

# Lewis 酸离子液体催化合成 TCPP

胡 云,夏科丹,张 鹏,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] 以三氯氧磷和环氧丙烷为原料,在离子液体  $\text{Et}_3\text{NHCl}-x[\text{AlCl}_3]$  催化作用下合成了磷酸三( $\beta$ -氯丙基)酯(TCPP). 确定最佳工艺条件为: $n(\text{POCl}_3):n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})=1:3.3$ ,反应温度  $60\sim65\text{ }^\circ\text{C}$ ,催化剂用量  $0.05\text{ g}$ ,环氧丙烷的滴加时间约为  $3\text{ h}$ ,产率达  $98.5\%$ . 此工艺有催化剂用量少,产率高,成本低等优点.

[关键词] 离子液体,阻燃剂,磷酸三( $\beta$ -氯丙基)酯,合成

[中图分类号]0622.2 [文献标志码]A [文章编号]1001-4616(2013)02-0048-04

## Synthesis of Tris( $\beta$ -chloropropyl) Phosphate Ester Catalyzed by Lewis Acid Ionic Liquids

Hu Yun, Xia Kedan, Zhang Peng, Yang Jinfei, Zhi Huizhen

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

**Abstract:** Tris( $\beta$ -chloropropyl) phosphate (TCPP) was synthesized with phosphorus oxychloride and propylene epoxide as raw materials, using ionic liquids  $\text{Et}_3\text{NHCl}-x[\text{AlCl}_3]$  made by ourselves as catalyst for the reaction. It was shown that the proper reaction conditions were: the molar ratio of propylene epoxide to phosphorus oxychloride was  $1:3.3$ , reaction temperature was  $60\text{ }^\circ\text{C}\sim65\text{ }^\circ\text{C}$ . The mass of catalyst was  $0.03\%$  of phosphorus oxychloride, and dropwise time of propylene oxide was  $3\text{ h}$ . The yield of the product TCPP reached  $98.5\%$ . This technology has several advantages, such as small amount of catalyst, high yield and low cost.

**Key words:** ionic liquids, flame retardant, tris( $\beta$ -chloropropyl) phosphate, synthesis

Lewis 酸离子液体因为兼有固体酸的不挥发性和液体酸高密度反应活性位的优点,同时具有低腐蚀、催化剂和产物易分离、回收重复利用率高等优点,在环境友好的酸催化<sup>[1-3]</sup>方面表现出很大的潜力. 因此, Lewis 酸离子液体作为溶剂和催化剂在研究及应用界受到广泛的重视<sup>[4-5]</sup>,其催化机理研究也已深入展开<sup>[6,7]</sup>. 据报道盐酸三乙胺与 Lewis 酸合成的离子液体<sup>[8,9]</sup>可有效地催化芳醚键断裂反应.

传统的用于环氧烷烃醚键断裂的催化剂,如无水  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{MgCl}_2$  等 Lewis 酸<sup>[10,11]</sup>,催化效果较好,但无法回收且对环境有影响. 研究发现  $\text{Et}_3\text{NHCl}-x[\text{AlCl}_3]$  离子液体合成工艺简单,对环境无污染,对烷基化反应有良好的催化活性. 因此本文以离子液体  $\text{Et}_3\text{NHCl}-x[\text{AlCl}_3]$  为催化剂,合成磷酸三( $\beta$ -氯丙基)酯(TCPP),研究 Lewis 酸合成的离子液体是否有效催化环氧烷烃醚键断裂反应.

## 1 实验部分

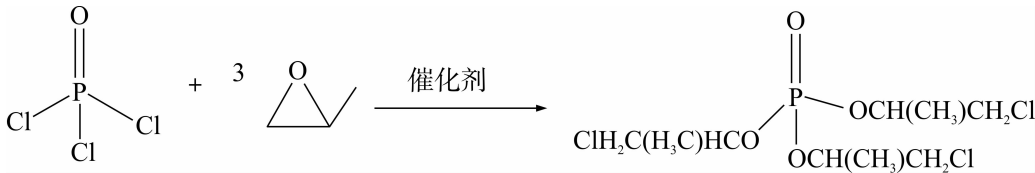
### 1.1 仪器和试剂

试剂:环氧丙烷,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;三氯化铝,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二氯甲烷,分析纯,无锡市亚盛化工有限公司;盐酸三乙胺,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;三氯氧磷,工业级,扬州晨化科技集团有限公司.

收稿日期:2012-09-25.  
基金项目:江苏省产业化推进工程项目(2010103TSJ0147)、江苏省产学研联合创新资金计划资助(BY2010105)、江苏省自然科学基金(BK2011369).  
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

仪器:AVANCE400 核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司;Diamond TG/DTA 热分析仪,Perkins Elmer 公司;

1.2 反应原理



1.3 合成步骤

1.3.1 离子液体的合成

分别称取盐酸三乙胺 6.90 g(0.05 mol)和三氯化铝 13.40 g(0.10 mol),通氮气保护,盐酸三乙胺溶于足量的二氯甲烷中,分批缓慢加入三氯化铝,室温搅拌 30 min,升温至 40 ℃反应 8~9 h,得到淡黄色物质,用二氯甲烷洗涤 2~3 次,分离,收集产品.

1.3.2 TCP 的合成

在装有温度计、蛇形冷凝管和恒压滴液漏斗的四颈烧瓶中加入三氯氧磷 15.40 g(0.10 mol)、0.05 g 催化剂,用 3 h 左右滴加环氧丙烷 19.20 g(0.33 mol),温度控制在 60~65 ℃之间,继续反应 2 h 待基本无回流,pH=5~6,停止反应.减压蒸出多余的环氧丙烷,过滤,得到无色透明的产品,产率达 98.5%.

2 结果与讨论

2.1 合成 TCP 的影响因素

2.1.1 催化剂的选择

在反应温度为 60~65 ℃,环氧丙烷的滴加时间为 3 h、催化剂用量 0.05 g 的条件下,分别使用 3 种催化剂来进行研究,考察其对产品的影响,结果如表 1 所示.

表 1 催化剂对产率的影响

Table 1 Influence of the kind of catalyst on the yield

项目	1	2	3
催化剂	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	BTEAC- <i>x</i> [AlCl <sub>3</sub> ]	Et <sub>3</sub> NHCl- <i>x</i> [AlCl <sub>3</sub> ]
产率/%	89.7	90.1	98.5
目标产物性状	无色浑浊液体	无色透明液体	无色透明液体

由表 1 可知,在[BMIM][BF<sub>4</sub>]、BTEAC-*x*[AlCl<sub>3</sub>]和 Et<sub>3</sub>NHCl-*x*[AlCl<sub>3</sub>]3 种催化剂合成的磷酸三(β-氯异丙基)酯中,Et<sub>3</sub>NHCl-*x*[AlCl<sub>3</sub>]合成出的目标产物为无色透明液体,产率达 98.5%,故选择 Et<sub>3</sub>NHCl-*x*[AlCl<sub>3</sub>]作为合成目标产物的催化剂.

2.1.2 反应温度对产率的影响

其他反应条件不变,改变反应温度,实验结果如表 2 所示.

表 2 反应温度对产率的影响

Table 2 Influence of the reaction temperature on the yield

序号	反应温度/℃	产率/%	酸值/(mg KOH·g <sup>-1</sup> )
1	50~55	92.8	0.47
2	55~60	95.7	0.35
3	60~65	98.5	0.18
4	65~70	96.1	0.22

由表 2 可知,当温度为 50~55 ℃时,反应速度较慢,产品的产率低,酸值大;随着温度的升高,在 60~65 ℃范围内反应能够顺利进行,且产率较高,酸值也符合要求.温度过高,颜色加深,产率降低,且酸值增大.因此,反应温度应控制在 60~65 ℃之间.

2.1.3 催化剂 Et<sub>3</sub>NHCl-*x*[AlCl<sub>3</sub>]用量对产率的影响

其他反应条件不变,改变催化剂 Et<sub>3</sub>NHCl-*x*[AlCl<sub>3</sub>]用量,实验结果如表 3 所示.

表 3 催化剂  $\text{Et}_3\text{NHCl}-x[\text{AlCl}_3]$  的用量对产率的影响  
Table 3 Influence of the amount of catalyst  $\text{Et}_3\text{NHCl}-x[\text{AlCl}_3]$  on the yield

序号	催化剂用量/g	产率/%	酸值/(mg KOH·g <sup>-1</sup> )
1	0.03	95.1	0.44
2	0.05	98.5	0.18
3	0.07	98.5	0.27
4	0.09	98.7	0.34

由表 3 可知,当催化剂  $\text{Et}_3\text{NHCl}-x[\text{AlCl}_3]$  的用量较少时,产品的产率低.随着催化剂用量的增加,产率有所提高,酸值减小.当催化剂用量超过 0.05 g 时,产物的酸值由 0.18 增加到 0.34,且产率提高不大.因此,催化剂用量选择 0.05 g.

2.1.4 环氧丙烷滴加速度对产率的影响

其他条件不变,改变环氧丙烷的滴加速度,实验结果如表 4 所示.

表 4 环氧丙烷的滴加速度对产率的影响  
Table 4 Influence of the dropping time on the yield

序号	滴加时间/h	产率/%	酸值/(mg KOH·g <sup>-1</sup> )
1	1	82.7	0.90
2	2	90.5	0.64
3	3	98.4	0.17
4	4	98.5	0.18

由表 4 可知,当环氧丙烷滴加时间为 1 h 时,TCPP 产率较低,酸值较高,且容易积聚而导致短时间内剧烈反应,温度骤升,产品炭化,随着环氧丙烷滴加时间的延长,产率逐渐提高.当环氧丙烷滴加时间超过 3 h 时,产率提高不大,而且能耗增加.因此,控制环氧丙烷滴加时间为 3 h.

2.1.5 原料物质的量比对产率的影响

其他反应条件不变,改变三氯氧磷与环氧丙烷物质的量比,实验结果如表 5 所示.

表 5 反应物物质的量之比对产率的影响  
Table 5 Influence of the molar ratio of the reaction on the yield

序号	$n(\text{POCl}_3):n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$	产率/%	酸值/(mg KOH·g <sup>-1</sup> )
1	1:3.1	86.4	0.82
2	1:3.2	93.1	0.65
3	1:3.3	98.5	0.18
4	1:3.4	98.6	0.17

由表 5 可知,增加环氧丙烷的用量有利于提高 TCPP 的产率,酸值也随之减小.当  $n(\text{POCl}_3)$  与  $n$ (环氧丙烷)的比值增大到 1:3.4 时,对提高产率影响不大,且生产成本也会相应增加.因此,选择  $n(\text{POCl}_3)$  与  $n$ (环氧丙烷)的比值为 1:3.3.

2.1.6 催化剂重复利用对产率的影响

其他条件不变,考察了催化剂重复使用对产率的影响.反应结束后的催化剂不经任何处理,直接用于下批反应.重复试验 4 次,产率分别为 98.3% ,98.0% ,97.7% ,95.0% .产率变化不大,说明催化性能无明显变化,证明催化剂可以循环使用.

2.2 TCPP 的核磁谱图分析

<sup>31</sup>P 的天然丰度是 100% ,自旋量子数是 1/2, <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P 分裂的多重性规律与 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H 相同,且它们的偶合常数很大,经过 4 个键后仍能观察到偶合.产物的 <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>,400MHz) 谱中有 3 组峰,化学位移为:δ: 1.45 ~ 1.46(9H,3×CH<sub>3</sub>) ,3.61 ~ 3.64(6H,3×CH) ,4.70 ~ 4.74(3H,3×CH<sub>2</sub>) .与目标产物结构相符合.

2.3 TCPP 的热分析

图 2 可以看出当温度达到 272.43 ℃时,为失重过程的热分解温度,残炭率达到 97.10% .TCPP 的热解速率较快,这可能是 TCPP 中含有较多键能较弱的 P-O-C 键断裂所致.含磷结构分解的产物磷酸或偏磷酸等可促使含氧高聚物脱水分解成炭,炭层能抗氧化,且磷酸可覆盖炭层,可达到阻燃目的.

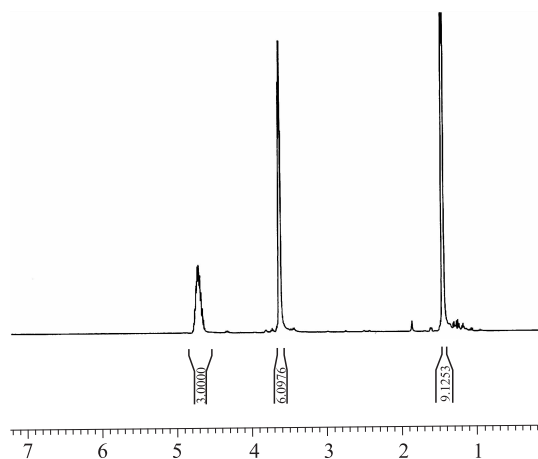


图1 TCP 产品的核磁谱图

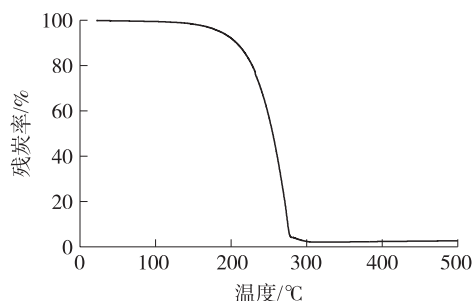
Fig.1  $^1\text{H}$ NMR Spectrum of TCP

图2 TCP 的热重谱图

Fig.2 TGA spectra of TCP

### 3 结论

本文以三氯氧磷和环氧丙烷为原料合成磷酸三( $\beta$ -氯丙基)酯(TCP),结果如下:(1)确定合适的催化剂为  $\text{Et}_3\text{NHCl}-x[\text{AlCl}_3]$ ; (2)合成工艺条件为  $n(\text{POCl}_3):n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})=1:3.3$ ,反应温度  $60\sim 65\text{ }^\circ\text{C}$ ,催化剂用量  $0.05\text{ g}$ ,环氧丙烷的滴加时间约为  $3\text{ h}$ ,产率由  $88.2\%$  提高到了  $98.5\%$ ,对其他醚键断裂的反应有指导意义,为进一步工业化奠定了理论基础。

### [参考文献]

- [1] Yang Yebo, He Wensen, Jia Chengsheng. Efficient synthesis of phytosteryl esters using the Lewis acidic ionic liquid[J]. J Mol Catal A: Chem, 2012, 357: 39–43.
- [2] Dotterl M, Alt H G. Catalytic coupling and cracking reactions of alkanes in Lewis acidic chloroaluminate ionic liquids enhanced by molecular oxygen[J]. Catal Commun, 2012, 19: 28–30.
- [3] Chen Min, Li Di, Luo Ying, et al. Synthesis of 5-benzoylacenaphthene in the presence of Lewis acidic ionic liquids[J]. J Ind Eng Chem, 2011, 17: 14–17.
- [4] Ahmed E, Groh M, Ruck M. Room-temperature synthesis of the highly polar cluster compound  $\text{Sn}[\text{SnCl}][\text{W}_3\text{Cl}_{13}]$ [J]. Eur J Inorg Chem, 2010, 33: 5 294–5 297.
- [5] Chen Min, Di L, Luo Y, et al. Synthesis of 5-benzoylacenaphthene in the presence of Lewis acidic ionic liquids[J]. J Ind Eng Chem, 2011, 17: 14–17.
- [6] 齐国鹏,姜峰,孙学文.  $\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$  催化苯与 1-十二烯烷基化反应机理的研究[J]. 中国科学:化学, 2010, 40(5): 461–466.
- [7] Gerardus J, Kemperman B, TerHorst D Van de Goor, et al. The synthesis of substituted benzo[c]chromen-6-ones by a suzuki coupling and lactonization sequence using Ionic liquids from laboratory scale to multi-kilogram synthesis[J]. Eur J Org Chem, 2006, 14: 3 169–3 174.
- [8] Bui T L T, Korth W, Jess A. Influence of acidity of modified chloroaluminate based ionic liquid catalysts on alkylation of isobutene with butene-2[J]. Catal Commun, 2012, 25: 1–7.
- [9] Kemperman G J, Roeters T A, Hilberink P W. Cleavage of aromatic methyl ethers by chloroaluminate ionic liquid reagents[J]. Eur J Org Chem, 2003, 9: 1 681–1 686.
- [10] 沈琦,周乐群,仇国才. TCP 阻燃剂制备方法:中国,200610038132.9[P]. 2007–08–01.
- [11] T. Weiß, Ilvesheim (DE); R. Elbert, Gladbach (DE). Preparation of phosphorus-containing propoxylation products by using aluminium trichloride:US, 7820845B2[P]. 2010–10–26.