

文章编号:1674-2869(2016)02-0114-06

## 两种二甲叉磷酸衍生物的合成

潘志权,余 丽,程清蓉

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**以乙醇胺和3-氨基吡啶为原料分别与甲醛和亚磷酸通过 Manich 反应合成了乙醇胺二甲叉磷酸和3-氨基吡啶二甲叉磷酸,并对乙醇胺二甲叉磷酸的合成条件进行了探讨研究,最终确定了其最佳合成条件:当乙醇胺:亚磷酸:甲醛=1:2:3.5(摩尔比),反应温度为100℃,回流时间为3h时,产品的收率(以乙醇胺计)为77.3%,以同样方法合成的3-氨基吡啶二甲叉磷酸的收率(以3-氨基吡啶计)为80.1%。产物通过红外光谱、 $^{31}\text{P}$ -NMR谱、 $^1\text{H}$ -NMR谱和元素分析方法进行了表征。

**关键词:**Manich反应;乙醇胺二甲叉磷酸;3-氨基吡啶二甲叉磷酸

中图分类号:O69 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2016.02.003

## Synthesis of Dimethylene Phosphoric Acid Derivatives

PAN Zhiquan, YU Li, CHENG Qingrong

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Ethanolamine dimethylenephosphonic acid and P, P'-[[ (3-pyridinyl-methyl) imino] bis (methylene)] bis-phosphonic acid were synthesized by Manich reaction with ethanolamine and 3-pyridinemethanamine as raw materials, respectively. The optimum synthesis conditions for ethanolamine dimethylenephosphonic acid were as follows: the mole ratio of ethanolamine, phosphorous acid and formaldehyde was 1: 2: 3.5, the reaction temperature was 100℃, and the reaction time was 3.5 h. The yield was about 77.3% (based on ethanolamine). P, P'-[[ (3-pyridinylmethyl) imino] bis (methylene)] bis-phosphonic acid was obtained by the same method and the yield was about 80.1% (based on 3-pyridinemethanamine). The products were characterized by infrared spectroscopy,  $^{31}\text{P}$ -NMR and  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy and elemental analysis.

**Keywords:** manich reaction; ethanolamine dimethylenephosphonic acid; P, P'-[[ (3-pyridinylmethyl) imino] bis (methylene)] bis-phosphonic acid

## 1 引 言

磷化工和石油化工是我省的重点支柱产业,其中金属输液管道的结垢和腐蚀是工业生产面临的两大问题。化工行业输送矿浆和磷酸的管道由于结垢阻塞致使生产效率大大降低,结垢问题甚至造成工厂的停产、停工,每年因管道结垢和腐蚀等问题导致了很严重的经济损失<sup>[1]</sup>。石油输送也由于管道的腐蚀造成不小的损失,迫切需要开发具有阻垢和缓蚀作用的阻垢缓蚀剂来解决产业面临的问题<sup>[2]</sup>,使用阻垢剂已经成为目前控制结垢的最

常用最有效的方法之一<sup>[3]</sup>,目前所用的阻垢剂大多是含有N、O和P的有机多齿配体化合物,例如乙二胺四乙酸、乙二胺四甲叉膦酸、氮川三甲叉膦酸、二乙烯三胺五甲叉膦酸等<sup>[4-5]</sup>,其中,二甲叉膦酸衍生物是一类良好的阻垢剂,同时又具有较好的缓蚀作用<sup>[6]</sup>,这类阻垢剂都含有两个磷酸基团直接与碳原子相连接,比C—O—P键要稳定<sup>[7-8]</sup>,一般它们化学稳定性好、耐高温、有一定的阈值效应等多种优点,因此膦酸衍生物广泛用于阻垢缓蚀剂<sup>[9]</sup>。

孙延晖等<sup>[10]</sup>曾用乙醇胺、三氯化磷和甲醛为

收稿日期:2015-12-17

作者简介:潘志权,博士,教授. E-mail: yuliand@126.com

原料合成过乙醇胺二甲叉磷酸,由于 $\text{PCl}_3$ 有剧毒,有刺激性和强腐蚀性,且遇水会发生激烈反应,甚至可能引起爆炸,在使用过程中非常不安全,并且 $\text{PCl}_3$ 对环境有危害,过多的使用 $\text{PCl}_3$ 对水体造成严重污染.本文设计用亚磷酸代替 $\text{PCl}_3$ 来合成带有甲叉磷酸基团的化合物,有以下几个优点:利用了精细化工和医药化工用的 $\text{PCl}_3$ 进行氯化反应产生的副产物亚磷酸,减少 $\text{PCl}_3$ 对环境的污染;提高了磷资源利用率;满足了磷化工和石油化工输管道的阻垢和防腐的需要,也不会带来由于阻垢剂的加入而引起的污染,对推动磷化工产业及石油化工的发展有十分重要的作用.

本研究乙醇胺和3-氨基吡啶为原料,通过Manich反应<sup>[11-12]</sup>,分别合成了乙醇胺二甲叉磷酸和3-氨基吡啶二甲叉磷酸<sup>[13-14]</sup>,并对乙醇胺二甲叉磷酸的合成条件<sup>[10]</sup>进行了研究,通过红外光谱, $^{31}\text{P}$ -NMR谱, $^1\text{H}$ -NMR谱和元素分析对产物进行了表征.

## 2 实验部分

### 2.1 实验药品

乙醇胺,化学纯;3-氨基吡啶,分析纯;甲醛溶液(质量分数37%),分析纯;无水乙醇,分析纯;浓盐酸,分析纯;氢氧化钠,分析纯;均购于国药集团化学试剂有限公司.

### 2.2 主要仪器设备

实验过程所用仪器设备主要为SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵,DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,DZF-6050真空干燥箱,RE-5298旋转蒸发仪,ML204电子天平,FT-IR红外光谱仪,BRUKER-DRX300核磁共振仪.

### 2.3 实验步骤

**2.3.1 乙醇胺二甲叉磷酸的合成** 在装有机机械搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗以及回流冷凝管的500 mL四口烧杯中加入乙醇胺12.2 g(0.2 mol),用恒压滴液漏斗缓慢加入盐酸15 mL,冷却至30℃以下,然后缓慢加入亚磷酸32.8 g(0.4 mol),升温至50℃,然后慢慢滴加甲醛溶液45 mL,反应30 min,升温至100℃,回流3 h.最后所得溶液为浅黄色.产物中加入少量去离子水,混合均匀后在旋转蒸发器中旋蒸,浓缩,反复3~4次.得到黄色油状液体,倒入三口烧瓶中,滴加无水乙醇重结晶,冷却后洗出白色固体,过滤,产物在60℃下真空干燥,得到38.5 g白色固体,产率为77.3%.

**2.3.2 3-氨基吡啶二甲叉磷酸的合成** 在装有机机械搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗以及回流冷凝管的500 mL四口烧杯中加入3-氨基吡啶10.8 g(0.1 mol),浓HCl 16 mL,适量的去离子水,亚磷酸32.8 g(0.4 mol)混合,机械搅拌,120℃下回流1 h,然后用恒压漏斗滴加甲醛9.0 g(0.3 mol),滴加时间约为1 h,滴加完毕后,再回流1 h.得到淡黄色液体.产物中加入少量去离子水,混合均匀后在旋转蒸发器中旋蒸,浓缩,反复3~4次.得到黄色油状液体,倒入三口烧瓶中,滴加无水乙醇重结晶,冷却后洗出黄色粘稠状物质,过滤,产物在60℃下真空干燥,得到23.7 g白色固体,产率为80.1%.

## 3 结果与讨论

### 3.1 合成路线

**3.1.1 乙醇胺二甲叉磷酸的合成** 乙醇胺二甲叉磷酸的合成路线如图1所示.

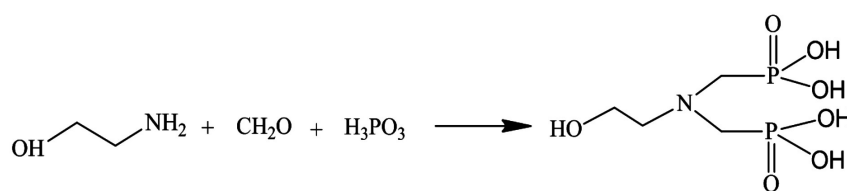


图1 乙醇胺二甲叉磷酸的合成路线图

Fig. 1 Synthesis route for the ethanolamine dimethylenephosphonic acid

**3.1.2 3-氨基吡啶二甲叉磷酸的合成** 相比于孙延晖等<sup>[10]</sup>用乙醇胺、三氯化磷和甲醛为原料合成乙醇胺二甲叉磷酸的方法,本文则是用亚磷酸代替了三氯化磷,反应后将产品浓缩,直接用乙醇重结晶,过滤,得到白色粉末,不再用吡啶来精制产品,不会有粘稠的沉淀难处理的问题,使得合成

工艺更简单,并且可直接得到精制的产品.另外,用亚磷酸代替三氯化磷,也减少了对环境的污染.本文还探讨了乙醇胺二甲叉磷酸的最佳合成条件<sup>[10]</sup>,并通过这个最佳合成条件合成了相似的产物3-氨基吡啶二甲叉磷酸.宋俊玲等<sup>[13]</sup>在用3-氨基吡啶二甲叉磷酸与金属盐合成配合物时简要提及

到了3-氨基吡啶二甲叉磷酸合成方法,由于3-氨基吡啶二甲叉磷酸与乙醇胺二甲叉磷酸是同一类型的反应,本文用优化了的乙醇胺二甲叉磷

酸的合成方法合成了3-氨基吡啶二甲叉磷酸,使得合成工艺更简单,产率大大提高.其合成路线见图2.

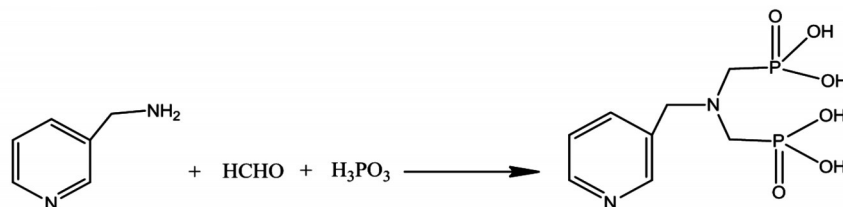


图2 3-氨基吡啶二甲叉磷酸的合成路线图

Fig. 2 Synthesis route for the P, P'-[[3-pyridinylmethyl] imino] - bis (methylene) bis-phosphonic acid

### 3.2 乙醇胺二甲叉磷酸反应条件的确定

3.2.1 反应配比的选择 根据合成方案,固定其它反应条件,分别改变亚磷酸和甲醛的物质的量,结果如下图3所示,确定最佳反应用量:当 $n(\text{乙醇胺}):n(\text{甲醛})=1:3$ ,甲醛过量50%,亚磷酸与乙醇胺投料比为1:2.5时,即反应产率最高,为73.9%.

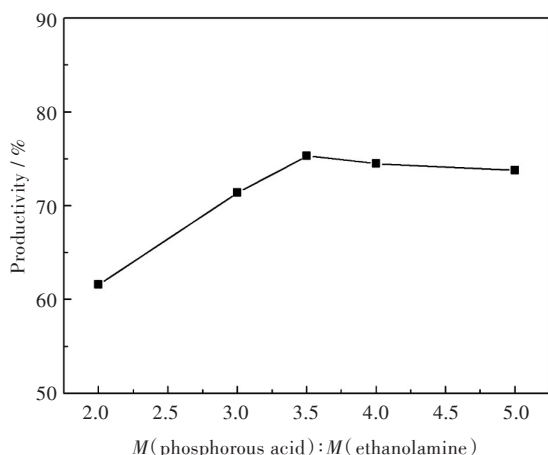


图3 亚磷酸与乙醇胺的投料比对产率的影响

Fig. 3 Effect of molar ratio of phosphorous acid and ethanol amine on yield

当亚磷酸与乙醇胺投料比为1:2.5,乙醇胺为0.2 mol,亚磷酸的量为41 g时,探讨甲醛的用量对产率的影响.结果如图4所示,最佳反应用量为 $n(\text{乙醇胺}):n(\text{乙醇胺}):n(\text{甲醛})=1:2.5:3.5$ 时,反应产率最高,为73.9%.

3.2.2 反应时间的选择 固定其它反应条件, $n(\text{乙醇胺}):n(\text{乙醇胺}):n(\text{甲醛})=1:2.5:3.5$ ,乙醇胺为0.2 mol,亚磷酸的量为41 g,甲醛的量为57.4 mL,探讨不同时间对产率的影响,关系如图5所示.最佳反应时间为3 h,此时产率为75.7%.

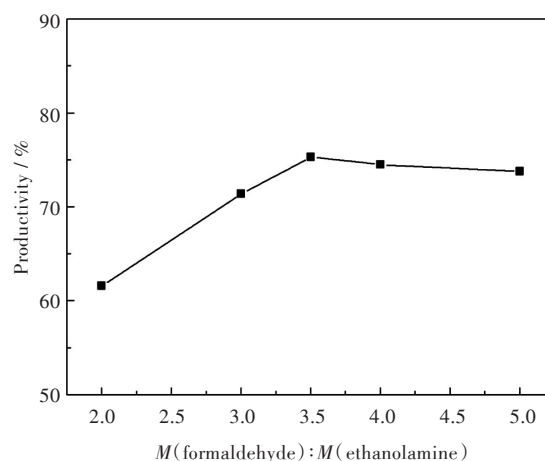


图4 甲醛与乙醇胺的投料比对产率的影响

Fig. 4 Effect of molar ratio of formaldehyde and ethanol amine on yield

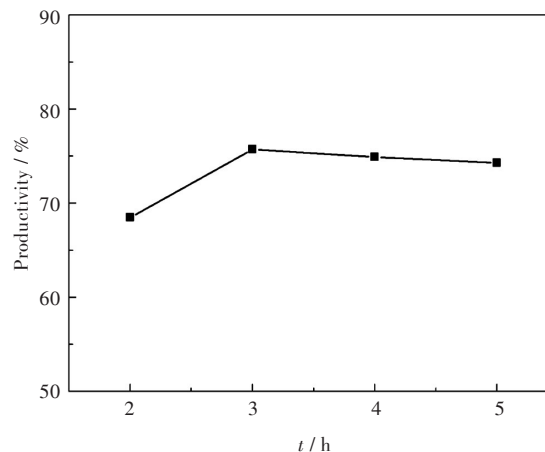


图5 反应时间对产率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on yield

3.2.3 反应温度的选择 固定其它反应条件, $n(\text{乙醇胺}):n(\text{乙醇胺}):n(\text{甲醛})=1:2.5:3.5$ ,当乙醇胺为0.2 mol,亚磷酸的量为41 g,甲醛量为

57.4 mL,回流时间3 h,探讨反应温度对产率的影响,关系如图6所示. 确定最佳反应温度为100 ℃,此时产率为77.3%.

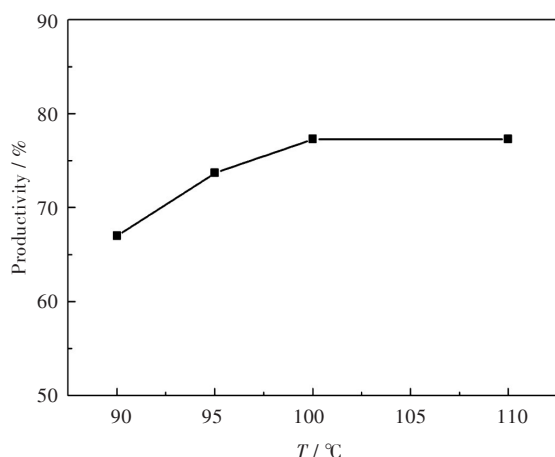


图6 反应温度对产率的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on yield

还有一个因素对产率有影响,催化剂HCl的用量. 固定其它反应条件,当 $n(\text{乙醇胺}):n(\text{乙醇胺}):n(\text{甲醛}) = 1:2.5:3.5$ ,乙醇胺为0.2 mol,亚磷酸的量为41 g,甲醛量为57.4 mL,回流时间3 h,反应温度为100 ℃,探讨反应温度对产率的影响,见图7,当HCl的用量为15 mL时,反应产率最高,为73.7%.

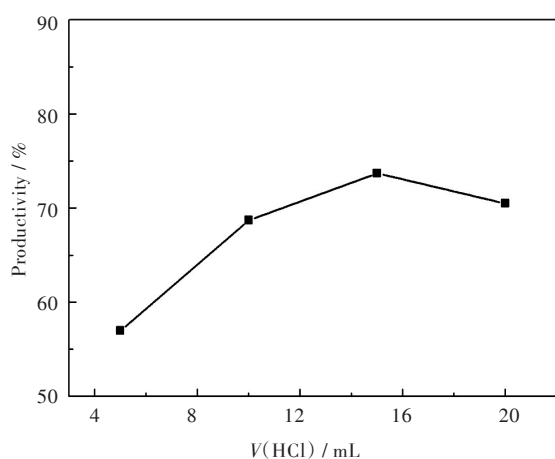


图7 HCl的用量对产率的影响

Fig. 7 Effect of HCl dosage on yield

以上结果表明,乙醇胺二甲叉磷酸的最佳反应条件为,乙醇胺:亚磷酸:甲醛=1:2.5:3.5(摩尔比),反应温度为100 ℃,回流时间为3 h,催化剂用量为15 mL,在最优化条件下,产率为77.3%.

### 3.3 表征

#### 3.3.1 傅里叶红外光谱仪分析

乙醇胺二甲叉磷酸的红外光谱见图8. 其中,

3 343  $\text{cm}^{-1}$ 是—OH伸缩振动峰,2 983  $\text{cm}^{-1}$ 以及2 939  $\text{cm}^{-1}$ 是 $\text{CH}_2$ 伸缩振动峰,1 654  $\text{cm}^{-1}$ 是 $\text{CH}_2$ 弯曲振动峰,1 210  $\text{cm}^{-1}$ 是 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动峰,1 055  $\text{cm}^{-1}$ 和1 027  $\text{cm}^{-1}$ 是 $\text{P}-\text{O}$ 伸缩振动峰.

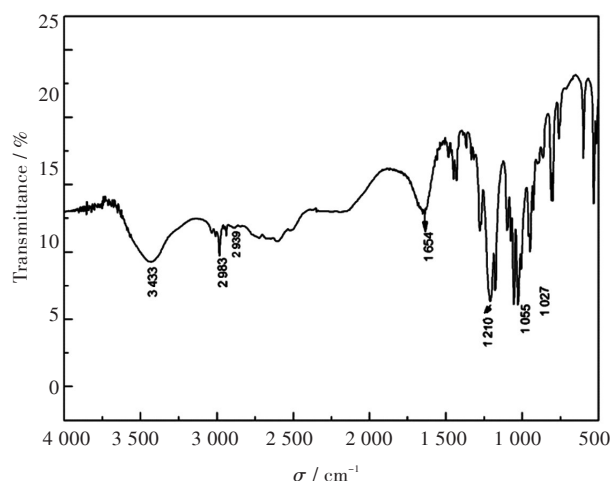


图8 乙醇胺二甲叉磷酸的红外图

Fig. 8 FT-IR spectrum of ethanolamine dimethylenephosphonic acid

3-氨基吡啶二甲叉磷酸的红外光谱见图9. 3 417  $\text{cm}^{-1}$ 是游离的—OH伸缩振动峰,3 053  $\text{cm}^{-1}$ 是— $\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰,1 633  $\text{cm}^{-1}$ 和1 547  $\text{cm}^{-1}$ 是— $\text{CH}_2$ 弯曲振动峰,1 228  $\text{cm}^{-1}$ 是 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动峰,1 034  $\text{cm}^{-1}$ 和1 003  $\text{cm}^{-1}$ 是 $\text{P}-\text{O}$ 伸缩振动峰.

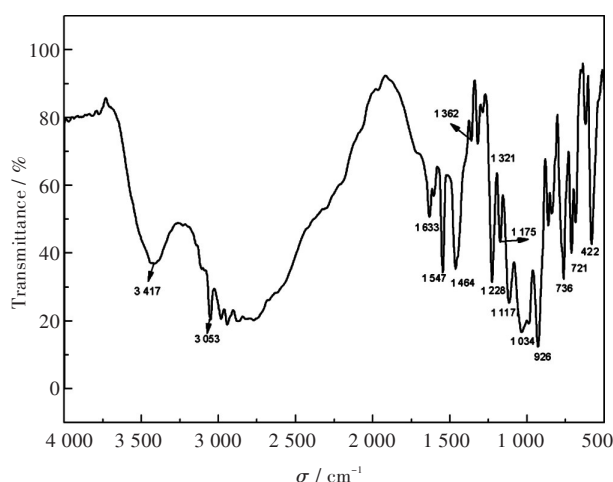


图9 3-氨基吡啶二甲叉磷酸的红外图

Fig. 9 FT-IR spectrum of P, P'-[[ (3-pyridinylmethyl) imino] bis (methylene)] bis-Phosphonic acid

3.3.2 核磁共振仪分析 乙醇胺二甲叉磷酸的 $^{31}\text{P}$ -NMR谱和 $^1\text{H}$ -NMR谱分别见图10和图11.

从图10中可以看出乙醇胺二甲叉磷酸 $^{31}\text{P}$ -NMR谱中只出现了一个峰(其中一个为溶剂 $\text{D}_2\text{O}$ 的峰),它的峰的化学位移在6.91.

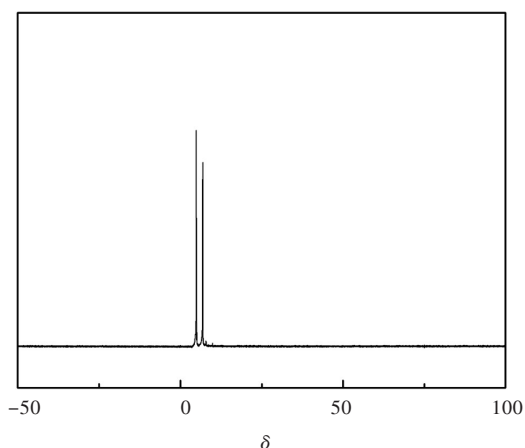


图10 乙醇胺二甲叉磷酸的 $^{31}\text{P}$ -NMR谱  
Fig. 10  $^{31}\text{P}$ -NMR spectrum of ethanolamine dimethylenephosphonic acid

从图11中可以看出,在化学位移4.07、3.26和3.21出现了三组核磁共振峰(其中化学位移4.80处是溶剂峰),其峰面积比为1:1:2,分别对应于与羟基相邻的亚甲基的氢、乙醇胺上与氮相邻亚甲基的氢和磷酸相邻的亚甲基上的氢,这与产物的结构式完全相符,在P-NMR出现了6.91的峰,也符合二甲叉磷酸的一般规律.与孙延晖等人合成的乙醇胺二甲叉磷酸的 $^{31}\text{P}$ -NMR的化学位移7.74比较接近.

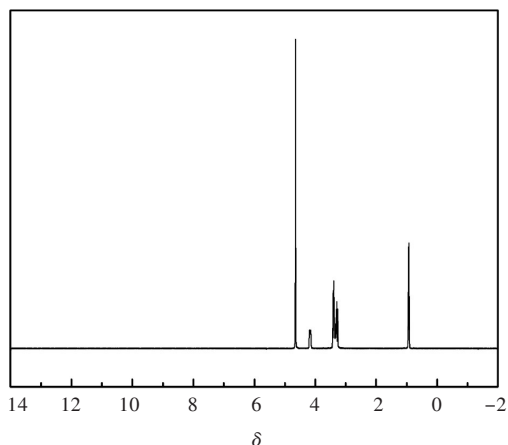


图11 乙醇胺二甲叉磷酸的 $^1\text{H}$ -NMR谱  
Fig. 11  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of ethanolamine dimethylenephosphonic acid

3-氨基吡啶二甲叉磷酸的 $^{31}\text{P}$ -NMR和 $^1\text{H}$ -NMR谱分别见图12和图13.

图12中只出现了一个单峰,它的峰的化学位移在10.71.从图13可以看出在化学位移3.50处是 $\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3$ 的峰(其中化学位移4.80处是溶剂 $\text{D}_2\text{O}$ 峰),化学位移4.76是吡啶 $\text{pyridine}-\text{CH}_2-\text{N}$ ,化学位移8.09是C(4)H,化学位移8.11是结构C(5)H,化学位移8.73处是C(3)H的峰,化学位移

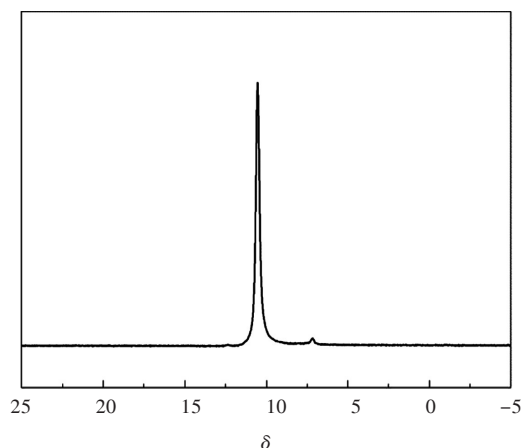


图12 3-氨基吡啶二甲叉磷酸的 $^{31}\text{P}$ -NMR谱  
Fig. 12  $^{31}\text{P}$ -NMR spectrum of  $P, P'-[[3\text{-pyridinylmethyl}]\text{imino}]\text{bis(methylene)]bis-Phosphonic acid}$

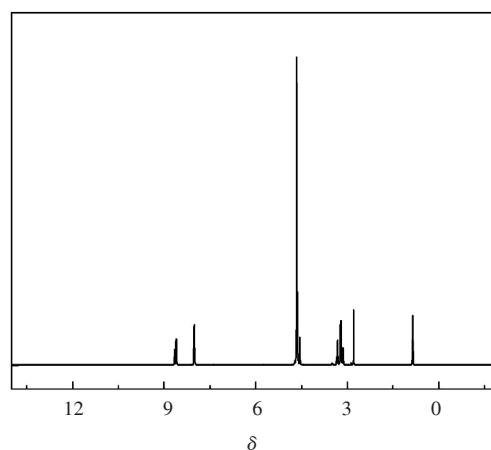


图13 3-氨基吡啶二甲叉磷酸的 $^1\text{H}$ -NMR谱  
Fig. 13  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of  $P, P'-[[3\text{-pyridinylmethyl}]\text{imino}]\text{bis(methylene)]bis-Phosphonic acid}$

8.81处是C(2)H的峰,其峰面积比约为4:2:1:1:1:1,这与产物结构式完全符合,在 $^{31}\text{P}$ -NMR出现了化学位移10.71的峰,这也符合一般二甲叉磷酸的一般规律,说明合成的产物是3-氨基吡啶二甲叉磷酸.

3.3.3 元素分析 测得乙醇胺二甲叉磷酸各元素的质量分数为C:18.56%;H:5.08%.(理论值分别为C:19.29%;H:5.26%.)

测得3-氨基吡啶二甲叉磷酸各元素的质量分数为C:32.56%;H:5.08%;N:9.58%.(理论值分别为C:32.53%;H:4.98%;N:9.23%.)

## 4 结 语

本文分别以乙醇胺、3-氨基吡啶为主要原料合成了乙醇胺二甲叉磷酸和3-氨基吡啶二甲叉磷酸.通过反应物料配比、反应时间、反应温度三个影响因素确定了合成乙醇胺二甲叉磷酸的最



佳合成条件,为 $n(\text{乙醇胺}):n(\text{亚磷酸}):n(\text{甲醛})=1:3:3.5$ ,反应温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,回流时间为 $3\text{ h}$ ,产率为 $77.3\%$ ,以同样方法合成了3-氨基甲基吡啶二甲叉磷酸,产率为 $80.1\%$ 。通过红光谱, $^{31}\text{P}$ -NMR谱, $^1\text{H}$ -NMR谱和元素分析对产物进行了表征。

#### 参考文献:

- [1] 杨寨.海上某油田海底管线的腐蚀失效原因[J].腐蚀与防护,2016,37(1):76-77.  
YANG Z. The corrosion failure reason of submarine pipelines in offshore oilfields [J]. Corrosion & protection, 2016, 37(1): 76-77.
- [2] 陈新萍,高清河,杨世海.大庆外围低渗透油田结垢分析及解决措施[J].大庆师范学院报,2005,25(4):1-2.  
CHEN X P, GAO Q H, YANG S H. Scaling analysis and solution of low permeability oil field in Daqing [J]. Journal of Daqing normal university, 2005, 25(4): 1-2.
- [3] 孙咏红,周晓慧,马磊,等.绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸钠的合成[J].大连铁道学院学报,2004,25(1):93-95.  
SUN Y H, ZHOU X H, MA L, et al. Synthesis of polyepoxysuccinate as green scale inhibitor [J]. Journal of Dalian railway institute, 2004, 25(1): 93-95.
- [4] 巨敏,李宏伟,刘军海.缓蚀阻垢剂制备及其应用的研究进展[J].化学工业与工程技术,2011,32(4):45-47.  
JU M, LI H W, LIU J H. Research progress of preparation and application of scale and corrosion inhibitor [J]. Journal of chemical industry & engineering, 2011, 32(4): 45-47.
- [5] 周红,冯露,王娅,等.合成二乙烯三胺五甲叉磷酸的质谱分析及其阻垢性能[J].武汉工程大学学报,2015,37(3):1-2.  
ZHOU H, FENG L, WANG Y, et al. ES-MS analysis of synthesis products diethylene triamin pentamethylene phosphonic acid and its scale inhibition of sodium salt [J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2015, 37(3):1-2.
- [6] 尹小红,徐家业,陈华.甲叉型磷酸钠的合成及阻垢性能的研究[J].西安石油学院学报,1997,12(2):50-51.  
YIN X H, XU J Y, CHEN H. Synthesis of sodium methylene phosphonates and inhibition of their scale inhibiting properties[J]. Journal of Xi'an petroleum institute, 1997, 12(2): 50-51.
- [7] 何好启,袁斌,吕松.2,5-二氨基己二酸四亚甲基膦酸的阻垢缓蚀性能研究[J].工业水处理,2008,28(8):41-45.  
HE H Q, YUAN B, LYU S. Research on the scale and corrosion inhibition performance of 2,5- diaminoadipic acid tetramethylidene phosphonic acid [J]. Industrial water treatment, 2008, 28(8): 41-45.
- [8] VOJTECH K, JAN K, PETR H, et al. Aminoalkylbis(phosphonates): their complexation properties in solution and in the solid state [J]. Berichte der deutschen, chemischen geseushaft, 2007(2):333-344.
- [9] NEIL A C, CHRISTOPHER I P, DAVID J H, et al. The synthesis of novel bisphosphonates as inhibitors of phosphoglycerate kinase (3-PGK) [J]. Journal of the chemical society, perkin transactions, 2000(1):421-437.
- [10] 孙延晖,宋健,姚成.乙醇胺二甲叉磷酸的合成[J].化工时刊,2002(6):51-52.  
SUN Y H, SONG J, YAO C. Study on synthesis of ethanolamine dimethylenephosphoule acid [J]. Journal of chemical engineering, 2002(6):51-52.
- [11] ANNIE B S W, CHOI N, FAILLA S, et al. First structural characterisation of an amino phosphonate monoester metal complex [J]. Journal of the chemical society-dalton transactions, 1994(22):3333-3334.
- [12] 万道正.曼希尼反应和曼希尼碱化学[M].北京:科学出版社,1986:75-82.
- [13] SONG J L, MAO J G, SUN Y Q. Novel hybrid porous 3d networks of lead(ii) diphosphonate and triphosphonate containing 1,3,5-benzenetricarboxylate [J]. European journal of inorganic chemistry, 2003(23):4218-4226.
- [14] SONG J L, MAO J G, SUN Y Q. New metal phosphonates containing coordination piperazine or pyridyl groups [J]. Journal of solid state chemistry, 2005, 178: 3514-3521.

本文编辑:张 瑞