

双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯的绿色合成

李晓严, 毛丽惠

(信阳学院 理工学院, 河南 信阳 464000)

摘要:以2,4,6-三氯苯酚、乙二酰氯为原料合成化学发光材料双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯. 讨论了以传统溶剂苯作为反应介质改变原料配比或添加催化剂等不同反应条件下的反应情况, 并且与不同离子液体作为反应介质的反应情况作对比, 结果表明: 苯为反应介质时, 乙二酰氯稍过量, 不加催化剂是最优反应条件, 利用最优条件以离子液体为反应介质进行反应, 反应时间缩短了一半, 比传统反应产率增加了40.8%, 且后处理简单, 利用回收的离子液体重复反应, 产率不减少, 实现离子液体重复利用, 达到绿色合成之目的.

关键词:双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯; 2,4,6-三氯苯酚; 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐; 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐

中图分类号: O623.624

文献标志码: A

双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯, 分子式 $C_{14}H_4Cl_6O_4$, 熔点 $188\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$. 纯净的双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯是白色晶体或结晶性粉末. 具有无放射性污染, 基本上无热效应和电磁辐射, 化学性质相对稳定, 在合适的荧光剂协同作用下量子效率最高, 在一些与水易混溶的有机介质中可稳定存在等优点而广泛应用在化学发光、高效液相色谱分析等领域, 在军事上、水下作业、井下作业等方面应用前景广阔^[1-5].

有机绿色合成的过程中, 常用绿色溶剂代替有机溶剂. 常见的绿色溶剂包括离子液体、超临界二氧化碳等, 其中, 离子液体的应用范围较广^[6-8].

双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯的传统合成方法是以2,4,6-三氯苯酚、乙二酰氯为原料在有机溶剂苯中进行合成^[9](图1), 本工作是在传统合成的基础上, 以离子液体为反应介质, 合成了目标化合物, 并与传统溶剂苯作反应介质进行了对比.

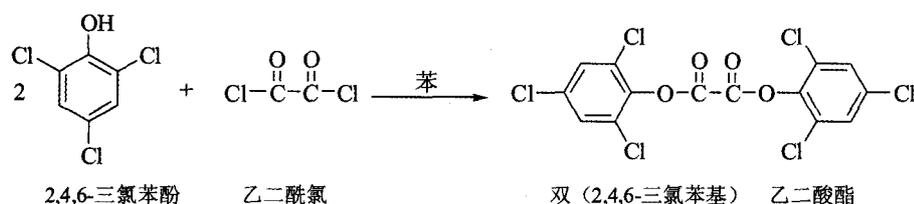


图1 双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯的传统合成

1 实验部分

1.1 主要原料

2,4,6-三氯苯酚, 纯度为98%, 上海麦克林生化科技有限公司生产. 邻苯二甲酸二甲酯、三乙胺, 分析纯; 乙二酰氯, 化学纯, 均为国药集团化学试剂有限公司生产. 三氯化铁、罗丹明B, 均为分析纯, 天津市科密

收稿日期: 2016-06-03; 修回日期: 2016-08-01.

基金项目: 河南省教育厅科学技术研究重点项目(14B150059); 信阳师范学院华锐学院科研项目(2015yb34).

第1作者简介(通信作者): 李晓严(1982-), 女, 河南周口人, 信阳学院讲师, 研究方向为绿色有机合成, E-mail: xiaoyan-li0901@126.com.

欧化学试剂有限公司生产. 乙酸乙酯、苯、质量分数为 30% 的过氧化氢溶液、活性炭: 均为分析纯, 天津博迪化工股份有限公司生产. 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim]BF₄) 离子液体、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim]PF₆) 离子液体: 纯度均为 98%, 东京化成工业株式会社生产.

1.2 主要仪器及设备

Bruke Esquire 3000 型质谱仪, 德国 Bruker 公司生产; X-4 型显微熔点测定仪, 北京泰克仪器有限公司生产.

1.3 双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯的合成

1.3.1 双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯的传统合成

反应 1: 称取 4.74 g 的 2,4,6-三氯苯酚, 置于锥形瓶中, 加入 15.00 mL 苯使之溶解, 加入 2.50 mL 三乙胺, 搅拌, 冰水浴下加入 1.00 mL 乙二酰氯(除水), 磁力搅拌器上常温搅拌 30 min, 得到白色晶体, 抽滤后干燥, 再用水冲洗、抽滤、干燥, 得到粗产物. 将粗产物用苯进行重结晶, 干燥, 得到白色双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯晶体^[9].

反应 2: 改变反应物配比, 称取 4.18 g 的 2,4,6-三氯苯酚置于锥形瓶中, 使乙二酰氯稍过量, 进行(1)的反应.

反应 3: 反应以三氯化铁为催化剂, 加入 0.30 g 三氯化铁, 其余反应物用量与(1)中相同, 反应时间为 20 min.

1.3.2 双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯的绿色合成

称取 5.50 g [Bmim]BF₄ 离子液体, 置于圆底烧瓶中, 在磁力搅拌器上搅拌, 分 2 次加入 1.00 g 的 2,4,6-三氯苯酚, 搅拌溶解后, 加入 0.50 mL 三乙胺, 混合均匀, 冰水浴下加入 0.25 mL 乙二酰氯(除水), 常温搅拌 15 min, 得到白色晶体, 用环己烷洗涤, 抽滤后干燥, 得到双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯. 将滤液静置, 分层, 下层离子液体干燥, 回收, 循环使用. 改变反应介质为 [Bmim]PF₆ 离子液体, 进行上述实验.

1.4 测试与表征

用显微熔点仪测定双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯熔点; 用质谱仪测定双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯分子的离子峰及其丰度; 发光性能测定: 称取 0.18 g 双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯, 0.02 g 罗丹明 B 作为荧光剂置于试管中, 加入 10.00 mL 邻苯二甲酸二甲酯, 用酒精灯加热溶解, 冷却后加入 1.00 mL 过氧化氢溶液, 在黑暗中观察发光现象.

2 结果与讨论

2.1 双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯的传统合成

反应 1 中加入乙二酰氯后, 锥形瓶中有白烟冒出, 生成白色糊状液体, 经水洗、干燥后质量为 2.38 g, 用苯重结晶后质量为 0.80 g, 平均产率为 14.9%, 见表 1. 水洗是为了冲掉乙二酰氯合成过程中生成的盐酸与三乙胺产生的盐类, 重结晶后产物损失较大.

表 1 传统方法合成产物的产率

实验次数	反应 1 产率/%	反应 2 产率/%	反应 3 产率/%
1	14.5	20.8	11.4
2	15.0	21.3	13.0
3	15.3	21.4	12.1

反应 2 中, 2,4,6 三氯苯酚较反应 1 少, 即反应物中乙二酰氯是稍过量的. 水洗、干燥后粗产物质量为 2.49 g, 用苯重结晶后的产物为 1.00 g, 平均产率为 21.2%, 比反应 1 有所增加. 说明乙二酰氯稍过量时反应更加理想, 这是因为乙二酰氯易挥发, 2,4,6-三氯苯酚溶解于苯、加入三乙胺均为放热过程, 部分乙二酰氯挥发, 故乙二酰氯稍过量有利于提高产率.

反应 3 中加入催化剂后, 锥形瓶中生成的气泡比未加催化剂时明显, 生成沉淀迅速, 说明反应速率加快; 但得到粗产物质量为 2.19 g, 产物质量为 0.55 g, 平均产率为 12.1%. 与未加催化剂相比, 产率下降. 故催化剂只能影响双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯合成的速率而不能改变其产物产率. 但产物因吸附有三氯化铁而

呈棕黄色,在重结晶过程中,用活性炭脱色效果并不理想,且损失较大.

2.2 双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯的绿色合成

以[Bmim]BF₄ 离子液体为反应介质,得到产物质量为 0.70 g,平均产率为 62.0%. 以[Bmim]PF₆ 离子液体为反应介质,平均产率为 61.0%,比传统反应增加了 40.8%. 反应时间对反应情况的影响(表 2)结果表明:15 min 为最佳反应时间,延长反应时间,产率没有明显增加. 反应时间比传统反应缩短了一半. 利用回收的离子液体重复进行合成实验,从表 3 可以看出:随着离子液体回收次数的增加,双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯的产率基本不受影响. 相比传统合成方法,以离子液体代替污染、毒性较大的苯为反应介质,不仅起到溶剂的作用,还催化反应,缩短了反应时间,提高了反应产率,效果显著. 离子液体无毒且不易挥发,不会造成污染和毒害,并可实现反应介质的重复利用. 离子液体催化酰氯醇解反应的原理可能是使酚更容易生成亲核试剂进攻酰氯的羰基.

表 2 反应时间对反应情况的影响

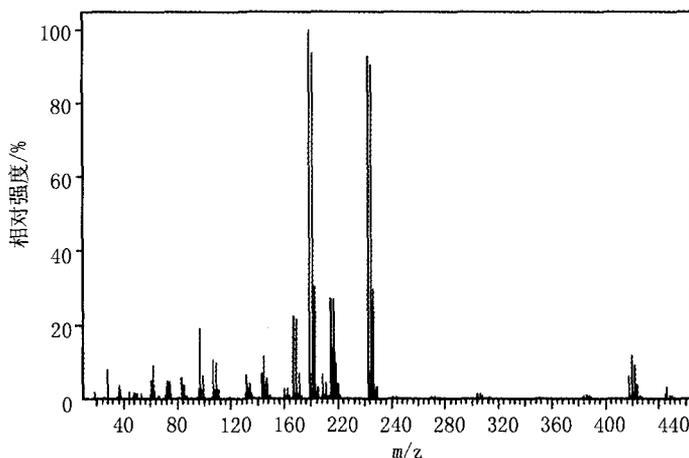
离子液体	t/min	产率/%
[Bmim]BF ₄	10	51.5
[Bmim]BF ₄	15	62.0
[Bmim]BF ₄	20	62.5
[Bmim]PF ₆	10	47.8
[Bmim]PF ₆	15	61.2
[Bmim]PF ₆	20	61.5

表 3 回收离子液体及对产率的影响

离子液体	回收次数	回收率/%	产率/%
[Bmim]BF ₄	1	98.2	62.5
[Bmim]BF ₄	2	98.5	61.0
[Bmim]BF ₄	3	96.3	63.2
[Bmim]BF ₄	4	97.2	62.8
[Bmim]PF ₆	1	97.5	60.5
[Bmim]PF ₆	2	98.7	62.0
[Bmim]PF ₆	3	96.6	62.2
[Bmim]PF ₆	4	97.5	61.8

2.3 双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯的鉴定

产物熔点为 188~190 °C,与文献[9]的 186~188 °C 相符合. 质谱测定见图 2,数据为:179(100),181(94),183(30),223(93),225(91),227(28),446(3). 双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯分子式 C₁₄H₄Cl₆O₄,精确分子量 446,与质谱图上质荷比 446 一致. 裂分片段:2,4,6-三氯苯氧甲酰基分子量 223,与质谱图上质荷比 223 一致,因为有多氯原子,所以有相应的 M+2、M+4 峰. 2,4,6-三氯苯氧酰基裂分掉甲酰基后剩下的片段:2,4,6-三氯苯基分子量 179,与质谱图上质荷比 179 一致,并且 2,4,6-三氯苯基相对稳定,所以质谱图上丰度最大,并且也应有 M+2、M+4 峰. 综上所述,此物质为双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯.



源温度: 200 °C, 电子能量: 75 eV

图2 双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯质谱图

产物产生桔红色的荧光,荧光时间可以持续 2 h 左右,说明其具有良好发光性能.

3 结 论

以离子液体为反应介质,合成了双(2,4,6-三氯苯基)乙二酸酯,使反应产率提高了 40.8%,反应时间缩短了一半.

离子液体方便回收和重复利用,产率不受影响,符合绿色合成要求.

参 考 文 献

- [1] 穆小静,夏之宁. 化学发光试剂的结构修饰及化学发光性能研究进展[J]. 化学通报,2009,72(3):195-201.
- [2] 谢俊霞,马晓梅,韩继红,等. 过氧草酸酯-四溴荧光素化学发光法测定多巴胺[J]. 河北大学学报(自然科学版),2014,34(3):273-278.
- [3] 肖虎勇,陈佳,魏国芬,等. 双[2,4,6-三氯苯基]草酸酯-过氧化氢体系流动注射化学发光法检测地沟油中的胆固醇[J]. 分析化学,2013,41(3):432-435.
- [4] 肖勤,林金明. 化学发光免疫分析方法的应用研究进展[J]. 分析化学,2015,43(6):929-938.
- [5] 邹家庆,王喜山. 双(2,4,6-三氯苯基)草酸酯化学发光反应及其在分析化学中的应用[J]. 南京化工大学学报(自然科学版),1997,19(4):107-116.
- [6] 顾彦龙,邓友全. 室温离子液体在石油化工催化中的研究与应用[J]. 石化技术与应用,2002,20(2):73-78.
- [7] 张晓春,张锁江,左勇,等. 离子液体的制备及应用[J]. 化学进展,2010,22(7):1499-1508.
- [8] 张晓果,周庆祥. 离子液体及其在萃取分离中的应用[J]. 河南师范大学学报(自然科学版),2010,38(1):109-112.
- [9] 李斌,苗蔚荣,程侣柏. 化学发光材料双(2,4,6-三氯苯基)草酸酯的合成[J]. 精细化工,1997,14(6):37-38.

Green Synthesis of Bis(2,4,6-trichlorobenzyl)oxalate

LI Xiaoyan, MAO Lihui

(Department of Science and Technology, Xinyang University, Xinyang 464000, China)

Abstract: Chemiluminescence material bis(2,4,6-trichlorophenyl)oxalate was synthesized by using 2,4,6-trichlorophenols and oxalyl chloride as raw materials. The influences of the molar ratio, catalyst, as well as solvent type on the reaction were investigated, and the experimental results were screened out as follows: When the reaction was taken place in the traditionally organic solvent 'benzene', the optimum reaction condition could be simply reached by using a little excess of oxalyl chloride without any addition of ferric trichloride. When the solvent benzene was substituted by ionic liquids, it was found that the using of ionic liquids could halve the reaction time, enhance the reaction yield by 40.8%, as well as simplify the workup procedure of reaction. Moreover, the ionic liquid could be easily recovered and efficiently reused which realized the goal of green synthesis.

Keywords: bis(2,4,6-trichlorophenyl)oxalate; 2,4,6-trichlorophenols; [Bmim]BF₄; [Bmim]PF₆