



[bpc]Br-xAlCl₃ 离子液体催化合成苯基二氯化膦

张家鹤, 唐旭东, 柏春燕

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以苯和三氯化磷为原料, 在气相色谱监控下, 以 [bpc]Br-xAlCl₃ 离子液体作为催化剂催化合成苯基二氯化膦 (DCPP), 讨论反应时间、催化剂用量、催化剂的重复使用性等因素对 DCPP 产率的影响. 研究表明, 使用气相色谱对实验进行监控有效地缩短了实验周期、提高了工作效率, 使用 [bpc]Br-xAlCl₃ 离子液体催化合成 DCPP 时具有催化剂用量少、催化效率高、催化剂具有一定的重复使用性、产品可直接分离、环境污染小等特点.

关键词: 苯基二氯化膦; 离子液体; 催化剂; 气相色谱

中图分类号: O625.21 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2010)02-0038-03

Synthesis of Dichlorophenylphosphine Catalyzed by [bpc]Br-xAlCl₃ Ionic Liquids

ZHANG Jia-he, TANG Xu-dong, BAI Chun-yan

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The Friedel-Crafts reaction of PCl₃ and benzene in [bpc]Br-xAlCl₃ ionic liquids was investigated for green synthesis of dichlorophenylphosphine(DCPP)with real time monitoring of gas chromatography(GC). Reaction time, the efficiency of catalyst, performance for repeated use of ILs were studied. It was found that the experimental cycle was shortened by using GC, [bpc]Br-xAlCl₃ was a high efficiency of catalyst and has good performance for repeated use, DCPP could be separated easily and has little environmental pollution.

Keywords: dichlorophenylphosphine; ionic liquids; catalyst; gas chromatography

苯基二氯化膦 (DCPP) 是一种重要的有机中间体, 也是工业上一种重要化工原料, DCPP 分子中含有两个活泼的氯原子, 可与氧、硫等反应生成五价有机磷化合物, 因此被广泛用于合成阻燃剂双(对-羧苯基)苯基氧化膦、杀虫剂、稳定剂、增塑剂、抗氧剂等, 随着反应型磷系阻燃剂的开发, DCPP 作为聚酯纤维用阻燃剂的中间体得到了进一步的应用^[1-3]. 苯基二氯化膦的传统合成方法^[4]为苯与三氯化磷在无水三氯化铝催化下反应, 然后用解离剂除去三氯化铝, 最后蒸馏出 DCPP. 另外, 由于解离剂吡啶与 AlCl₃ 形成络合物, 而且该络合物不易处理, 对环境污染严重. 因而当前需要开发出环保的 DCPP 合成方法.

离子液体应用于 Friedel-Crafts 反应中, 较之最普

遍使用的 Friedel-Crafts 反应催化剂 AlCl₃ 表现出显著的优势, 成为近年来热门的研究领域^[5-6]. 用离子液体研究催化合成 DCPP 也有报道但是产率较低, 只有 40%左右^[7]. 本文采用 [bpc]Br-xAlCl₃ 离子液体作为催化剂合成 DCPP, 使用气相色谱实时监控 DCPP 产率, 并研究了反应物组成、反应时间、产品的分离方法及回收催化剂重复使用对反应产率的影响.

1 实验

1.1 仪器与试剂

气相色谱: 浙大智达 GC 2010 气相色谱仪.

试剂: 苯、三氯化磷、无水三氯化铝、吡啶和溴代

收稿日期: 2009-09-09; 修回日期: 2009-10-30

作者简介: 张家鹤 (1984—), 男, 内蒙古通辽人, 硕士研究生; 通信作者: 唐旭东, 教授, tangxd@tust.edu.cn.

正丁烷均为分析纯. 吡啶使用前经纯化处理, 在圆底烧瓶中, 加入 5 g 氢氧化钠、150 mL 吡啶, 回流 0.5 h, 换成蒸馏装置, 收集 115 ~ 117 °C 馏分; 在溴代正丁烷中加入相当其质量 10% 的分子筛, 进行蒸馏纯化; 其他试剂未作进一步纯化处理.

1.2 离子液体的制备

[bpc]Br-xAlCl₃ 离子液体合成路线如图 1 所示. 将氮气通入三口圆底烧瓶, 在磁力搅拌下, 加入溴代正丁烷和吡啶, 在 105 °C 反应 8 h, 制得离子液体中间体 [bpc]Br. 将 [bpc]Br 中未反应的吡啶和溴代正丁烷蒸馏干净后, 放入真空干燥箱中 50 °C 真空干燥 12 h, 得到乳白色固体. 将 [bpc]Br 在氮气保护下与三氯化铝反应, 制得 [bpc]Br-xAlCl₃ 离子液体 (x 为 AlCl₃ 与 [bpc]Br 混合物中 AlCl₃ 的摩尔分数).

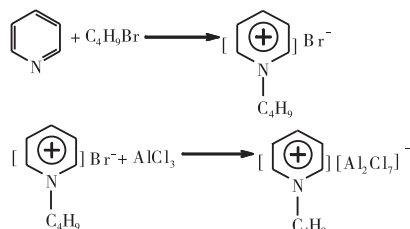


图 1 [bpc]Br-xAlCl₃ 离子液体合成路线图

Fig.1 Synthesis route of [bpc]Br-xAlCl₃ ILs

1.3 苯与 PCl₃ 的 Friedel-Crafts 反应

[bpc]Br-xAlCl₃ 离子液体催化合成 DCPP 的反应如图 2 所示. 按所要考察的摩尔比加入离子液体、苯、PCl₃, 加热回流开始计时, 按所考察时间点暂停搅拌及加热, 静置分层, 用移液管取出少量无色透明液体, 使用气相色谱进行测量 DCPP 的含量, 同时继续苯与 PCl₃ 的 Friedel-Crafts 反应, 并在下一个预设的反应时间点取样测量. 通过在预定的反应时间点对同一反应液取样测量 DCPP 产率的方法, 在一个实验周期内, 就可以得到在同样的反应条件下不同反应时间 DCPP 的产率, 以此达到缩短实验周期, 提高工作效率的目的.

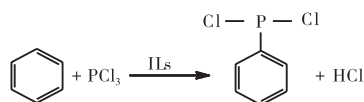


图 2 [bpc]Br-xAlCl₃ 离子液体催化合成 DCPP 路线图

Fig.2 Synthesis route of DCPP catalyzed by [bpc]Br-xAlCl₃ ILs

1.4 色谱分析

所制备样品的色谱分析条件如下: Hp-5 毛细管柱 (30 m×0.25 mm); 柱进样口温度 150 °C; 柱室起始温度 200 °C, 终止温度 220 °C; 检测器温度 180 °C;

以高纯氮为载气, 流量 1 mL/min; 分流比 30 : 1; FID 检测器.

2 结果与讨论

2.1 产品分析

分别做纯 DCPP 和合成 DCPP 样品色谱图, 如图 3 所示. 由图 3 可知, 纯 DCPP 的保留时间为 3.773 min, 合成 DCPP 在同样条件下的保留时间为 3.768 min. 两个谱图主峰位置基本重合, 由上述分析可以确认合成产品为 DCPP.

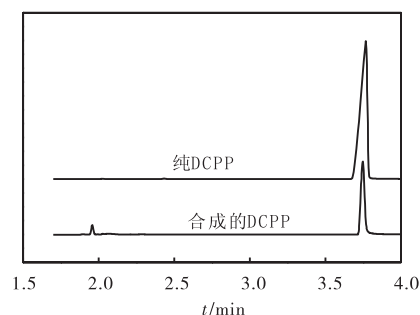


图 3 不同样品的色谱图

Fig.3 Chromatogram chart of different samples

2.2 产品分离

传统工艺中, 用无水 AlCl₃ 催化苯与 PCl₃ 反应时, 需要络合剂才能将 DCPP 分离^[8]. 本实验中用 ILs 催化合成 DCPP, 在反应刚结束时反应液分两层, 上层呈现无色透明液体, 含有 DCPP、未反应的苯及 PCl₃, 下层为黏稠的棕色液体, 为离子液体层, 待反应液冷却到室温后, 分层呈现相反的情况, 上层为离子液体层, 下层为无色透明层. 常温下倾出下层物质, 用常规蒸馏方法可分离产物, 蒸出的未反应原料可回收; 上层液为催化剂层, 因为量少可以集中处理, 减少了萃取操作工作量同时减少了对操作人员的伤害和对环境的污染. 使用 [bpc]Br-xAlCl₃ 催化合成 DCPP, 产品更容易分离.

2.3 催化剂催化活性对反应的影响

不同 x 值离子液体催化活性如表 1 所示. 离子液体催化剂的 x 值变化其酸性也会相应的发生变化, 随着 x 值的增大, 酸性会增强. 离子液体中起催化作用的有效成分 Lewis 酸 [Al₂Cl₇]⁻ 随着酸性的增强而增多, 离子液体的催化活性也会提高^[9].

2.4 催化剂用量及反应时间对产率的影响

保持 $n(\text{苯}) : n(\text{PCl}_3) = 1 : 3$, 考察 $x = 0.83$ 时催化剂用量和反应时间对产率的影响, 结果列于表 2 中.

表1 离子液体的催化活性
Tab.1 Catalytic activity of ILs

x 值	$n(\text{苯}) : n(\text{PCl}_3) : n(\text{ILs})$	产率/%
0.70	10 : 30 : 1	40.0
0.70	20 : 60 : 1	28.0
0.80	10 : 30 : 1	53.0
0.80	20 : 60 : 1	35.7
0.83	10 : 30 : 1	77.0
0.83	20 : 60 : 1	69.0
0.85	10 : 30 : 1	70.0
0.85	20 : 60 : 1	58.0

注: 反应时间为 10 h.

表2 离子液体用量和反应时间对产率的影响
Tab.2 Effect of amount of ILs and reaction time on yield of DCPD

$n(\text{ILs}) : n(\text{苯}) : n(\text{PCl}_3)$	反应时间/h	产率/%
0.33 : 10 : 30	6	12.0
0.33 : 10 : 30	8	27.8
0.33 : 10 : 30	10	14.0
0.50 : 10 : 30	6	53.5
0.50 : 10 : 30	8	58.3
0.50 : 10 : 30	10	69.0
1.00 : 10 : 30	6	73.0
1.00 : 10 : 30	8	75.0
1.00 : 10 : 30	10	77.0

从表 2 可知, [bpc]Br- x AlCl₃ 催化剂有较高的催化效率, 在相同的反应时间, 增加离子液体的用量, DCPD 产率有着明显的提高. 但是当离子液体与苯的比值过大时不利于反应后反应液的分层, 所以离子液体的用量不宜过大. 在同样催化剂用量的情况下, 延长反应时间有利于产率的提高, 但是在反应一定时间后延长反应时间产率增加不明显, 说明反应存在最佳反应时间.

2.5 反应物组成对产率的影响

$x = 0.83$ 时, 保持 $n(\text{ILs}) : n(\text{苯}) = 10 : 1$, 反应时间 10 h, 考察反应物组成对产率的影响, 结果列于表 3. 由表 3 可知, 在同样的催化剂用量的情况下, 当 PCl₃ 的用量增多时, 苯的转化率慢慢接近了极限, 化学反应平衡向着生成 DCPD 的方向移动速度减慢, 最终停止移动. 而且, 当 PCl₃ 用量过多时, 反应温度不高, 反应速度慢^[4], 所以过多地增加 DCPD 用量不利于产率的提高.

表3 反应物组成对 DCPD 产率的影响
Tab.3 Effect of reactant composition on yield of DCPD

$n(\text{PCl}_3) : n(\text{苯})$	产率/%
1 : 1	93.1
2 : 1	74.0
3 : 1	77.0

2.6 催化剂的重复使用性

将离子液体催化剂回收, 考察其重复使用性, 其中 $n(\text{苯}) : n(\text{PCl}_3) : n(\text{ILs}) = 10 : 30 : 1$, 结果列于表 4. 由表 4 数据可知, 随着反应次数的增加, DCPD 产率有着明显的下降, 但是二次重复使用的产率仍能达到 53% 以上, 说明离子液体催化剂具有重复使用性.

表4 催化剂的重复使用性
Tab.4 Reuseability of ILs

反应次数	反应时间/h	产率/%
1	10	77.0
2	10	53.0
3	10	22.0

2.7 对比实验

在其他反应条件相同的情况下, 取质量相同 AlCl₃ 两份, 将一份直接用于合成 DCPD, 另一份在合成离子液体催化剂后再用于催化合成 DCPD, 结果列于表 5. 由表 5 可知, 在使用相同质量的 AlCl₃ 情况下, 通过离子液体催化合成 DCPD 的产率有着明显提高, 虽然使用离子液体催化合成的成本有所提高, 但是大幅提高的 DCPD 产率完全可以弥补这一缺点.

表5 对比实验

Tab.5 Contrast experiment

反应时间/h	产率/%	
	纯 AlCl ₃ 催化	离子液体催化
6	40	52
8	41	65
10	45	79

3 结 论

(1) 使用 [bpc]Br- x AlCl₃ 离子液体催化苯与 PCl₃ 的 Friedel-Crafts 反应合成 DCPD 的最佳工艺条件为 $x = 0.83$, $n(\text{苯}) : n(\text{PCl}_3) : n(\text{ILs}) = 10 : 30 : 1$, 回流反应 10 h, 在该条件下产率可以达到 77%.

(2) 使用气相色谱仪实时监控的方法, 可大大缩短实验周期.

参考文献:

- [1] Wan I Y, Kashiwagi T, Mc Grath J E. Synthesis, characterization and flame retndancy behavior of triaryl phosphine oxide containing nylon 6,6 copolymer[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1994, 71: 233-234.

(下转第 75 页)