

文章编号:1673-9469(2009)01-0106-03

草酸二乙酯与苯酚酯交换反应产物的气相色谱-质谱分析

边丽¹, 王胜平², 马新宾²

(1. 河北工程大学理学院, 河北邯郸 056038; 2. 天津大学
化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

摘要:采用气相色谱-质谱联用(程序升温)的方法,对MoO₃/SiO₂催化剂催化草酸二乙酯与苯酚酯交换反应的反应产物进行了分析。结果表明,草酸二乙酯与苯酚酯交换反应生成草酸二苯酯、乙基苯基草酸酯两种反应产物。

关键词:草酸二苯酯;乙基苯基草酸酯;气相色谱-质谱

中图分类号: O657

文献标识码: A

Analysis of synthesized products from the transesterification of phenol with diethyl oxalate by gas chromatography - mass spectrometry

BIAN Li¹, WANG Sheng-ping², MA Xin-bin²

(1. College of Science, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The products in the transesterification of phenol with diethyl oxalate over MoO₃/SiO₂ were analyzed by combined means of programmed temperature - capillary gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS). The results indicated that the products of transesterification of phenol with diethyl oxalate were diphenyl oxalate and ethyl phenyl oxalate, respectively.

Key words: diphenyl oxalate; ethyl phenyl oxalate; gas chromatography - mass spectrometry

碳酸二苯酯(DPC)是一种重要的有机化合物,是非光气法合成聚碳酸酯的基本原料。近年来,聚碳酸酯因为具有良好的机械、光学、电子性能,应用范围十分广泛,从而使得DPC的研发也逐步成为人们关注的热点^[1]。非光气法合成DPC的方法有很多,如酯交换法^[2-5],氧化羰基化法^[6]等。在酯交换法中,目前,国内外对草酸二甲酯与苯酚酯交换反应合成草酸二苯酯(DPO),DPO脱羰基生成DPC的研究报道较多^[5,7-12],而对草酸二甲酯的同系物草酸二乙酯(DEO)与苯酚酯交换反应合成DPO,DPO脱羰基生成DPC的报道较少。由于DPO脱羰基合成DPC的收率和选择性均较高^[13],催化剂也便宜易得,使得DEO与苯酚酯交换合成DPO反应成为该工艺的关键步骤。

苯酚与DEO酯交换反应整个工艺过程具有低毒、低污染等优点,腐蚀状况也大大改进,符合绿

色化工的发展趋势。另外由于DEO在常温下是液体,易于工业化进料,所以有着广阔的应用前景。本文对此工艺进行了研究,提出了对产物的定性问题。

1 实验部分

1.1 仪器和药剂

采用美国惠普公司生产的HP-5971气相色谱-质谱联用仪,对反应后的样品进行定性分析。毛细管色谱柱为交联苯乙基硅酮型(30m×0.25mm×0.25μm),美国惠普公司生产。

丙酮(色谱级),百灵威化学技术有限公司生产;DEO(分析纯),天津登峰化学试剂厂生产;苯酚(分析纯),天津市化学试剂一厂生产;DPO(分析纯),日本东京化成工业株式会社生产。

收稿日期:2008-11-25

基金项目:十一五科技支撑计划项目(2006BAE02B00)

作者简介:边丽(1978-),女,河北邯郸人,硕士,从事绿色化工及能源材料研究。

1.2 分析条件

气相色谱条件:汽化温度 250℃,氮气作载气,柱前压 60kPa,分流进样,分流比 50:1,柱流量 1.0 mL/min,柱温采用程序升温,条件为:起始温度 100℃,保留 1min,以 15℃/min 升至 250℃,保留 4min。质谱条件:离子源为 EI 源,电子能量 70eV,离子源温度 185℃,真空度 1.33×10^{-5} Pa,质量扫描范围 15amu - 500amu(m/z)。样品用丙酮稀释后进样,进样量 1.0μL。

2 结果与讨论

以 MoO₃/SiO₂ 催化剂催化苯酚和 DEO(苯酚:DEO = 3:1(摩尔比))酯交换合成 DPO 反应为例,对反应体系进行定性分析,其总离子流如图 1 所示,采用上述的气相色谱程序升温条件可以将反应物和生成物全部分离,且分离效果良好。

通过采用谱库联机自动检索,对 MoO₃/SiO₂ 催化苯酚和 DEO 酯交换合成 DPO 反应的化合物进行了定性分析。将保留时间为 2.929min、3.036 min 的物质分别定性为反应物 DEO、苯酚,结果如表 1 所示。将保留时间为 1.546min、4.662min 的

物质分别定性为溶剂丙酮、内标物苯甲酸乙酯。将保留时间为 9.893min 的物质定性为主产物 DPO (图 2)。

表 1 苯酚和 DEO 酯交换合成 DPO 反应中部分化合物的定性结果

Tab.1 Determination of compounds in the synthesis of DPO from the transesterification of phenol with DEO

保留时间 (min)	化合物	碎片离子峰 (m/z)	相似度 (%)
2.929	DEO	29,74,91,118,	93
3.036	苯酚	146,39,66,94	95

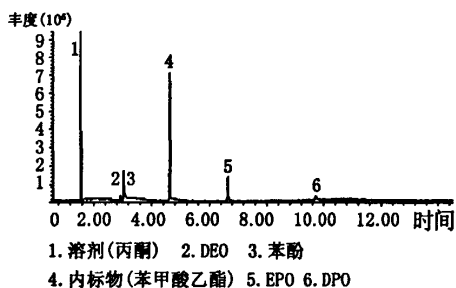
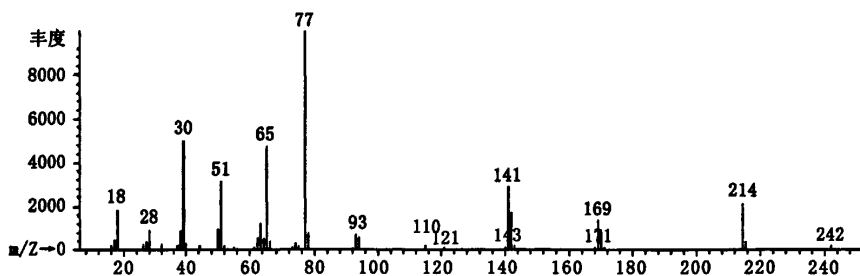
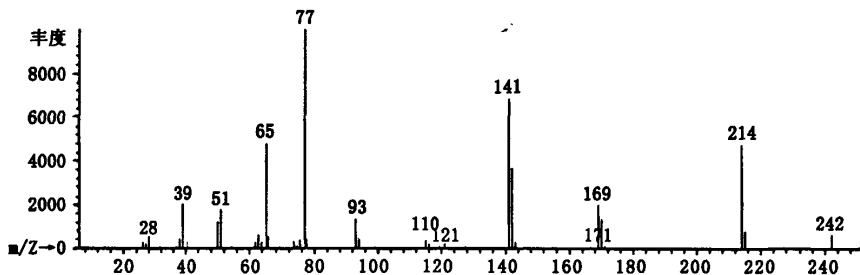


图1 苯酚和DEO酯交换合成DPO的TIC图

Fig.1 The TIC chromatograph of DPO synthesized from transesterification of phenol with DEO



(a) the product of RT=9.893 min



(b) diphenyl oxalate

图2 RT=9.893产物和DPO质谱对照图

Fig.2 The mass comparison spectra of (a) and DPO (b)

在谱库联机自动检索中,保留时间为6.641min的物质未能定性。但如图3所示,通过比较保留时间6.641min的物质和乙基苯基碳酸酯的质谱图发现,两谱图的各碎片离子峰基本相同,只是分子离子峰不同。保留时间为6.641min的物质的质谱图中 m/z 194(195)是分子离子峰 M^+ ,它与乙基苯基碳酸酯的分子离子峰 M^+ (m/z 166)相比较, m/z 值相差28,可能为CO,而且在其质谱图中有 m/z 28(29)峰存在。因为EPO和乙基苯基碳酸酯的分子量恰好相差28,为-CO官能团,所以初步将保留时间为6.641min的物质确定为EPO。与乙基苯基碳酸酯的标准质谱图相比,在保留时间为6.641min的物质的质谱图中发现多出 m/z 73峰,同时存在峰 m/z 121,可以解释为乙基苯基草酸酯发生 α 碎裂而形成的两个碎片离子。碎裂反应机理如式(1)和式(2)所示。由此,可定性保留时间为6.641min的物质是乙基苯基草酸酯。

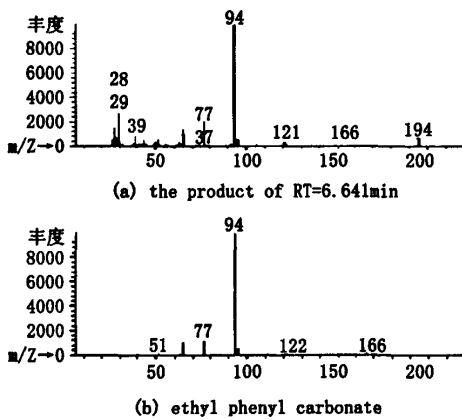
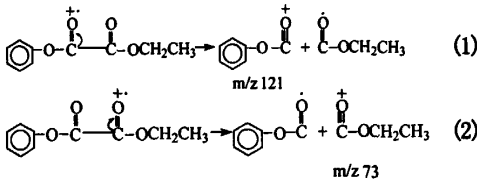


图3 RT=6.641 min产物和乙基苯基碳酸酯质谱对照图
Fig.3 The mass comparison spectra of (a) and ethyl phenyl carbonate (b)



3 结论

- 1) 确定了通过气相色谱-质谱联用仪分析苯酚和草酸二乙酯交换合成DPO的反应产物的条件。
- 2) 实现了对 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化苯酚和草酸二乙酯交换合成反应的主产物DPO、中间产物EPO

的定性分析。

参考文献:

- [1] 王胜平,马新宾,刘戈,等. 碳酸二苯酯合成研究的进展[J]. 石油化工, 2002, 31 (1): 53-57.
- [2] FU Z H, YOSHIO ONO. Two-step synthesis of diphenyl carbonate from dimethyl carbonate and phenol using $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts [J]. Mol. Catal. A: Chem., 1997, 118(3): 293-299.
- [3] KIM W B, KIM Y G, LEE J S. The role of deposition in the gas phase transesterification of dimethyl carbonate and phenol over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts [J]. Appl. Catal. A: Gen., 2000, 194: 403-414.
- [4] ONO Y. Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block [J]. Appl. Catal. A: Gen., 1997, 155(2): 133-166.
- [5] GONG J L, MA X B, YANG X, et al. A bimetallic molybdenum (VI) and stannum (IV) catalyst for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. Catal. Commun., 2004, (5): 179-184.
- [6] ISHII H, GOVAL M, UEDA M. Oxidative carbonylation of phenyl to diphenyl carbonate catalyzed by Pd complex with diimine ligands [J]. Catal Lett, 2000, 65(1-3): 57-60.
- [7] KEIGO N, SHUJI T, KATDUMASA H, et al. Process of diaryl carbonate [P]. US 55922827, 1999-07-13.
- [8] WANG S P, MA X B, GUO H L, et al. Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [J]. Chin. J. Catal., 2003, 24(9): 643-644.
- [9] WANG S P, MA X B, GUO H L, et al. Synthesis of diphenyl oxalate over lewis acid catalysts [J]. Chem. Rea. Eng. & Tech., 2003, 19 (2): 188-192.
- [10] WANG S P, MA X B, GUO H L, et al. Characterization and catalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ for transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. Mol. Catal. A: Chem., 2004, 214(2): 273-279.
- [11] GONG J L, MA X B, WANG S P, et al. Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ catalysts [J]. Mol. Catal. A: Chem., 2004, 207(2): 213-218.
- [12] MA X B, GONG J L, WANG S P, et al. Reactivity and surface properties of silica supported molybdenum oxide catalysts for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. Catal. Commun., 2004, (5): 101-106.
- [13] KEIGO N, SHUJI T, KATSUMASA H, et al. Process of Diaryl Carbonate [P]. US 55922827, 1999-07-13.
- [14] 武彤,李朝阳,李巧玲,等.三唑类手性农药高效液相色谱分离的研究[J].河北科技大学学报,2008,29(4): 279-282.

(责任编辑 闫纯有)

草酸二乙酯与苯酚酯交换反应产物的气相色谱-质谱分析

作者: [边丽](#), [王胜平](#), [马新宾](#), [BIAN Li](#), [WANG Sheng-ping](#), [MA Xin-bin](#)
作者单位: [边丽, BIAN Li \(河北工程大学, 理学院, 河北, 邯郸, 056038\)](#), [王胜平, 马新宾, WANG Sheng-ping, MA Xin-bin \(天津大学, 化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津, 300072\)](#)
刊名: [河北工程大学学报 \(自然科学版\)](#) **ISTIC**
英文刊名: [JOURNAL OF HEBEI UNIVERSITY OF ENGINEERING \(NATURAL SCIENCE EDITION\)](#)
年, 卷(期): 2009, 26(1)

参考文献(14条)

1. [王胜平; 马新宾; 刘戈](#) [碳酸二苯酯合成研究的进展](#)[期刊论文]-[石油化工](#) 2002(01)
2. [FU Z H; YOSFFLO ONO](#) [Two-step synthesis of diphenyl carbonate from dimethyl carbonate and phenol using MoO₃/SiO₂ catalysts](#) 1997(03)
3. [KIMW B; KM Y G; LEE J S](#) [The role of deposition in the gas phase transesterification of dimethyl carbonate and phenol over TiO₂/SiO₂ catalysts](#) 2000
4. [ONO Y](#) [Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block](#) 1997(02)
5. [GONG J L; MA X B; YANG X A](#) [A bimetallic molybdenum \(VI\) and stannum \(IV\) catalyst for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol](#) 2004(05)
6. [ISHH H; GOVAL M; UEDA M](#) [Oxidative carbonylation of phenyl to diphenyl carbonate catalyzed by Pd complex with diimine ligands](#)[外文期刊] 2000(1-3)
7. [KEIGON; SHUJIT; KATDUMASAH](#) [Process of diaryl carbonate](#) 1999
8. [WANG S P; MA X B; GUO H L](#) [Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over TiO₂/SiO₂](#)[期刊论文]-[Chinese Journal of Catalysis](#) 2003(09)
9. [WANG S P; MA X B; GUO H L](#) [Synthesis of diphenyl oxalate over lewis acid catalysts](#)[期刊论文]-[Chem Res Eng & Tech](#) 2003(02)
10. [WANG S P; MA X B; GUO H L](#) [Characterization and catalytic activity of TiO_i/SiO_i for transesterification of dimethyl oxalate with phenol](#) 2004(02)
11. [GONG JL; MAXB; WANG SP](#) [Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over MoO₃/SiO₂ catalysts](#) 2004(02)
12. [MA X B; GONG J L; WANG S P](#) [Reactivity and surface properties of silica supported molybdenum oxide catalysts for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol](#) 2004(05)
13. [KEIGO N; SHUJI T; KATSUMASA H](#) [Process of Diaryl Carbonate](#) 1999
14. [武彤; 李朝阳; 李巧玲](#) [三唑类手性农药高效液相色谱分离的研究](#)[期刊论文]-[河北科技大学学报](#) 2008(04)

本文读者也读过(6条)

1. [边丽](#) [MoO₃ / 3> 催化剂催化苯酚和草酸二乙酯酯交换反应的研究](#)[学位论文]2007
2. [潘发勇](#) [固体氧化物催化草酸二乙酯和苯酚酯交换反应的研究](#)[学位论文]2006
3. [王胜平](#), [马新宾](#), [李振花](#), [王保伟](#), [许根慧](#) [苯酚和草酸二甲酯酯交换反应产物的气相色谱分析](#)[期刊论文]-[分析化学](#)2002, 30(9)
4. [赵献萍](#), [肖文德](#), [Zhao Xianping](#), [Xiao Wende](#) [碳酸乙烯酯和乙醇均相酯交换反应研究](#)[期刊论文]-[化学反应工程与工艺](#)2006, 22(5)

5. 边丽. 王胜平. 潘发勇. 张永光. 马新宾. BIAN Li. WANG Sheng-ping. PAN Fa-yong. ZHANG Yong-guang. MA Xin-bin 负载型MoO₃/SiO₂催化剂催化酯交换合成草酸二苯酯的反应性能[期刊论文]-石油学报 (石油加工) 2007, 23(2)
6. 边丽. 王胜平. 马新宾. Bian Li. Wang Shengping. Ma Xinbin 草酸二乙酯与苯酚酯交换反应的热力学分析[期刊论文]-石油化工 2009, 38(7)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hbjzkjxyxb200901027.aspx