

# 无水氯化镍及芳烃基二磷酸四乙酯的制备

董亚萍 郎 怡 彭广志

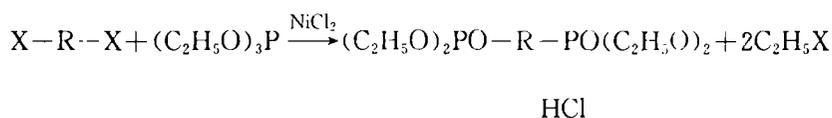
(中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)

**摘要** 1,4—二溴苯,4,4'—二溴联苯,4,4'—二溴三联和亚磷酸三乙酯在催化剂无水氯化镍催化下,干燥氮气保护,反应得到相应的有机二磷酸四乙酯。

**关键词:** 无水氯化镍 有机二磷酸四乙酯 层状化合物

## 1. 前言

具有层状结构的  $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  化合物,且三 P—OH 基团可被三 P—OR 基团取代,形成有机磷酸锆<sup>[1,2]</sup>。1978 年 G. Alberti 合成并报道了  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{2-2x}(\text{O}_2\text{P-R-PO}_3)_x$  这类具有混合组份的有机或无机磷酸锆化合物<sup>[3]</sup>,并指出这类化合物和  $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  一样具有相似层状结构,在这类化合物中,有机基团象一根根柱子一样将无机锆平面撑开,并使上、下锆平面固定在一起。有机二磷酸四乙酯可以代替有机二磷酸和磷的混合物与锆共沉淀得到相应的晶形的有机二磷酸锆或磷酸锆系列化合物<sup>[5,6,7]</sup>。利用 Michaelis—Arbuzov Reaction<sup>[8]</sup>在相应的温度下合成得到(见反应式):



反应分两步完成。通过控制反应步骤,使反应完成第一步后,不加酸即可得到对应的有机二磷酸酯,在我们合成得到的三种有机酯中,除 1,4—二苯基二磷酸四乙酯已有文献报道外<sup>[9]</sup>,其余二种到目前还未见到详细报道。上述反应要求用无水氯化镍做催化剂,在实验中发现这三种有机二磷酸酯对无水氯化镍的要求不同。无水氯化镍是由氯化镍脱水制得,因脱水方法不同,造成其催化性质不同。

下面就催化剂无水氯化镍及三种有机磷酸酯的合成及初步鉴定做一详细介绍。

## 2 实验部分

### 2.1 主要化学试剂及仪器:

#### 2.1.1 主要化学试剂

亚磷酸三乙酯:  $(C_2H_5O)_3P$  98% 西德进口试剂。

MERCK—Schuchardt. chachardt. 8011 Hohenbrun bet Munchen.

1,4—对三溴苯:  $C_6H_4Br_2$  分析纯, 北京试剂厂生产。

1,4'—二溴联苯:  $C_{12}H_8Br_2$  实验室自制产品。

1,4''—二溴三联苯:  $C_{18}H_{12}Br_2$  实验室自制产品。

无水氯化镍(B):  $NiCl_2$  美国 Aldrich Chemical Company Inc 出品, 含量 98% 的分析纯试剂。

结晶氯化镍:  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  分析纯 北京化工厂产品。

石油醚: 沸程 30~60℃ 分析纯 北京化工厂产品。

沸程 60~90℃ 分析纯 杭州试剂厂产品。

沸程 90~120℃ 分析纯 天津化学试剂二厂产品。

## 2.1.2 主要仪器

元素分析仪: 意大利卡芳——尔巴公司 1106 型元素分析仪, 分析化合物中 C、H 含量。

红外光谱仪: 美国 PERKI——ELMER 公司 PE——683 型红外光谱。测定化合物的红外吸收谱图, KBr 压片法,  $4000 \sim 200 \text{cm}^{-1}$ 。

熔点仪: 上海物理光学仪厂出 WRS-1 数字熔点仪, 毛细管法测熔点。升温速度:  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

X-Ray 衍射仪: 日本产 D/MAX—III B 型 X-RAY 衍射仪。

## 2.2 化合物的合成:

### 2.2.1 1,4—苯基二磷酸四乙酯(TEPBP)

(1) 无水氯化镍 A 的制备:

称取分析纯六水氯化镍晶体 100g, 溶于 600ml 蒸馏水中, 其全部溶解后, 过滤取滤液, 在电炉上加热, 蒸发浓缩并不断搅拌, 溶液体积减到原有体积 1/3 时, 整个溶液呈湖状, 并有大量的呈黄绿色固体氯化镍析出, 趁热过滤, 得到的固体氯化镍外观为金黄色略带绿色, 母液继续浓缩、蒸发、趁热过滤, 将得到的固体氯化镍置于  $120^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 4~5 小时, 得到金黄色无水氯化镍, 取出冷却、研碎在干燥条件下保存备用。

(2) 1,4—苯基二磷酸四乙酯(TEPBP):

准确称量的对二溴苯和无水氯化镍 A 混合均匀, 在干燥、无水并用高纯氮气作保护气的条件下搅拌、加热到熔融, 滴加比理论量过 10% 的亚磷酸三乙酯, 在 1.5 小时内加完, 维持反应温度不变, 继续反应 2 小时, 停止反应, 待冷却后, 加入一定体积沸程为  $60 \sim 90^\circ\text{C}$  的石油醚, 回流反应一段时间后得到上、下分层的混合液体, 趁热倾出反应容器内上层清液, 冷却后自溶液中可析出白色针状结晶, 母液倒入反应容器内继续加热, 回流反复多次, 可得粗产品, 粗产品用石油醚( $60 \sim 90^\circ\text{C}$ )作溶剂, 重结晶两次, 最终得到松散状的白色针状结晶, 室温下干燥, 产率 60.5%。

### 2.2.2 4,4'—联苯二磷酸四乙酯(TEDPBP)

用高纯氮气作保护气, 称量的 4,4'—二溴联苯和按比例称量的无水氯化镍 B(美国 Aldrich 公司产品)混于反应容器中, 搅拌均匀, 加热到熔融, 滴加比理论量过 10% 的亚磷酸三乙酯, 0.5 小时内加完, 维持反应温度不变, 继续反应 2 小时, 然后冷却, 将反应得到的固体混合物置于索氏抽提器中, 以沸程  $30 \sim 60^\circ\text{C}$  石油醚作提取液, 反复提取多次后, 在容器底部出现白色结晶产品, 取出后在红外灯下干燥, 最终得到白色晶体, 产率 50%。

### 2.2.3 4,4''—三联苯二磷酸四乙酯(TETPBP)

### (1)无水氯化镍 C 的制备:

称取一定量分析纯六水氯化镍,置于洁净的瓷坩埚中,放在 300℃ 马福炉中加热脱水三小时,趁热取出,置于干燥器内冷却,得到的氯化镍为金黄色,坚硬的板结状固体,研碎后呈粉状,干燥条件下保存备用。

### (2)4,4''—三联苯二磷酸四乙酯(TETBPB)

在高纯氮气保护下,称量的 4,4'—二溴三联苯和按一定比例的无水氯化镍 C 混合于反应容器中,再加入比理论量过 10% 的亚磷酸三乙酯,搅拌均匀,加热熔融,维持反应温度不变,回流反应 2 小时,停止反应,冷却后加入一定体积沸程为 90~120℃ 的石油醚溶液,回流反应数小时后,趁热倾出反应混合物中的清液,冷却后自清液中析出白色固体物,过滤后取固体物,滤液倒入容器中继续回流,反复多次,得到粗产品,粗产品用石油醚重结晶一次,最终可得到松散状的白色固体物,室温下风干,干燥条件下保存,其产率为 56.8%。

## 3 结果讨论

### 1. 无水氯化镍

约在 1897 年,由 Sabatier 等首先发现镍催化剂,并将它用于气相加氢反应,镍催化剂的优异性渐为人所认识。在各种固体催化剂中,以它的应用最为广泛,因此,在催化剂的研究中也以关于它的研究进行得最多。镍催化剂在合成化学中占有重要地位,主要用于加氢、脱氢反应,还用于还原脱硫、还原烷基化、还原氯化、氧化——还原反应等各种各样的镍催化剂大多为金属镍、骨架镍、镍络合物,而对于卤化镍作为催化剂的研究则很少。就催化剂来讲,其制备方法、处理温度、操作条件的不同必然要影响到催化剂的活性及对反应的催化效应、最终产率等,甚至起负催化作用。作为合成有机二磷酸的 Michaelis—Arbuzov Reaction 需用无水氯化镍作反应的催化剂(见反应式 1),文献中并没有介绍无水氯化镍的制备方法<sup>(8)</sup>,但在实验过程中发现,就 1,4—二溴苯、4,4'—二溴联苯及 4,4''—二溴三联苯分别和亚磷酸三乙酯反应制备相应的酯或酸时,对于催化剂无水氯化镍则有不同的要求,用同一种无水氯化镍不能使上述三个合成反应都按预想的进行,甚至会出现反应进行一段时间后,产物又转回为反应物即反应回到起始状态的情况。

无水氯化镍有多种制备方法<sup>(10)</sup>除通过元素间直接反应而制成外,一般常用的方法是使含水盐脱水制备。含水盐脱水方法有多种,针对本次实验中用的三种无水氯化镍分别系美国 Aldrich Chemical Company Inc 出品的 B 和用两种不同方法脱水制得的 A 及 C。三种无水氯化镍外观一样,均为金黄色粉末,易溶于水,吸收空气中水份后变为绿色。但它们的红外光谱图和 X-Ray 衍射图却不尽相同,见图 1 和 2,为了方便起见,我们把三种无水氯化镍的 X-Ray 衍射数据和第一衍射数据列在表 1 中。

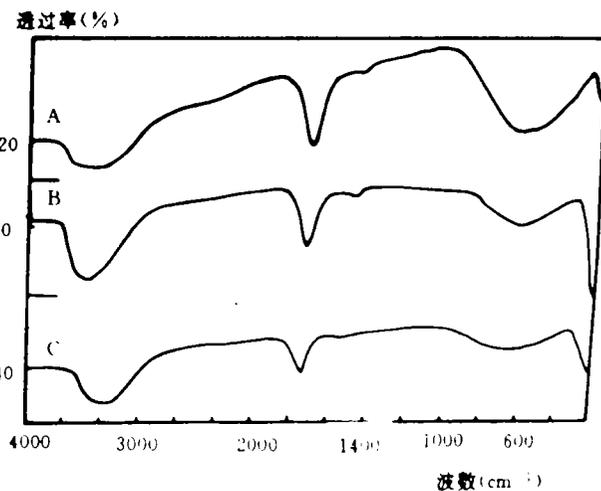


图 1 无水氯化镍红外光谱图

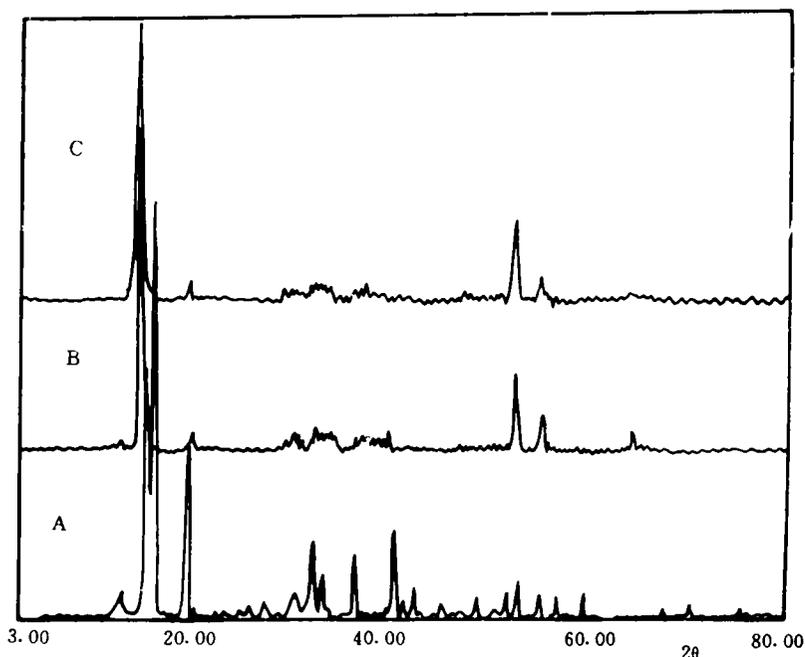


图2 无水氯化镍 X-Ray 衍射图

表1 无水氯化镍 X-Ray 衍射数据

A			B			C		
D	I/I <sub>0</sub>	2θ	D	I/I <sub>0</sub>	2θ	D	I/I <sub>0</sub>	2θ
5.329	100	16.62	5.793	100	15.28	5.790	100	15.29
5.446	59	16.26	1.735	17	52.70	1.734	22	52.23
5.534	55	16.00	1.661	7	55.23	1.726	13	52.99
6.6641*	7	13.32						

\* A 样第一衍射数据 B、C 两样最强衍射峰对应值即为第一衍射数据

由图 1 的 IR 光谱看, A、B、C 三样的 IR 图基本上一样, 各吸收峰的位置及峰型相似, 但并不完全一样, 首先各吸收峰的强弱是不同的, 比较而言, A 样在  $3500\sim 3000\text{cm}^{-1}$  之间有一宽吸收峰,  $1700\sim 1500\text{cm}^{-1}$  之间有一强吸收峰,  $800\text{cm}^{-1}$  之后有一宽的强吸收峰,  $300\sim 200\text{cm}^{-1}$  之间没有明显的吸收峰出现; B 样在  $3500\sim 3000\text{cm}^{-1}$  之间的吸收峰比  $1700\sim 1500\text{cm}^{-1}$  之间的吸收峰要强,  $800\text{cm}^{-1}$  之后的吸收峰是一弱的宽吸收峰; C 样情况基本上和 B 样相同, 不同处是 C 样在  $800\text{cm}^{-1}$  之后的吸收峰是一弱的宽峰, 而 B 样的这一宽吸收峰由一些很小的弱吸收峰组成的大峰, 从图 1 可明显看出, 三种无水氯化镍在  $300\sim 200\text{cm}^{-1}$  之间的 IR 图谱是不一样的, 说明它们之间的区别在低波数段。

由图 2 和表 1 可知, 三样的 X-Ray 衍射图和数据有差异。由图 2 知 A 样比 B、C 两样的衍射峰数多, 峰形尖锐, B 和 C 样的差异较小。从表 1 数据看, 三样的衍射强度最强的三组衍射数据中  $I/I_0=100$  的各有一组, 其对应的衍射角  $2\theta$  不相同。A 样  $I/I_0=100$  时的  $2\theta=16.62^\circ$ , B 和 C 样的  $2\theta$  分别为  $15.28^\circ$  和  $15.29^\circ$ , 这两样基本在同一角度, 表中列出的三组数据, 其衍射角分别为: A 样  $16.00^\circ\sim 52.99^\circ$ , B 样  $15.28^\circ\sim 55.23^\circ$ , C 样  $15.29^\circ\sim 55.99^\circ$ , 给出的 d 值 B、C 两

样相差不大而 A 样较 B、C 两样有明显不同, B、C 两样的  $1/L_0=100$  时对应的  $d$  值即为两样第一衍射峰的  $d$  值, 而 A 样的  $d_1$  为 6.641, 对应的  $1/L_0=7$ , 不是  $1/L_0=100$  时的  $d$  值, 且 A 样  $d_1$  对应的衍射角  $2\theta=13.32^\circ$ , 较 B 和 C 两样  $d_1$  对应的  $2\theta$  值小。由上述可知, 三种无水氯化镍因合成条件不同, 它们之间有明显不同处, 差异较大的在 A 与 B、C 之间, 而 B、C 两样尽管差异较小, 但也有不同点存在, 造成它们作为催化剂时, 有不同的适用条件, 由此可以断定, 三种无水氯化镍组成一样, 但其内部结构并不一样, 它们不是同一种无水氯化镍。

### 3.2 TEPBP、TEDPBP 和 TETPBP

由 Michaelis-Arbuzov Reaction, 采用相应的卤代芳烃和亚磷酸三乙酯分别以 A、B、C 三种无水氯化镍作反应催化剂, 用高纯氮气作保护气于一定温度下反应, 合成得到 TEPBP、TEDPBP 和 TETPBP 三种有机二磷酸酯, 对合成得到的三种酯分别经过重结晶提纯后, 测定它们的熔点、分析其 C、H 含量, IR 光谱分析, 确定其组成, 实验结果分别讨论如下。

合成得到的三种化合物, 分别用毛细管法, 在数字熔点仪上测其熔点, 结果见表 2。表中数据表明, 三种酯化合物的熔程都很短, 说明三种酯都很纯, 是纯化物, 除 TEPBP 熔点已有文献报道外, 其余二种化合物的熔点还未见有报道, 且 TEPBP 的熔点很接近文献值  $71\sim 72^\circ\text{C}$ 。

表 2 三种酯化合物的熔点

	TEPBP		TEDPBP		TETPBP	
	初熔	终熔	初熔	终熔	初熔	终熔
1	69.8	71.1	79.9	80.1	122.7	123.3
2	69.7	71.3	80.1	80.4	122.6	123.3
平均值	69.8	71.2	80.0	80.2	122.6	123.3

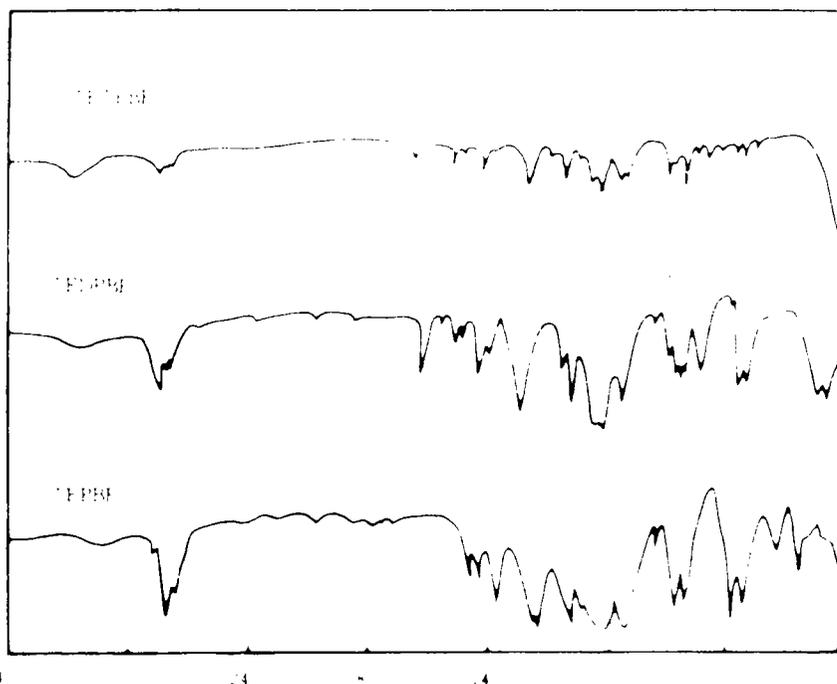


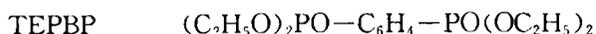
图 3 三种有机二磷酸酯的红外光谱图

合成得到的三种酯化合物的 IR 光谱图见图 3。从图 3 给出的三个 IR 光谱图来看,其图形基本相似,随合成原料的不同,三张红外图谱也有相应的变化。从 IR 看,它们属于一种类型的化合物。这三种化合物在  $1275\text{cm}^{-1}$  处有一吸收峰,此峰是磷酸酯的特征吸收峰<sup>[11]</sup>,苯环骨架中  $\text{C}=\text{C}$  键振动峰落在  $1600\sim 1400\text{cm}^{-1}$  处,随化合物中苯环含量的不同,其吸收峰的位置略有变化,但与文献报导相符<sup>[12]</sup>;  $830\sim 790\text{cm}^{-1}$  之间出现的吸收峰为对位取代苯环上的  $\text{C}-\text{H}$  振动吸收峰;磷酸酯化合物中的  $\text{P}=\text{O}$  振动峰出现在  $1250\text{cm}^{-1}$  和  $1100\text{cm}^{-1}$  附近,随其组成不同,峰的位置略有移动,  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  振动频率在  $1160\sim 950\text{cm}^{-1}$  范围,  $\text{P}-\text{C}$  键的振动频率在  $760\sim 620\text{cm}^{-1}$  范围内,磷酸酯中甲基和亚甲基的振动频率分别落在  $2990\sim 2800\text{cm}^{-1}$  区间和  $1490\sim 1370\text{cm}^{-1}$  区间<sup>[13]</sup>,上述各主要基团的振动频率和文献报道相符<sup>[14]</sup>。由于三种酯中苯环含量的不同,必然造成它们红外光谱图的不尽相同,吸收峰的位置有所移动,吸收峰的数目也不相同,特别是  $600\text{cm}^{-1}$  以下低波数处的差别更大,但这些对我们定性确定合成得到的三种化合物分别是三种酯并无多大影响,据 IR 光谱图分析结果,可以基本肯定这三种化合物分别为 TEPBP、TEDPBP、TETPBP。上述三种酯化合物的元素分析结果见表 3。

表 3 三种酯化合物元素分析结果

化合物元素	TEPBP		TEDPBP		TETPBP	
	测量值%	计算值%	测量值%	计算值%	测量值%	计算值%
C%	47.14	47.14	56.28	57.42	64.21	62.18
H%	6.83	6.78	6.52	6.69	5.55	6.37

三种酯的元素分析结果见表 3,从表 3 数据可知,测量的 C、H 含量和按其分子式计算得到的计算值之间均有一定的偏差,仪器分析会造成一定误差,表中数据误差均在允许范围内。由此可以确定合成得到的三种化合物均为我们所期望的化合物,结合它们的熔点,IR 光谱图及元素分析 C、H 含量可确定它们的分子式如下:



由此可以肯定我们合成得到的三种化合物为我们所要化合物。

#### 4 结论

1. 由含水结晶盐  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  通过不同方法脱水均可得到金黄色无水氯化镍,其外观和组成均相同,但其内部结构却不尽相同,表现在它们的 IR 谱图, X-Ray 衍射图谱催化活性等方面存有差异。

2. 无水氯化镍作为 Michaelis-Arbuzov Reaction 的催化剂时,对反应物有选择性,用不同组成的反应物料,则应选用不同方法脱水得到的无水氯化镍作催化剂,否则会得到负反应。

3. Michaelis-Arbuzov Reaction 的中间产物通过控制反应可以制得,得到的产物外观均为白色固体,通过相应的元素分析,IR 光谱分析及熔点测定,确定了它组成。

4. 第一次报道了两种有机二磷酸酯的熔点。

5. 合成得到的酯对进一步研究相应盐的结构提供了方便,为合成晶形镍盐提供了原料。

## 参 考 文 献

- [1] A. Clearfield and G. D. Smith, *Inorg. Chem.*, 1969, 431, 8
- [2] G. Alberti, U. Costantino and M. L. Luciani, *Gioragnatti; J. of Chromatography.* 1979, 180, 45~51
- [3] G. Alberti and U. Costantino, *J. Inorg. Nucl. Chem.*; 1978, 40, 113, ~1117
- [4] M. B. Dines, R. E. Cooksey, P. C. Grifflith and R. H. Lane, *Inorg. Chem.*; 1983, 22, 1003~1004
- [5] 汪海东, 郎恰, 彭广志等《盐湖研究》1991, 4, 36~41.
- [6] 董亚萍,《四价金属磷酸盐层柱状化合物——对苯基二磷酸锆/磷酸锆的合成及性质研究》, 研究生毕业论文
- [7] 王金星,《四价金属磷酸盐层柱状化合物——4, 4'—取苯二磷酸锆/磷酸锆的合成及性质研究》, 研究生毕业论文
- [8] T. M. Balthazor and R. C. Grabiak, *J. Ory. Chem.*, 1980, 45, 5425~5426
- [9] Aromatiche Phosphorsauraster and Phosphinsan—Reaster *Chem. Ber.* 1970, 103, 2428~2436
- [10] 《催化剂手册》, 化学工业出版社, 1981, 576~785.
- [11] G. Alberti, R. Bertrami, U. Costantino and J. P. Gupt, *J. Inory. Nucl. Chem.*, 1977, 39, 1057.
- [12] 卢涌泉, 邓振化,《实用红外光谱解析》电子工业出版社, 1989, 8.
- [13] 黄鸣龙著,《红外光谱与在机化合物分子结构的关系》.
- [14] F. L. Boschke, Ed. , *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds.*

## Synthesis of Dehydrated Nickel Chloride and Aromatic Diphosphonate Tetrathyl Ester

Dong Ya Ping Lang Yi Guang Zhi peng

(*Qinghai Institute of Salt Lake, Academic Simia, Xining 810008*)

### Abstract

The reaction of 1, 4—dibromobenze, 4, 4 - dibrombipheny 1 of P— dibromotriphenyl with triethyl phosphite in the presence of dehydrated diphosphonated tetraethyl ester.

**Key word:** Dehydrated nickel chloride, Organ diphosphonate tetraethylester, Layered compounds.