

# 三(三溴苯基)氰尿酸酯的合成新方法

顾慧丹, 黄东平, 于春红, 杨锦飞

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 由三聚氰氨和三溴苯酚反应制得化合物三(三溴苯基)氰尿酸酯. 通过对比实验确定了乙酸乙酯为溶剂, 氢氧化钠为缚酸剂. 采用正交试验法确定了适宜的工艺条件: 反应温度为 70℃, 溶剂用量约为三溴苯酚质量的 2.2 倍, 三溴苯酚和三聚氰氨物质的量之比为 3.10:1, 反应时间为 1.5 h, 加入缚酸剂时体系的温度为 50℃. 在此条件下产率可达到 97.0%. 产品质量达到国外同类产品的指标. 通过红外、核磁共振对化合物的结构进行了表征.

[关键词] 三(三溴苯基)氰尿酸酯, 三溴苯酚, 三聚氰氨, 合成

[中图分类号] TQ226.63 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2006)04-0034-04

## New Method of Synthesis of Tri( Tribromophenyl) Cyanurate

GU Huidan, HUANG Dongping, YU Chunhong, YANG Jinfei

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

**Abstract** Tri( tribromophenyl) cyanurate is synthesized from Tribromophenol and Cyanuric Chloride. It is determined by the comparison method that sodium hydroxide and ethylacetate are used as HCl acceptor and the solvent, respectively. With an orthogonal experiment method, the suitable synthesis conditions are defined as follows: the reaction temperature 70℃, the solvent quantity 2.2 times the mass of Tribromophenol, reaction time 1.5 h, the molar ratio of tribromophenol and the cyanuric chloride 3.10:1, and the temperature of system when NaOH joined in 50℃. Under the above conditions, synthetic productivity can reach 97.0%. The quality of the product can reach the indexes of the oversea product. The structure of the product was defined by FT-IR.

**Key words** Tri( tribromophenyl) cyanurate, tribromobenzene, cyanuryl chloride, synthesis

## 0 引言

三(三溴苯基)氰尿酸酯, 是一种性能优异的添加型阻燃剂<sup>[1]</sup>. 芳香族溴与氰尿酸酯相结合除具有良好的熔体流动性质外, 还提高了阻燃效率, 使制品具有良好的热稳定性和抗紫外光稳定性. 该阻燃剂还具有无毒、相溶性好、抗冲击性能好的优点<sup>[2]</sup>. 由于具有上述优点, 该阻燃剂被广泛用于电子元器件、视听设备、仪器仪表、保温材料等<sup>[3]</sup>.

从文献[3]中报道的现有合成三(三溴苯基)氰尿酸酯的方法来看, 步骤繁琐, 原料消耗较多且能耗较大, 工业生产成本较高. 而本实验中采用的工艺条件克服了现有方法的缺点, 降低了生产成本.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂: 三聚氰氨(辽宁营口三征有机化工股份有限公司), 三溴苯酚(山东莱玉化工厂), 乙酸乙酯(上海诚心化工有限公司), 氢氧化钠(国药集团化学试剂有限公司), 以上实际均为化学纯.

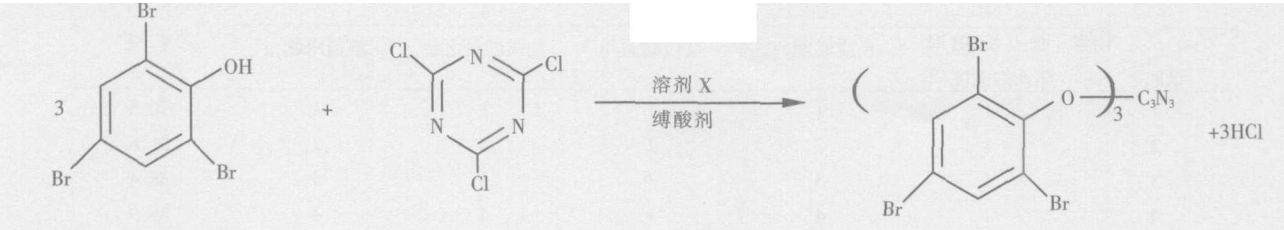
仪器: VERTEX 70 红外光谱仪(德国 Bruker 公司), Avance400 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司), WRR 熔点仪(上海精科公司).

收稿日期: 2005-06-21

作者简介: 顾慧丹(1981-), 女, 硕士研究生, 主要从事有机合成和阻燃剂等方面的学习与研究. E-mail: guhuidan@163.com

通讯联系人: 杨锦飞(1956-), 教授, 主要从事阻燃剂及药物中间体的合成与应用的教学与研究. E-mail: yangjinfei@njnu.edu.cn

1.2 反应原理



1.3 操作步骤

在 250mL 装有回流冷凝管、机械搅拌器、温度计的三颈烧瓶中加入 7.5 g三聚氯氰和 41 g三溴苯酚溶于 90 g乙酸乙酯中, 搅拌并升温到 50℃. 投入约 5.7 g氢氧化钠, 升温至 70℃, 保温反应 1.5 h 冷却, 抽滤, 水洗涤二次, 用乙酸乙酯洗一次, 烘干, 得白色固体, 称重 42 g 产率 97. 0% .

2 结果与讨论

2.1 缚酸剂的选择

该反应过程中有 HCl产生, 根据平衡移动原理, 在反应过程中不断地移走 HCl 有利于反应向正方向移动, 因此加入适当的缚酸剂对该反应有利. 缚酸剂可用无机碱如氢氧化钠、碳酸钠等或有机碱如吡啶、三乙胺<sup>[4]</sup>. 试验选用了三乙胺、吡啶、氢氧化钠、碳酸钠 4 种常见的缚酸剂, 进行了对比试验, 结果如表 1 所示, 可以看出选用氢氧化钠作为缚酸剂时产率最高.

表 1 缚酸剂对反应产率的影响

缚酸剂	吡啶	三乙胺	氢氧化钠	碳酸钠
产率 /%	76.3	72.8	93.8	83.6

2.2 反应溶剂的选择

由于本反应的原料和产物均为固体, 寻找一种合适的溶剂对本反应来说非常重要. 在实验过程中发现溶剂对产品产率有较大的影响. 具体结果如表 2 所示. 实验结果表明, 此反应在乙酸乙酯或丙酮作溶剂时产品的产率较高. 考虑到丙酮的沸点较低, 挥发性大, 回收成本较大, 故选择乙酸乙酯作溶剂.

表 2 溶剂对产率的影响

溶剂	乙酸乙酯	苯	丁酮	丙酮
产率 /%	96.8	36.7	83	96.2

2.3 合成工艺条件的优化

在确定溶剂、缚酸剂的基础上, 根据合成实验的一般规律和上述实验的经验, 确定了 5 个主要影响因素, 分别为加入 NaOH 时体系的温度、反应温度、反应时间、物质的量之比、溶剂用量, 设计了正交实验, 如表 3、表 4 所示.

表 3 实验水平表

序号	1	2	3	4	5
因素名称	加入 NaOH 时体系的温度 /℃	反应温度 /℃	反应时间 /h	三溴苯酚和三聚氯氰的物质的量之比 (其中三聚氯氰的物质的量为 0.04 mol)	溶剂用量 /g
水平 1	20	40	0.5	3.00 1	70
水平 2	30	50	1	3.05 1	80
水平 3	40	60	1.5	3.10 1	90
水平 4	50	70	2	3.15 1	100

2.3.1 加入 NaOH 时体系温度的选择

通过实验发现, 加入 NaOH 时体系的温度对反应产率有影响. 分别选择了体系温度为 20℃、30℃、40℃、50℃进行正交实验, 结果如表 4 所示, 在体系温度为 50℃时加入 NaOH, 产率存在最大值. 在体系温度较低时, 反应有可能尚未发生, 这时加入的 NaOH 起不到吸附 HCl 的作用, 而是与三溴苯酚发生反应生成三溴苯酚钠, 生成的盐与有机层分离, 导致产率降低. 而温度较高时加入 NaOH, HCl 还来不及与 NaOH 发生反应, 便从体系中挥发掉了, 这样导致加入体系中的 NaOH 过量, 过量的 NaOH 有可能与三溴苯酚发生盐反应, 导致产率降低.

表 4  $L_{16}4^5$  正交实验表

序号	1	2	3	4	5	
因素	加入 NaOH 时	反应温度 /℃	反应时间 /h	物质的量之比	溶剂用量 /g	产率 /%
试验	体系的温度 /℃					
1	1	1	1	1	1	70.5
2	1	2	2	2	2	81.6
3	1	3	3	3	3	88.4
4	1	4	4	4	4	86.9
5	2	1	2	3	4	82.3
6	2	2	1	4	3	81.9
7	2	3	4	1	2	84.9
8	2	4	3	2	1	86.7
9	3	1	3	4	2	86.2
10	3	2	4	3	1	85.1
11	3	3	1	2	4	86.0
12	3	4	2	1	3	92.5
13	4	1	4	2	3	88.2
14	4	2	3	1	4	89.0
15	4	3	2	4	1	88.0
16	4	4	1	3	2	87.2
均值 1	81.8	81.8	81.4	84.2	82.5	
均值 2	83.9	84.4	86.1	85.6	84.9	
均值 3	87.4	86.8	87.5	85.7	87.7	
均值 4	88.1	88.3	86.9	85.7	86.0	
极差	6.3	6.5	6.1	1.5	5.2	

注: 反应时间是指从加完氢氧化钠到反应结束的时间.

2.3.2 反应温度的选择

此反应为放热反应, 温度太高, 对反应不利<sup>[5]</sup>, 但温度太低, 反应不充分, 从而导致产率降低. 实验结果表明反应温度以 70℃为宜.

2.3.3 反应时间的选择

在实验中选择了 0.5、1、1.5、2 h 进行正交实验, 结果表明反应时间为 1.5 h 时产率达最大值, 继续延长时, 产率变化不明显.

2.3.4 物料配比的选择

当物质的量之比小于 3.00:1 时, 一取代产物和二取代产物的含量会增加, 导致产品不纯, 因此没有考虑物质的量之比小于 3.00:1 的情况. 选择物质的量之比为 3.00:1、3.05:1、3.10:1、3.15:1 进行正交实验, 结果表明, 当物质的量之比为 3.10:1 时产率达最大值, 且物质的量之比再增加时, 产率无变化.

2.3.5 溶剂用量

增加溶剂的用量有利于底物的分散和溶解, 使反应平稳, 但溶剂用量过多, 反应物浓度降低, 单位时间反应物分子的碰撞机会减少, 从而导致产率降低. 实验结果表明当溶剂用量为 90 g 时, 产率最高.

2.4 产品表征

产品经红外光谱测定: 3 172  $\text{cm}^{-1}$  为苯环上 C—H 吸收峰伸缩振动, 1 681  $\text{cm}^{-1}$  为三嗪环的骨架振动, 1 482  $\text{cm}^{-1}$  和 1 596  $\text{cm}^{-1}$  为苯环的骨架变形振动, 1 026  $\text{cm}^{-1}$  为 C—O 的伸缩振动, 808  $\text{cm}^{-1}$  为三溴苯氧基的苯环 1, 2, 3, 5- 四取代后, 苯环上 C—H 的变形振动, 626  $\text{cm}^{-1}$ 、5 301  $\text{cm}^{-1}$  (弱峰) 处为 C—Br 的伸缩振动. 这与标准样品的红外光谱相同.

产品的 HNMR 图谱数据为 7.67( s, 6H). 这与标准样品的核磁共振图谱吻合.

3 结论

- ( 1) 通过试验确定了本实验的溶剂和缚酸剂分别为乙酸乙酯和氢氧化钠.
- ( 2) 确定了本实验的最佳反应条件: 反应温度为 70℃, 溶剂用量约为三溴苯酚质量的 2.2 倍, 反应时

间为 1.5 h, 三溴苯酚与三聚氰氰的最佳物料比为 3: 10: 1, 加入氢氧化钠时体系的温度为 50℃.

### [参考文献] (References)

- [ 1 ] 许苗军, 李斌, 李小丽, 等. 三嗪阻燃剂的合成及阻燃 ABS 研究 [ J ]. 中国塑料, 2004, 18( 11 ): 81- 84.  
XU M iaojun, LI B in, LI X iao li Synthesis of a triazine flame retardant and its flame retardancy in ABS[ J ]. China Plastics, 2004, 18( 11 ): 81- 84. ( in Chinese )
- [ 2 ] FNBERG I, SCHENERT J, REYES J, et al. A new brominated cyanurate as flame retardant for application in styrene[ J ]. Recent Adv Flame Retard Polym Mater, 1996( 7 ): 163- 167.
- [ 3 ] 李敬平, 闫贺华. 三(三溴苯氧基)三聚氰酸酯的合成 [ J ]. 热固性树脂, 2005, 20( 1 ): 25- 27.  
LI Jing ping, YAN Hehua. Synthesis of tri( tribromophenoxy ) cyanurate[ J ]. Thermosetting Res in, 2005, 20( 1 ): 25- 27. ( in Chinese )
- [ 4 ] 黄小东, 顾慧丹, 黄东平, 等. 亚磷酸三异癸酯的合成条件研究 [ J ]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2005, 5( 4 ): 68- 71.  
HUANG X iao dong, GU H u i dan, HUANG Dong ping et al. Study on synthesis conditions of triisodecyl phosphite ester[ J ]. Journal of Nanjing Normal University: ENGINEERING AND TECHNOLOGY Edition, 2005, 5( 4 ): 68- 71. ( in Chinese )
- [ 5 ] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学 [ M ]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 1990. 417.  
FU X ian cai, SHEN W en x i a, YAO T ian yang. Physics Chemistry[ M ]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 1990. 417. ( in Chinese )

[ 责任编辑: 严海琳 ]