

水相中合成磷酸三苯酯的研究

罗 轩 ,史红丽 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] 研究了在水相中合成磷酸三苯酯的工艺条件,找到了一条比较好的易实现工业化的合成方法,完全用水作溶剂,当 $n(\text{PhOH}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{POCl}_3) = 0.90 : 0.99 : 0.33$,反应时间为 2.5 h 时,可使产率达到 91%。

[关键词] 水相 磷酸三苯酯 合成

[中图分类号] TQ460.31 [文献标志码] A [文章编号] 1672-4292(2012)01-0085-03

Study on Synthesis of Triphenyl Phosphate in Water

Luo Xuan ,Shi Hongli ,Yang Jinfei ,Zhi Huizhen

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

Abstract: The technological conditions of synthesis of triphenyl phosphate in water at room temperature were studied , and a better and easily industrialized process was found. When the reaction time is 2.5 h and $n(\text{PhOH}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{POCl}_3) = 0.90 : 0.99 : 0.33$, 91% yield can be obtained.

Key words: water , triphenyl phosphate , synthesis

水相有机反应由于其独特的优点已成为某些最激动人心的研究课题^[1]。已见报道的水相有机反应种类繁多^[2-4],其多样性与在经典的有机溶剂中进行的有机反应相当^[5-6],在水相中还发现有全新的独特的反应性能。但是,水相反应是很复杂的过程,在水相进行有机反应仍具有一定的难度。

磷酸三苯酯是用途广泛、应用效果良好的磷酸酯阻燃剂之一,可作为乙烯基树脂、纤维素树脂、天然橡胶和合成橡胶的阻燃性增塑剂及抗氧稳定剂,其阻燃效率高,阻燃产品具有优良的透明性、柔软性和韧性。目前文献中报道的合成方法主要有:以酚、三氯化磷、氯气为原料,通过酯化、氯化、水解和减压蒸馏而制得^[7];在催化剂的作用下,酚与三氯氧磷高温长时间反应而制得^[8];在剧烈搅拌下,向酚的甲苯溶液中分别同时滴加三氯氧磷的甲苯溶液和氢氧化钠水溶液反应^[9];采用氢氧化钠的乙醇溶液与酚的甲苯溶液反应后蒸除乙醇,再与三氯氧磷反应后蒸馏出甲苯^[10];在三氯化磷、苯酚和氢氧化钠的混合物中加入几滴水,并在微波炉中进行反应^[11];采用相转移催化合成磷酸三苯酯^[12];采用水为反应介质^[13],但该方法仍需用到二氯甲烷作溶剂,使酚钠悬胶体和三氯氧磷在其中反应。上述方法都用到了有机溶剂,而且分别存在某些不足,如反应步骤多、路线长、能耗高、腐蚀设备、污染环境等。

本文研究只采用水作溶剂,在室温条件下,通过向苯酚钠的水溶液中滴加三氯氧磷,反应制得磷酸酯白色晶体(产率达 91.0%)。该反应不需克服有机物不溶于水而分层的问题,反应条件温和,操作简便、安全,成本低廉,环境友好,且简单过滤即可实现产品的分离。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:氢氧化钠(分析纯,广东光华化学厂有限公司);苯酚(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);三氯氧磷(化学纯,连云港海水化工有限公司)。

收稿日期: 2011-12-01。

基金项目: 江苏省科技厅产学研前瞻性联合研究资助项目(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

仪器: AVANCE 400 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司); X-4 数字显示显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司) .

1.2 合成步骤

在 500 mL 四口瓶中加入氢氧化钠 39.6 g(0.99 mol) 配成 5 mmol/L 水溶液后 ,加入 84.6 g(0.90 mol) 苯酚 ,向制得的苯酚钠溶液中滴加 50.6 g(0.33 mol) 三氯氧磷 ,并在 20℃ ~ 25℃ 条件下进行反应 2.5 h. 反应完成后用水洗涤至中性 ,干燥得白色针状晶体 ,产率为 91.0% ,m. p. 48 ~ 49℃ (文献值^[13]: 48.0 ~ 48.5℃) . ¹H NMR δ: 7.20 ~ 7.38(m ,15H , ArH) .

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

磷酸三苯酯的合成通常在有机相中进行. 由于三氯氧磷遇水极易分解 ,产生的酸环境不利于产物磷酸三苯酯的生成 ,因此 ,只以水为溶剂进行该反应存在较大的难度. 通过摸索反应条件 ,作者成功在水相进行该实验 ,并和已报道^[12]的几种有机溶剂相比 ,实验结果如表 1 所示.

表 1 不同溶剂对反应的影响

Table 1 Effect of different solvents on the yields

溶剂	二氯甲烷	三氯甲烷	四氯化碳	二氯乙烷	甲苯	水
产率/%	92.0	88.3	89.6	89.0	84.0	91.0

由表 1 可知 ,6 种溶剂以二氯甲烷效果最好 ,产率为 92.0% ,而以水为溶剂可得到 91.0% 的产率. 由于有机溶剂易挥发、有毒性、污染大、分离复杂 ,而水作溶剂不仅环保 ,且成本低 ,因此 ,通过综合考虑 ,本实验选择水为溶剂考察对该反应的影响.

2.2 物料的物质之量之比对产率的影响

选定水为溶剂 ,只改变原料配比 ,考察其对产率的影响 ,正交实验结果如表 2 所示.

表 2 物料的物质之量之比对产率的影响

Table 2 Influence of reaction ratio on the yield

序号	PhOH/mol	NaOH/mol	POCl ₃	收率/%
1	0.90	0.90	0.30	78.0
2	0.90	0.93	0.30	82.0
3	0.90	0.96	0.30	85.1
4	0.90	0.99	0.30	87.5
5	0.90	1.02	0.30	88.2
6	0.90	0.93	0.31	89.5
7	0.90	0.96	0.32	90.1
8	0.90	0.99	0.33	91.0
9	0.90	1.02	0.34	89.7

由表 2 可知 ,当固定苯酚与三氯氧磷的用量 ,提高氢氧化钠的用量时 ,产率逐渐增加 ,但氢氧化钠的量达到 1.02 mol 时 ,产率反而会有所下降. 其原因是氢氧化钠的量过高 ,会消耗更多的三氯氧磷 ,从而降低反应速率; 当固定苯酚与氢氧化钠的量而改变三氯氧磷的用量时 ,随着三氯氧磷用量的提高 ,产率逐渐增加 ,但当三氯氧磷用量高于 0.33 mol 时 ,产率开始下降 ,这是由于随着三氯氧磷浓度的提高 ,三氯氧磷水解速率加快造成的. 因此 ,最佳物质之量之比为 $n(\text{PhOH}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{POCl}_3) = 0.90 : 0.99 : 0.33$.

2.3 反应时间对产率的影响

取 $n(\text{PhOH}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{POCl}_3) = 0.90 : 0.99 : 0.33$,反应温度为 20℃ ~ 25℃ ,考察反应时间对产率的影响 ,结果如图 1 所示.

从图 1 可知 ,随着反应时间的延长 ,产率逐渐提高 ,当反应时间达到 2.5 h 时 ,产率已达到 91% ,继续延长反应时间 ,产率略有下降. 而反应时间低于 1.5 h 时 ,形成的产品颗粒较大 ,这是由于产物中包裹一部分水的原因. 因此 ,最佳反应时间为 2.5 h.

2.4 反应温度对产率的影响

只改变反应温度 ,考察其对产率的影响 ,实验结果如表 3 所示.

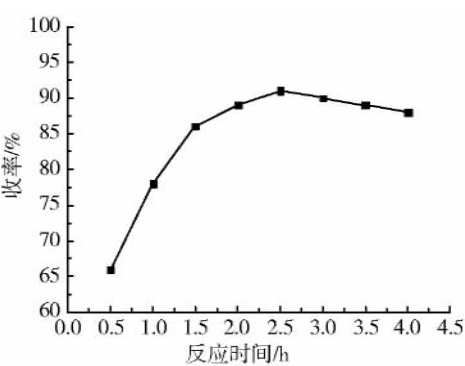


图 1 反应时间对产率的影响

Fig.1 Influence of reaction time on yield

由表 3 可知,随着反应温度的升高,产率逐渐增加,当反应温度高于室温时,产率开始降低,这是由于升高温度,三氯氧磷的水解加速导致的。而温度低于 15℃ 时,产物容易结块,影响搅拌速率,从而使反应不充分,导致产率低。因此,最佳反应温度为 20℃ ~ 25℃。

表 3 反应温度对产率的影响

Table 3 Influence of reaction temperature on the yield

反应温度/℃	15℃ ~ 20℃	20℃ ~ 25℃	25℃ ~ 30℃
产率/%	85.7	91.0	88.2

注: $n(\text{PhOH}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{POCl}_3) = 0.90 : 0.99 : 0.33$, 反应时间 2.5 h

3 结论

采用在水相中合成磷酸三苯酯的最佳条件为: 反应时间 2.5 h, $n(\text{PhOH}) : n(\text{NaOH}) : n(\text{POCl}_3) = 0.90 : 0.99 : 0.33$, 产率可达 91.0%。此合成工艺绿色环保, 工艺简单, 能耗低, 产品的收率较高, 成本低廉且易产业化。

[参考文献] (References)

- [1] 李朝军, 陈德恒, 王东. 水相有机反应大全 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.
Li Chaojun, Chen Deheng, Wang Dong. Comprehensive Organic Reaction in Aqueous Media [M]. Beijing: Science Press, 2009. (in Chinese)
- [2] Butler Richard N, Coyne Anthony G. Water: nature's reaction enforcer——comparative effects for organic synthesis “in-water” and “on-water” [J]. Chemical Review, 2010, 110(10): 6 302-6 337.
- [3] Mondal Jahur A, Nihonyanagi Satoshi, Yamaguchi Shoichi, et al. Structure and orientation of water at charged liquid monolayer/water interfaces probed by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(31): 10 656-10 657.
- [4] Fenn Emily E, Moilanen David E, Levinger Nancy E, et al. Fayer water dynamics and interactions in water-polyether binary mixtures [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(15): 5 530-5 539.
- [5] Cha Robert, Rick Steven W, Jungwirth Pavel, et al. The orientation and charge of water at the hydrophobic oil droplet—water interface [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(26): 10 204-10 210.
- [6] Li Zhao, Cheng Jinpei, Parker Vernon D. Reactions of the simple nitroalkanes with hydroxide ion in water. Evidence for a complex mechanism [J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2011, 9(12): 4 563-4 569.
- [7] 冯亚青, 王利军, 陈立功. 助剂化学及工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
Feng Yaqing, Wang Lijun, Chen Ligong. Additive Chemistry and Technology [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1997. (in Chinese)
- [8] 杜翠红, 魏文珑. 磷酸三酯合成工艺的改进 [J]. 太原理工大学学报, 1998, 29(6): 610-612.
Du Cuihong, Wei Wenlong. Improvement of the technology of trialkyl phosphate [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 1998, 29(6): 610-612. (in Chinese)
- [9] 赵占杰, 耿瑞增, 赖士勇. 磷酸三苯酯反应机理的研究 [J]. 河北冶金, 2003(3): 20-21.
Zhao Zhanjie, Geng Ruizeng, Dun Shiyong. Research about reaction mechanism of triphenyl-ester phosphate [J]. Hebei Metallurgy, 2003, (3): 20-21. (in Chinese)
- [10] 郑学明, 刘凤林, 巫云龙. 关于磷酸三芳基酯收率影响因素的研究 [J]. 河北化工, 1992(4): 23-25.
Zheng Xueming, Liu Fenglin, Wu Yunlong. A study of influential factors on recovery of triarylphosphate [J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 1992(4): 23-25. (in Chinese)
- [11] Sagar A D, Shinde N A, Bandgar B P. Microwave-assisted synthesis of triaryl phosphates [J]. Org Prep Proced Int, 2000, 32(3): 269-271.
- [12] 沈宏一, 曹飞, 武红丽 等. 相转移催化合成磷酸三苯酯 [J]. 塑料助剂, 2007, 63(3): 14-16.
Shen Hongyi, Cao Fei, Wu Hongli, et al. Synthesis of triphenyl phosphate with phase transfer catalysis [J]. Plastics Additives, 2007, 63(3): 14-16. (in Chinese)
- [13] 靳通收, 刘利宾, 姚剑申 等. 常温下合成磷酸三苯酯的研究 [J]. 有机化学, 2005, 25(5): 595-597.
Jin Tongshou, Liu Libin, Yao Jianshen, et al. Study on the synthesis of triphenyl phosphate at room temperature [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2005, 25(5): 595-597. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]