

3,9-芘二甲酸的合成研究

刘明娣¹,周应杰²

(1.河南科技大学 应用工程学院,河南 三门峡 472000;2.河南师范大学 化学化工学院,河南 新乡 453007)

摘要:以二氢芘为起始原料,先经氧化反应得到 1,8-萘二甲酸酐,通过酰化反应得到 1,8-萘亚酰胺,再通过在碱性环境中高温条件下 C-C 偶联得到 3,4,9,10-芘亚酰胺,进而在强酸作用下转化为 3,4,9,10-芘四酸二酐,最后在高压釜中碱性水解脱羧得到 3,9-芘二甲酸.该方法操作简单,产率较高,适合工业化生产.

关键词:二氢芘;1,8-萘二甲酸酐;3,4,9,10-芘亚酰胺;3,9-芘二甲酸

中图分类号:R914.5

文献标志码:A

芘系化合物是一种平面、刚性、共轭的稠环大分子类化合物,具有很好的光化学稳定性和较强的荧光性能,一直作为还原性染料用于棉纤维及织物的染色,因其具有极高的应用价值,被开发成一系列高性能有机染料;目前此类染料已被《染料索引》登录的有 10 多个品种,例如 C.I.颜料红 123、149、178、179、190、224 和 C.I.颜料紫 29 及新开发出来的黑色芘系颜料 C.I.颜料黑 31 和 32 等^[1-3].近年来,随着科技的发展,研究发现芘系化合物还是一类良好的有机半导体材料,由于其电光性能以及发光性能显著,在有机光导体、有机能转换、有机光电分子器件及细胞荧光探针等功能性有机材料方面的研究异常活跃^[4-6].其中芘甲酸系化合物作为有机感光导电体的研究是其应用开发的一个重要方面^[7],例如利用芘四羧酸化合物良好的感光导电性能,将其应用到有机光导体静电复印技术;利用芘四羧酸化合物独特的平面稳固结构特性,研制的固体太阳能电池光电转换率达 2%;利用芘四羧酸体双光子选择性还原的特性,开发的光敏分子开关已经在多种有机分子级的微电子器件中得到应用^[8-10].基于芘四羧酸的优异特性,开发出了 3,9-芘二羧酸,目前国内外关于 3,9-芘二羧酸的合成工艺报道很少,已有的工艺主要通过以下两种方式进行,例如文献^[11-12]中 3,9-芘二甲酸异丁酯通过酯水解得到 3,9-芘二羧酸,该方法能够得到纯度及收率较高的产品,但是原料价格昂贵,不适合工业化生产;文献^[13]3,4,9,10-芘四酸二酐在碱性条件下脱羧,然后在硫酸溶液中析出得到产物,该方法原料廉价易得,但析晶过程中有大量 3,10-芘二羧酸副产物出现,需要通过多步重结晶才能得到纯度较高的产品,增加了废酸液的产生,提高了环保成本.综合以上工艺的优缺点,本文以廉价的二氢芘为起始原料,先经氧化反应得到 1,8-萘二甲酸酐,再通过酰化得到 1,8-萘亚酰胺,随后在碱性环境中高温条件下 C-C 偶联得到 3,4,9,10-芘亚酰胺^[4,14-15],进而在强酸作用下转化为 3,4,9,10-芘四酸二酐,最后在高压釜中碱性水解脱羧,再通过盐酸溶液中析晶得到 3,9-芘二甲酸(合成路线见图 1).该方法操作简单,产率较高,适合工业化生产.尤其是利用传统反应釜合成了高收率的关键中间体 3,4,9,10-芘亚酰胺,再利用盐酸溶液替代硫酸溶液对 3,9-芘二甲酸进行析晶,能有效减少 3,10-芘二羧酸副产物出现及有关废水的排放.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

YZPR-5000 高温高压反应釜(岩征仪器);AV400 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司).二氢芘(阿尔法试剂),

收稿日期:2018-10-11;修回日期:2019-04-15.

基金项目:河南省科技厅科技攻关项目(152102210022)

作者简介(通信作者):刘明娣(1964-),女,吉林长春人,河南科技大学应用工程学院副教授,主要从事药物合成、纯化研究,E-mail:liu49835125@163.com.

99.5% 质量分数,下同);氢氧化钾(东营市鑫龙源有限公司,85%);重铬酸钠(阿拉丁试剂,99%);氨水(国药集团,98%);无水乙酸钠(国药集团,99%);其余试剂均为市售分析纯。

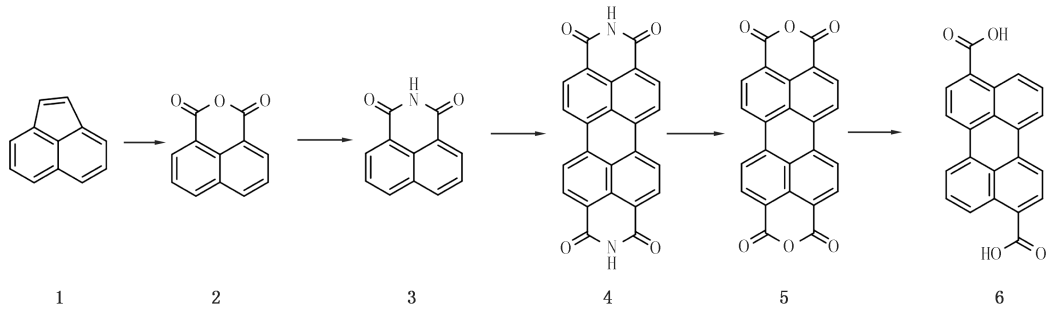


图1 3,9-萘二甲酸的合成路线

Fig.1 The contrast of reaction routes for perylene-3,9-dicarboxylic acid

1.2 1,8-萘二酸酐(化合物2)的合成

在反应瓶中,把二氢茚 15 g(0.1 mol)加入到冰乙酸 500 mL 中,再加入重铬酸钠 55 g(0.2 mol),在室温条件下搅拌均匀后缓慢升温至 80 °C,保持温度反应 6 h,薄层色谱(TLC)监控原料反应完全,把反应液趁热倒入 2 000 mL 冰水中,有固体析出,抽滤反应液,把滤饼烘干后得到 1,8-萘二酸酐 16 g,收率为 80%,¹H NMR[400 MHz,氘代二甲基亚砷(DMSO-*d*₆)]: δ 8.55 (dd, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 4.0$ Hz, 4H), 7.93 (t, $J_1 = 4.0$ Hz, $J_2 = 8.0$ Hz, 2H);¹³C NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆): 161.19, 135.86, 132.93, 130.22, 128.03, 119.54.

1.3 1,8-萘二酰胺(化合物3)的合成

在反应瓶中,把 1,8-萘二酸酐 50 g(0.25 mol)加入到饱和的 1 000 mL 氨水中,在室温条件下搅拌 10 min 得到黄色的混合液体,缓慢加热到 70 °C,保持该温度反应 90 min, TLC 监控原料反应完全后停止加热,缓慢降至室温,有固体析出,过滤反应液,滤饼用 500 mL 水洗涤至中性,然后在 60 °C 条件下烘干得到 1,8-萘二酰胺 44 g,收率 88%;¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.42 (d, $J = 4.0$ Hz, 4H), 7.83 (t, $J_1 = 8.0$ Hz, $J_2 = 4.0$ Hz, 2H);¹³C NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 164.56, 134.78, 132.03, 130.42, 127.53, 122.93.

1.4 3,4,9,10-萘四羧酸二酰亚胺(化合物4)的合成

把氢氧化钾 400 g 和无水乙酸钠 20 g 加入带有搅拌的不锈钢反应釜中,在真空条件下加热至 300 °C,保持温度搅拌 2 h, 25 g 水被加压蒸除;然后降温至 200 °C,在氮气保护下加入 1,8-萘二酰亚胺 50 g (0.25 mol),随后继续升温至 300 °C 反应 6 h,再次冷却至 200 °C,加水 500 mL,搅拌 10 min 后把反应液倒入 2 000 mL 水中,在室温条件下搅拌 3 h,有大量固体析出,抽滤反应液,滤饼用水洗涤后加入到饱和的盐酸溶液中,加热至 75 °C 搅拌反应 1 h,随后过滤反应液,滤饼在 80 °C 条件下烘干得到 3,4,9,10-萘四羧酸二酰亚胺粗品;把 3,4,9,10-萘四羧酸二酰亚胺盐酸盐粗品加入到 566 mL 浓硫酸中,缓慢升温至 80 °C,粗品完全溶解,再缓慢滴加浓度为 50% (质量分数)的硫酸 863 mL,约 1 h 滴加完全,升温至 100 °C,继续反应 30 min 后降温至室温,有大量固体析出,过滤反应液,滤饼用浓度为 78% (质量分数)的硫酸溶液洗涤后在 80 °C 条件下烘干得到紫红色的 3,4,9,10-萘四羧酸二酰亚胺纯品 45 g,收率 90%。

1.5 3,4,9,10-萘四酸酐(化合物5)的合成

在反应瓶中,室温条件下,把 3,4,9,10-萘四羧酸二酰亚胺 200 g 缓慢加入到 95% (质量分数)的浓硫酸 800 g 中,随后缓慢升温至 220 °C,保持温度反应 2 h,然后缓慢降至室温,降温过程中有大量固体析出,过滤反应液,用水洗涤滤饼至中性,在 80 °C 条件下烘干滤饼得到 3,4,9,10-萘四酸酐粗品;在避光条件下,把得到的粗品全部加入到 6 000 mL 水和 140 g 的氢氧化钾混合溶液中,在氮气保护下,缓慢加热至 90 °C,保持温度搅拌反应 1 h 后降至室温,有大量固体析出,真空抽滤反应液,滤饼用水 100 mL 洗涤;在氮气保护和避光条件

下,向滤液中加入氢氧化钾 60 g 和活性炭 60 g,在室温条件下搅拌 30 min 后加入硫酸铁 60 g 和水 600 mL,搅拌反应 30 min,过滤反应液,滤液中加入饱和的盐酸溶液 1 362 mL,加热至 80~90 °C 搅拌 1 h,有大量固体出现,降至室温后过滤反应液,烘干滤饼得到灰色的 3,4,9,10-萘四酸苷 162 g,收率为 81%。

1.6 3,9-萘二酸(化合物 6)的合成

在反应瓶中,把 3,4,9,10-萘四酸酐 40 g 加入含有 33.5 g 氢氧化钾的 200 mL 水溶液中,搅拌均匀后升温至 90 °C,然后把反应液移入高压釜中,密闭高压釜,缓慢升温至 250 °C,大约用时 3 h,此时釜内压强为 0.3~0.4 MPa,保温反应 20 h 后降温至室温,用 10% (质量分数)的盐酸溶液调节反应液 pH 为 8~9,过滤反应液,继续用 10%的盐酸溶液调节滤液 pH 为 2~3,此时有大量固体析出,过滤反应液,滤饼用饱和氯化钠溶液 200 mL 洗涤两次,烘干滤饼得到 3,9-萘二酸 22 g,收率为 65%;¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 8.90~8.81 (m, 2H), 8.55~8.42 (m, 4H), 8.16 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.72 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 8.0 Hz, 2H);¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 168.90, 133.79, 132.45, 130.93, 128.68, 128.34, 126.38, 122.20, 121.68, 120.98, 99.98。

2 结果与讨论

2.1 重铬酸钠的量对 1,8-萘二酸酐收率的影响

该反应的关键在于使用强氧化剂对碳碳双键进行氧化得到酸酐,本文选择重铬酸钠作为氧化剂,并对其投料量进行了筛选(表 1)。由表 1 可知,在反应条件不变的情况下,随着重铬酸钠投料量的增加,反应收率逐渐升高,当 *n*(化合物 1) : *n*(重铬酸钠) 达到 1 : 2 时,收率达到 80%,继续增加重铬酸钠的量,产品收率变化不明显,因此选择 *n*(化合物 1) : *n*(重铬酸钠) 达到 1 : 2 为最佳投料量比例。

表 1 重铬酸钠投料量对 1,8-萘二酸酐(化合物 2)收率的影响

Tab.1 The optimal ratio of sodium dichromate for the yield of compound 2

<i>n</i> (化合物 1) : <i>n</i> (重铬酸钠)	反应温度/°C	反应时间/h	收率/%	<i>n</i> (化合物 1) : <i>n</i> (重铬酸钠)	反应温度/°C	反应时间/h	收率/%
1 : 1.0	40	6	59	1 : 2.0	40	6	80
1 : 1.2	40	6	63	1 : 2.2	40	6	77
1 : 1.4	40	6	69	1 : 2.4	40	6	81
1 : 1.6	40	6	74	1 : 2.6	40	6	79
1 : 1.8	40	6	78				

2.2 反应温度对 1,8-萘二酰胺收率的影响

该反应属于酰化反应,反应温度对该反应产物收率影响较大,如果不能反应完全,在降温析晶过程中会有原料伴随产品一起析出,影响产品的纯度,因此保持其他反应条件不变,对反应温度进行了研究(表 2)。由表 2 可知,在反应条件不变的情况下,随着温度的升高,反应收率逐渐升高,当反应温度达到 70 °C 时,收率达到 88%,继续升高温度,产品收率变化不大,因此选择 70 °C 为最佳反应温度。

表 2 反应温度对产品收率的影响

Tab.2 The optimal ratio of reaction temperatures on the reaction condition

序号	反应温度/°C	反应时间/h	收率/%	序号	反应温度/°C	反应时间/h	收率/%
1	30	1.5	32	5	70	1.5	88
2	40	1.5	39	6	80	1.5	86
3	50	1.5	56	7	90	1.5	84
4	60	1.5	78	8	100	1.5	87

2.3 反应温度对 3,4,9,10-萘四羧酸二酰亚胺收率的影响

该反应属于 C-C 偶联反应,目前已有文献报道多采用微波合成法进行^[4],产品收率较高,但是由于微波合成仪不太适用于工业化大生产,因此尝试在传统反应釜内进行该反应,发现温度是该反应的主要因素,由此在其他反应条件不变时,对反应温度进行了研究(表 3)。由表 3 可知,在反应条件不变的情况下,随着温

度的升高,反应收率逐渐升高,当反应温度达到 300 ℃时,收率达到 90%,继续升高温度,产品收率变化不大,因此选择 300 ℃为最佳反应温度.

表 3 反应温度对产品收率的影响

Tab.3 The optimal ratio of reaction temperatures on the reaction condition

序号	反应温度/℃	反应时间/h	收率/%	序号	反应温度/℃	反应时间/h	收率/%
1	200	6.0	47	5	280	6.0	83
2	220	6.0	55	6	300	6.0	90
3	240	6.0	64	7	320	6.0	89
4	260	6.0	79	8	340	6.0	86

2.4 浓硫酸的量对 3,4,9,10-萘四酸苷收率的影响

3,4,9,10-萘四羧酸二酰亚胺在浓硫酸中反应得到 3,4,9,10-萘四酸苷,浓硫酸同时充当原料和溶剂,因此浓硫酸的量对 3,4,9,10-萘四酸苷收率影响很大,保持其他反应条件不变,对浓硫酸的投料量进行了筛选(表 4).由表 4 可知,在反应条件不变的情况下,随着浓硫酸投料量的增加,反应收率逐渐升高,当 m (化合物 4) : m (浓硫酸)达到 1 : 4 时,收率达到 81%,继续增加浓硫酸的量,由于降温析晶过程中有大量产品溶解在浓硫酸中,导致产品收率降低,因此选择 m (化合物 4) : m (浓硫酸)达到 1 : 4 为最佳投料量.

表 4 浓硫酸的量对产品收率的影响

Tab.4 The optimal ratio of H₂SO₄ on the reaction condition

序号	m (化合物 4) : m (浓硫酸)	反应时间/h	反应温度/℃	产品收率/%
1	1 : 2.0	2	220	47
2	1 : 2.5	2	220	53
3	1 : 3.0	2	220	66
4	1 : 3.5	2	220	73
5	1 : 4.0	2	220	81
6	1 : 4.5	2	220	77
7	1 : 5.0	2	220	71

3 结 论

本文设计的 3,9-萘二甲酸的新型合成路线,以价格低廉的二氢萘为原料,先经氧化反应得到 1,8-萘二甲酸酐,先通过酰化反应得到 1,8-萘亚酰胺,再通过碱性环境中高温条件下 C—C 偶联得到 3,4,9,10-萘亚酰胺,进而在强酸作用下转化为 3,4,9,10-萘四酸二酐,最后在高压釜中碱性水解脱羧,在盐酸溶液中析晶得到 3,9-萘二甲酸,该方法操作简单,产率较高,废水较少,具有较好的工业化应用前景.

参 考 文 献

- [1] 何冯耀.有机萘染料的改性合成及其应用研究[D].上海:上海交通大学,2005.
- [2] 杜斌,余建华,李志军,等.新型萘酰亚胺衍生物的合成及其光学性能[J].合成化学,2012,20(4):421-424.
- [3] 徐业伟,朱方华,张海连,等.萘四羧酸二酰亚胺衍生物的合成及其性能研究[J].合成化学,2009,17(4):456-458.
- [4] Shidokht N,Khashayar G.Solvent and microwave effects on oxidation of aromatic α -diketones[J].J In Eng Chem,2015,21:198-205.
- [5] Meenakshi V,Vijay L,Kamaldeep P.Synthesis, in vitro evaluation and molecular modeling of naphthalimide analogue as anticancer agents [J].Eur J Med Chem,2013,68:352-360.
- [6] 郭晓迪,王佳,张海全.一种具有潜在的电致发光性能的萘酰亚胺衍生物的合成及其薄膜的电化学制备[J].燕山大学学报,2015,39(1): 84-87.

- [7] 吴启超,丘海玲,谢博文,等.两种不对称萘酰亚胺小分子的合成及光伏应用[J].精细化工,2017,10(3):1180-1184.
- [8] Laquindanum J G, Katz H E, Dodabalapur A, et al. N-channel organic transistor materials based on naphthalene frameworks[J]. J Am Chem Soc, 1996, 118(45): 11331-11339.
- [9] Li C, Wonneberger H. Perylene imides for organic photovoltaics: Yesterday, Today and Tomorrow[J]. Adv Mater, 2012, 14(14): 99-117.
- [10] Langhals H. Properties and applications of organic dyes and pigments[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(43): 5291-5293.
- [11] Wang H L, Yu G. Copolymers having tunable energy levels and color of emission; WO2003103070[P]. 2003-12-11.
- [12] Jiang Z C, Rachwal B, Zhang H, et al. Wavelength conversion perylene diester chromophores and luminescent films; US9287419[P]. 2016-03-15.
- [13] Takahashi M, Suzuki Y, Ichihashi Y, et al. 1,3,8,10-Tetrahydro-2,9-diazadibenzoperylenes; synthesis of reduced perylene bisimide analogues[J]. Tetrahedron Lett, 2007, 48(3): 357-359.
- [14] Finney N S. Combinatorial discovery of fluorophores and fluorescent probes[J]. Curr Opin Chem Biol, 2006, 10(3): 238-245.
- [15] Sarah L, Skraba J, Erin C, et al. Scholl cyclizations of aryl naphthalenes: rearrangement precedes cyclization[J]. J Org Chem, 2017, 28: 915-922.

Synthesis of perylene-3,9-dicarboxylic acid

Liu Mingdi¹, Zhou Yingjie²

(1. College of Applied Engineering, Henan University of Science and Technology, Sanmenxia 472000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Perylene-3,9-dicarboxylic acid is one kind of key intermediate in the field of new material synthesis. Using acenaphthene as starting material, the first intermediate 1,8-naphthalic anhydride was synthesized with oxidation reaction, followed by harvesting the second intermediate 1,8-naphthylamine by the acylation reaction. 3,4,9,10-perylene acrylamide was then synthesized through C—C coupling under the higher temperature in alkaline solution, which was further transferred to 3,4,9,10-perylene tetrahydride with the action of strong acid. Finally Perylene-3,9-dicarboxylic acid could be obtained by the alkaline hydrolytic decarboxylation in the autoclave. The synthetic method could be used to industrial production with the feature of simple operation and higher yields.

Keywords: acenaphthene; 1,8-Naphthalic anhydride; 3,4,9,10-perylene diimide; perylene-3,9-dicarboxylic acid

[责任编辑 赵晓华 陈留院]