

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 9/50 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810195865.2

[43] 公开日 2009 年 3 月 25 日

[11] 公开号 CN 101392005A

[22] 申请日 2008.9.5

[21] 申请号 200810195865.2

[71] 申请人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市工业园区仁爱路
199 号

[72] 发明人 郎建平 陈 阳 唐晓艳 李红喜
刘雷雷 刘 东

[74] 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有限
公司
代理人 陶海锋

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

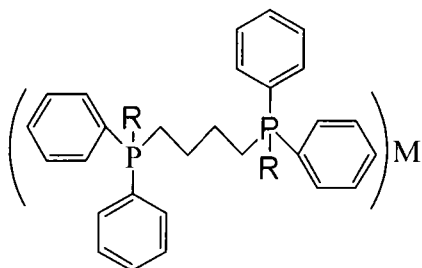
一种季磷盐化合物的制备方法

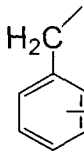
[57] 摘要

本发明公开了一种季磷盐化合物的制备方法，将碘单质、金属碘化物、醇和 1,4-双(二苯基膦)丁烷混合于乙腈中，于溶剂热条件下反应，生成季磷盐化合物，然后通过室温自然挥发法或加乙醚扩散法获得季磷盐化合物的单晶。该方法由于可以通过改变醇以及金属碘化物的种类，合成出含不同金属的季磷盐化合物，因此，本发明所述的季磷盐化合物合成法拓宽了反应物，适用性强；同时还具有方法简单，原料来源广泛，廉价易得，成本较低，反应过程中无需惰性气体保护。

1. 一种季磷盐化合物的制备方法，其特征在于：

将碘单质、金属碘化物、醇和 1,4-双(二苯基磷)丁烷混合于乙腈中，于溶剂热条件下反应，生成季磷盐化合物，所述季磷盐化合物表示如下：



式中，R 选自碳原子数为 1~5 的饱和烷基、苄基或者  中的一种，其中，R² 选自碳原子数为 1~5 的饱和烷基；M 选自 Cu₂I₄ 或者 Hg₂I₆ 中的一种；

所述金属碘化物选自碘化亚铜或碘化汞中的一种；所述醇选自碳原子数为 1~5 个的饱和醇、苯甲醇或碳原子数为 1~5 个的烷基取代的苯甲醇中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的季磷盐化合物的制备方法，其特征在于：所述醇选自甲醇或苯甲醇中的一种。

3. 根据权利要求 1 所述的季磷盐化合物的制备方法，其特征在于：所述溶剂热反应温度在 100℃~150℃ 之间；反应时间 1000~7000 分钟。

4. 根据权利要求 3 所述的季磷盐化合物的制备方法，其特征在于：反应时间为 4000~4500 分钟。

5. 根据权利要求 1 所述的季磷盐化合物的制备方法，其特征在于：反应物金属碘化物中的金属离子的物质的量：1,4-双(二苯基磷)丁烷中磷的物质的量：碘单质的物质的量：醇的物质的量=1：1~2：1：1~10。

一种季磷盐化合物的制备方法

技术领域

本发明涉及一种季磷盐化合物的制备方法。

背景技术

季磷盐化合物是近年来发展起来的新一代表面活性剂,由于其有较好的杀菌和渗透性能,被广泛用于工业循环水系统作杀菌灭藻剂、油田注水杀菌剂以及农业杀虫剂。尤其在工业循环水和油田注水系统,由于其具有低泡沫、强的粘泥剥离能力和宽的 pH 适用范围被誉为传统的季铵盐类杀菌剂的换代产品(参见:山东科技大学学报(自然科学版), 2006, 25, 71-73)。

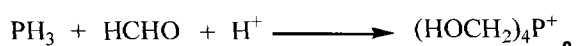
杀菌剂又称杀生剂(Biocide),即杀灭水中微生物的药剂,主要包括菌类和藻类,所以又称杀菌灭藻剂。在现代工业上,循环冷却水往往存在严重的腐蚀、结垢、菌藻和粘泥等问题。特别是硫酸盐还原菌(简称 SRB)成为引起破坏程度最严重的一类微生物。目前,我国油田用水和工业循环冷却水,最常用的是“1227”(十二烷基二甲基苄氯化铵)或 1227 类似物或复配物,因长期使用,其细菌产生了抗药性,使得药效不断下降,投加量不断加大,生产费用增加,造成了环境污染。为了解决上述问题,八、九十年代,世界发达国家十分重视高效杀生剂的研制与开发,先后出现了季磷盐杀菌剂产品。而我国虽然做过有关应用方面的报道,但生产一直出于空白。直到 2000 年底,一项有关水处理技术的国家专用化学品—高效、广谱、低毒季磷盐杀菌剂(十二烷基三丁基氯化磷(DTPC)由南京化工大学研制成功并通过国家技术鉴定(参见:南京化工大学学报(自然科学版), 2001, 23, 18)。

另外,季磷盐化合物还可作为化学反应的相转移催化剂(参见:济宁师专学报, 2000, 21, 28-30),甚至作为抗肿瘤化合物(参见:厦门大学学报(自然科学版), 1999, 38, 420)。

由此可见,为了满足我国工业化生产等方面的需要,研究与开发新型季磷盐化合物制备方法的工作迫在眉睫。

现有季磷盐化合物的制备方法主要有两种：

(1)采用类似 Hoffman 法的工艺流程制备，例如：油田化学，2006，23，184-187 上的文章报道了一种合成氯化四羟甲基磷的方法，通过使用磷化铝与水产生磷化氢气体，然后通过甲醛和浓盐酸溶液，反应完成后蒸去挥发性成分和水，获得了氯化四羟甲基磷，其过程表示如下：



该法最大的缺陷是需要生成磷化氢，而磷化氢是一种极毒且可燃性气体，与空气混合后在很大范围内能发生爆炸；

(2)通过卤代烃与具有潜在季磷盐化的含磷化合物反应获得，例如：张昌军等人发表在山东科技大学学报(自然科学版)，2006，25，71-73 的文章报道了一种通过 1-溴代十二烷烃与三苯基磷在氮气的保护下 100℃加热 12 小时获得十二烷基三苯基溴化磷的方法；专利号为 03131661.1 的中国专利公开了一种合成季磷型交换树脂的方法：将卤烷基取代的苯乙烯(卤素为氯、溴)和二乙烯基苯按常规方法进行悬浮聚合，得到凝胶或大孔结构的共聚珠体；再将得到共聚珠体与三烷基磷在有机溶剂中进行季磷化反应，得到季磷型阴离子交换树脂。

该法的缺点在于卤代烷烃和三烷基磷的毒性相对较大，并且，受到卤代烃种类的限制，获得的季磷盐化合物的种类也不够丰富。

发明内容

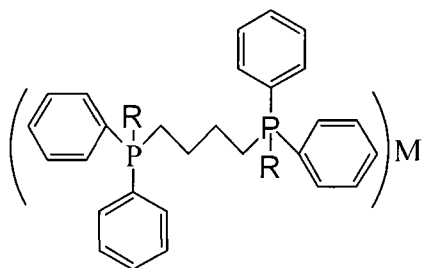
本发明目的是提供一种季磷盐化合物的合成方法，以克服现有技术的缺陷，拓宽反应物的范围，提高反应的安全性，并保证较高的产率。

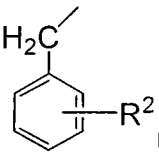
为达到上述目的，本发明的总体构思是：采用溶剂热合成法，取碘单质、金属碘化物、醇以及含磷化合物混合于乙腈中，并于溶剂热条件下反应，使醇上的烷基转移到含磷化合物的磷原子上，从而生成季磷盐化合物；溶剂热反应后的溶液经挥发法或扩散法浓缩后得到季磷盐化合物的晶体。

本发明具体技术方案是，一种合成季磷盐化合物的方法，包括以下具体步

骤：

(1)将碘单质、金属碘化物、醇和 1,4-双(二苯基磷)丁烷混合于乙腈中，于溶剂热条件下反应，生成季磷盐化合物，所述季磷盐化合物表示如下：



式中，R 选自碳原子数为 1~5 的饱和烷基、苄基或者  中的一种，其中，R² 选自碳原子数为 1~5 的饱和烷基；M 选自 Cu₂I₄ 或者 Hg₂I₆ 中的一种；

上述技术方案中，所述金属碘化物选自碘化亚铜或碘化汞中的一种；所述醇选自碳原子数为 1~5 个的饱和醇、苯甲醇或碳原子数为 1~5 个的烷基取代的苯甲醇中的一种；所述溶剂热反应温度在 100℃~150℃ 之间；反应时间 1000~7000 分钟；反应物金属碘化物中的金属离子的物质的量：1,4-双(二苯基磷)丁烷中磷的物质的量：碘单质的物质的量：醇的物质的量=1：1~2：1：1~10。

更为优选的技术方案中，所述醇选自甲醇或苯甲醇中的一种，反应时间为 4000~4500 分钟。

分离提纯上述季磷盐化合物的方法属于本领域技术人员公知的技术，即培养单晶的通用技术，包括以下具体步骤：

冷却溶剂热反应后的溶液，再经挥发法或扩散法浓缩后析出季磷盐化合物的单晶；所述溶剂热反应后的反应液的浓缩方法为室温自然挥发法或加乙醚扩散法。

进一步提纯上述季磷盐化合物的技术方案中，将所得季磷盐化合物的单晶通过过滤的方法富集，用乙腈和乙醚洗涤产物，在常温下真空干燥，即得高纯度的季磷盐化合物。

本发明所述的合成季磷盐化合物的方法，从其本身的方法学上讲，可以作

为化学领域烷基转移反应机理研究的对象；另外，用该方法所合成出的季磷盐化合物可以作为提供相应季磷盐阳离子的原料进一步用于其它各类反应或合成中，以及作为杀菌剂、表面活性剂和相转移催化剂等。

由于上述技术方案的运用，本发明与现有技术相比具有下列优点：

1. 由于可以通过改变醇以及金属碘化物的种类，合成出含不同金属的季磷盐化合物，因此，本发明所述的季磷盐化合物合成法拓宽了反应物，适用性强；
2. 醇作为提供相应烷基的原料，毒性相对卤代烷烃较小，而且，醇与卤代烃相比，其种类更多，因此，可以合成出更多种类的季磷盐化合物；
3. 本发明所述的季磷盐化合物合成法产率在 60% ~ 70% 之间，而且最终产物为晶态，纯度很高；
4. 本发明所述的季磷盐化合物合成方法装置简易，方法简单，原料来源广泛，廉价易得，成本较低，反应过程中无需惰性气体保护。

附图说明

图 1 为实施例一所得产物的单晶结构示意图；

图 2 为实施例二所得产物的单晶结构示意图；

图 3 为实施例三所得产物的单晶结构示意图；

其中，○：为 H 原子；⊙：为 C 原子。

具体实施方式

下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述：

实施例一：参见附图 1，一种季磷盐化合物的制备方法，包括下列步骤：

(1) 将 0.05 毫摩尔碘化亚铜(CuI)、0.05 毫摩尔碘(I₂)、0.05 毫摩尔 1,4-双(二苯基磷)丁烷(C₂₈H₂₈P₂)和 1 毫升甲醇为反应起始物，混合于 1 毫升乙腈中，于溶剂热反应条件下反应 70 小时；

(2) 然后缓慢降温，得到无色溶液。将该溶液用两倍体积的乙醚扩散浓缩后得到无色棒状晶体。其单晶结构(C₃₀H₃₄P₂)(Cu₂I₄)如图 1 所示，甲醇上的甲基转移到 1,4-双(二苯基磷)丁烷的 P 上形成季磷盐的阳离子(C₃₀H₃₄P₂)²⁺，阴离子为

$(\text{Cu}_2\text{I}_4)^{2-}$ 二聚体。

(3)晶体产物通过过滤法富集，用两毫升乙腈洗涤一次，再分别用两毫升乙醚洗涤三次，在常温下真空干燥，即得高纯度的季磷盐化合物。产率：73%。

(4)元素分析：理论值($\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{Cu}_2\text{I}_4$)：C，33.02；H，3.14。实测值：C，32.94；H，3.14。

红外分析结果：

IR(KBr cm^{-1}): 3053 (w), 3034 (w), 2965 (m), 2899 (m), 1616 (w), 1587 (w), 1483 (w), 1437 (s), 1401 (w), 1339 (w), 1196 (w), 1162 (w), 1115 (s), 996 (w), 901 (m), 843 (m), 790 (w), 742 (s), 716 (m), 688 (m), 513 (s), 492 (m)。

实施例二：参见附图 2，一种季磷盐化合物的制备方法，包括下列步骤：

(1)将 0.05 毫摩尔碘化亚铜(CuI)、0.05 毫摩尔碘(I_2)、0.05 毫摩尔 1,4-双(二苯基磷)丁烷($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{P}_2$)和 0.15 克苯甲醇为反应起始物，混合于 2 毫升乙腈中，于溶剂热反应条件下反应 70 小时；

(2)然后缓慢降温，得到无色溶液。将该溶液于室温下自然挥发浓缩后得到无色块状晶体。其单晶结构($\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_2$)(Cu_2I_4)如图 2 所示，苯甲醇上的苄基转移到 1,4-双(二苯基磷)丁烷的 P 上形成季磷盐的阳离子($\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_2$) $^{2+}$ ，阴离子为(Cu_2I_4) $^{2-}$ 二聚体。

(3)晶体产物通过过滤法富集，用两毫升乙腈洗涤一次，再分别用两毫升乙醚洗涤三次，在常温下真空干燥，即得高纯度的季磷盐化合物。产率：61%。

(4)元素分析：理论值($\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Cu}_2\text{I}_4$)：C，40.57；H，3.40。实测值：C，40.33；H，3.39。

红外分析结果：

IR(KBr cm^{-1}): 3051 (w), 2914 (m), 2871 (m), 1653 (w), 1587 (w), 1485 (w), 1437 (s), 1394 (w), 1314 (w), 1183 (s), 1119 (s), 1070 (w), 998 (w), 923 (w), 878 (w), 842 (m), 789 (w), 747 (s), 719 (m), 695 (s), 556 (s), 512 (s), 455 (w)。

实施例三：参见附图 3，一种季磷盐化合物的制备方法，包括下列步骤：

(1)将 0.05 毫摩尔碘化汞(HgI_2)、0.05 毫摩尔碘(I_2)、0.05 毫摩尔 1,4-双(二苯

基磷)丁烷($C_{28}H_{28}P_2$)和 0.15 克苯甲醇为反应起始物, 混合于 2 毫升乙腈中, 于溶剂热反应条件下反应 70 小时;

(2)然后缓慢降温, 得到无色溶液。将该溶液于室温下自然挥发浓缩后得到无色块状晶体。其单晶结构($C_{42}H_{42}P_2$)(Hg_2I_6)如图 3 所示, 苯甲醇上的苄基转移到 1,4-双(二苯基磷)丁烷的 P 上形成季磷盐的阳离子($C_{42}H_{42}P_2$)²⁺, 阴离子为(Hg_2I_6)²⁻二聚体。

(3)晶体产物通过过滤法富集, 用两毫升乙腈洗涤一次, 再分别用两毫升乙醚洗涤三次, 在常温下真空干燥, 即得高纯度的季磷盐化合物。产率: 63%。

(4)元素分析: 理论值($C_{42}H_{42}P_2Hg_2I_6$): C, 28.48; H, 2.39。实测值: C, 28.40; H, 2.37。

红外分析结果:

IR(KBr cm^{-1}): 3054 (w), 3027 (w), 2928 (w), 2885 (m), 1653 (w), 1588 (w), 1492 (m), 1436 (s), 1398 (m), 1338 (w), 1198 (w), 1116 (s), 1071 (w), 1027 (w), 998 (w), 916 (w), 841 (m), 780 (m), 740 (s), 699 (s), 580 (w), 513 (s), 486 (m)。

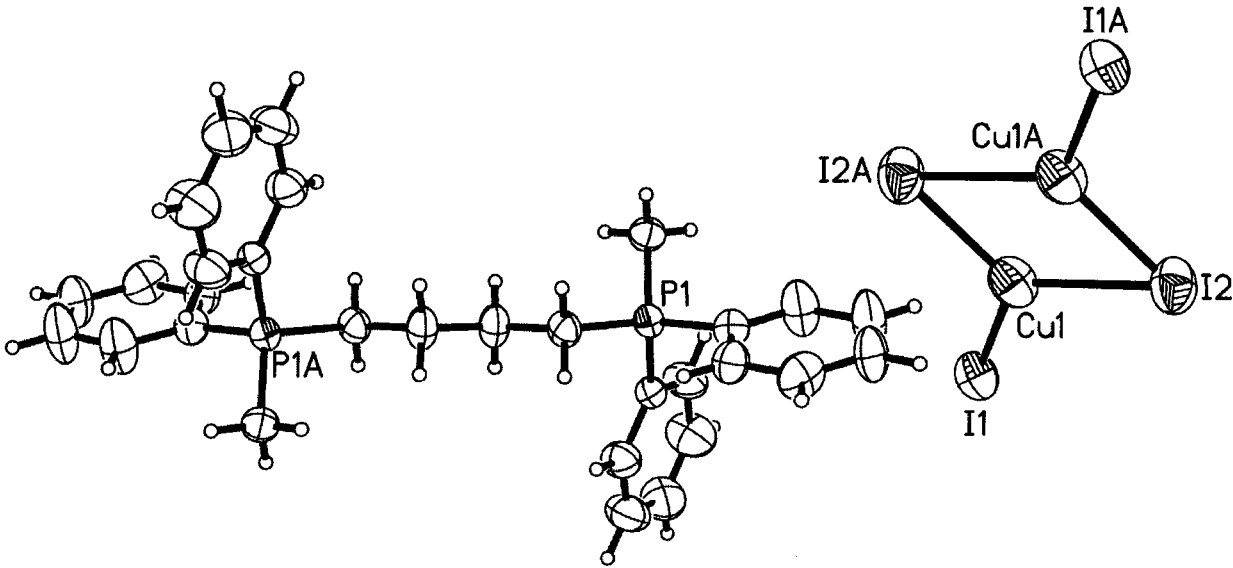


图 1

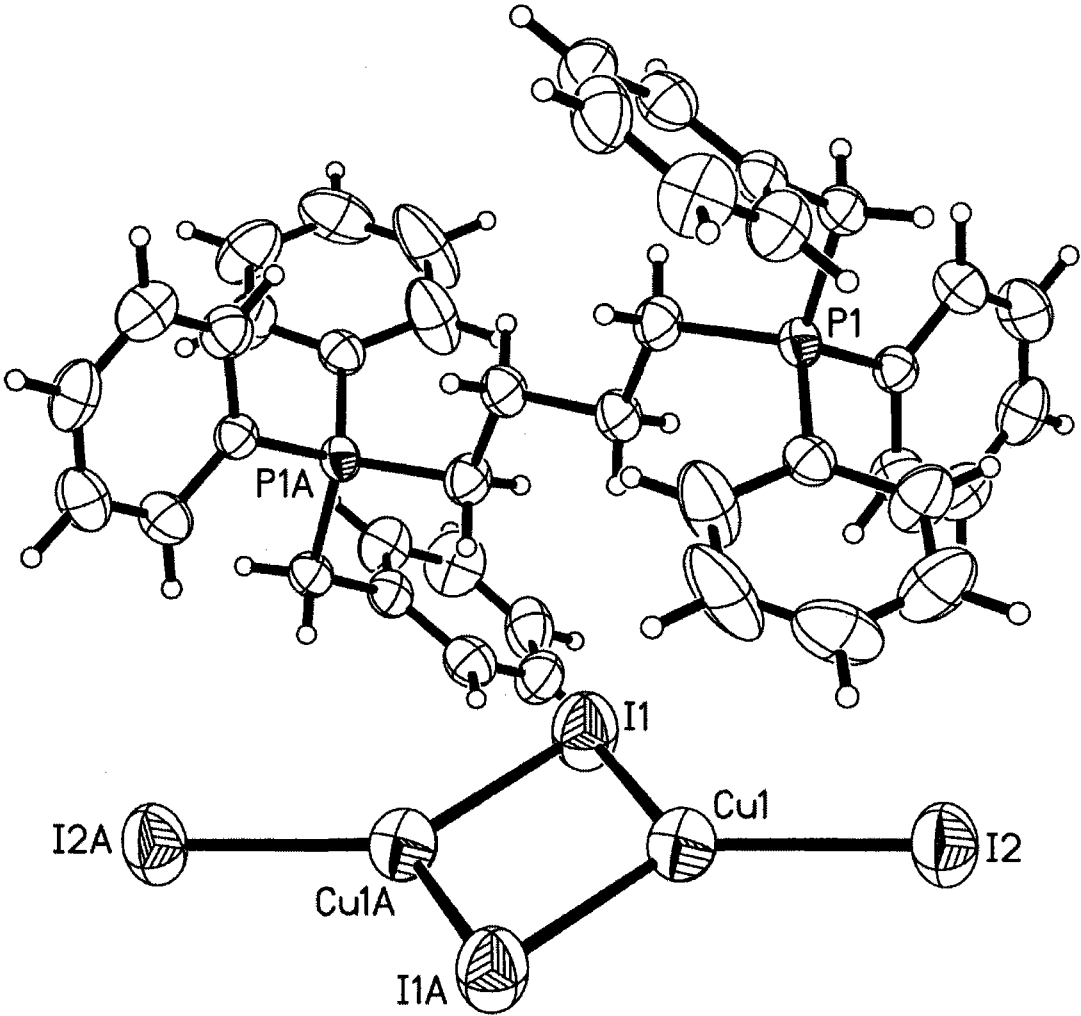


图 2

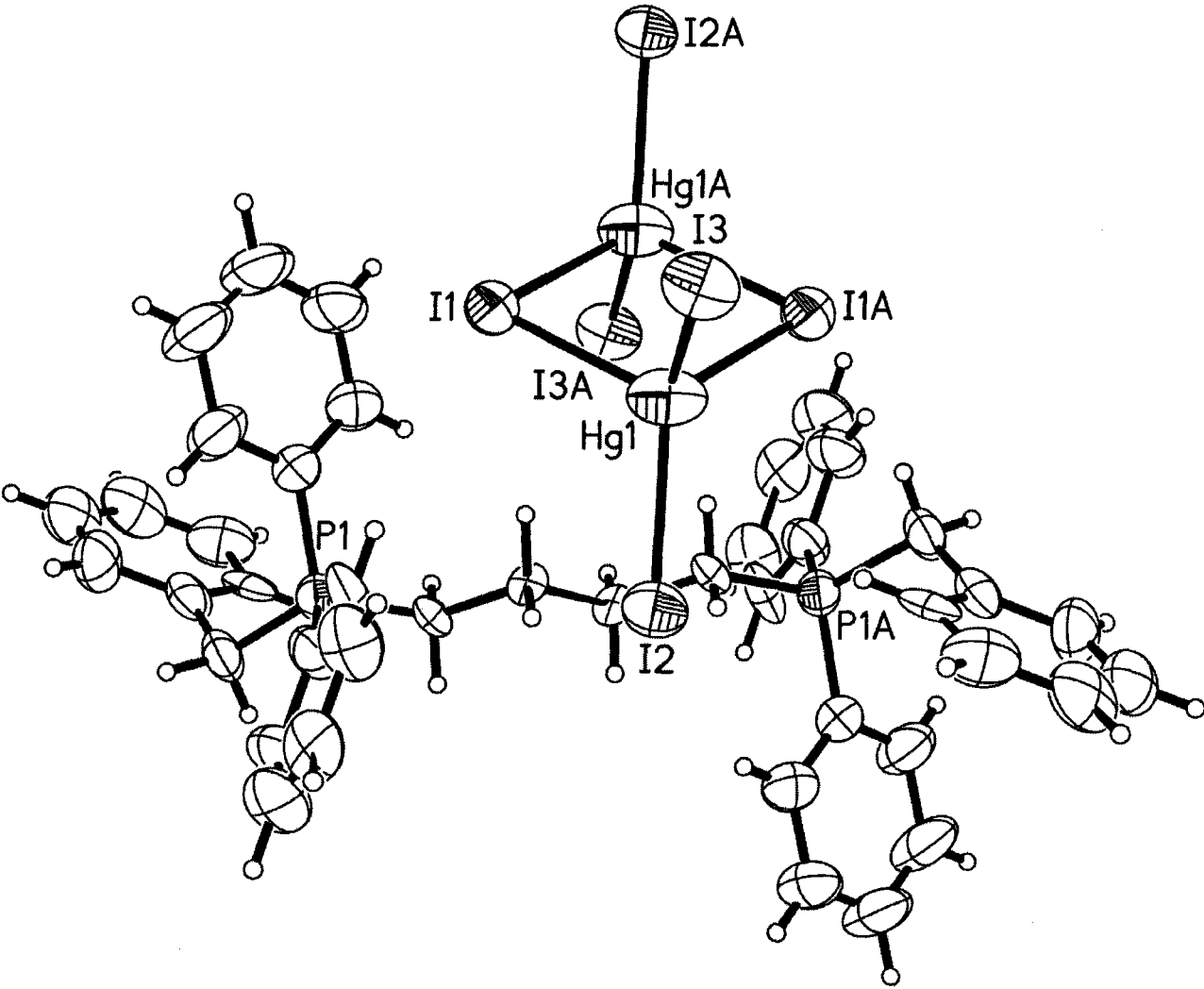


图 3