

知识介绍

三苯基膦及其衍生物的合成及应用

王淑波, 王利生

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要: 评述了三苯基膦和三苯基膦衍生物的合成及其应用的研究和发展概况。三苯基膦及其衍生物在有机合成中起着重要作用, 主要是用于有机磷阻燃剂的中间体和两相水溶性催化剂中的配体。

关键词: 三苯基膦; 三苯基膦衍生物; 合成; 应用

中图分类号: O625

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)06-0066-04

Synthesis and application of triphenylphosphine and its derivatives

WANG Shu-bo, WANG Li-sheng

(School of Chemical and Environment Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The recent development of synthesis and application of triphenylphosphine and its derivatives are reviewed in this paper. It is shown that triphenylphosphine and its derivatives play an important role in organic synthesis, which are primarily used as intermediates of organic phosphorus flame retardants and phosphorus ligands in biphasic water soluble catalysts.

Key words: triphenylphosphine; triphenylphosphine derivatives; synthesis; application

三苯基膦(PPh_3)及三苯基膦衍生物是近年来研究得较多的有机磷化合物。由于磷原子上有 1 对孤对电子和 3 个未成对电子, 还有 5 个空的 3d 轨道, 应有 1~6 个配位的 6 种化合物, 其中三配位磷化物(如 R_3P)是用途较广的亲核试剂。此外磷与氧、硫等能够形成很强的共价键($\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{P}=\text{S}$), 这一性质在反应中起着重要作用。

水/有机两相催化反应是近年来研究较多的领域, 由于它不仅能解决贵金属的回收使用问题, 而且还可以使催化剂与产物得以迅速分离。水/有机两相催化剂多数是通过水溶性膦配体实现的。通过向有机磷分子引入亲水的强极性基团, 如磺酸基、季胺基等, 从而合成各种类型的水溶性膦配体。以水溶性过渡金属-膦络合物为催化剂的两相催化体系在化学工业中逐步得到应用, 现成为最活跃的研究领域之一。此外含膦的负载型水相系统(SAP)催化剂由于容易将过量的反应物和副产物通过水洗除去, 故在近期也是比较活跃的研究方向^[1]。

三芳基氧化膦不仅是良好的金属催化剂配体, 更是优异的聚合物阻燃剂。三芳基氧化膦具有热稳定性好, 成碳率高, 且在聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯等高熔点($> 280^\circ\text{C}$)的工程塑料中使用时不易分解、相容性好, 因其具有低烟、无毒、无卤等优点, 符合阻燃剂

的发展方向, 具有很好发展前景。

1 合成

1.1 三苯基膦的合成

PPh_3 是叔膦中最重要的膦, 也是有机合成中常用的反应试剂和金属络合催化剂的配体之一。 PPh_3 合成方法主要有格氏法、钠法、Friedel-Crafts 法、还原法等。

格氏法是用卤代苯与金属镁在四氢呋喃溶剂中制成苯基镁卤化物, 再滴加三氯化磷, 反应生成 PPh_3 。格氏法虽然工艺成熟, 操作方便、稳定, 但有少量副产物三苯基膦氧化物(TPPO)生成, 生产成本较高且收率不高。

Friedel-Crafts 法制备 PPh_3 应用较广。普遍用三氯化磷、硫和过量的苯在无水三氯化铝催化下发生烷基化反应, 生成三苯基硫膦(Ph_3PS)。然后用钠的四氢呋喃溶液进行脱硫, 用乙醚萃取、乙醇重结晶而制得 PPh_3 。高荣等^[2]对其脱硫方法进行了改造, 并采用“一锅法”, 简化了工艺。用苯、三氯化磷、硫直接回流反应, 生成三苯基硫膦后, 再加入锌粉, 直接对三苯基硫膦进行脱硫, PPh_3 纯度可在 99.0% 以上。此方法反应条件趋于缓和, 利于工业化生产。

收稿日期: 2006-02-19

作者简介: 王淑波(1964-), 女, 博士生; 王利生(1953-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事有机磷化学研究及化工热力学研究, 通讯联系人, 010-68912660, lishengwang@btmail.net.cn。

吴振等^[3]将氯苯和三氯化磷分别溶解于无水甲苯或二甲苯中,以二溴三苯基膦为催化剂,常压下加入反应器中,在分散的还原剂金属钠的作用下生成 PPh_3 。这种方法的缺点是溶剂会造成一定的环境污染。

此外,Allen^[4]在 K_2CO_3 或 Cs_2CO_3 存在下,以CuI作催化剂,用耦合二苯膦与芳基碘化物制备各种三芳基膦,且收率较高。

1.2 衍生物的合成

三苯基膦衍生物的种类很多,有用于水溶性两相催化剂配体的磺化三苯基膦(TPPTS)、带有聚醚基团的三芳基氧化膦(PETAPO)、含氟膦配体等。有用于阻燃剂的三(4-三羟基苯基)氧化膦(THPPO)、双(4-甲氧羧苯基)苯基氧化膦(BMPPO)、双(4-羧苯基)苯基氧化膦(BCPPO)等。

磺化三苯基膦是广泛用于水相和水/有机两相金属催化剂的配体。单磺酸盐(TPPMS)和双磺酸盐(TPPDS)的水溶性都较TPPTS差,易于被萃取到有机相中。磺化三苯基膦制备方法一般采用三苯基膦(TPP)直接磺化而得^[5],通过选择和控制TPP上的 SO_3 数目,从而控制配体的亲水性。此方法的缺点是磺化程度难以控制,并且产物也不易识别,磺化反应时间相对较长。因此有必要探寻新的磺化方法,使母体三苯基膦上能迅速进行选择性磺化反应。Herd^[6]用对氟苯磺酸钾($\text{FC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}$)在超强碱溶液(DMSO/KOH)介质中与 $\text{Ar}_n\text{PH}_{3-n}$ 反应制得不同取代程度、高纯度的三苯基膦磺酸盐。Caron^[7]用格氏试剂 $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ 与苯基二氯化磷 $[\text{ClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ 或二苯基氯化磷 $(\text{Cl}_2\text{PC}_6\text{H}_5)$ 合成膦,然后再磺化得到产品。如果能够将三苯基膦的苯环活化,那么就可以缩短反应时间,避免或减少膦的氧化。Gulyas等^[8]在苯环适当位置引入活性基团,这样就使磺化过程容易实现,缩短了反应时间,提高了产物收率和选择性,避免了产物被氧化的现象。此外用红外光谱技术有效地实时监测磺化的反应进程,准确判断反应终点,这样不仅可以缩短了反应时间,而且可以提高产物收率和纯度。

带有聚醚基团的水溶性三芳基氧化膦(PETAPO)对1-癸烯的羰基化作用的催化活性高,易于分离。PETAPO的制备是将三(4-三羟基苯基)氧化膦(THPPO)与无水醋酸钠、1,4-二氧杂环乙烷加入到高压釜中,再加入环氧乙烷,反应2h得到褐色黏稠液体为产品PETAPO。由于将聚醚引入到三芳基氧化膦中,使PETAPO-Ru络合物有效地催化

了1-癸烯羰基化反应,且催化剂可从反应后的有机和水溶液的混合物中分离出来^[9]。

三(4-三羟基苯基)氧化膦(THPPO)是一种优异的阻燃剂。THPPO因有3个羟基,可以迅速与树脂发生交联,避免了树脂在燃烧过程中的熔滴现象,使树脂达到最高防火级别(UL 94V-0级)。THPPO的合成比较复杂:首先是利用对溴苯甲醚制成格氏试剂,再与 PCl_3 反应,反应液倒入HCl冰水中,后用乙醚萃取,乙醇重结晶,得白色固体三(4-甲氧基苯基)膦(TMOPP);然后进行氧化和酸化,即将TMOPP加入到 KMnO_4 溶液中,室温反应16h后,倒入水中,用氯仿萃取,环己烷重结晶得到白色固体三(4-甲氧基苯基)氧化膦(TMOPPO);最后在 -78°C 下,将 BBR_3 加入到TMOPPO与 CH_2Cl_2 混合物中搅拌24h,倒入冷水中,用乙酸乙酯萃取,最后得到白色固体产品THPPO^[10]。

双(4-羧苯基)苯基氧化膦(BCPPO)是很好的尼龙6,6和聚酯的阻燃剂,具有很好的热氧化和水解稳定性。Wang^[11]曾对此进行了深入研究,将BCPPO用于PET的阻燃,FR-PET呈现很好的可纺性、阻燃性和较高的玻璃化温度。BCPPO是由双(4-甲基苯基)苯基硫膦(BMPPS)氧化制备的。首先由二氯苯基硫膦(DCPPS)、苯、 AlCl_3 按1:2.2:1.1的摩尔比进行反应制得BMPPS,然后将BMPPS溶于吡啶,过滤;将过滤出的固体溶于KOH溶液,并在 90°C 下用略过量的 KMnO_4 氧化6h后过滤;用HCl溶液酸化滤液,即得白色固体产物BCPPO。

芳族聚酰胺能够形成具有强耐磨纤维和薄膜,有很好的热稳定性和高耐溶剂性,所以具有重要应用价值。但大多数芳族聚合物都不溶于有机溶剂,只溶于浓的无机酸中,其不溶性和高转化温度是生产过程的难点。Delaviz^[12]用二(4-氯苯基)苯基氧化膦与间胺基苯酚发生置换反应制得双[4-(*m*-胺苯氧基)苯基]苯基氧化膦(*m*-BAPPO)。*m*-BAPPO在不同的聚酰胺体系中,根据结构组成的不同,其玻璃化温度在 $220 \sim 254^\circ\text{C}$,5%热失重的温度为 $496 \sim 557^\circ\text{C}$, 750°C 下炭化率为5%~35%,溶于氯仿,不溶于氯苯和四氢呋喃。Zhang^[13]也合成了另一种新的聚合物单体双[4-(2-乙胺基)胺苯基]苯基氧化膦(*p*-BAPPO),它是由双(4-氟苯基)苯基氧化膦与过量的1,2-乙二胺亲合取代反应制得。在聚酯主链上结合氧化膦基团的几种新的聚酰胺,是由*p*-BAPPO与几种芳基和脂肪基的二羧酸缩合而成。几种聚合物的热性质通过扫描量热法和热失重分析

法测定。玻璃化温度在 180 ~ 215 °C, 通过观察, 比原来芳基聚酰胺热氧化稳定性下降 40 ~ 70 °C。非极性溶剂中的溶解度很好, 并具有良好的阻燃性能。

2 应用

2.1 用于金属催化剂配体

由于 PPh_3 带有孤对电子, 是较强的 Lewis 碱, 因此很容易同过渡金属生成配合物。在过渡金属和磷生成的化学键中, 除了磷原子上的电子给予金属的空轨道形成键外, 也存在着电子由填充的金属 d_{xy} 轨道反馈流向磷原子 3d 轨道的 π 结合。

均相配位催化的一个核心问题就是过渡金属催化剂的分离和循环使用。采用水溶性磷配体, 可以实现水/有机两相催化。这样既可保留均相催化剂的活性高、选择性好、反应条件温和等优点, 又具备了易于产物分离和催化剂回收的优越性。

$\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n\text{X}$ (其中 $n = 1, 2, 3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 是一类重要的三苯膦配合物, 其制备方法有几种, 可以使用饱和 KX 水溶液中的 AgX 与有机相中的三苯基膦反应制得该配合物。也可以固体 NH_4X 为原料, 在非水溶剂中一步电合成得到 $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n\text{X}$, 体系简单稳定, 反应迅速温和, 操作简便^[14]。

TPP 还可以与钯、钌、铑等形成配合物 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 、 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH}]$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $[\text{HRh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})]$, 及作为加成反应、羰基化反应、耦合反应等的催化剂。

三苯基膦还可以与过渡金属形成手性 salen 配合物催化剂, 广泛用于不对称烯烃的环氧化反应中。Kernigan^[15]以三芳氧化膦为配体, 研究了铬 salen 配合物催化不对称烯烃的环氧化反应, 结果表明, 选择性对映体的选择性因膦配体的不同而异, 证实三芳氧化膦是最有效的 salen 配体, 特别是三(3,5-二甲苯基)氧化膦选择性高达 93%。但添加效果是有限的, 因在添加物中无取代基电子效应。

Ph_3PX ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) 也可以作为金属配体, 三苯基氧化膦(TPPO)与铑形成配合物, 催化高烯烃羰基化反应, 实验证明了在癸烯的羰基化反应中, 使用 TPPO 比用 TPP 作配体的催化活性更高^[16]。

自 Kuntz 等^[17]合成水溶性铑膦配合物并将其用于催化烯烃氢甲酰化反应以来, 以水溶性铑膦配合物为催化剂的两相催化体系引起了人们的极大关注。为了提高配体的水溶性和表面活性物质的增溶性, 用适当的膦配体和环氧乙烷反应, 合成了一类新型有表面活性的非离子型水溶性膦配体。以此配体

制备的表面活性的水溶性膦-铑络合物对中、高碳烯烃的两相氢甲酰化反应呈很高的催化活性。磺化膦配体是催化过程中最常用的一类水溶性金属配合物的配体, 磺酸基单取代、双取代和三取代的膦配体 (TPPMS、TPPDS、TPPTS) 都已经用于 Rh 羰基化反应催化剂。

TPPTS 也是羰基化催化剂 $\text{HRh}(\text{CO})_4$ 的理想配体修饰剂, 3 个 TPPTS 取代了 $\text{HRh}(\text{CO})_4$ 中的 3 个 CO, 生成亲水的羰基催化剂。当将 $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ 负载在 SiO_2 上, 则制成负载水相催化剂。实验证实了在负载水相催化剂中, 催化剂母体-铑络合物和水溶性膦沉积在硅胶上, 催化速率大大改善。另外 Rh 还可以与水溶性手性膦形成螯合的双齿配体, 可用于羰基化反应; 不对称催化加氢反应; 如果在两相体系中加入适当的、能形成胶束的表面活性剂, 还可以有效地提高催化活性和对映异构选择性。在 $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ 中加入适量的油溶性的促进配体三苯基膦(TPP), 可使氢甲酰化反应速率提高 10 ~ 50 倍。这是因为反应中配体发生了交换反应, 生成既亲水又亲油的混合配合物 $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_n(\text{TPP})_{3-n}]$ ($n = 0 \sim 3$), 有效地改善了憎水底物的氢甲酰化反应。用铑配合物 $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{TPPTS}$ 催化 1-辛烯加氢甲酰化反应时, 由于烯烃受水中溶解度的限制, 导致反应速率大大降低, 用 TPP 作“助催化剂配体”加入后, 由于 TPP 与催化剂络合物在液液界面发生相互作用, 使界面上催化剂浓度增加, 促使两相催化反应速率迅速升高。

用 TPPTS 与 PbCl_2 合成水溶性配合物, 并以其作为催化剂、CO 为还原剂, 对水/有机两相芳香硝基化合物的选择性还原反应进行了研究。梅建庭等对水溶性配合物 $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{TPPTS})_3$ 催化水/有机两相芳香硝基化合物 CO 选择性还原反应进行了研究, 结果表明反应物转化率和产物收率都明显提高。Wei 等^[18]在离子液体存在下, 用 Ru/TPPTS 络合物催化氢化反应, 反应后, 产物溶解在有机相中, 能从离子液体和催化剂相中迅速分离出来, 钌催化剂几乎完全保留在离子液体中而无损失。而且催化剂使用至少 3 次后, 其活性和选择性都没有减弱。

从水/有机两相催化体系已经发展到液-液多相催化体系, 例如采用多种不相溶的有机溶剂体系和以离子液体作为反应介质。催化剂不只是水溶性的配体, 而且需要具有特殊性质的配体。氟两相体系就是其中一种, 由于氟烃与其他溶剂分子的相互作用较弱, 导致在低温时与大部分有机溶剂互不

相溶,而在较高的温度下则成为单相。当反应结束后降温,体系可重新恢复两相,从而达到产物分离及催化剂回收的目的。例如由高氟烃链附着在传统溶剂的苯环上而形成可溶性含氟烃的三苯基磷化合物,它可以作为磷叶立德与羰基化合物发生 Wittig 反应。传统的 Wittig 反应的缺点之一就是产物烯炔与氧化磷不易分离,提纯比较困难。而氟烃的介入,使氧化磷留在氟相,产物进入到另一相,很容易从混合物中迅速分离。

2.2 用于反应试剂和阻燃剂

PPh_3 是较强的亲核试剂,且由于磷的存在使分子具有一定的稳定性。正因为其特殊的化学结构和活性,才使其能发生多种化学反应,成为重要的中间体。

在无溶剂、Pd 催化下, PPh_3 与 4-溴乙酰苯发生磷化反应, $-\text{PPh}_2$ 取代芳基上的一 Br, 生成 4-(二苯基)乙酰苯^[19]。杂环化合物在医药、香料、染料等产品中经常遇到,因此咪喃的制备很有实用意义。Yavari^[20]在 PPh_3 存在下,常温下用二苯甲酰基乙炔与烯醇(或乙酰丙酮、1-萘酚、2-萘酚等)有效合成多取代咪喃的路线。氯代烯炔和溴代烯炔由无环或有环酮制备,通过相应的烯炔磷化物中间体与 $\text{PPh}_3 \cdot \text{Cl}_2$ 制得。

由于有机磷化合物有很好的阻燃性能,将 *p*-BCPPO 或 *m*-BAPPO 用于聚酰胺的阻燃,将其接到母链上会使产品成为阻燃聚酰胺,可以得到很好的热氧化稳定性,高成炭率、在质子极性溶剂中很好的溶解度。

3 展望

三苯基磷及其衍生物在有机合成中起着重要作用,无论是用于阻燃,还是用于水溶性均相络合催化,都是近年来非常令研究者关注的课题。无卤阻燃剂的开发,有机化合物的芳构化对阻燃性能的增强,使以三苯基磷为基物的磷系阻燃剂得以迅速发展。随着水溶性过渡金属-磷络合物的催化性能研究的不断深入,水溶性磷配体的合成方法改进、配合物的合理组成、适宜助剂的添加等都成为新的研究方向。有待于测定的三苯基磷及其衍生物的基础数据也是产品工业化的重要基础。

参考文献

[1] Arstad E, Barrett A G M, Tedeschi L. ROMP gel-supported tris(triphenylphosphine)rhodium(I) chloride: a selective hydrogenation catalyst

- for parallel synthesis[J]. *Tetra Lett*, 2003, 44: 2703 - 2707.
- [2] 高荣, 蔡春, 吕春绪. 三苯基磷合成工艺改进[J]. *精细化工中间体*, 2002, 32(4): 53 - 54.
- [3] 吴振, 高金胜, 陈静威. 三苯基磷的合成[J]. *石油化工*, 1998, 27: 190 - 193.
- [4] Allen D V, Venkataraman D. Copper-catalyzed synthesis of unsymmetrical triarylphosphines[J]. *J Org Chem*, 2003, 68, 4590 - 4593.
- [5] 张静畅, 曹维良, 陈锡荣, 等. 三磺化三苯基磷(TPPTS)制备方法的改进[J]. *分子催化*, 2000, 14(3): 223 - 226.
- [6] Herd O, Langhans K P, Stelzer O, *et al*. A new route to water-soluble phosphanes with para-sulfonated phenyl substituents. Crystal structure of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-SO}_3\text{K})_3 \cdot \text{KCl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1993, 32(7): 1058 - 1059.
- [7] Caron L, Canipelle M, Tilloy S, *et al*. Convenient synthesis of new amphiphilic triphenylphosphine analogues for aqueous biphasic catalysis[J]. *Tetra Lett*, 2001, 42: 8837 - 8840.
- [8] Gulyas H, Szollosy A, Hanson B E, *et al*. A direct approach to selective sulfonation of triarylphosphines[J]. *Tetra Lett*, 2002, 43: 2543 - 2546.
- [9] Cornils B. Fluorous biphasic systems-the new phase-separation and immobilization technique[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 1997, 36(19): 2057 - 2059.
- [10] Friedrichsen B P, Powell D R, Whitlock H W. Sterically encumbered functional groups: an investigation of endo versus exo phosphoryl complexation using proton and phosphorus-31 NMR[J]. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(24): 8931 - 8941.
- [11] Wang L S, Wang X L, Yan G L. Synthesis, characterisation and flame retardance behaviour of poly(ethylene terephthalate) copolymer containing triarylphosphine oxide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 69: 127 - 130.
- [12] Delaviz Y, Gungor A, McGrath J E, *et al*. Soluble phosphine oxide containing aromatic polyamides[J]. *Polymer*, 1993, 34(1): 210 - 213.
- [13] Zhang Y, Tebby J C, Wheeler J W. Polyamides incorporating phosphine oxide groups III: Polymerisation of bis[4-(2-aminoethyl)aminophenyl]-phenylphosphine oxide with dicarboxylic acids[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 35(14): 2865 - 2870.
- [14] 修福荣, 任志刚, 袁亚仙, 等. $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_n\text{X}$ ($n = 1, 2, 3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的电化学合成[J]. *应用化学*, 2003, 30(8): 788 - 790.
- [15] Kerrigan N J, Langan I J, Dalton C T, *et al*. Asymmetric alkene epoxidation with chromium oxo salen complexes. Effect of added phosphoryl ligands[J]. *Tetra Lett*, 2002, 43: 2107 - 2110.
- [16] Cook J B, Nicholson B K, Smith D W. A structural, spectroscopic and theoretical study of the triphenylphosphine chalcogenide complexes of tungsten carbonyl, $[\text{W}(\text{XPPH}_3)(\text{CO})_5]$, $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ [J]. *J Org Chem*, 2004, 69: 860 - 869.
- [17] Kuntz E G. Homogeneous catalysis in water [J]. *Chemtech*, 1987(9): 570 - 574.
- [18] Wei L, Jiang J Y, Wang Y H, *et al*. Hydrogenation of SBS catalyzed by immobilized Ru-TPPTS complex in polyether molten salt [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2005, 16(3): 338 - 340.
- [19] Wang Y, Lai V W, Kwong F Y, *et al*. Synthesis of aryl phosphines via phosphination with triphenylphosphine by supported palladium catalysts [J]. *Tetrahedron*, 2004, 60: 9433 - 9439.
- [20] Yavari I, Abbasinejad M A, Alizadeh A. A novel approach to the synthesis of highly functionalized furans [J]. *Tetra Lett*, 2002, 43: 4503 - 4505. ■