文章编号：1001-3555(2012)02-0121-06

固体酸催化二氟二苯甲酮和苯胺缩合合成 N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺

白　勇[1]，王智强[1*]，付　彪[1]，刘海燕[1]，王智佳[2]，张中标[1*]
(1. 天津师范大学 天津市水资源与水环境重点实验室，天津　300387；
2. 河北华北石油工程建设有限公司第五工程处，河北 任丘　062552)

摘　要：以固体酸为催化剂，4，4'-二氟二苯甲酮与苯胺脱水缩合，合成了 N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺. 比较了不同固体酸催化剂 H 型 ZSM-5、Na 型 ZSM-5、介孔分子筛 MCM-41(Al)及强酸型离子交换树脂 Amberlyst 15 的催化效果. 使用比表面、NH_3-TPD 对催化剂进行了表征，并与催化效果关联. 考察了催化剂用量、原料摩尔比、浓度及溶剂等反应条件对产物收率的影响. 产物通过熔点、核磁共振谱进行了表征. 结果表明，HZSM-5 固体酸催化剂具有优异的催化作用. 在优化条件下，以对二甲苯为反应溶剂和脱水剂，4,4'-二氟二苯甲酮 0.1 mol，苯胺 0.2 mol，催化剂用量 2.0 g，反应 24 h，产物收率达 91%. 此外，催化剂易于分离，能够重复使用多次.

关　键　词：N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺；固体酸催化；HZSM-5；亚胺化
中图分类号：O643.32　　**文献标识码：**A

半结晶性芳香族聚醚醚酮(PEEK)是一类机械性能优异、耐高温、耐腐蚀的特种有机高分子. 特别是其与碳复合的材料，已广泛应用于航空航天、汽车工业、电子电气和医疗器械等领域[1]. 然而，聚醚醚酮规则的半结晶性结构，使其常温难溶，在接近熔点温度(> 300 ℃)时，才溶于一些极性溶剂. 因此，聚醚醚酮的合成及与碳材料复合必须在高温下进行[2,3]，这使得 PEEK 复合材料的制备过程能耗大、成本高. 通过改变单体的方式，可以在低温下，制备可溶的、高分子量的聚醚醚酮. 如蹇锡高等在高分子链中引入二氮杂萘酮结构，制备了可溶的新型聚醚醚酮，但由于材料中引入了氮杂环、萘环等刚性基团，造成材料脆性变大，加工性能变差[4]. 长春应用化学研究所李滨耀等合成了含酚酞结构的、可溶的聚醚醚酮高分子，但与不引入酚酞基团的 PEEK 相比，稳定性降低[5]. 较理想的路线是，对高分子的刚性结构的酮羰基进行可逆的保护. 合成高分子前体后，还原为半结晶性聚醚醚酮. 这改善了聚醚醚酮的加工过程，又不破坏其半结晶性结构. 具有重要的研究意义和应用价值.

目前，保护的方式有两种，一. 对高分子进行保护. 但由于高分子不溶于反应溶剂，该方法需要高温等条件，且反应不够彻底[6,7]. 二. 对单体进行保护. N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺由于反应活性高，制备条件温和且在聚合条件稳定，成为研究较多的单体[8,9]. 它是由二氟二苯甲酮与苯胺脱水缩合得到的. 目前，文献报道合成 N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺的方法中，使用苯或甲苯等低沸点溶剂，对甲苯磺酸为催化剂，由于反应温度较低，反应物二氟二苯甲酮转化不完全，同时，对甲苯磺酸、反应物和产物均溶于反应溶剂中，以上问题给产品纯化带来困难[8-10]. 而单体纯度显著影响高分子的分子量. 合成 N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺的新催化剂及反应条件的系统研究还未见报道. 近年来，随着绿色化学的发展，固体酸取代常见液体酸催化剂已经成为化学工业的必然趋势[11]. 常见的固体酸催化剂主要有分子筛[12]、离子交换树脂[13]、酸化氧化物[14]和磺化碳材料[15]等. 在这些固体酸催化材料中，分子筛由于具有高的热力学稳定性、机械强度及大的比表面积而备受关注，

收稿日期：2012-01-16；**修回日期：**2012-03-08.
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51103105)；先进能源材料化学教育部重点实验室(南开大学)开放课题(KLAEMC－OP201101)；天津市科技支撑计划重点项目(10ZCKFSH01800).
作者简介：白勇，男，生于 1983 年，硕士生.
* 通讯联系人，王智强，男，生于 1979 年，助理研究员. E-mail：zqwang@mail.nankai.edu.cn.

作为催化剂或者载体广泛应用于石油化工领域. 然而，作为酸催化剂，在有机合成反应中的应用却很少. 在此，我们尝试使用固体酸催化剂合成有机高分子单体的路线，考察了 H 型、Na 型 ZSM-5 分子筛、介孔 MCM-41 分子筛及强酸性离子交换树脂作为催化剂的可行性，并且使用高沸点溶剂，进行4,4'-二氟二苯甲酮与苯胺脱水缩合反应. 结果表明，与报道的合成路线相比，本文提出的以 HZSM-5 分子筛为催化剂的路线，简化了合成过程. 产物纯度和收率高，而且催化剂可以简单分离，重复使用. 减少了对环境的污染，具有一定的实际应用价值.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

仪器：Varian 400 型核磁共振仪(美国 Varian 公司，$CDCl_3$ 或 DMSO-d_6 为溶剂，TMS 为内标). WRR 型数字显示显微熔点测定仪(上海物光科技开发有限公司).

试剂：H 型、Na 型 ZSM-5(硅铝比 25)分子筛、H 型 MCM-41(Al)(硅铝比24)分子筛(南开大学催化剂厂)，强酸性离子交换树脂 Amberlyst 15(Alfa-Aesar)，4,4'-二氟二苯甲酮、苯胺、无水硫酸镁、氢化钙、环己烷、甲苯和对二甲苯(天津科锐思精细化工有限公司). 在每次反应前，苯胺及反应溶剂(环己烷、甲苯、对二甲苯)使用 CaH_2 干燥后蒸馏纯化. 分子筛 100 ℃真空干燥 12 h，4,4'-二氟二苯甲酮和 Amberlyst 15 在 50 ℃下，真空干燥 12 h.

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面采用美国 Coulter 公司 Omnisorp 型物理吸附仪测定. 催化剂的酸性采用 NH_3-TPD 法测定. 具体步骤如下：准确称量 0.080 g 分子筛样品，加入石英管中，在 600 ℃下抽真空 30 min，然后降温至 120 ℃，通入一定量的 NH_3 吸附 30 min，抽真空. 重复以上过程，除去物理吸附的 NH_3 后，120 ℃线性升温至 600 ℃，进行氨气程序升温脱附，热导池检测器检测，计算机记录.

1.3 实验步骤

在装有温度计、分水器、机械搅拌和回流冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中依次加入 0.1 mol 4,4'-二氟二苯甲酮、一定量新蒸馏的苯胺、催化剂和溶剂，在搅拌条件下，加热至回流，在不同反应时间取样，薄层色谱(TLC)检测反应程度. 反应结束后，停止反应. 冷却，过滤，分离出催化剂，滤液用无水硫酸镁干燥，旋蒸出溶剂. 得到淡黄色结晶. 纯品可以通过重结晶得到. 回收分离出的催化剂直接用于下次反应.

2 结果与讨论

2.1 分水剂对二氟二苯甲酮与苯胺缩合反应的影响

由于反应在回流分水的条件下进行，因此，溶剂同时起到分水剂的作用，其沸点直接影响反应温度. 以 Amberlyst 15 为催化剂，催化剂用量 2.0 g 胺酮比为 2∶1，溶剂 50 mL，反应时间 48 h，使用环己烷、甲苯和二甲苯为溶剂，合成 N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺，结果见图 1. 可以看出，随着使用的分水剂的沸点的升高，产率增加. 这是由于环己烷的沸点为 80 ℃、甲苯的沸点为 110 ℃. 两者与水共沸时，体系反应温度低. 反应速率慢. 在其它实验条件不变的情况下，使用更高沸点的对二甲苯(138 ℃)为分水剂，可以提高反应温度，增加反应速率，同时加速水从反应体系中分出.

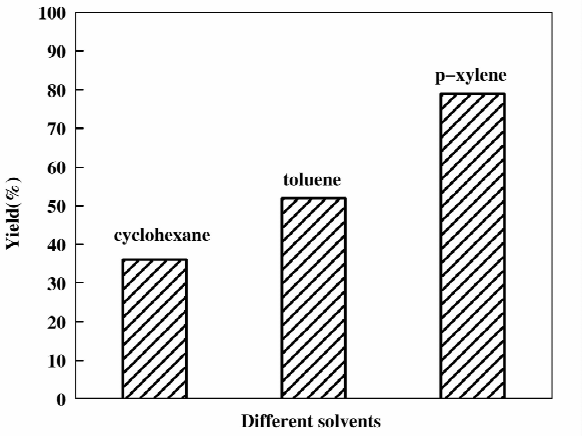


图 1 反应溶剂对收率的影响

Fig. 1 Influences of solvents on yields

2.2 不同固体酸催化剂的催化效果的比较

以二甲苯为带水剂，苯胺/二氟二苯甲酮摩尔比为 2.0∶1，催化剂用量 2.0 g，考察了不同固体酸催化剂对二氟二苯甲酮亚胺反应的催化性能影响. 首先使用强酸性交联聚苯乙烯树脂 Amberlyst 15 为催化剂. 使用该催化剂是因为，它具有强酸性(H_0 < -2.2)和高酸量(4.8 mmol/g)，是有机合成上常用的固体酸催化剂. 从表中可见，Amberlyst 15 催化具有一定的催化效果，可以达到 79% 的收率. 但在实验中发现，催化剂的颗粒有粘连的现象. 分析

可能原因是，在此温度下高分子酸催化剂不稳定. 因此对催化剂进行了比表面和酸量的测定(表 1). 可以发现，高分子催化剂的比表面积由新鲜催化剂的 47 m^2/g 下降为 31 m^2/g，酸量由 4.8 mmol/g 下降为 3.2 mmol/g. 此外，再次用于反应时，产物的收率变为原来的一半(41%). 文献也曾报道，磺化聚苯乙烯高分子催化剂使用温度低于 120 ℃[16,17]. 高分子催化剂在此实验温度下不稳定，因此，不适合作为合成 N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺的催化剂.

表 1 催化剂的比表面积、酸量及催化效果

Table 1 the BET surface area, acid concentration and catalytic activity of the catalyst

Catalyst	BET Surface area (m^2/g)	Acid concentration (mmol/g)	Yield
MCM-41(Al)	890	0.14 [a]	21
H-ZSM-5	398 (392) [c]	1.27 [a]	91
Na-ZSM-5	405	0.82 [a]	35
Amberlyst 15	47 (31) [c]	4.8 (3.1) [b]	79

a: the acid concentration was measured by desorption NH_3; b: the acid concentration was determined by acid-base titration; c: the value in the bracket is the BET surface area after reaction.

而分子筛催化剂，与高分子催化剂相比，具有高的热稳定性. 反应后 HZSM-5 分子筛的比表面积为 392 m^2/g 与反应前的比表面积(398 m^2/g)基本一致. 同时，虽然 HZSM-5 催化剂的酸量比高分子催化剂的酸量低，但其催化效果远远高于 Amberlyst 15，产物收率大于 90%. 因此，HZSM-5 催化剂优异的催化效果可以归因于高的比表面积. 基于以上结果，具有更高比表面积的介孔分子筛 MCM-41 (890 m^2/g)被使用. 但评价后发现，其催化效果很差，产物收率只有 21%.

因此，考虑可能是分子筛催化剂酸中心的强弱和数量对反应起决定作用. 对分子筛催化剂进行了 NH_3-TPD 表征，结果见图 2. 从图中可以看出，H 型 ZSM-5 分子筛具有强酸和弱酸中心，Na-ZSM-5 和 MCM-41 不具有强酸中心. 考虑到 H 型和 Na 型 ZSM-5 分子筛的比表面积接近，因此，催化效果巨大差异是由 ZSM-5 分子筛的强酸中心造成的. 分子筛催化剂强酸中心的进一步增加，以提高催化效果，我们将在今后的工作中继续研究. 值得注意的是，文献报道的条件下，以对甲基苯磺酸为催化剂的产物收率为 60% ~70%[9,10]，我们重复了文献的方法，发现由于使用了低沸点的溶剂，即使延长反应时间到 48 h，原料 4,4'-二氟二苯甲酮仍不能完全转化. 而 4,4'-二氟二苯甲酮与产物 N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺均为固体. 分离两者需要多步重结晶，且得到的产物纯度不高. 而使用固体酸 HZSM-5 催化剂在高沸点溶剂下，可以在 24 h 使原料 4,4'-二氟二苯甲酮完全转化，提高了合成 N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺的收率、简化纯化步骤.

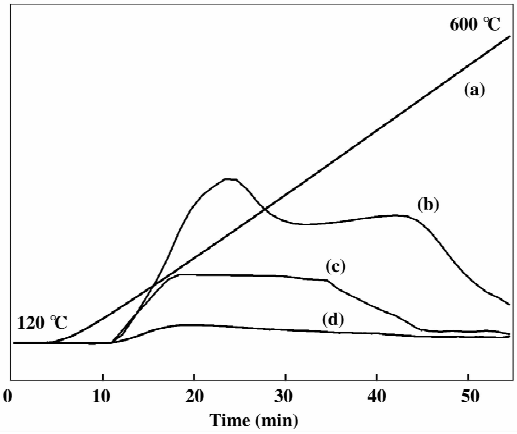


图 2 分子筛催化剂的 NH_3-TPD 图

Fig. 2 The NH_3-TPD profiles of different zeolites

(a) temperature, (b) H-ZSM-5, (c) Na-ZSM-5 and (d) MCM-41(Al)

2.3 胺酮比对反应的影响

以 HZSM-5 为催化剂，对二甲苯为溶剂，反应时间 24 h，研究了不同的苯胺/二氟二苯甲酮摩尔比对产率的影响(图 3). 在苯胺/二氟二苯甲酮摩尔比较低时(1.1∶1)，收率较低(23%). 随着摩尔比的增加，产率逐渐增加，当苯胺/二氟二苯甲酮

摩尔比达到 2.0 时，收率最高，达到 91%．继续增加苯胺/二氟二苯甲酮摩尔比到 3.0，收率反而降低，这是由于在一定范围内，增加苯胺的浓度，平衡向生成物方向移动，有利于二氟二苯甲酮的转化．而加入过多的苯胺，使得反应物二氟二苯甲酮的浓度降低，反应速率变慢．此外，苯胺的沸点为 110 ℃，其含量的增加会降低了反应体系的温度．以上两个因素共同影响，导致反应速率降低，达到二氟二苯甲酮完全转化的反应时间变长．因此，合适的苯胺和二氟二苯甲酮摩尔比为 2.0∶1．

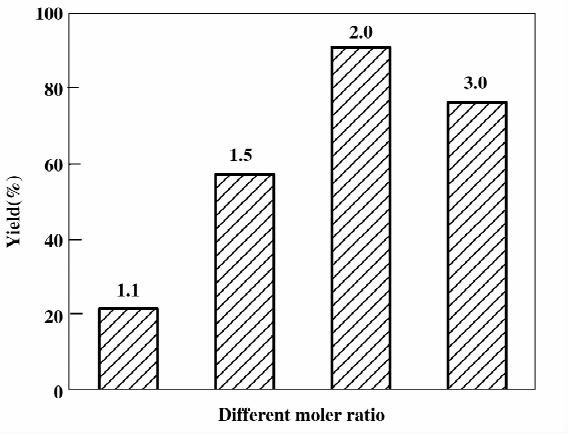


图 3 苯胺/二氟二苯甲酮摩尔比对收率的影响

Fig. 3 The influence of aniline and 4,4′-bifurobenzeketone mole ratio on yields

2.4 催化剂用量对缩合反应的影响

催化剂用量是影响反应的重要因素，以 HZSM-5 为催化剂，苯胺/二氟二苯甲酮摩尔比为 2.0∶1，反应时间 24 h，考察了不同催化剂用量对收率的影响，当催化剂用量为 0.5 g 时．产物 N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺的收率较低(约 20%)．催化剂用量增加到 1 g 时，收率为 57%．当用量为 2.0 g 时．可以达到 91%．随着催化剂用量继续增加，产物的收率反而降低，这可能是因为催化剂对产物有吸附，用量多的催化剂吸附了更多的产物．影响了收率，综合以上因素，选择催化剂用量为 2.0 g 较适宜．

2.5 催化剂的重复使用性能

在适宜反应条件下，即二氟二苯甲酮 0.1 mol，苯胺 0.2 mol，HZSM-5 催化剂 2.0 g，对二甲苯为溶剂，回流温度下反应 24 h．考察了催化剂的重复利用性能．每次反应结束后，过滤分离出催化剂，直接用于下次反应，其反应性能见图 5．结果表明 HZSM-5 催化剂在此反应中很稳定，重复使用 4 次，

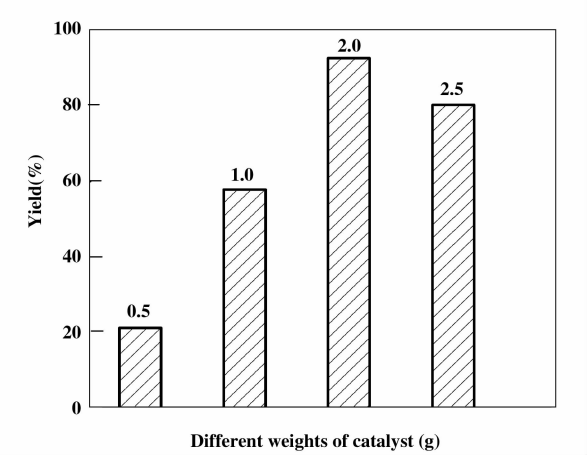


图 4 催化剂用量对反应收率的影响

Fig. 4 The influences of catalyst dosage on yields

产物 N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺收率维持在 90% 左右．

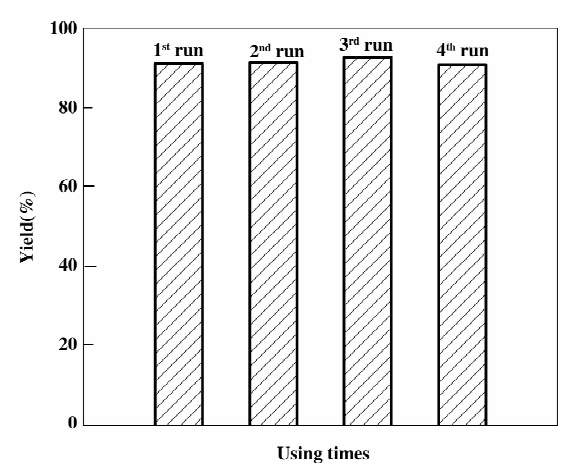
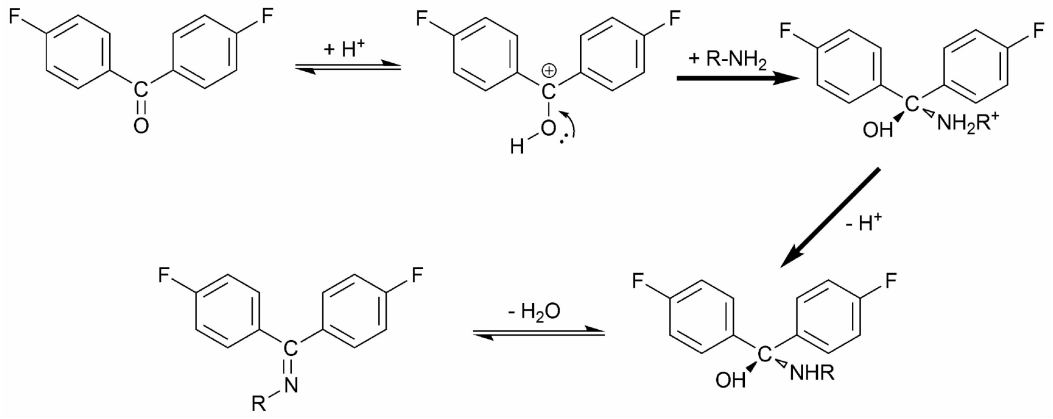


图 5 HZSM-5 催化剂的重复利用性能

Fig. 5 The catalytic recycles of HZSM-5

2.6 反应机理

该反应为酸催化反应，其机理可能是按下述过程进行的(图示 1)：首先是催化剂的氢质子进攻羰基氧原子，碳氧双键断裂成单键．苯胺作为亲核试剂，氨基进攻羰基碳原子，生成半酰胺．半酰胺脱水得到酮亚胺．由于酮亚胺的生成是可逆的，所以在有机合成中用于保护羰基．在反应中，使用分水器分出反应产生的副产物水，可使平衡向生成 N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺方向移动．相对高温有利于反应的进行．这一机理和本文使用高沸点的溶剂在高温下进行反应，会提高反应速率的结果相符合．



图示 1 二氟二苯甲酮和苯胺缩合的反应机理 R = Ar

Scheme 1 The reaction mechanism of 4,4′-bifurobenzeketone and aniline

2.7 产物表征

实验所得二氟二苯甲酮和苯胺缩合产品为淡黄色针状结晶. 产品的熔点为 111.2 ~ 111.9 ℃(文献值:113 ~ 115 ℃[10]), 产品的 H^1 NMR(核磁共振谱)见图 6. 在核磁谱图中, 每个氢的化学位移都很好的归属, 没有原料或者杂质的峰出现, 并且积分比值与不同氢原子理论比值相符. 熔点和核磁共振谱表征说明产品具有很高的纯度. 该化合物用于高分子合成的实验正在进行中.

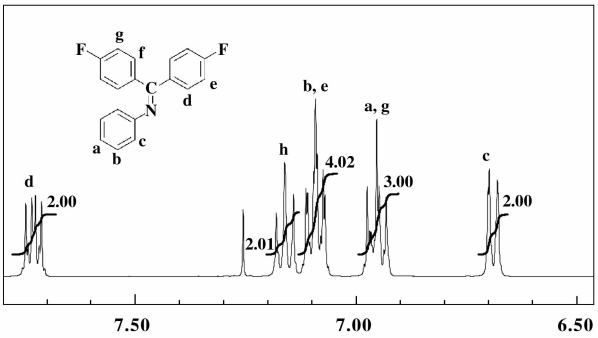


图 6 产物的 H^1 NMR 谱

Fig. 6 H^1 NMR spectrum of product

3 结　　论

以对二甲苯为溶剂和分水剂, 固体酸催化剂 HZSM-5 分子筛能有效催化二氟二苯甲酮和苯胺缩合合成 N-(双(4-氟苯基)亚甲基)苯胺, 优化条件下, 产物收率大于 90%. 而且该催化剂易于从反应体系中分离, 可重复利用多次, 产物收率维持不变. 本合成方法操作简单, 环境友好, 具有良好的应用前景.

参考文献:

[1] Attwood T E, Dawson P C, Freeman J L, *et al.* Synthesis and properties of polyaryletherketones[J]. *Polymer*, 1981, **22**: 1 096 – 1 103

[2] HergenrotherP M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: an overview[J]. *High Perform. Polym.* 2003, **15**: 3 – 45

[3] Brink A E, Gutzeit S, Lin T, *et al.* Fine polymeric powders from poly(aryleneether ketone)s[J]. *Polymer*, 1993, **34**: 825 – 829

[4] Liu YanJun (刘彦军), Jian XiGao (赛锡高), Liu ShengJun (刘圣军), *et al.* Synthesis and characterization of poly(ether Ketone Ketone) containing the phthalazinone moiety (含二氮杂萘酮结构新型聚芳醚系列高性能聚合物的合成与性能)[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2003, **4**: 469 – 474

[5] Li BinYao(李滨耀), Zhuang GuoQing(庄国庆), Zhang Yan(张　延), *et al.* The rheological behaviors of phenolphthalein polyether-ether-sulfone and polyether-ether-ketone blends at rlevated temperature (酞侧基聚芳醚砜和聚芳醚酮共混物的高温流变行为)[J]. *Acta Polymerica Sinica.* (高分子学报), 1994, **3**: 289 – 291

[6] Colquhoun H M, Hodge P, Paoloni F P V, *et al.* Reversible, nondegradative conversion of crystalline aromatic poly(ether ketone)s into organo-soluble poly(ether dithioketal)s[J]. *Macromolecules*, 2009, **42**: 1 955 – 1 963

[7] Manolakis I, Cross P, Colquhoun H M. Direct iminization of PEEK [J]. *Macromolecules*, 2011, **44**: 7 864 – 7 867

[8] Roovers J, Cooney J D, Toporowski P M. Synthesis and characterization of narrow molecular weight distribution fractions of poly(ary1 ether ether ketone). [J]. Macromolecules, 1990, **23**: 1 611 – 1 618

[9] Bourgeois Y, Devaux J, Legras R. Synthesis of a soluble poly(ether ketone) prepolymer[J]. *Polymer*, 1996, **37**: 3 171 – 3 176

[10] Qi Y, Chen T, Xu J. Synthesis of cyclic precursors of poly (ether ether ketone) [J]. *Polymer Bulletin*, 1999, **42**: 245 – 249

[11] Liang Xuezheng(梁学正), Gao Shan(高 珊), Yu Xinyu(于心玉), *et al.* Study on catalytic synthesis of 1,3-benzodioxoles by HMCM-22 zeolite (HMCM-22 分子筛催化 1,3-苯并二噁茂烷类化合物合成的研究) [J]. *Journal of Molecular catalysis* (China) (分子催化), 2006, **6**: 520 – 524

[12] Jiménez-Morales I, Santamaria-González J, Maireles-Torres P, *et al.* Calcined zirconium sulfate supported on MCM-41 silica as acid catalyst for ethanolysis of sunflower oil[J]. *Appl. Catal. B*, 2011, **103**: 91

[13] Toda M, Takagaki A, Okamura M, *et al.* Biodiesel made with sugar catalyst[J]. *Nature*, 2005, **438**: 178

[14] do Nascimento L A S, Tito L M Z, angelica T S, *et al.* Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin [J]. *Appl. Catal. B*, 2011, **101**: 495

[15] Ji J Y, Zhang G H, Chen H Y, *et al.* Sulfonated graphene as water-tolerant solid acid catalyst [J]. *Chem. Sci.*, 2011, **2**: 484

[16] Kiss A A, Omota F, Dimian A C, *et al.* The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation [J]. *Top. Catal.* 2006, **40**: 141 – 150

[17] Mitsutani A. Future possibilities of recently commercialized acid/base-catalyzed chemical processes[J]. *Catalysis Today*, 2002, **73**: 57 – 63

Synthesis of N-(bis(4-fluorophenyl)methylene)aniline from Bifurobenzeketone and Aniline over Solid Acid Catalyst

BAI Yong[1], WANG Zhi-qiang[1*], FU Biao[1], LIU Hai-yan[1], WANG Zhi-jia[2], ZHANG Zhong-biao[1*]

(1. *Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Environment*, *Tianjin Normal University*, *Tianjin* 300387, *China*; 2. *The fifth project offices of Huabei foundation building Co.*, *Ltd.*, *Renqiu* 062552, *China*)

Abstract: N-(bis(4-fluorophenyl)methylene) was synthesized from 4,4′-bifurobenzeketone and aniline using the solid acid catalysts. The catalytic performances of different solid catalysts such as H-ZSM-5, Na-ZSM-5, MCM-41 (Al) and strong ion-exchanged resin Amberlyst 15 were tested. The acidic properties of those catalysts were determined by NH_3-TPD. The relationship between acidic property of catalyst and catalytic performance was explained. The reaction conditions such as the dosages of catalyst, solvents, mole ratio of aniline and bifuroenzeketone together with the concentration of reagents were investigated. The product N-(bis(4-fluorophenyl)methylene) was characterized by melting point measurement and NMR spectra. The catalytic results showed that HZSM-5 zeolite had better performance. Under the optimal conditions that dimethylbenze as solvent, 0.1 moles bifurobenzeketone, 0.2 moles aniline, and 2.0 g catalyst reacted for 12 hours, the yield of N-(bis(4-fluorophenyl)methylene) was 91%. Besides this, the solid catalyst can be easily separated and reused.

Key words: N-(bis(4-fluorophenyl)methylene)aniline; solid acid catalysis; HZSM-5; ketimine