

超声辐照法合成二氯苯基膦

韩萍芳* 王 静 肖文静 吕效平

(南京工业大学, 超声化学工程研究所 南京 210009)

摘 要 以苯、 PCl_3 为原料, 以无水 AlCl_3 为催化剂采用频率 40 kHz、声压 159 kPa 下超声辐射合成二氯苯基膦。以 NaCl 作为 AlCl_3 的络合剂, 经 2 步反应合成二氯苯基膦。以石油醚作为萃取剂, 减压蒸馏出萃取剂后, 在 $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$ (沸点为 90°C) 下, 其馏分即为二氯苯基膦。反应 4 h 的产率达 92.3%, 比无超声处理的普通反应的收率提高 6.6%, 产品经气相色谱分析, 纯度达 99.7%。

关键词 二氯苯基膦(DCPP), 合成, 超声, 络合剂

中图分类号: O627.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)03-0332-05

二氯苯基膦即 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ (Dichlorophenylphosphine, 简称 DCP), 又称苯基二氯化磷, 其分子中 2 个氯原子化学性质活泼, 可与水、醇、酚、醛、胺和氧、硫、卤素反应制备其它的有机磷化合物, 是合成各类芳香族有机磷化合物最重要的单体之一。同时也是制备农药、增塑剂、尼龙稳定剂、染料、油漆配合料、消泡剂、抗氧剂及光聚物感光引发剂等的中间体^[1]。随着聚合型有机磷阻燃剂的开发, 苯基二氯化磷作为阻燃涤纶的中间体之一, 得到进一步的应用^[2]。但是由于 DCP 化学性质活泼, 不够稳定, 一般是实验室小批量制备。目前, 国内能够进行工业化生产的厂家很少, 为此进一步研究开发较高 DCP 收率的新合成工艺将会有较好的经济效益和社会效益。DCP 合成方法主要有: 高温高压下, 在一氯苯存在时苯和三氯化磷反应, 反应在气态中进行^[2], 收率为 60% ~ 80%。但在高温条件下, 有副产物磷产生, 且磷易燃, 有苯存在时就更不安全; 采用白磷、 PCl_3 以及一氯苯在高温高压下反应, 该反应采用连续化溢流搅拌釜反应, 使副产物多氯化联苯(PCB) 的量大为减少, 最大收率为 82%^[3]; 300°C 下, 三苯基膦与 PCl_3 作用^[4]得到 DCP, 但多种产物产生, 给分离带来了困难; 以苯基汞为原料与三氯化磷反应^[5], 但苯基汞价格昂贵, 而且毒性很大; 二苯基三氯化磷和三苯基二氯化磷热分解^[5], 但其操作条件不易控制, 使分解产物变化; AlCl_3 为催化剂, PCl_3 与苯反应^[6], 收率为 80.1%^[7]。由此可见, 以上各合成 DCP 方法的收率均不太令人满意, 产品收率仍有提高的可能。

超声波不仅可以改善反应条件, 加快反应速度和提高反应收率^[8-12], 甚至在一些反应中, 超声波能够改变反应路径, 使一些难以进行的反应得以实现^[13,14]。由于文献[6]方法无需高温高压, 反应条件温和, 目前也未见有声化学方法合成 DCP 的报道。本文尝试利用此合成方法与超声处理结合, 研究超声对合成 DCP 反应的优化工艺条件, 并采用 NaCl 作为新络合剂用于合成 DCP 工艺, 以缩短反应时间和提高产品收率。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯、 AlCl_3 、 PCl_3 、石油醚 ($60 \sim 90^\circ\text{C}$)、吡啶、 POCl_3 、 P_2O_5 、乙醚及 NaCl 等试剂均为分析纯。

C-1 型超声波处理器 (压电陶瓷换能器), 40 kHz, 0 ~ 1 kw 可调 (无锡德嘉电子有限责任公司); CS-3 型水听器 (中国科学院声学研究所); TRACE DSQ 气质联用仪 (美国 Thermo Finnigan 公司); NEXUS 670 型傅立叶红外光谱分析仪 (美国 Thermo Nicolet 公司), KBr 压片。

2005-05-20 收稿, 2005-09-29 修回

通讯联系人: 韩萍芳, 女, 1954 年生, 副教授; E-mail: pth@njut.edu.cn; 研究方向: 超声有机合成

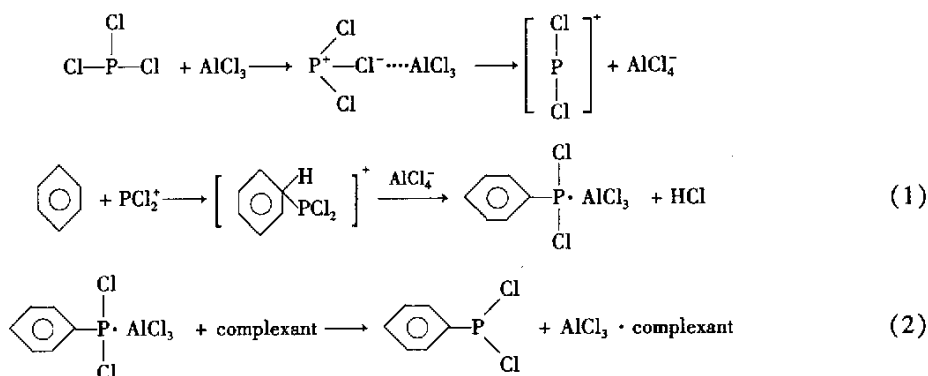
1.2 合成方法

于装有回流冷凝管、氯化钙干燥管(顶端连接氯化氢吸收装置)、温度计套管的 250 mL 四口烧瓶中,依次放置无水 AlCl_3 、 PCl_3 以及苯,回流状态下反应。按最佳反应条件:反应时间 4 h,反应温度 $72 \sim 76^\circ\text{C}$, $n(\text{C}_6\text{H}_6):n(\text{PCl}_3):n(\text{AlCl}_3) = 1:3:1.1$,以 0.3 mol 苯为反应标准。在此基础上,将反应器置于超声场中,在某一输出电压(即一定声功率)下,调节频率微调旋钮,使超声波的空化效应达到最佳状态。反应产生的 HCl 气体用 NaOH 溶液吸收。常压下蒸馏出过量的 PCl_3 后加入 50 mL 石油醚,反应液冷却到 50°C 时搅拌状态下加入 0.076 ~ 0.09 mm 粒径的 NaCl , $n(\text{AlCl}_3):n(\text{NaCl}) = 1:1.6$, NaCl 与 AlCl_3 形成疏松的固体络合物,搅拌 10 min 萃取出游离的 DCP。倒出萃取液后再用 50 ~ 80 mL 石油醚冲洗固体络合物,将 2 次的萃取液倒入 250 mL 单口烧瓶中,蒸馏。减压蒸馏出石油醚后,回收 $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$ (绝压,相应 bp 90°C) ~ $2.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ (绝压,相应 bp 130°C) 时的馏分即为二氯苯基膦。

2 结果与讨论

2.1 络合剂的选择

2.1.1 络合剂的确定 以 AlCl_3 为催化剂, PCl_3 与苯的反应可以看作是类 Friedel-Crafts 反应。在 AlCl_3 催化作用下,苯与 PCl_3 发生苯环上的亲电取代反应。 PCl_3 与 AlCl_3 首先络合,生成二氯化磷正离子 ($^+\text{PCl}_2$), $^+\text{PCl}_2$ 进攻苯环发生亲电取代反应,产物与 AlCl_3 形成络合物。



在第 1 步反应结束后,DCPP 与 AlCl_3 以络合物的形式而存在。为了将络合物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ 中的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ 释放出来,势必要添加一种能够提供孤电子对的电负性更强的化合物与 AlCl_3 络合。根据 AlCl_3 的化学性质,在本合成过程中选用与 AlCl_3 络合的络合剂应该满足以下条件:(1)该化合物必须干燥无水;(2)该化合物不能与苯、 PCl_3 等反应物反应;(3)该络合剂非醇、酚、醛、胺等可以与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ 起反应的物质;(4)与 AlCl_3 络合的产物能够有效回收或者加以利用,环境污染减小到最小程度;(5)该化合物价格低廉易得,与 AlCl_3 络合反应条件温和,并且操作安全。

研究文献中较多采用路易斯碱吡啶^[15]、三氯氧磷^[16]等液体络合剂络合 AlCl_3 。但其价格昂贵,与 AlCl_3 的络合反应剧烈,固体络合物不易转移,回收困难。另有试用 P_2O_5 ^[7] 作为络合剂,但 P_2O_5 极易潮解,放热较大,形成的络合物粘稠不易过滤。本文试用 NaCl 与吡啶、 POCl_3 、 P_2O_5 、乙醚等为络合剂进行相同反应条件试验比较。其中使用 NaCl 时的 DCP 产率最高达 72%,其它均为 50% 左右。而且 NaCl 络合剂反应温和,络合物稳定、疏松易于萃取和过滤;其与 AlCl_3 形成的络合物可利用 NaAlO_2 中和法合成液体聚合氯化铝,以浓缩回收 NaCl 。

2.1.2 NaCl 的粒径大小对 DCP 收率的影响 粒径大小对收率的影响见图 1。由于大颗粒的 NaCl 晶体结构比较完整,只有颗粒外层的离子未能达到六配位的稳定结构,可以提供未共用电子对。所以对于一定质量的 NaCl ,颗粒被加工的越小,晶体越不稳定,活性也就越高,与 AlCl_3 络合的趋势越强,形成的络合物就越稳定,DCPP 收率提高。 NaCl 粒径为 0.076 mm 时,DCPP 收率最高。但是随着粒径的进一步

减小,发现 DCPD 收率反而下降。其原因可能是 NaCl 颗粒越小,其表面积就越大,加入反应体系后 NaCl 粉末反而易结块,即使搅拌也不能明显解决此问题;另外,在盐粒粉碎过程中,颗粒越小,吸水越多也应是一个不利因素。所以选择粒径 0.076 ~ 0.09 mm 的 NaCl 最佳。

2.1.3 NaCl 与 AlCl_3 的摩尔比对 DCPD 收率的影响

由于 NaCl 与 AlCl_3 可以形成 $\text{M}(\text{AlCl}_4)$ 或 $\text{M}_3(\text{AlCl}_6)$,故理论加入 NaCl 量与 AlCl_3 的摩尔比可为 1:1 ~ 3:1。NaCl 加入量的多少可以通过观察反应后络合物颜色和状态及 DCPD 最终收率确定。表 1 结果表明,NaCl 添加量与 DCPD 收率的关系。

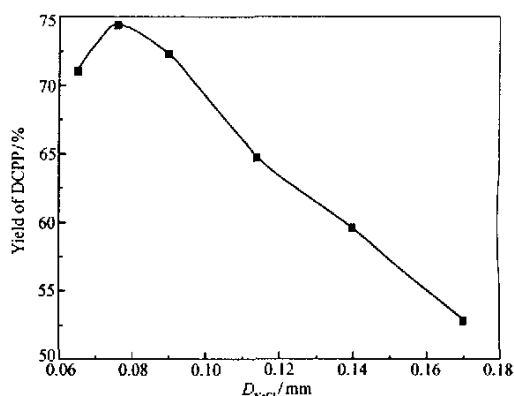


图 1 NaCl 粒径对 DCPD 收率的影响

Fig. 1 Effect of NaCl size on DCPD yield

表 1 NaCl 的质量对 DCPD 收率的影响

Table 1 The effect of NaCl mass on DCPD yield

No.	$n(\text{NaCl}):n(\text{AlCl}_3)$	DCPD Yield/%	No.	$n(\text{NaCl}):n(\text{AlCl}_3)$	DCPD Yield/%
1	1.0:1.0	-	4	1.6:1.0	75
2	1.4:1.0	61	5	1.8:1.0	76
3	1.5:1.0	67			

Radius of NaCl grains is 0.076 ~ 0.09 mm, stirred under 45 ~ 50 °C (390 r/min).

表 1 中可见,当 NaCl 的量少(如表中 No. 1 样)时,反应液中有些 DCPD 没能游离出来,而是包夹在络合物中,形成粥状混合物,无法回收 DCPD。随着 NaCl 量的增加,NaCl 与 AlCl_3 的络合物的增多,比重的加大,形成的沉淀由粘稠到较干爽,可与 DCPD 开始分离,故表 1 中的 No. 2 到 No. 3 样的 DCPD 收率逐渐加大。当 NaCl 与 AlCl_3 的摩尔比为 1.6:1.0 时,络合物中看不到有粘稠液体,且疏松、易于萃取和过滤,络合效果最佳,DCPD 收率为 75%。

2.2 机械搅拌法最佳反应条件的确定-正交实验设计

搅拌桨转速一定(390 r/min)时,影响 DCPD 收率的主要因素有原料配比(PCl_3 与苯的摩尔比)、催化剂用量(AlCl_3 与苯的摩尔比)、反应时间、反应温度以及络合物配比等因素。当 NaCl 与 AlCl_3 粒径固定为 0.076 ~ 0.09 mm;NaCl 与 AlCl_3 的摩尔比为 1.6:1;反应回流温度控制在 72 ~ 76 °C,因此只需考虑其反应时间、原料配比、催化剂用量。每个因素考虑 4 个水平,其因子、水平数据见表 2。

表 2 正交实验因素水平表

Table 2 The orthogonal experimental table of factors and levels

Level	Factor		
	A Reaction time/h	B $n(\text{PCl}_3):n(\text{C}_6\text{H}_6)$	C $n(\text{AlCl}_3):n(\text{C}_6\text{H}_6)$
1	3	2:1	1:1
2	4	2.5:1	1.1:1
3	5	3:1	1.2:1
4	6	3.5:1	1.3:1

选用 $L_{16}(4^3)$ 正交表。从正交试验结果得到,原料配比 B 的极差(10.7)最大,其次是反应时间 A(7.1)及催化剂用量 C(2.75)。即 R_j 由大到小的顺序是 $B > A > C$ 。其最优的水平组合为 $A_3B_3C_2$,即反应时间 5 h, $n(\text{PCl}_3):n(\text{C}_6\text{H}_6) = 3:1$, $n(\text{AlCl}_3):n(\text{C}_6\text{H}_6) = 1.1:1$,在此条件下进行了实验,所得 DCPD 的收率 89.2%,纯度 99.5%。

2.3 超声反应合成 DCPD

在有机合成中常用的功率超声频率为 20 ~ 40 kHz。本文采用清洗槽式超声波反应器(40 kHz)与探头式超声波反应器(20 kHz)合成 DCPD。

在清洗槽式超声波反应器中合成 DCPD,反应过程见本文 1.2 节。将产物的红外光谱与 DCPD 标准谱图相比结果一致。使用正交实验所确定的最佳原料配比以及催化剂用量等反应条件,仅考察超声声压以及反应时间对 DCPD 收率的影响,结果见图 2。由图可见,随着反应时间的延长,DCPD 产率也相应提高。反应初始时,反应速度比较快,苯、 PCl_3 和 AlCl_3 在搅拌桨及超声作用下,促进物料接触并生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ 络合物。但是随着反应的进行, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ 不断增多,原料、催化剂不断减少,以及 PCl_3 的挥发,使得反应速率减小,反应趋于平衡。在相同反应条件下,有超声作用时的反应速度及收率优于无超声作用时的结果;如在声压 159 kPa 下反应 4 h,收率为 92.3%,而无超声作用时的收率为 85.7%。反应 5 h 后,反应更接近平衡,但有超声作用时的 DCPD 收率为 93.5%,仍比无超声的提高 4.3% 左右,其纯度均为 99.7% 左右。

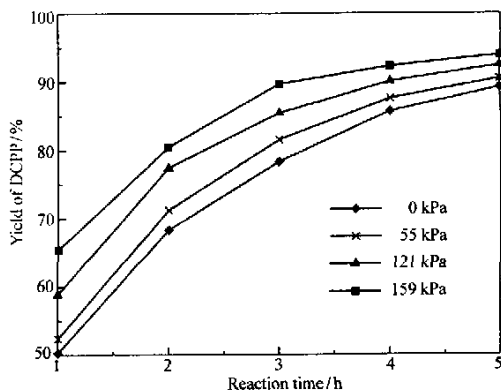


图 2 不同超声声压和反应时间下 DCPD 的收率

Fig. 2 DCPD yields at different ultrasound pressures for different time periods

图 2 结果还说明,随着超声声压的增大,DCPD 产率相应提高。由于空化效应产生的高温及温度梯度,是局限在以空化泡为中心很有限范围内,其周围较远液体温度基本不变。体系中声压的提高,即意味着超声单位时间内辐射到反应体系中的总声能的提高。因此随着声压的提高,一方面可提供给反应体系更多的声能,促进空化;同时也增加了超声的搅拌、振荡、乳化等次级效应,促进反应体系的混合,使得液体 PCl_3 、苯和固体的 AlCl_3 各相充分接触,另外还可促进反应产生的 HCl 气体溢出,使得反应平衡加速向右移动,从而加速反应的进行。说明在本反应条件下,超声的主要作用是促进反应传质。

本文还采用了探头式超声反应器进行了合成 DCPD 的实验,但是实验结果不理想,其收率与纯度均不及清洗槽式反应器的效果。其原因可能是:超声探头与反应液直接接触,反应液能够接受的能量比清洗槽式反应器更集中,局部产生了大量的空化泡,这些空化泡在崩溃的过程中,产生了瞬间的高温高压致使反应液内产生复杂的化学反应。

参 考 文 献

- Adam E S, West N. US 4 436 673[P], 1984
- GUO Shi-Zhuo(郭世卓), LIN Ren-Long(林仁龙), ZHOU Xin(周新), et al. Chem World(化学世界)[J], 2002, S1: 21
- Lawrence F H. US 4 409 152[P], 1983
- Guido Scholz. Koln, (Germany). US 5 587 517[P], 1996
- MA Xiao-Li(马小莉), WANG Li-Sheng(王利生), WANG Zhong-Wei(王忠卫), et al. Chem Ind Eng(化学工业与工程)[J], 2004, 21(3): 177
- Ander Rio, Lyon, Rhone. US 3 734 958[P], 1973
- XU Yuan-Qing(徐元清), LIU Zhi-Guo(刘治国), WANG Yan-Lin(王彦林), et al. Chem World(化学世界)[J], 2001: 12
- SHU Zhao-Hai(栗兆海), CHEN Fu-Heng(陈馥衡), XIE Qiu-Yuan(谢求元). Progress Chem(化学进展)[J], 1998, 10(1): 63
- WU Hong(吴红), LU Xiao-Ping(吕效平), GU He-Ping(谷和平). Chem Reac Eng Tech(化学反应工程与工艺)[J], 2003, 19(3): 280

- 10 XU Ning(徐宁), LÜ Xiao-Ping(吕效平), WANG Yan-Ru(王延儒). *Modern Chem Ind*(现代化工)[J], 2003, **23** (supplement):82
- 11 Ranu B I, Saha M, Bhar S. *Synth Commun*[J], 1997, **27**:3 065
- 12 Zhang P, YANG M, Lu X-P, et al. World Congress on Ultrasonics Merged with Ultrasonic International, Beijing, 2005
- 13 Li J T, Li L J, Li T S, et al. *Indian J Chem*[J], 1998, **37B**:298
- 14 ZENG Ai-Qun(曾爱群), XIAO Jun-Song(肖峻松). *Guangxi Chem Ind*(广西化工)[J], 1999, **028**:24
- 15 ZHOU Mi(周密), Li Li-Ping(李莉萍). *J Nanchang Univ*(南昌大学学报)[J], 1998, **20**(4):21
- 16 LÜ Jiu-Zhuo(吕九琢), XU Ya-Xian(徐亚贤). *Chem Eng*(化学工程)[J], 2002, **30**(4):68

Synthesis of Dichlorophenylphosphine Under Ultrasound Irradiation

HAN Ping-Fang*, WANG Jing, XIAO Wen-Jing, LÜ Xiao-Ping

(Institute of Sonochemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract Dichlorophenylphosphine (DCPP) was synthesized from benzene and phosphorus trichloride with aluminum chloride anhydrous as catalyst. The reactor was irradiated in the 40 kHz ultrasound field at an acoustic pressure of 159 kPa. After the reaction, 0.076 ~ 0.09 mm NaCl powder was added to the reactor as a complexant to remove the catalyst. Petroleum ether was used to extract DCPP from the solid above-mentioned. Petroleum ether was distilled by an atmospheric distillation process, then DCPP was distilled at a reduced pressure of 1.33×10^3 Pa (absolute pressure), the boiling point of which is 90 °C. The yield (92.3%) was increased by 6.6% with ultrasound over that (85%) without ultrasound for the same reaction time and the purity was 99.7%.

Keywords dichlorophenylphosphine (DCPP), synthesis, ultrasound, complexant