产品,摩尔收率为 93%,HPLC 质量分数为 99.7%,APHA 值小于 150。

1.4.1 还原时氢气压力对合成 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷反应时间的影响

还原时氢气压力对合成 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷反应时间的影响如表 4 所示。

表 4 还原时氢气压力对合成 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷反应时间的影响

| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 氢气压力/MPa | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
| 反应时间/h | 12 | 10 | 9 | 8 | 7.5 |

由表 4 可知,氢气压力为 0.8、0.9 MPa 对催化加氢的反应时间影响不大,但氢气压力大,安全性差,因此综合考虑反应时间和安全性,选择 0.8 MPa 为最佳反应压力。

1.4.2 反应温度对合成 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的影响

反应温度对合成 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的影响如表 5 所示。

表 5 反应温度对合成 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的影响

| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------|-----|-------|-------|-------|-------|
| 反应温度/℃ | 室温 | 50~60 | 60~70 | 70~80 | 80~90 |
| BAPP 收率/% | 61 | 87 | 91 | 93 | 93.1 |
| 外观 | 浅黄色 | 类白色 | 白色 | 白色 | 白色 |

由表 5 可知,反应温度在 70~80℃ 时,所得 BAPP 的收率及质量较好,原因是反应温度过低,同样的反应 8 h,原料反应不完全;反应温度高,BAPP 外观差,生成的杂质增多。

因 BAPP 易氧化变色,除选择还原反应温度为 70~80℃ 外,反应完毕的后处理过程, N₂ 保护及温度控制尤为重要。

2 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的质量分析

2.1 ¹H-NMR 分析

取适量 BAPP 溶于 DMSO 中,测得¹H-NMR 图谱如图 1 所示。

在图 1 中,δ(ppm):4.9 处为氨基氢,1.6 处为甲基氢,6.5~7.3 处为苯环上的氢,三者峰面积之比为 1:1.5:4,由此推断所合成产物确实为 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷。

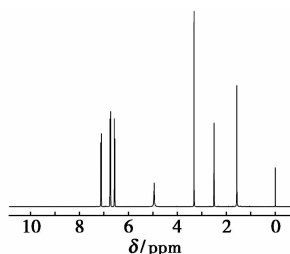


图 1 BAPP 的¹H-NMR

2.2 熔点

将少量 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷装入熔点测定毛细管中,填实,放入熔点测试仪中,升温速率为 1℃/min,测得熔点为 131~132℃。

2.3 纯度

利用美国戴安公司生产的 LC-20ATVP 液相色谱仪测定 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷纯度为 99.7% 以上。

2.4 APHA

将 5 g 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷溶于 50 mL 乙酸乙酯中,并定容至 100 mL,取一定量与标准 Pt-Co 比色液对照,APHA 值小于 150。

3 结论

(1)以双酚 A、对氯硝基苯、碳酸钾和四丁基溴化铵为原料,进行亲核取代反应,得到了 2,2'-双[4-(4-硝基苯氧基)苯基]丙烷。

(2)通过调整亲核取代、催化氢化反应完成后的后处理操作,弃去了水析操作,环保且高收率地得到了白色的 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷,熔点为 131~132℃,纯度为 99.7% 以上,APHA 值小于 150。该工艺路线简单易行,无废水产生,适宜于工业化生产。

参考文献

- [1] 丁孟贤. 聚酰胺胺-化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [2] 曹龙海,等. 2,2'-双[4-(4-硝基苯氧基)苯基]丙烷的制备方法[J]. 化学与黏合, 2010, 32(2): 56-58.
- [3] 陈文清,虞鑫海. 2,2'-双[4-(4-硝基苯氧基)苯基]丙烷的制备方法: 中国, 03132010. 4[P]. 2003-07-11.
- [4] Mil'to V I, Orlov V Yu, Mironov G S. Synthesis of polynuclear aromatic diamines[J]. Khimicheskaya Tekhnologiya, 2004(7): 12-15.
- [5] Yang Chinping, Su Yuyang, Hao Fengzhi. Synthesis and properties of organosoluble polyimides based on 1,1-bis[4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)phenyl] Cyclohexane[J]. Polymer, 2004, 45: 7529-7538.
- [6] Kokai Tokkyo Koho. Method for producing diamino-biphenyl derivative: JP, 2005126331[P]. 2005-04-19.
- [7] 虞鑫海,等. 双酚 A 型聚酰胺胺单体的合成与应用[J]. 绝缘材料, 2002, 4: 3-7. ■