

文章编号:0253-9950(2010)05-0280-03

## 二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸的合成

王红敏<sup>1, 2</sup>, 贾 彩<sup>2</sup>, 文明芬<sup>2</sup>, 李保山<sup>1</sup>, 陈 靖<sup>2, \*</sup>

1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 102201

**摘要:**在合成系列二硫代次膦酸的研究中,对二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸的合成方法进行了改进。以三氯化磷( $\text{PCl}_3$ )和邻-三氟甲基苯基溴化镁( $(o\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4)\text{MgBr}$ )为原料,经格氏反应、硫化以及硫氢化钠取代等三步连续进行的反应合成得到了产品。所得产品 FTIR 谱图显示有取代苯环、C—F 键、P—S 单键和 P=S 双键的特征吸收峰,经  $^{31}\text{P}$  NMR、 $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图解析和质谱分析结果表明,所得产物结构与目标产物二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸结构完全符合。

**关键词:**二硫代次膦酸;合成;萃取剂

**中图分类号:**O625.1 **文献标志码:**A

## Synthesis of Bis-(*o*-Trifluoromethylphenyl) Dithiophosphinic Acid

WANG Hong-min<sup>1, 2</sup>, JIA Cai<sup>2</sup>, WEN Ming-fen<sup>2</sup>, LI Bao-shan<sup>1</sup>, CHEN Jing<sup>2, \*</sup>

1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China

**Abstract:** The synthetic method of bis-(*o*-trifluoromethylphenyl) dithiophosphinic acid has been improved during the synthetic research of various dithiophosphinic acids. The optimized synthesis has been realized with  $\text{PCl}_3$  and  $(o\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4)\text{MgBr}$  as starting materials and via a continuous three-step method including Grignard reaction, sulfuration and substitution reaction. The FTIR spectrum of product shows the presence of substituted aromatic ring, C—F bond, P—S single bond and P=S double bond. The interpretation result of  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR of the product, as well as MS, is completely in line with the structure of the targeted compound bis-(*o*-trifluoromethylphenyl) dithiophosphinic acid.

**Key words:** dithiophosphinic acid; synthesis; extractant

核能的大规模发展产生了大量的核废物,其妥善处理 and 处置问题成为制约核能可持续发展的关键因素之一。为解决这一问题,将长寿命、毒性大的锕系元素从核废物中分离出来、进行嬗变处

理的技术方案被提出来。三价锕系与裂变产物镧系元素的有效分离是实现该技术方案的关键。而 An(III) 与 Ln(III) 的化学性质极为相似,分离难度很大,一直是国内外核化学领域研究的难点和热

收稿日期:2009-04-07;修订日期:2009-07-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 20702028)

作者简介:王红敏(1979—),女,河北保定定州人,硕士,从事应用化学研究

\* 通讯联系人:陈 靖, E-mail: jingxia@tsinghua. edu. cn

点问题之一。研究表明,从 Cyanex301 纯化所得化合物二-(2,4,4-三甲基戊基)二硫代次膦酸可从示踪量稀土元素中优先萃取镅,且有很高的萃取分离系数( $\beta(\text{Am}/\text{Eu}) > 5\,000$ )<sup>[1]</sup>,有很好的镅钆分离效果,但是其辐照稳定性不够理想;由于其  $\text{pK}_a$  值较大,分离时适用的  $\text{pH} \approx 3.5$ ,与我国现有核废物分离处理工艺流程的衔接比较困难<sup>[2]</sup>。此后,国内外对苯基和取代苯基等芳基取代的二硫代次膦酸的合成及镅钆萃取分离性能进行了研究,但未能在萃取分离效果或辐照稳定性等方面取得明显突破<sup>[3-5]</sup>。最近,有文献报道二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸的合成及镅钆萃取分离性能的研究结果<sup>[6]</sup>,发现该化合物在较低  $\text{pH}$  下对镅钆的萃取分离效果很好,分离系数( $\beta(\text{Am}/\text{Eu})$ )高达  $1.0 \times 10^5$ 。本工作拟在文献<sup>[6]</sup>的基础上改进合成方案,合成二

(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸,并对产物进行 NMR、IR 和 MS 表征。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Ac-200P 型核磁共振仪(TMS 为内标,氘代氯仿为溶剂),德国 Bruker 公司;5DX 型傅立叶红外光谱仪(KBr 压片),美国 Nicolet 公司;KYKY-ZP-5 型质谱仪,北京中科科仪技术发展有限责任公司。

四氢呋喃经氢化锂铝干燥重蒸;升华硫为化学纯;硫化钠,质量分数为 68%;其余所用试剂均为分析纯。

### 1.2 二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸的合成

对文献<sup>[6]</sup>报道的合成路线进行了较大改进,合成路线示于图 1。

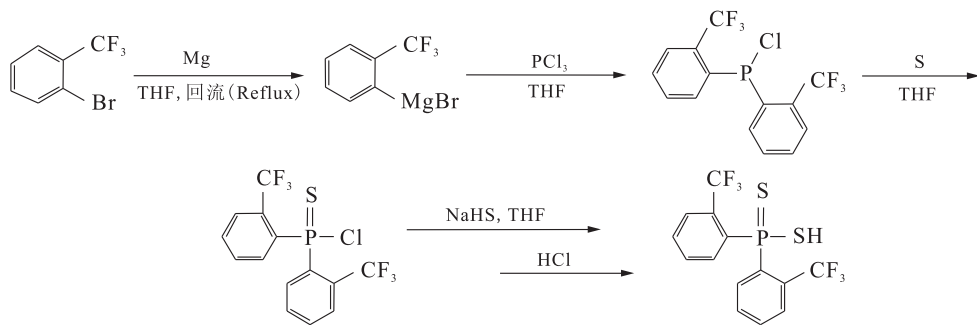


图 1 二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸的合成

Fig. 1 Synthesis of bis-(*o*-trifluoromethylphenyl) dithiophosphinic acid

**1.2.1 格氏试剂的制备** 在氩气保护下将镁屑(2.22 g, 0.092 mol)、1~2 粒碘和 1 mL 四氢呋喃加入装有恒压滴液漏斗、回流冷凝管的三口瓶中;在恒压漏斗中注入邻-三氟甲基溴苯(12 mL, 0.09 mol)和四氢呋喃(120 mL)。先将恒压漏斗中的混合液约 5 mL 滴入反应瓶中引发反应,然后开动搅拌,并逐滴加入剩余的邻-三氟甲基溴苯/四氢呋喃混合液。滴加完毕后,加热反应混合液使之保持回流至镁屑消失,得到暗红色澄清溶液,为邻-三氟甲基苯基溴化镁的四氢呋喃溶液。

**1.2.2 二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸的合成** 将所制格氏试剂转移至恒压滴液漏斗中,在室温及氩气保护下缓慢滴入三氯化磷(3.50 mL, 0.04 mol)的四氢呋喃(40 mL)溶液中,滴加完毕后搅拌过夜<sup>[7]</sup>,得棕褐色悬浊液。室温下将升华硫(1.92 g, 0.06 mol)加入反应混合液后搅拌 8 h,再

加入硫化钠(19.8 g, 0.24 mol),室温搅拌 20 h 后过滤,浓缩所得滤液,得到棕褐色固体。该固体用 100 mL 乙醚溶解,并用 1 mol/L 的盐酸(100 mL)和去离子水(100 mL×3 次)洗涤,经无水硫酸钠干燥、过滤、浓缩得红棕色固体 13.2 g(粗收率 85%),用正己烷重结晶,得到淡绿色棱柱形晶体二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸(4.30 g, 0.011 mol)。三步反应及重结晶总收率为 28%。

## 2 结果和讨论

### 2.1 二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸的结构解析

对产物二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸分别用核磁共振、红外和质谱进行了表征。<sup>1</sup>H NMR  $\delta$  7.70(t,  $J_{5,4} = J_{5,6} = 7.56$  Hz, 2H, 5-H), 7.75(t,  $J_{6,5} = 7.56$  Hz,  $J_{6,F} = 6.18$  Hz, 2H, 6-

H), 7.80(t,  $J_{4,3} = J_{4,5} = 7.56$  Hz, 2H, 4-H), 8.91 (dd,  $J_{3,4} = 7.56$  Hz,  $J_{3,F} = 19.92$  Hz, 2H, 3-H);  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  122.53, 124.35, 128.13 ( $\text{C}^6$ ), 129.83, 131.87 ( $\text{C}^4$ ), 132.19 ( $\text{C}^5$ ), 134.31 ( $\text{C}^3$ );  $^{31}\text{P}$  NMR  $\delta$  57.55. IR  $\nu$ : 3 066 (C—H 伸缩振动), 2 392 (S—H 伸缩振动), 1 438 (芳环伸缩振动), 1 116 (C—F 伸缩振动), 660~770 (二取代苯环上的 C—H 弯曲振动), 538 (P=S), 481 (P—SH)  $\text{cm}^{-1}$ . MS(ESI)  $m/z$ : 385.01 [ $[\text{M-H}]^-$ ].

## 2.2 合成条件的改进

本合成路线的前两步为格氏试剂的制备及所制格氏试剂与三氯化磷反应生成二(邻-三氟甲基苯基)氯化磷, 所用试剂及反应条件与文献[6]相类似。格氏试剂是活泼试剂, 易与空气中的水分反应, 中间体二(邻-三氟甲基苯基)氯化磷也是活泼的化合物, 对空气比较敏感。因而在前两步反应的实施过程中, 无水无氧条件要求较高, 所用仪器烘干现用; 所用溶剂四氢呋喃加入氢化锂铝充分回流后, 重蒸现用; 反应瓶中充惰性气体以与外界隔离, 保证反应的无水无氧氛围。

在文献[6]中, 制取目标产物的过程包括生成二(邻-三氟甲基苯基)氯化磷的反应溶液在无水无氧条件下进行浓缩、除盐、转移、减压蒸馏的步骤, 所得二(邻-三氟甲基苯基)氯化磷在无水无氧氛围、低至  $-78^\circ\text{C}$  然后升温至回流的反应温度下, 经氢化锂铝还原成易挥发、强刺激性、剧毒且对空气不稳定的化合物二(邻-三氟甲基苯基)膦, 此后再经萃取分液、干燥、过滤和减压蒸馏得到纯品用于下一步反应; 而后二(邻-三氟甲基苯基)膦在甲苯中、在无水无氧氛围、剧烈回流条件下与硫粉反应, 然后反应液在甲苯回流的状态下与碳酸铵反应, 趁热过滤得到二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸铵; 铵盐再经盐酸酸化得到二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸。

而本合成路线对此进行了改进, 在二(邻-三氟甲基苯基)氯化磷的反应溶液中先后加入硫粉及硫化氢钠并在室温下搅拌一定时间后, 过滤、浓缩, 所得产品溶解后经盐酸溶液洗涤得到二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸。

与文献[6]相比, 本工作的合成路线避开了强刺激性、易挥发、对空气敏感且剧毒的中间体二(邻-三氟甲基苯基)膦的生成、纯化及反应等步骤, 绕过了不稳定中间体二(邻-三氟甲基苯基)氯化磷的纯化处理过程, 避免了使用  $-78^\circ\text{C}$  低温、

甲苯回流、热甲苯溶液过滤等反应条件。在室温下连续进行硫化及硫化氢钠取代两步反应, 反应条件温和, 操作简单, 大大降低了操作过程中的毒性, 对环境友好, 所用试剂常规易得、价格低廉, 适于工艺放大。

文献[6]中, 从三氯化磷出发经三步反应得到淡绿色固体产品的总收率为 40%, 重结晶得到晶体的收率未注明。本工作从三氯化磷出发经三步连续反应及重结晶步骤后得到淡绿色棱柱形晶体, 总收率为 28%, 经核磁共振氢谱、碳谱、磷谱测试未发现杂质信号, 纯度较高。

## 3 结 论

本工作提出的合成路线简单易行、毒性低、成本低廉, 是合成二(邻-三氟甲基苯基)二硫代次膦酸的更好途径, 适于工艺放大。

## 参考文献:

- [1] ZHU Y J, CHEN J, JIAO R Z. Extraction of Am(III) and Eu(III) From Nitrate Solution With Purified Cyanex 301[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1996, 14(1): 61-68.
- [2] Zhu Y J, Chen J. Separation of Americium From Fission Product Lanthanides Using Cyanex 301 Extraction[J]. Tsinghua Science and Technology, 2001, 6(2): 151-155.
- [3] 许启初, 裴承新, 王世联, 等. 二苯基二硫代膦酸对镅和稀土元素萃取行为的研究[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(4): 243-247.
- [4] Modolo G, Odoj R. Synergistic Selective Extraction of Actinides(III) Over Lanthanides From Nitric Acid Using New Aromatic Diorganodithiophosphinic Acids and Neutral Organophosphorus Compounds[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1999, 17(1): 33-53.
- [5] 许启初, 杨裕生. 二芳基二硫代膦酸对 Am(III) 和 Ln(III) 的萃取[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(4): 207-212.
- [6] Klahn J R, Peterman D R, Harrup M K, et al. Synthesis of Symmetric Dithiophosphinic Acids For "Minor Actinide" Extraction[J]. Inorganica Chimica Acta, 2008, 361: 2 522-2 532.
- [7] Meier U W, Hollmann F, Thewalt U, et al. Non-symmetric Palladium Complexes of Partly Fluorinated Bisphosphine Ligand: Efficient Catalysts for Flexible Propene/CO Copolymer Material of Ultra-high Molecular Weight[J]. Organometallics, 2003, 22: 3 905-3 914.