

三对羟基三苯基膦的合成研究*

Synthesis of Tri-(p-hydroxyphenyl) Phosphine

尹海川 高诚伟 涂学炎 殷国建 聂大耀**
Yin Haichuan Gao Chengwei Tu Xueyan Yin Guojian Nie Dayao

(云南大学化学系 昆明 650091)

(Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming, Yunnan, 650091, China)

摘要 以对溴苯酚为原料, 经过三步反应合成三对羟基三苯基膦, 反应产物分离方便, 产率较高 (63%)。

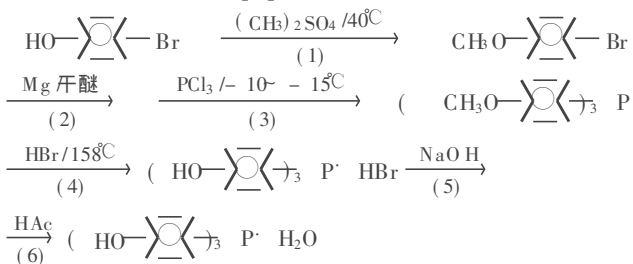
关键词 对溴苯酚 三对羟基三苯基膦 合成

中图法分类号 O 627.51

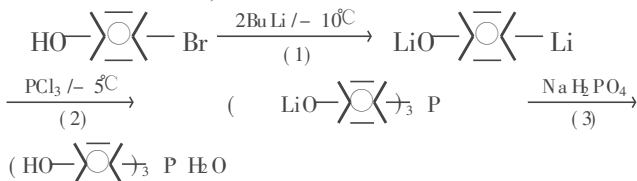
Abstract A new synthesis of tri-(p-hydroxyphenyl) phosphine was studied with a simple process and high productivity (63%).

Key words p-bromophenol, Tri-(p-hydroxyphenyl) -phosphine, synthesis

三对羟基三苯基膦是一种重要的膦配体合成中间体, 它可以与环氧乙烷, 胺类等聚成长链的具有表面活性剂功能的水溶性膦配体^[1], 经过对历年文献的检索, 仅有文献 [2] 报道了它的合成, 路线如下:



由于反应步骤多, 尤其从第三步反应的产物中分离三对甲氧基三苯基膦的方法非常复杂, 且从三对甲氧基三苯基膦中去甲基也不容易, 加之膦的高活性, 易被空气中的氧氧化, 结果, 收率很低 (文献值 25%)。本文以对溴苯酚为原料, 经三步反应合成三对羟基三苯基膦, 合成路线如下:



与文献 [2] 对照, 上述路线中的第一步反应的产物不需要单独分离提纯, 第二步反应的产物经简单的油水分离, 副产物磷酸酯留在有机相, 水相加入 1 mol

NaH₂PO₄ 即得到三对羟基三苯基膦, 反应总收率 63%。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

2.1.1 仪器

XLC-1 型显微熔点测定仪, 温度未校正; 岛津 IR-450S 型红外分光光度计测定仪, KBr 压片; Bruker DRX-500 型核磁共振仪, CD₃OD 作溶剂, TMS 作内标; VG-AutoSpec-3000 型质谱仪, EI 70 eV。

2.1.2 试剂

对溴苯酚 (按文献 [3] 法自制), 正丁基锂 (按文献 [4] 自制), 无水乙醚 (自制), 三氯化磷及磷酸二氢钠, 分析纯, 上海化学试剂一厂。

2.2 实验步骤

在装有滴液漏斗, 回流冷凝管及干燥管, 低温温度计和通有氩气并带有磁力搅拌器的 500 ml 三口瓶中加入 17.3 g 对溴苯酚和 50 ml 无水乙醚, 用针筒取 200 ml 的 0.2 mol 正丁基锂溶液于滴液漏斗中, 用冰盐冷却三颈瓶温度至 -10°C 以下, 开动磁力搅拌器, 于 75 min 内滴加完正丁基锂溶液。加完撤去冰盐浴, 继续搅拌 1 h, 静止过夜。用冰盐冷却反应瓶温度在 -5°C 以下, 在搅拌下从滴液漏斗中加入 4 g 三氯化磷和 50 ml 乙醚的混和溶液, 约 2 h 加完, 撤去冰浴, 升温回流 1 h, 使反应完全。将反应液迅速倒入一个装有 300 ml 蒸馏水的 500 ml 烧杯中, 分液,

(下转第 49 页 Continue on page 49)

1999-11-15 收稿, 2000-01-12 修回。

* 云南省自然科学基金资助项目。

** 昆明陆军学院军事科技教研室, 昆明, 650207 (Staff room of military technology, Kunming Military Academy, Kunming, Yunnan, 650207, China).

2.6 热分析

在 40°C ~ 700°C 范围内,于静态空气气氛中测定配体和配合物的热重-差热曲线,结果表明(图 5):游离配体 HPOA 在 98°C 开始熔化,220°C 气化升华,失重几乎达到 100%;但是配合物以 Nd(POA)₃·Phen 为例,在 184°C 左右才开始熔化,280°C ~ 296°C 开始分解,出现失重;继续升高温度,升至 480°C 左右出现大量的放热,这是化合物分子骨架断裂氧化燃烧的热效应,表明配合物的氧化分解过程是步进行的。

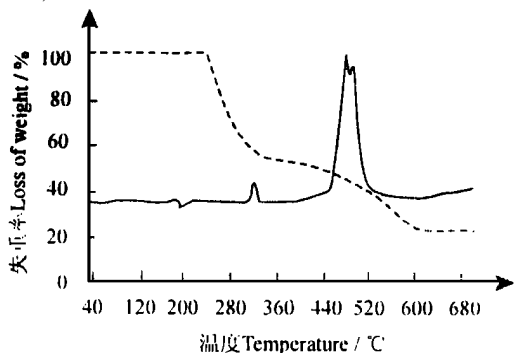


图 5 三(苯氧乙酸根)·邻菲罗啉合铈(III)热重-差热分析

Fig. 5 TG-DAT of Nd(POA)₃·Phen
— HPOA; — Nd(POA)₃·Phen.

3 结论

在溶液中合成了稀土·苯氧乙酸·邻菲罗啉的三元配合物,通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、热重和差热分析和 X 射线粉末衍射等方法对新合成三元配合物进行了表征,确定其通式为 RE(POA)₃·Phen (RE= Nd, Gd, Dy, Lu),配合物中 RE³⁺ 为 8 配

位

此外,根据 TG 曲线的实际失重和理论失重的对照可知,最终的热分解残留物为相应的稀土氧化物 RE₂O₃。例如 Nd(POA)₃·Phen 的实测总失重百分率为 77.37% 而理论总失重百分率为 77.0%,两者基本相符。

参考文献

- 1 王桥,宿庆瑞,王汉金.稀土元素对某些豆科牧草的应用效果.稀土,1988,6(4): 62
- 2 沈傅礼.稀土元素对农业增产作用的研究.植物生理学通讯,1994,30(5): 351.
- 3 聂呈荣.稀土对作物某些生理过程的影响.广东农业科学,1996,(5): 25.
- 4 方能虎.应用稀土研究.稀土,1998,19(5): 66.
- 5 廖铁军.稀土在农业中的应用.稀土,1994,15(5): 26.
- 6 曾予凡.稀土应用进展.稀土,1994,15(2): 54.
- 7 郭伯生.稀土农用研究的现状与前景.中国稀土学报,1985,3(3): 89.
- 8 Husseini R H et al. Complexes of phenoxyacetic acids, Microbios Letter, 1981, 16(62): 85.
- 9 Manhas B S et al. Synthesis rare earth chlore, Indian J Chem, 1973,(11): 1068.
- 10 Geary W J. Structure of rare earth carboxylates in dimeric and polymeric forms, coord chen Rev, 1971,(7): 81.

(责任编辑:蒋汉明)

(上接第 45 页 Continue from page 45)

副产物磷酸酯留在有机相,水相逐滴加入 1 mol NaH₂PO₄,此时有大量白色沉淀产生,将沉淀抽滤,用 100 ml 蒸馏水反复洗涤固体 3~4 次,真空干燥,得三对羟基三苯基膦 6.5 g, mp. 137°C ~ 138°C (文献 [2] 值 134°C ~ 138°C), 收率 65%。IR (ν_{max}, cm⁻¹): 3416(-OH), 1583, 1497 (苯环骨架振动峰), 1429 (P-C), 1115, 1247(C-O), 830(苯环对位取代), M/Z(70 eV, %): 310.2 (M⁺) [(HO-)₃P], 217.1 (基峰) [(HO-)₂P], 124 [(HO-)₂P], 94 [(HO)-P], 1H-NMR (δ, ppm): 7.4~6.8(苯环 C-H), 4.0(H₂O 峰), 2.8(-OH 峰) 上述谱图数据与文献值一致 [2]。

2 结果与讨论

以对溴苯酚为原料,采用与文献 [2] 不同的新合

成路线,经过三步反应得到目标化合物三对羟基三苯基膦,反应操作与分离简便,总收率得到较大的提高,具有一定的参考价值

参考文献

- 1 尹海川,高诚伟,涂学炎.水溶性膦配体合成进展.云南冶金,1999(6).
- 2 Otto Neunhoeffer, Lothar Lamza. Chem Ber 1961, 94 2514.
- 3 盖尔曼·H 有机合成,第 1 集,南京大学有机化学教研室译.北京:科学出版社,1957 101.
- 4 陈寿山,刘玉龙.有机锂、有机镁制备手册,天津:南开大学出版社,1995,45.

(责任编辑:蒋汉明)