

1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的纯度测定

杨彩宁,樊永惠,刘红妮,赵铁柱

(西安近代化学研究所,陕西 西安 710065)

摘 要:建立了一种简便、准确的测定1,3-二甲基-2-咪唑啉酮纯度的气相色谱分析方法,通过对反应过程中产物的跟踪测试,指导合成,使其产品纯度达到99.9%以上。

关键词:1,3-二甲基-2-咪唑啉酮;气相色谱法

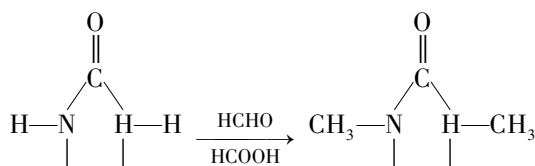
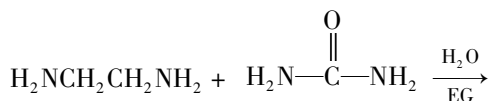
中图分类号:0626.2

文献标识码:B

文章编号:1006-3757(2010)04-0253-04

1,3-二甲基-2-咪唑啉酮又称DMI,是一种极性很大的非质子极性溶剂(偶极距4.005D-4.09D、介电常数37.60/1 MHz/25℃),也是一种低毒性的溶剂(ED50为1300 mg/kg, LD50为2840 mg/kg)^[1]. DMI对有机物、无机物及各种树脂具有优良的溶解性. 本品作为高性能反应溶剂,广泛应用于相传递反应、亲核取代反应、还原反应、氧化反应、乙烯醇的合成、Brich还原反应、Witting反应等^[2-8], 同时也可作为聚合物的溶剂,生产高质量的高分子的聚酰胺. 用本品溶解的染料或颜料油墨极具稳定,可以用来印刷高清晰度高质量的图像. 在许多合成反应中使用此溶剂可使反应物的收率提高、溶剂分解较少、产品品质提高、产物容易分离、回收比率高^[9]. 尤其是它毒性小,极大地改善了生产环境,可以替代许多有毒、有害的溶剂^[10-11]. DMI还可用于代替致癌性的六甲基磷酰三胺(HMPA),在有机、高分子合成中有广阔的应用前景^[12]. 因此,建立一种简便实用的分析方法测定其纯度,对于产品的开发研制和生产过程的控制都是必要的。

本文用毛细管气相色谱法对1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)和中间体2-咪唑啉酮的纯度进行检测. 经过不断摸索其实验条件,跟踪测试,指导合成,使其产品纯度达到99.9%以上. 其制备方法的化学反应如下^[13]:



1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

北京分析仪器厂SP3700气相色谱仪,配有毛细管分流/不分流进样口、火焰离子化检测器(FID)和CDMC-21型色谱工作站;分析纯无水乙醇试剂;毛细管气相色谱柱RTX-1,柱长30 m,内径0.32 mm,内涂OV-101,膜厚5 μm.

1.2 色谱条件

1.2.1 DMI色谱条件

气化室温度:230℃;检测器温度:240℃;柱温:初温50℃,以5℃/min升至220℃,保持20 min;分流比为100:1;载气(He)流速30 mL/min;氢气流速30 mL/min;空气流速300 mL/min;补偿气体(He)流速30 mL/min;隔垫吹扫气体(He)流速3 mL/min;范围:10⁻¹² AMPS/MV;柱前压0.5 kg/cm².

1.2.2 中间体色谱条件

气化室温度:240℃;检测器温度:250℃;柱温:初温60℃保持3 min,以10℃/min升至220℃,保持41 min;分流比为30:1;载气(He)流速30 mL/min;氢气流速30 mL/min;空气流速300 mL/min;补偿气

体(He)流速 30 mL/min; 隔垫吹扫气体(He)流速 3 mL/min; 范围: 10^{-12} AMPS/MV; 柱前压 0.5 kg/cm²; 进样量 0.6 μ L.

1.3 样品处理

所测样品 DMI 和中间体经过分离提纯制得.

中间体用无水乙醇溶解, 配成浓度为 0.5 g/mL 的样品, 进入色谱柱分析.

1.4 测试方法

计算方法采用面积归一化法. 面积归一化法是把试样中所有组份的含量之和按 100% 计算, 以它们相应的色谱峰面积或峰高为定量参数, 通过下列公式计算各组份含量.

$$\omega = \left(\frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

式中: ω 为 DMI 或中间体的含量, 以质量分数表示(%); A_i 为 DMI 或中间体及其杂质的峰面积, 单位为微伏秒(μ V · s).

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

2.1.1 DMI 色谱柱的选择

为了使 DMI 与其杂质很好地分离, 经过研究, 我们选用了毛细管色谱柱^[14-15]. 最初使用 DB-35 型毛细管柱及 DB-1 型毛细管柱(柱长 30 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 0.25 μ m). 但在用于 DMI 检测时, 柱长仍不够长, 膜厚较薄, 塔板较低, 使 DMI 主峰不能与其杂质很好分离, 出现重叠, 致使其杂质不能有效检出, DMI 纯度测定值较实际值偏高. 采用 2 种方法可改善测定结果: 一是选择 60 m 长的毛细管柱; 二是选择膜厚为 5 μ m 的毛细管柱. 由于 60 m 长的毛细管柱价格较贵, 分析成本高, 故选用 RTX-1 型毛细管柱(柱长 30 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 5 μ m) 得到满意效果.

2.1.2 中间体色谱柱的选择

进行中间体测试时, 最初使用 DB-1 型毛细管柱, 但测试结果显示色谱峰形差, 进样量稍大就会过载, 出现多个分裂峰; 进样量稍小, 其杂质不能有效检出. 因此在进行中间体测试时, 也选用 RTX-1 型毛细管柱, 达到满意效果.

2.2 分流比的选择

为了使色谱柱不超负荷, 只要控制很少的样品经分流进入空心柱, 就不会损失柱效. 因此要选择适

当的分流比, 以免样品的组分有非线性分流, 即进入空心柱的样品组成含量失真. 经过反复试验, DMI 的测定选择分流比为 100:1, 中间体为 30:1.

2.3 柱温的选择

提高柱温可使气相液相传质速率加快, 有利于降低塔板高度, 改善柱效. 但增加柱温又使纵向扩散加剧, 从而加大了塔板高度, 导致柱效下降. 为了改善分离, 提高选择性, 希望柱温较低, 但这又使分析时间增长^[16]. 因此, 柱温的选择很关键. 对于本文这种宽沸程的多组分混合物, 如果柱子恒定在一个温度上, 则会出现低沸点组分出峰拥挤以至不易辨认, 高沸点组分拖延时间很长甚至停在柱中不能出峰的缺陷. 为此本文采用了程序升温法^[17]. 依据 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的沸点是 225.5 $^{\circ}$ C, 经过反复试验, 选用柱温为 50 $^{\circ}$ C, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升至 220 $^{\circ}$ C, 保持 20 min, 得到的色谱峰形较好, 分离较好, 见图 1(31.44 min 为 DMI, 纯度达到了 99.9 以上). 但在中间体的分析中, 由于中间体极性较强, 沸点较高, 出峰时间较晚, 最终温度 220 $^{\circ}$ C 保持时间需 50 min, 测试一个样品时间较长. 因此最后定为柱温 60 $^{\circ}$ C 保持 3 min, 以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 220 $^{\circ}$ C, 保持 41 min. 这样不仅缩短了时间, 而且得到的峰形也较好, 见图 2(4.96 min 为溶剂乙醇峰, 需剔除; 26.46 min 为中间体, 纯度达到了 99.9 以上).

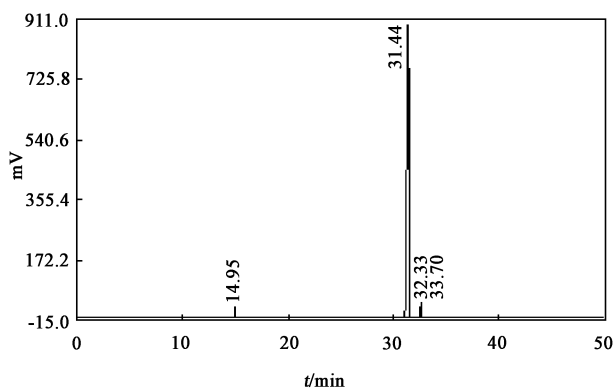


图 1 DMI 样品色谱图

Fig. 1 Chromatograms of DMI

2.4 进样量的选择

进样量过小, 样品中的微量杂质不能检出; 进样量过大易损坏柱子, 出现过载. 故 DMI 的进样量选择 0.1 μ L, 中间体的进样量为 0.4 ~ 0.6 μ L, 样品浓度为 0.5 g/mL.

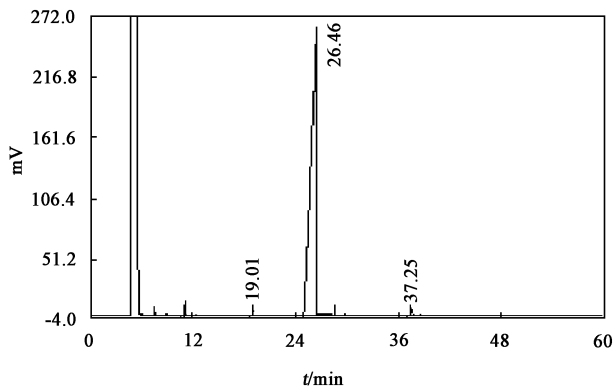


图2 中间体样品色谱图

Fig.2 Chromatograms of 2-imidazole-one

2.5 测试方法的选择

面积归一化法的主要优点是:简单、准确,操作条件(如进样量,流速等)变化时,对分析结果的影响较小.经过分离提纯的样品在经过红外光谱和核磁共振光谱法验证,纯度比较高.但由于红外和核磁是定性方法,定量的精度不高,故采用气相色谱法进行纯度测定.由于没有标准物质,而且测定的是有机组分的含量,所以,经过反复摸索,本文采用了面积归一化法定量.

2.6 重复性实验

重复性实验测试结果见表1.由表1可知,样品的重复性好,相对标准偏差为0.05%.

表1 重复性实验测试结果

Table 1 Results of reproducibility test

样品编号	序号	$\omega(\text{DMI})/\%$	RDX/%	平均值
DMI-1-JL-0	1	99.3	0.05	99.3
	2	99.3		
	3	99.3		
	4	99.3		
	5	99.4		
	6	99.4		

2.7 比对实验

采用以上实验方法,测试了3个批次的样品,编号分别为 DMI-050201、DMI-050202、DMI-050203,纯度均为99.9%.同时将这3个批次的样品在其它实验室,进行比对实验,得出的结果与本方法分析的结果一致.

2.8 样品测试

按照以上条件,对3个不同批次的 DMI 和3个

不同批次的中间体样品进行了含量测试,结果见表2.

表2 样品测试结果

Table 2 Results of determination of samples

样品编号	$\omega(\text{DMI})/\%$	
	DMI	中间体
DMI-W1	99.5	/
DMI-050223-tj2	99.9	/
DMI-1-JL-3	99.9	/
中间体大-2	/	98.8
中间体-1121	/	99.8
D-中-H	/	99.9

3 结论

由重复性实验、比对实验及样品测试结果可知,此方法准确可靠,重复性好,操作简单实用.适用于 DMI 产品纯度测定和生产过程中的质量控制.

参考文献:

[1] 费振荣. 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的合成和应用[J]. 上海燃料, 2004, 32(1): 22-23.

[2] 白泽双. 国内外聚乙烯醇工业的进展及市场展望[J]. 贵州化工, 2002, 27(1): 123.

[3] 张毅, 汪明礼. 聚乙烯醇及其应用[J]. 黄山学院学报, 2004, 6(3): 72-74.

[4] GIMENEZ V, REINA J A, MANTECON A, et al. Unsaturated modified poly(vinyl alcohol): Crosslinking through double bonds[J]. Polymer, 1999, 40(10): 2759-2767.

[5] 高峻, 雷景新, 李训刚. 聚乙烯醇与硬脂酸酯化反应及性能的研究[J]. 高分子报, 2001, 2(1): 118-119.

[6] 樊蕾. 假性紫罗兰酮合成中的相转移催化剂研究应用[J]. 云南化工, 2006, 33(2): 50.

[7] 范汝霖, 徐传宁. 有机合成中的相转移催化作用[M]. 上海: 上海科技出版社, 1952: 9.

[8] 谢如刚. 有机合成试剂制备手册[M]. 成都: 四川大学出版社, 1988: 77-78.

[9] 余艺华, 孙君坦, 何炳林, 等. 高等学校化学学报[J]. 1997, 18(10): 1729.

[10] 胡伟群. 苯基酰胺、DMI 和 Strobilurin 类杀菌剂抗药性研究进展[J]. 世界农药, 2002, 24(6): 12-13.

[11] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册. 北京: 化学工业出版社, 1998: 25-26.

[12] 张正, 王天桃. 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的合成

和应用[J]. 江苏化工,1996,24(4):33-34.

[13] 姚转乐,姬明理,王融冰,等. 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮的制备[J]. 应用化工,2009, 38(9):1 283-1 285.

[14] 周良模,等. 气相色谱新技术[M]. 北京:科学出版社,1994:182-230.

[15] 常建华,郭立安. 有机化合物的分离与纯化[M]. 陕西:陕西科学技术出版社,1997:121.

[16] 李浩春,卢佩章. 气相色谱手册[M]. 北京:化学工业出版社,1999:3.

[17] 吴烈钧. 气相色谱检测方法[M]. 北京:化学工业出版社,2000:143.

Purity Determination of 1,3 – dimethyl – 2 – imidazole – none

YANG Cai – ning, FAN Yong – hui, LIU Hong – ni, ZHAO Tie – zhu
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A simple and accurate method to measure the purity of 1,3 – dimethyl – 2 – imidazole – none by GC has been set up. Through the tracking and testing of the product in the reaction process, which directs the synthesis, the purity of the product can be more than 99.9%.

Key words: 1,3 – dimethyl – 2 – imidazole – none; GC

Classifying number: O626. 2

