

2,2-二{4-二[2,3(3,4)-二氰基苯氧基]苯基}丙烷的合成、表征与性质研究

尹彦冰, 张浩, 官晶

(齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要:以二甲基亚砜为溶剂、氢氧化锂为催化剂,在室温下,将双酚A分别与3-硝基邻苯二腈、4-硝基邻苯二腈反应合成了两种2,2-二{4-二[2,3(3,4)-二氰基苯氧基]苯基}丙烷化合物,产物经¹H NMR, IR, HPLC-MS进行了表征确证,讨论了反应时间及催化剂用量对产率的影响,并对两种产物的紫外-可见光谱及荧光光谱进行研究。

关键词:2,2-二{4-二[2,3(3,4)-二氰基苯氧基]苯基}丙烷;合成;表征;紫外-可见光谱;荧光光谱

中图分类号:O621.3;O625.6

文献标志码:A

酞菁类化合物因其大环平面共轭结构使其具有独特的物理化学特性,在许多方面具有优良性质。另外,因其具有较好的热稳定性、化学稳定性和高度的电子离域结构,在制备分子器件的功能材料上具有很好的应用前景,迄今为止,酞菁在光电、光储存、液晶、化学传感器、电致变色等许多领域得到了应用^[1-3]。随着人们对酞菁研究的不断深入,发现双核酞菁的电化学和电催化性质很丰富,与单核酞菁比较,其 π 共轭体系更大,电子传递更快,储备电子能力更强,因此表现出独特的化学性质,近年来它一直受到人们广泛关注^[4]。

取代邻苯二腈类化合物是一种重要的精细化工中间体,是生产酞菁染料的常用起始原料之一^[5],经过各种取代基改性的邻苯二腈类化合物的合成方法较多^[6-7],其中包括烷氧基、硝基、氨基、磺酸基、羧基等,以各种取代邻苯二腈为原料合成的酞菁类化合物,不仅提高了其溶解性能,而且在性能方面也有了很大程度的改善。本文中以双酚A与3-硝基邻苯二腈及4-硝基邻苯二腈通过亲核取代反应制得二氰基苯氧基苯基丙烷类化合物,该类化合物具有芳氧基取代的双邻苯二腈结构,为合成双核酞菁提供了重要的反应原料,为前体化合物的合成提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:DF-II型集热式磁力搅拌器(江苏省金坛市医疗仪器厂),Spectrum One FT-IR Spectrometer 红外光谱仪(英国 Perkin Elmer 公司),600 MHz 超导核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司),F-4500 荧光分光光度计(日本日立公司)。

试剂:4-硝基邻苯二腈(石家庄埃法化学科技有限公司)、3-硝基邻苯二腈(石家庄埃法化学科技有限公司)、双酚A(北京红星化学试剂厂)、氢氧化锂(天津市元立化工有限公司)、二甲基亚砜(天津市凯通化学试剂有限公司)、蒸馏水。

1.2 合成过程

将双酚A与两倍物质量的3-硝基邻苯二腈(4-硝基邻苯二腈)及30 mL 二甲亚砜加入50 mL 的烧瓶中,室温下搅拌至完全溶解,然后取3-4倍物质量氢氧化锂分批次加入反应体系,每次间隔30min,室温下反应

收稿日期:2015-09-11;修回日期:2016-04-07.

基金项目:国家自然科学基金(21376126);黑龙江省普通高校毕业生新世纪优秀人才培养计划(1154-NCET-014).

第1作者简介(通信作者):尹彦冰(1970-),男,蒙古族,黑龙江肇源人,齐齐哈尔大学教授,博士;研究方向:有机合成;E-mail:yinyanbing70@163.com.

3~5 d, TLC 监测. 反应结束后, 将反应液倒入 300 mL 10% 的氯化钠溶液中, 搅拌 30 min, 减压抽滤, 水洗至 pH=5~6 后, 再用乙醇重结晶, 干燥抽滤后得到粉末状固体产品. 分别为 2,2-二[4-二(2,3-二氰基苯氧基)苯基]丙烷(3a)、2,2-二[4-二(3,4-二氰基苯氧基)苯基]丙烷(3b), 具体合成过程见图 1.

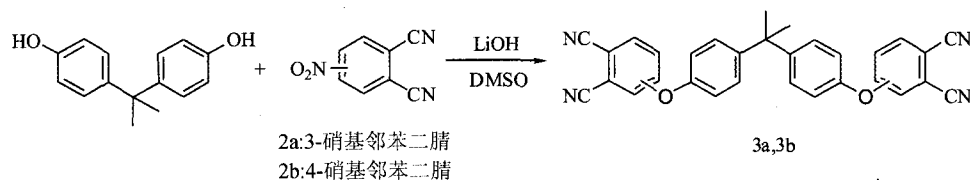


图1 3a及3b的合成路线

2 结果与讨论

2.1 化合物 3a、3b 的结构表征

化合物 3a: 杏黄色固体, 熔点为 169—172 °C. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ 为 1.69 (s, 6 H), 7.16 (d, $J=9.0$ Hz, 4 H), 7.28 (q, $J=7.8$ Hz, 2 H), 7.36 (d, $J=9.0$ Hz, 4 H), 7.83 (d, $J=7.8$ Hz, 4 H). IR (KBr): 3079, 2970, 2228, 1574, 1503, 1465, 1209, 1015 cm^{-1} . MS: M^+ 480 (100%).

化合物 3b: 淡黄色固体, 熔点为 243—245 °C. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3), δ 为 1.69 (s, 6 H), 7.13 (d, $J=8.4$ Hz, 4 H), 7.35 (s, 2 H), 7.37 (d, $J=8.4$ Hz, 4 H), 7.78 (d, $J=8.4$ Hz, 2 H), 8.09 (d, $J=8.4$ Hz, 2 H). IR (KBr): 3074, 2973, 2233, 1590, 1503, 1487, 1211, 1016 cm^{-1} . MS: M^+ 480 (100%).

2.2 碱用量对反应的影响

从表 1 可以发现, 当双酚 A 与硝基邻苯二腈的物质质量比为 1:2, 反应时间为 3 d, 氢氧化锂与双酚 A 的物质质量比为 3:1 时, 目标产物 3a、3b 获得最高产率, 分别为 96% 和 93%. 继续增大氢氧化锂的用量, 产物的产率没有明显增加, 因此, 确定该反应氢氧化锂与对苯二酚的最佳物质质量比为 3:1.

表 1 不同催化剂用量条件下产物的产率

氢氧化锂与双酚 A 酚的物质质量比	$t_{\text{反应时间}}/\text{d}$	C_{3a} 产率/%	C_{3b} 产率/%
1:1	3	87	85
2.5:1	3	90	89
3:1	3	96	93
3.5:1	3	93	91
4:1	3	92	91
4.5:1	3	90	89

2.3 反应时间对反应的影响

由表 2 可知, 在氢氧化锂、双酚 A 和 3-硝基邻苯二腈(4-硝基邻苯二腈)摩尔比不变的条件下, 随着反应时间的增加, 产物 3a、3b 的产率逐渐提高, 一段时间后, 产率达到最大值. 当反应时间为 4 d 时, 3a 的产率最高为 96%; 当反应时间为 3 d 时, 3b 的产率最高为 93%. 从反应时间与产率结果可以发现, 由于硝基的位置不同, 其反应的速率是不同的, 合成 3b 的反应速率要比合成 3a 的反应速率快, 说明反应速率受到取代基位置的影响^[8-9].

2.4 产物的紫外-可见光谱和荧光光谱分析

从图 2 和图 3 可以看出, 2,2-二[4-二(2,3-二氰基苯氧基)苯基]丙烷(3a)、2,2-二[4-二(3,4-二氰基苯氧基)苯基]丙烷(3b)的紫外吸收光谱各有两个峰, 其中 3a 的波长和吸光度分别为 307 nm (0.04), 208.2 nm (0.284), 3b 的波长和吸光度分别为 315.4 nm (0.39), 212 nm (3.073), 相对于 3a、3b 的波长发生了红移, 吸光度增强, 发生了增色, 主要原因是 3a 和 3b 中苯氧基在邻苯二腈的取代位置不同, 分子内的共轭效应不同导致它们的波长和吸光度有所差异.

表2 不同反应时间条件下产物的产率

$t_{\text{反应时间}}/d$	氢氧化锂与双酚 A 的物质量比	c_{3a} 产率/%	c_{3b} 产率/%
1	3:1	72	76
2	3:1	91	87
3	3:1	92	93
4	3:1	96	93
5	3:1	92	89
6	3:1	85	87

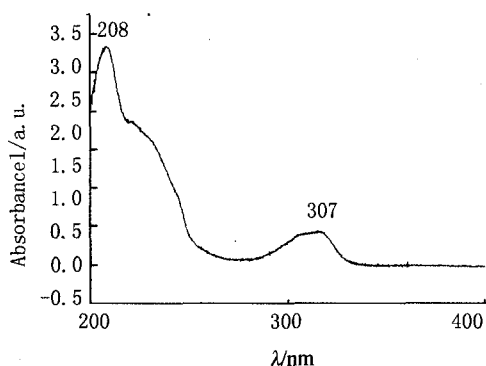


图2 3a的紫外可见光谱

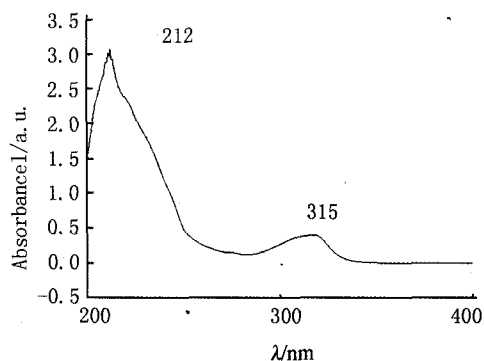


图3 3b的紫外可见光谱

从图4图5可以看出,当激发波长为300 nm时,两种二氟苯氧基苯基丙烷3a及3b的发射光谱分别在409 nm和415 nm有特征峰,3b的发射波长要比3a的大,峰形变宽,强度变大,说明取代基位置对发射波长的位置及强度有一定影响,同时,两发射光谱的峰位处于蓝光区,表明两种化合物均可以吸收紫外光,发射蓝光^[10-11].

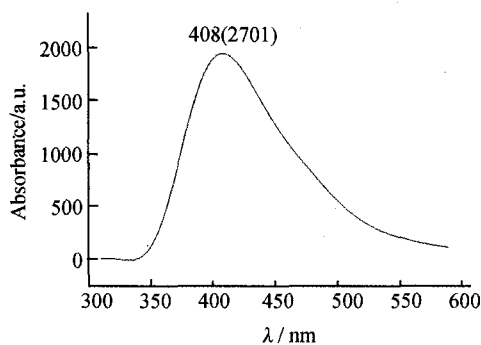


图4 3a的发射光谱

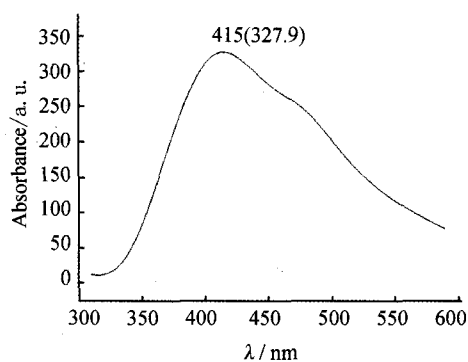


图5 3b的发射光谱

3 结论

以双酚 A 与硝基邻苯二腈通过亲核取代反应合成了两个新型酞菁前驱体 2,2-二(4-二[2,3(3,4)-二氟苯氧基]苯基}丙烷化合物,用¹H NMR, IR, HPLC-MS 等测试手段对其结构进行了表征,讨论了反应时间及碱用量对产物产率的影响,并对两种产物的紫外-可见光谱及荧光光谱进行了研究,讨论了取代基位置不同对产物性能的影响,为进一步开发和利用该类化合物提供了重要依据,同时,为合成新型双核酞菁化合物提供了新型的反应原料.

参 考 文 献

[1] 白青龙,张春花,程传辉,等. α 和 β -四(4-甲氧基苯氧基)酞菁锌的合成、表征和电化学性质[J]. 化学学报, 2011, 69(8): 949-954.

- [2] 陈子辉,张复实. 基于酞菁光控自组装的超分子三阶非线性光开关材料[J]. 影像技术,2011(5):21-25.
- [3] 王伟,王中华,魏群. 几种酞菁衍生物的光谱性质研究[J]. 西华师范大学学报(自然科学版),2012,33(1):83-90.
- [4] Thierry Toupanee, Vefa Ahsen, Jacques Simon. Ionoelectrochromic, cation-induced nonlinear complexation; crown ether and poly(ethylene oxide)-substituted lutetium bisphthalocyanines[J]. J Am Chem Soc,1994,116:5352-5361.
- [5] 黄驰,谢光勇,郑穹,等. 邻二甲苯氨氧化制备邻苯二腈研究[J]. 武汉大学学报,2000,46(4):437-440.
- [6] Varun Kumar Singh, Paolo Salvatori, Anna Amat. Near-infrared absorbing unsymmetrical Zn(II) phthalocyanine for dye-sensitized solar cells[J]. Inorganica Chimica Acta,2013,407:289-296.
- [7] Hong A P, Bahnemann D W, Hoffmann R H. Cobalt(II) tetrasulf ophthalocyanine on titanium dioxide: a new efficient electron relay for the photocatalytic formation and depletion of hydrogen peroxide in aqueous suspensions [J]. J Phys Chem,1987,91(8):2109-2117.
- [8] Phiriyawirut M, Phaechamud T, Cellulose acetate electrospun fiber mats for Controlled release of silymarin[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2012,12:793-799.
- [9] 刘传仁,李红新,王宁宁,等. 新型酞菁前驱体的合成及工艺研究[J]. 山东化工,2012,41(4):18-20.
- [10] 尹彦冰,赵宝中,刘思东,等. 4-(2,6-二甲基苯氧基)邻苯二腈的合成与物理光学研究[J]. 分子科学学报,2005,21(2):26-30.
- [11] 赵宝中,尹彦冰,王静波,等. 取代邻苯二腈的合成[J]. 分子科学学报,2004,20(1):38-42.

Synthesis, Characterization and Properties of 2,2-di{4-di[2,3(3,4)-Dicyanophenoxy]Phenyl} Propane

YIN Yanbing, ZHANG Hao, GONG Jing

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: While Bisphenol A and 3-nitro, 4-nitro phthalic nitrile were introduced as raw material, lithium hydroxide was selected as catalyst, 2,2-di[4-di(2,3-dicyanophenoxy)phenyl]propane and 2,2-di[4-di(3,4-dicyanophenoxy)phenyl]propane compounds were synthesized in the dimethyl sulfoxide at room temperature, the target compounds were determined by ¹HNMR, IR and HPLC-MS, the effects of reaction time and catalyst dosage on yield were discussed, the UV-vis spectrum and fluorescence spectrum of target products were studied preliminarily.

Keywords: 2,2-di{4-di[2,3(3,4)-dicyanophenoxy]phenyl}propane; synthesis; characterization; UV-vis spectrum; fluorescence spectrum