

以固体光气为原料合成邻苯二甲酰氯的工艺研究

李兴,常宏宏,魏文珑

(太原理工大学 化学化工学院,山西 太原 030024)

摘 要:以固体光气和邻苯二甲酸为原料,1,2-二氯乙烷作溶剂,DMF为催化剂合成了邻苯二甲酰氯。考察了原料配比、反应温度、溶剂用量、催化剂用量和反应时间对收率的影响。结果表明,当固体光气与邻苯二甲酸摩尔比为 1.5:1,催化剂 DMF 用量 3 mL,反应温度 60 ℃,溶剂 1,2-二氯乙烷用量为 100 mL,反应时间 3.5 h 时,合成邻苯二甲酰氯的收率达 71.3%,产物纯度为 92.4%。利用邻苯二甲酰氯与甲醇的衍生化反应,建立了邻苯二甲酰氯的气相色谱分析方法,并采用外标法对邻苯二甲酰氯进行定量分析,含量为 92.4%。

关键词:邻苯二甲酰氯;固体光气;邻苯二甲酸;合成

中图分类号: TQ 246.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2010)05-0716-04

Study on the synthesis of phthaloyl dichloride with triphosgene

L I Xing, CHANG Hong-hong, WEI Wen-long

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Phthaloyl dichloride was prepared by triphosgene and *o*-phthalic acid as raw material, using *N,N*-dimethylformamide as catalysts, and 1,2-dichloroethane as solvent. The effects of the ratio of material, reaction temperature, solvent volume, the catalyst amount and reaction time on yield was studied by experiments. The yield of phthaloyl dichloride obtained 71.3% when the ratio of triphosgene to *o*-phthalic was 1.5:1 in the presence of DMF 3 mL at 60 ℃ in 1,2-dichloroethane for 3.5 h. The purity of products was 92.4%, in this foundation, meteorological chromatographic analysis was used after the derivative way of phthaloyl dichloride and methanol, then a quantitative analysis used external standard method was did. Its purity reached 92.4%.

Key words: phthaloyl dichloride; triphosgene; *o*-phthalic acid; synthesis

苯二甲酰氯化合物是合成高强度模和耐高温等优良性能材料聚芳酰胺、聚酯酰胺、聚芳酯、聚芳砜纶等的主要单体之一,在农药、医药、染料、颜料、紫外等方面应用广泛。邻苯二甲酰氯是制备增塑剂和合成树脂的重要原料,也是合成药物及农药活性成分的合成结构单元^[1]。

一般以邻苯二甲酸酐或邻苯二甲酸为原料与氯化试剂反应,制得邻苯二甲酰氯。传统工艺中^[1]所用的氯化剂有五氯化磷、光气、亚硫酰氯、三氯化磷等,其中光气是剧毒性气体,沸点低、挥发性大,在使用、运输和贮存过程中存在极大的危险性,需要采用多种严格的安全措施,稍有不慎,就会引起灾难性事故发生;五氯化磷为最强的氯化剂,但副反应较多,产物不易分离提纯;三氯化磷的应用较少,且这些氯化剂都存在环境污染和腐蚀设备的弊端。

固体光气(简称 BTC)因具有室温下稳定、可以

准确计量、使用安全方便、便于运输和储存等特点^[2-3],成为光气和双光气的理想替代品^[4-5]。近年来固体光气受到广泛关注,在医药、农药、有机化工和高分子材料等方面可完全取代光气或双光气参与相关化学品的合成^[6]。本文采用固体光气作酰氯化剂,与邻苯二甲酸反应,合成邻苯二甲酰氯,并对反应因素进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

BTC(纯度 99%)为工业品;邻苯二甲酰氯标样为进口试剂。

DRX-300型核磁共振仪;FTIR-8400s型红外光谱仪;SP2100型气相色谱仪。

1.2 实验方法

称取一定量的固体光气和邻苯二甲酸置于三口烧瓶中,加入适量溶剂,用滴液漏斗滴加少量的

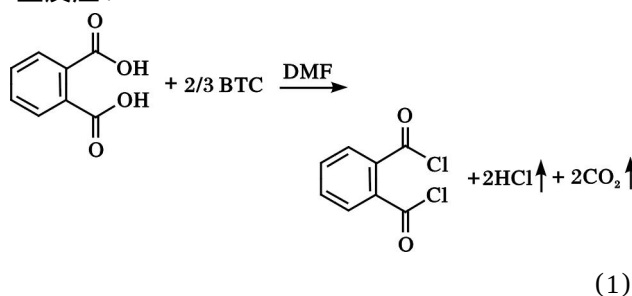
收稿日期:2010-03-22 修改稿日期:2010-04-06

作者简介:李兴(1977-),男,山西大同人,太原理工大学讲师,博士,从事有机合成方面的研究。电话:0351-6111165, E-mail: mh57600743@sina.com

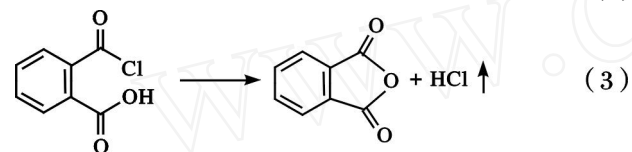
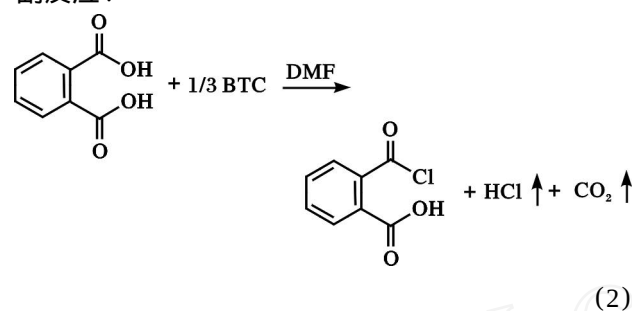
通讯联系人:魏文珑(1959-),男,博士,教授。E-mail: weiwenglong@tyut.edu.cn

N,N-二甲基甲酰胺 (简称 DMF), 在搅拌下回流反应数小时, 反应液过滤后减压蒸馏, 收集 185 ~ 190 /90 kPa 馏分, 即为邻苯二甲酰氯。

主反应:



副反应:



2 结果与讨论

2.1 反应物投料比的影响

固定邻苯二甲酸的用量为 8.3 g, 反应物温度为 70, 反应时间为 3 h, DMF 用量为 3 mL, 溶剂 1,2-二氯乙烷用量为 100 mL, 考察不同投料比对反应收率的影响, 结果见图 1。

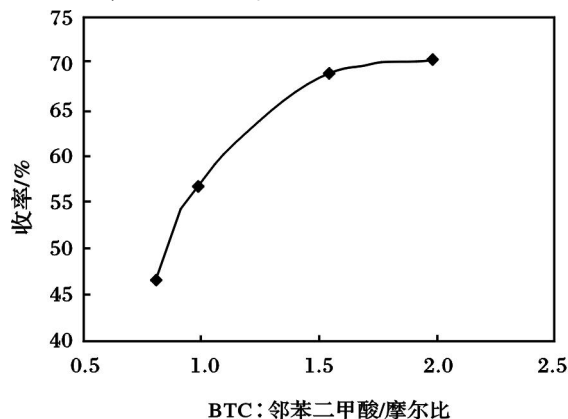


图 1 投料比对收率的影响

Fig 1 The effect of material ratio on the yield

由图 1 可知, 随着固体光气用量的增加, 收率呈增大趋势。固体光气与邻苯二甲酸的最佳摩尔比为 1.5 1。

2.2 反应温度的影响

固定邻苯二甲酸的用量为 8.3 g, BTC 与邻苯二

甲酸的摩尔比为 1.5 1, 催化剂 DMF 用量为 3 mL, 溶剂 1,2-二氯乙烷用量为 100 mL, 反应时间为 3 h, 考察反应温度对收率的影响, 结果见图 2。

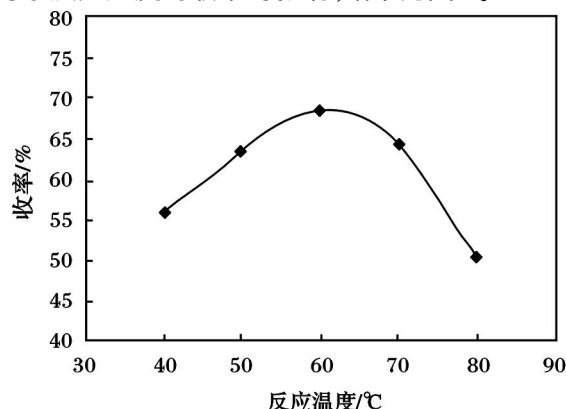


图 2 反应温度对收率的影响

Fig 2 The effect of temperature on the yield

由图 2 可知, 反应收率随着温度的升高呈先上升后下降的趋势, 当温度达 60 时反应收率最高可达 68.5%。实验中发现, 当反应温度达到 80 时, 反应混合液的颜色变为棕色, 有油状棕色物质生成, 对后处理影响很大。棕色的焦油状物质可能是由于催化剂 DMF 在反应过程中与 BTC 或原料形成的副产物。

2.3 催化剂 DMF 用量的影响

固定邻苯二甲酸的用量为 8.3 g, 固体光气与邻苯二甲酸的摩尔比为 1.5 1, 溶剂 1,2-二氯乙烷用量为 100 mL, 反应温度为 60, 反应时间为 3 h, 考察催化剂 DMF 用量对反应收率的影响, 结果见图 3。

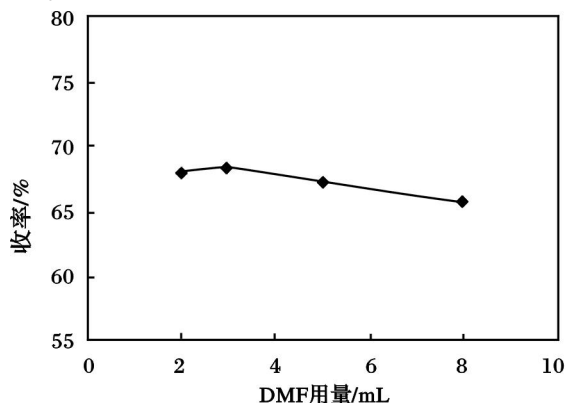


图 3 DMF 用量对收率的影响

Fig 3 The effect of amount of DMF on the yield

由图 3 可知, 催化剂 DMF 的用量对收率影响较小, 选择 DMF 的最佳用量为 3 mL。

2.4 溶剂用量的影响

固定邻苯二甲酸的用量为 8.3 g, BTC 与邻苯二甲酸的摩尔比为 1.5 1, 反应温度为 60, DMF 用量为 3 mL, 反应时间为 3 h, 考察溶剂 1,2-二氯乙烷用量对反应收率的影响, 结果见图 4。

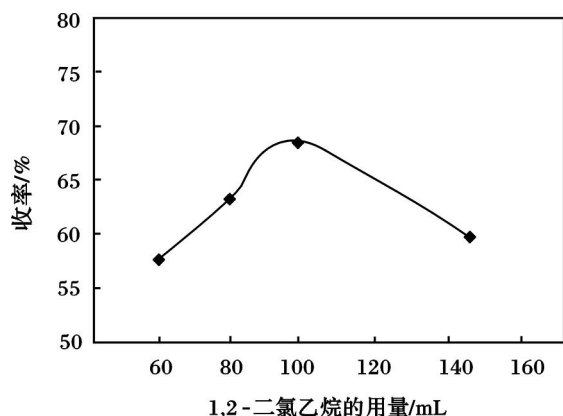


图 4 溶剂用量对收率的影响

Fig 4 The effect of amount of solvent on the yield

由图 4 可知,收率随溶剂用量的增加呈先增大后减小趋势,当 1,2-二氯乙烷用量为 100 mL 时,收率达到最高,其原因可能是固体光气在 1,2-二氯乙烷中的溶解性好,在很短的时间内就可以全部溶解,而邻苯二甲酸的溶解则较差;当溶剂用量过少时,反应体系中邻苯二甲酸的量较少,而且固体光气分解为光气的速率远大于邻苯二甲酸溶解的速率,根据溶液的依数性原理可知,可能会减小光气的利用率,另外溶剂少时对传质也不利,从而导致收率较低;当溶剂用量过多时,固体光气的浓度降低,导致反应速率下降,在同样反应时间内,反而收率下降。因此,选择溶剂 1,2-二氯乙烷的最佳用量约为 100 mL。

2.5 反应时间的影响

固定邻苯二甲酸的用量为 8.3 g, BTC 与邻苯二甲酸的摩尔比为 1.5:1, 反应温度为 60 °C, DMF 用量为 3 mL, 溶剂 1,2-二氯乙烷用量为 100 mL, 考察反应时间对反应收率的影响, 结果见图 5。

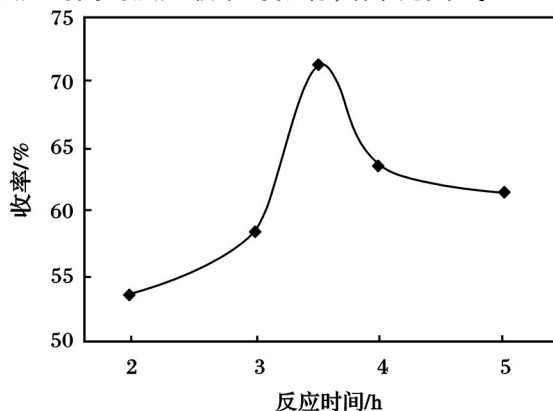


图 5 反应时间对收率的影响

Fig 5 The effect of reaction time on the yield

由图 5 可知,收率随反应时间的延长呈先增大后逐渐减小趋势,当反应时间为 3.5 h 时,收率达到最高。收率随反应时间延长反而下降的主要原因可能是:反应初,主要按主反应式 (1) 进行反应,主要生成邻苯二甲酰氯。但是随着反应时间的延长,反应体系中邻苯二甲酰氯浓度增加,副反应式 (2) 的反应速率也在增加,但是副反应式 (3) 的反应速率

很低,不能及时将邻苯二甲酰氯转变为邻苯二甲酸,导致随着反应时间延长收率降低。最佳反应时间为 3.5 h。

2.6 产物分析

2.6.1 IR 分析 采用溴化钾压片法对产品进行红外光谱测定,结果见图 6,邻苯二甲酰氯的标准红外谱图见图 7。

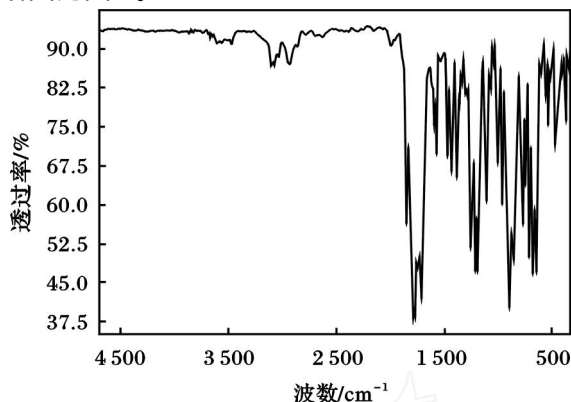


图 6 邻苯二甲酰氯产品的 IR 谱图

Fig 6 The IR spectrum of phthalyl dichloride product

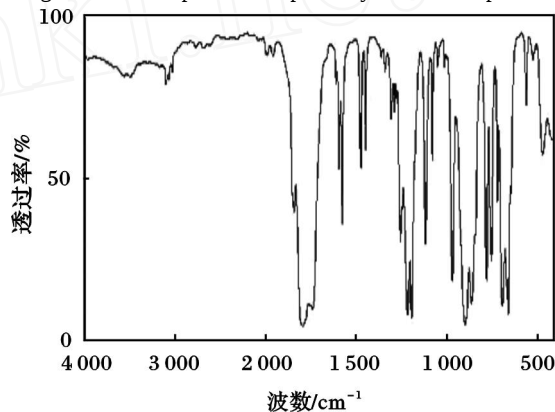
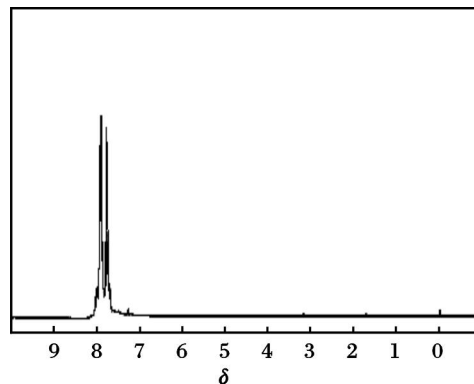


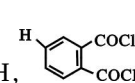
图 7 邻苯二甲酰氯的标准红外光谱图

Fig 7 The standard IR spectrum of phthalyl dichloride

IR 谱图主要官能团 (cm^{-1}): 1770 cm^{-1} (酰氯的 $\nu_{\text{C=O}}$); 1614, 1480, 1472 cm^{-1} (苯环骨架 $\nu_{\text{C=C}}$); 790 cm^{-1} (酰氯的 $\nu_{\text{C-Cl}}$), 实验制备的邻苯二甲酰氯产品的红外谱图与标准谱图一致。

2.6.2 ^1H NMR 分析 邻苯二甲酰氯的 ^1H NMR 谱图见图 8。

图 8 邻苯二甲酰氯产品的 ^1H NMR 谱图Fig 8 ^1H NMR spectrum of phthalyl dichloride product

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 分析结果 (δ_{H}): 7.940 (2H, ); 7.787 (2H, ).

2.6.3 GC分析 测定邻苯二甲酰氯的色谱条件为:色谱柱为 10%甲基硅酮填充柱 (1.5 m × 3 mm), FD 检测器;载气氮气,流速为 30 mL/min,氢气流速为 30 mL/min,空气流速为 30 mL/min,柱温为 170,汽化室温度为 280,检测器温度 280。在一定浓度范围内配制邻苯二甲酰氯甲酰化反应溶液进行定量分析,得标准曲线见图 9。

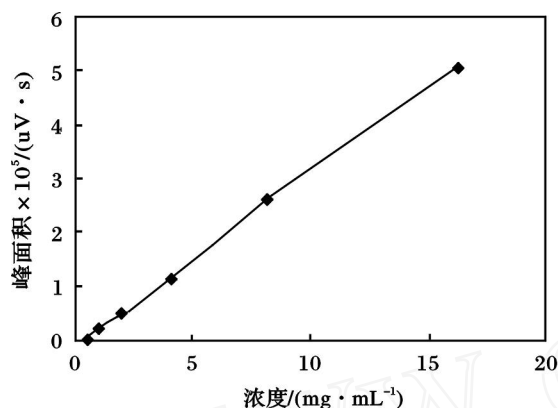


图 9 邻苯二甲酰氯标准浓度与峰面积的关系曲线图

Fig 9 Curve of phthaloyl dichloride standard concentration and peak area

由图 9 可知,邻苯二甲酰氯在浓度 0.51 ~ 16.28 mg/mL 范围内,与所测峰面积具有良好的线性关系,其线性回归方程为 $Y = 32.209X - 13.799$,相

关系数 $R = 0.9995$,由此分析合成产物纯度为 92.4%。

3 结论

(1)以邻苯二甲酸为原料、固体光气为酰氯化试剂合成了邻苯二甲酰氯,较优反应条件为:固体光气与邻苯二甲酸摩尔比为 1.5:1,催化剂 DMF 用量为 3 mL,反应温度为 60,溶剂 1,2-二氯乙烷用量为 100 mL,反应时间为 3.5 h。在此条件下,邻苯二甲酰氯的收率为 71.3%,纯度为 92.4%。

(2)利用邻苯二甲酰氯与甲醇的衍生化反应,建立了邻苯二甲酰氯的气相色谱分析方法,并采用外标法对邻苯二甲酰氯进行定量分析。

参考文献:

- [1] 罗德 T,亨克尔曼 J. 制备邻苯二甲酰氯的方法: CN, 200580040451.7 [P]. 2007-10-31.
- [2] 徐兆瑜. 固体光气应用前景广阔 [J]. 甘肃化工, 2001 (3): 97-100.
- [3] 信建峰,马吉海,张树芬,等. 酰氯制备方法综述 [J]. 河北化工, 2006, 29(11): 16-18, 20.
- [4] Gottos M W. 2, 6-Methano-2H-quinolizin derivative as 5-HT3-receptor antagonist WO, 9317019 [P]. 1993-02-03.
- [5] Kuwazuka T, Kono T, Watanabe S, et al. Production of thiazolecarboxylic acid chlorides. JP, 05125065 [P]. 1993-05-21.
- [6] Sunjic V, Geb M. Chemoenzymatic process for production of S fenpropimorph: EP, 645458 [P]. 1995-03-29.

(上接第 715 页)

由表 6 可知,实验编号 1[#] ~ 3[#] 数据不在实验范围内,误差值较大,均超过 10%;其余实验数据预测值较为准确,误差最大为 10.9%。因此利用最小二乘支持向量机对正交实验进行预测分析是可行的。

3 结论

(1)本文运用正交实验法,对最小二乘支持向量机的模型参数的选择进行分析和研究。使用正交实验法,能减少训练样本数目,提高训练样本质量,优化网络结构,缩短网络的学习时间,并在一定程度上提高了网络的泛化特性。

(2)在分析研究的基础上,本文提出了一种基于正交实验法的最小二乘支持向量机方法。该方法加快了求解速度、收敛精度和抗干扰能力,通过实例表明效果好,该方法为泡沫复合体系配方的研究提供了一条可行、有效的新途径。

(3)泡沫复合体系中,聚合物 (APP4) 具有一定的表面活性和增粘两大特征,对体系的粘度及泡沫性能影响最大。

参考文献:

- [1] 肖诗唐,王毓芳,郝凤. 新产品开发技术与统计技术 [M]. 北京:中国计量出版社,2001: 75.
- [2] 汤卫东,朱海涛. 遗传 BP 神经网络在正交实验最优化中的应用 [J]. 信息技术与信息化, 2004 (6): 44-46.
- [3] 任露泉. 试验优化技术 [M]. 北京:机械工业出版社, 1987.
- [4] 奥野忠一,芳贺敏郎. 试验设计方法 [M]. 北京:机械工业出版社, 1985.
- [5] 陈华,邓少贵,范宜仁. 基于 LS-SVM 的测井物性参数的预测方法 [J]. 计算机工程与应用, 2007, 43 (23): 208-210.