

离子液体催化合成阻燃剂 3-羟基苯膦酰丙酸

罗 轩, 史红丽, 周 浩, 张士磊, 杨锦飞, 职慧珍

(南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 采用两步法合成 3-羟基苯膦酰丙酸(CEPPA),即以三氯化磷与苯为原料,在离子液体三乙基苄基氯化铵氯化铝 $[\text{BnEt}_3\text{N}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3$ 催化下,合成苯膦二氯(DCPP),再用 DCPP 与丙烯酸合成 3-羟基苯膦酰丙酸(CEPPA)。确定第一步最佳反应条件为: $n(\text{三氯化磷}):n(\text{苯}):n([\text{BnEt}_3\text{N}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3)=3:1:0.025$,回流温度为 $72^\circ\text{C}\sim 76^\circ\text{C}$,反应时间为 6 h,产率达 81.1%;第二步通过改变反应物滴加顺序及调整反应温度,得到最佳反应条件为: $n(\text{丙烯酸}):n(\text{DCPP})=1.30:1.00$;滴加反应阶段,控制在 $70^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$,反应 1.5~2 h 后,在 90°C 保温反应 1 h;水解反应阶段,控制在 $92^\circ\text{C}\sim 95^\circ\text{C}$ 反应 4 h,CEPPA 的产率可达 91%,并解决了反应中易结块问题。

[关键词] 离子液体,苯膦二氯,羟基苯膦酰丙酸,阻燃剂

[中图分类号] TQ314.24 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2012)01-0054-04

Synthesis of Flame Retardants

3-(Hydroxyphenylphosphinyl) Propionic Acid Catalyzed by Ionic Liquid

Luo Xuan, Shi Hongli, Zhou Hao, Zhang Shilei, Yang Jinfei, Zhi Huizhen

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

Abstract: 3-(hydroxyphenylphosphinyl) propionic acid (CEPPA) was synthesized by a two-step procedure: Phenyl phosphonic dichloride (DCPP) was first synthesized using phosphorus trichloride and benzene as raw materials, and tri-ethyl benzyl ammonium chloride-aluminum chloride $[\text{BnEt}_3\text{N}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3$ as catalyst. The optimum conditions for the first step are as follows: $n(\text{PCl}_3):n(\text{C}_6\text{H}_6):n([\text{BnEt}_3\text{N}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3)=3:1:0.025$. At the reflux stage, the reaction temperature was $72^\circ\text{C}\sim 76^\circ\text{C}$, the reaction time was 6 h, and the yield of DCPD was up to 81.1%. The optimum conditions for the second step by changing the order of the reactants and adjusting the reaction temperature were as follows: $n(\text{acrylic acid}):n(\text{DCPP})=1.30:1.00$; the reaction temperature was $70^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ and the reaction time was 1.5 h~2 h at the dropping stage; then reacting at 90°C for 1 h; at the hydrolysis reaction stage, the reaction temperature was $92^\circ\text{C}\sim 95^\circ\text{C}$, and the reaction time was 4 h, the yield of CEPPA was up to 91%. The problem of agglomeration was easy to be solved in this procedure.

Key words: ionic liquid, dichlorophenylphosphine, 3-(hydroxyphenylphosphinyl) propionic acid, flame retardants

次膦酸的衍生物是一类新型有机膦阻燃剂,具有高阻燃性、无卤、低烟、低毒、无腐蚀性气体产生等优点^[1,2],逐渐成为研究热点。其中 3-羟基苯膦酰丙酸(CEPPA)作为一种重要的反应型阻燃剂,由于 P—C 键的存在,使其具有良好的热稳定性、耐水解稳定性、高温抗氧化效能突出、对材料的机械性能几乎无影响等一系列优点,被广泛应用于尼龙、聚酯纤维等易燃材料中^[3-6]。制备 3-羟基苯膦酰丙酸^[7,8]主要由两步反应完成:第一步先合成出苯膦二氯(DCPP),第二步由苯膦二氯与丙烯酸反应经水解得目的产物。目前合成苯膦二氯有以下几种方法:1)三氯化磷与苯高温反应^[9];2)二苯基三氯化磷与三苯基二氯化磷热分解^[9];3)三苯基膦与三氯化磷反应^[10];4)三氯化铝催化三氯化磷与苯反应^[11]。前 3 种方法反应要求较高温度,对反应设备要求较高,操作复杂。在第四种方法中,催化剂三氯化铝遇水放出大量氯化氢气体,且易与产物形

收稿日期:2011-09-05.

基金项目:江苏省科技厅产学研前瞻性联合研究资助(BY2010105)。

通讯联系人:职慧珍,讲师,研究方向:绿色有机合成、阻燃剂。E-mail: zhihuizhen@163.com

成络合物,导致分离复杂.为了解决该问题,人们研究了离子液体(IL)^[12-14]催化合成 DCP. 离子液体具有催化活性较高、用量少、污染小、易分离、循环使用、分离简单等优点. 第二步由苯膦二氯与丙烯酸反应经水解过程,容易出现结块现象^[15]增加操作难度,且苯膦二氯易损失.

针对上述问题,本文采用离子液体三乙基苄基氯化铵-氯化铝 IL([BnEt₃N]⁺Cl⁻ - xAlCl₃) 催化合成 DCP,反应时间短,收率较高,绿色环保.对第二步反应通过改变反应物滴加顺序及调整反应温度,可以减少苯膦二氯的损失,解决了反应中易结块问题,且使 CEPPA 的产率超过了 90%.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: 丙烯酸,化学纯,国药集团化学试剂有限公司; 苯,化学纯,上海凌峰化学有限公司; 三氯化磷,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司.

仪器: NEXUS670 型红外光谱仪,美国 Nicolet 公司; Diamond TG/DTA 综合热分析仪,氮气气氛,升温速度 5 °C/min,Perkin Elmer 公司.

1.2 合成步骤

1.2.1 离子液体的合成^[16]

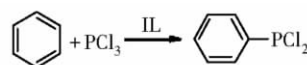
在反应容器中加入正己烷(30 mL)、三乙基苄基氯化铵(8.55 g 0.0375 mol)、AlCl₃(10 g 0.075 mol),在 55 °C ~ 60 °C 反应 8 h,降温,静置,分液除去溶剂,得棕色粘稠液体三乙基苄基氯化铵-氯化铝 IL([BnEt₃N]⁺Cl⁻ - xAlCl₃).

1.2.2 DCP 的合成(见式 1)

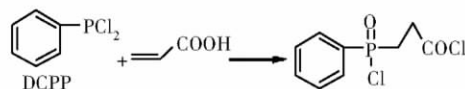
在 100 mL 四口瓶中加入 PCl₃(41.2 g 0.3 mol), [Ph-Et₃N]⁺Cl⁻ - xAlCl₃(0.6 g),于 60 °C ~ 66 °C 滴加苯(7.8 g 0.1 mol),在 70 °C ~ 76 °C 反应 6 h,冷却,静置,分液,蒸馏过量的 PCl₃ 并循环使用,得 DCP,在 GC 色谱监控下,产率达 81.1%.

1.2.3 CEPPA 的合成(见式 2、3)

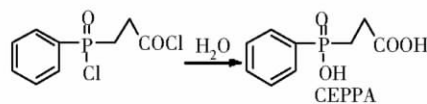
在 500 mL 四口瓶中加入 DCP(120 g 0.67 mol),于 70 °C ~ 80 °C 内滴加丙烯酸(56 g 0.78 mol),在 1.5 h ~ 2.0 h 滴完,然后于 90 °C ~ 100 °C 反应 1 h,得到中间产物 3-苄基膦酰氯基丙酰氯,冷却至 70 °C 后,滴入 200 mL 水中,在 92 °C ~ 95 °C 反应 4 h ~ 6 h,冷却,过滤,干燥,得 130 g 白色固体产物 CEPPA,产率达 91%.



式 1



式 2



式 3

2 结果与讨论

2.1 合成 DCP 的条件选择

以 [BnEt₃N]⁺Cl⁻ - xAlCl₃ 作为催化剂,考察三氯化磷与苯的物质的量之比、催化剂的用量、反应时间、反应温度等因素对反应的影响,通过设计正交实验水平表(见表 1),进行 L₉(3⁴) 正交实验设计和有关的合成实验,结果见表 1.

表 1 水平因素正交表 L₉(3⁴)

Table 2 Levels and factors of orthogonal experiments L₉(3⁴)

因素	n(三氯化磷):n(苯)	催化剂用量/g	反应时间/h	回流温度/°C
水平一	2.5:1	0.6	4	64 ~ 68
水平二	3:1	0.9	6	68 ~ 72
水平三	3.5:1	1.2	8	72 ~ 76

由表 2 可知三氯化磷与苯的物质的量之比对合成 DCP 影响最为显著,其次为回流温度,催化剂用量影响最小.因此,合成 DCP 的适宜条件为: n(三氯化磷):n(苯) = 3:1,催化剂用量为 0.6 g,反应时间为 6

h,回流温度为72℃~76℃.

2.2 合成 CEPPA 的影响因素

2.2.1 加料顺序的影响

在加成反应中,为了使 DCPD 反应完全,应当保持丙烯酸过量,且该反应有2种加料方式:一种是将 DCPD 滴入过量的丙烯酸中,产率相对来说较高,但反应中存在结块问题并且会使产品颜色加深.另一种方法是将过量的丙烯酸滴加到 DCPD 中,由于本反应为放热反应,滴速太快会迅速升温使 DCPD 加快挥发,从而降低产率,而滴速缓慢时,反应平稳,且可以解决易结块问题,故在加成反应时选择向 DCPD 中滴入过量的丙烯酸.

在水解反应中同样有2种滴加方式,反应中将水滴入中间产物3-苯基膦酰氯基丙酰氯易发生结块问题且有大量 HCl 生成,会导致产率降低.反之,不存在结块问题,且产率较高,故在水解反应时将生成的中间产物滴入水中.

2.2.2 原料配比对 CEPPA 的影响

在其他反应条件不变的情况下,改变原料配比,考察其对反应的影响,实验结果如表3所示.

由表3可知,随着丙烯酸量的增加,CEPPA 的产率也随之提高.当两者的摩尔比达到1.3:1.00时,产率已达85.2%.再提高摩尔比,产率提高很小,所以丙烯酸与 DCPD 的最佳摩尔比为1.30:1.00.

2.2.3 反应温度对 CEPPA 的影响

在其他反应条件不变的情况下,改变反应温度,考察其对反应的影响,实验结果见表4.

从表4可以看出,反应温度对 CEPPA 产率影响较大,在90℃时产率达91.0%,且产品颜色为白色粉末.随着反应温度升高,产率略有下降且产品颜色加深,100℃时产品颜色为浅黄色,所以最佳反应温度为90℃.

2.2.4 反应时间对 CEPPA 的影响

在其他反应条件不变的情况下,改变反应时间,考察其对反应的影响,实验结果见表5.

由表5可以看出,随着反应时间的延长,产率也逐步提高.当反应时间为4h时,产率已达85.0%,反应时间更长时产率提高很小,且能耗大,所以最佳反应时间为4h.

2.3 CEPPA 的红外分析

产品 CEPPA 的红外谱图如图1所示.

从图1可以看出,在3200~2500 cm⁻¹处有一宽峰,是-COOH中的-OH特征吸收峰,再结合1735 cm⁻¹处有一强吸收峰,为羰基特征吸收峰,可以确定该产品为有机酸;而1592 cm⁻¹是苯环骨架吸收峰,1232 cm⁻¹为P=O吸收峰^[17].数据表明,该合成产品与目标分子结构的特征基团相符.

2.4 产品 CEPPA 的热分析

从图2可以看出,200℃时该化合物基本不失重,252℃时该化合物失重仍不到1%,300℃~350℃时失重迅速,400℃时残炭率为12.6%,说明该物质分解温度高,具有很好的热稳定性.

表2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiments

序号	1	2	3	4	产率/%
1	1	1	1	1	39.1
2	1	2	2	2	42.4
3	1	3	3	3	46.8
4	2	1	2	3	81.1
5	2	2	3	1	63.6
6	2	3	1	2	50.4
7	3	1	3	2	48.9
8	3	2	1	3	56.2
9	3	3	2	1	52.8
均值1	42.767	53.733	48.567	51.833	
均值2	62.400	54.067	56.133	47.233	
均值3	52.633	50.000	53.100	58.733	
极差	19.633	4.067	7.566	11.500	

表3 原料配比对产率的影响

Table 3 Influence of reagent ratio on yield

序号	n(丙烯酸):n(DCPD)	CEPPA 产率/%
1	1.15:1.00	79.0
2	1.25:1.00	85.0
3	1.30:1.00	85.2
4	1.40:1.00	85.4

表4 反应温度对产率的影响

Table 4 Influence of reaction temperature on yield

序号	反应温度/℃	CEPPA 产率/%
1	70	80.0
2	80	85.0
3	90	91.0
4	100	86.0

表5 反应时间对产率的影响

Table 5 Influence of reaction time on yield

序号	反应时间/h	CEPPA 产率/%
1	2	79.0
2	4	85.0
3	6	86.0
4	8	88.0

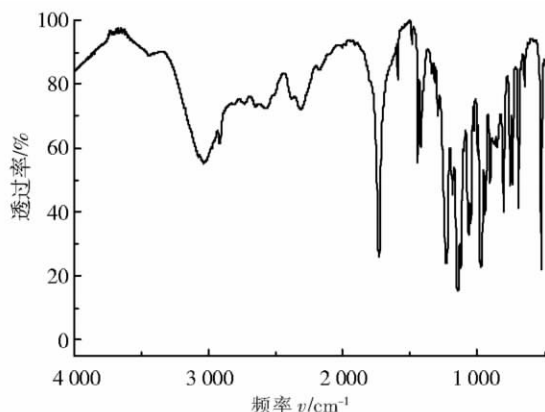


图1 CEPPA 红外光谱图
Fig.1 FTIR spectra of CEPPA

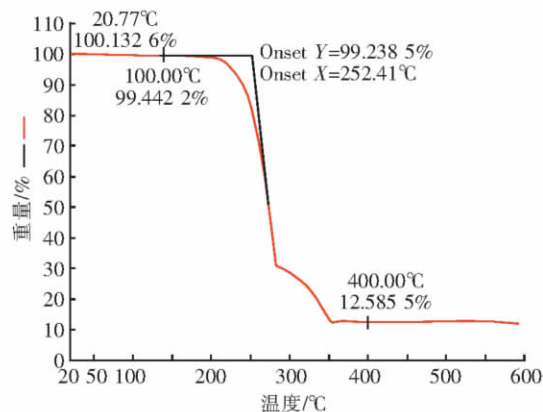


图2 CEPPA 的 TGA 曲线
Fig.2 TGA curve of CEPPA

3 结语

1) 用 $[\text{BnEt}_3\text{N}]\text{Cl} - x\text{AlCl}_3$ 离子液体催化苯与三氯化磷反应与传统方法 AlCl_3 催化相比,表现出用量少,产品分离简单,污染小等优点. 提供了一种 DCPD 的绿色合成方法.

2) 合成 DCPD 的最佳条件为: $n(\text{三氯化磷}) : n(\text{苯}) : n([\text{BnEt}_3\text{N}]\text{Cl} - x\text{AlCl}_3) = 3 : 1 : 0.025$, 反应时间为 6 h, 回流温度为 $72^\circ\text{C} \sim 76^\circ\text{C}$, 产率达 81.1%.

3) 合成 CEPPA 的最佳条件: $n(\text{丙烯酸}) : n(\text{二氯苯基膦}) = 1.30 : 1.00$; 滴加反应阶段,在 $70^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 反应 1.5 h \sim 2 h 后; 在 90°C 保温反应 1 h; 水解反应阶段,在 $92^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ 反应 4 h, CEPPA 的产率可达 91%.

【参考文献】

- [1] Hu Zhi, Chen Li, Zhao Bin, et al. A novel efficient halogen-free flame retardant system for polycarbonate [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96: 320-327.
- [2] Jing Jinxue, Li Jianzhang, Hu Jing, et al. Effect of nitrogen phosphorus flame retardants on thermal degradation of wood [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24: 2 633-2 637.
- [3] 崔丽丽, 李巧玲, 韩红丽. 有机磷阻燃剂的现状及展前景 [J]. 当代化工, 2007, 36(5): 512-515.
- [4] Hoang Dongquy, Kim Jinhwan, Jang Bok Nam, et al. Synthesis and performance of cyclic phosphorus-containing flame retardants [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93: 2 042-2 047.
- [5] Wego A, Bahners T, Opwis K, et al. Permanent flame retardant finishing of textile materials by a photochemical immobilization of vinyl phosphonic acid [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96: 393-395.
- [6] 高波, 张培华. 含磷阻燃共聚酯的合成、性能及其应用 [J]. 聚酯工业, 2001, 14(3): 11.
- [7] Kim J H, Ihm D W L, Sung S. Method for preparation 3-(hydroxyphenyl-phosphinyl) propanoic acid: US, 60909764 [P]. 2002-09-11.
- [8] Gai H, Birum, Jansen R F. Production of 2-carboxyethyl(phenyl) phosphinic acid: US, 4081463 [P]. 1976-12-27.
- [9] 吕久琢, 徐亚贤, 袁光, 等. 苯基亚膦酸二乙酯的合成 [J]. 化学工程, 2002, 30(4): 68-71.
- [10] Guido Scholz. Process or the preparation of chlorophenylphosphanes (Germany): US, 5587517 [P]. 1996-12-24.
- [11] 汪建红, 李巧玲, 景红霞, 等. 阻燃剂 2-羧乙基苯基次磷酸的合成方法改进 [J]. 合成化学, 2006, 14(2): 187-189.
- [12] 王忠卫, 高亮, 高军, 等. $[1,2\text{-bisPyEt}]\text{Cl}_2 - x\text{AlCl}_3$ 离子液体催化合成苯基二氯化膦方法研究 [J]. 山东科技大学学报: 自然科学版, 2007, 26(2): 57-59.
- [13] 张家鹤, 唐旭东, 柏春燕. $[\text{bpc}]\text{Br} - x\text{AlCl}_3$ 离子液体催化合成苯基二氯化膦 [J]. 天津科技大学学报, 2010, 25(2): 38-42.
- [14] Wang Z W, Wang L S. Preparation of dichlorophenylphosphine via Friedel-Crafts reaction in ionic liquids [J]. Green Chemistry, 2003, 5: 737-739.
- [15] 陈晓婷, 唐旭东, 张明珠. 反应型阻燃剂 3-羟基苯膦酰丙酸的合成 [J]. 天津科技大学学报, 2004, 19(2): 7-9.
- [16] 李汝雄, 王建基. 离子液体的合成与应用 [J]. 化学试剂, 2001, 23(4): 211-215.
- [17] 赵瑶兴, 孙祥玉. 光谱解析与有机结构鉴定 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1992: 132.

【责任编辑: 顾晓天】