



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110845391 B

(45) 授权公告日 2021.02.19

(21) 申请号 201911136833.X

(22) 申请日 2019.11.19

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110845391 A

(43) 申请公布日 2020.02.28

(73) 专利权人 陕西科技大学  
地址 710021 陕西省西安市未央区大学园

(72) 发明人 郭睿 徐康 张晓飞 闫育蒙  
马丽娟

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任  
公司 61200

代理人 张海平

(51) Int. Cl.

C07D 209/48 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

(56) 对比文件

DE 1806584 A, 1969.09.11

CN 105985770 A, 2016.10.05

CN 108117506 A, 2018.06.05

Georgios Papazoglou et

al..55.Biosynthesis of the spermine  
alkaloid aphelandrine.《Helvetica Chimica  
Acta》.1991,第74卷(第3期),第565-571页.

杨欢欢,等..邻苯二甲酰亚胺苯磺酸酯的合  
成研究.《浙江化工》.2015,第46卷(第7期),第  
40-41页.

审查员 徐永幸

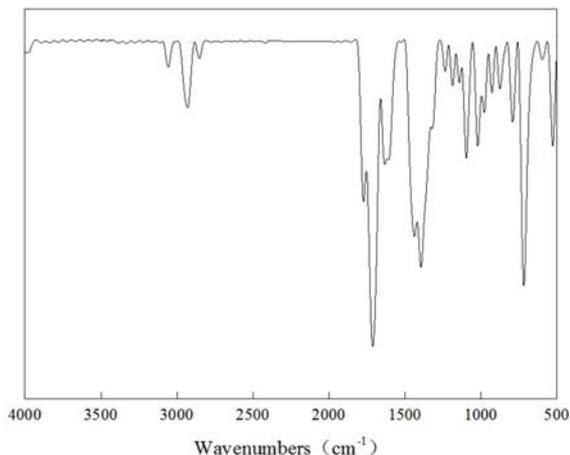
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺及其制备方法

(57) 摘要

本发明N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺及其制备方法,包括如下步骤,步骤1,将双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺、丙烯酰氯和氢氧化钠溶解在二氯甲烷中得到混合体系A;步骤2,将混合体系A在20~30℃反应,得到混合体系B;步骤3,依次将混合体系B中的二氯甲烷和杂质去除后得到;在氢氧化钠提供的碱性条件下,双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺中心处的活性伯胺与丙烯酰氯发生酰化反应,酰氯中的氯原子有吸电子效应,增强了碳原子的亲电性,更容易受到仲胺上H原子的进攻,从而脱去一份子HCl,制备N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺,其热稳定性和荧光性能均较好。



1. N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,其特征在于,包括如下步骤,步骤1,将双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺、丙烯酰氯和氢氧化钠溶解在二氯甲烷中得到混合体系A;

步骤2,将混合体系A在20~30℃反应,得到混合体系B;

步骤3,依次将混合体系B中的二氯甲烷和杂质去除后,得到N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺。

2. 根据权利要求1所述的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,其特征在于,步骤1中,双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺按如下步骤制得,

步骤1a,将二乙烯三胺、邻苯二甲酸酐和冰乙酸组成的混合体系加热至90~100℃,二乙烯三胺的质量、邻苯二甲酸酐的质量和冰乙酸的体积之比为2.43~3.86g:9.27~12.95g:40~60ml,得到混合体系a;

步骤1b,将混合体系a升温至115~130℃后反应1~4h,在升温过程中持续加入甲苯,甲苯与步骤1a中冰乙酸的体积之比为20~30:40~60,得到混合体系b;

步骤1c,依次将混合体系b中的冰乙酸和杂质去除后,得到产物,将产物依次洗涤、烘干得到双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺。

3. 根据权利要求1所述的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,其特征在于,步骤1中,双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的质量、丙烯酰氯的体积和氢氧化钠的质量之比为3.63~4.56g:1138~1300 $\mu$ l:0.24~0.384g。

4. 根据权利要求1所述的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,其特征在于,步骤1先分别将双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺和丙烯酰氯溶解在二氯甲烷中,之后将得到的两个溶液混合,形成混合液,最后在混合液中加入氢氧化钠得到混合体系A。

5. 根据权利要求4所述的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,其特征在于,双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺和二氯甲烷溶解时,双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的质量和二氯甲烷的体积之比为3.63~4.56g:50~60ml。

6. 根据权利要求4所述的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,其特征在于,丙烯酰氯和二氯甲烷溶解时,丙烯酰氯和二氯甲烷的体积比为1.138~1.3:20~30。

7. 根据权利要求1所述的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,其特征在于,步骤1中,混合体系A在所述反应温度下反应4~6h,得到混合体系B。

8. 根据权利要求1所述的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,其特征在于,步骤3中,将混合体系B依次用蒸馏水和氯化钠溶液洗涤,得到洗涤液A,向洗涤液A中加入无水硫酸镁去除洗涤液A中的水分,之后过滤吸附有水分的硫酸镁,得到有机相A,最后向有机相A中加入阻聚剂后蒸出二氯甲烷,得到N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺。

9. 一种由权利要求1~8中任意一项所述的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法得到的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺。

## N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于酰亚胺类化合物制备技术领域,具体为N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 酰亚胺类化合物是一类在生物学、合成化学、医学和聚合物化学中应用广泛的一类有机物,酰亚胺类化合物具有独特的分子结构,其杂化轨道的N原子具有孤对电子,有良好的配位能力,常常表现出良好的抗癌、抗菌和抗病毒等活性。酰亚胺因其微弱的荧光活性,可以和具有生理活性的硫醇半胱氨酸及谷胱苷肽等定量反应,生成具有强烈荧光性的物质,可用于疾病的监测和临床诊疗;酰亚胺类化合物还可用于合成一些重要的生物天然产物如全霉素、猪胆红素等,在聚合物化学中可以作为合成聚酰胺高聚物的单体,因此国内外对该类化合物的研究十分活跃,研究重点主要集中在其合成上。邻苯二甲酰亚胺衍生物具有抗炎、抗癫痫、抗菌和抗肿瘤等生物活性。因此,邻苯二甲酰亚胺类化合物的合成备受关注。

[0003] 《中国学位论文数据库》2008,南京农业大学黄月芳2008年6月的硕士学位论文中,黄月芳采用邻苯二甲酸酐法合成了一系列葡萄糖肽类化合物,并进行了初步的杀菌活性实验,发现其对蔬菜灰霉病菌、小麦纹枯病菌、小麦赤霉病菌和水稻恶苗病菌均有一定的杀菌活性。《山东化工》2017,46(17):1-3的文章中,王庭钢等通过对N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺进行研究,得出该化合物可用作医药和农药的中间体,在纸浆生物漂白工艺常作为中介体物质,并对其合成工艺参数进行优化。《热固性树脂》2017,32(04):15-19的文章中,杨欢欢等通过研究表明N-羟基邻苯二甲酰亚胺苯磺酸酯在深紫外光刻中能起到化学增幅的作用,该类化合物在一定强度的紫外光照下会产生酸,这种酸性产物在加热条件下可以促进聚合物分子链断裂,从而增强光刻胶材料曝光前后的溶解能力的差异,在聚合物分子链断裂的过程中再次分解出酸,能继续催化光刻胶分子发生反应,从而大幅度提高了光刻胶的光敏性。

[0004] 综上所述,酰亚胺类化合物研究广泛,可应用在生物学、合成化学、医学和聚合物化学,所以进一步制备酰亚胺类化合物是很有必要的。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的问题,本发明提供N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺及其制备方法,操作简单,生产成本低,耗时少,后处理方便,合成路线易于生产且产物的转化率和纯度较高。

[0006] 本发明是通过以下技术方案来实现:

[0007] N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,包括如下步骤,

[0008] 步骤1,将双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺、丙烯酰氯和氢氧化钠溶解在二氯甲烷中得到混合体系A;

[0009] 步骤2,将混合体系A在20~30℃反应,得到混合体系B;

[0010] 步骤3,依次将混合体系B中的二氯甲烷和杂质去除后,得到N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺。

[0011] 优选的,步骤1中,双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺按如下步骤制得,

[0012] 步骤1a,将二乙烯三胺、邻苯二甲酸酐和冰乙酸组成的混合体系加热至90~100℃,二乙烯三胺的质量、邻苯二甲酸酐的质量和冰乙酸的体积之比为(2.43~3.86)g:(9.27~12.95)g:(40~60)ml,得到混合体系a;

[0013] 步骤1b,将混合体系a升温至115~130℃后反应1~4h,在升温过程中持续加入甲苯,甲苯与步骤1a中冰乙酸的体积之比为(20~30):(40~60),得到混合体系b;

[0014] 步骤1c,依次将混合体系b中的冰乙酸和杂质去除后,得到产物,将产物依次洗涤、烘干得到双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺。

[0015] 优选的,步骤1中,双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的质量、丙烯酰氯的体积和氢氧化钠的质量之比为(3.63~4.56)g:(1138~1300) $\mu$ l:(0.24~0.384)g。

[0016] 优选的,步骤1先分别将双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺和丙烯酰氯溶解在二氯甲烷中,之后将得到的两个溶液混合得到混合体系A。

[0017] 进一步,双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺和二氯甲烷溶解时,双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的质量和二氯甲烷的体积之比为(3.63~4.56)g:(50~60)ml。

[0018] 进一步,丙烯酰氯和二氯甲烷溶解时,丙烯酰氯和二氯甲烷的体积比为(1.138~1.3):(20~30)。

[0019] 优选的,步骤1中,混合体系A在所述反应温度下反应4~6h,得到混合体系B。

[0020] 优选的,步骤3中,将混合体系B依次用蒸馏水和氯化钠溶液洗涤,得到洗涤液A,向洗涤液A中加入无水硫酸镁去除洗涤液A中的水分,之后过滤吸附有水分的硫酸镁,得到有机相A,最后向有机相A中加入阻聚剂后蒸出二氯甲烷,得到N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺。

[0021] 一种由上述任意一项所述的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法得到的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0023] 本发明N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,在氢氧化钠提供的碱性条件下,双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺中心处的活性伯胺与丙烯酰氯发生酰化反应,酰氯中的氯原子有吸电子效应,增强了碳原子的亲电性,更容易受到仲胺上H原子的进攻,从而脱去一份子HCl,形成酰胺结构,制备了一种N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺化合物;氢氧化钠作为催化剂可以使之后的除杂方便并且提高产物的转化率,并且得到的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺热稳定性和荧光性能均较好。

## 附图说明

[0024] 图1为本发明实施例1制备的双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的傅里叶红外图。

[0025] 图2为本发明实施例1制备的双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的<sup>1</sup>H NMR图。

[0026] 图3为本发明的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备过程示意图。

[0027] 图4为本发明实施例1制备的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的傅里叶红外示意图。

[0028] 图5为本发明实施例1制备的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的<sup>1</sup>H NMR图。

[0029] 图6为本发明实施例1制备的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的荧光光谱图。

[0030] 图7为本发明实施例1制备的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的热稳定分析图。

### 具体实施方式

[0031] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步的详细说明,所述是对本发明的解释而不是限定。

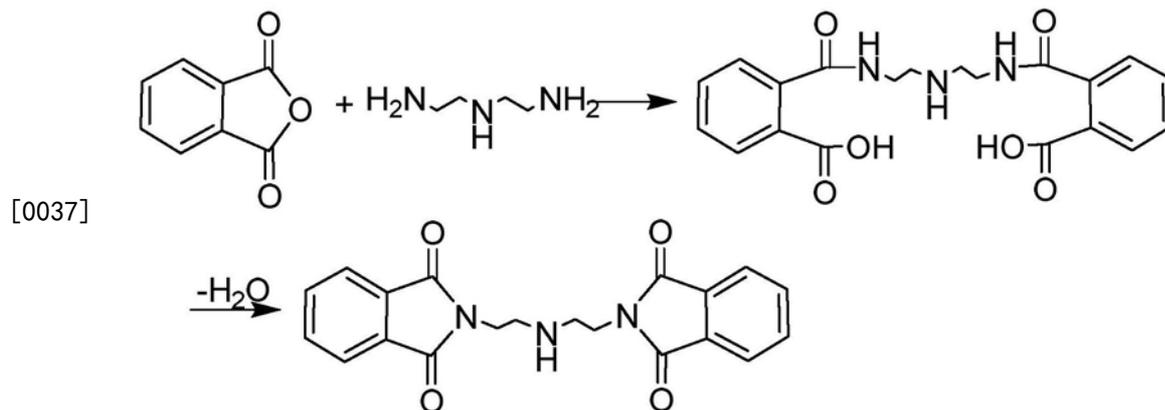
[0032] 本发明通过两步法合成一种邻苯二甲酰类化合物N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺,制备过程的化学反应过程如图3所示:双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺中心处的活性伯胺在碱性条件下,与丙烯酰氯发生酰化反应,酰氯中的氯原子有吸电子效应,增强了碳原子的亲电性,更容易受到仲胺上H原子的进攻,从而脱去一份子HCl,形成酰胺结构,合成N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺。

[0033] 本发明N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的具体制备过程包括如下步骤,

[0034] 步骤1,将3.63~4.56g双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺和50~60ml二氯甲烷加入装有搅拌器的三口烧瓶中,使双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺得以溶解;

[0035] 双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的制备方法,通过邻苯二甲酸酐与二乙烯三胺发生亲电取代-消除反应得到,其中采用冰乙酸做溶剂,这样可以起到质子催化作用且成本较低,用甲苯作为携水剂,这样可通过闭环作用将反应中生成的水快速分离出来,使反应向正向移动,提高了产物的产率;

[0036] 其中亲电取代-消除的原理如下,



[0038] 具体包括如下步骤,

[0039] 步骤1a,在油浴中放置装有搅拌器的三口烧瓶,将2.43~3.86g二乙烯三胺,9.27~12.95g邻苯二甲酸酐,40~60ml冰乙酸加入三口烧瓶中,之后从室温加热至90~100℃,此时进行开环反应;

[0040] 步骤1b,取20~30ml甲苯装入滴液漏斗内准备滴加;

[0041] 步骤1c,在一直加热的情况下,边搅拌边滴加甲苯,以恒定的速率在30min滴完即可,具体速率不影响反应的进行,升温至115~130℃,温度越高越有利于闭环,继续反应1~

4h;

[0042] 步骤1d,反应结束后,冷却至室温,此时得到的混合体系为黄色,将该混合体系在60~80℃进行旋蒸直至没有液体流出,即为除去溶剂冰乙酸,得到深黄色粘稠的混合体系;

[0043] 步骤1e,将该混合体系置于烧杯中,用50~60℃的热乙醇洗涤,以便其他杂质可以溶解在其中,搅拌后静置12~24h,直至白色沉淀不再增加;

[0044] 步骤1f,将步骤5得到的混合体系抽滤后得到白色沉淀,将该白色沉淀在50~60℃干燥12~24h,称重,重复操作3~4次,即得到双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺;

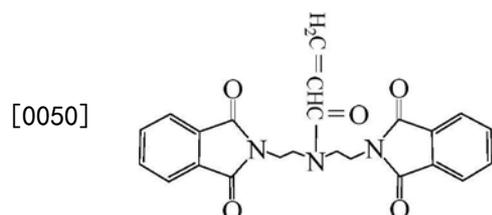
[0045] 步骤2,将1138~1300μL丙烯酰氯溶于20~30ml二氯甲烷中之后加入到恒压滴液漏斗中,使丙烯酰氯得以溶解并有效控制之后反应的进行;

[0046] 步骤3,取0.24~0.384g氢化钠加入三口烧瓶中,氢化钠是碱性缚酸剂,之后除杂方便并且能提高产物的转化率;

[0047] 步骤4,冰水浴条件下搅拌,一般在0~5℃,缓慢滴加装有丙烯酰氯的二氯甲烷溶液,0.5~1h滴完,由于加丙烯酰氯是放热反应,为了防止滴加时反应剧烈,所以在冰水浴条件下滴加;

[0048] 步骤5,滴加完后升温至20~30℃,然后在通氮气保护下反应4~6h,除空气中水分,防止氢化钠分解;

[0049] 步骤6,反应完后用蒸馏水洗涤2~3次,再用质量分数为12%浓氯化钠溶液100ml洗涤2~3次,用无水硫酸镁干燥,旋蒸出溶剂,通过这些方式最终去除了杂质和绝大部分溶剂,得到浅黄色油状液体,再加入阻聚剂对苯二酚,防止少量的丙烯酰氯发生聚合反应,最后进行减压蒸馏,得到N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺,其化学式为:



[0051] 相对分子质量为417.37。

[0052] 实施例1

[0053] 本发明N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,具体过程是:

[0054] 步骤1,将3.63g双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺和50ml二氯甲烷加入装有搅拌器的三口烧瓶中;

[0055] 步骤2,将1138μL丙烯酰氯溶于20ml二氯甲烷中之后加入到恒压滴液漏斗中;

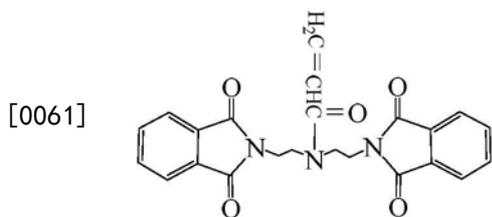
[0056] 步骤3,取0.24g氢化钠加入三口烧瓶中;

[0057] 步骤4,冰水浴条件下搅拌,缓慢滴加装有丙烯酰氯的二氯甲烷溶液,0.5h滴完;

[0058] 步骤5,滴加完后升温至20℃,通氮气保护下反应4h;

[0059] 步骤6,反应完后用蒸馏水洗涤2次,再用质量分数为12%浓氯化钠溶液100ml洗涤2次,用无水硫酸镁干燥,旋蒸出溶剂,得到浅黄色油状液体,再加入阻聚剂,进行减压蒸馏,得到N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺,测定胺值为3.01mgKOH/g,说明产物的转化率很高。

[0060] 其中步骤6中所得到的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的化学式为:



[0062] 相对分子质量为417.37。

[0063] 上述双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的制备具体包括如下步骤，

[0064] 步骤1a, 在油浴中放置装有搅拌器的三口烧瓶, 将2.78g二乙烯三胺, 9.27g邻苯二甲酸酐, 40ml冰乙酸加入三口烧瓶中, 之后从室温加热至90℃, 此时进行开环反应;

[0065] 步骤1b, 取20ml甲苯装入滴液漏斗内准备滴加;

[0066] 步骤1c, 在一直加热的情况下, 边搅拌边滴加甲苯, 在30min滴完即可, 具体速率不影响反应的进行, 升温至115℃, 温度越高越有利于闭环, 继续反应4h;

[0067] 步骤1d, 反应结束后, 冷却至室温, 此时得到的混合体系为黄色, 将该混合体系在60℃进行旋蒸直至没有液体流出, 即为除去溶剂冰乙酸, 得到深黄色粘稠的混合体系;

[0068] 步骤1e, 将该混合体系置于烧杯中, 用50℃的热乙醇洗涤, 以便其他杂质可以溶解在其中, 搅拌后静置24h, 直至白色沉淀不再增加;

[0069] 步骤1f, 将得到的混合体系抽滤后得到白色沉淀, 将该白色沉淀在50℃干燥24h, 称重, 重复操作3次, 即得到双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺, 产率为62.32%。

[0070] 图1为实施例1所制备的双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的傅里叶红外图, 3330 $\text{cm}^{-1}$ 的单峰是仲胺-N-H伸缩振动峰, 2943 $\text{cm}^{-1}$ 和2874 $\text{cm}^{-1}$ 是-CH<sub>2</sub>-的C-H伸缩振动峰, 1775 $\text{cm}^{-1}$ 和1712 $\text{cm}^{-1}$ 是酰亚胺环上C=O伸缩振动, 1392 $\text{cm}^{-1}$ 是酰亚胺环上C-N伸缩振动峰, 1040 $\text{cm}^{-1}$ 是直链上C-N伸缩振动峰, 717 $\text{cm}^{-1}$ 是1,2-邻二取代苯环C-H面外弯曲振动的特征吸收峰。

[0071] 图2为该双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的<sup>1</sup>H NMR图,  $\sigma=1.64\text{ppm}$ 为-N-H化学位移,  $\sigma=2.98\text{ppm}$ 是-CH<sub>2</sub>-的C-H的化学位移,  $\sigma=3.80\text{ppm}$ 是酰亚胺环上相连-CH<sub>2</sub>-的C-H的化学位移,  $\sigma=7.70\text{ppm}$ 和 $\sigma=7.73\text{ppm}$ 是苯环上H的化学位移, 因此可以说明按照上述化学式形成的双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺已成功合成。

[0072] 图4为N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的傅里叶红外示意图, 从图中可以看出, 在3332.93 $\text{cm}^{-1}$ 没有出峰, 说明产物的转化率很高, 2943 $\text{cm}^{-1}$ , 2874 $\text{cm}^{-1}$ 是-CH<sub>2</sub>-的C-H伸缩振动峰, 1775 $\text{cm}^{-1}$ , 1712 $\text{cm}^{-1}$ 是酰亚胺环上C=O伸缩振动, 在1635.97 $\text{cm}^{-1}$ 出现C=C-峰, 1392 $\text{cm}^{-1}$ 是酰亚胺环上C-N伸缩振动峰, 1040 $\text{cm}^{-1}$ 是直链上C-N伸缩振动峰, 717 $\text{cm}^{-1}$ 是1,2-邻二取代苯环C-H面外弯曲振动的特征吸收峰, 表明N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺已经合成。

[0073] 图5为N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的<sup>1</sup>H NMR图, 从图中可以看出在 $\sigma=7.86\text{ppm}$ , 7.72ppm是苯环上H的化学位移;  $\sigma=6.57\text{ppm}$ , 6.04ppm, 5.54ppm是-CH=CH<sub>2</sub>的处C-H的化学位移;  $\sigma=3.96\text{ppm}$ ,  $\sigma=3.70\text{ppm}$ 是-CH<sub>2</sub>-的C-H的化学位移, 结构与预期相符合, 这些数据也表明N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺已经合成。

[0074] 图6为N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的荧光光谱图。从图中可以看出, 在380nm的波长激发下, N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺, 即AC-DETA-2PA的最大发射波长为489nm, 随着溶有N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的二氯甲烷浓度的增

加,荧光强度逐渐增加,最大荧光强度为 $4.08 \times 10^4$  a.u.,表明具有优良的荧光性质,在光学应用方面具有较高的价值。

[0075] 图7为N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的热重分析图,右侧坐标对应的曲线是热重的一次微分曲线,说明了热重的变化率。从图中可以看出在 $26^\circ\text{C} \sim 275^\circ\text{C}$ 时为缓慢失重,失重比例为5%,这主要是样品中自由水和结合水在升温过程的脱离造成的。在 $275^\circ\text{C}$ 开始样品失重加快,在 $275^\circ\text{C} \sim 495^\circ\text{C}$ 失重83%,其主要原因为酰亚胺基团和酰胺基团在此温度区间升温过程的断裂造成的,在 $495^\circ\text{C}$ 后失重趋于平缓,残碳量约为12%,表明N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺有较好的热稳定性。

[0076] 实施例2

[0077] 本发明N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,其中酰化反应的具体过程是:

[0078] 步骤1,将3.85g双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺和55ml二氯甲烷加入装有搅拌器的三口烧瓶中;

[0079] 步骤2,将1200 $\mu\text{L}$ 丙烯酰氯溶于25ml二氯甲烷中之后加入到恒压滴液漏斗中;

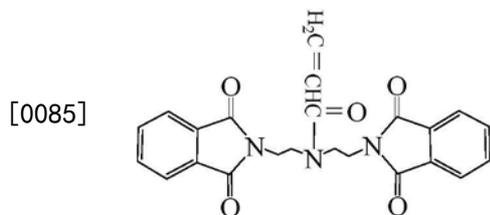
[0080] 步骤3,取0.30g氢氧化钠加入三口烧瓶中;

[0081] 步骤4,冰水浴条件下搅拌,缓慢滴加装有丙烯酰氯的二氯甲烷溶液,1h滴完;

[0082] 步骤5,滴加完后升温至 $25^\circ\text{C}$ ,通氮气保护下反应5h;

[0083] 步骤6,反应完后用蒸馏水洗涤3次,再用质量分数为12%浓氯化钠溶液100ml洗涤3次,用无水硫酸镁干燥,旋蒸出溶剂,得到浅黄色油状液体,再加入阻聚剂,进行减压蒸馏,得到N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺,测定胺值为 $3.34\text{mgKOH/g}$ ,说明产物的转化率很高。

[0084] 其中步骤6中所得到的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的化学式为:



[0086] 相对分子质量为417.37。

[0087] 上述双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的制备具体包括如下步骤,

[0088] 步骤1a,2.60g二乙烯三胺,10.08g邻苯二甲酸酐,50ml冰乙酸加入三口烧瓶中,之后从室温加热至 $97^\circ\text{C}$ ;

[0089] 步骤1b,取22ml甲苯装入滴液漏斗内准备滴加;

[0090] 步骤1c,在一直加热的情况下,边搅拌边滴加甲苯,30min滴完,升温至 $118^\circ\text{C}$ ,温度越高越有利于闭环,继续反应2h;

[0091] 步骤1d,反应结束后,冷却至室温,此时得到的混合体系为黄色,将该混合体系在 $65^\circ\text{C}$ 进行旋蒸直至没有液体流出,即为除去溶剂冰乙酸,得到深黄色粘稠的混合体系;

[0092] 步骤1e,将该混合体系置于烧杯中,用 $52^\circ\text{C}$ 的热乙醇洗涤,以便其他杂质可以溶解在其中,搅拌后静置22h,直至白色沉淀不再增加;

[0093] 步骤1f,将得到的混合体系抽滤后得到白色沉淀,将该白色沉淀在 $52^\circ\text{C}$ 干燥22h,

称重,重复操作4次,即得到双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺,产率为69.48%。

[0094] 实施例3

[0095] 本发明N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,其中酰化反应的具体过程是:

[0096] 步骤1,将4.23g双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺和60ml二氯甲烷加入装有搅拌器的三口烧瓶中;

[0097] 步骤2,将1250 $\mu$ L丙烯酰氯溶于30ml二氯甲烷中之后加入到恒压滴液漏斗中;

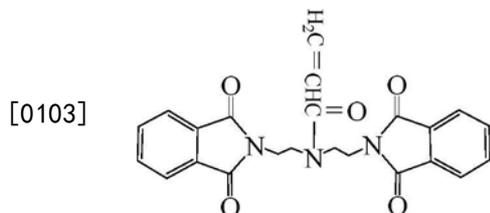
[0098] 步骤3,取0.35g氢化钠加入三口烧瓶中;

[0099] 步骤4,冰水浴条件下搅拌,缓慢滴加装有丙烯酰氯的二氯甲烷溶液,1h滴完;

[0100] 步骤5,滴加完后升温至30 $^{\circ}$ C,通氮气保护下反应6h;

[0101] 步骤6,反应完后用蒸馏水洗涤3次,再用质量分数为12%浓氯化钠溶液100ml洗涤3次,用无水硫酸镁干燥,旋蒸出溶剂,得到浅黄色油状液体,再加入阻聚剂,进行减压蒸馏,得到N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺,测定胺值为3.58mgKOH/g,说明产物的转化率很高。

[0102] 其中步骤6中所得到的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的化学式为:



[0104] 相对分子质量为417.37。

[0105] 上述双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的制备具体包括如下步骤,

[0106] 步骤1a,3.86g二乙烯三胺,11.087g邻苯二甲酸酐,55ml冰乙酸加入三口烧瓶中,之后从室温加热至92 $^{\circ}$ C;

[0107] 步骤1b,取24ml甲苯装入滴液漏斗内准备滴加;

[0108] 步骤1c,在一直加热的情况下,边搅拌边滴加甲苯,30min滴完,升温至130 $^{\circ}$ C,温度越高越有利于闭环,继续反应1h;

[0109] 步骤1d,反应结束后,冷却至室温,此时得到的混合体系为黄色,将该混合体系在70 $^{\circ}$ C进行旋蒸直至没有液体流出,即为除去溶剂冰乙酸,得到深黄色粘稠的混合体系;

[0110] 步骤1e,将该混合体系置于烧杯中,用54 $^{\circ}$ C的热乙醇洗涤,以便其他杂质可以溶解在其中,搅拌后静置20h,直至白色沉淀不再增加;

[0111] 步骤1f,将得到的混合体系抽滤后得到白色沉淀,将该白色沉淀在54 $^{\circ}$ C干燥20h,称重,重复操作3次,即得到双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺,产率为75.02%。

[0112] 实施例4

[0113] 本发明N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,其中酰化反应的具体过程是:

[0114] 步骤1,将4.23g双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺和60ml二氯甲烷加入装有搅拌器的三口烧瓶中;

[0115] 步骤2,将1300 $\mu$ L丙烯酰氯溶于30ml二氯甲烷中之后加入到恒压滴液漏斗中;

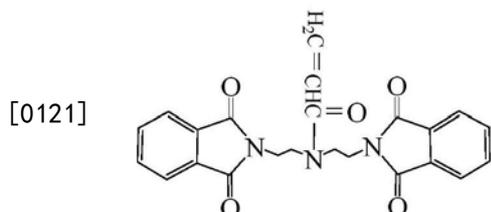
[0116] 步骤3,取0.384g氢化钠加入三口烧瓶中;

[0117] 步骤4,冰水浴条件下搅拌,缓慢滴加装有丙烯酰氯的二氯甲烷溶液,1h滴完;

[0118] 步骤5,滴加完后升温至30℃,通氮气保护下反应5h;

[0119] 步骤6,反应完后用蒸馏水洗涤3次,再用质量分数为12%浓氯化钠溶液100ml洗涤3次,用无水硫酸镁干燥,旋蒸出溶剂,得到浅黄色油状液体,再加入阻聚剂,进行减压蒸馏,得到N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺,测定胺值为3.20mgKOH/g,说明产物的转化率很高。

[0120] 其中步骤6中所得到的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的化学式为:



[0122] 相对分子质量为417.37。

[0123] 上述双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的制备具体包括如下步骤,

[0124] 步骤1a,2.43g二乙烯三胺,11.86g邻苯二甲酸酐,50ml冰乙酸加入三口烧瓶中,之后从室温加热至95℃;

[0125] 步骤1b,取30ml甲苯装入滴液漏斗内准备滴加;

[0126] 步骤1c,在一直加热的情况下,边搅拌边滴加甲苯,30min滴完,升温至125℃,温度越高越有利于闭环,继续反应3h;

[0127] 步骤1d,反应结束后,冷却至室温,此时得到的混合体系为黄色,将该混合体系在75℃进行旋蒸直至没有液体流出,即为除去溶剂冰乙酸,得到深黄色粘稠的混合体系;

[0128] 步骤1e,将该混合体系置于烧杯中,用56℃的热乙醇洗涤,以便其他杂质可以溶解在其中,搅拌后静置18h,直至白色沉淀不再增加;

[0129] 步骤1f,将得到的混合体系抽滤后得到白色沉淀,将该白色沉淀在56℃干燥18h,称重,重复操作3次,即得到双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺,产率为64.09%。

[0130] 实施例5

[0131] 本发明N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法,其中酰化反应的具体过程是:

[0132] 步骤1,将3.63g双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺和50ml二氯甲烷加入装有搅拌器的三口烧瓶中;

[0133] 步骤2,将1300μL丙烯酰氯溶于30ml二氯甲烷中之后加入到恒压滴液漏斗中;

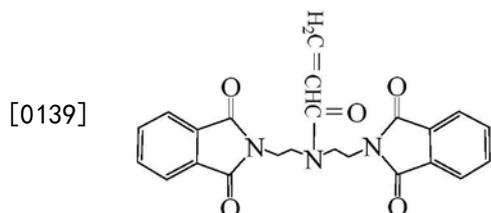
[0134] 步骤3,取0.384g氢化钠加入三口烧瓶中;

[0135] 步骤4,冰水浴条件下搅拌,缓慢滴加装有丙烯酰氯的二氯甲烷溶液,1h滴完;

[0136] 步骤5,滴加完后升温至25℃,通氮气保护下反应6h;

[0137] 步骤6,反应完后用蒸馏水洗涤3次,再用质量分数为12%浓氯化钠溶液100ml洗涤3次,用无水硫酸镁干燥,旋蒸出溶剂,得到浅黄色油状液体,再加入阻聚剂,进行减压蒸馏,得到N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺,测定胺值为3.23mgKOH/g,说明产物的转化率很高。

[0138] 其中步骤6中所得到的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的化学式为:



[0140] 相对分子质量为417.37。

[0141] 上述双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的制备具体包括如下步骤,

[0142] 步骤1a, 2.98g二乙烯三胺, 12.95g邻苯二甲酸酐, 45ml冰乙酸加入三口烧瓶中, 之后从室温加热至99℃;

[0143] 步骤1b, 取28ml甲苯装入滴液漏斗内准备滴加;

[0144] 步骤1c, 在一直加热的情况下, 边搅拌边滴加甲苯, 30min滴完, 升温至122℃, 温度越高越有利于闭环, 继续反应3.5h;

[0145] 步骤1d, 反应结束后, 冷却至室温, 此时得到的混合体系为黄色, 将该混合体系在80℃进行旋蒸直至没有液体流出, 即为除去溶剂冰乙酸, 得到深黄色粘稠的混合体系;

[0146] 步骤1e, 将该混合体系置于烧杯中, 用60℃的热乙醇洗涤, 以便其他杂质可以溶解在其中, 搅拌后静置12h, 直至白色沉淀不再增加;

[0147] 步骤1f, 将得到的混合体系抽滤后得到白色沉淀, 将该白色沉淀在60℃干燥12h, 称重, 重复操作4次, 即得到双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺, 产率为52.37%。

[0148] 实施例6

[0149] 本发明N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的制备方法, 其中酰化反应的具体过程是:

[0150] 步骤1, 将4.56g双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺和55ml二氯甲烷加入装有搅拌器的三口烧瓶中;

[0151] 步骤2, 将1275μL丙烯酰氯溶于20ml二氯甲烷中之后加入到恒压滴液漏斗中;

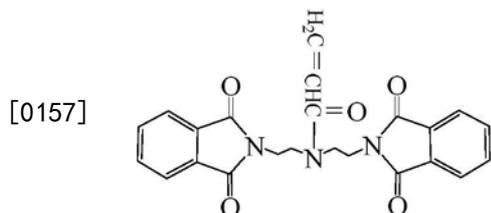
[0152] 步骤3, 取0.28g氢化钠加入三口烧瓶中;

[0153] 步骤4, 冰水浴条件下搅拌, 缓慢滴加装有丙烯酰氯的二氯甲烷溶液, 0.75h滴完;

[0154] 步骤5, 滴加完后升温至20℃, 通氮气保护下反应4h;

[0155] 步骤6, 反应完后用蒸馏水洗涤2次, 再用质量分数为12%浓氯化钠溶液100ml洗涤2次, 用无水硫酸镁干燥, 旋蒸出溶剂, 得到浅黄色油状液体, 再加入阻聚剂, 进行减压蒸馏, 得到N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺, 测定胺值为3.14mgKOH/g, 说明产物的转化率很高。。

[0156] 其中步骤6中所得到的N,N-双(2-邻苯二甲酰基)乙基-丙烯酰胺的化学式为:



[0158] 相对分子质量为417.37。

[0159] 上述双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺的制备具体包括如下步骤,

[0160] 步骤1a, 3.26g 二乙烯三胺, 9.86g 邻苯二甲酸酐, 60ml 冰乙酸加入三口烧瓶中, 之后从室温加热至100℃;

[0161] 步骤1b, 取25ml 甲苯装入滴液漏斗内准备滴加;

[0162] 步骤1c, 在一直加热的情况下, 边搅拌边滴加甲苯, 30min 滴完, 升温至120℃, 温度越高越有利于闭环, 继续反应2.5h;

[0163] 步骤1d, 反应结束后, 冷却至室温, 此时得到的混合体系为黄色, 将该混合体系在78℃进行旋蒸直至没有液体流出, 即为除去溶剂冰乙酸, 得到深黄色粘稠的混合体系;

[0164] 步骤1e, 将该混合体系置于烧杯中, 用58℃的热乙醇洗涤, 以便其他杂质可以溶解在其中, 搅拌后静置16h, 直至白色沉淀不再增加;

[0165] 步骤1f, 将得到的混合体系抽滤后得到白色沉淀, 将该白色沉淀在58℃干燥16h, 称重, 重复操作4次, 即得到双(2-邻苯二甲酰亚胺)胺, 产率为74.72%。

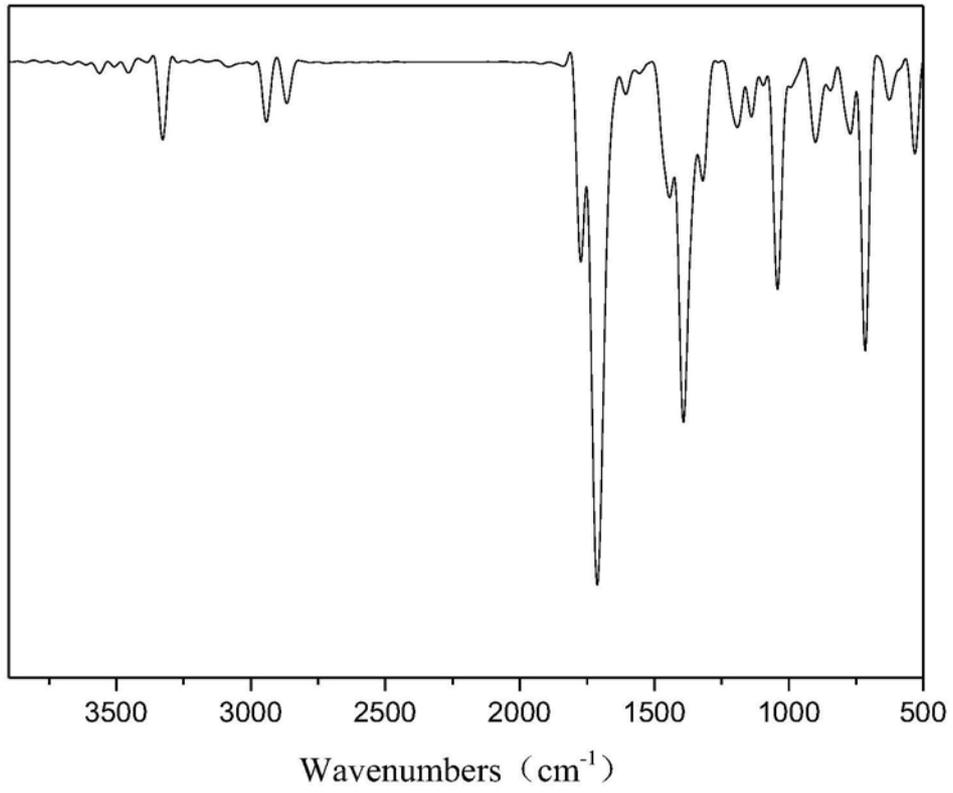


图1

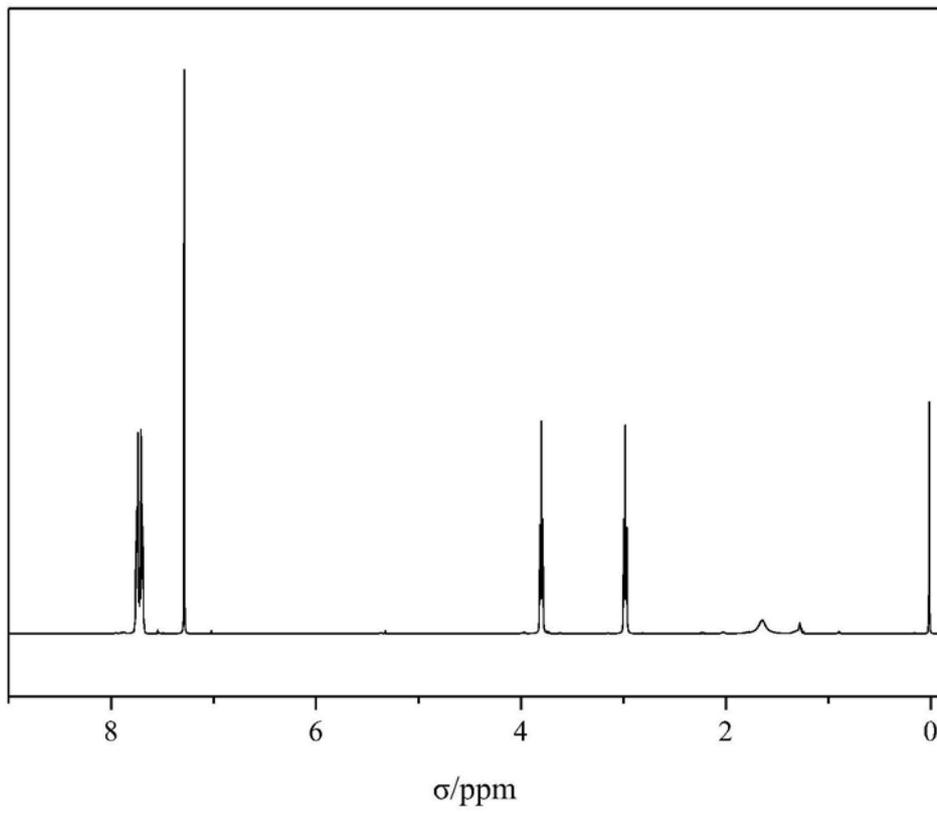


图2

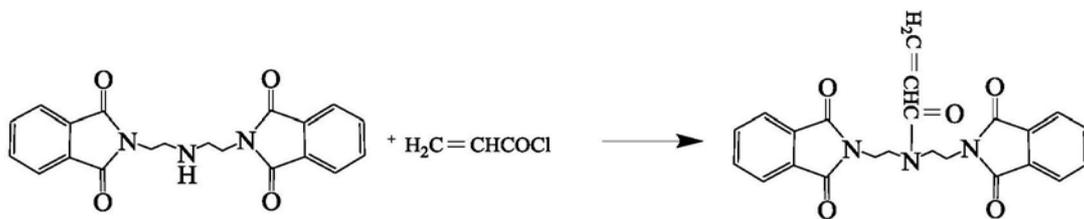


图3

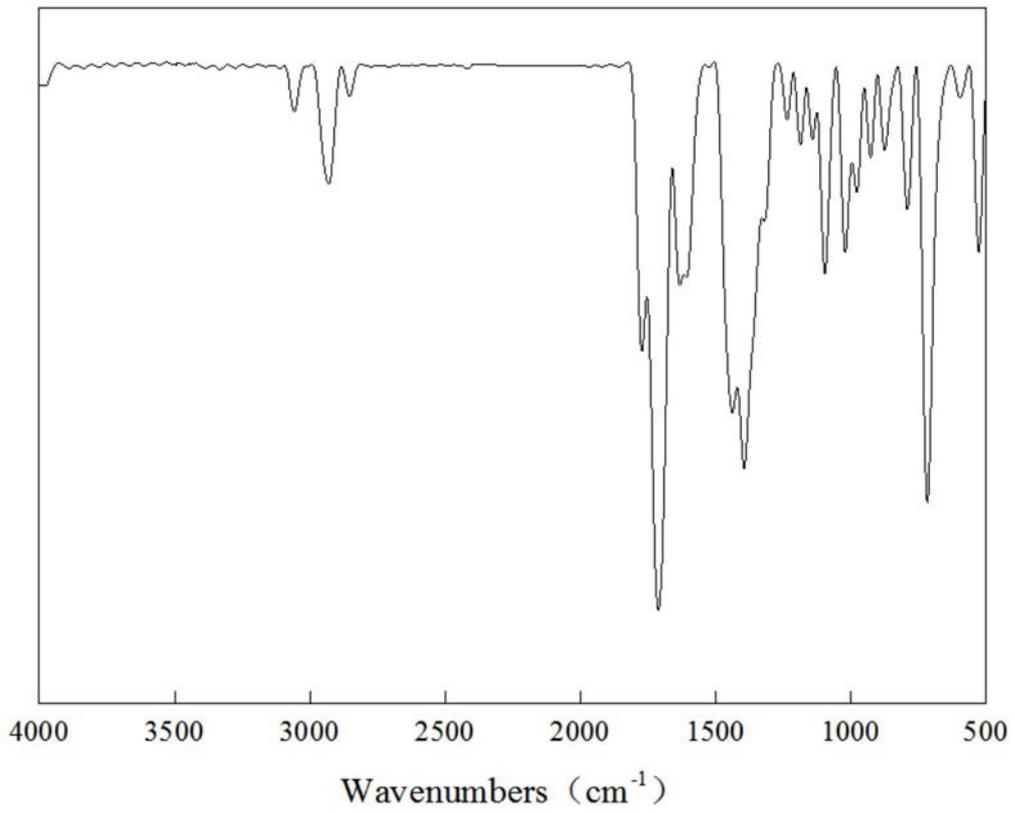


图4

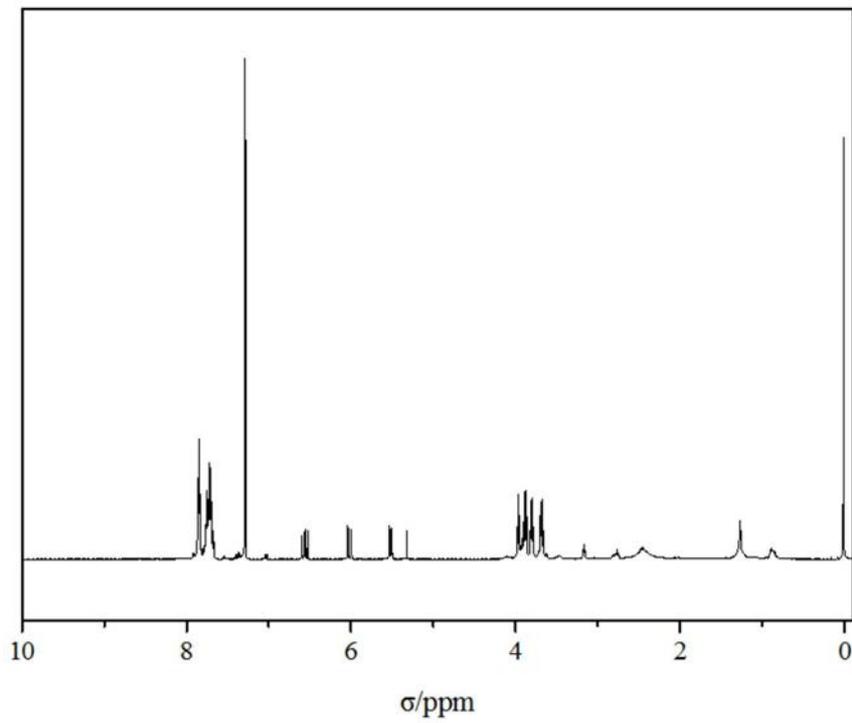


图5

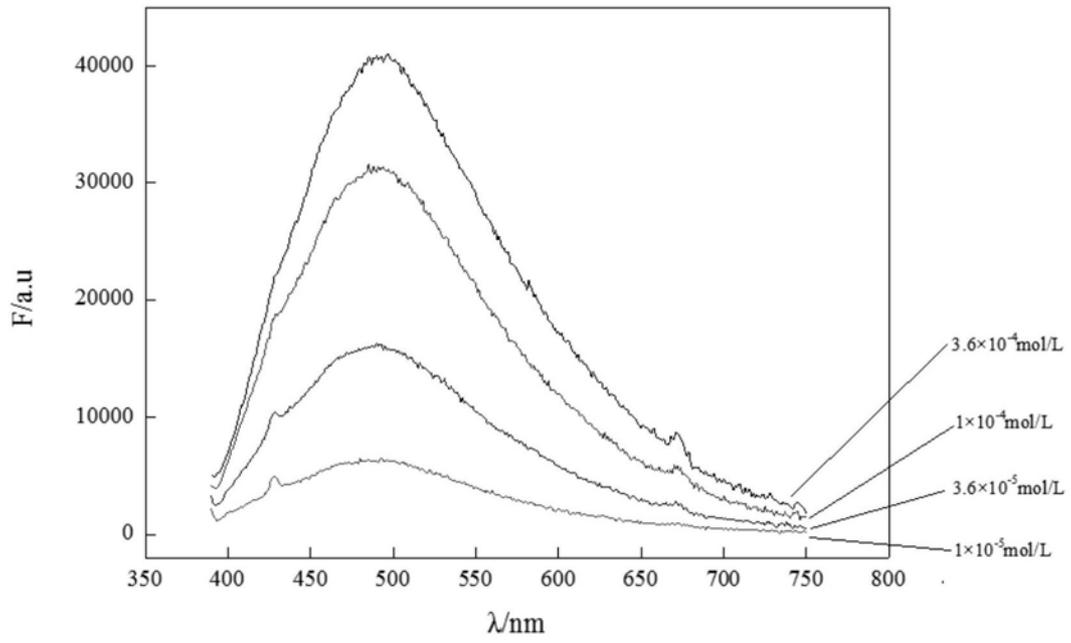


图6

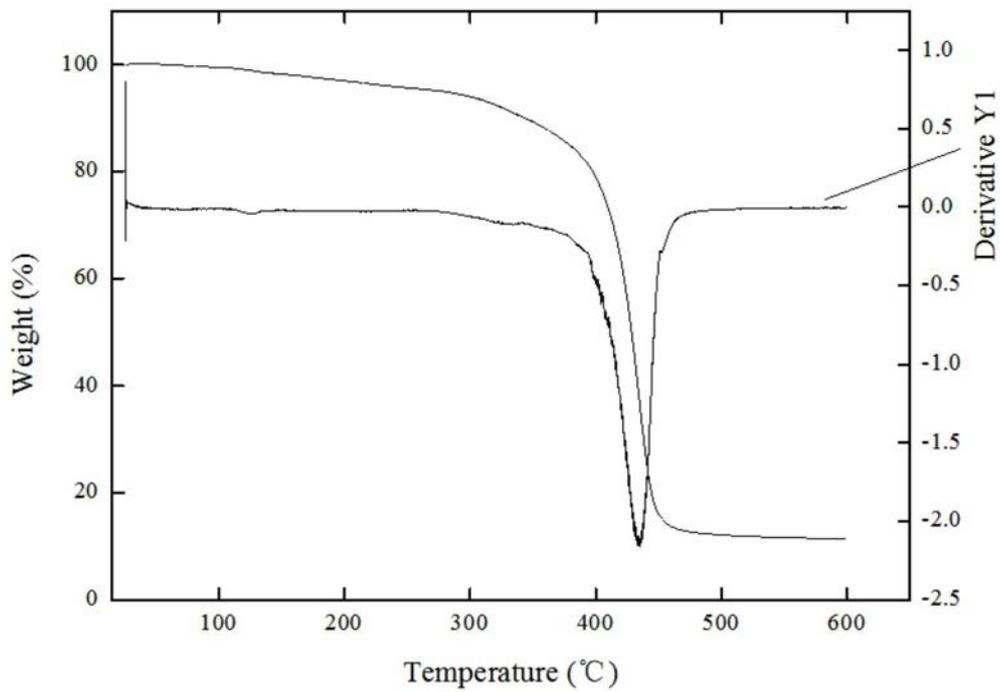


图7