

# 4 - 苯氧基邻苯二甲腈的合成研究

王海静 雷毅 杨刚

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

**文 摘** 以 4 - 硝基邻苯二甲腈和苯酚为原料, DMSO 为溶剂, 在  $K_2CO_3$  存在下 80 进行硝基亲核取代反应制得了 4 - 苯氧基邻苯二甲腈化合物。反应过程中采取两步法合成, 首先使苯酚和  $K_2CO_3$  反应生成酚盐, 然后再与 4 - 硝基邻苯二甲腈反应生成目标产物。该反应过程平稳, 产物经重结晶提纯后, 收率为 97.7%, 熔点为 102 ~ 103。傅里叶红外光谱和核磁共振氢谱的测定结果证明了产物的分子结构。

**关键词** 硝基亲核取代, 4 - 硝基邻苯二甲腈, 4 - 苯氧基邻苯二甲腈

## Synthesis of 4-Phenoxyphthalonitrile Compound

Wang Haijing Lei Yi Yang Gang

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** 4-phenoxyphthalonitrile is successfully synthesized in DMSO by nucleophilic replacing reaction between 4-nitrophthalonitrile and phenol in the presence of  $K_2CO_3$  at 80. After phenol is treated with  $K_2CO_3$  to produce KOPh salt, 4-nitrophthalonitrile is then added to the reaction mixture, thus the reaction is carried out steadily at 80 for four hours, and the title product is synthesized with melting point about 102 ~ 103 and high yield of 97.7%. The structure of the title product is confirmed by FTIR and  $^1H$ -NMR.

**Key words** Nucleophilic replacing, 4-Nitrophthalonitrile, 4-Phenoxyphthalonitrile

### 1 前言

双邻苯二甲腈是一种结构简单、性能独特的热固性树脂, 近年来逐渐受到人们的重视。它具有耐高温、阻燃、高残碳率和导电等综合性能, 且有良好的成型加工性<sup>[1~6]</sup>。成型过程中树脂粘度低、没有小分子挥发分释放, 尤其适合先进复合材料成型工艺要求。因此, 双邻苯二甲腈树脂作为高性能结构与功能复合材料的新型基体材料具有研究价值。

通常双邻苯二甲腈树脂是由 4 - 硝基邻苯二甲腈与二元酚进行硝基亲核取代反应获得。为掌握硝基亲核取代反应的规律和研究双邻苯二甲腈树脂的固化过程, 选择 4 - 苯氧基邻苯二甲腈作模型化合物进行相关研究。

### 2 实验

#### 2.1 主要原料

4 - 硝基邻苯二甲腈, 工业品, 山东德州埃法化学有限公司生产, 含量 99%; 苯酚、二甲亚砜、乙醇和碳酸钾均为分析纯试剂。

#### 2.2 主要表征仪器

红外光谱分析采用美国 Nicolet 560 型傅里叶红外光谱仪, KBr 压片制样; 核磁共振氢谱分析采用瑞士 Bruker AVANCE 300 MHz 核磁共振波谱仪, 用氘代二甲亚砜作溶剂; 热分析采用上海天平仪器厂 CDR1 型 DSC 仪, 升温速率为 1 /min 和 15 /min。

#### 2.3 合成工艺

收稿日期: 2004 - 10 - 18

基金项目: 先进功能复合材料技术国防科技重点实验室资助 (51469)

作者简介: 王海静, 1979 年出生, 硕士研究生, 主要从事热固性树脂的研究工作

在配有搅拌器、温度计和冷凝器的 250 mL 三颈瓶中加入 2.1 g 苯酚、6.1 g 碳酸钾和 30 mL 二甲亚砜,通氮气的情况下在 80 °C 恒温水浴下搅拌,溶液为黄绿色。反应 3~5 h 后降至室温,加入 3.5 g 4-硝基邻苯二甲腈,再升温到 80 °C 开始反应,溶液颜色逐渐加深,有沉淀析出。采用薄层液相色谱(TLC)监测反应,当合成物中原料的比移值消失时即为反应终点。反应中用液体石蜡液封。反应完毕后冷却至室温,减压抽滤,用二次蒸馏水洗涤滤饼,直到滤液呈中性。产物干燥后用乙醇重结晶,得白色的针状晶体 4.3 g,收率为 97.7%。

### 3 结果与讨论

通常含邻苯二甲腈的硝基亲核取代反应根据使用的碱的种类可以分为一步合成法和两步合成法。如采用氢氧化钾就是两步法,首先是在溶液中反应形成酚盐,然后充分除去水分,以保证硝基亲核取代反应的顺利进行。而采用碳酸钾就是一步法,反应温度较低(通常不超过 60 °C)且反应时间较长。本研究虽然也使用碳酸钾,但与文献报道有所不同的是采用了两步法合成。首先使酚和碳酸钾反应生成酚盐,因为酚盐的活性比酚的活性要高,成盐后再投入 4-硝基邻苯二甲腈,进行亲核取代反应。实验中发现,两步法合成反应非常平稳,且在 4-硝基邻苯二甲腈投入后,亲核取代反应可在短时间内完成,反应物产率高,几乎无副反应发生。

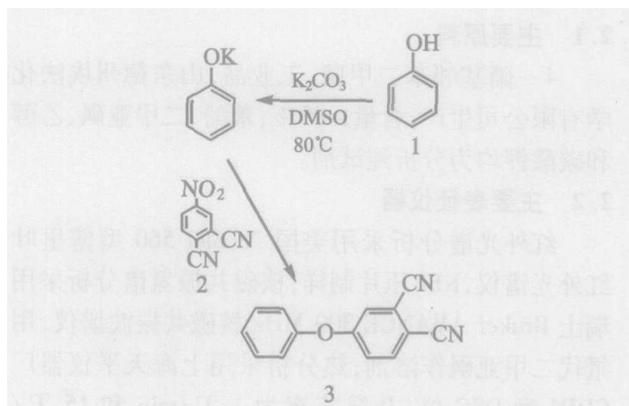
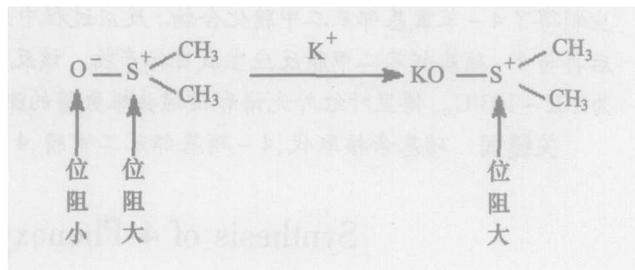


图 1 4-苯氧基邻苯二甲腈的合成反应

Fig 1 Structure of 4-phenoxyphthalonitrile

由于 DMSO 是偶极非质子溶剂,因为溶剂中含有  $S^+—O^-$  极性基团,负极位于氧上,且其周围没有空间位阻,因而负极部分容易与正离子偶极相互作用

用,即溶剂与离子发生溶剂化作用,溶剂的正极部分空间位阻较大或者正电荷分散在环上,故难与负离子发生溶剂化,因而产生“自由”的活性高的负离子。因而可以使负离子的亲核反应更强。硝基亲核取代反应中采用二甲亚砜(DMSO)作溶剂,在苯酚中加入碳酸钾后形成的酚氧负离子为“自由”离子,因此只产生氧烷基化产物,故反应产物的收率高。



亲核硝基取代反应中,温度是一个很关键的因素。实验中发现当反应温度低于 60 °C 时,反应活性很低,反应时间较长,而反应温度超过 80 °C 时,反应副产物较多。因此,本反应温度选择 80 °C 是较合适的。

在 4-苯氧基邻苯二甲腈合成过程中,采用 TLC 进行实时监测。以氯仿为展开剂,以甲醇为极性调节剂。氯仿和甲醇的比例为 100:1 时,苯酚的比移值为 0.30,而 4-硝基邻苯二甲腈的比移值为 0.44,产物 4-苯氧基邻苯二甲腈的比移值则为 0.62;氯仿和甲醇的比例为 50:1 时,苯酚的比移值为 0.37,4-硝基邻苯二甲腈的比移值为 0.52,产物 4-苯氧基邻苯二甲腈的比移值为 0.75;氯仿和甲醇的比例为 25:1 时,苯酚的比移值为 0.50,4-硝基邻苯二甲腈的比移值为 0.64,产物 4-苯氧基邻苯二甲腈的比移值为 0.82。由此可见,加入甲醇越多,展开剂的极性越大,物质的比移值越大。为了确定产物是否只有一个点,改变展开剂,以非极性的石油醚为展开剂时,所点的点不展开;以极性较大的乙酸乙酯为展开剂时,点走到最前端;乙酸乙酯与石油醚的比例为 1:1 时,产物的比移值为 0.81;乙酸乙酯与石油醚的比例为 1:3 时,产物的比移值则为 0.56。

采用 DSC 测得了 4-苯氧基邻苯二甲腈的熔点为 102~103 °C,熔限很窄,说明产物纯度高。

图 2 是 4-硝基邻苯二甲腈的红外光谱图。从

图上可以看出,氰基的特征峰出现在  $2\ 241\ \text{cm}^{-1}$ ,硝基的特征峰出现在  $1\ 355\ \text{cm}^{-1}$ 。

图 3 是 4-苯氧基邻苯二甲腈的红外光谱图,数据如下:芳环上  $\text{C}-\text{H}$  键伸缩振动吸收谱带  $3\ 046\ \text{cm}^{-1}$ ,另外苯环的骨架振动吸收峰出现在  $1\ 607$

$\text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 585\ \text{cm}^{-1}$ 和  $1\ 479\ \text{cm}^{-1}$ ,氰基的吸收峰出现在  $2\ 234\ \text{cm}^{-1}$ 。而  $1\ 355\ \text{cm}^{-1}$ 附近的硝基峰明显消失,说明硝基已经反应了。另外又出现了  $\text{Ar}-\text{O}$  醚键伸缩振动特征峰为  $960\ \text{cm}^{-1}$ 。

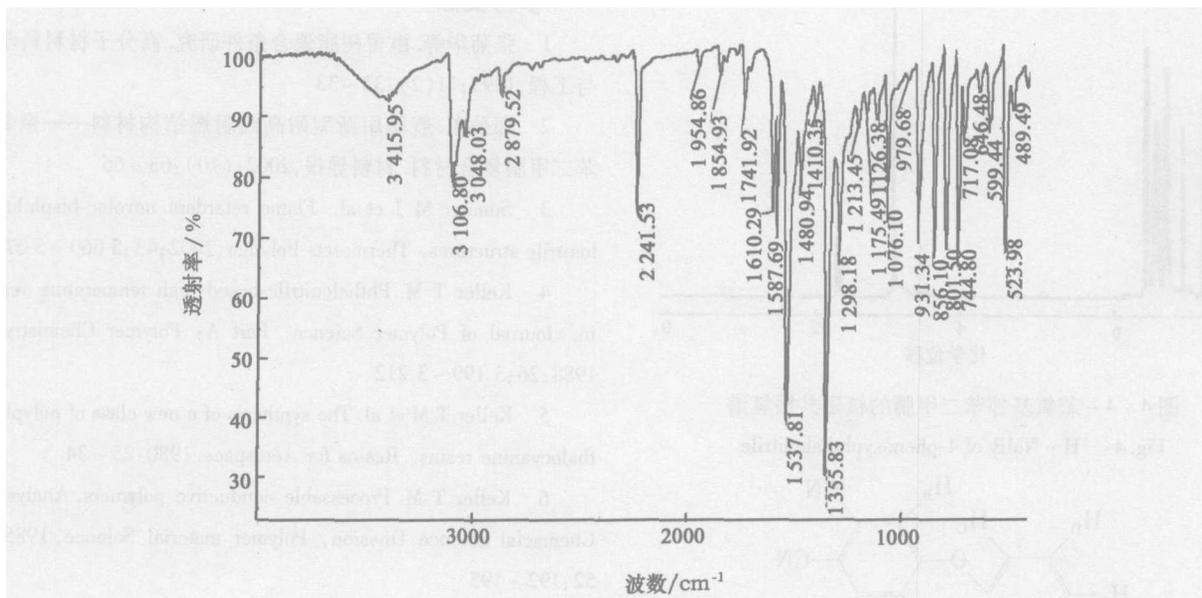


图 2 4-硝基邻苯二甲腈的红外光谱

Fig 2 FTIR of 4-nitrothabonitrile

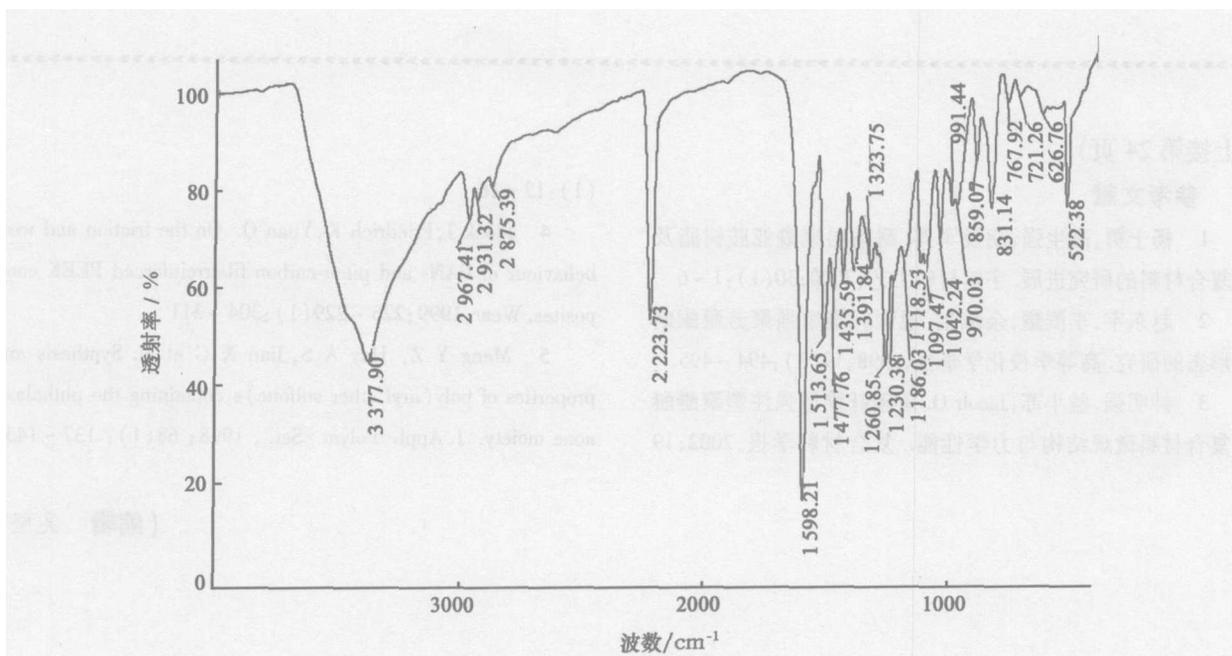


图 3 4-苯氧基邻苯二甲腈的红外光谱

Fig 3 FTIR of 4-phenoxythabonitrile

产物的核磁共振氢谱 (如图 4所示)结果也证明了其结构 (见图 4后的结构式)。其中  $H_A$  的化学位移为 8.09;  $H_B$  的化学位移为 7.77;  $H_C$  的化学位移为 7.35;  $H_D$  的化学位移为 7.50;  $H_E$  的化学位移为 7.19。

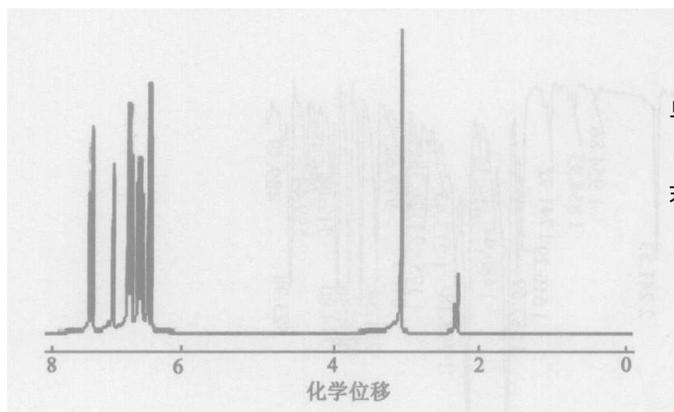
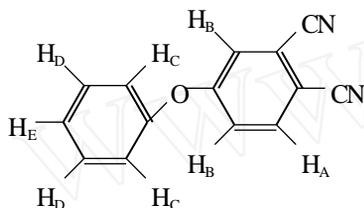


图 4 4-苯氧基邻苯二甲腈的核磁共振氢谱

Fig 4  $^1\text{H}$ -NMR of 4-phenoxyphthalonitrile



#### 4 结论

采用 4-硝基邻苯二甲腈与苯酚的硝基亲核取代反应,我们成功制备了 4-苯氧基邻苯二甲腈模型化合物,并通过熔点测定、红外光谱分析和核磁共振氢谱分析进行了证实。

#### 参考文献

- 1 张菊华等. 酞菁树脂聚合条件研究. 高分子材料科学与工程, 1995; 11 (2): 32 ~ 33
- 2 郑劲东. 舰船用新型耐高温阻燃结构材料——聚邻苯二甲腈复合材料. 材料导报, 2002; (10): 63 ~ 66
- 3 Sumner M J et al. Flame retardant novolac-bisphthalonitrile structures. Thermosets Polymer, 2002; 43: 5 069 ~ 5 076
- 4 Keller T.M. Phthalonitrile-based high temperature resin. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1988; 26: 3 199 ~ 3 212
- 5 Keller T.M. et al. The synthesis of a new class of polyphthalocyanine resins. Resins for Aerospace 1980: 25 ~ 34
- 6 Keller T.M. Processable conductive polymers. Analysis Chemiacial Science Division, Polymer material Science, 1985; 52: 192 ~ 195

(编辑 李洪泉)

(上接第 24 页)

#### 参考文献

- 1 杨士勇, 高生强, 胡爱军等. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展. 宇航材料工艺, 2000; 30 (1): 1 ~ 6
- 2 赵东宇, 李滨耀, 余赋生. 短碳纤维增强聚芳醚酮断面形态的研究. 高等学校化学学报, 1998; 19 (3): 494 ~ 495
- 3 钟明强, 益小苏, Jacob O. 短碳纤维增强注塑聚醚醚酮复合材料微观结构与力学性能. 复合材料学报, 2002; 19

(1): 12 ~ 16

- 4 Flock J, Friedrich K, Yuan Q. On the friction and wear behaviour of PAN- and pitch-carbon fiberreinforced PEEK composites. Wear, 1999; 225 ~ 229 (1): 304 ~ 311
- 5 Meng Y Z, Hay A S, Jian X G et al. Synthesis and properties of poly(aryl ether sulfone)s containing the phthalazirone moiety. J. Appl Polym. Sci., 1998; 68 (1): 137 ~ 143

(编辑 吴坚)