

# 阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物合成中酯化反应和酰基化反应的优化

赖 华<sup>a\*</sup> 刘 兴<sup>a</sup> 朱小明<sup>a</sup> 龙婉君<sup>a</sup> 李 想<sup>a</sup> 熊平生<sup>b</sup>

(衡阳师范学院<sup>a</sup>化学与材料科学学院,功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室;

<sup>b</sup>城市与旅游学院 湖南 衡阳 421008)

**摘 要** 有机磷杂环化合物 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)因性能优异而作为无卤阻燃剂得到广泛应用。为了提升和改进 DOPO 的合成,不少文献对合成中的 4 个反应,即酯化反应、酰基化反应、水解反应和关环反应进行了大量研究,但是由于缺少合适的分析方法和仪器,对酯化反应和酰基化反应仍没有得出明确的结论。本文则采用了核磁共振磷谱以及测量反应产物 HCl 吸收碱液的温度变化两种方法,精确地得到了酯化反应和酰基化反应的优化条件。首先采用核磁共振磷谱,讨论了酯化反应温度、原料配比和加料方式对酯化反应产物组成的影响,得出了邻苯基苯氧基二氯化磷(CC)含量高的工艺条件:反应温度 80 ℃, PCl<sub>3</sub> 过量 25%~50%,采用邻苯基苯酚(OPP)加入 PCl<sub>3</sub> 的反滴法;并得出酯化反应产物的组成直接决定了 6-氯-(6 氢)-二苯并-(c,e)-氧磷杂己环(CDOP)在酰基化反应产物中的含量。另通过测量 HCl 吸收碱液的温度变化,间接表征酰基化反应的反应速度,由此得出合适的酰基化反应温度和催化剂用量。结果为:当催化剂固定为 0.2 g 时,酰基化反应在 150 ℃几乎不反应,随温度升高,反应变快,180 ℃下 4 h 完全,190 ℃下 1.5 h 即可完成;温度 180 ℃下,1~1.5 g/1 mol OPP 的催化剂较为合适,酰基化反应在 3~4 h 结束。

**关键词** 阻燃剂;二氢-氧杂-磷杂菲-氧化物;酯化反应;酰基化反应

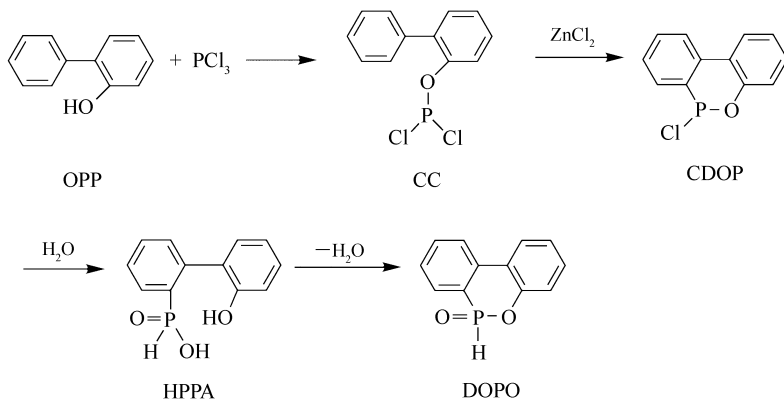
中图分类号:O626

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)02-0151-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.02.160203

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是一种反应性含磷有机化合物,可以有效地引入环氧树脂、酚醛树脂和聚酯中<sup>[1]</sup>提高材料的阻燃性,还可以与酮、醛和双键进行加成反应合成一系列新型分子<sup>[2-6]</sup>。Scheme 1 给出了 DOPO 合成过程的 4 个反应步骤<sup>[7]</sup>:1)邻苯基苯酚(OPP)和三氯化磷(PCl<sub>3</sub>)发生单酯化反应生成邻苯基苯氧基二氯化磷(CC);2)CC 在金属氯化物催化下进行酰基化反应得到中



Scheme 1 Synthetic route of DOPO

2016-05-16 收稿,2016-08-10 修回,2016-09-05 接受

国家自然科学基金资助项目(41471153);湖南省自然科学基金项目(2016JJ6013);衡阳师范学院科学基金项目(13B30);衡阳市科学技术发展计划(2014KJ19)资助

通讯联系人:赖华,讲师;Tel/Fax:0734-8484932;E-mail:laixhua163@163.com;研究方向:有机合成

间体 6-氯-(6 氢)-二苯并-(c,e)-氧磷杂己环(CDOP);3) CDOP 经水解得到 2'-羟基联苯基-2-亚磷酸(HPPA);4) HPPA 脱水环化得到 DOPO。尽管 DOPO 的合成已经有很多研究,但人们对于合成过程中的一些关键环节,如酯化反应和酰基化反应,还没有一个清晰、确切的认识。

酯化反应是制备 DOPO 的第一步,在文献中很少被单独讨论。但从酰基化反应来看,只有单酯 CC 才是有效的反应底物,即酯化反应的关键是使 OPP 和  $\text{PCl}_3$  能够完全转变为单酯,如果生成二酯(氯代亚磷酸二邻苯基苯酯)和三酯(亚磷酸三邻苯基苯酯),则不仅会使  $\text{PCl}_3$  过量而挥发,同时产生杂质。因此,对酯化产物进行分析并对酯化反应加以控制非常有必要性。本文通过核磁共振磷谱( $^{31}\text{P}$  NMR),分析了反应温度、原料配比和加料方式等对酯化产物的影响。

酰基化反应在 4 步反应中尤为重要。只有发生了 Friedel-Crafts 酰基化反应形成 C—P 键,P 元素才能稳定存在产物中,不会在水解过程脱除。酰基化反应的原料是酯化反应产物,而后者可能包含单酯、二酯和三酯。3 种酯的存在会对酰基化反应产物组成产生如何影响,本文通过  $^{31}\text{P}$  NMR 进行了研究。

酰基化反应工艺方面,如反应温度和时间,是大部分文献和专利的研究重心,而催化剂用量则未有研究报道。马庆丰等<sup>[8]</sup>通过薄层色谱分析得出,随温度升高,酰基化反应反应时间减少,转化率升高,但超过 220  $^{\circ}\text{C}$ ,出现杂质。钱立军等<sup>[9]</sup>认为温度过高会导致大量副产物产生,合适的温度为 170 ~ 180  $^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为 8 h。然而,从众多文献来看,对于温度和时间并没有很好的界定,不同的文献<sup>[10-12]</sup>中采用的反应温度和时间均不一样。究竟何种工艺为好,需要一个更为有效的表征酰基化反应的方法来进行确定。考虑到酰基化反应中氯化氢作为副产物释放,对氯化氢的分析可表征酰基化反应的进程。实验室中不太容易定量测定氯化氢的释放速度,而氯化氢可以为碱液吸收,并放出热量使碱液温度升高,因此本文采用测量碱液温度的变化来对酰基化反应进行分析,得出最佳的酰基化反应温度和催化剂用量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Bruke Avance III HD 型全数字化超导核磁共振谱仪(瑞士布鲁克公司);精创 RC-4 型单温度记录仪(江苏省精创电气股份有限公司)。

OPP(九鼎化学(上海)科技有限公司), $\text{PCl}_3$ (国药集团化学试剂有限公司)和  $\text{ZnCl}_2$ (上海阿拉丁生化科技股份有限公司),均为化学纯试剂;氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ ,美国 Cambridge Isotope Laboratories, Inc);磷酸(98%) 和氘代水(萨恩化学技术(上海)有限公司)。

### 1.2 实验方法

1.2.1 酯化反应实验 根据所要考察的影响因素不同,设定不同的酯化反应实验。具体步骤为:

1) 不同温度下的酯化反应:将 34 g(0.2 mol) OPP 与 17.6 mL(0.2 mol)  $\text{PCl}_3$  一起加入带有冷凝管和尾气接收系统的三口瓶中,于一定温度下保持搅拌,保持反应 4 h。考察的温度为 40、80 和 120  $^{\circ}\text{C}$ 。

2) 不同  $\text{PCl}_3$ /OPP 摩尔比的酯化反应:将一定配比的  $\text{PCl}_3$  与 OPP 一起加入带有冷凝管和尾气接收系统的三口瓶中于 80  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌反应 4 h。 $\text{PCl}_3$  与 OPP 的摩尔比为 0.25:1、0.33:1、0.5:1、0.66:1、0.8:1、1:1、1.25:1、1.5:1 和 2:1。

3) 不同的加料方式下的酯化反应:将 34 g(0.2 mol) OPP 与 17.6 mL(0.2 mol)  $\text{PCl}_3$  分别以不同方式加入带有冷凝管和尾气接收系统的三口瓶中,于 80  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌反应 4 h。加料方式: $\text{PCl}_3$  滴入熔融的 OPP 中(称为顺滴); $\text{PCl}_3$  与 OPP 一起加入(称为混合);熔融的 OPP 滴入  $\text{PCl}_3$  中(称为反滴)。

1.2.2 酰基化反应实验 酰基化反应的原料为酯化反应产物,其制备过程为:80  $^{\circ}\text{C}$  下,OPP 熔融后逐滴加入 1.25 摩尔比率的  $\text{PCl}_3$  中,反应 4 h 后减压除去过量  $\text{PCl}_3$ ,得到无色粘稠酯化反应产物。将酯化反应产物分为若干等份(每份按 OPP 计 0.2 mol)分别进行酰基化反应实验。为了有效分析酰基化反应,采用图 1 中所示的反应装置。用温度记录仪得到 HCl 吸收碱液的温度变化曲线。其中碱液为质量分数 20% 的 600 mL 氢氧化钠溶液,初始温度为 17.8  $^{\circ}\text{C}$ 。为了防止环境对碱液温度的影响,将烧杯放在保温杯中,用隔热板将烧杯口封住。

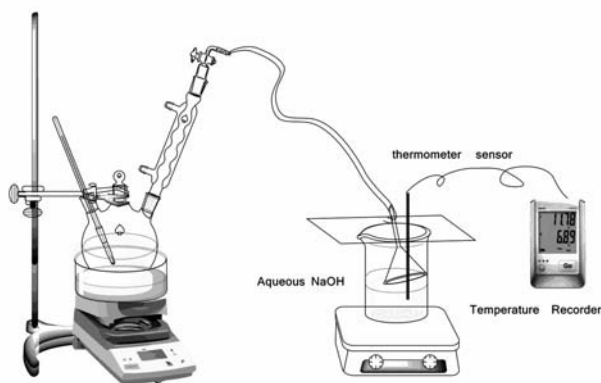


图1 酰基化反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup of acylation

1)不同温度下的酰基化反应:将一份酯化反应产物(0.2 mol)和催化剂(0.15 g  $\text{ZnCl}_2$  + 0.05 g  $\text{AlCl}_3$ )加入带有冷凝管和尾气接收系统的三口瓶中,快速升温到一定温度,保持反应4 h。所考察的温度为:150,160,170,180和190  $^{\circ}\text{C}$ 。

2)不同催化剂用量的酰基化反应:将一份酯化反应产物(0.2 mol)和催化剂加入带有冷凝管和尾气接收系统的三口瓶中,快速升温到180 $^{\circ}\text{C}$ ,保持反应4 h。所考察的催化剂用量为:0.1、0.2、0.3、0.5和1.0 g(其中均含0.05 g  $\text{AlCl}_3$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酯化反应的优化

酯化反应的目标产物是单酯,即邻苯基苯氧基二氯化磷(CC),但是对不同条件下的酯化产物的磷谱分析发现,谱图中除了  $\text{PCl}_3$  在  $\delta_p$  219.4 的出峰,还出现3个峰,分别确认为: $\delta_p$  181.8 是单酯出峰,  $\delta_p$  160.4 是二酯出峰,  $\delta_p$  129.8 是三酯出峰<sup>[13]</sup>。3个峰的面积可以认为代表3种酯的摩尔含量,因此可通过核磁共振磷谱来分析不同条件下的酯化反应产物的摩尔组成。

2.1.1 酯化反应温度的影响 按生成单酯的反应,OPP与  $\text{PCl}_3$  的物质比应该为1:1。因此首先采用等物质量的OPP与  $\text{PCl}_3$  进行酯化反应,考察酯化反应温度对单酯转化的影响。对分别在40,80和120  $^{\circ}\text{C}$  下反应4 h得到的酯化产物进行核磁磷谱分析,并根据各谱线中单酯、二酯和三酯所对应的出峰面积占比(不包含残留的  $\text{PCl}_3$ ),对3种酯的摩尔含量进行分析,得到图2。

由图2可知,40  $^{\circ}\text{C}$  下反应单酯摩尔含量最高,但是同时  $\text{PCl}_3$  的出峰面积很大,说明低温降低了反应活性,OPP还有很多没有反应。80  $^{\circ}\text{C}$  下反应得到的酰基化产物中  $\text{PCl}_3$  剩余较少,说明反应活性随温度提高而增强,而且单酯摩尔含量为92.3%,效果较好。进一步升温到120  $^{\circ}\text{C}$  反应,单酯摩尔含量下降到84.1%,二酯摩尔含量增加到13.9%,原因是高温下酯化反应选择性变差。所以对比下来,酯化反应温度设定在80  $^{\circ}\text{C}$  左右较好。

2.1.2  $\text{PCl}_3$ 和OPP的配比的影响 固定酯化温度为80  $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为4 h,考察  $\text{PCl}_3$ 与OPP的配比不同对酯化产物组成的影响。选用的  $\text{PCl}_3$ 与OPP的摩尔比为0.25:1、0.33:1、0.5:1、0.66:1、0.8:1、1:1、1.25:1、1.5:1和2:1,所采用的分析过程与2.1.1中一样,得到图3。

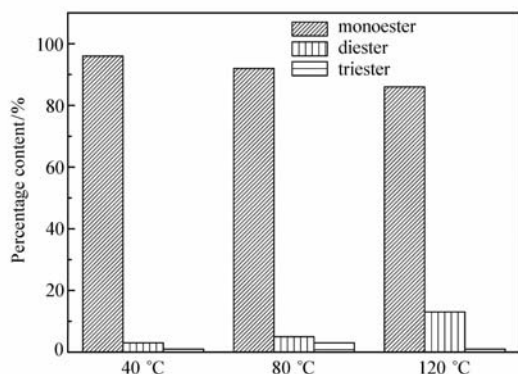


图2 酯化反应温度对产物组成的影响

Fig. 2 Effect of esterification temperatures on components of products

由图 3 可知,随着  $\text{PCl}_3$  的用量增加,酯化产物中三酯的摩尔含量不断减少,二酯的摩尔含量呈现先升高后下降的趋势,单酯的摩尔含量则单调增长。当  $\text{PCl}_3$  为 OPP 的 2 倍物质量时,单酯的摩尔含量达到 97.4%。从提高单酯的摩尔含量的角度来说,酯化反应中应使  $\text{PCl}_3$  尽可能过量,但过多的  $\text{PCl}_3$  会带来负面的高能耗和污染,因此选择  $\text{PCl}_3$  过量 25% ~ 50% 较为合适。

**2.1.3 加料方式的影响** 在前面的酯化反应中,采用的加料方式均是将 OPP 与  $\text{PCl}_3$  直接混合加热。很多文献中则是采用将  $\text{PCl}_3$  加入 OPP 中的方式<sup>[11-12,14]</sup>。但从反应机理来说,少量  $\text{PCl}_3$  加入大量 OPP 中,生成多酯的趋势大,而将少量 OPP 加入大量  $\text{PCl}_3$  中,生成单酯的比率增加。为了论证以上推断,对 3 种加料方式,混合、顺滴( $\text{PCl}_3$  滴入熔融 OPP 中)和反滴(熔融的 OPP 滴入  $\text{PCl}_3$  中)进行了考察。设定 OPP 与  $\text{PCl}_3$  的摩尔比为 1:1,分别以不同的加料方式加入反应物,然后在 80 °C 下反应 4 h。得到不同酯化反应产物。并采用 2.1.1 节中一样的分析过程,得到图 4。

图 4 中的数据与以上的推论一致,即反滴的加料方式所得到的单酯摩尔分数要比顺滴高很多,从这一点来说,很多文献报道的顺滴的加料方式并不可取。混合的加料方式从单酯摩尔分数来看比反滴稍好,但在工业上规模生产时,采用混合的加料方式不易控制反应速度,氯化氢放出过快,导致有冲料的危险,因此反滴的加料方式可行性较大。

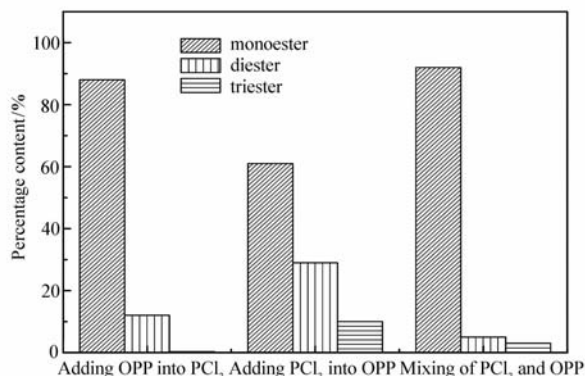


图 4 加料方式对酯化反应产物组成的影响  
Fig. 4 Effect of addition orders of reactants on components of products from esterification

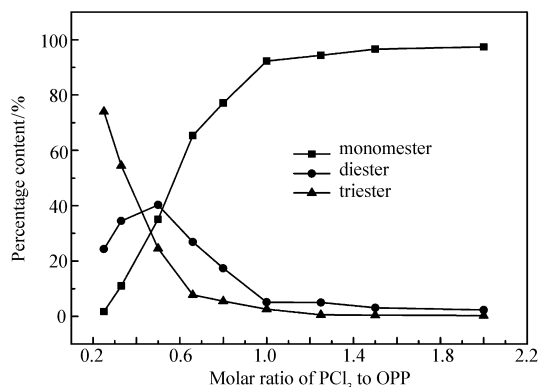


图 3  $\text{PCl}_3$  和 OPP 的配比对酯化反应产物的组成影响

Fig. 3 Effect of ratios of  $\text{PCl}_3$  to OPP on components of products from esterification

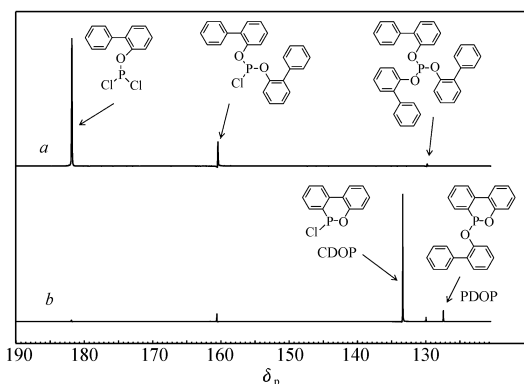


图 5 酯化反应(a)及酰基化反应(b)产物的核磁共振谱

Fig. 5  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of products from esterification (a) and acylation (b)

综合以上因素,采用如下酯化反应条件:反应温度 80 °C、 $\text{PCl}_3$  过量 25% 和 OPP 加入  $\text{PCl}_3$  的反滴法加料方式,得到优化的酯化反应产物,实验过程见 1.2.2 节。核磁共振谱分析得出,单酯、二酯和三酯的摩尔分数分别为 93.0%、6.5% 和 0.5% (见图 5 谱线 a),说明通过工艺优化,酯化反应产物中单酯的含量得到了选择性提高。

## 2.2 酰基化反应的优化

**2.2.1 酯化反应产物对酰基化产物组成的影响** 经酰基化反应,单酯和二酯生成 6-氯-(6 氢)-二苯并-(c,e)-氧磷杂己环(CDOP)和 6-苯氧基-(6 氢)-二苯并-(c,e)-氧磷杂己环(PDOP),分别在  $\delta_p$  133.2<sup>[15]</sup> 和  $\delta_p$  127.4 处出峰。如果 3 种酯还有残留的话,在  $\delta_p$  181.8、 $\delta_p$  160.4 和  $\delta_p$  129.8 处会仍有出峰。

以 1.2.2 节中优化反应条件后得到的酯化反应产物为例,在 180 °C 和 0.15 g  $\text{ZnCl}_2$  + 0.05 g  $\text{AlCl}_3$

催化下酰基化反应4 h,通过核磁磷谱分析酰基化反应前后的物质组成变化,见图5。可以看出,酰基化反应后, $\delta_p$  181.8处单酯(摩尔分数为93.0%)基本转化为 $\delta_p$  133.2处CDOP(摩尔分数为92.6%);而 $\delta_p$  160.4处二酯(摩尔分数为6.5%)也有部分发生酰基化生成 $\delta_p$  127.4处PDOP(摩尔分数为4.2%); $\delta_p$  129.8处三酯不能发生酰基化,出峰面积占比没有减小。由此说明,酯化反应产物中3种酯的含量决定了酰基化产物的最终组成,只有酯化反应产物中单酯含量高,得到的酰基化反应产物的CDOP的含量才可能高。另外,酰基化产物中杂质二酯、三酯和PDOP在水解工艺中释放出OPP,会加大环保压力。故制备高产率、高纯度DOPO的首要因素在于能够实现选择性单酯化反应,说明在2.1节中对酯化反应工艺条件的探讨具有很强的应用意义。

**2.2.2 反应条件对酰基化反应速度的影响** 影响酰基化反应速度的主要因素有温度和催化剂。升高反应温度和加大催化剂用量均可以提高反应速度,减少反应时间。但正如引言所提到的,合适的酰基化反应温度和催化剂用量尚无定论。因此,本文用碱液吸收酰基化反应生成的HCl,通过测量碱液温度的变化来表征HCl的生成速度,间接得出酰基化反应的反应速度,以此来探讨合适的酰基化反应温度和催化剂用量。实验过程为,采用2.1节得到的优化条件(反应温度80℃,PCl<sub>3</sub>过量25%,采用OPP加入PCl<sub>3</sub>的反滴法)合成酰基化反应的原料,并分为若干等份(每份按OPP计0.2 mol),分别在不同条件下进行酰基化反应,得出碱液温度与反应时间的关系,其中曲线的拐点或平衡处的时间可认为是酰基化反应所需时间。

温度对酰基化反应速度的影响:在固定量的催化剂(0.15 g ZnCl<sub>2</sub> + 0.05 g AlCl<sub>3</sub>)下,考察温度对酰基化反应速度的影响,见图6。

从图6中可以看出,150℃下酰基化反应几乎不反应,随温度升高,反应逐渐变快,反应完成时间由160℃的8 h下降到170℃和180℃下4 h,完全与马庆丰等<sup>[8]</sup>推断的一致,而190℃下1.5 h即可完成。对180℃下反应4 h得到的酰基化产物进行<sup>31</sup>P NMR分析(见图5谱线b),发现单酯已基本转化完全。这说明以前报道的需要升温到220℃是没有必要的,这一结论与钱立军等<sup>[9]</sup>报道结果一致。

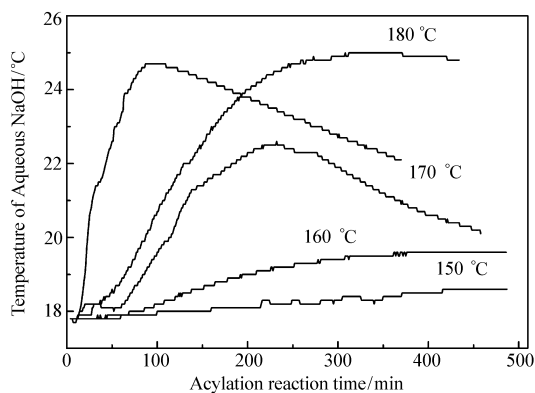


图6 HCl吸收碱液温度与酰基化反应温度的关系曲线

Fig.6 Relation of temperatures of aqueous NaOH for absorbing HCl with acylation temperatures

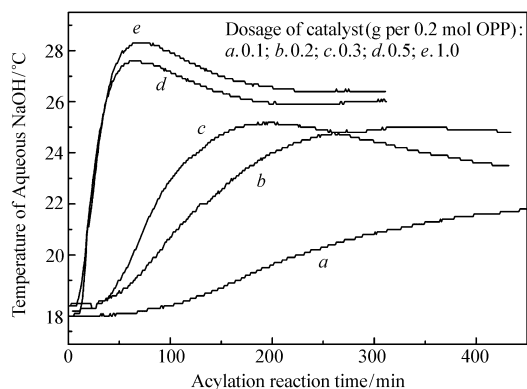


图7 HCl吸收碱液温度与催化剂用量的关系曲线

Fig.7 Relation of temperatures of aqueous NaOH for absorbing HCl with dosage of catalyst

催化剂用量对酰基化反应速度的影响:催化剂一般为每摩尔OPP使用ZnCl<sub>2</sub> 1~2 g<sup>[8,10]</sup>,尚无文献对催化剂的用量特别讨论。催化剂用量加大,酰基化反应速度加快,减少反应时间,但同时提高分离难度和增加固体废料的产生量,所以催化剂用量应该有一个合适的范围。另外本文研究中发现单独使用ZnCl<sub>2</sub>作为催化剂时,高温下易出现催化剂在反应器底部的沉积问题,加入少量AlCl<sub>3</sub>可防止此现象。固定温度为180℃,考察催化剂用量对酰基化反应速度的影响,见图7。

从图7可以看出,催化剂用量为0.1 g时,反应较慢,需要8 h以上才能完成。随着催化剂用量增加,反应速度明显加快。催化剂为0.2 g、0.3 g时,反应可在3~4 h结束。而催化剂用量在0.5 g时,反应完成时间进一步减少到1 h,进一步增加催化剂用量则变化不大。在实际工业生产中,综合催化剂在

生产周期和固废量两方面的利弊,其用量控制在  $1 \sim 1.5 \text{ g}/(1 \text{ mol OPP})$  为佳。

### 3 结 论

通过核磁共振磷谱分析得出,酯化反应产物中单酯含量高的工艺条件是:反应温度  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{PCl}_3$  过量  $25\% \sim 50\%$ , 采用 OPP 加入  $\text{PCl}_3$  的反滴法。酯化反应产物的组成直接决定了酰基化反应产物的组成,制备高产率、高纯度 DOPO 的首要因素在于能够实现选择性单酯化反应。通过测量 HCl 吸收碱液的温度变化,间接表征酰基化反应的反应速度,由此得出合适的酰基化反应温度和催化剂用量。结果为:当催化剂固定为  $0.2 \text{ g}$  时,酰基化反应在  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  几乎不反应,随温度升高,反应变快, $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下  $4 \text{ h}$  完全, $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下  $1.5 \text{ h}$  即可完成;温度  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下, $1 \sim 1.5 \text{ g}/(1 \text{ mol OPP})$  的催化剂用量可使酰基化反应在  $3 \sim 4 \text{ h}$  结束。

### 参 考 文 献

- [1] JIANG Jianzhong, CAI Chun. Synthesis and Application of a Novel Flame Retardant Intermediate DOPO[J]. *Jiangsu Chem Ind*, 2004, **32**(1):12-15 (in Chinese).  
蒋建中,蔡春. 新型阻燃剂中间体 DOPO 合成与应用概述[J]. 江苏化工, 2004, **32**(1):12-15.
- [2] Wang C S, Shieh J Y. Synthesis and Properties of Epoxy Resins Containing 2-(6-Oxid-6H-dibenz[ c, e ][ 1, 2 ] oxaphosphorin-6-yl) 1,4-benzenediol[J]. *Polymer*, 1998, **39**(23):5819-5826.
- [3] Neisius M N, Lutz M, Rentsch D, *et al.* Synthesis of DOPO-Based Phosphonamides and Their Thermal Properties[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, **53**(8):2889-2896.
- [4] Kim W J, Hoang D Q, Vothi H, *et al.* Synthesis, Flame Retardancy, and Thermal Degradation Behaviors of Novel Organo-phosphorus Compounds Derived from 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO)[J]. *Macromol Res*, 2016, **24**(1):66-73.
- [5] YOU Geyun, CHENG Zhiquan, PENG Hao, *et al.* Research Progress on Synthesis and Application of Cyclotriphosphazene-based Flame Retardants[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2014, **31**(9):993-1009 (in Chinese).  
游歌云,程之泉,彭浩,等. 环三磷腈类阻燃剂的合成及应用研究进展[J]. 应用化学, 2014, **31**(9):993-1009.
- [6] XIONG Yanbing. Recent Research Advances of DOPO Viewed from Correlated Patent Applications at Domestic[J]. *Plast Addit*, 2015, (4):15-19 (in Chinese).  
熊燕兵. 从国内最新专利申请看 DOPO 的阻燃研究进展[J]. 塑料助剂, 2015, (4):15-19.
- [7] ZHI Xiaoqiong, HUANG Jie, TANG Anbin, *et al.* Comparison and Selection of the Preparation Methods of DOPO[J]. *Insul Mater*, 2005, (3):55-59 (in Chinese).  
支肖琼,黄杰,唐安斌,等. DOPO 制备方法的比较与选择[J]. 绝缘材料, 2005, (3):55-59.
- [8] MA Qingfeng, KANG Huibao, WANG Lisheng. Synthesis of 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide as a New Flame Retardant Intermediate[J]. *Adv Fine Petrochem*, 2002, **3**(1):46-48 (in Chinese).  
马庆丰,康惠宝,王利生. 新型阻燃剂中间体 9,10-二氢-9 氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物的合成[J]. 精细石油化工进展, 2002, **3**(1):46-48.
- [9] QIAN Lijun, ZHOU Zhengmao. Study on Synthesis of Fire Retardant Monomer 9, 10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide[C]//Proceedings of 2007 National Flame Retardant Conference. Beijing:Beijing Institute of Technology, 2007:13-18 (in Chinese).  
钱立军,周政懋. 9,10-二氢-9 氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物的合成工艺及工业化研究[C]//2007 中国阻燃学术年会会议论文集. 北京:北京理工大学, 2007:13-18.
- [10] CHEN Xiuli, WANG Xinlong. Synthesis of High-purity Reactive Flame Retardent DOPO by One-pot Method[J]. *Plast Addit*, 2006, (1):23-27 (in Chinese).  
陈秀丽,王新龙. “一锅”法合成高纯度反应型含磷阻燃剂 DOPO[J]. 塑料助剂, 2006, (1):23-27.
- [11] XIONG Tao, CHEN Zhuxing, WEI Wenbin, *et al.* Synthesis and Purification Method of 9, 10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide; CN, 201310002453.3[P], 2013-01-05 (in Chinese).  
熊涛,陈祖兴,魏文彬,等. 一种 9,10-二氢-9 氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物的合成及其提纯方法:中国, 201310002453.3[P], 2013-01-05.
- [12] ZHANG Xue, MA Huijuan, LI Yonggang, *et al.* Synthesis and Investigation of Flame Retardant DOPO[J]. *J Hubei Univ (Nat Sci)*, 2014, **36**(4):351-353 (in Chinese).  
张雪,马会娟,李永刚,等. 反应型阻燃剂中间体 DOPO 合成研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2014, **36**(4):

351-353.

- [13] YE Ruhan. Study and Application of NMR of Phosphorous-containing Compounds[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology,2011(in Chinese).  
叶汝汉. 含磷化合物核磁共振谱图的研究与应用[D]. 广东:广东工业大学,2011.
- [14] Buysch H,Glock V. Process for Preparing 6-Oxo-(6H)-dibenz-[c,e][1,2]-oxaphosphorins(ODOPs);US,5650530[P], 1997-7-22.
- [15] Abranyi-Balogh P,Keglevich G. Practical Synthesis of 6-Chloro-dibenzo[c,e][1,2]-oxaphosphorine[J]. *Synth Commun*, 2011,41(10):1421-1426.

## Optimization of Esterification and Acylation on Synthesis of Flame Retardant 9,10-Dihydro-9- oxa-10-phosphaphen-anthrene-10-oxide

LAI Hua<sup>a\*</sup>, LIU Xing<sup>a</sup>, ZHU Xiaoming<sup>a</sup>, LONG Wanjun<sup>a</sup>, LI Xiang<sup>a</sup>, XIONG Pingsheng<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of College of  
Hu'nan Province, College of Chemistry and Material Science;

<sup>b</sup>College of City and Tourism, Hengyang Normal University, Hengyang, Hu'nan 421008, China)

**Abstract** 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO), a versatile heterocyclic organophosphorus compound, is widely used for halogen-free fire retarding. In order to improve the synthesis process of DOPO, much effort has been devoted to analyzing these four reactions: esterification, acylation, hydrolysis and cyclization. However, due to the absence of suitable methods or instruments for analysis, it only led to some ambiguous results. In this paper, <sup>31</sup>P nuclear magnetic resonance(<sup>31</sup>P NMR) and measuring the temperature of alkali solutions for HCl absorption were adopted to characterize the reactions to obtain precise optimized conditions for esterification and acylation. By <sup>31</sup>P NMR, the effect of esterification temperature, the ratio of *o*-phenylphenol(OPP) to PCl<sub>3</sub> and the addition order of reactants on the component content of products from esterification was discussed, and conditions for the highest content of *o*-phenyl ester phenoxy phosphorus dichloride(CC) were revealed as 80 °C, a feeding order of adding OPP into PCl<sub>3</sub> with 25% ~ 50% extra PCl<sub>3</sub>. The dependence of the content of 6-chloro-dibenzo[c,e][1,2]-oxaphosphorine(CDOP) in products from acylation on the component content of products from esterification was also established. The acylation was investigated by measuring temperature change of aqueous NaOH when it absorbed HCl released from the reaction to give desirable reaction temperature and dosage of catalysis. In the present work, when 0.2 g catalyst is used, acylation of 0.2 mol esterified products does not proceed at 150 °C, but has increased rate at higher temperatures and can finish in 4 h at 180 °C and 1.5 h at 190 °C; a catalyst dosage of 1 ~ 1.5 g catalyst per mol OPP is practicable for acylation at 180 °C which can complete in 3 ~ 4 h.

**Keywords** flame retardant; dihydro-oxa-phosphaphen-anthrene-oxide(DOPO); esterification; acylation

Received 2016-05-16; Revised 2016-08-10; Accepted 2016-09-05

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 41471153), Hu'nan Provincial Natural Science Foundation of China(No. 2016JJ6013), Scientific Research Foundation of Hengyang Normal University, China(No. 13B30), Project of Science and Technology Bureau of Hengyang City, China(No. 2014KJ19)

Corresponding author: LAI Hua, lecturer; Tel/Fax: 0734-8484932; E-mail: laihua163@163.com; Research interests: organic chemistry