

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0002.018

相转移催化剂催化合成大红粉颜料的研究*

黄 飞, 屈飞强, 任晓琼, 姚 兵, 吴文芳, 李建华

(黄山学院 化学化工学院, 安徽 黄山 245041)

摘 要:研究了以色酚 AS、苯胺和亚硝酸钠为原料,以十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基磺酸钠(DBS')、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为相转移催化剂,通过重氮化反应和偶合反应催化合成大红粉颜料;探究了相转移催化剂种类、催化剂用量、反应时间对大红粉颜料产率的影响;实验结果表明:加入相转移催化剂的产物产率均明显提高,且混合催化剂(SDS 和 SDBS)催化性能最好,在反应中无明显起泡现象;相转移催化剂最佳用量为 0.1 g,最佳反应时间为 30 min,产率可达 88.1%;方法具有操作简单、反应速度快、产物收率高、产品纯度好等特点。

关键词:大红粉颜料;相转移催化剂;催化;合成

中图分类号: O625.65

文献标志码: A

文章编号: 1672-058X(2015)02-0087-05

大红粉化学名称为苯基偶氮-2-羟基-3-萘甲酰苯胺,俗称 5203 大红粉、808 大红粉,是重要的红色有机偶氮颜料,具有着色力和遮盖力强、耐晒、耐酸、耐碱等优点^[1]。广泛应用于红色磁漆着色,也适用于乳胶制品、皮革、漆布水彩、油画以及印泥、涂料、油墨、文教用品和化妆品着色^[2-4]。近年来研究发现,大红粉颜料作为功能有机颜料还具有光电性能、催化性能等特殊的应用性能^[5]。目前,传统合成大红粉颜料的方法是以色酚 AS、苯胺和亚硝酸钠为原料,不加任何催化剂,通过重氮化反应和偶合反应在较低的温度下合成制备的。方法操作步骤繁琐,反应时间较长,产物收率低,对环境有污染。因此寻找一种操作步骤简单、反应时间短、产物产率高、绿色环保的合成方法是科研工作者面临的挑战。

相转移催化技术是应用在有机合成中的新技术,相转移催化是指用少量物质作为某种反应物的载体,将其通过相界面迁移至另一相,使化学反应得以顺利进行的过程,此物质称为相转移催化剂(PTC)^[6,7]。相转移催化剂具有反应条件温和、反应速度快、产物产率高、纯度好、实验操作简单安全、对空气和水不太敏感等优点,应用于香料、医药、农药、造纸、制革等行业,受到人们的广泛关注^[8-11]。因此研究以色酚 AS、苯胺和亚硝酸钠为原料,以十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基磺酸钠(DBS')、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为相转移催化剂^[12-14],催化合成大红粉颜料,获得了优化的催化合成条件。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NICOLEF-380 傅里叶变换红外光谱仪(北京北分瑞利仪器(集团)公司);HH.S11-8 电热恒温水浴锅

收稿日期:2014-08-04;修回日期:2014-08-29.

* 基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(201410375003).

作者简介:黄飞(1983-),男,安徽砀山人,助教,硕士,从事有机合成化学的研究.

(杭州汇尔仪器设备有限公司);RZR2052 型电子恒温搅拌器(上海申顺生物科技有限公司);DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海三发科学仪器有限公司);BS110S 电子分析天平(北京赛多利斯天平有限公司);色酚 AS,苯胺,亚硝酸钠,无水乙醇,氢氧化钠,盐酸,十二烷基硫酸钠(SDS),十二烷基磺酸钠(DBS'),十二烷基苯磺酸钠(SDBS)等均为分析纯,购自中国国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验原理

在较低的温度下和强酸的水溶液中,苯胺与亚硝酸发生重氮化反应,生成氯化重氮苯。在碱性条件下,氯化重氮苯与色酚 AS 发生偶合反应,生成苯基偶氮-2-羟基-3-萘甲酰苯胺,即大红粉颜料,其合成原理如图 1 所示。

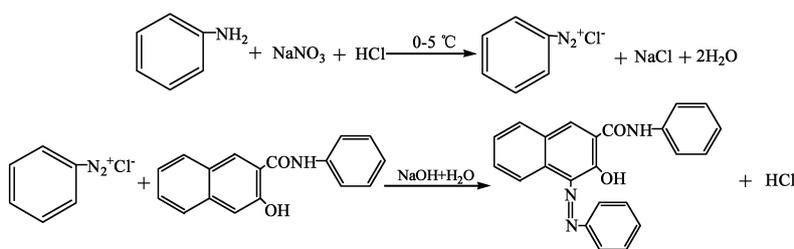


图 1 大红粉颜料合成原理

1.3 实验步骤

1.3.1 重氮化反应

准确量取 37% 浓盐酸 6.4 mL 和 2.5 g 苯胺置于冰水浴中,搅拌使之完全溶解。称取 1.9 g 亚硝酸钠置于 10 mL 蒸馏水中溶解,将亚硝酸钠溶液缓慢加入苯胺溶液中,在冰水浴中反应 30 min,生成氯化重氮苯。

1.3.2 偶合反应

称取 1.6 g 氢氧化钠溶解在 30 mL 蒸馏水中,使之升温至 80 °C,加入 7.2 g 色酚 AS 和 0.1 g 相转移催化剂(SDS'、SDS 和 SDBS),搅拌至完全溶解。再加入 80 mL 蒸馏水稀释,保持温度为 38~39 °C。在搅拌下将氯化重氮苯溶液缓缓加入到色酚 AS 溶液中,偶合反应 30 min,得到物料用于后处理过程。

1.3.3 后处理过程

用盐酸调节物料溶液 pH=7,升温至 90 °C 以上,保持温度 1 h,进行减压抽滤,并用蒸馏水洗涤 2-3 次。将得到的产品置于干燥箱中,至水分完全蒸发。称重,计算产率。

2 结果与讨论

2.1 相转移催化剂对大红粉颜料产率的影响

在较低的温度下和强酸的水溶液中,2.5 g 苯胺与 1.9 g 亚硝酸发生重氮化反应,生成氯化重氮苯。在碱性条件下,加入 7.2 色酚 AS 和相同质量的相转移催化剂 SDS'、SDS、SDBS、混合催化剂(SDS 和 SDBS)与氯化重氮苯偶合反应相同的时间,其实验结果如表 1 所示。

由表 1 可知,不加相转移催化剂时,大红粉颜料的产率较低;加入相转移催化剂后,大红粉颜料的产率均明显提高,相转移催化剂 SDS' 催化合成大红粉颜料的产率低于 SDS、SDBS、混合催化剂(SDS 和 SDBS),其中混合催化剂(SDS 和 SDBS)催化合成大红粉颜料的效果最好,产率最高可达 88.1%。在反应中,SDS'、SDS 作为相转移催化剂时反应起泡现象严重,而 SDBS、混合催化剂(SDS 和 SDBS)无明显的起泡现象。因此最佳相转移催化剂为混合催化剂(SDS 和 SDBS)。用这些价廉易得的表面活性剂作为阴离子相转移催化剂^[13],为大红粉颜料的合成提供了较为广阔的应用前景。

2.2 相转移催化剂用量对大红粉颜料产率的影响

在较低的温度下和强酸的水溶液中,2.5 g 苯胺与 1.9 g 亚硝酸发生重氮化反应,生成氯化重氮苯。在碱性条件下,加入 7.2 色酚 AS 和不同质量的相转移催化剂 SDS、SDBS、混合催化剂(SDS 和 SDBS)与氯化重氮苯偶合反应相同的时间,其实验结果如表 2 所示。

表 2 相转移催化剂用量对大红粉颜料产率的影响

序号	相转移催化剂	催化剂用量/g	反应时间/min	产率/%
1	SDS'	0.05	30	70.2
2	SDS'	0.1	30	72.4
3	SDS'	0.2	30	73.1
4	SDS	0.05	30	75.6
5	SDS	0.1	30	80.6
6	SDS	0.2	30	81.2
7	SDBS	0.05	30	81.3
8	SDBS	0.1	30	84.2
9	SDBS	0.2	30	85.3
10	SDS、SDBS	0.05	30	82.5
11	SDS、SDBS	0.1	30	88.1
12	SDS、SDBS	0.2	30	89.2

表 1 相转移催化剂对合成大红粉颜料催化性能的比较

序号	相转移催化剂	催化剂用量/g	反应时间/min	产率/%
1	空白	0	30	68.2
2	SDS'	0.1	30	72.4
3	SDS	0.1	30	80.6
4	SDBS	0.1	30	84.2
5	SDS、SDBS	0.1	30	88.1

由 2 可知,随着相转移催化剂用量的增加,产物的产率增加,当催化剂用量为 0.1 g 时,产率基本达到最大,随着催化剂的用量继续增加,产物的产率趋于稳定。当相转移催化剂用量为 0.2 g 时,反应起泡现象严重,给后处理带来困难,同时也给反应中引入了杂质,从而影响产物的纯度。因此最佳相转移催化剂用量为 0.1 g。

2.3 反应时间对大红粉颜料产率的影响

在较低的温度下和强酸的水溶液中,2.5 g 苯胺与 1.9 g 亚硝酸发生重氮化反应,生成氯化重氮苯。在碱性条件下,加入 7.2 色酚 AS 和相同质量的相转移催化剂 SDS、SDBS、混合催化剂(SDS 和 SDBS)与氯化重氮苯偶合反应不同的时间,其实验结果如表 3 所示。由表 3 可知,随着反应时间的增加,产物的产率增加,当反应时间为 30 min 时,产率达到最大,随着催化剂的用量继续增加,产物的产率减小。这由于随着反应时间增加,反应体系中发生了一些副反应,使副产物增多,从而使产物产率降低。因此最佳反应时间为 30 min。

2.4 产品红外光谱分析

产品为桃红色粉末,难溶于水、油、石蜡、乙醇、酸和碱。将所得产品用 KBr 压片法测试其红外光谱,其结果如图 2 所示。从图 2 可知,3 414.66 cm^{-1} 为 -O-H 伸缩振动峰,3 240.70 cm^{-1} 为 C-H 伸缩振动峰,1 617.70 cm^{-1} 为苯环骨架伸缩振动峰,1 570~1 640 cm^{-1} 为 N=N 特征吸收峰,与 1 617.70 cm^{-1} 苯环的骨架振动峰叠加,1 341.95 cm^{-1} 为 C-N 伸缩振动峰,617.34 cm^{-1} 为萘环临位取代基伸缩振动峰,与大红粉颜料标准图谱吸收峰的位置及强度一致。

表 3 反应时间对大红粉颜料产率的影响

序号	相转移	催化剂	反应时间	产率
	催化剂	用量/g	/min	/%
1	SDS'	0.1	15	70.2
2	SDS'	0.1	30	72.4
3	SDS'	0.1	50	71.6
4	SDS	0.1	15	78.5
5	SDS	0.1	30	80.6
6	SDS	0.1	50	79.3
7	SDBS	0.1	15	82.4
8	SDBS	0.1	30	84.2
9	SDBS	0.1	50	83.6
10	SDS 和 SDBS	0.1	15	87.2
11	SDS 和 SDBS	0.1	30	88.1
12	SDS 和 SDBS	0.1	50	87.5

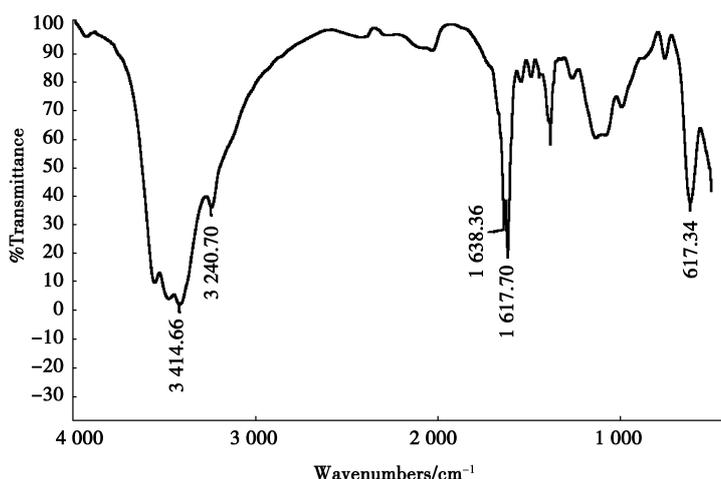


图 2 大红粉颜料的红外光谱图

3 结 论

以色酚 AS、苯胺和亚硝酸钠为原料,以十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基磺酸钠(DBS')、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为相转移催化剂,通过重氮化反应和偶合反应催化合成大红粉颜料。探究了相转移催化剂种类、催化剂用量、反应时间对大红粉颜料产率的影响。实验结果表明:加入相转移催化剂的产物产率均明显提高,且混合催化剂(SDS 和 SDBS)催化性能最好,在反应中无明显起泡现象;相转移催化剂最佳用量为 0.1 g,最佳反应时间为 30 min,产率可达 88.1%。方法与传统方法相比,具有实验操作步骤简单、反应速度快、产物收率高、产品纯度好等特点,适合工业化生产。

参考文献:

- [1] 费学宁,张天勇,周春隆.混合偶合方法对色酚 AS 红色颜料(大红粉)的改性研究[J].染料工业,1999,36(3):6-9
- [2] 周春隆.有机颜料工业新技术进展[J].染料与染色,2004,41(1):33-43
- [3] 周春隆.有机颜料工业技术进展[J].精细与专用化学品,2007,15(7):4-6
- [4] 郑涛,王峰,王桂峰,等.具有新颖结构的有机颜料[J].染料与染色,2013,50(2):26-28,8
- [5] 张天永,刘旭,韩聪,等.包核法对有机颜料改性技术进展[J].精细化工,2010,27(4):313-317
- [6] 王楠,赵莉,徐宝财,等.表面活性剂的性能与应用(Ⅲ)表面活性剂的相转移催化作用及其应用[J].日用化学工业,2014,44(3):131-134,138
- [7] SHABESTARY N, KHAZAELI S, HICKMAN R. Phase-transfer Catalytic Reaction: A Physical Chemistry Laboratory Experiment [J]. Journal of Chemical Education, 1998, 75 (11): 1470-1472
- [8] 赵仑,唐栋,吴志正.相转移催化剂催化合成 DL-扁桃酸[J].长春师范大学学报:自然科学版,2014,33(2):46-49
- [9] 郑欣梅,齐彦兴.手性相转移催化剂的合成及其在氨基酸烷基化反应中的应用[J].合成化学,2014,22(2):148-152
- [10] 喻理德,崔汉峰,樊浩,等.手性季磷盐相转移催化剂在不对称反应中的应用[J].化学进展,2013,25(5):744-751
- [11] 刘敬琳,刘全忠,倪承燕,等.相转移催化剂催化亚胺与 α, β 不饱和酮的不对称 Michael 加成反应[J].西华师范大学学报:自然科学版,2012,33(1):40-44
- [12] 夏军,肖仁亮.相转移催化重氮偶合反应的研究[J].染料工业,1992,29(1):28-29
- [13] 秦合法,方跃,李莹荣,等.阴离子相转移催化重氮偶合反应的研究[J].化学试剂,1992,14(4):193-194,198
- [14] 何文香,宁海峰,郑旭煦,等.合成查尔酮化合物新方法的研究进展[J].重庆工商大学学报:自然科学版,2009,26(3):305-310

Research on Catalytic Synthesis of Red Pigment Power via Phase Transfer Catalysts

**HUANG Fei, QU Fei-qiang, REN Xiao-qiong,
YAO Bing, WU Wen-fang, LI Jian-hua**

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, Huangshan Anhui 245041, China)

Abstract: The catalytic synthesis of red pigment power is studied by taking naphthol AS, aniline and sodium nitrite as raw material, sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecyl sulfonate (DBS) and sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) as phase transfer catalysts via diazotization and coupling reaction. The influence of the types of phase transfer catalysts, catalyst dosage and reaction time on the yield of red pigment power is researched. Experiment results show that both reaction products and yield are obviously promoted if the phase transfer catalysts are added, the mixed catalysts (SDS and SDBS) has the best catalytic activity, there is no significantly foaming phenomenon in the reaction, the optimal dosage of phase transfer catalysts is 0.1g, the optimal reaction time is 30min, and the yield can reach 88.1%. This method has the characteristics such as simple operation, fast reaction speed, high product yield, and good product purity and so on.

Key words: red pigment power; phase transfer catalyst; catalysis; synthesis

责任编辑:田 静

(上接第 61 页)

- [3] 刘电霆, 陈小雄. 一类多时延网络控制系统的稳定性分析和鲁棒 H_{∞} 控制[J]. 桂林理工大学学报, 2014, 34(1): 151-161
- [4] 李炜, 王艳飞. 基于状态多时延模型的 NCS 鲁棒 H_{∞} 容错控制[J]. 系统仿真学报, 2011, 23(12): 2647-2653
- [5] 刘琳琳, 周立芳, 嵇婷, 等. 多层次多模型预测控制算法的模型切换方法研究[J]. 自动化学报, 2013, 39(5): 626-630
- [6] 杨方, 方华京. 基于递阶多模型切换的网络化控制系统[J]. 华中科技大学学报:自然科学版, 2008, 36(10): 8-11
- [7] 贾祥瑞. 线性状态多时滞切换系统稳定性研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008
- [8] LIU K, FRIDMAN E. Stability Analysis of Networked Control Systems: A Discontinuous Lyapunov Functional Approach[C]// Proceedings of the Joint 48th Conference on Decision and Control and 28th Chinese Control Conference. 2010: 1330-1335

Research on Multiple Delay Model and Switching Strategy in Network Control System

ZHANG Chun, XU Xing-xing

(School of Electric Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract: According to a class of network control system with time variable and delay, in order to decrease the influence of network induced-delay on the system, this paper proposes a multiple delay model for network control system, presents the switching control strategy based on switching system theory, and analyzes the stability of the switching strategy by using Lyapunov stability criterion. Simulation results show that the multiple delay switching model can obtain good transient performance, stability performance and good real-time performance.

Key words: network control system; multiple model; switching; delay

责任编辑:李翠薇