

文章编号: 2095-0411 (2014) 02 - 0001 - 03

4,5-二碘邻苯二甲腈的合成^{*}

邱 滔, 冯旭伟, 吕新宇

(常州大学 设计研究院, 江苏 常州 213164)

摘要: 合成了一种新的酞菁化合物的前驱体, 以邻苯二甲酰亚胺为起始原料, 经 30% 的发烟硫酸碘化得到 4,5-二碘邻苯二甲酰亚胺, 氨解、脱水得到 4,5-二碘邻苯二甲腈。考察了碘化的影响因素, 柱层析分离得到高纯度的 4,5-二碘邻苯二甲腈, 反应总收率为 56%, 目标产物结构经 ^1H NMR, ^{13}C NMR 确认。

关键词: 4,5-二碘邻苯二甲腈; 碘化; 氨解; 脱水

中图分类号: TQ 613.5

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2014.02.001

A Research on the Synthesis of 4,5-Diiodophthalonitrile

QIU Tao, FENG Xu-wei, LV Xin-yu

(Institute of Design and Research, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In order to synthesize a new precursor of phthalocyanine compound, 4,5-Diiodophthalimide was prepared by iodization of phthalimide by 30% fuming sulfuric acid, after ammonolysis, dehydration 4,5-diiodophthalonitrile was achieved. Throughing column chromatography, high-purity of 4,5-diiodophthalonitrile was achieved. Investigating the effect of iodization, the total yield was 56%. The structures of the intermediates and target product were identified by ^1H NMR, ^{13}C NMR.

Key words: 4,5-diiodophthalonitrile; iodization; aminolysis; dehydration

酞菁化合物以其特有的化学稳定性质, 最初被应用于颜料、染料及印染工业^[1]。随着科技的进步, 发现其具有独特的电学性能、光学性能以及优异的催化性能, 可以被用作化学传感器的敏感材料^[2-3]、太阳能电池的光电转换材料^[4]、光记录介质材料^[5]、非线性光学材料^[6]、光催化剂, 电催化剂和生物内的多功能酶^[7-9]等。为此, 酞菁化合物被喻为 21 世纪的新材料。

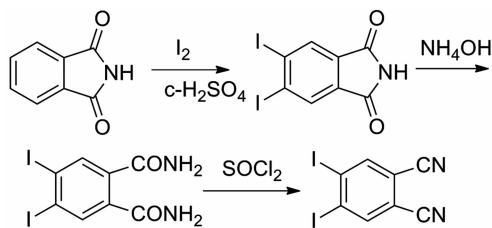
为了满足不同应用领域的特殊要求, 通常要对酞菁金属配合物的分子结构进行适当的调整和修饰, 如在酞菁周环上引入功能性取代基, 这些取代基一般是在合成前驱体时引入的。不同基团取代的

邻苯二腈是合成各种酞菁化合物的重要前驱体。陈文兴^[10]等人将氨基连到邻苯二腈上使其合成酞菁之后具有很好的水溶性。Wada T^[11]等人将烷基和烷氧基连到邻苯二腈上使其合成的酞菁具有很好的脂溶性。Miroslav D^[12]等人对邻二甲苯碘化, 氧化, 氢化, 脱水得到了 4,5-二碘邻苯二腈, 反应中间步骤较多且反应总收率只有 20%。本文通过对邻苯二甲酰亚胺碘化, 氨解, 脱水合成了 4,5-二碘邻苯二甲腈, 缩短了反应步骤并且总收率比较高。从 4,5-二碘邻苯二甲腈进一步合成 4,5-二全氟烷基邻苯二甲腈进而合成全氟烷基酞菁, 应用于氟碳相催化氧化反应。

* 收稿日期: 2013 - 12 - 20。

作者简介: 邱滔 (1967—), 男, 江苏常州人, 研究员, 主要从事农药、染料等精细化工中间体研究。

合成路线如下:



1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

仪器: X-4 显微熔点仪; Avance 500 MHz 超导傅里叶变换核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); LC-100 液相色谱仪 (上海伍丰科学仪器有限公司)。

试剂: 30% 发烟硫酸 (工业级), 邻苯二甲酰亚胺, 单质碘, 浓氨水, 氯化亚砷, DMF (N,N-二甲基甲酰胺), 乙酸乙酯, 石油醚, 丙酮, 无水甲醇, 无水乙醇, K_2CO_3 , $Na_2S_2O_3$ 均为分析级。

1.2.1 4,5-二碘邻苯二甲酰亚胺的合成

在 100 mL 单口烧瓶中加入邻苯二甲酰亚胺 14.7 g (0.100 mol), 30% 发烟硫酸 60 mL, 单质碘 31.8 g (0.125 mol), 油浴加热至 $80^\circ C$, 搅拌 72 h。待反应完毕, 将产物倾倒在 1 000 mL 冰水中, 抽滤, 将所得滤饼用 2% K_2CO_3 和饱和 $Na_2S_2O_3$ 溶液洗涤, 烘干, 得到黄色固体。柱层析后, 得到 4,5-二碘邻苯二甲酰亚胺 35.9 g。mp: $297 \sim 299^\circ C$ (文献 [13] 值 $297 \sim 299^\circ C$)。 1H NMR ($DMSO-d_6$) δ : 8.25 (s, 2H), 11.41 (s, 1H)。

1.2.2 4,5-二碘邻苯二甲酰胺的合成

在 500 mL 烧瓶中加入 30.0 g 上一步的产物, 400 mL 浓氨水, 室温下电磁搅拌 24 h, 待反应完毕, 抽滤, 将所得滤饼用 1 500 mL 冰水洗涤, 烘干, 得到浅黄色产物。柱层析后, 得到 4,5-二碘邻苯二甲酰胺 23.4 g。mp: $297 \sim 299^\circ C$ (文献 [13] 值 $297 \sim 299^\circ C$)。 1H NMR ($DMSO-d_6$) δ : 7.91 (s, 2H), 7.80, 7.39 (bs, 4H)。

1.2.3 4,5-二碘邻苯二甲腈的合成

在带有温度计的四口烧瓶中加入 41.6 g (0.100 mol) 上一步产物, N,N-二甲基甲酰胺 500 mL, 用冰盐浴将其降温至 $-15^\circ C$, 滴加氯化亚砷 130 g (1.08 mol), 氯化亚砷滴加完毕, 温度自然升至 $0^\circ C$, 反应 4.5 h, 将反应液倒入激烈搅拌

的冰水中, 有白色固体析出, 抽滤, 滤饼用 1 500 mL 冰水洗涤 3 次, 烘干, 柱层析得到 30.0 g 4,5-二碘邻苯二腈。mp: $216 \sim 217^\circ C$ (文献 [13] 值 $216 \sim 217^\circ C$)。 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 8.19 (s); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 142.5 (s), 117.3 (s), 114 (d)。

2 结果与讨论

在邻苯二甲酰亚胺碘化的过程中, 由于碘化具有可逆性, 所以采用 SO_3 作氧化剂, 使反应中产生的碘化氢再氧化成元素碘, 重复参加反应。邻苯二甲酰亚胺的苯环上有 4 个位置可以取代, 通过严格控制反应条件和反应物配比等可以使反应主要生成二取代物, 再通过柱层析, 得到较纯的 4,5-二碘邻苯二甲酰亚胺。本文重点研究了 4,5-二碘邻苯二甲酰亚胺合成的影响反应的因素, 主要有单质碘与邻苯二甲酰亚胺的配比, 反应温度和反应时间。

2.1 反应时间对取代反应收率的影响

参照步骤 1.2.1 改变反应时间, 研究反应时间对产物收率的影响, 具体结果见表 1。

表 1 反应时间对 4,5-二碘邻苯二甲酰亚胺收率的影响

Table 1 Effect of time on yield of 4,5-diiodophthalimide

反应时间/h	12	27	39	51	72
产率/%	51	63	75	80	87

由表 1 可见, 随着反应时间的增加, 收率也增加, 当反应时间为 72 h 时, 收率为 87%。

2.2 反应温度对碘取代个数的影响

参照步骤 1.2.1 改变反应温度, 研究对产物单取代和双取代的影响, 具体结果见图 1。

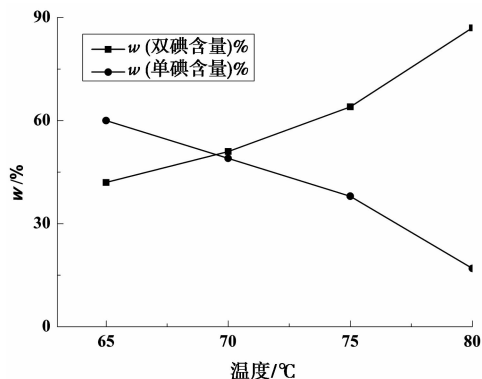


图 1 温度对碘取代个数的影响

Fig. 1 Effect of temperature on iodine substituted number

由图 1 可知随着反应温度升高, 单个碘取代产物逐渐减少, 双碘取代产物逐渐增多。

2.3 合成条件的优选

通过正交试验来测定反应的较佳参数, 以不同反应温度 (A)、反应物的物质的量比 [n (邻苯二甲酰亚胺) : n (碘)] (B)、反应时间 (C) 为反应因素, 以产物 4,5-二碘邻苯二甲酰亚胺收率为评价指标进行正交实验优化。实验数据结果见表 2。

表 2 4,5-二碘邻苯二甲酰亚胺合成影响因素正交实验结果
Table 2 Orthogonal experiment of the influence of synthesis 4,5-Diiodophthalimide

实验号	温度/℃	配比	反应时间/h	产率/%
1	70	1 : 2.0	24	51
2	70	1 : 2.5	48	68
3	70	1 : 3.0	72	82
4	75	1 : 2.0	48	68
5	75	1 : 2.5	72	81
6	75	1 : 3.0	24	64
7	80	1 : 2.0	72	76
8	80	1 : 2.5	24	87
9	80	1 : 3.0	48	76
K_1	201	195	202	
K_2	213	236	212	
K_3	239	222	239	
极差	12.67	13.67	12.34	

由表 2 的计算分析可知, 按极差大小顺序排列, 各因素对反应影响的大小顺序: 原料配比>反应温度>反应时间。优化方案为 $A_3B_2C_3$ 。

3 结 论

以邻苯二甲酰亚胺为起始原料, 经碘化, 氨解, 脱水得到 4,5-二碘邻苯二甲腈, 重点研究了碘代反应, 较佳的工艺参数如下: n (邻苯二甲酰亚胺) : n (碘) = 1 : 2.5, 反应温度 80℃, 反应

时间为 72h, 总收率为 56%。目标产物 4,5-二碘邻苯二甲腈结构经 ^1H NMR, ^{13}C NMR 确认。

参考文献:

[1] 黄应平, 蔡汝秀. 胶束微多相中生物催化反应的研究及分析应用 [J]. 分析科学学报, 1999, 15 (4): 345 - 349.

[2] 殷焕顺, 邓建成, 周燕. 酞菁化合物在高新技术领域中的应用 [J]. 精细化工中间体, 2003, 33 (5): 12 - 16.

[3] 江舟, 陈耐生, 样素苓, 等. 酞菁配合物的结构与气敏性 [J]. 结构化学, 2001, 20 (5): 331 - 338.

[4] 徐明生, 季振国, 阙端麟, 等. 回顾与展望: 酞菁及其应用 [J]. 材料科学与工程, 1999, 17 (2): 1 - 6.

[5] 彭必先, 高德洵, 阎天堂. 酞菁光盘燃料的研究进展 [J]. 中国科学院研究生院学报, 2000, 17 (1): 43 - 56.

[6] 郭卓, 罗艳, 高利欣, 等. 酞菁及相关化合物在非线性光学中的应用 [J]. 东北师范大学学报: 自然科学版, 2002, 34 (2): 59 - 66.

[7] 方昕. 酞菁键合硅胶的制备及分离取代酞菁异构体 [D]. 福州: 福州大学, 2000.

[8] 余远斌, 杨锦宗. 酞菁类催化剂的研究进展 [J]. 北京工业大学学报: 自然科学版, 1998, 24 (2): 115 - 120.

[9] 张丹, 常晓红, 张兵, 等. 金属酞菁衍生物催化的模拟酶反应研究进展 [J]. 辽宁大学学报: 自然科学版, 2003, 30 (1): 87 - 97.

[10] 陈文兴, 吕素芳. 新型水溶性钴酞菁的制备及其催化氧化硫醇的性能 [J]. 化学学报, 2005, 63: 507 - 511.

[11] Hosoda M, Wada T, Yamada A, et al. Synthesis of diiodo butadiynyl - bridged bisphthalocyaninatozinc [J]. J Org Chem, 1999, 15 (4): 345 - 349.

[12] Miroslav Dudič, Ivana Cisařova, Josef Michl. Synthesis of hexadehydrotribenzo [a, e, i] [12] annulenes by acetylene insertion into an open - chain precursor [J]. J Org Chem, 2012, 77, 68 - 74.

[13] Dmitri S, Clifford C. Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octaalkynylphthalocyanines and temperature on their ^1H NMR spectra[J]. J Org Chem, 1996, 61: 3034-3040.