

摘 要

本文合成了系列含酚羟基的新型反应型环氧树脂有机磷阻燃剂和含烯键的反应型聚苯乙烯有机磷阻燃剂,并对阻燃剂的阻燃性进行了测试和评价。

分析了 DOPO-HQ 合成釜残中副产物的主要成分,确定了两个主要副产物的结构为 *o*-2DOPO-HQ(2,3-双(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)-1,4-苯二酚)的两个异构体;通过实验,确定了 DOPO-HQ 生产过程中 *o*-2DOPO-HQ 产生的原因和产生机理,并据此优化了 DOPO-HQ 生产的反应条件。由于 *o*-2DOPO-HQ 含有两个活性羟基,并且磷含量比 DOPO-HQ 更高,有可能是更好的反应型环氧树脂阻燃剂。因此,以 DOPO-HQ 为原料通过氧化、加成两步反应合成了 *o*-2DOPO-HQ;阻燃性测试表明 *o*-2DOPO-HQ 具有优异的阻燃性能。

采用 Pd 催化的方法首次实现了 DOPO 与卤代酚的交叉偶联,合成了新型含酚羟基的反应型 DOPO 基环氧树脂阻燃剂;在此基础上实现了 2-(2-羟基苯基)苯基次磷酸(HPPA)和二苯基氧化膦(DPO)与卤代酚的偶联,合成了新型反应型有机磷环氧树脂阻燃剂。

通过 Baylis-Hillman 溴化物(BHB)与亲核试剂 RⁿR^mP(O)H 的反应,首次提出了采用 S_N2-S_N2' 反应合成 2-亚甲基-3-磷酰基链烷酸酯(MPA)类化合物的方法。将 2-((二苯基磷酰)(苯基)甲基)丙烯酸甲酯 (MPA-1)作为反应型有机磷阻燃剂单体,通过自由基反应嵌入聚苯乙烯分子结构中,阻燃性测试表明 MPA-1 可显著提高聚苯乙烯的阻燃性。

关键词: 反应型; 有机磷; 阻燃剂; DOPO; 磷酰基链烷酸酯

The Synthesis and Flame Retardance of Reactive-type Organophosphorus Flame Retardants

Abstract

A series of novel phenolic hydroxyl-containing reactive-type organophosphorus flame retardants used in epoxy resins and alkene-containing reactive-type organophosphorus flame retardants used in polystyrene were synthesized. The flame retardances were tested and evaluated.

By-products in the bottom products during the production of DOPO-HQ were analyzed, the structures of the two main by-products were identified as two isomers of *o*-2DOPO-HQ (2,5-bis(6-oxido-6H-dibenz[*c,e*][1,2]oxaphosphorin-6-yl)benzene-1,4-diol); causes and mechanism for the production of *o*-2DOPO-HQ were found during the synthesis of DOPO-HQ through experiments, and the conditions on production of DOPO-HQ were optimized. Since two active hydroxyl groups were present in the molecule of *o*-2DOPO-HQ with higher phosphorus content than DOPO-HQ, *o*-2DOPO-HQ should be good reactive-type flame retardant for epoxy resins. Therefore, *o*-2DOPO-HQ was synthesized starting from DOPO-HQ through successive oxidation and addition reactions; *o*-2DOPO-HQ exhibited excellent flame retardance according to flammability testing results.

The cross-coupling reaction of DOPO with halogenated phenols were achieved for the first time, novel phenolic hydroxyl-containing reactive-type DOPO-based flame retardants used in epoxy resins were synthesized; the cross-coupling reactions of 2'-hydroxybiphenyl-2-ylphosphinic acid (HPPA) or diphenyl phosphine oxide (DPO) with halogenated phenols were studied according to the above result, new reactive-type flame retardants used in epoxy resins were synthesized.

An approach for the synthesis of 2-methylene-3-phosphorylalkanoates (MPA) via S_N2-S_N2' reactions of Baylis-Hillman bromides (BHB) with $R^1R^2P(O)H$ was put forward for the first time. Methyl 2-((diphenyl-phosphoryl)(phenyl)methyl)acrylate(MPA-1) was incorporated into polystyrene as reactive-type organophosphorus flame retardant monomer via radical polymerization, flammability testing results shown that MPA-1 greatly improved flammability of polystyrene.

Key Words : Reactive-type ; Organophosphorus ; Flame Retardant ; DOPO ; Phosphorylalkanoate

独创性说明

作者郑重声明：本博士学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含为获得大连理工大学或者其他单位的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

作者签名： 杨道成 日期： 2009.12.16

大连理工大学学位论文版权使用授权书

本人完全了解学校有关学位论文知识产权的规定，在校攻读学位期间论文工作的知识产权属于大连理工大学，允许论文被查阅和借阅。学校有权保留论文并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印、或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

学位论文题目：反2型有机磷阻燃剂的合成与阻燃性能研究

作者签名：杨连成 日期：2009 年 12 月 16 日

导师签名：徐晓子 日期：2009 年 12 月 16 日

引 言

随着高分子材料工业的发展,塑料、橡胶、纤维等合成材料,越来越广泛地用于建筑、化工、军事及交通等领域,因其作为高分子材料的易燃性,阻燃技术受到全球性的关注。预计2009年全球阻燃剂需求总量将达220万t/a^[1],今后几年仍将以年均4-5%的速度持续增长,其发展趋势则是在提高阻燃性能的同时,更加注重环保与生态安全。

从上世纪六十年代开始,卤系阻燃剂就已经在众多高分子阻燃材料领域中广泛应用。这是因为这类阻燃剂,特别是溴系阻燃剂,阻燃效率高、生产成本较低和优异的价格比使其在市场上具有很强的竞争力。然而,人们对火灾现场深入研究后发现采用卤系阻燃剂的聚合物在燃烧过程中会产生大量的有毒、腐蚀性气体和烟雾,使人窒息而死,其危害性比火灾本身更为严重。随着世界各国公众环保意识的增强,人们对卤系阻燃剂使用的安全性寄予了极大的关注,阻燃剂的无卤化已经成为当前和今后阻燃剂研究领域的前沿性课题。

2007年5月,全国阻燃学术会议在山东召开。与会代表普遍认为,无卤阻燃剂将成为未来我国阻燃剂发展的方向^[2]。尽管许多溴系阻燃剂已经被证明对人和环境无害,但由于各国对毒性定义和标准不统一以及检测方法的差别,鉴定含卤阻燃剂无害性困难很大,卤系阻燃产品已受到越来越严格的检查,人们对卤系阻燃剂的使用十分审慎。随着公众对含卤素阻燃产品的危险性认知度的提高,越来越多的消费者选择使用无卤素电子产品;许多生产商也自愿地从他们的生产线中淘汰卤素阻燃产品。开发卤系阻燃剂(特别是溴系阻燃剂)的代用品,逐步实现阻燃剂的无卤化,已经成为阻燃剂发展的必然趋势。

与备受争议的卤系阻燃剂形成鲜明对比,无卤的有机磷系阻燃剂在阻燃剂领域备受关注。磷系阻燃剂的优点是阻燃效率高,阻燃过程中不产生有毒或有腐蚀性的气体,烟的生成量也较少,因此有机磷系阻燃剂已经成为阻燃剂中发展最快的品种之一。在有机磷系阻燃剂中,反应型有机磷阻燃剂由于阻燃剂分子以共价键形式嵌入聚合物母体之中,在使用过程中阻燃剂分子不发生迁移,阻燃更加持久、高效,因此成为阻燃剂研究领域的热点。

在高分子材料中,环氧树脂和聚苯乙烯是两类重要的高分子材料。环氧树脂具有高拉伸强度和模量、低固化收缩率、良好的耐潮气性能、耐化学药品性及电绝缘性,对多种基材都有高的粘结力,并且具有易加工成型、应力传递较好和成本低廉等优点,被广泛应用于电子电器产品中。预计到2010年,我国环氧树脂总需求量将达885万吨^[3],而

大部分环氧树脂需要进行阻燃处理。据预测，2010 年我国聚苯乙烯产能将达到 483 万 t/a^[4]，而聚苯乙烯属易燃链反应聚合物，开发聚苯乙烯的阻燃剂势在必行。

本文着重研究反应型有机磷阻燃剂的合成及其在环氧树脂和聚苯乙烯中的应用。首先，本文对反应型有机磷阻燃剂及其相关理论进行概述。

1 文献综述

1.1 阻燃研究的必要性

高分子材料由于具有优异的耐化学腐蚀性、力学性能、耐热性以及质轻等特点,已广泛应用于航空、航天、电子、机械、化工等领域。由于绝大多数高分子材料在空气中是可燃或易燃的,在给人们的生产和生活带来巨大利益的同时,也使人们面临新的火灾威胁。高分子材料被引燃燃烧时,其发热量高,同时释放出大量烟尘和毒气,会给人类和环境带来极大的危害。高分子材料燃烧引发的火灾事故已成为一个严重的社会问题。美国消防管理局(US Fire Administration)的统计数据表明,1995-2004年,美国住宅火灾致死人数占火灾总致死人数的83%,受伤人数占总受伤人数的79%,其中大部分火灾与高分子材料的引燃有关^[5]。在美国,每年火灾死亡约4000人,伤约20000人,直接经济损失约100亿美元。在欧洲,每年火灾致死超过5000人,直接火灾损失为全欧GDP的0.2%。据粗略估计,目前工业发达国家的火灾直接经济损失约为GDP的0.1%-0.2%,间接经济损失有时能达到GDP的1%^[6]。中国近年也火灾频繁,2002-2007年共发生火灾138.7万起,致死13063人,直接经济损失80.8亿元,且特大火灾事故亦常有发生^[7]。

阻燃材料对降低火灾危害性的贡献,最有说服力的证据是1987年美国国家标准局(NBS,现改为美国国家技术和标准研究院,NITS)取得的试验结果^[6]。当时,NBS采用小型及大型试验比较了5种典型阻燃制品的阻燃试样和未阻燃试验的火灾危险性:

- (1) 高抗冲聚苯乙烯电视机外壳;
- (2) 改性聚苯醚电子计算机外壳;
- (3) 聚氨酯泡沫塑料软椅;
- (4) 带聚乙烯绝缘层和橡胶护套的电缆;
- (5) 不饱和聚酯玻璃钢电路板。

试验结果如下:

- (1) 发生火灾后,阻燃产品比未阻燃产品试样多赢得15倍的人员撤离和抢救财产的时间;
- (2) 材料燃烧时的质量损失速率阻燃试样不到未阻燃试样的1/2;
- (3) 材料燃烧时,阻燃试样与未阻燃试样相比,放热速率仅为1/4;
- (4) 材料燃烧时生成的有毒气体的量(换算成CO计),阻燃试样只为未阻燃试样的1/3;
- (5) 燃试样两者燃烧时生成的烟量相差无几,且阻燃材料并不生成极其有毒的或不寻常的燃烧产物。

试验结果说明,只要制备阻燃材料的配方和工艺合理,阻燃材料的火灾安全性在很多方面都比未阻燃的同类材料要高,前者燃烧时烟和有毒气体的生成量也可比后者低。

为了防止和减少火灾的发生,各国都在推广应用阻燃材料(主要是阻燃高分子材料),并在提高防火安全性方面取得了明显的效果。从表1.1中国2002-2007年火灾事故发生的统计数据看,2002-2004年每年火灾发生都在20万起以上,最高经济损失达16.7亿元;2005年后,火灾发生起数明显降低,2007火灾发生起数为163521起,比2002年降低了36.7%,造成的经济损失也由15.4亿元降低至11.3亿元,降低了27.1%^[7]。

表 1.1 2002-2007 年中国火灾事故情况统计
Tab. 1.1 Statistics on fire incidents in China, 2002-2007

Year	Occurrence	Deaths	Financial loss (10 ⁴ RMB)
2002	258315	2393	154446
2003	253932	2482	159089
2004	252704	2558	167197
2005	235941	2496	136288
2006	222702	1517	78446
2007	163521	1617	112515.8

上述数据说明,近几年我国在防火安全上取得了较好成绩,这与阻燃材料的大力推广和使用是分不开的。

科学实验结果及实践经验证明,合理地采用阻燃材料是防止和减少火灾的战略性措施之一,也是关系“环境和人类”的重大举措,有助于改善人民的生活质量和安全。尽管对材料阻燃处理需要付出一定的代价,但相比与由于阻燃而减少的火灾损失及可降低火灾时对大气的污染,特别是对人民生命安全的保护,对材料进行阻燃显然是必需而明智的选择。

1.2 高分子材料的阻燃技术与机理

对于高分子材料燃烧过程及机理的研究,有助于高分子材料的阻燃化设计以及阻燃问题的解决,但在这方面的研究工作仅限于对真实火灾燃烧的模拟,目前并不深入和细致,有待于进一步深化。

1.2.1 燃烧过程

燃烧是可燃物与氧化剂之间的一种快速氧化反应,是一个复杂的物理-化学过程,且通常伴随有放热及发光等特征,并生成气态和凝聚态产物等^[8]。高分子材料的燃烧过程一般经过三个连续的环节:(1)高聚物在外部热源下分解(有氧)或热解(无氧)产生可燃

性气体产物；(2) 此可燃性产物与空气混合，在温度足够高时点燃；(3) 燃烧产生的热量使高聚物持续分解，当生成的可燃性气体产物浓度始终维持在体系的燃烧极限之上时，就可建立一个可自持的燃烧循环^[9]。图 1.1 是 Troitzsch 提出的聚合物燃烧中涉及各个过程^[9]。

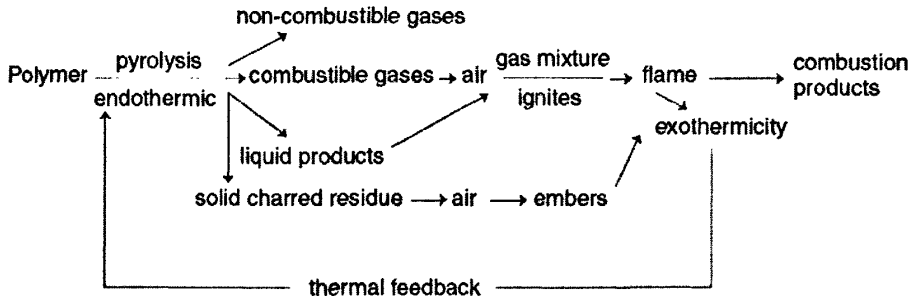


图 1.1 聚合物燃烧中涉及的几个典型过程图示

Fig. 1.1 Schematic representation of many processes involved in polymer combustion

实际火灾中，聚合物的燃烧过程大致经历点燃起火、火焰传播、闪燃、燃烧充分发展、火焰熄灭等几个阶段，图 1.2 是理想状态典型受限空间火灾温度随时间变化示意图^[10]。

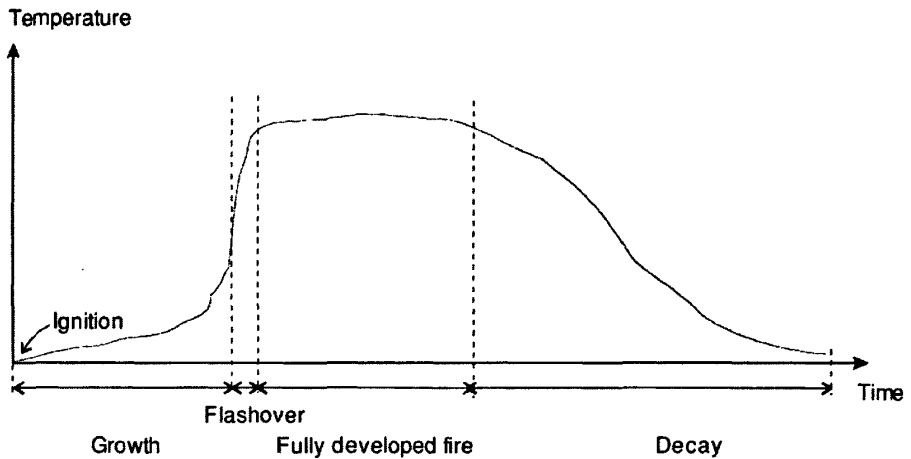


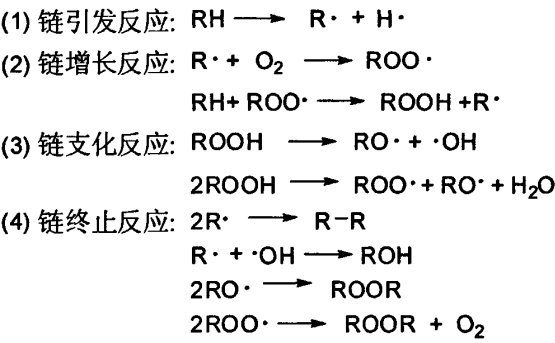
图 1.2 理想状态典型受限空间火灾温度随时间变化示意图

Fig. 1.2 Idealized description of the temperature variation with time in an enclosure fire

1. 2. 2 燃烧反应机理

聚合物的燃烧现象是一种剧烈放热的氧化反应。在有焰燃烧情况下是气相反应，在无焰燃烧时为气固界面反应。在气相反应中，燃烧反应的燃料是聚合物分解形成的低分子化合物。一般认为，聚合物的气相燃烧反应历程是自由基连锁反应，机理比较复杂^[11]。

典型的高聚物热裂解产物的气相燃烧，包括下述四个过程^[8]：



1. 2. 3 阻燃途径和技术

通过各种方式破坏或阻断可自持聚合物燃烧循环的一个或多个环节，可实现高聚物的阻燃^[12]。图 1.3 为可自持聚合物燃烧循环过程示意图，a,b,c,d 代表可起阻燃作用的几种潜在方式。

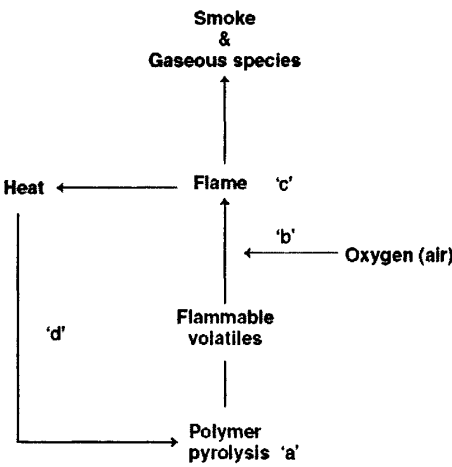


图 1.3 可自持聚合物燃烧循环过程示意图

Fig. 1.3 Schematic representation of the self-sustaining polymer combustion cycle

阻燃途径包括：

(1) 减小热量释放, 使其低于维持燃烧所需的热量;

(2) 改变热解过程以减少可燃性气体物质的释放, 增加不易燃性碳的产生, 从而在聚合物和火焰之间形成隔绝壁垒('a');

(3) 阻断火焰的氧气或空气供应('b');

(4) 气体稀释作用, 在聚合物中引入含惰性元素的原子, 使聚合物受热或燃烧时释放出惰性气体, 稀释燃烧区域的可燃性气体含量或造成氧气不足而阻止燃烧('c')。如 Cl、Br 原子是有效的阻燃元素;

(5) 减少热量的回流反馈, 减少进一步裂解('d')。如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 受热分解时吸收热量或聚合物表面成碳或形成膨胀保护层等都可阻止聚合物的进一步燃烧。

现在已有多种技术, 可以赋予高分子材料阻燃性, 如接枝和交联改性技术、抑制降解及氧化技术、催化阻燃技术、气相阻燃技术、隔热炭化层技术、冷却降温技术等, 而实现这些技术中最有实用价值和目前已获大规模工业应用的方法是在阻燃材料混配时加入添加型阻燃剂, 或合成高聚物时加入反应型阻燃剂^[13]。

1.2.4 阻燃机理

材料的阻燃主要通过气相阻燃、凝聚相阻燃和中断热交换阻燃等机理实现。但阻燃和燃烧都是十分复杂的过程, 涉及很多影响和制约因素, 将一种阻燃体系的阻燃机理严格划分为某一种是很难的, 实际上很多阻燃体系同时以几种阻燃机理起作用^[14]。如下是三种常见的阻燃机理:

(1) 气相阻燃

是指在气相中使燃烧中断或延缓链式燃烧反应的阻燃作用。下述几种情况都属于气相阻燃:

① 阻燃材料受热或燃烧时能产生自由基抑制剂, 从而使燃烧链式反应中断, 应用广泛的卤-锑协同体系主要按此机理产生阻燃作用;

② 阻燃材料受热或燃烧时生成细微粒子, 它们能促进自由基相互结合以终止链式燃烧反应;

③ 阻燃材料受热或燃烧时释放出大量惰性气体或高密度蒸汽, 前者可稀释氧气和气态可燃产物, 并降低此可燃气体的温度, 致使燃烧终止。后者则覆盖于可燃气体上, 隔绝它与空气的接触, 因而使燃烧窒息。

(2) 凝聚相阻燃

是指在凝聚相中延缓或中断阻燃材料热分解而产生的阻燃作用。下述几种情况都属于凝聚相阻燃:

① 阻燃剂在固相中延缓或阻止可产生可燃性气体和自由基的热分解;

② 阻燃材料中比热容较大的无机填料,通过蓄热和导热使材料不易达到热分解温度;

③ 阻燃剂受热分解吸热,使阻燃材料温升减缓或中止。工业上大量使用的氢氧化铝和氢氧化镁均属此类阻燃剂;

④ 阻燃材料燃烧时,在其表面生成多孔炭层,此层难燃、隔热、隔氧,又可阻止可燃性气体进入燃烧气相,致使燃烧中断。膨胀型阻燃剂即按此机理阻燃。

(3) 中断热交换阻燃

是指将阻燃材料燃烧产生的部分热量带走,致使材料不能维持热分解温度,因而不能持续产生可燃气体,于是燃烧自熄。如:当阻燃材料受强热或燃烧时可熔化,而熔融材料易滴落,因而使大部分热量带走,减少了反馈至材料的热量,致使燃烧延缓,最后可能中止燃烧。所以,易熔融材料的可燃性通常较低,但滴落的灼热液滴可引燃其它物质,增加火灾危险性。

目前,人们一般认为有机磷系阻燃剂可同时在凝聚相及气相发挥阻燃作用,但以凝聚相为主。在两相中发生的物理和化学作用相当复杂,在含磷阻燃剂阻燃过程中可产生如下过程,如火焰的抑制、熔滴导致的热量损失、含磷酸引起的表面阻断、酸催化炭层的累积和积炭防止炭的进一步氧化等。不过,阻燃机理也可因含磷阻燃剂结构、聚合物类型及燃烧条件而异。在很多情况下,阻燃过程是多种阻燃模式的组合^[15]。

1.3 阻燃剂概述

1.3.1 阻燃剂的分类

根据阻燃剂与被阻燃基材的关系,阻燃剂可分为添加型和反应型两大类。前者是在被阻燃基材(一般为高聚物)的加工过程中加入的,与基材及基材中的其它组分不发生化学反应,只是以物理方式分散于基材中而赋予基材以阻燃性,多用于热塑性高聚物。后者是在被阻燃基材制造过程中加入的,它们或者作为高聚物的单体,或者作为交联剂而参与化学反应,最后成为高聚物的结构单元而赋予高聚物以阻燃性,多用于热固性高聚物。以添加型阻燃剂阻燃的高聚物加工工艺简单,能满足使用要求的阻燃剂品种多,但需要解决阻燃剂的分散性、相容性、界面性等一系列问题;而采用反应型阻燃剂所获得的阻燃性则具有相对的永久性,毒性较低,对被阻燃聚合物的物理性能的影响也较小,但阻燃化工艺相对复杂。

根据阻燃元素的种类,阻燃剂常分为卤系、有机磷系及卤-磷系、磷-氮系、锑系、铝-镁系、无机磷系、硼系、钼系等。前三类属于有机阻燃剂,后几类属于无机阻燃剂。

目前工业上用量较大的是阻燃剂是卤化物、磷酸酯(包括含卤磷酸酯)、氧化锑、氢氧化铝及硼酸锌等^[14]。

1.3.2 材料阻燃性能测试方法

实验室中常用的评价材料阻燃性能的测试方法有：氧指数测定法(LOI)、垂直燃烧(UL-94 V)测试及各种热分析方法等。表 1.2 中列出了常用的塑料阻燃性能测试标准。

表 1.2 塑料阻燃性能测试标准
Tab. 1.2 Standard for tests for flammability of plastic materials

Method	Standard code
LOI	GB 2406-93, ASTM D2863, ISO 4589-1984
UL-94 V	GB 4609-84, ANSI/UL-94

(1) 塑料氧指数测定法(GB 2406-80, ASTM D2863)^[16]

氧指数可用于表征材料被点燃的难易程度,和衡量材料的火灾危险性。它是被测试材料或其裂解产物在常温实验条件下在氧、氮混合气中能使之保持平稳燃烧所需最低氧浓度,此浓度常以氧在混合气中的体积百分数表示。中国已颁布的相应的氧指数国家标准为 GB 2406-80;世界公认的标准为 ASTM D2863。

(2) 塑料垂直燃烧法(GB 4609-84, ANSI/UL-94)^[17]

此法用于测定垂直放置材料被施加火焰后的燃烧行为,用以衡量材料的可燃性。此测定的国家标准及国际标准很多,其中应用最广而为国际公认的是 ANSI/UL-94 标准。

图 1.4 为塑料 V-0, V-1, V-2 级 UL-94 垂直燃烧测试装置示意图。

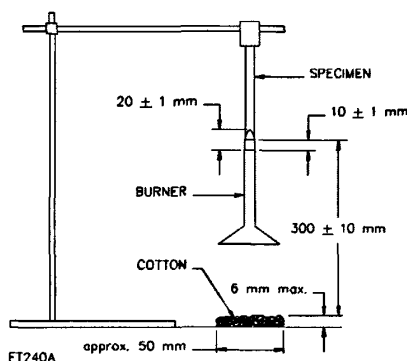


图 1.4 塑料 V-0, V-1, V-2 级 UL-94 垂直燃烧测试装置示意图

Fig. 1.4 UL 94 vertical burning test apparatus for V-0, V-1, V-2 classification

适用于塑料的 UL94 垂直燃烧试验, 根据样品燃烧时间、熔滴是否引燃脱脂棉等试验结果, 将材料分为 V-2, V-1, V-0 和 5-V 四个级。其中 V-2 为最低阻燃级, 5-V 为最高阻燃级。测定 UL94 V-0, V-1 及 V-2 级材料时, 系将本生灯置于垂直放置的试样下端, 点火 10s, 然后, 然后移走火源, 记录试样有焰燃烧时间, 如试样在移走火源后 30s 内自熄, 则重新点燃试样 10s, 记录火源移走后试样有焰燃烧和无焰燃烧的续燃时间, 同时观察是否产生有焰熔滴和熔滴是否引燃脱脂棉。按表 1.3 所列条件评价材料的阻燃级别, 表 1.3 为 UL-94 垂直燃烧测试材料阻燃性级别列表。

表 1.3 UL-94 垂直燃烧测试材料阻燃性 V-0, V-1, V-2 级指标
Tab. 1.3 UL 94 vertical burning test for V-0, V-1, V-2 classification

标准条件	V-0	V-1	V-2
Afterflame time for each individual specimen t_1 or t_2	$\leq 10S$	$\leq 30S$	$\leq 30S$
Total afterflame time for any condition set (t_1 plus t_2 for the 5 specimens)	$\leq 50S$	$\leq 250S$	$\leq 250S$
Afterflame plus afterglow time for each individual specimen after the second flame application (t_2+t_3)	$\leq 30S$	$\leq 60S$	$\leq 60S$
Afterflame or afterglow of any specimen up to the holding clamp	No	No	No
Cotton indicator ignited by flaming particles or drops	No	No	Yes

(3) 热重分析

热重分析(TGA)是在程序控温下, 测量物质的质量随温度(或时间)的变化关系^[18]。它具有操作简便、准确度高、灵敏快速以及试样微量化等优点。热重分析是分析材料热稳定性的重要手段, 通过 TGA 曲线可以跟踪材料热分解的这个过程, 对 TGA 曲线积分得到 DTG 曲线, 可以确定不同温度下材料的热分解速率。通过 TGA 曲线可以提供材料的成炭率数据。一般情况下, 普通高分子材料在 500℃全部分解, 阻燃材料可有效抑制材料的热分解, 使用有机磷阻燃剂时, 由于其凝聚相阻燃机理, 在热解过程中会在材料表面形成炭层, 通过材料在 500℃以上的 TGA 曲线, 可以得出材料的成炭率。本论文通过在氮气中测试材料在室温至 700℃下的 TGA 曲线, 跟踪材料的热分解过程, 并确定材料在 700℃下的成炭率。

1.3.3 阻燃剂的现状及发展趋势

就全球范围而言, 阻燃材料中塑料占约80%, 纺织品占约5%, 橡胶占约10%, 涂料占约3%, 纸张及木材占约2%。阻燃材料的最大用户是电子电气、精密机械、建材、运输(飞机、高速机车、汽车等)、家具、纺织等行业。目前全球塑料总产量为 2.1×10^4 万

-2.2×10^4 万 t/a, 其中有 6%-7%, 即 1260 - 1540 万 t/a 被阻燃, 但电子电气工业用塑料有约 12% 被阻燃(欧洲 2000 年的此比例约为 16%)。另外, 工程塑料(特别是电子电气产品用工程塑料)的阻燃比例更高。2001 年, 欧洲电子电气产业的塑料总用量为 150 万 t, 其中有 30%, 即 45 万 t 为阻燃产品。目前, 全球阻燃塑料产量的年增长率将达到或略高于塑料产量的年增长率。2003- 2004 年全球阻燃剂的总消费量为 125-130 万 t, 其中西欧、美国、日本三大市场的总消费量占全球总消费量的 90% 左右。西欧消费量约为 40 万 t/a, 占全球总消费量的 30% 以上, 1998-2003 年年均消费增长率为 3%~4%; 美国约 55 万 t/a, 约占全球总用量的 45%, 1998-2003 年年均消费增长率为 4.5%; 日本约 16 万 t/a, 约占全球总消费量的 14%, 1998-2003 年年均消费增长率为 2.4%^[19]。目前, 全球对阻燃剂的需求预计将以年均 4.7% 的速度增长, 从 2006 年的 175 万 t 到 2011 年的 221 万 t, 届时其市场估计将达到 48 亿美元(32 亿欧元)^[20]。

中国阻燃剂消费量的年增长率, 在 1999-2004 年这 5 年间, 约为 15% 左右, 远远高于全球的平均增长率^[19]。2005 年, 我国阻燃剂的消费总量约为 53 万 t, 到 2012 年这一数字可达 81 万 t^[21]。

当今的阻燃材料, 正面临着来自两个方面的挑战。一方面, 是某些高新技术产品(甚至一些消费品和建筑产品)要求愈来愈严格的防火安全标准; 另一方面, 环保法规限制了某些卤系阻燃材料的选用, 同时对废弃阻燃材料制品的回收再利用更是刻不容缓。安全防火标准给阻燃材料提供了广阔的发展空间, 推动着阻燃技术的不断发展, 而环保法规则使很多产品设计者和制造者遇到了前所未有的困难, 特别是对一些关键应用领域的材料(如耐高温工程塑料, 汽车用低雾软质泡沫塑料, 印刷电路板用无卤阻燃材料), 同时满足阻燃及环保两方面的要求势在必行。

2003 年初, 欧盟颁布了两个对阻燃材料具有深远影响的指令, 一个是 RoHS 指令(Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment 的缩写, 指《电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》), 另一个是 WEEE 指令(Waste Electrical and Electronic Equipment 的缩写, 指《报废电子电气设备指令》)^[22]。

(1) RoHS 指令

根据 RoHS 指令, 从 2006 年 7 月 1 日起, 在欧盟国家销售的新电子电气设备, 多溴联苯及多溴二苯醚的含量不能超过 0.1%。虽然这里指的多溴二苯醚不包括目前阻燃材料中广泛使用的十溴二苯醚(DBDPE), 且根据 2003 年底公布的危害性评估结果, 没有发现 DBDPE 对人类健康和环境的危害性, 所以欧盟已正式将 DBDPE 作为 RoHS 指令的例外处理, 不过有关当局仍要求采取防止 DBDPE 危害性的战略, 应严格控制其中低溴二苯醚的含量。而且, 近来国外一些业内人士对继续使用 DBDPE 仍不断提出异议。与上述情况

相应,也基于卤系阻燃剂一些固有的缺点,特别是燃烧和热裂产物的腐蚀性和毒性,很多行业的用户对其采取非常审慎或者不欢迎的态度,电子电气行业更是青睐无卤阻燃剂。自上世纪90年代初以来,阻燃材料的无卤化,一直是人们追求的目标。且进入二十一世纪后,阻燃材料的无卤化进程更有加快之势,特别是在欧洲。在2001年,欧洲电子电气行业所用的45万t阻燃塑料中,有26.4万t(59%)是无卤的,只有18.6万t(41%)是有卤的。这是为了顺应当今严格的环保要求在阻燃材料结构中所引起的重大变化。鉴于卤系阻燃材料的一些优点和它在阻燃领域内的重要历史地位,卤系阻燃材料在相当长一段时期内仍有一定的应用前景,然而寻求卤系阻燃材料的代用材料(特别是在一些高新技术领域),实行阻燃剂的无卤化仍是未来阻燃剂发展的必然趋势。

(2) WEEE 指令

关于WEEE 指令,无疑也对阻燃材料有多方面的影响,因为阻燃材料的最大用户之一就是电子电气行业。毫无疑问,阻燃材料应能有效而安全地回收,并加以循环利用。为此,阻燃材料制造商应考虑到,制造的元件必须易于拆装;产品所用材料种类必须尽可能减少,以使每一种材料的回收处理规模增大;材料的化学回收工艺应尽可能简单;机械回收后材料的性能应经多次加工后尽可能不变;材料焚烧不致引起二次环境污染等。与此同时,更加严格的阻燃法规还要求采用一些热稳定性高、释热速率低、生烟量小、低毒的高效阻燃材料。

总之,阻燃高分子材料正面临来自愈来愈严格的阻燃标准和环保法规的挑战,今后使用的阻燃材料,必须同时满足这两方面的要求。

磷系阻燃剂阻燃效率高,阻燃过程中不产生有毒或有腐蚀性的气体,烟的生成量也较少,且生产成本相对较低,因此,在阻燃剂领域十分引人注目^[23]。2007年的统计数据 displays,由于对无卤阻燃剂需求的增长,我国磷系阻燃剂的消费量已达到5-5.5万t^[21]。对磷系阻燃剂的应用和研究将得到迅速的发展。

1.3.4 反应型有机磷阻燃剂在环氧树脂中的应用研究进展

环氧树脂由于具有优异的电性能、耐热性、耐湿性、粘结性,良好的力学性能和化学稳定性,且成本低廉,因而广泛应用于涂料、土木、建筑、胶粘剂、电子、航空等众多领域,如精密仪器的包裹材料、灌封材料、塑封材料及覆铜板绝缘材料等^[24-26]。然而,易燃性是环氧树脂的最大缺点,对其进行阻燃改性一直是人们致力研究的热点。目前应用最多的是在环氧树脂中引入卤族原子(氯、溴等)以达到预期的阻燃效果。但是用卤系化合物作阻燃剂,尤其是某些溴系阻燃剂,在燃烧过程中会产生二恶英、多溴二苯并呋喃等刺激性、腐蚀性的有毒气体,危害人们的健康并造成环境污染^[27]。2003 年欧盟颁

布了 RoHS 和 WEEE 指令, 规定从 2006 年 7 月 1 日起, 在欧盟国家销售的新电子电气设备, 多溴联苯及多溴二苯醚的含量不能超过 0.1%^[22]。我国信息产业部也出台了《电子信息产品污染控制管理办法》, 并已于 2007 年 3 月 1 日开始执行, 以从源头上控制有毒有害物质在电子产品中的使用^[28]。阻燃剂的发展方向日益趋于无卤化^[29]。各国阻燃材料制造商开始以谨慎的态度对待溴系阻燃剂在高聚物中的应用, 无卤阻燃剂, 特别是磷系阻燃剂逐渐成为阻燃环氧树脂领域的研究热点^[30]。

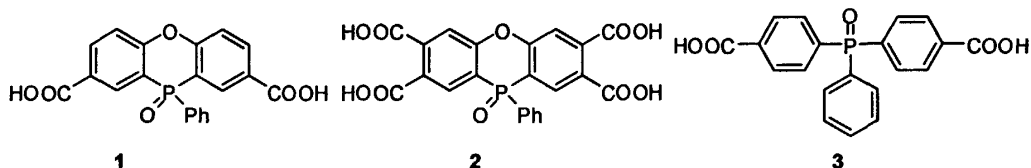
用于环氧树脂体系的有机磷系阻燃剂一般分为添加型和反应型两类。添加型通常是在环氧树脂中添加不参与化学反应的含磷物质, 虽然聚合物的阻燃性能有所提高, 但聚合物的物理性能下降得非常明显。反应型方法是实现环氧树脂阻燃的最好途径, 这样不仅可以提高树脂体系中磷的含量, 而且不会渗出, 也不会对环氧固化物的物理性能产生较大的负面影响。通过反应型方法将磷元素引入环氧树脂一般有两种方式, 一是制备含磷的环氧树脂; 二是采用含磷的环氧树脂固化剂。

近年来, 反应型有机磷阻燃剂的研究和开发成为环氧树脂无卤阻燃剂的研究重点之一。综合看来, 研究领域主要集中在: 磷(膦)酸酯、氧化膦、含 P-H 键化合物、磷酰胺、聚磷腈和 DOPO 基磷杂环化合物等几个方面。其中 DOPO 基磷杂环化合物由于其具有优异的阻燃性、热稳定性和机械性能而成为研究的热点。下面对这几类阻燃剂的应用和最新研究进展进行论述。

(1) 磷(膦)酸酯、氧化磷型

① 羧基化合物

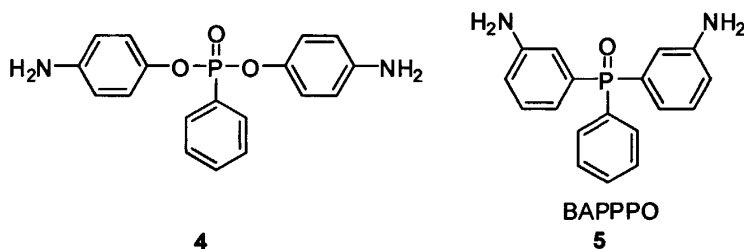
羧基由于含有活泼氢原子, 可以使环氧树脂的环氧键打开。因此, 含有两个或两个以上羧基的有机磷化合物可作为环氧树脂的阻燃固化剂。Hsu 和 Shau^[31]的研究表明, 带有两个羧基的环状有机磷化合物 1 (PCAO) 可在 200℃ 以下与亚胺型环氧树脂 DIDE 或 Epon 828 型环氧树脂发生固化反应。热重分析 (TGA) 结果表明, PACO 可显著提高这两种环氧树脂的热性能和阻燃性能。在此研究的基础上, Shau 等^[32]合成了四羧基环状有机磷化合物 2 (PDAC), 并用于 Epon 828 型环氧树脂的阻燃固化研究。研究结果表明, PDAC 固化的 Epon 828 型环氧树脂 650℃ 下在 N₂ 和空气中的成炭率分别为 34.8% 和 17.2, 远大于



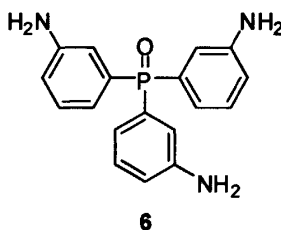
DDE和DDS固化的Epon 828型环氧树脂, PDAC显著增强了Epon 828型环氧树脂的热稳定性和阻燃性。化合物3(BCPPO)广泛用于聚酯的阻燃^[33], 也是一种潜在的环氧树脂阻燃固化剂。

② 氨基化合物

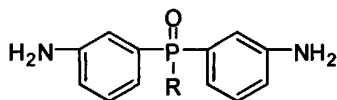
Liu等^[34]合成了两种双胺化合物(4和5), 将这两种化合物分别对Epon 828, Eponex 1510和BGPPO环氧树脂进行固化得到含磷环氧树脂。固化后的环氧树脂燃烧后有很高的成炭率, 700℃下N₂中成炭率可达35-45%, 空气中成炭率可达26-37%, LOI达34-51。



Wang等^[35]合成了三胺类含磷化合物6(TAPO), 化合物6固化的DIDE、Epon 828和DEN 438环氧树脂与用DDE(4,4'-二氨基二苯醚)和DDS固化的环氧树脂相比, 其热性能和阻燃性都有显著提高。



Yeh等^[36]合成了四种不同R基团的二氨基氧化膦固化剂7(a-d), 并研究了R基的不同对环氧树脂阻燃性的影响。DSC研究结果表明, R基的改变不会影响固化剂的反应活性。

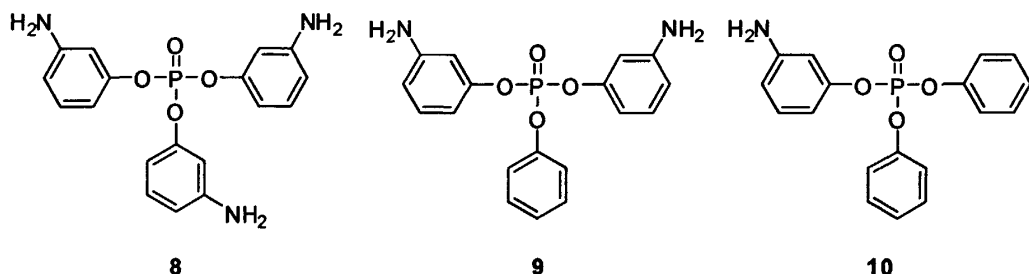


R = CH₃, CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₃

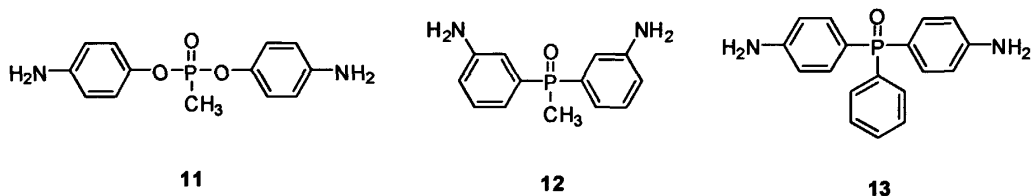
7(a-d)

TGA结果显示,这四种固化剂固化的环氧树脂都表现出极好的热稳定性和较高的成炭率。

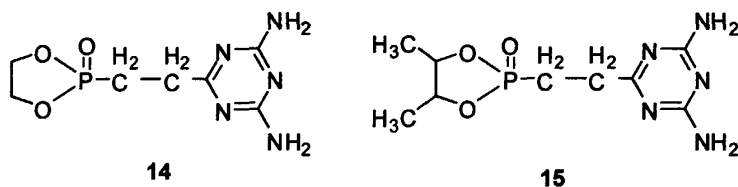
Mauerner^[37]合成了化合物氨基磷酸酯**8**, **9**和**10**的混合物(摩尔比: 8/9/10=40:40:9), 并代替TBBA用于涂覆铜板环氧树脂的交联固化。阻燃化的环氧树脂UL 94测试可达V-1级, 且固化工艺与常规固化剂的固化工艺一致, 无需改变, 使用方便。



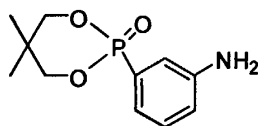
Hergenrother等^[38]合成了化合物**11**, **12**和**13**, 并用于环氧树脂N,N,N',N'-四环氧丙基-4, 4'-亚甲基二苯胺(TGMDA)的阻燃固化, 阻燃后的环氧树脂有很好的自熄性, 800℃下N₂中成炭率达23-31%, 表现出优异的阻燃性。



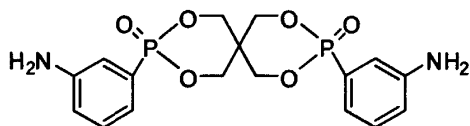
Buser等^[39]合成了含磷胍氨环氧树脂固化剂**14**和**15**, 并用于双酚A型环氧树脂的固化, 当P含量为2.7%时, UL 94阻燃性测试可达V-1级。



Gentzkow等^[40]合成了磷酸酯基芳胺化合物**16**和**17**, 可作为环氧树脂的阻燃固化剂, 阻燃效果优良。

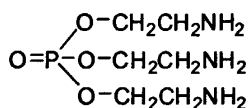


16



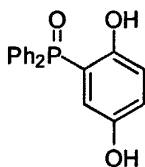
17

Toldy等^[41]首次合成了三氨基烷基磷酸酯类化合物**18**(TEDAP), 阻燃后的环氧树脂GWFI(glow wire flammable index, 热丝燃烧指数)阻燃测试值达960℃, LOI值为33, UL 94测试达V-0级; 而非阻燃环氧树脂GWFI仅为550℃, LOI值为21, 不能通过UL 94阻燃测试。

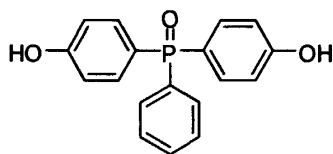

 TEDAP
18

③ 羟基化合物

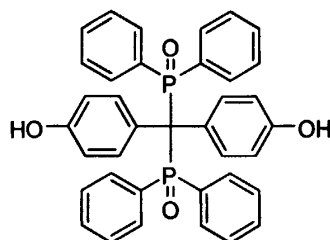
Yuji等^[42]合成了化合物**19**(2-(二苯基磷酰)氢醌, PPQ)), 用于环氧树脂的固化, 当磷含量为0.3%时, UL 94测试达V-0级。Kazuo等^[43]比较了化合物**19**、**20**和**21**固化的环氧树脂阻燃性的差别。研究表明, 上述三种化合物添加量分别为36.35 wt %, 30.52wt%和32.36wt%时, 都可达到阻燃性测试UL 94 V-0级。



19



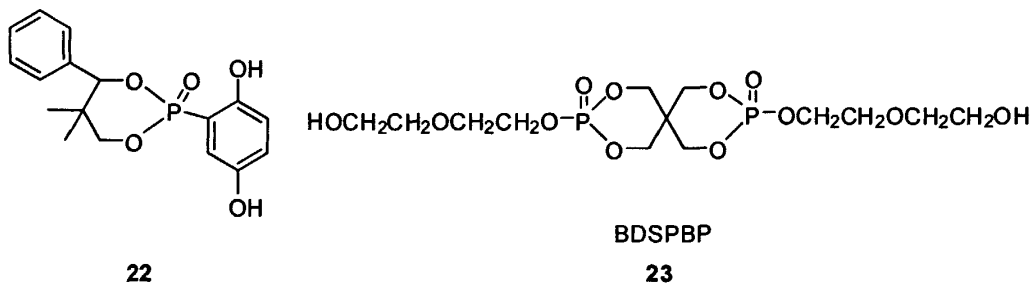
20



21

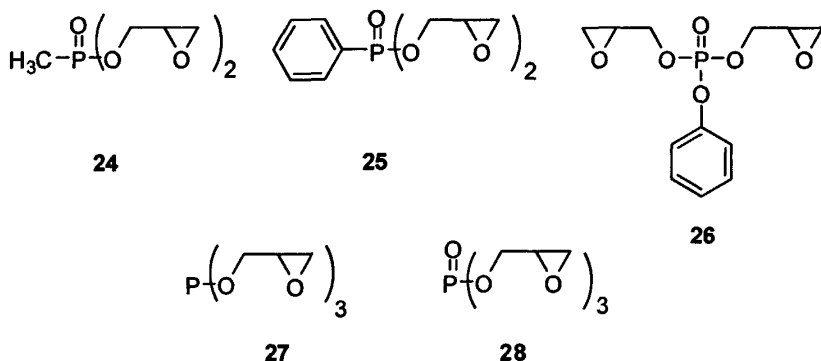
Xia等^[44]利用P-H键化合物与对苯醌的加成反应合成了含两个羟基的化合物**22**, 化合物**22**阻燃固化的CNE环氧树脂, 当磷含量为2.83%时, N₂中700℃成炭率高达41%, LOI达29.5%, UL 94测试达V-0级; 而用四溴双酚A(TBBA)阻燃的环氧树脂, 溴含量达17.12%时才能达到同等阻燃效果。

Chen等^[45]首次合成了含双羟基的螺环季戊四醇双磷酸酯化合物**23**(BDSPBP), **23**固化的双酚A型环氧树脂表现出良好的阻燃性。BDSPBP含量为18wt%时, LOI值达29.4, UL 94测试达V-0级, N₂中795℃下成炭率高达18.2%, 而无BDSPBP情况下仅为9.2%。

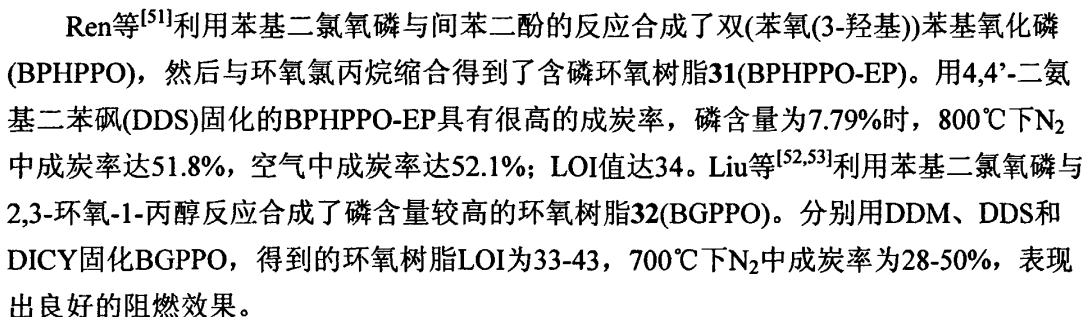
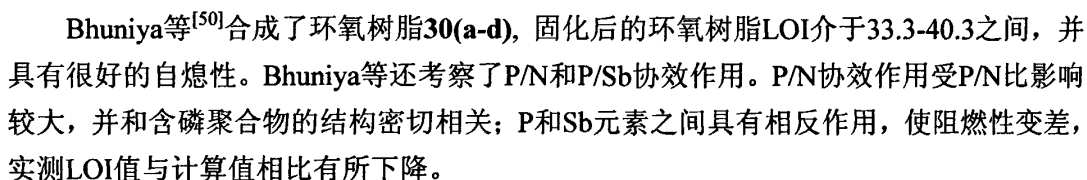


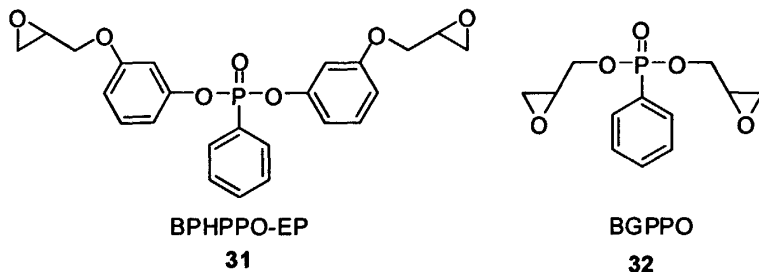
④ 环氧化合物

Hergenrother等^[38]合成了5种磷酸酯类环氧树脂(**24-28**), 用作环氧树脂TGMDA的阻燃成份。磷含量低至1.5%时, 就可达到优异的阻燃效果, 且材料的断裂强度、抗压强度等不受影响。

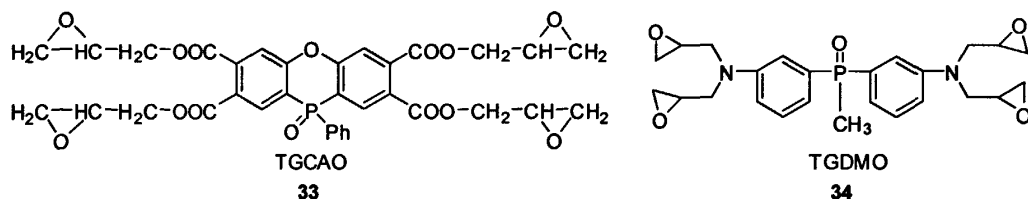


Alcón等^[46]利用双(羟丙基)异丁基氧化磷与环氧氯丙烷的反应首先合成了新型环氧树脂化合物**29**(IHPO-Gly), 并研究了IHPO-Gly在不同固化剂作用下环氧树脂的阻燃性。研究表明, 固化剂为2, 4-二氨基甲苯(DAT), 六氢邻苯二甲酸酐(HPA), 4-二甲胺基吡啶(DMAP)和二氰二胺(DICY)时, UL 94测试都可达到V-0级; 当以三氟化硼单乙胺(BF₃·MEA)为催化剂固化时, UL 94测试都可达到V-1级。IHPO-Gly阻燃化的酚醛-苯并恶嗪树脂, 磷含量为1.3%时, UL 94测试可达V-0级^[47]。IHPO-Gly阻燃化的DGEBA环氧树脂, 当固化剂为DAT时磷含量为3.6%, 以及固化剂为BAMPO(双(m-氨基苯基)甲基氧

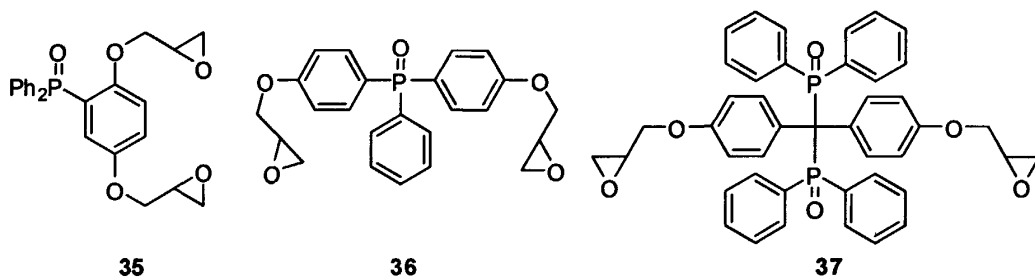




Shau等^[54]合成了分子中含四个环氧基团的新型环状氧化磷环氧树脂**33**(TGCAO), 与Epon 828或DEN348环氧树脂复合, 分别用BEMP(双(3-氨基苯基)乙基氧化磷)、DDM和DDS固化, 阻燃化的环氧树脂有较高的成炭率。Wang等^[55]合成了分子中含四个环氧基团的含磷和氮两种阻燃元素的环氧树脂**34**(TGDMO)。分别用BEMP、DDM和DDS固化TGDMO, 得到的环氧树脂与Epon 828和DEN 438环氧树脂相比, 热分解速率更低, 并且有较高的成炭率。

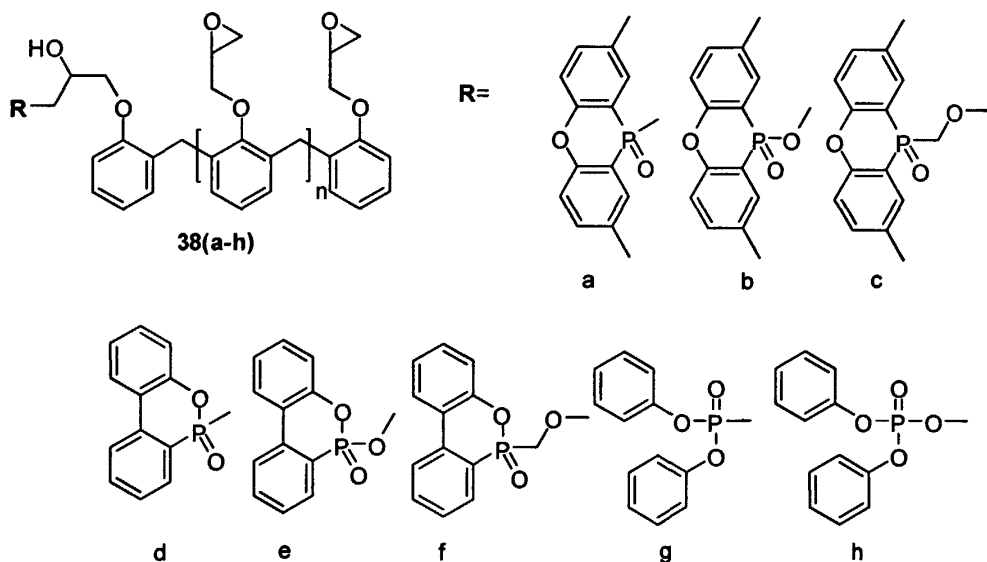


Kazuo等^[43]合成了含氧化磷结构的环氧树脂**35**、**36**和**37**, 在复合环氧树脂中三种环氧树脂含量分别为26.17wt%, 26.12 wt%和28.42 wt%时, UL 94测试可达V-0级。

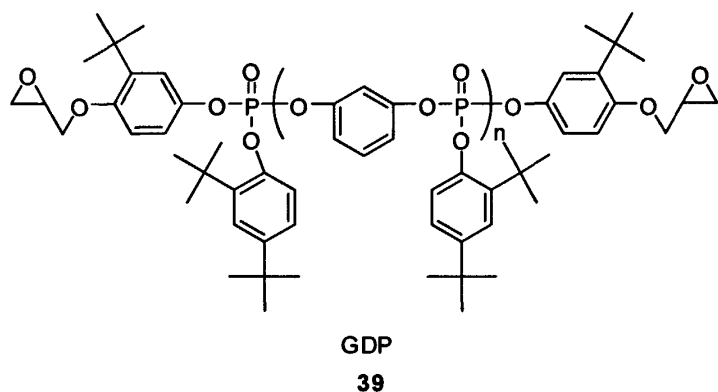


Schäfer等^[56]合成了新型环状有机磷中间体DPPO, 并进一步合成了三种新型DPPO基DEN环氧树脂**38(a-c)**, 并与DOPO基DEN环氧树脂**38(d-f)**和磷酸二苯酯基DEN环氧树脂**38(g,h)**的阻燃性作了比较。实验结果表明, 所有DPPO和DOPO基DEN环氧树脂在磷

含量为0.8%时, UL 94测试都可达到V-0级; 而磷酸二苯酯基DEN环氧树脂在磷含量达1.7%时, 仍没有明显阻燃效果。磷含量为1.7%时, DOPO基DEN环氧树脂LOI达39.2, 而DPPO基DEN环氧树脂LOI略低, 为31.1。

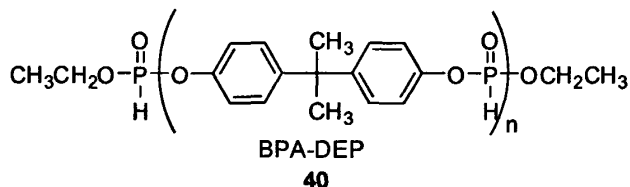


Jeng等^[57]合成了含磷环氧树脂**39**(GDP), 并分别用不同的氨基固化剂固化。阻燃性研究表明, 高芳环含量和高磷含量的环氧树脂具有较高的LOI, 这是因为高的芳环含量有利于炭层的形成, 而高磷含量有利于聚合物阻燃性的增加。



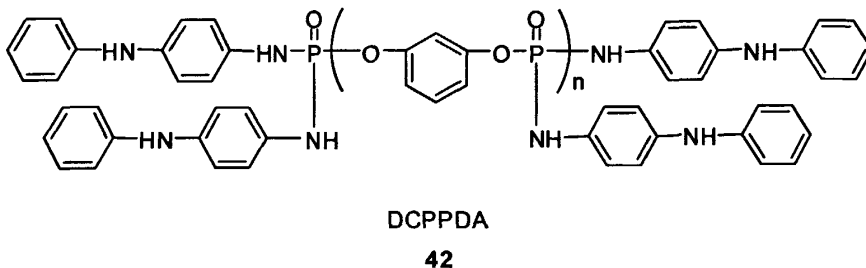
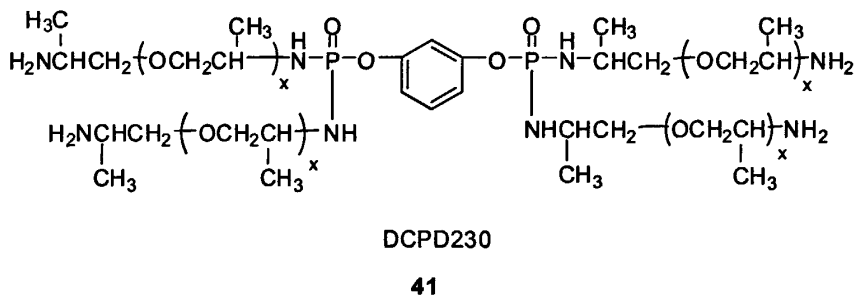
(2) 含P-H键化合物

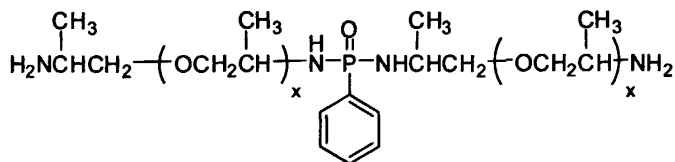
Chiu等^[58]利用亚磷酸二乙酯(DEP)与双酚A(BPA)的酯交换反应, 合成了含多个P-H键的DEP衍生物**40**。由于亚磷酸酯类化合物受热及有水存在下可以生成磷酸, 因此可用作环氧树脂的固化引发剂。实验对比了DEP和BPA-DEP固化的BE 188环氧树脂的阻燃性, 得到的DEP/BE 188和BPA-DEP/BE 188环氧树脂的LOI分别为29.5和30.5, 高于DDM固化的BE 188环氧树脂(LOI为24), 说明DEP和BPA-DEP可增强材料的阻燃性。



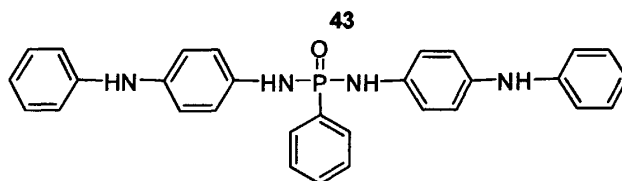
(3) 磷酰胺类化合物

Jeng等^[57,59]利用二氯苯基氧化磷(PDCC)与氨基化合物的反应合成了含有P-N键的磷酰胺类环氧树脂固化剂(**41-44**)。并分别用于环氧树脂BE 188、NPES-901和GDP环氧树脂的阻燃固化, 研究结果表明, 得到的环氧树脂阻燃性得到显著提高, 且由于在聚合物骨架中引入了含有P-O键、聚烷基和芳环的磷酰胺结构, 使聚合的柔性易于调节, 使用方便。





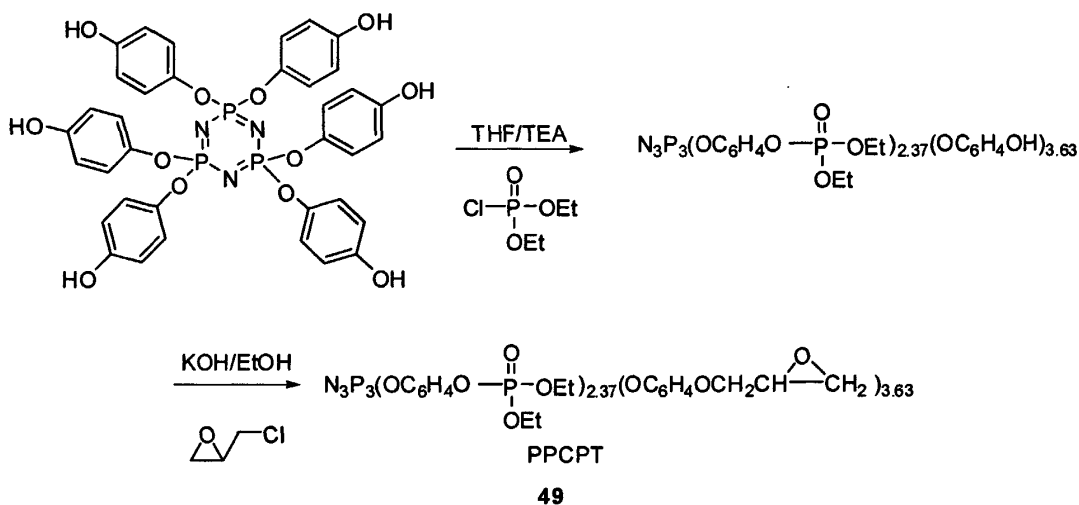
PPDCD230


 PPDCPDA
44

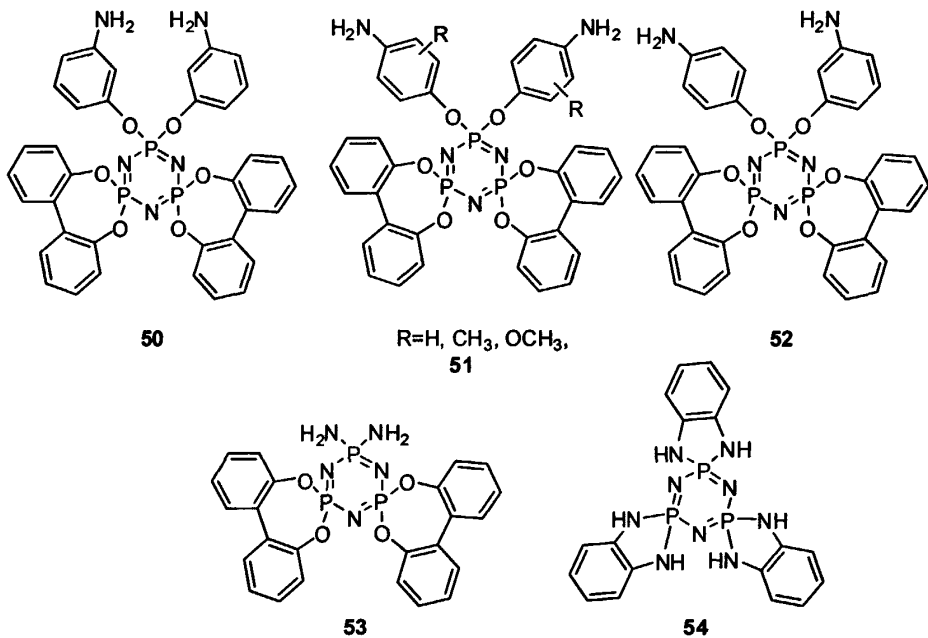
(4) 聚磷腈化合物

聚磷腈是一类含-P=N-重复单元的无机-有机聚合物, 根据骨架P、N元素排列方式的不同, 聚磷腈可分为线型和环状聚磷腈两大类。由于在聚磷腈分子链中存在P、N两种阻燃元素, 因此这类化合物物本身即具有阻燃性, 表现出高热稳定性、阻燃性、高氧指数(LOI)和低烟释放性能等特点。

Chen-Yang等^[60]以六(4-羟基苯氧基)环三磷腈为反应物, 使部分羟基与氯代磷酸二乙酯反应, 生成物再与环氧氯丙烷反应制备了含聚磷腈结构的新型环氧树脂49(PPCPT)。与Epon 828和DER 732环氧树脂相比, PPCPT更易与二胺固化剂如DDM、DDS、DICY和ODA等发生固化反应, 生成的环氧树脂具有更高的成炭率和LOI。



Buckingham等^[61,62]合成了氨基聚磷腈衍生物**50-54**，用作环氧树脂的阻燃固化剂，阻燃效果优良。



聚磷腈衍生物虽然具有优异的阻燃性，然而，由于其合成一般需要多步反应，工艺复杂，收率低，成本高，因此限制了其在阻燃环氧树脂中的应用。

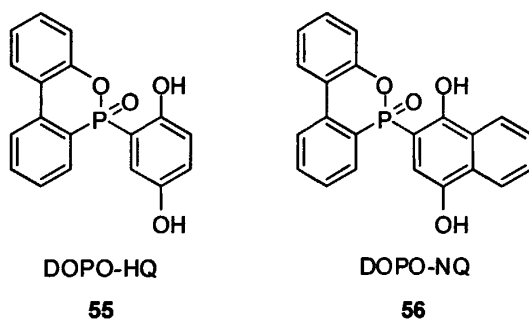
(5) DOPO基磷杂环化合物

DOPO(9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物)是一种重要的有机磷阻燃剂中间体。DOPO 分子中含有 P-H 键,可与不饱和键、羰基、环氧基等进行加成反应,生成各种 DOPO 衍生物。DOPO 衍生物含有活性基团时,可作为反应型阻燃剂参与聚合反应嵌入聚合物分子结构中。由于这类阻燃剂含有联苯刚性结构,相比与磷酸酯型阻燃剂更能提高环氧树脂的耐热性和机械性能。反应型 DOPO 衍生物在环氧树脂中的应用主要有两种方式:一是作为含磷环氧树脂固化剂与环氧树脂反应形成阻燃环氧树脂,二是作为含磷环氧树脂单体与其它固化剂反应形成阻燃环氧树脂。在 DOPO 衍生物中引入羟基、羧基、氨基等能促使环氧键打开的活性基团,可得到具有阻燃活性的环氧树脂固化剂。它们与环氧树脂发生固化反应生成阻燃化的环氧树脂。通过分子结构设计,不同磷含量、热稳定性、刚性和不同固化温度要求的 DOPO 基环氧树脂固化剂被合成出来。在 DOPO 衍生物中引入环氧基,可制备本质阻燃环氧树脂。DOPO 基环氧树脂单独或与其它环氧树

脂在固化剂存在下,可发生共聚反应生成阻燃化的环氧树脂。DOPO 的 P-H 键可以使环氧键打开,利用这一反应可制备含 DOPO 基的环氧树脂单体。目前 DOPO 基化合物已在覆铜板环氧树脂等领域成功应用并显现出良好的发展前景。

① 羟基固化剂

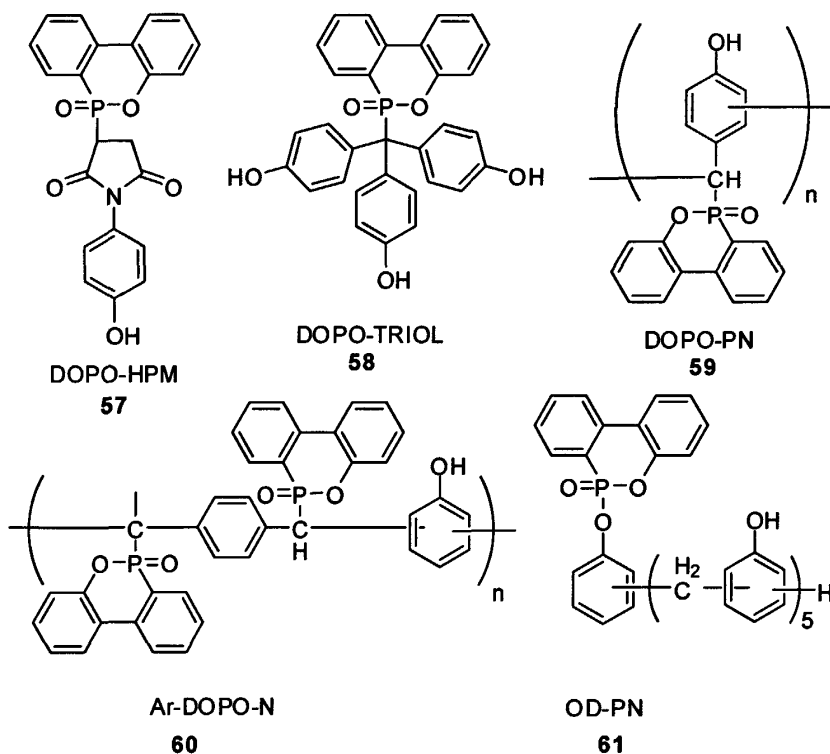
DOPO 分子中的 P-H 键与对苯醌或 1,4-萘醌加成形成氢醌类阻燃固化剂 **55**(DOPO-HQ)^[63-69]和 **56**(DOPO-NQ)^[66]。由于刚硬的环状侧基 DOPO 结构的存在, **55** 阻燃的环氧树脂表现出较高的玻璃化温度和模量,比溴系阻燃剂 TBBA 阻燃的环氧树脂有更高的热稳定性。在酚醛型环氧树脂中,磷含量为 1.1%时就可达到 UL-94 V-0 级;而溴系阻燃剂 TBBA 溴含量 6-13%,磷酸酯类阻燃剂 BHPP 磷含量 2.2%时,才能达到相同阻燃效果^[63,67]。萘型阻燃剂 DOPO-NQ 由于具有更好的成炭性,与酚醛型环氧树脂的共聚物表现出更好的阻燃性^[66]。



利用 DOPO 中 P-H 键的反应活性或 DOPO 的 P-Cl 键衍生物,还可得到其它含酚羟基的环氧树脂固化剂 **57-61**。

DOPO 与对羟基苯马来酰亚胺的加成物 **57**(DOPO-HPM)被用于环氧树脂-酚醛树脂固化体系^[70,71]。得到的环氧树脂在高含量硅胶存在下用于电子灌封材料,UL-94 测试达 V-0 级。Cai 等人^[72]利用 DOPO 与玫红酸的加成反应首次合成了 **58**(DOPO-TRIOL)。对双酚 A 型环氧树脂阻燃后,阻燃性在磷含量为 1.87%时可达到 UL-94 V-0 级。与其它阻燃剂不同的是,被阻燃的环氧树脂的玻璃化温度(T_g)随着磷含量的增加而增加,这是因为 DOPO-TRIOL 用量的增加使聚合物的交联密度增大,同时聚合物中体积较大的 DOPO 结构的增多限制了聚合物分子链的移动。含 DOPO 结构的酚醛树脂,是有效的环氧树脂阻燃固化剂。Liu 等^[73,74]利用 DOPO 与芳醛的反应制备了新型含磷酚醛树脂固化剂 **59**(DOPO-PN)和 **60**(Ar-DOPO-N)。它们表现出较好的热稳定性和阻燃性。实验表明,DOPO-PN 阻燃的邻甲酚醛环氧树脂 CNE200, T_g 大于 160℃,热分解温度大于 300℃,

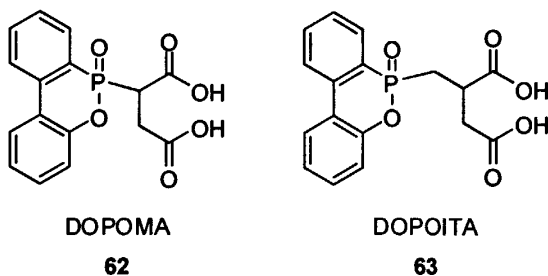
在磷含量为 2% 时, 极限氧指数 LOI 达 26, 阻燃性达 UL-94 V-0 级; Ar-DOPO-N 阻燃的 CNE200 环氧树脂 T_g 达 159-177℃, 热分解温度大于 320℃, 在磷含量大于 1.6% 时, 极限氧指数 LOI 达 26-33.5, 并且有较高的成炭率。Wang 等^[75]利用 DOPO 衍生物 ODC 与酚醛树脂的反应合成了 **61**(OD-PN), 并用于 CNE 的阻燃研究。实验结果表明, 磷含量达 1.35% 时, LOI 可达 33, 阻燃性达 UL-94 V-0 级。并且合成工艺简单、收率高, 有较高的工业应用价值。



② 羧基固化剂

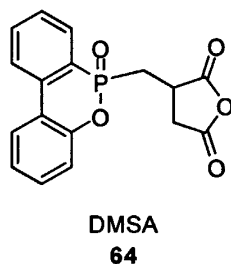
DOPO 可与丙烯酸类化合物加成制备含羧基的环氧树脂固化剂^[76,77]。Wang 等^[76]报道了 DOPO 与马来酸和衣康酸的加成反应, 分别制得 **62**(DOPOMA)和 **63**(DOPOITA)。并将 DOPOMA 和 DOPOITA 用于双酚 A 型环氧树脂(DGEBA)的固化。实验数据表明, DOPOMA 和 DOPOITA 可分别在 130℃ 和 160℃ 下与 DGEBA 固化反应完全, 固化温度相比于 DOPO-HQ **55** 略低(150-180℃)^[65]; 但二者固化的 DGEBA 热稳定性比 **55** 固化的 DGEBA 略差, 热稳定性顺序为: DOPO-HQ 体系>DOPOITA 体系>DOPOMA 体系, 这是由于电子效应引起的 P-C 键稳定性的不同引起的。但 DOPOMA 体系 5% 的热分解温

度仍达 390℃ 以上。当磷含量达 1.7% 时, DOPOMA 和 DOPOITA 固化的环氧树脂 UL-94 测试都可达到 V-0 级。



③ 酸酐固化剂

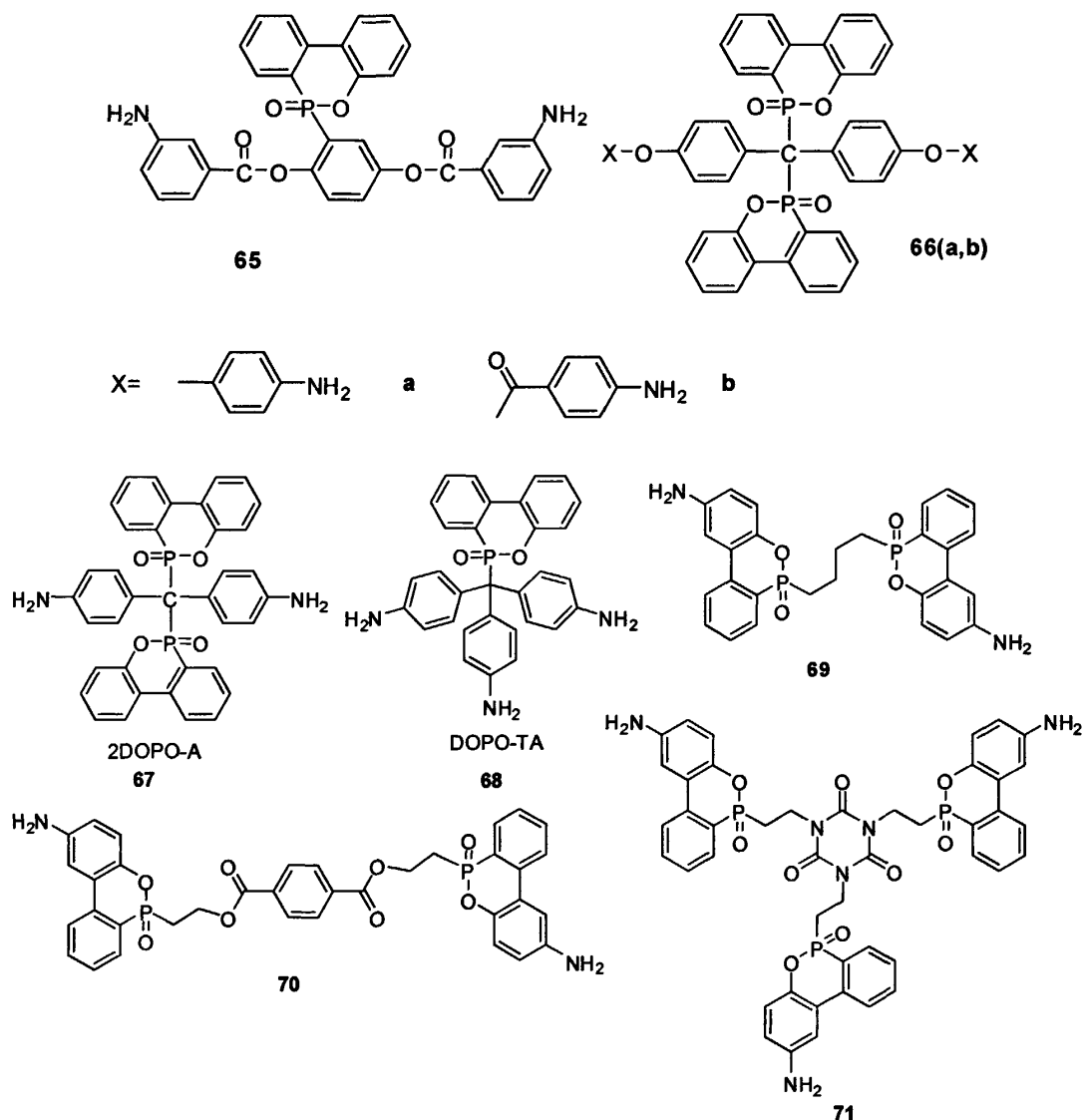
1998 年, Chen 等^[78,79]首先报道了含酸酐结构的 DOPO 衍生物的合成, 并用于环氧树脂的阻燃固化。DOPO 与衣康酸加成然后脱水得到 **64**(DMSA)。研究结果表明, DMSA 固化的 DGEBA, 与用六氢邻苯二甲酸酐(HHPA)或邻苯二甲酸酐(PA)固化的 DGEBA 相比, 具有较高的 LOI 和成炭率, 大大提高了环氧树脂的阻燃性。



④ 氨基固化剂

多胺类固化剂是品种最多的环氧树脂固化剂之一。根据不同的使用要求, 将 DOPO 引入多胺结构中, 可得到含磷阻燃性氨基环氧树脂固化剂。Wang 等^[80]通过 DOPO-HQ 与间硝基苯甲酰氯反应, 再经还原制备了 DOPO 基二芳胺环氧树脂固化剂 **65**, 并用于 DGEBA 的阻燃化。阻燃化的环氧树脂空气中的分解温度为 367℃, T_g 为 170℃, LOI 为 30, 显示出较高的热稳定性和阻燃性。Liu 等^[81,82]报道了两分子 DOPO 与 4,4'-二羟基二苯甲酮或 4,4'-二氨基二苯甲酮的反应, 合成了双氨基 DOPO 衍生物 **66(a,b)**, **67**。67(2DOPO-A)固化的邻甲酚醛环氧树脂(CNE200) T_g 达 195℃, 5%热分解温度达 316℃, LOI 达 37; Mercado 等人^[83]将 2DOPO-A 用于 DGEBA 的固化, 2DOPO-A 由于

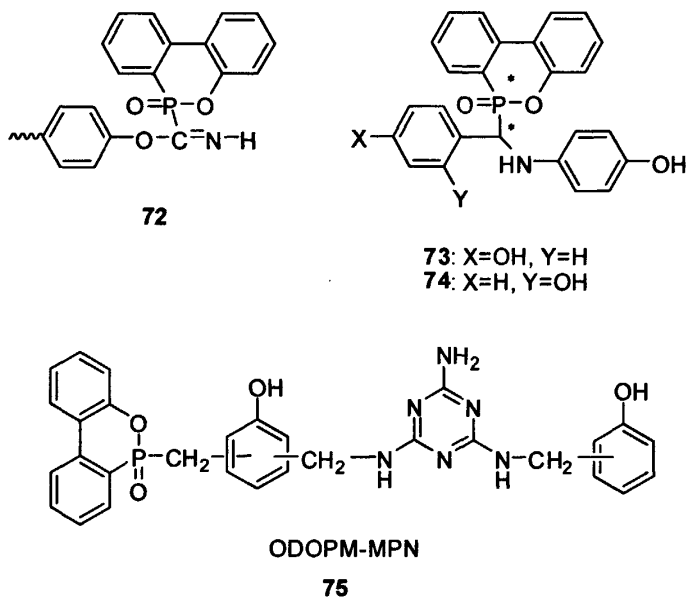
空间阻碍作用, 需要较高的固化温度 225℃, 但表现出较好的阻燃性, 磷含量 4.5%时, LOI 达 33.2, 5%热分解温度达 309℃。Lin 等^[84]利用 DOPO 与副蔷薇苯胺盐酸盐 (pararosaniline chloride) 的加成反应合成了三氨基 DOPO 衍生物 **68**(DOPO-TA)。并用于 DGEBA 和 hp7200 环氧树脂的阻燃研究, 结果表明, DOPO-TA 阻燃的 DGEBA 和 hp7200 环氧树脂有较高的 T_g 分别为 171℃和 190℃, 对 DGEBA/DOPO-TA/DDM 体系磷含量达 1.8%, hp7200/DOPO-TA/DDM 体系磷含量达 1.46%时, UL-94 测试达 V-0 级。Just 和 Schartel 等人^[85,86]通过在 DOPO 母环上硝化还原合成了一系列氨基 DOPO 衍生物 **69-71**。



Schartel 等人^[86]研究了化合物 **69** 阻燃的 DGEBA 的热解性能。并与添加型 DOPO 衍生物的热解性能进行了比较。**69** 阻燃的 DGEBA 热解后, P 主要残留在固相中, 而添加型 DOPO 衍生物热解后主要挥发至气相。含 VI 的 GEBA/DDS/VI 体系比不添加 **69** 的 DGEBA/DDS 体系 LOI 提高 17%, UL-94 测试达 V-1 级, 显示出良好的阻燃性。

⑤ 其它固化剂

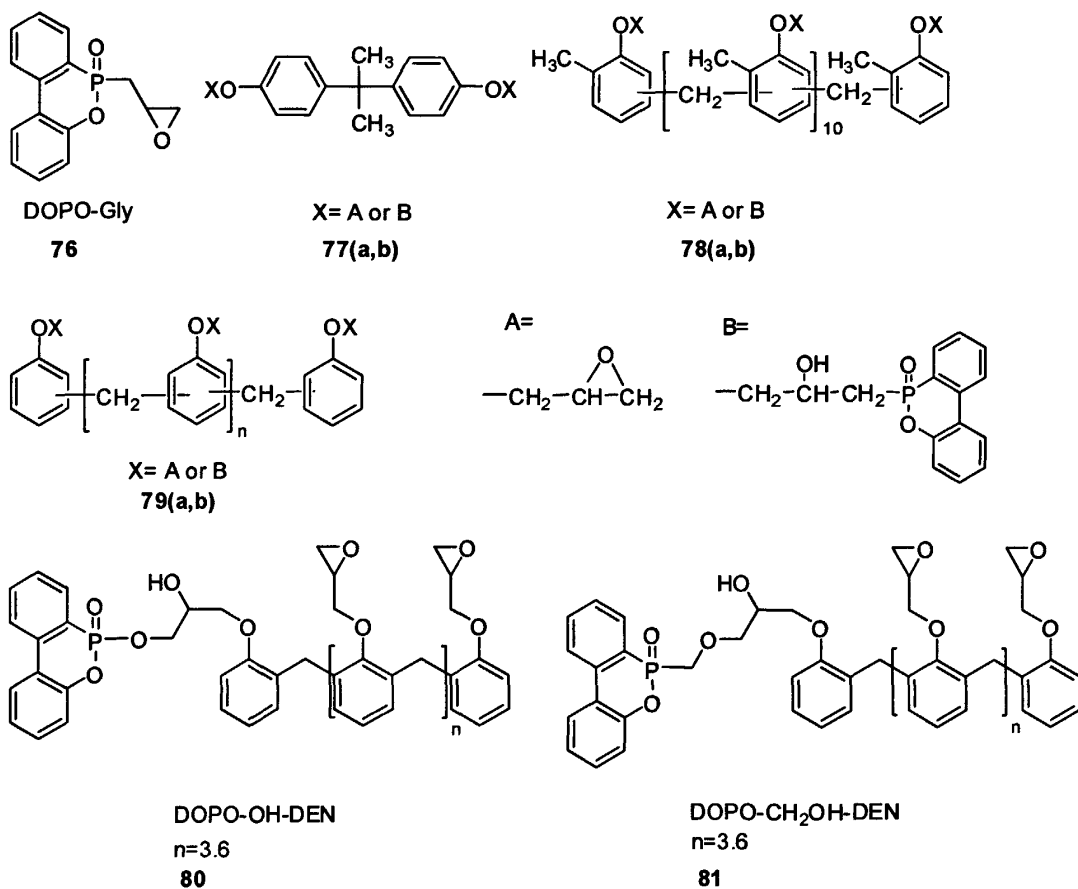
Lin 研究组^[87]利用 DOPO 与氰酸酯的加成合成了含磷氰酸酯环氧树脂固化剂 **72**。被 **72** 阻燃的环氧树脂磷含量小于 1.6% 时 UL-94 测试可达 V-0 级, 自固化和氰酸酯-环氧树脂固化体系的 T_g 分别为 204℃ 和 161℃, 5% 热分解温度分别达到 463℃ 和 439℃, 并具有较高的耐湿性和高的介电常数。2007 年, Lin 研究组^[88]利用 DOPO 与亚胺的加成反应合成了新型含双酚羟基和一个仲胺基团的三官能团环氧树脂固化剂 **73**, **74**。并将 **73**, **74** 用于 CNE 的阻燃研究。研究表明, **73**, **74** 阻燃的环氧树脂, 磷含量为 0.9% 时, UL-94 测试都可达 V-1 级, 磷含量为 1.2% 时, UL-94 测试都可达 V-0 级。N-P 协同效应可以解释 **73**, **74** 的高阻燃性能。Wang 等人^[89]合成了含三嗪结构的含羟基、氨基的三官能团环氧树脂固化剂 **75**(ODOPM-MPN)。该阻燃剂用于环氧树脂的阻燃, 磷含量为 0.81% 氮含量 2.36% 时即可达到 UL-94 V-0 级。阻燃后的材料不但具有良好的机械性能、阻燃性和热稳定性, 而且燃烧时具有低烟性能。



⑥ DOPO 基环氧树脂

在 DOPO 衍生物中引入环氧基,可制备本质阻燃环氧树脂。DOPO 基环氧树脂单独或与其它环氧树脂在固化剂存在下,可发生共聚反应生成阻燃化的环氧树脂。DOPO 的 P-H 键可以使环氧键打开,利用这一反应可制备含 DOPO 基的环氧树脂单体。

DOPO 与环氧氯丙烷反应生成 DOPO 基氯代醇,再经关环制得 **76**(DOPO-Gly)^[90]。Altstädt 等人^[91]研究了 DOPO-Gly/DGEBA/DDS(4,4'-二氨基二苯砜)体系的阻燃性能,DOPO-Gly 的引入对材料的机械性能和热机械性能没有明显影响,磷含量为 2%时,UL-94 测试达 V-0 级。Cádiz 等人^[92]将其用于含螺环原酸酯悬挂基团聚丙烯酸酯的阻燃共聚,DOPO 结构的引入提高了聚合物的 LOI,证明提高了材料的阻燃性。



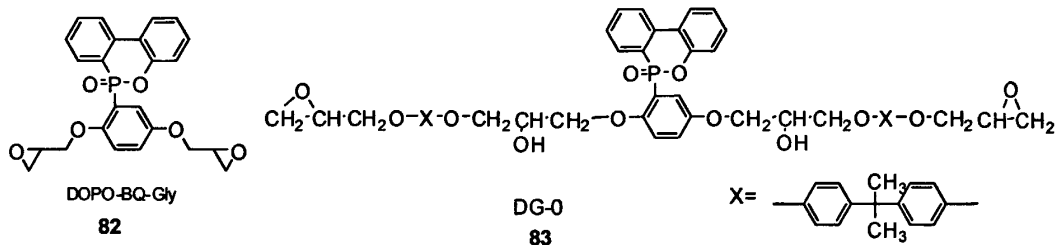
DOPO与DGEBA反应可合成磷含量1-3%的环氧树脂**77(a,b)**,随着磷含量的提高,LOI随之提高^[93,94]。环氧树脂**77(a,b)**用DDS固化,磷含量由0增至1.6%时,LOI由22增至

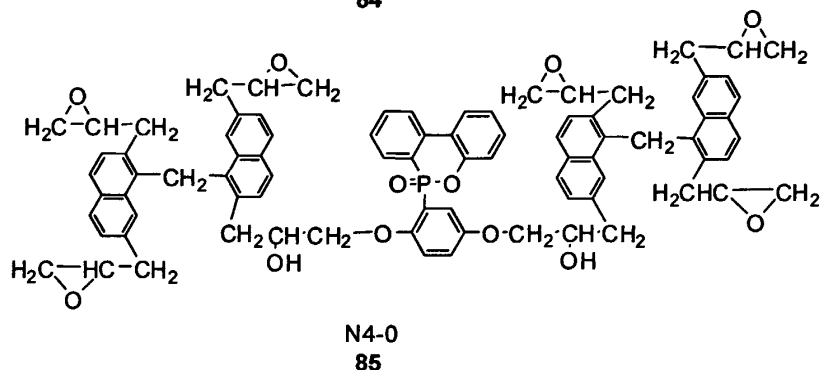
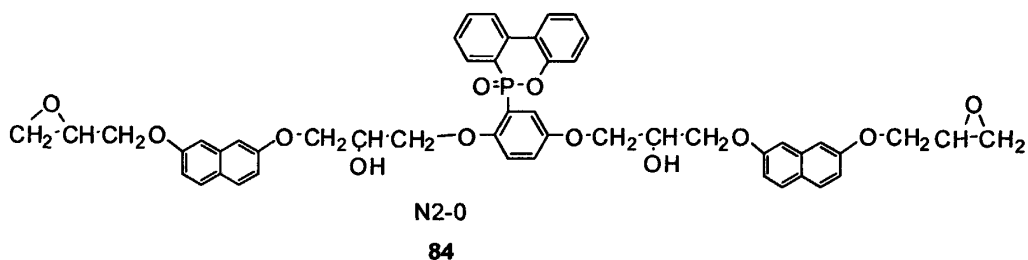
28, UL-94测试达V-0级;对于用酚醛树脂(PN)固化的环氧树脂体系,磷含量由0增至2.23%时, LOI由21增至27, UL-94测试达V-0级。

类似地,利用DOPO与酚醛环氧树脂的反应,可合成DOPO基邻甲酚醛环氧树脂**78(a,b)**^[95,96]和DOPO基酚醛环氧树脂**79(a,b)**^[97]。环氧树脂**78(a,b)**分别用DDS, PN和DICY(双氰胺)固化,当磷含量为2%时,三者均可达UL-94V-0级,但 T_g 略有不同,分别为228℃、178℃和213℃。另外,所制备的DOPO基环氧树脂易溶于丙酮等多种有机溶剂,有利于在印制电路板行业的工业化应用^[95]。环氧树脂**79(a,b)**用DICY固化,磷含量2.5%, LOI高达43.7, UL94测试达到V-1级。当IV与一种含氮环氧树脂复合使用时,磷含量为1.25%,氮含量为5.7%时, UL94测试达到V-0级,可满足工业化使用。这是因为氮元素的增加,使材料燃烧时促进了表面膨胀炭层的产生,从而提高了阻燃性。

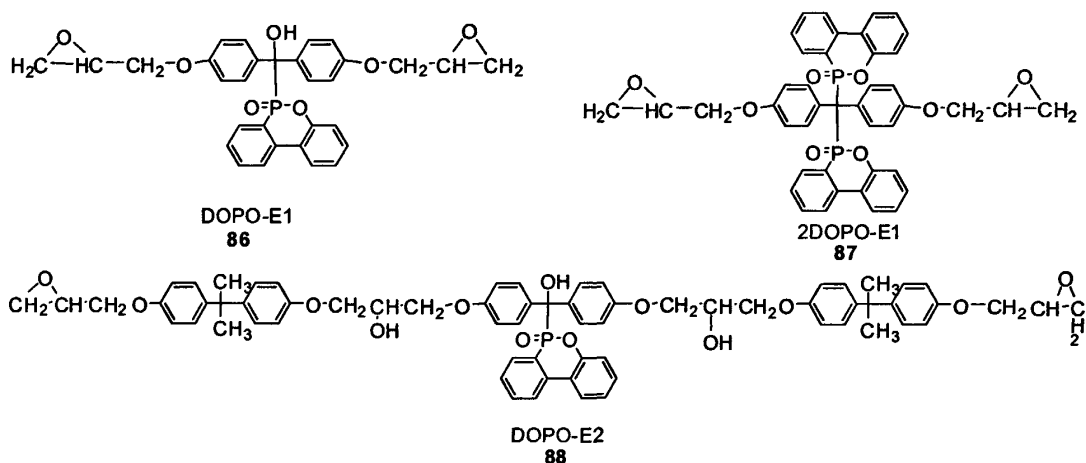
Schäfer等^[98]利用DOPO氧化产物和DOPO与甲醛加成物与酚醛环氧树脂的反应合成了新型阻燃酚醛环氧树脂**80**, **81**。环氧树脂**80**, **81**分别用4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)固化,对于**80**环氧树脂体系,磷含量由0增至1.66%, LOI由26.5增至33.9;对于**81**环氧树脂体系,磷含量由0增至1.67%, LOI由26.5增至39.2,二者在磷含量为0.81%时, UL-94测试即可达到V-0级, T_g 大于185℃,表现出优异的阻燃性和热稳定性。

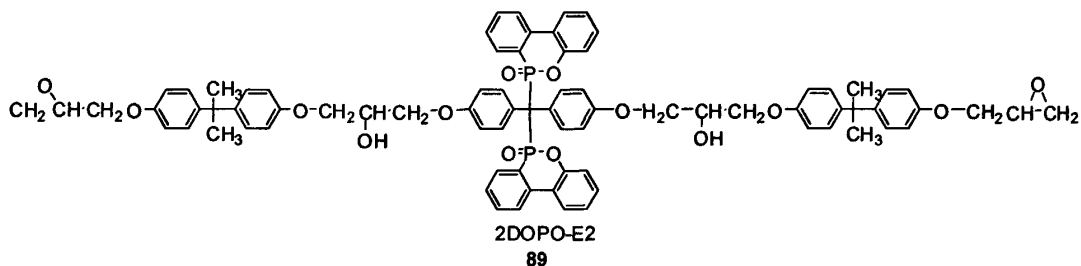
DOPO-HQ **55**作为环氧树脂固化剂显示了优异的阻燃性,以DOPO-HQ为中间体可合成一系列含磷阻燃环氧树脂单体**82-85**^[26,63,92,99,100]。**82**(DOPO-BQ-Gly)分别被PN、DDS、DICY固化,三者的固化反应活性顺序为:DICY>DDS>PN^[26]。含阻燃剂的环氧树脂 T_g 显著提高。使用PN固化的DOPO-BQ-Gly环氧树脂,磷含量由0提高至1.03%时, 700℃成炭率由0可提高至11%, LOI由19可提高至34, UL-94测试达V-0级。而使用溴系阻燃剂TBBA时,溴含量达7.24%才能达到相同的阻燃效果。DOPO-BQ-Gly对含螺环原酸酯悬挂基团聚丙烯酸酯也有一定的阻燃效果^[92]。Wang等^[100]利用**55**与其它环氧树脂的反应合成了双酚A型环氧树脂**83**(DG-0)和含萘环结构的环氧树脂**84**(N2-0), **85**(N4-0)。三者分别用DDS固化, DG-0/DDS体系,磷含量为2.4%, LOI为32; N2-0/DDS体系,磷含量为2.6%, LOI为33; N4-0/DDS体系,磷含量为1.4%, LOI为35;三者UL-94测试都达到V-0级。而使用相应的溴系阻燃剂溴含量13.4-22.7%时,才能达到相同阻燃效果。



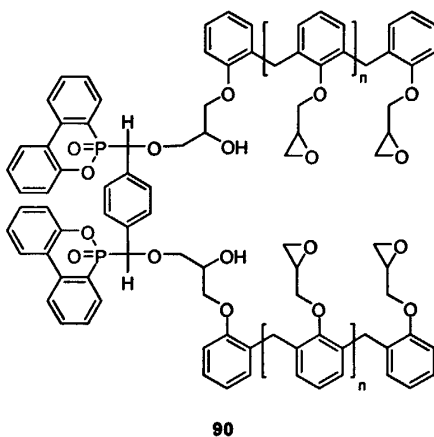


Liu^[81,101]利用4,4'-二羟基二苯甲酮与一或二分子DOPO的反应合成了新型阻燃剂中间体,并用于合成新型环氧树脂**86-89**。**86**和**88**分别用PN、4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)和DICY固化,LOI可达26-45, T_g 达142-165℃。DICY固化的**86**和**88**环氧树脂,LOI最高,分别为45和30,这是因为DICY中的氮元素与有机磷环氧树脂中磷元素的协同作用引起的。且二体系800℃下有较高的成炭率,分别为32.1%和20.2。**87**和**89**分别用DDM和DICY固化, T_g 可达131-170℃,LOI达31-45,且随磷含量的增加LOI呈线性增长的趋势,700℃下成炭率可达17.9-36.7%^[81]。





Döring 等^[102]利用对苯二甲醛与 DOPO 的加成, 然后再与酚醛环氧树脂反应制备了新型 DOPO 基环氧树脂 **90**。所得的环氧树脂分别用 DDM 和 4,4'-二氨基二环己基甲烷 (PACM) 固化, 在较低的磷含量下(分别为 1.01% 和 1.44% 时), UL-94 测试可达 V-0 级, LOI 分别为 29.1 和 29.5; T_g 随磷含量的增加有所下降, 但仍保持在较高的温度, ($>169^\circ\text{C}$)。由于该类阻燃环氧树脂具有优异的阻燃性和热稳定性, 可能会成为 DOPO-HQ 的替代产品之一用于工业化生产。



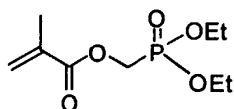
总之, 反应型有机磷阻燃剂应用于环氧树脂体系时, 一般可以承受 400°C 以上高温, 材料的 T_g 较高, 且具有优异的热稳定性和阻燃性。更重要的是, 有机磷阻燃剂的使用避免了卤系阻燃环氧树脂在使用和回收中对环境造成的污染。随着人们环保意识的增强, 有机磷阻燃剂以其高效、无卤的特性, 在阻燃环氧树脂的发展中将发挥重要作用。DOPO 衍生物作为重要的有机磷阻燃剂品种, 由于其优异的阻燃性能成为环氧树脂阻燃剂研究的热点之一。

1.3.5 反应型有机磷阻燃剂在链反应聚合物中的应用研究进展

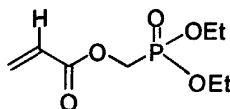
在过去二十多年中,反应型有机磷阻燃剂在分步聚合高聚物(step-reaction polymer)中的研究发展迅速,大量文献报道了反应型阻燃剂在聚酯、聚氨酯、环氧树脂等化合物中的应用。然而,它们在链反应聚合物(chain-reaction polymer)(如,聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯)中的应用却一直处于初级研究阶段。尽管早在 1979 年,Allen 研究组^[103]首次将有机磷化合物用于线性聚合物的共聚合成,然而其后的研究仍非常有限。直到本世纪初,才有少量相关文献报道。研究结果表明,将乙烯基含磷共聚单体嵌入聚丙烯酸甲酯(PMMA),聚丙烯酰胺(PAN)和聚苯乙烯(PS)等之中,可显著提高材料的阻燃性。且与添加型阻燃剂相比,在较少的磷含量下即可获得较高的阻燃效果。

(1) 磷(膦)酸酯型聚合单体

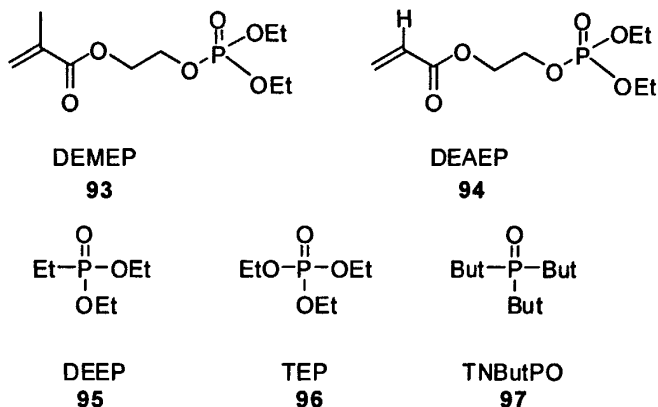
早在 1960 年, O'Brien 等^[104]就首次合成了丙烯酸酯类有机磷化合物 **91**(DEMMP),作为潜在的阻燃性塑料聚合单体。Price 等^[105]的研究表明,含有 10%以上 DEMMP 的 MMA-DEMMP 聚合物表现出良好的阻燃效果,得到的聚合物与 PMMA 或含 5%以下 MMA-DEMMP 聚合物相比,在 480℃下不能自持燃烧,490℃以上需要更多时间才能点燃。燃烧时积碳的产生,表明阻燃主要发生在凝聚相。Price 等^[106]还将 DEMMP 与添加型有机磷阻燃剂 **95**(DEEP)的阻燃性进行了比较,二者分别与 MMA 共聚,在相同磷含量的情况下, MMA/DEMMP 与添加 DEEP 的 PMMA 相比,热稳定性更高,阻燃性更好。MMA/DEMMP 保持了 PMMA 的物理和机械性能,但 T_g 有所下降。Price 等^[107]还分别比较了不同取代基的反应型和添加型有机磷阻燃剂在 PMMA 中应用时阻燃性的差别。反应型有机磷阻燃剂 **91**(DEMMP)、**92**(DEAMP)、**93**(DEMEP)和 **94**(DEAEP)与添加型阻燃剂 **95**(DEEP)、**96**(TEP)和 **97**(TNButPO)相比,用于 PMMA 时,在磷含量为 3.5%时都可使 PMMA 的 LOI 由 17.8 提高至 21,且反应型阻燃剂比添加型阻燃剂阻燃性更高。最近, Price 等^[108]将反应型有机磷阻燃剂 DEMMP、DEAMP、DEMEP 和 DEAEP 与添加型阻燃剂 DEEP 和 TEP 分别用于聚苯乙烯(PS)中,并对阻燃机理进行了研究。研究结果表明,添加型阻燃剂在聚合物分解之前首先挥发至气相,因此属于气相阻燃;而反应型有机磷阻燃剂同时具有气相和凝聚相阻燃的机理。



DEMMP
91

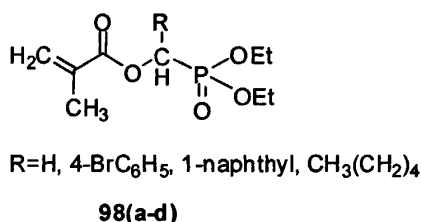


DEAMP
92

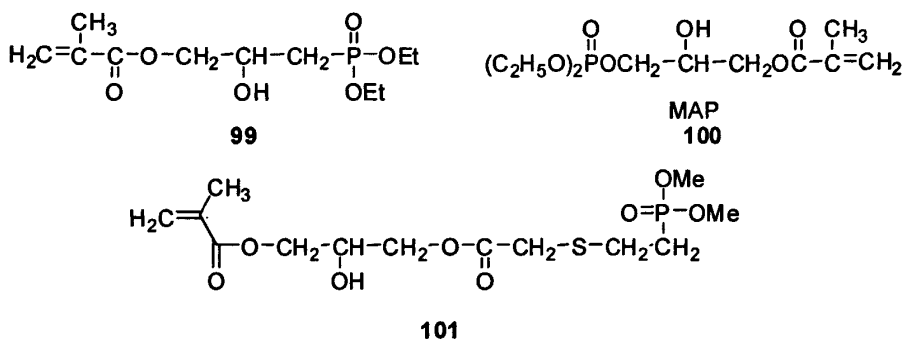


Canadell等^[109]将DEMMP用于含螺环原酸酯的聚苯乙烯的阻燃化改性，阻燃化的聚苯乙烯LOI可由17.4提高至28.6，显示出良好的阻燃性。

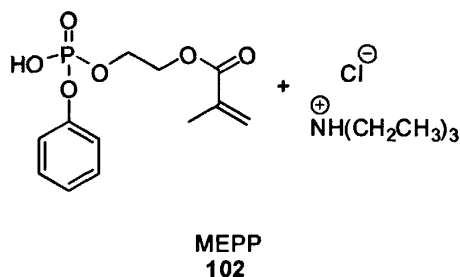
Cochez等^[110-112]合成了不同取代基的DEMMP衍生物**98(a-d)**，并研究了它们的均聚物和与MMA共聚物的阻燃性和阻燃机理。磷元素在气相和凝聚相都起到阻燃作用，得到的含磷聚合物具有较好的阻燃性。



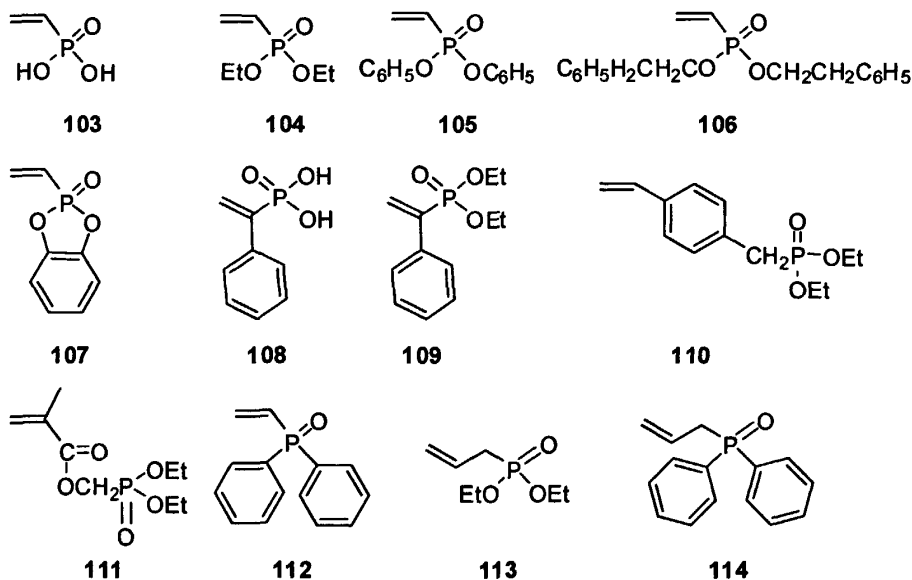
后来的研究者还合成了其它反应性乙烯基含磷阻燃单体 **99-101**^[113-115]。均表现出较好的阻燃效果。



Wang 等^[116]合成了反应型有机磷单体 **102**(MEPP)。在磷含量为 2.17wt%时, MEPP/MMA 共聚物的 LOI 可由 PMMA 的 17 提高至 21.8; UL 94 测试达 V-0 级, 且 T_g 仅有少量下降。



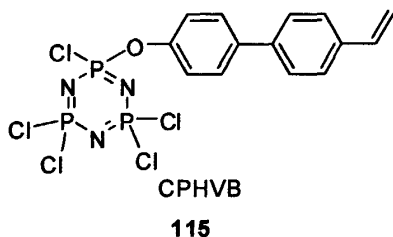
Ebdon 等^[117]筛选了一系列乙烯基含磷共聚单体 **103-114**, 研究表明, 这些化合物可与苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯利用自由基反应共聚, 生成的聚合物比不含这些共聚单体的 PS 或 PMMA 有更好的热稳定性和阻燃性。



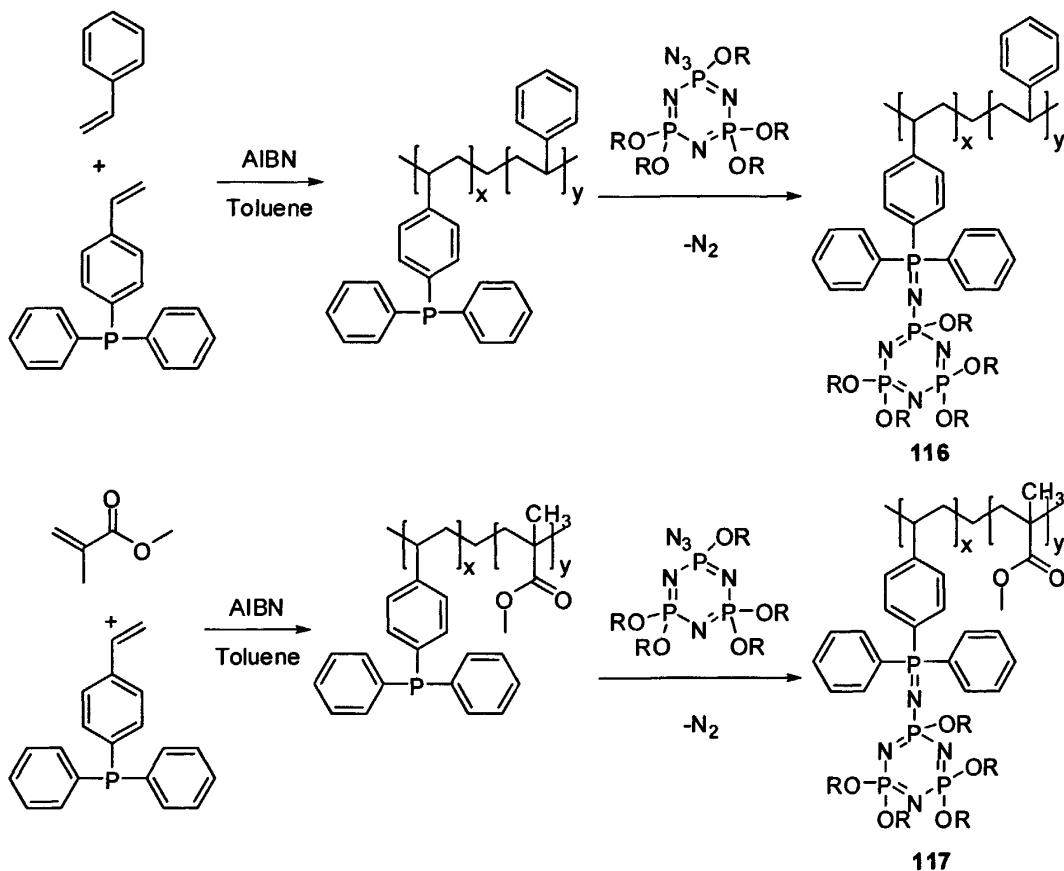
(2) 聚磷腈型聚合单体

聚磷腈化合物由于骨架含有 P、N 两种阻燃元素而显示出良好的热性能, 如阻燃性和自熄性等。含有炭-炭不饱和键的聚磷腈衍生物可进行自由基均聚或共聚反应。Selvaraj 等^[118]报道了 4'-乙烯基-4-联苯氧基聚磷腈化合物 **115**(CPHVB)与丙烯酸甲酯、丙烯酸乙

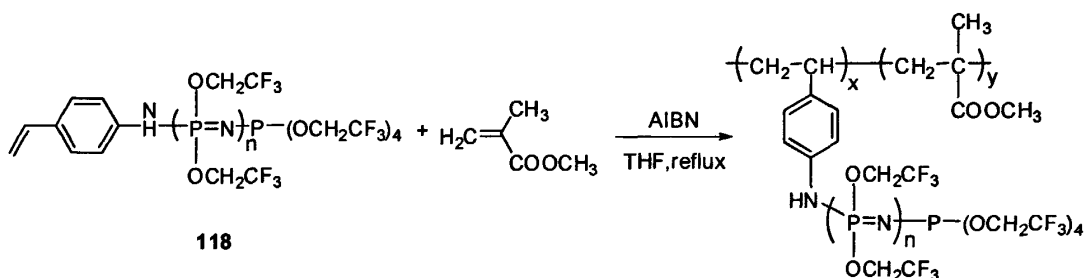
酯和甲基丙烯酸甲酯共聚反应。生成的共聚物在 CPHVB 含量为 32.9wt% 时, 600℃ 成炭率可达到 62%, 显示出优异的热稳定性。



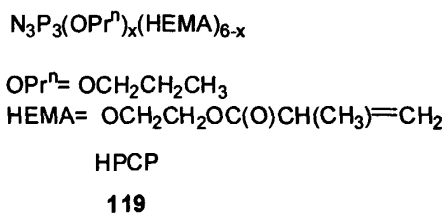
Allcock 等^[119]报道了含有聚磷腈悬挂基团的聚苯乙烯 **116** 和聚甲基丙烯酸甲酯 **117** 的合成。聚磷腈侧基的引入, 使聚合物的 T_g 显著下降, 但是在引入 10wt% 聚磷腈的情况下, 聚合物的阻燃性能就得到显著提高。



Allcock 等^[120]还利用乙烯基线性聚磷腈 **118** 与甲基丙烯酸甲酯的自由基共聚反应合成了新的接枝共聚物, 提高了聚合物的热稳定性。



Chen-Yang 等^[121]利用羟乙基甲基丙烯酸酯的聚磷腈衍生物 **119**(HPCP)的UV 固化反应合成了新型木材防火涂料。



总之, 由于反应型有机磷阻燃剂具有良好的聚合物相容性、优异的热稳定性和阻燃性、良好的抗迁移性和较低的添加量, 使其在链反应聚合物阻燃研究中受到广泛重视。开发应用于 PS、PMMA 和 PAN 等线性聚合物的有机磷阻燃剂, 已经成为当今阻燃剂研究的一个热点。

1.4 选题依据和意义

近年来, 随着人们对防火安全的重视和对阻燃要求的日益提高, 阻燃剂行业得到迅猛发展。其发展趋势则是在提高阻燃性能的同时, 更加注重环保与生态安全。阻燃高分子材料正面临来自愈来愈严格的阻燃标准和环保法规的挑战, 开发无卤、高效、低烟、低毒、绿色环保的阻燃剂已经阻燃剂研究领域的前沿性课题。

有机磷阻燃剂阻燃效率高, 阻燃过程中不产生有毒或腐蚀性气体, 烟的生成量也较少, 因此, 在阻燃剂领域十分引人注目。反应型有机磷阻燃剂由于阻燃剂分子以共价键形式嵌入聚合物母体之中, 在使用过程中阻燃剂分子不发生迁移, 阻燃更加持久、高效, 因此成为阻燃剂研究领域的热点。同时, 有机磷阻燃剂使用时在性价比上有突出的优势,

是卤系阻燃剂代用品中最有竞争力的品种之一。

综述所述,本文选择反应型有机磷阻燃剂作为研究内容,在理论和实际应用中都有重要意义。

1.5 课题研究内容

针对环氧树脂和聚苯乙烯设计合成新型反应型有机磷阻燃剂,并研究其阻燃性能。主要有如下三方面内容:

(1) 分析DOPO-HQ合成釜残中的主要副产物分子结构,确定副产物产生原因和机理,并据此优化DOPO-HQ的合成条件。由于副产物 o -2DOPO-HQ含有两个活性羟基,并且磷含量比DOPO-HQ更高,因此开发 o -2DOPO-HQ的合成方法,并研究其阻燃性。

(2) 采用Pd催化交叉偶联法合成含活性羟基的反应型环氧树脂阻燃剂。

(3) 利用Baylis-Hillman溴化物与有机磷亲核试剂的反应合成新型含烯键的共聚单体,用于苯乙烯的阻燃化共聚,并研究其阻燃性。

2 DOPO-HQ 合成工艺优化及 σ -2DOPO-HQ 的合成与应用

2.1 引言

自上世纪90年代以来,阻燃剂的无卤化一直是国内外研究者追求的目标。特别是2003年欧盟颁布了RoHS指令和WEEE指令,以法规的形式规定了在电子电气设备中限制和禁止使用某些有毒、有害物质和元素,并规定了回收废弃电子电气设备的标准,更加快了阻燃材料无卤化的进程。

磷系阻燃剂,特别是磷菲杂环类DOPO衍生物近年来备受关注。磷菲杂环类DOPO衍生物由于其独特的分子结构,使其表现出诸多的优异性能。联苯结构具有较高的化学稳定性和热稳定性;P-C键具有很强的抗氧化和抗水解能力,能永久阻燃而不发生阻燃剂的迁移;P-O键键能较高,赋予聚合物较高的热稳定性和阻燃性。DOPO及其衍生物阻燃的环氧树脂无卤、无烟、无毒、不迁移、阻燃性能持久,国外已广泛用于电子设备用塑料、铜衬里压层和涂覆铜板等。

DOPO-HQ是最早报道的DOPO基含磷多羟基环氧树脂固化剂之一,由于其性能优良,因而广泛用于电子电器用环氧树脂的阻燃,对其合成和应用技术的研究也较为成熟[63-66]。

工业上,DOPO-HQ由DOPO与对苯醌在乙二醇乙醚或甲苯溶剂中反应制备^[63,66]。DOPO-HQ的合成路线如图2.1所示。

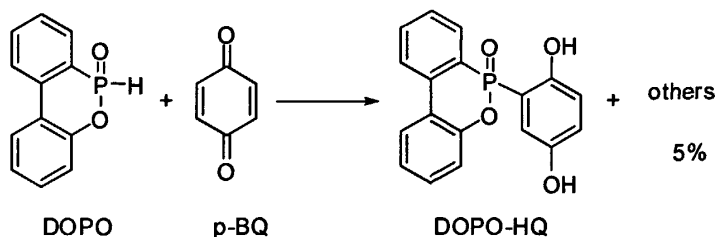


图 2.1 DOPO-HQ 的合成

Fig. 2.1 Synthesis of DOPO-HQ

然而,在DOPO-HQ的生产过程中,常伴有约5%的副产物产生,使产品颜色发黄,DOPO-HQ含量下降。由于副产物难以除去,为了提高DOPO-HQ的产品纯度,需要使用大量溶剂进行重结晶或洗涤操作,不但增加了溶剂成本,还造成大量产品的损失,该类操作一般会使DOPO-HQ的收率下降10-15%。在增加了生产工艺复杂程度的同时,还使产品的生产成本大幅提高。为了优化DOPO-HQ的合成工艺,本文对DOPO-HQ生

产过程中产生的副产物的主要成分进行了分析。分析结果表明副产物主要为 2,3-双(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)-1,4-苯二酚(简称 *o*-2DOPO-HQ), 并对 *o*-2DOPO-HQ 产生的机理进行了研究。在此基础上, 优化了 DOPO-HQ 的合成工艺。由于 *o*-2DOPO-HQ 含有两个活性羟基, 并且磷含量为 11.51%, 比 DOPO-HQ 的磷含量(9.55%)更高, 有可能是更好的反应型环氧树脂阻燃剂。因此, 以 DOPO-HQ 为原料通过氧化、加成两步反应高收率合成了 *o*-2DOPO-HQ; 并将 *o*-2DOPO-HQ 应用于环氧树脂, 对其进行阻燃性测试, 测试结果表明 *o*-2DOPO-HQ 具有优异的阻燃性能。

2.2 结果与讨论

2.2.1 DOPO-HQ 合成中副产物的分析

根据文献方法, 分别以乙二醇乙醚和甲苯为溶剂合成 DOPO-HQ。方法一、以乙二醇乙醚为溶剂^[63]: 将 DOPO 溶解于一定量乙二醇乙醚中, 缓慢加入 1eq. *p*-BQ, 然后升温至 125℃反应 4 h, 降至室温, 过滤得 DOPO-HQ 粗品, 粗品用乙二醇乙醚重结晶或 THF 洗涤提纯, 收率 85%。方法二、以甲苯为溶剂^[66]: 将 DOPO 加入一定量甲苯中, 升温至 90℃使 DOPO 完全溶解, 分批加入 0.9 eq. *p*-BQ, 半小时加完, 然后升温至 110℃回流反应 2 h, 降至室温, 过滤得 DOPO-HQ 粗品, 粗品用乙二醇乙醚重结晶或 THF 洗涤提纯, 收率 88%。

实验过程中, HPLC 跟踪反应, 发现上述两种方法反应混合物中均有两种主要副产物产生, 峰面积合计约占产品峰总面积的 5%。这两种副产物在大多数有机溶剂中的溶解性与 DOPO-HQ 相近, 必须采用乙二醇乙醚重结晶或大量 THF 洗涤才能除去。溶剂和产品损失较大, 因此, 大大增加了 DOPO-HQ 的生产成本。

为了优化 DOPO-HQ 的反应条件, 有必要对上述副产物的分子结构进行分析鉴定, 并研究其产生机理。

(1) HPLC-MS 分析

采用 THF 洗涤提纯 DOPO-HQ, 将得到的 THF 洗涤母液合并, 将溶剂减压蒸干, 得到 DOPO-HQ 合成的提纯釜残混合物样品, 其中含有大量副产物, 对样品进行 HPLC-MS 分析。

DOPO-HQ 合成过程中提纯釜残的 HPLC-MS 的数据如表 2.1 所示。

釜残中含 DOPO-HQ 的比例为 29.5%(表 2.1, No.1), 两个主要副产物 BP-1(表 2.1, No.2)和 BP-2(表 2.1, No.3)的含量分别为 21.6%和 29.2%。BP-1 和 BP-2 的分子量均为 538。

表2.1 DOPO-HQ合成釜残的HPLC-MS谱图数据列表

Tab. 2.1 HPLC-MS data of bottom residue of synthesis of DOPO-HQ

No.	Content	Area %	-MS	+MS	MW
1	DOPO-HQ	29.5	322.9	325.0	324
2	BP-1	21.6	537.0	539.1	538
3	BP-2	29.2	537.0	539.1	538

DOPO-HQ 合成过程中釜残的 HPLC-MS 谱图如图 2.2 所示:

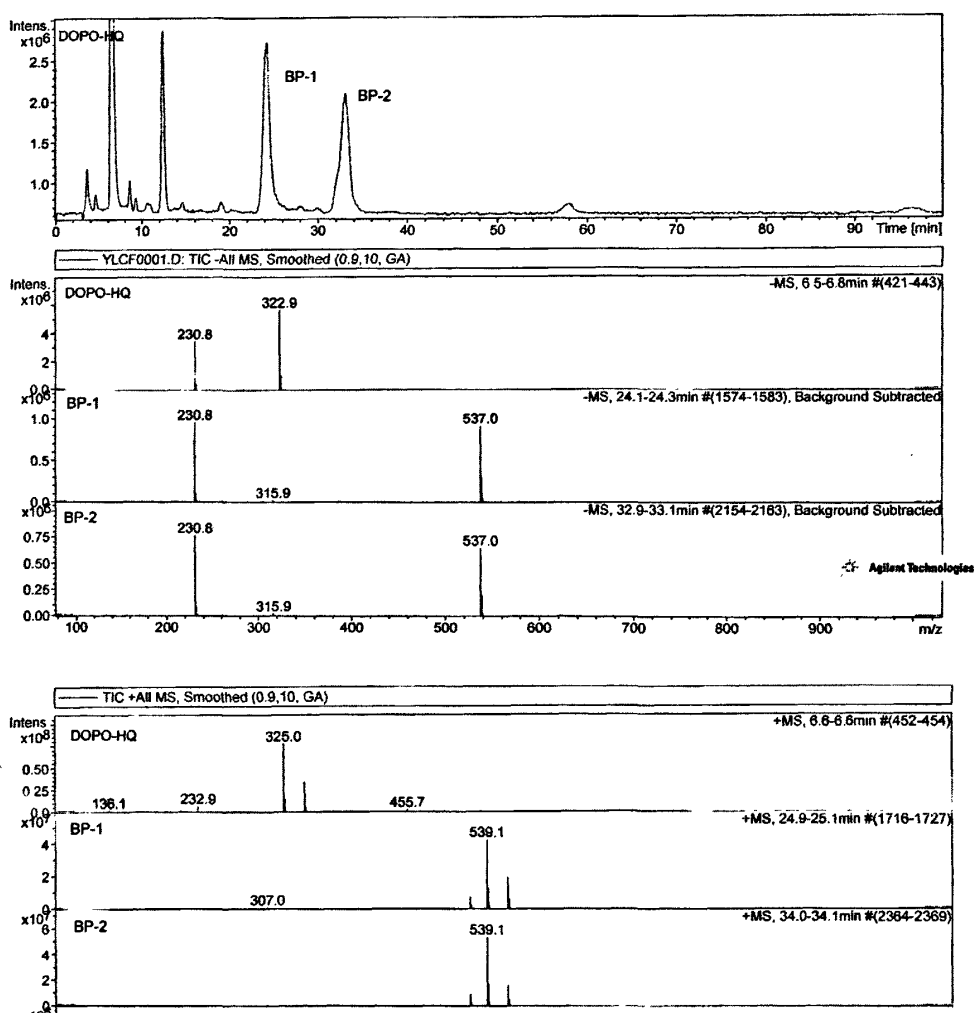


图 2.2 DOPO-HQ 合成釜残的 HPLC-MS 谱图数据

Fig. 2.2 HPLC-MS data of bottom residue of synthesis of DOPO-HQ

根据 HPLC-MS 数据以及反应过程初步推测 BP-1 和 BP-2 的分子结构为如图 2.3 所示的含两个 DOPO 取代基的对苯二酚结构。两个 DOPO 基的相对位置可能是邻、间、对三种，分别用 *o*-2DOPO-HQ、*m*-2DOPO-HQ 和 *p*-2DOPO-HQ 表示。

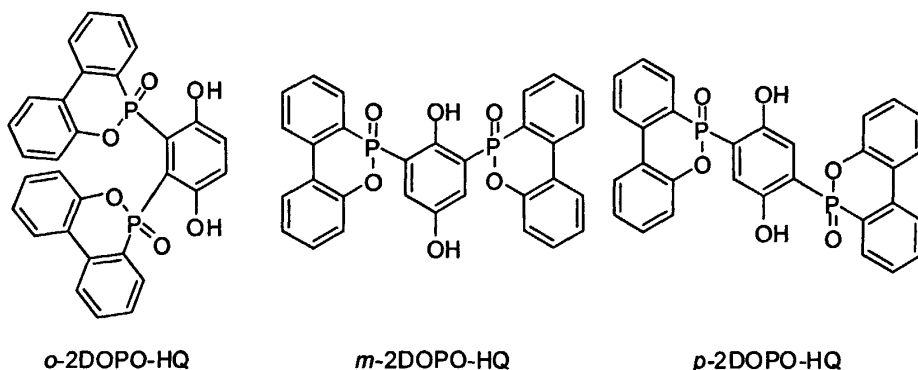


图 2.3 BP-1 和 BP-2 的可能分子结构

Fig. 2.3 Possible molecular structures of BP-1 and BP-2

(2) NMR 分析

将母液蒸干得到的釜残混合样品用二氯甲烷溶解，过滤除去不溶物，以甲醇-二氯甲烷为洗脱剂，硅胶柱色谱分离得到 BP-1 和 BP-2 纯品，对 BP-1 和 BP-2 进行 ^1H NMR, ^{31}P NMR 和 ^{13}C NMR 分析。

如图 2.4 所示为 BP-1 的 ^1H NMR 谱图。

由 BP-1 的 ^1H NMR 谱图可以看出， δ 为 12.239 处的单峰 a 为酚羟基特征峰， δ 为 5.889 和 5.893 处的两个单峰 b 为对苯二酚母环上的两个 H 原子的特征峰，其它峰为 DOPO 基上芳环上 H 原子的特征峰。由 a 为单峰，可以判断两个酚羟基的化学环境一致，所以 BP-1 的分子结构中两个酚羟基对称，且酚羟基处于较低场，说明酚羟基与 DOPO 基上 P=O 具有分子内缔合，因此可以排除图 2.3 中两个 DOPO 基处于间位的结构，即可排除 *m*-2DOPO-HQ 结构。由于存在 P-H 耦合，很难根据对苯二酚芳环上氢原子峰的裂分情况判断 BP-1 的分子结构是 *o*-2DOPO-HQ 还是 *p*-2DOPO-HQ 结构。

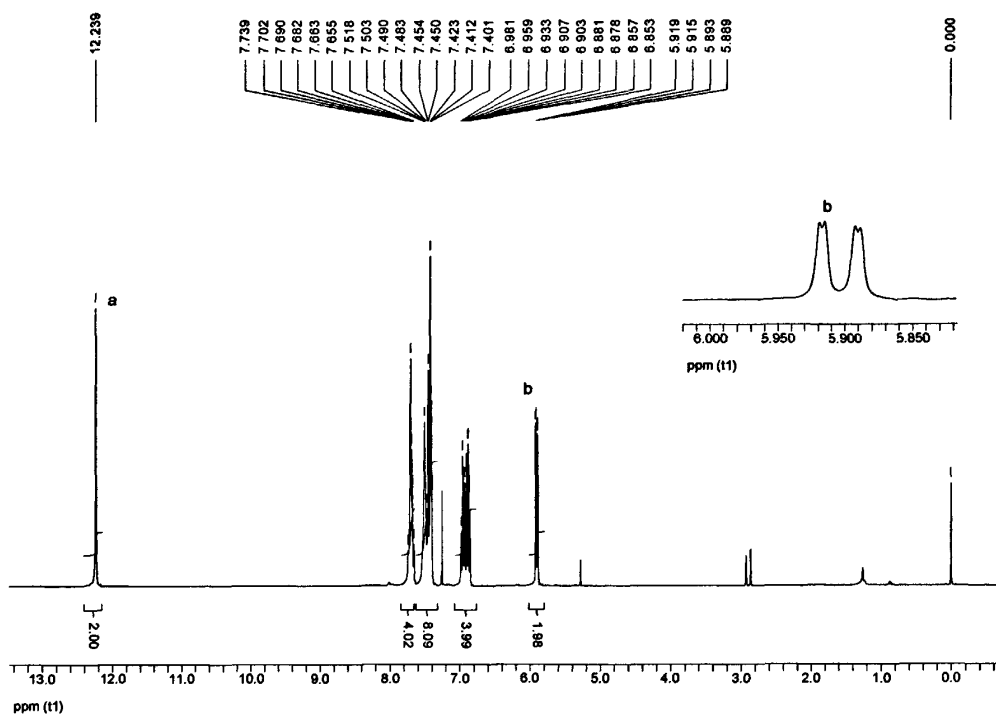


图 2.4 BP-1 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2.4 ^1H NMR spectra of BP-1

如图 2.5 所示为 BP-1 的 ^{31}P NMR 谱图。

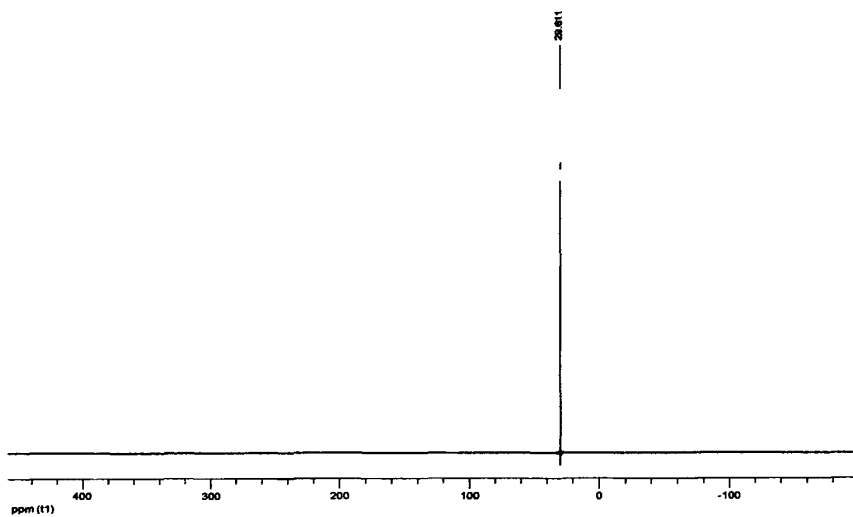


图 2.5 BP-1 的 ^{31}P NMR 谱图
Fig. 2.5 ^{31}P NMR spectra of BP-1

由 BP-1 的 ^{31}P NMR 谱图可以看出, BP-1 分子中两个 P 原子所处的化学环境基本相同, 因此 ^{31}P NMR 谱图上显示为单峰, 化学位移 δ 为 29.611。

如图 2.6 所示为 BP-1 的 ^{13}C NMR 谱图。由图 2.6 可以看出, BP-1 分子中化学位移 δ 为 161.6 的一组峰 a, 为与酚羟基相连两个碳原子的特征峰, 由于该处为一组峰, 显示出与两个与酚羟基相连的碳原子化学环境类似, 两个碳原子具有较好的对称性; 化学位移 δ 为 146.5 的 b 峰, 为 DOPO 基中与 O 原子相连碳原子的特征峰。

由 ^{31}P NMR 和 ^{13}C NMR 谱图不能排除 *o*-2DOPO-HQ 和 *p*-2DOPO-HQ 中任何一个结构, 因此, 对于 BP-1 的分子结构还须进一步分析。

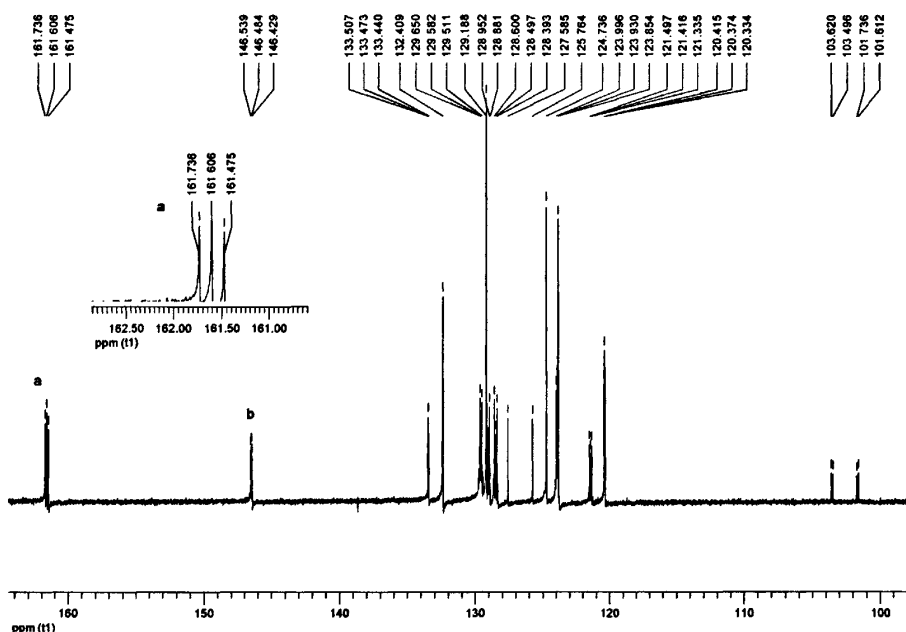


图 2.6 BP-1 的 ^{13}C NMR 谱图

Fig. 2.6 The ^{13}C NMR of BP-1

如图 2.7 所示为 BP-2 的 ^1H NMR 谱图。由图 2.7 可以看出, δ 为 12.258 处的单峰 a 为酚羟基特征峰, δ 为 6.64 处的二重峰 ($J = 8.04 \text{ Hz}$) 为对苯二酚母环上的两个 H 原子的特征峰, 其它峰为 DOPO 基上芳环上 H 原子的特征峰。由 a 为单峰, 可以判断两个酚羟基的化学环境一致, 所以 BP-2 的分子结构中两个酚羟基对称, 且酚羟基处于较低场, 说明酚羟基与 DOPO 基上 $\text{P}=\text{O}$ 具有分子内缔合, 因此可以排除图 2.3 中两个 DOPO 基处于间位的结构, 即可排除 *m*-2DOPO-HQ 结构。由于存在 P-H 耦合, 很难根据对苯

二酚芳环上氢原子峰的裂分情况判断 BP-2 的分子结构是 *o*-2DOPO-HQ 还是 *p*-2DOPO-HQ 结构。

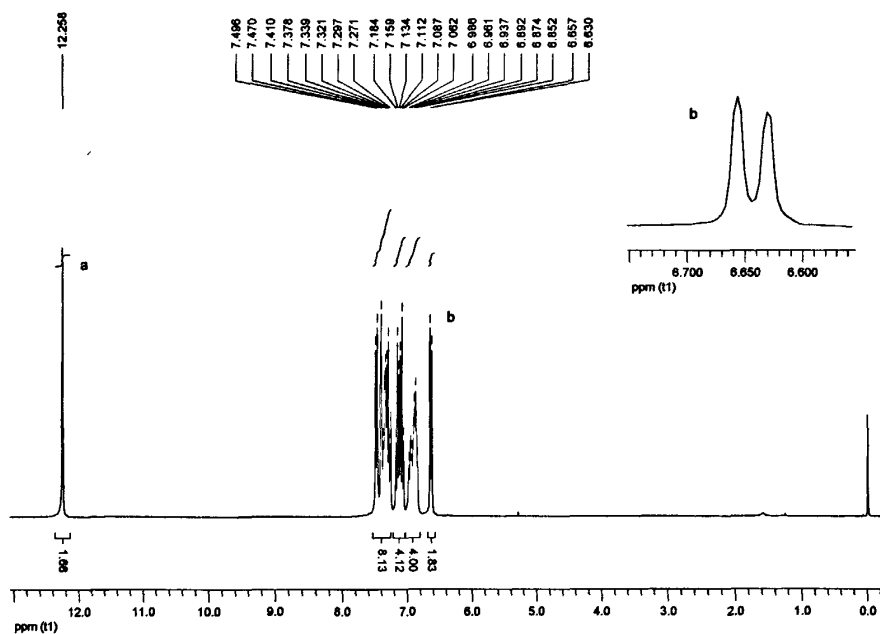


图 2.7 BP-2 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2.7 ^1H NMR spectra of BP-2

如图 2.8 所示为 BP-2 的 ^{31}P NMR 谱图。

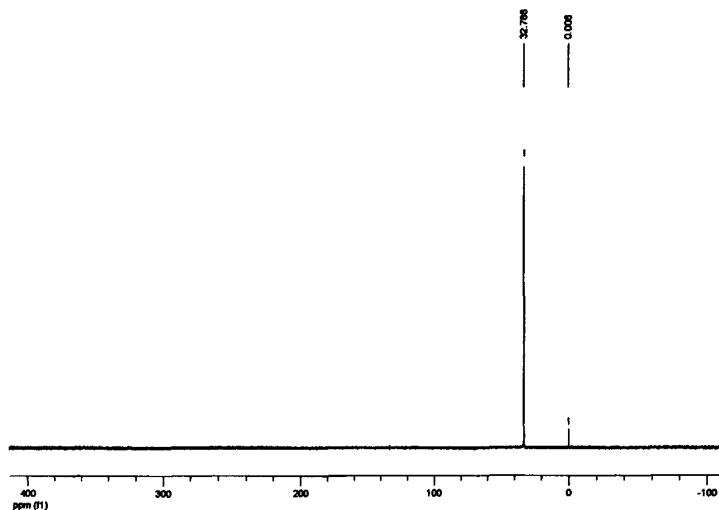


图 2.8 BP-2 的 ^{31}P NMR 谱图
Fig. 2.8 ^{31}P NMR spectra of BP-2

由图 2.8 可以看出, ^{31}P NMR 谱图上显示为单峰, 化学位移 δ 为 32.788, 表明 BP-2 分子中两个 P 原子所处的化学环境相同, 因此特征峰重合。

如图 2.9 所示为 BP-2 的 ^{13}C NMR 谱图。由图 2.9 可以看出, BP-2 分子中化学位移 δ 为 161.64 的一组峰 a, 为与酚羟基相连两个碳原子的特征峰, 由于该处为一组峰, 显示出与两个与酚羟基相连的碳原子化学环境类似, 两个碳原子具有较好的对称性; 化学位移 δ 为 141.77 的 b 峰, 为 DOPO 基中与 O 原子相连碳原子的特征峰。

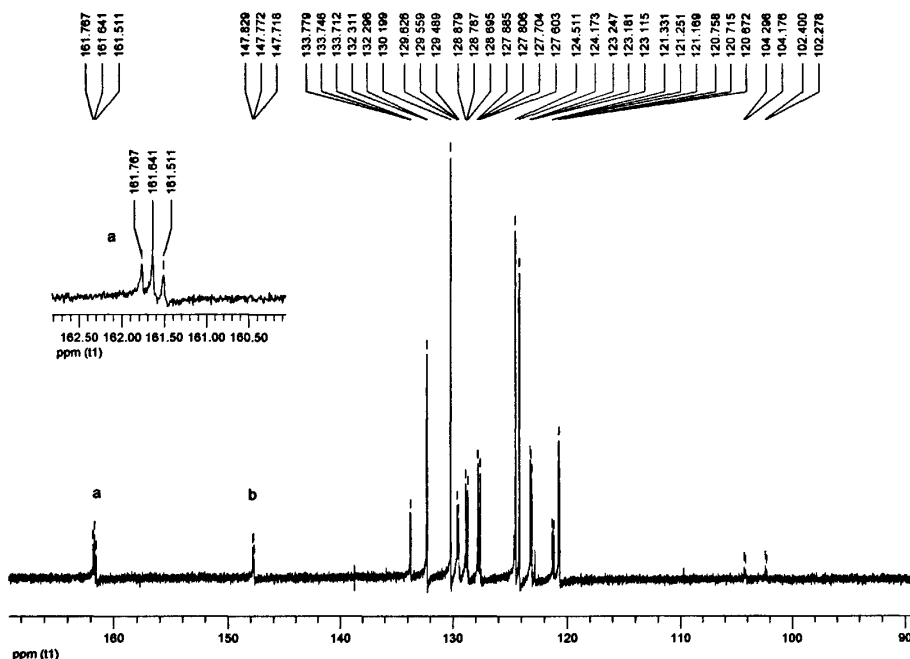


图 2.9 BP-2 的 ^{13}C NMR 谱图

Fig. 2.9 The ^{13}C NMR of BP-2

由 ^{31}P NMR 和 ^{13}C NMR 谱图不能排除 *o*-2DOPO-HQ 和 *p*-2DOPO-HQ 中任何一个结构, 因此, 对于 BP-2 的分子结构还须进一步分析。

(3) IR 分析

如图 2.10 所示为 BP-1 的 IR 谱图。由图 2.10 可以看出, 波数 3434cm^{-1} 处为 PhOH 振动吸收峰; 1597cm^{-1} 为 P-Ph 吸收峰; 1188cm^{-1} 为 P=O 吸收峰; 948cm^{-1} 为 P-O-Ph 吸收峰。

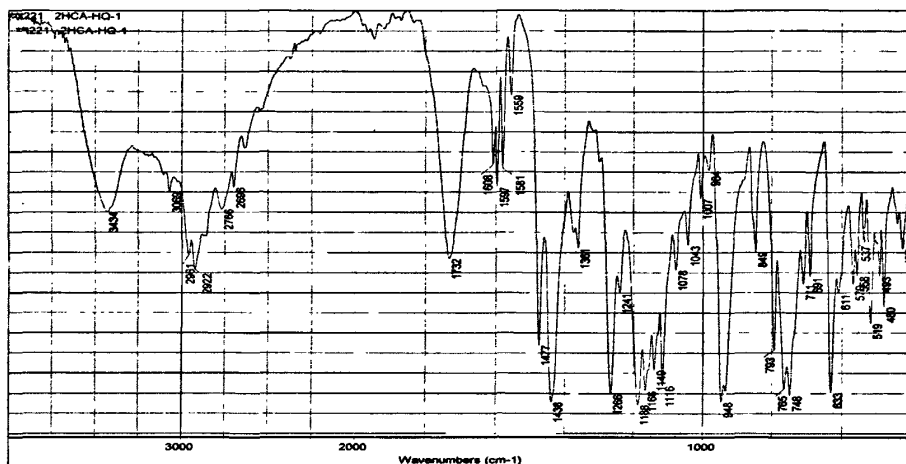


图 2.10 BP-1 的 IR 谱图

Fig. 2.10 IR spectra of BP-1

如图 2.11 所示为 BP-2 的 IR 谱图。由图 2.11 可以看出，波数 3438cm^{-1} 处为 PhOH 振动吸收峰； 1595cm^{-1} 为 P-Ph 吸收峰； 1188cm^{-1} 为 P=O 吸收峰； 944cm^{-1} 为 P-O-Ph 吸收峰。

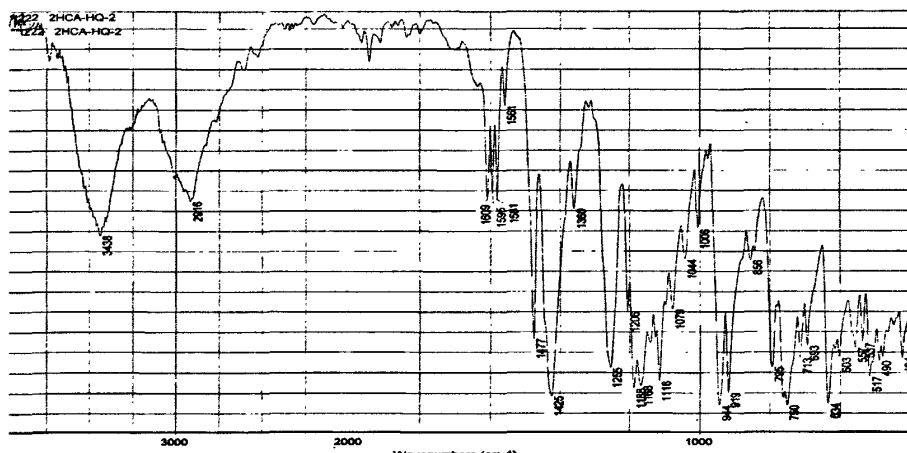


图 2.11 BP-2 的 IR 谱图

Fig. 2.11 IR spectra of BP-2

综上所述，由 HPLC-MS、 ^1H NMR、 ^{31}P NMR、 ^{13}C NMR 和 IR 分析可初步确定 BP-1 和 BP-2 为含两个 DOPO 基的 1,4-苯二酚结构，两个 DOPO 基所处的位置可能是邻、

或对位(对应的异构体分别记为 *o*-2DOPO-HQ 和 *p*-2DOPO-HQ), 如图 2.12 所示。为了确定 BP-1 和 BP-2 的准确结构, 须做进一步测试和分析。

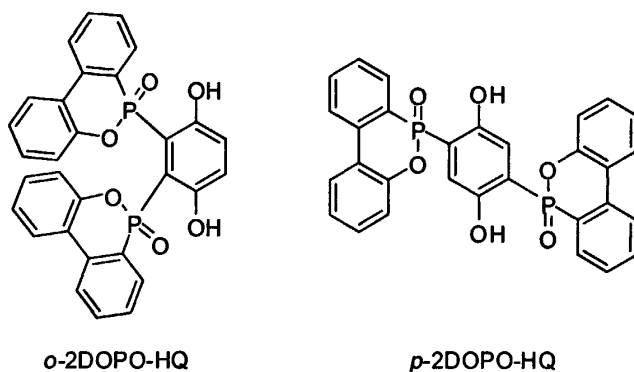


图 2.12 BP-1 和 BP-2 的分子结构

Fig. 2.12 Molecular structure of BP-1 and BP-2

因此, 为了确定 BP-1 和 BP-2 的准确分子结构, 对 BP-1 和 BP-2 进行了 X-射线衍射分析。

(4) 单晶 X-射线衍射分析

取 BP-1 和 BP-2 的混合物, 硅胶柱色谱初步分离后, 用二氯甲烷分别溶解两种样品, 采用乙醚溶剂扩散法培养单晶。选择适当尺寸大小的晶体, 在 Bruker SMART APEXII X-射线衍射仪上收集数据, 使用经过石墨单色化的 Mo K α 射线 ($\lambda=0.71073$ nm) 作为入射辐射, 在 293(2)K, 以 $\theta-2\theta$ 的方式扫描。结构解析用 SHELXS-97 程序中的直接法解出, 全部非氢原子坐标及各向异性热参数用最小二乘法修正。BP-1 和 BP-2 的单晶 X-射线衍射晶体数据和部分键长、键角数据列于附表 B 中。

单晶 X-射线衍射的结果表明, BP-1 和 BP-2 的两个 DOPO 基在 1,4-苯二酚母环上处于邻位, 即二者均具有 *o*-2DOPO-HQ 的结构, 只是分子中 P 原子手性中心的构型不同。BP-1 中两个 P 原子的构型为(S,S)型, 而 BP-2 中两个 P 原子手性中心的构型为(S,R)型。BP-1 和 BP-2 的晶体结构如图 2.13-2.16 所示。

在 BP-1 和 BP-2 分子中, 两个 DOPO 基团均处于互相相邻的位置。一般来说, 从空间位阻考虑, 第二个 DOPO 进入分子中时, 更有利于进入原有 DOPO 基团的对位, 即更有利于形成 *p*-2DOPO-HQ, 而不利形成 *o*-2DOPO-HQ。而实验结果相反, 这可能是两个 DOPO 基所处的平面与对苯二酚环所处平面几乎垂直, 因此减弱了空间位阻作用的结果。

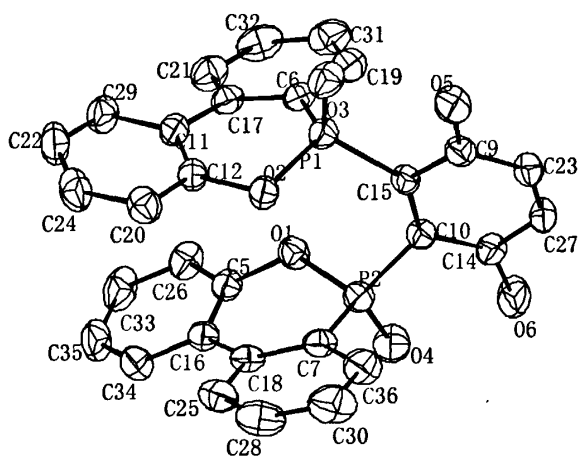


图 2.13 BP-1 的分子结构

Fig. 2.13 Molecular structure of BP-1

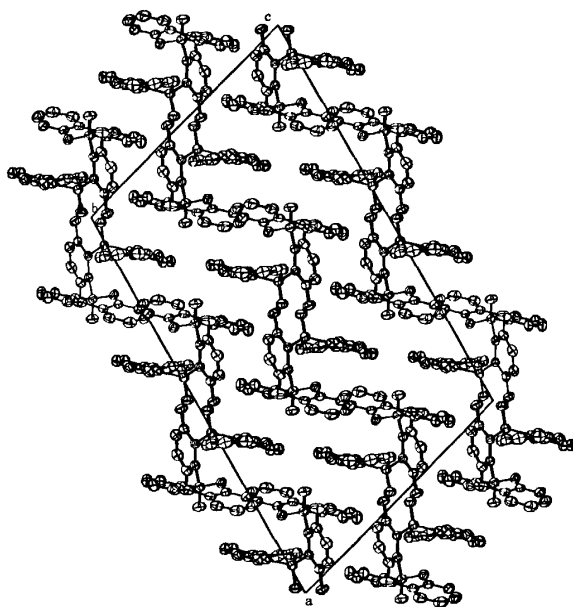


图 2.14 BP-1 的晶体堆积图

Fig. 2.14 Crystal packing diagram for BP-1

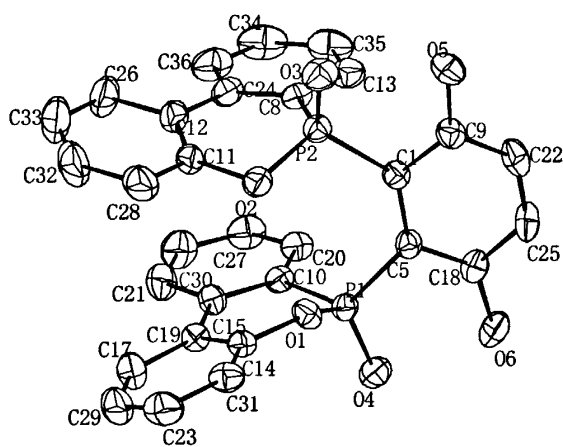


图 2.15 BP-2 的分子结构

Fig. 2.15 Molecular structure of BP-2

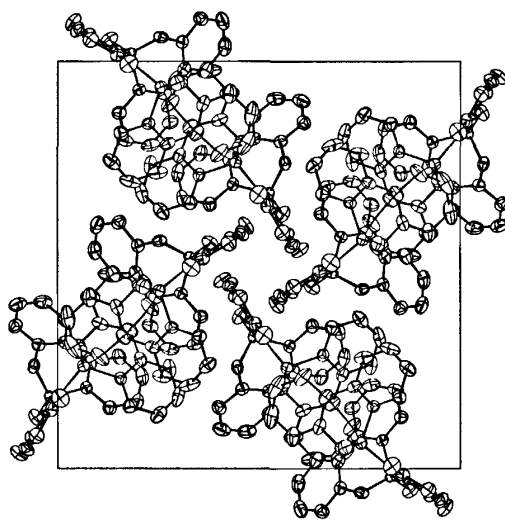


图 2.16 BP-2 的晶体堆积图

Fig. 2.16 Crystal packing diagram for BP-2

2.2.2 DOPO-HQ 合成中 *o*-2DOPO-HQ 产生原因的确定

为了确定 DOPO-HQ 合成过程中 *o*-2DOPO-HQ 产生的原因，考察了空气、DOPO 用量和 *p*-BQ 用量对 *o*-2DOPO-HQ 生成量的影响。

通用反应条件为 DOPO 与 *p*-BQ 加入一定量乙二醇乙醚溶剂中，于 80℃ 下反应，每隔一段时间取样一次，HPLC 跟踪。

(1) 空气的影响

一般条件下，DOPO-HQ 的合成未经 N₂ 保护，反应是在空气氛下进行的，因此，副产物的产生可能与空气有关。考察 DOPO 与 *p*-BQ 在 N₂ 保护和空气氛两种条件下反应，*o*-2DOPO-HQ 的生成量的变化。反应混合物通过 HPLC 跟踪，实验结果见表 2.2。

表2.2空气对*o*-2DOPO-HQ生成量的影响

Tab. 2.2 Influence of air on the production of *o*-2DOPO-HQ^a

Entry	Condition	DOPO-HQ, % ^b	<i>o</i> -2DOPO-HQ, % ^b
1	N ₂	60.9	7.32
2	air	60.5	7.28

^a Reaction conditions: DOPO (2 mmol), *p*-BQ (2 mmol), ethoxyethanol (12 mL), 80℃, 8 h.

^b HPLC area ratio.

由表 2.2 可以看出，N₂ 和空气氛条件下，*o*-2DOPO-HQ 的生成量分别为 7.32%和 7.28%，二者相差不大，因此，排除了空气作为影响 *o*-2DOPO-HQ 产生的因素。

(2) DOPO 用量的影响

由 *o*-2DOPO-HQ 的分子式可以看出，一分子 *o*-2DOPO-HQ 需要 2eq. DOPO 和 1eq. *p*-BQ 反应生成，因此考察 DOPO 用量对 *o*-2DOPO-HQ 的生成量的影响，如表 2.3 所示。

表2.3 DOPO用量对*o*-2DOPO-HQ生成量的影响^a

Tab. 2.3 Influence of DOPO amount on the production of *o*-2DOPO-HQ^a

Entry	DOPO	DOPO-HQ, % ^b	<i>o</i> -2DOPO-HQ, % ^b	<i>o</i> -2DOPO-HQ/DOPO-HQ
1	1 eq.	60.9	7.32	0.12
2	2 eq.	42.2	2.24	0.053
3	3 eq.	46.5	1.49	0.032

^a Reaction conditions: DOPO, *p*-BQ (2 mmol), ethoxyethanol (12 mL), N₂, 80℃, 8 h.

^b HPLC area ratio.

由表 2.3 可看出, DOPO 用量增加, *o*-2DOPO-HQ/DOPO-HQ 的数值减小, 说明增加 DOPO 用量可以促进 DOPO-HQ 的生成而抑制 *o*-2DOPO-HQ 的生成。说明 DOPO-HQ 和 *o*-2DOPO-HQ 的生成是竞争反应。因此, DOPO 不是产生 *o*-2DOPO-HQ 的关键因素。

(3) *p*-BQ 用量的影响

表2.4 *p*-BQ用量对*o*-2DOPO-HQ生成量的影响^a

Tab. 2.4 Influence of *p*-BQ amount on the production of *o*-2DOPO-HQ^a

<i>p</i> -BQ	Time(min)	DOPO ^b	DOPO-HQ ^b	<i>o</i> -2DOPO-HQ	<i>o</i> -2DOPO-HQ/DOPO-HQ
1eq.	0		0	0	0
	10	42.77	23.17	0.71	0.031
	20	32.12	33.06	1.8	0.054
	30	24.79	40.09	2.58	0.064
	40	20.57	42.03	3.23	0.077
	50	17.65	46.84	3.87	0.083
	60	14.36	45.42	4.83	0.11
5 eq.	0		0	0	0
	10	6.38	40.84	14.46	0.35
	20	1.52	34.33	24.04	0.70
	30	0.12	28.94	26.92	0.93
	40	0.06	28.80	26.90	0.93
	50	0	28.75	26.85	0.93

^a Reaction conditions: DOPO (2 mmol), *p*-BQ, ethoxyethanol (12 mL), N₂, 80 °C. ^b HPLC area ratio.

在上述反应条件下, 考察了 *p*-BQ 用量分别为 1eq.和 5eq.下反应混合物组成随时间的变化, 每 10 min 取样一次, HPLC 跟踪, 实验数据列于表 2.4 中。

将上述实验数据绘于图 2.17 中。由图中曲线的变化趋势可以看出:

I. *p*-BQ 用量为 1 eq.时: 随反应时间的延长, DOPO 含量逐渐下降, DOPO-HQ 和 *o*-2DOPO-HQ 的含量逐渐增加; *o*-2DOPO-HQ/DOPO-HQ 值也随反应时间的延长而增加。

II. *p*-BQ 用量为 5 eq.时: 投料后, DOPO 迅速转化, 30 分钟后大部分, DOPO 几乎转化完全; DOPO-HQ 的含量在投料后 10 min 内, 达到一个最大值, 10 min 后, 随反应时间的继续延长, DOPO-HQ 的含量反而下降, 说明 DOPO-HQ 继续参与反应, 逐渐转化为其它物质, 反应 30 min 后, 含量趋于恒定值; 随反应时间的延长, *o*-2DOPO-HQ 的含量逐渐增加, 反应 30 min 后, 含量趋于恒定值; *o*-2DOPO-HQ/DOPO-HQ 值也随反应时间的延长而增加, 30 min 后达 0.93。

上述实验结果说明, DOPO 与 *p*-BQ 反应生成 DOPO-HQ 后, DOPO-HQ 可继续与 *p*-BQ 反应; 增加 *p*-BQ 投料量, *o*-2DOPO-HQ 的生成量增加, 表明 *p*-BQ 是生成 *o*-2DOPO-HQ 的主要原因。

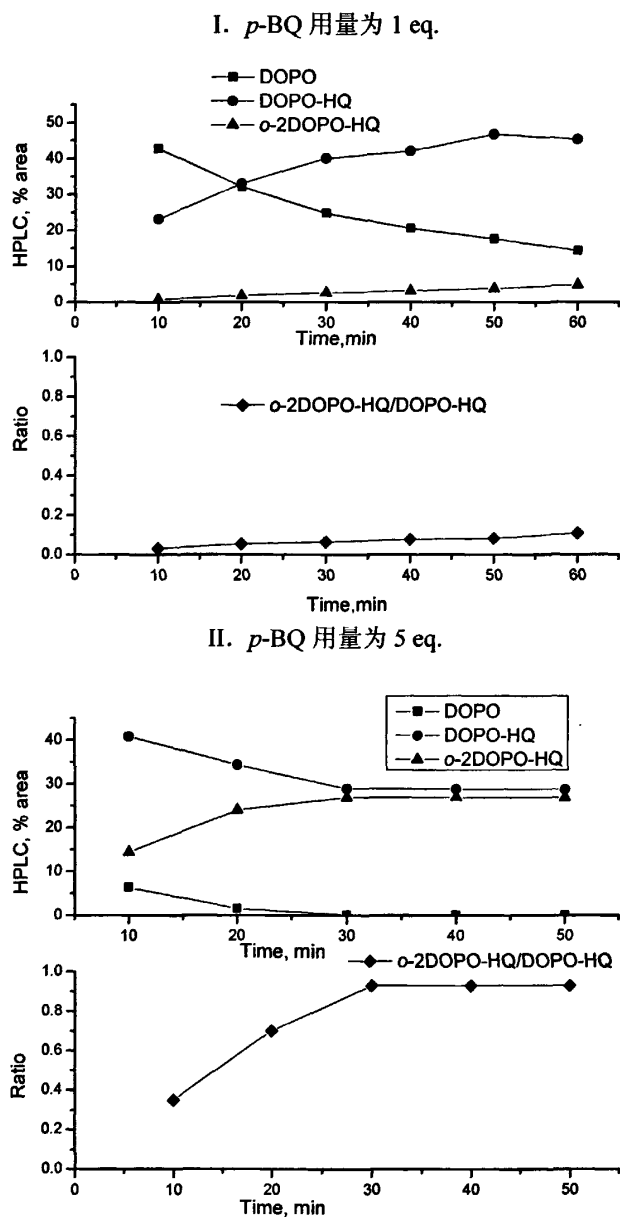


图2.17 *p*-BQ用量对*o*-2DOPO-HQ生成量的影响

Fig. 2.17 Influence of *p*-BQ amount on the production of *o*-2DOPO-HQ

根据文献报道醌类化合物与氢醌化合物之间可发生氧化还原反应^[122]。20 世纪 80 年代, Kalninsh 等人^[122-124]报道了醌类化合物与氢醌化合物之间的氧化还原反应。如^[122]氢醌(HQ)与 2-氯-1,4-苯醌(ChBQ)的络合物在加热条件下, 发生电子转移生成对苯醌(*p*-BQ)和 2-氯-1,4-苯二酚(ChHQ)的络合物, 如图 2.18 所示。

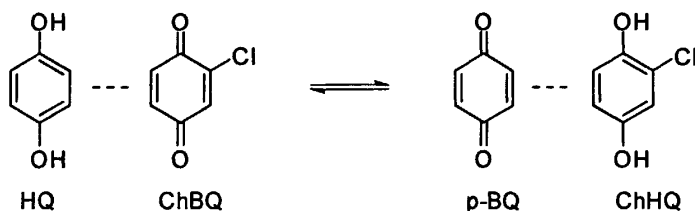


图2.18 HQ/ChBQ与*p*-BQ/ChHQ的转化

Fig. 2.18 Transformation between HQ/ChBQ and *p*-BQ/ChHQ

根据 Kalninsh 等人的报道^[122-124]以及前述实验结果, 可以推论, *o*-2DOPO-HQ 产生的可能反应机理为: 首先, DOPO 与 *p*-BQ 反应生成 DOPO-HQ; 然后 DOPO-HQ 与反应体系中过量的对苯醌络合并发生氧化还原反应, 生成 DOPO-*p*-BQ, 同时 *p*-BQ 被还原为对苯二酚(HQ); 最后 DOPO-*p*-BQ 与另一分子 DOPO 加成生成 *o*-2DOPO-HQ。*o*-2DOPO-HQ 产生的可能反应机理如图 2.19 所示。

为了验证图 2.19 所示的 *o*-2DOPO-HQ 产生机理, 关键是检测反应过程中 DOPO-HQ 在 *p*-BQ 作用下可生成中间体 DOPO-*p*-BQ, 因此通过设计了如下实验, 并对实验的中间过程进行 IR 分析:

(1) 将 DOPO-HQ 与 *p*-BQ 简单混合得到样品 DOPO-HQ/BQ-0。

(2) DOPO-HQ/BQ 络合物的制备。将 DOPO-HQ(2 mmol)和 *p*-BQ(2 mmol)加入甲苯(5 mL)中, 室温搅拌 72 h, 反应液由黄绿色固体悬浮液变为紫黑色固体悬浮液, 说明反应液中有 DOPO-HQ/BQ 络合物的生成, 过滤, 甲苯洗, 减压将溶剂抽干, 得样品 DOPO-HQ/BQ-1。

(3)取上述络合物 0.4 g 加入甲苯(5 mL)中, 回流 20 h, 过滤出紫黑色固体, 甲苯洗, 减压将溶剂抽干, 得样品 DOPO-HQ/BQ-2。

对样品 DOPO-HQ/BQ-0、DOPO-HQ/BQ-1 和 DOPO-HQ/BQ-2 进行 IR 测试, 并对上述 3 个样品的谱图进行比较分析。3 个样品的 IR 谱图如图 2.20-2.22 所示。

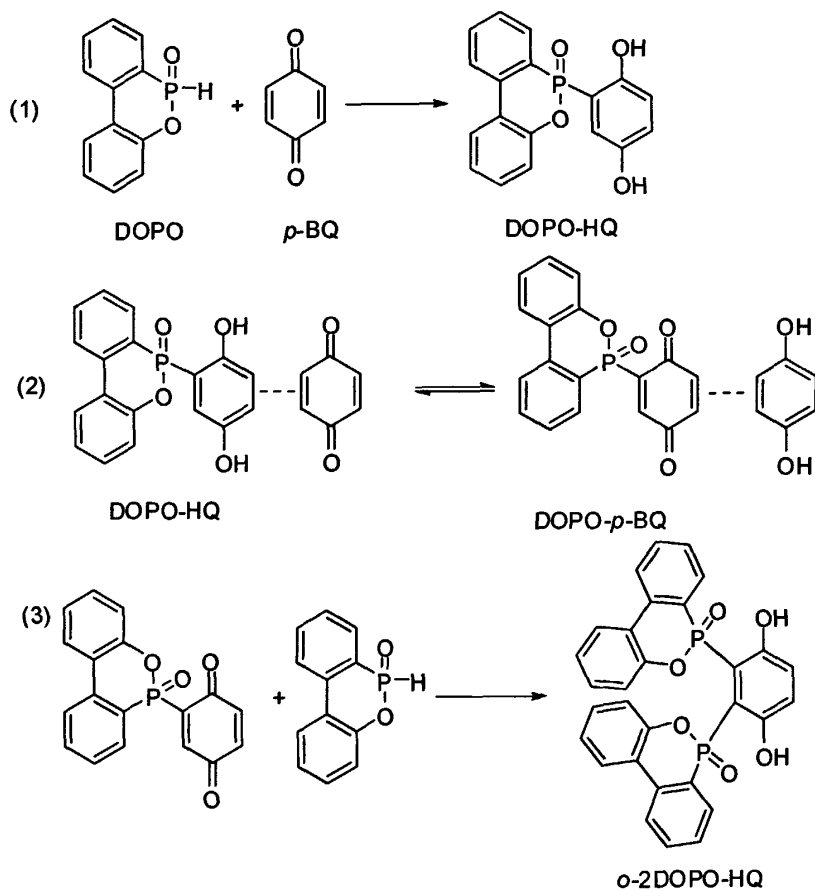


图2.19 *o*-2DOPO-HQ生成的可能反应机理

Fig. 2.19 Possible mechanism for the production of *o*-2DOPO-HQ

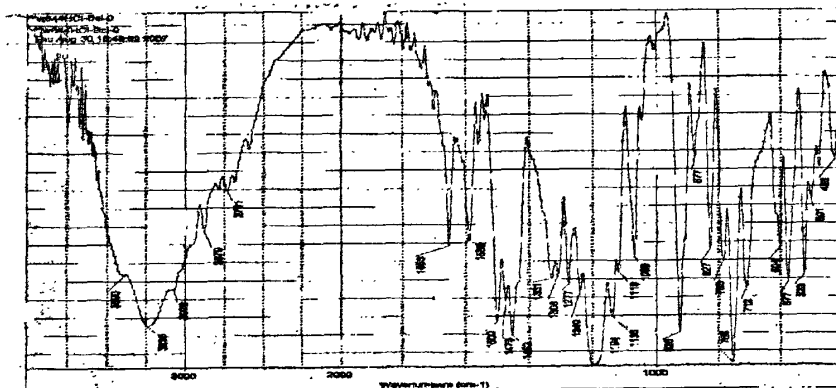


图2.20 DOPO-HQ/BQ-0的IR谱图

Fig. 2.20 The IR spectra of DOPO-HQ/BQ-0

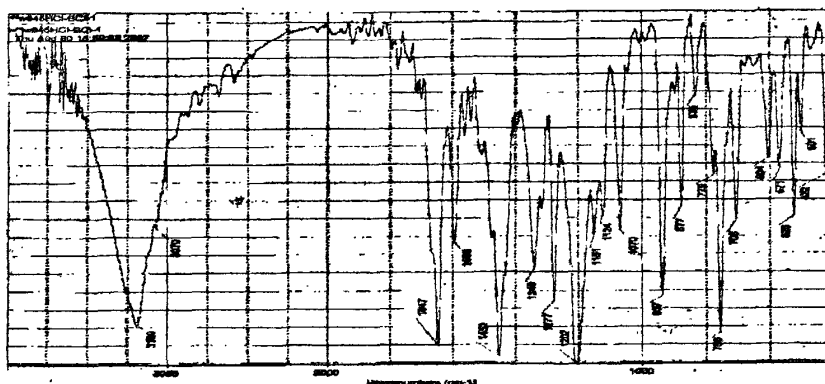


图2.21 DOPO-HQ/BQ-1的IR谱图

Fig. 2.21 The IR spectra of DOPO-HQ/BQ-1

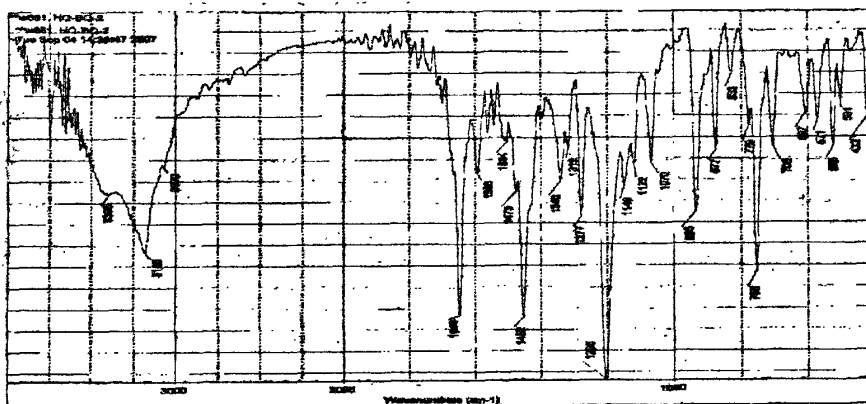


图2.22 DOPO-HQ/BQ-2的IR谱图

Fig. 2.22 The IR spectra of DOPO-HQ/BQ-2

将上述 IR 谱图数据列于表 2.5 中分析比较。

表2.5 DOPO-HQ/BQ样品的IR数据
Tab. 2.5 IR data of DOPO-HQ/BQ samples

Wave number(cm^{-1})			Assignments
DOPO-HQ/BQ-0	DOPO-HQ/BQ-1	DOPO-HQ/BQ-2	
926	937	935	ν P-OPh, stretching
1194	1207	1205	ν P=O, stretching
1589	1593	1593	ν P-Ph, stretching
1653	1647	1649	ν C=O
3238, 3390	3190	3186, 3396	ν PhO-H

由 IR 谱图可以看出, DOPO-HQ 与 *p*-BQ 简单混合, 未形成络合物时, DOPO-HQ/BQ-0 中 *p*-BQ 的羰基吸收峰 $\nu_{\text{C=O}}$ 为 1653cm^{-1} , 当室温搅拌 72 h 后, 形成 DOPO-HQ/*p*-BQ 络合物后, $\nu_{\text{C=O}}$ 波数变小为 1647cm^{-1} ; 同时, DOPO-HQ 的羟基吸收峰 $3238, 3390\text{cm}^{-1}$ 波数变小为 3190cm^{-1} 。DOPO-HQ/BQ-1 加热回流 20 h 后, 样品 DOPO-HQ/BQ-2 的 $\nu_{\text{P-OPh}}$ 和 $\nu_{\text{P=O}}$ 与 DOPO-HQ/BQ-1 相比略变小, 而 $\nu_{\text{C=O}}$ 略变大, 同时增加了 3396cm^{-1} 处的宽峰 $\nu_{\text{PhO-H}}$, 表明络合物组成发生了转变, 即发生了 DOPO-HQ/BQ 向 DOPO-*p*-BQ/HQ 的转变。通过 HPLC 与 DOPO-*p*-BQ 标准品对照 (DOPO-*p*-BQ 的合成参考 2.2.4 节), 并向 DOPO-HQ/BQ-2 中加入 DOPO(1 eq.), 80°C 反应 8 h, 可分离出 *o*-2DOPO-HQ 和对苯二酚(HQ), 可证明反应过程中生成了 DOPO-*p*-BQ, 也证明了反应机理的正确性。

反应过程中, DOPO 加成的位置为 DOPO-*p*-BQ 分子中 DOPO 基的邻位, 这可通过 DOPO-*p*-BQ 分子中原子的净电荷分布模拟计算给予解释。

Hyperchem 软件是 HyperCube 公司开发的 32 位 Windows 界面程序, 是常用的分子设计和模拟软件, 可进行量子力学、分子力学、分子动力学计算, 应用十分广泛^[125-127]。采用理论化学计算软件 Hyperchem 8.0 对 DOPO-*p*-BQ 的分子结构进行模拟计算, 得到 DOPO-*p*-BQ 优化结构的净电荷分布图。

软件操作如下: 打开 Hyperchem 8.0 程序, 绘制 DOPO-*p*-BQ 分子二维图, 选择 Build 菜单中的 Add H & Model Build 命令, 得到 DOPO-*p*-BQ 的分子三维图。选择 Setup 菜单中的 Semi-empirical 命令, 在弹出的对话框中选择 MNDO 方法, 然后点 Compute 菜单中的 Geometry optimization 命令, Algorithm 选 Polak-Ribiere, Options 设定 RMS gradient of 0.001 kcal/mol 进行结构优化计算, 计算结果如图 2.23 所示。醌环上骨架原子的净电荷值列于表 2.6 中。

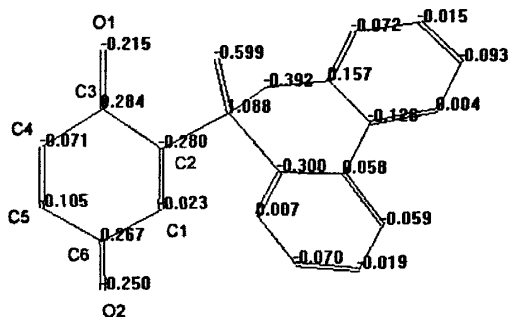


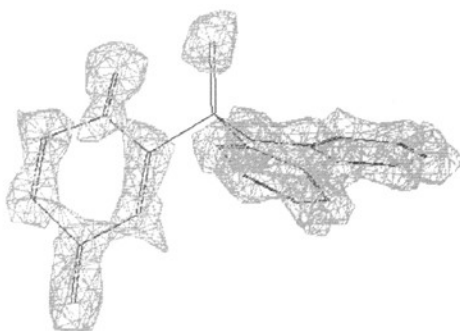
图 2.23 DOPO-*p*-BQ 的净电荷分布图

Fig. 2.23 Static charges of atoms for DOPO-*p*-BQ

表2.6 DOPO-*p*-BQ的部分原子净电荷Tab. 2.6 The static charges of partial atoms for DOPO-*p*-BQ

Atom	Static charges (e)
C1	-0.023
C2	-0.280
C3	0.284
C4	-0.071
C5	-0.105
C6	0.267
O1	-0.215
O2	-0.250

计算结果表明,三个易受亲核试剂进攻的碳原子 C1、C4 和 C5 中, C1 的净电荷数值最低,因此更易于被亲核试剂进攻,且净电荷差值 C3-C2(0.564e)大于 C3-C4(0.355e)和 C6-C5(0.372),即,受亲核试剂进攻时, C1-C2 之间的电子云更易向 C2-C3 之间转移。因此,亲核反应倾向于发生在 C1 原子处,生成 *o*-2DOPO-HQ。根据计算结果绘出 DOPO-*p*-BQ 的三维电荷密度分布图,如图 2.24 所示。

图 2.24 DOPO-*p*-BQ 的电荷密度Fig. 2.24 Total charge density of DOPO-*p*-BQ

2.2.3 DOPO-HQ 合成的工艺优化

2.2.2 的研究表明 *o*-2DOPO-HQ 的产生是由于 DOPO-HQ 与 *p*-BQ 络合，发生电子转移产生 DOPO-*p*-BQ 和 HQ 的络合物，然后 DOPO-*p*-BQ 与另一分子 DOPO 加成形成的。为了优化 DOPO-HQ 的合成条件，抑制 *o*-2DOPO-HQ 的产生，可采取如下措施：

(1) 提高反应温度

提高反应温度，可增大生成 DOPO-HQ 的反应速率常数，同时，高温会增加分子的运动能力，破坏 DOPO-HQ/*p*-BQ 络合物的形成，从而抑制 DOPO-HQ 向 DOPO-*p*-BQ 的转化，达到抑制 *o*-2DOPO-HQ 产生的目的。

(2) 保持反应体系中 DOPO 始终过量

将原有工艺中将 DOPO 与 *p*-BQ 同时加入反应器，改为先将 DOPO 溶于溶剂中，然后再分批加 *p*-BQ，并且 DOPO 与 *p*-BQ 投料比大于 1。

优化的反应条件为：将 DOPO(5 mmol)加入甲苯(10 mL)中，加热至 105℃，分批加入 *p*-BQ(4.5 mmol)，1 小时加完，再反应 2 小时，降至室温，过滤出白色固体。HPLC 显示，*o*-2DOPO-HQ 含量小于 1.1%，远小于原有工艺的约 5%。得到的 DOPO-HQ 粗品经甲醇回流洗涤，含量可提高至 99%以上，收率 88%。

2.2.4 *o*-2DOPO-HQ 的合成

o-2DOPO-HQ 分子中含有两个酚羟基，可作为反应型有机磷阻燃剂嵌入聚合物分子中，且 *o*-2DOPO-HQ 中阻燃元素磷的含量为 11.51%，高于 DOPO-HQ 的磷含量 9.55%，因此，理论上 *o*-2DOPO-HQ 比 DOPO-HQ 具有更加优异的阻燃性。因此我们试图探索 *o*-2DOPO-HQ 的合成新工艺，研究其阻燃性能。

采用两步法合成 *o*-2DOPO-HQ，反应路线如图 2.25 所示：

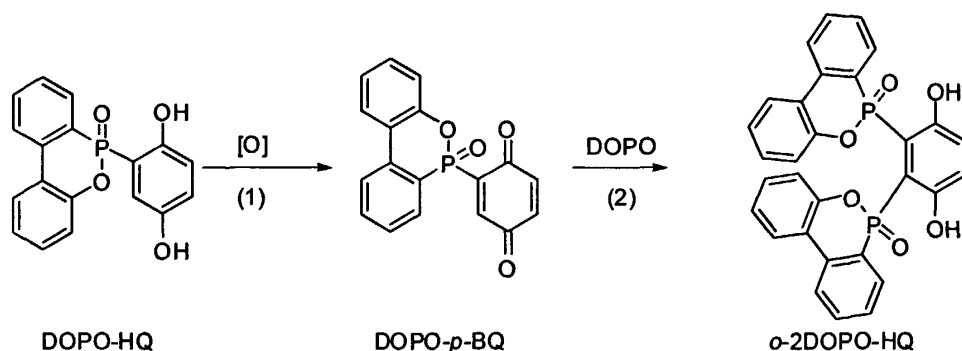


图2.25 *o*-2DOPO-HQ 的合成路线

Fig. 2.25 Route for the synthesis of *o*-2DOPO-HQ

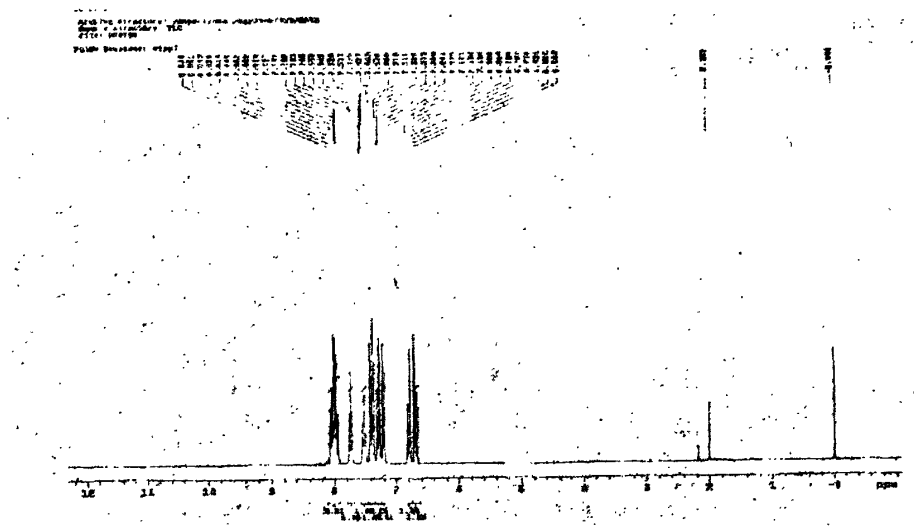


图 2.27 DOPO-*p*-BQ 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2.27 ^1H NMR spectra of DOPO-*p*-BQ

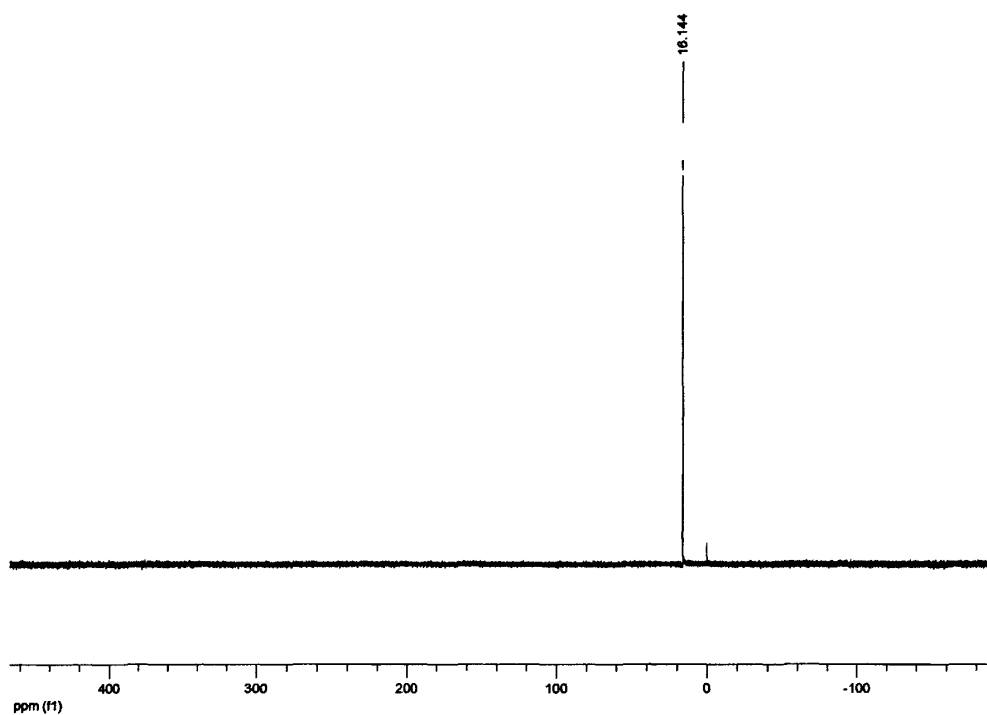


图 2.28 DOPO-*p*-BQ 的 ^{31}P NMR 谱图
Fig. 2.28 ^{31}P NMR spectra of DOPO-*p*-BQ

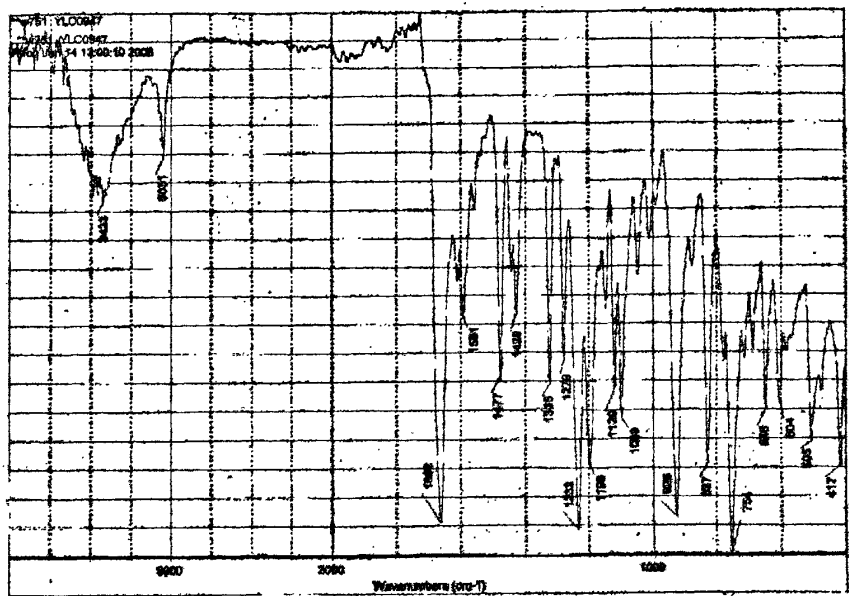


图2.29 DOPO-*p*-BQ的IR谱图

Fig. 2.29 The IR spectrum of DOPO-*p*-BQ

2. 2. 5 *o*-2DOPO-HQ 的阻燃性测试

参考文献^[63]的方法, 以 *o*-2DOPO-HQ 和电子级酚醛树脂(PN)为固化剂, 三苯基膦为固化促进剂, 对邻甲酚醛环氧树脂(CNE)进行固化, 制得不同磷含量的阻燃化邻甲酚醛环氧树脂, 并对材料进行极限氧指数(LOI), 垂直燃烧(UL-94)和热分析测试。

(1) LOI 和 UL-94 测试

将不同磷含量的 *o*-2DOPO-HQ 阻燃化 CNE 环氧树脂的 LOI 值和 UL-94 垂直燃烧测试结果列于表 2.7 中。

表 2.7 阻燃 CNE 环氧树脂的 LOI 值和 UL-94V 燃烧测试级别

Tab. 2.7 LOI values and UL-94v test rating for cured CNE epoxy resins

Sample	<i>o</i> -2DOPO-HQ/PN	P%	LOI	UL-94v Classification
S1	0/100	0	23	V-2
S2	15/85	0.61	28	V-1
S3	30/70	1.31	31	V-0
S4	45/55	2.12	34	V-0
S5	60/40	3.05	36	V-0

表 2.7 的测试结果表明,随着磷含量的增加,环氧树脂的 LOI 值显著增加,磷含量由 0 提高至 0.61%, LOI 由 23 增加至 28,氧指数提高明显;当磷含量达 4.14%时, LOI 最高可达 38。磷含量由 0 提高至 0.61%, UL-94v 测试由 V-2 级提高到 V-1 级,磷含量继续增加至 1.31%, UL-94v 测试即可达到 V-0 级,显示出优异的阻燃性。

(2) 热重分析

热重分析(TGA)定量性强,能准确地测量物质的质量随温度的变化,是评价聚合物的热稳定性的重要技术。对 TGA 曲线积分可以得到 DTG 曲线,据此判断材料的热失重变化速率。

本论文在氮气氛下,测试了不同磷含量环氧树脂样品 S1-S5 的 TGA。表 2.8 列出了样品 S1-S5 的热性能数据。其中 S1 为不含 *o*-2DOPO-HQ, 仅以 PN 为固化剂的 CNE 环氧树脂样品。S1 的 5%wt 分解温度 $T_{d,5}$ 为 357℃, 10%wt 分解温度 $T_{d,10}$ 为 379℃, 分解速率最快的温度为 405℃; 含 *o*-2DOPO-HQ 的阻燃化样品 S2-S5, $T_{d,5}$ 和 $T_{d,10}$ 与 S1 相比略低, 且随着磷含量的增加, $T_{d,5}$ 和 $T_{d,10}$ 都降低, 磷含量为 3.05%时, $T_{d,5}$ 和 $T_{d,10}$ 分别降至 333℃和 364℃。说明 *o*-2DOPO-HQ 的引入, 使材料的热稳定性有所降低, 这主要是因为树脂上引入了 C-P 键, C-P 键的键能为 264kJ/mol, 比原来 C-C 键的键能 331 kJ/mol 小, 在受热情况下易于破坏而发生断裂。材料的最大热失重速率对应的温度随磷含量的增加而降低, 同样说明阻燃剂的引入使材料的热分解温度有所降低, 但最大热失重速率 R_{\max} 随磷含量的增加而显著降低, 如磷含量为 1.31%时, R_{\max} 为 0.48, 比磷含量为 0 时,

表2.8 S1-S5的热性能^a
Tab. 2.8 Thermal properties of S1-S5^a

No.	<i>o</i> -2DOPO-HQ/PN (wt)	P%(wt)	Temperature of weight loss, °C			R_{\max}^c (%/°C)	Char yield at 700°C(wt%) ^d
			$T_{d,5}^b$	$T_{d,10}^b$	T_{\max}^c		
S1	0/100	0	357	379	405	0.80	26.5
S2	15/85	0.61	347	374	405	0.76	32.4
S3	30/70	1.31	346	372	398	0.48	38.9
S4	45/55	2.12	336	365	395, 471	0.24, 0.13	51.9
S5	60/40	3.05	333	364	362, 495	0.17, 0.11	57.0

^a Under N₂ atmosphere, 20°C/min.

^b $T_{d,5}$: 5wt% weight-loss temperature; $T_{d,10}$: 10wt% weight-loss temperature;

^c T_{\max} : Temperature of the maximum rate of d weight loss; R_{\max} : the maximum weight-loss rate, determined via differential thermogravimetry.

^d TGA residue

降低了40%，说明磷含量的增加，使材料的分解速率显著降低，体系阻燃效果明显；S4和S5存在两个 R_{\max} ，说明材料不是一次分解，体系中至少存在两类主要化学键的断裂。材料表面炭层的形成是影响材料阻燃效果的重要因素之一，从表2.8可以看出，随磷含量的增加，材料的成炭率显著增加，磷含量为3.05%(样品S5)，成炭率高达57%，这是因为 o -2DOPO-HQ分子磷含量较高(11.51%)，且分子内苯环含量高，有利于炭层的形成。材料磷含量越高，最大热分解发生得越早，成炭率越高，说明材料骨架的断裂伴随着材料的交联成炭，有效炭层形成后，抑制了材料的进一步分解，所以材料的最大分解速率 R_{\max} 较低，表明材料具有较好的阻燃性。

S1-S5的TGA和DTG曲线如图2.30和2.31所示。S4和S5的DTG曲线上有两个最大分解速率峰值，说明材料的分解不是一步完成的。

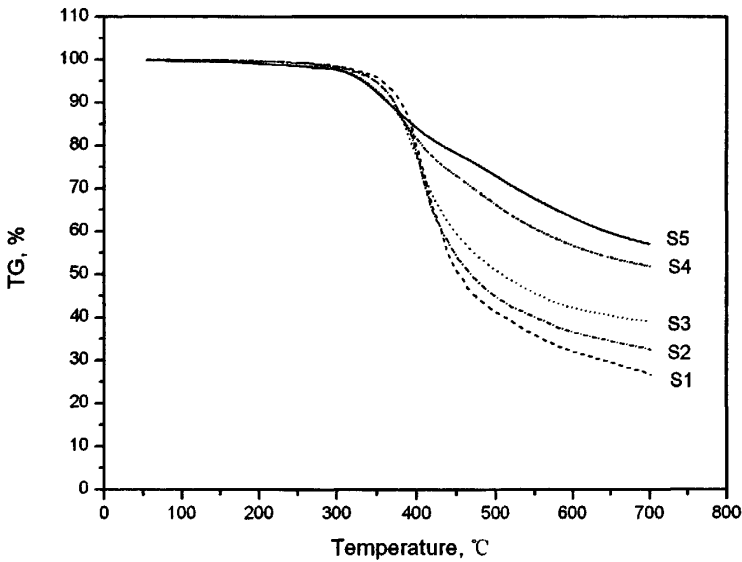


图2.30 S1-S5的TGA曲线
Fig. 2.30 The TGA curves of S1-S5

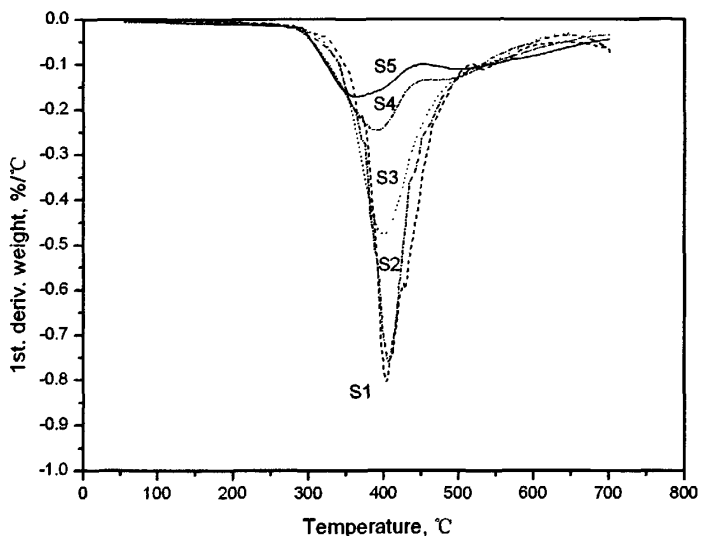


图2.31 S1-S5的DTG曲线

Fig. 2.31 The DTG curves of S1-S5

2.3 实验部分

2.3.1 实验仪器与试剂

(1) 主要仪器

实验中所使用的主要仪器有: Nicolet Impact 400 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), Varian Mercury V×300 核磁共振仪(美国 Varian 公司), Agilent 1200 高效液相色谱(美国 Agilent 公司), Agilent LC/MSD Trap VL 液相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司), 毛细管电加热空气浴熔点仪(自制), XLB 型平板硫化机(青岛亚东橡胶机有限公司), HC-2C 型氧指数测定仪(南京上元分析仪器有限公司), CZF-3 型水平垂直燃烧测定仪, STA 449C 型同步热分析仪(德国 NETZSCH 公司)。

(2) 主要试剂

实验中所使用的主要试剂有: DOPO(工业品, >99%, 沈阳博美达化学公司), DOPO-HQ(工业品, >99%, 沈阳博美达化学公司), 邻甲酚醛环氧树脂(CNE)(CYDCN-200, 环氧值 202g/eq., 巴陵石化总公司岳阳环氧树脂厂), 酚醛树脂(PN)(电子级, 羟基值 106, 连云港市九盛化工厂); 对苯醌, 甲苯, 四氢呋喃, 乙二醇乙

醚, 硝酸铈铵(CAN), 二氯甲烷, 三苯基膦均为分析纯试剂(国药集团化学试剂有限公司), 柱层析硅胶 200-300 目(国药集团化学试剂有限公司)。

2.3.2 合成部分

(1) DOPO-HQ 副产物分离

将 DOPO-HQ 合成后的 THF 洗涤母液蒸干得到的釜残混合样品, 取 1.0g 样品用 CH_2Cl_2 (30 mL) 溶解, 过滤除去不溶物, 加 100-140 目柱层析硅胶(10 g) 吸附, 浓缩, 干法装柱, 以 CH_2Cl_2 为洗脱剂, 硅胶柱色谱分离, 分离后的产物再用 CH_2Cl_2 重结晶得到釜残中两个主要副产物 BP-1 和 BP-2 纯品。

BP-1: m.p. 300-301 °C, IR (KBr): 3434 ($\nu_{\text{Ph-OH}}$), 2922, 1732, 1597 ($\nu_{\text{P-Ph}}$), 1438, 1266, 1188 ($\nu_{\text{P=O}}$), 948 ($\nu_{\text{P-OPh}}$) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 5.90 (dd, $J=1.2, 8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 6.85-6.98 (m, 4H, Ar-H), 7.40-8.52 (m, 8H, Ar-H), 7.26-7.32 (m, 1H, Ar-H), 7.37-7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.49-7.55 (m, 1H, Ar-H), 7.66-7.74 (m, 4H, Ar-H), 12.24 (s, 2H, Ph-OH); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 102.61 (d, $J=142.2$ Hz), 120.37, 121.42, 123.96 (d, $J=5.0$ Hz), 124.29 (d, $J=66.6$ Hz), 125.76, 127.59, 128.50, 129.05, 129.19, 129.58, 132.49, 133.47, 146.48, 161.61; ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4): δ 29.611. m/z: 538.

BP-2: m.p. 287-288 °C, IR (KBr): 3438 ($\nu_{\text{Ph-OH}}$), 2916, 1595 ($\nu_{\text{P-Ph}}$), 1425, 1255, 1188 ($\nu_{\text{P=O}}$), 944 ($\nu_{\text{P-OPh}}$) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 6.64 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 6.85-6.99 (m, 4H, Ar-H), 7.06-7.18 (m, 4H, Ar-H), 7.27-7.41 (m, 6H, Ar-H), 7.48 (d, $J=7.56$ Hz, 2H, Ar-H), 12.26 (s, 2H, Ph-OH); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 103.34 (d, $J=143.2$ Hz), 120.72, 121.25, 122.84, 123.18, 124.34 (d, $J=25.5$ Hz), 124.64, 127.70, 128.79, 129.56, 130.20, 132.30, 133.75, 147.77, 161.64; ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4): δ 32.788. m/z: 538.

(2) 中间体 DOPO-*p*-BQ 的合成

在 500 mL 四口瓶中, 加入硅胶(200-300 目, 60 g) 和 CH_2Cl_2 (250 mL), 开动搅拌, 向其中滴加预先配好的 CAN 水溶液(CAN 0.05 mol, 27.5 g+水 25 mL), 强烈搅拌使硅胶分散均匀。室温下, 向此悬浮液中加入 DOPO-HQ (0.02 mol, 6.48g) 在 CH_2Cl_2 (20 mL) 中的悬浮液。加完, 搅拌 20 min 后, DOPO-HQ 全部溶解, 反应液呈红棕色, TLC 显示, DOPO-HQ 反应完全。过滤, CH_2Cl_2 (100 mL) 洗涤滤饼, 合并滤液, 水洗(50 mL×3 次), 无水 NaSO_4 干燥, 减压脱去溶剂得 DOPO-*p*-BQ 粗品, CH_3CN 重结晶得红棕色针状晶体, $y=90.9\%$, m.p. 208-209 °C。IR (KBr): 3051 ($\nu_{\text{=C-H}}$), 1662 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1591 ($\nu_{\text{P-Ph}}$), 1198 ($\nu_{\text{P=O}}$), 926 ($\nu_{\text{P-OPh}}$) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 6.75 (dd, $J=6.0, 10.2$ Hz, 1H, =C-H), 6.80 (dd, $J=2.7, 10.2$ Hz, 1H, =C-H), 7.21 (dd, $J=1.2, 8.1$ Hz, 1H, =C-H), 7.26-7.32 (m, 1H,

Ar-H), 7.37-7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.49-7.55 (m, 1H, Ar-H), 7.74 (t, 1H, $J=7.8$ Hz, Ar-H), 7.94-8.07 (m, 3H, Ar-H); ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4): δ 16.144.

(3) *o*-2DOPO-HQ 的合成

在 250 mL 四口瓶中, 投料 DOPO(0.119 mol, 25.7 g), THF(100 mL), 升温至回流, 分批加入 DOPO-*p*-BQ(0.119 mol, 38.2 g), 1 h 加完, 加完后再回流 3 h, 降至室温, 过滤, 甲醇洗, 烘干, 得浅黄色固体 44.9g, m.p. 270-274°C, $y=70.3\%$ 。柱色谱分离两个主要成分 I, II。I: m.p. 300-301°C, ^1H ^{31}P NMR 及 HPLC 对照显示与 BP-1 为相同物质。II: m.p. 287-288°C, ^1H , ^{31}P NMR 及 HPLC 对照显示与 BP-2 为相同物质。

(4) 优化条件下 DOPO-HQ 的制备:

将 DOPO(5 mmol)加入甲苯(10 mL)中, 加热至 105°C, 分批加入 *p*-BQ(4.5 mmol), 1 小时加完, 再反应 2 小时, 降至室温, 过滤出白色固体, 甲醇回流洗涤, 过滤, 烘干, 得 DOPO-HQ, 收率 88%, m.p. 254-255°C (lit^[63] 255-256°C)。IR (KBr): 3423, 3248 ($\nu_{\text{Ph-OH}}$), 1589 ($\nu_{\text{P-Ph}}$), 1194 ($\nu_{\text{P=O}}$), 928 ($\nu_{\text{P-OPh}}$) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 6.67 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 6.89 (dd, $J=3.3, 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.13-7.31 (m, 2H, Ar-H), 7.40-7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.53-7.63 (m, 1H, Ar-H), 7.69-7.74 (m, 1H, Ar-H); ^{31}P NMR (121 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, H_3PO_4): δ 21.92.

2.3.3 阻燃性测试

(1) *o*-2DOPO-HQ 阻燃 CNE 环氧树脂的制备

按表 2.9 的固化配方, 将 *o*-2DOPO-HQ、CNE 和 PN 混合, 加入 0.2%wt 的 Ph_3P 作为固化促进剂, 25°C 以下, 将固体混合物搅拌磨碎混合均匀, 得到热固性环氧树脂粉。将环氧树脂粉, 加入模具, 放入平板硫化机, 进行加压固化。固化条件为, 压力 5Mpa, 150°C 固化 1 h, 200°C 固化 2 h, 260°C 固化 1 h。降温后, 取出环氧树脂样条。按要求将样条打磨成指定规格。

表 2.9 *o*-2DOPO-HQ 阻燃 CNE 环氧树脂的固化配方

Tab. 2.9 Curing ingredients of *o*-2DOPO-HQ flame retardant CNE epoxy resins

Sample	<i>o</i> -2DOPO-HQ/P N	P%	CNE(g)	2HCA-HQ(g)	PN(g)	$\text{Ph}_3\text{P}(\text{mg})$
S1	0/100	0	30	0	15.74	91
S2	15/85	0.61	30	2.6	14.75	95
S3	30/70	1.31	30	5.8	13.52	99
S4	45/55	2.12	30	9.81	11.99	104
S5	60/40	3.05	30	15.0	10.0	110

(2) LOI 和 UL-94v 阻燃性测试

LOI 测试参考标准 ASTM-2863，样条尺寸为 100 mm×6.5 mm×3 mm。UL-94v 测试参考标准 FMVSS 302/ZSO 3975，样条尺寸为 127 mm×12.5 mm×3 mm。

(3) 热重分析(TGA)

热重分析操作条件，氮气气氛，氮气流速 30 mL/min，测试温度范围室温-700℃，升温速率 20℃/min。

2.4 本章小结

1. 分析了 DOPO-HQ 合成中提纯釜残中副产物的主要成分，通过 HPLC-MS，¹H NMR、³¹P NMR、¹³C NMR、IR 和单晶 X-射线衍射分析，确定了两个主要副产物 BP-1 和 BP-2 的分子结构为 *o*-2DOPO-HQ (2,3-双(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)-1,4-苯二酚)的两个异构体，两个 DOPO 基的手性 P 原子分别为(S,S)型和(S,R)型。

2. 通过对反应影响因素的考察，确定了 DOPO-HQ 合成过程中 *o*-2DOPO-HQ 产生的原因。即在 DOPO-HQ 合成过程中，对苯醌(*p*-BQ)与 DOPO-HQ 发生氧化还原反应，生成了 DOPO 基 1,4-对苯醌(DOPO-*p*-BQ)，DOPO-*p*-BQ 与另一分子 DOPO 加成形成了 *o*-2DOPO-HQ。并据此优化了 DOPO-HQ 的合成反应条件，在 DOPO-HQ 合成中有效抑制了 *o*-2DOPO-HQ 的产生。

3. 由于 *o*-2DOPO-HQ 含有两个活性羟基，并且磷含量比 DOPO-HQ 高，可能是性能更加优良的反应型环氧树脂阻燃剂。因此以 DOPO-HQ 为原料通过氧化、加成两步反应，合成了 *o*-2DOPO-HQ，两步收率分别为 90.9%和 70.3%。

4. 将 *o*-2DOPO-HQ 用于邻甲酚醛环氧树脂(CNE)的阻燃固化，通过 LOI、UL-94v 和热重分析测试，表明新生成的环氧树脂具有优异的阻燃性和较好的热稳定性。磷含量为 1.31%时，UL-94v 测试达 V-0 级，N₂ 下 700℃成炭率达 38.9%。磷含量为 3.05%时，N₂ 下 700℃成炭率达 57%。

3 Pd 催化交叉偶联法羟基型反应型有机磷阻燃剂的合成

3.1 引言

羟基型反应型有机磷阻燃剂表现出优异的阻燃性和机械性能,在环氧树脂中得到广泛应用,常见的羟基型反应型有机磷阻燃剂如图 3.1 所示^[42-44, 63-71]。然而其种类和合成方法却极为有限,主要采用 $R'R''P(O)H$ 与醌的加成^[42,44,63-69]或通过格氏试剂与磷卤化物的反应合成^[43]。本文第二章中合成了新型羟基型反应型有机磷阻燃剂 *o*-2DOPO-HQ, 其合成方法也采用醌加成法。

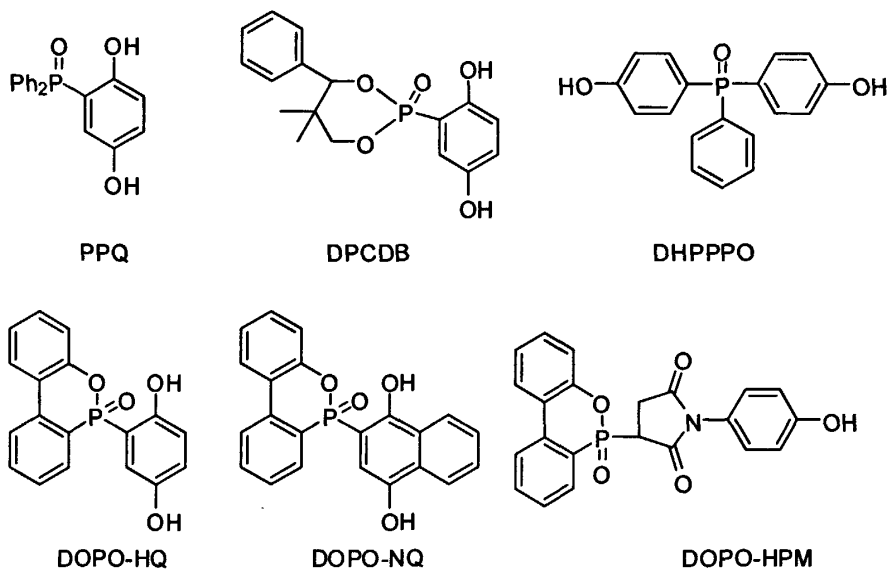


图 3.1 羟基型反应型有机磷阻燃剂

Fig. 3.1 Hydroxy-containing reactive-type organophosphorus flame retardants

由于能用于醌加成法的 $R'R''P(O)H$ 和醌的种类较少,格氏试剂法合成羟基型有机磷阻燃剂需要对羟基保护和脱保护,合成路线长、生产成本低,极大限制了新型羟基型有机磷阻燃剂的开发。

Pd 催化交叉偶联反应提供了一条形成 P-C 键的有效方法^[133-139]。为了开发新型羟基型有机磷阻燃剂,本文拟采用 Pd 催化交叉偶联法合成含羟基有机磷化合物。

近年来, Pd 催化交叉偶联形成 P-C 键的方法在有机合成中得到了广泛的应用。有机磷化合物作为亲核试剂的 Pd 催化交叉偶联反应最早报道于 1982 年, Hirao 等人^[133]

研究了亚磷酸二烷基酯与芳基卤化物或乙烯基溴化物在 Et_3N 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 存在下的偶联反应, 分别生成芳基膦酸二烷基酯和乙烯基膦酸二烷基酯。典型的例子如图 3.2 所示^[133]。

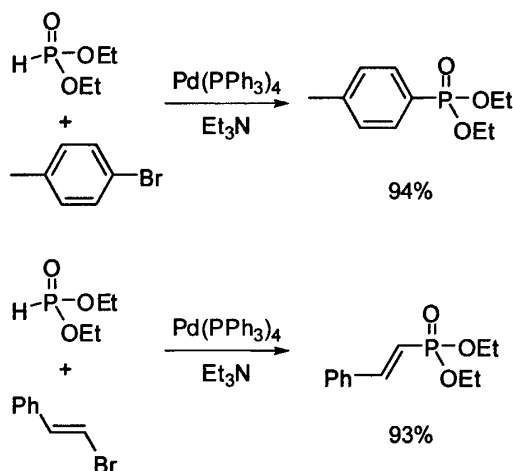


图 3.2 Pd 催化亚磷酸二乙酯的交叉偶联反应

Fig. 3.2 Pd catalyzed cross-coupling of diethyl phosphite

在 Hirao 等人研究的基础上, 用于 Pd 催化交叉偶联的亲核性磷试剂, 由亚磷酸二烷基酯 **1** 扩展到了其它各种磷亲核试剂。如亚膦酸酯 **2**, 次膦酸酯 **3**, 二烷基、二芳基氧化膦 **4**, 一元, 二元, 三元膦 **5-7**, 膦-硼烷复合物 **8**, 亚磷酸三烷基酯 **9** 等(如图 3.3 所示)^[134-139]。

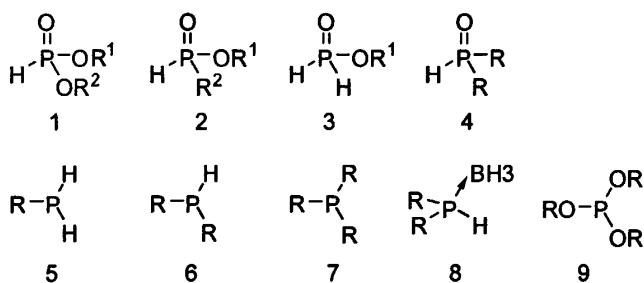
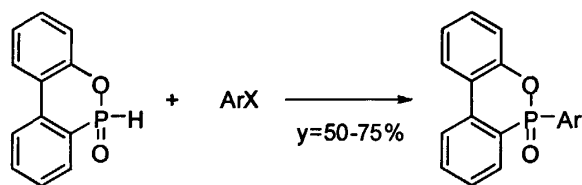


图 3.3 用于 Pd 催化交叉偶联反应的磷亲核试剂

Fig. 3.3 Phosphorus nucleophiles used in Pd catalyzed cross-coupling reaction

经过 20 多年的发展, Pd 催化交叉偶联形成 P-C 键的反应在有机磷化学中发挥了越来越重要的作用。该类反应具有反应条件温和、收率高、选择性高、污染小等优点, 因而广泛用于有机磷配体和新材料的合成中^[140-157]。

尽管 Pd 催化偶联在 P-C 形成反应中已经取得了很大进展,然而以 DOPO 为反应试剂的 Pd 催化偶联反应的研究的报道却很少。直到 2004 年, Beletskaya 等人^[158]研究了 DOPO 与卤代苯、烷基和氰基取代的卤代苯的 Pd 催化偶联反应(如图 3.4 所示)。典型反应条件为:将 DOPO 与碘苯混合,向其中加入 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 和 K_2CO_3 ,并添加 10 mol % 苄基三乙基氯化铵(BTEAC),于 100°C 下在二氧六环中反应 6 h,可分离出 75% 的 DOPO 与碘苯的交叉偶联产物。将 Ph_3P 改为双齿配体,采用较为昂贵的 PdCl_2L_2 ($\text{L}=4,5\text{-bis(diphenyl phosphino)-9,9-dimethylxanthene}$) 作为反应的催化剂并不能获得更好的实验结果。研究表明, BTEAC 的加入可显著提高反应速率,这可能是 BTEAC 稳定了 Pd 中间体的缘故。例如,以 Et_3N 为碱, DOPO 与碘苯的反应,无 BTEAC 存在时,反应较慢,添加 30-40 mol % BTEAC 后,反应速率得到明显提高,在 5 mol % PdCl_2 , 30 mol % BTEAC 和 1 eq. Et_3N 存在下, DOPO 与碘苯于 100°C 偶联反应, 6 h 反应可进行完全,可分离出 70% 目标产物。不同的碱的使用对反应的收率有较大影响,采用碱性较强的 $t\text{-BuONa}$ 和 DABCO 作为碱时,会产生 50% 以上的副产物,这可能是由于 DOPO 的 P-O 键断裂引起的。



X= Br, I
 Ar= Ph, 4-MeC₆H₄, 4-NCC₆H₄
 Base= K₂CO₃, Et₃N, *t*-BuONa, DABCO
 [Pd]= PdCl₂, PdCl₂(Ph₃P)₂, Pd(PPh₃)₄; [Ni]=NiCl₂(Ph₃P)₂

图 3.4 DOPO 与芳基卤化物的 Pd 催化交叉偶联反应

Fig. 3.4 Pd catalyzed cross-coupling reaction of DOPO with aryl halides

然而 DOPO 与含活泼氢的卤代酚的偶联却未见文献报道。事实上 $\text{R}'\text{R}''\text{P}(\text{O})\text{H}$ 与含羟基卤代芳烃的报道也仅限于 Schwabacher 等人的研究^[144]。以 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 为催化剂,环氧丙烷为缚酸剂, 2eq. 对碘苯酚与 1eq. 次磷酸酯偶联合成了二芳基次磷酸甲酯,收率为 76% (如图 3.5 所示)。

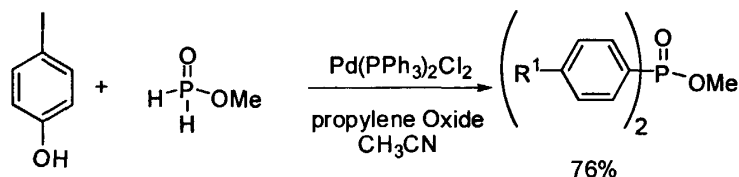


图 3.5 R'R''P(O)H 与卤代酚的 Pd 催化交叉偶联反应

Fig. 3.5 Pd catalyzed cross-coupling reaction of R'R''P(O)H with halogen-substituted phenols

本文首先考察了 DOPO 与对碘苯酚的 Pd 催化交叉偶联反应,确定了最佳反应条件。并在此基础上合成了系列含羟基 DOPO 衍生物。

本论文还将 Pd 催化交叉偶联的方法应用于其它有机磷中间体与卤代酚的反应。将 2-(2-羟基苯基)苯基次磷酸(HPPA)和二苯基氧化膦(DPO)与卤代酚偶联,取得了较好的实验结果,为 Pd 催化交叉偶联法合成羟基型反应型有机磷阻燃剂的开发提供借鉴。

3.2 结果与讨论

为了研究 DOPO 与卤代酚交叉偶联的反应条件,以对碘苯酚作为偶联反应的基准反应物,考察了催化剂和碱、溶剂、反应温度和时间对反应收率的影响。选择对碘苯酚作为基准反应物主要有两方面原因,首先碘代芳烃反应活性高于溴代或氯代芳烃,便于反应条件的考察;其次羟基取代基在卤原子对位减小了空间位阻对反应的影响。实验结果表明,采用文献[158]DOPO 与芳基卤化物的偶联和文献[144]有机磷化合物与碘代酚的偶联条件,并不能获得较好的实验结果,影响反应的关键因素是催化剂和碱的种类。

最后,在最优反应条件下,利用 DOPO、HPPA 和 DPO 与卤代酚的偶联反应合成了系列反应型有机磷阻燃剂。

3.2.1 DOPO 与对碘苯酚的偶联反应

通过 DOPO 与对碘苯酚的 Pd 催化交叉偶联反应合成了目标产物 4-(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)苯酚 4-(6-oxido-6H-dibenz[c,e][1,2]oxa -phosphorin-6-yl)phenol (4-ODOPP, Ia)。

4-ODOPP 的 ^1H NMR、 ^{31}P NMR 和 IR 谱图如图 3.6, 3.7, 3.8 所示。

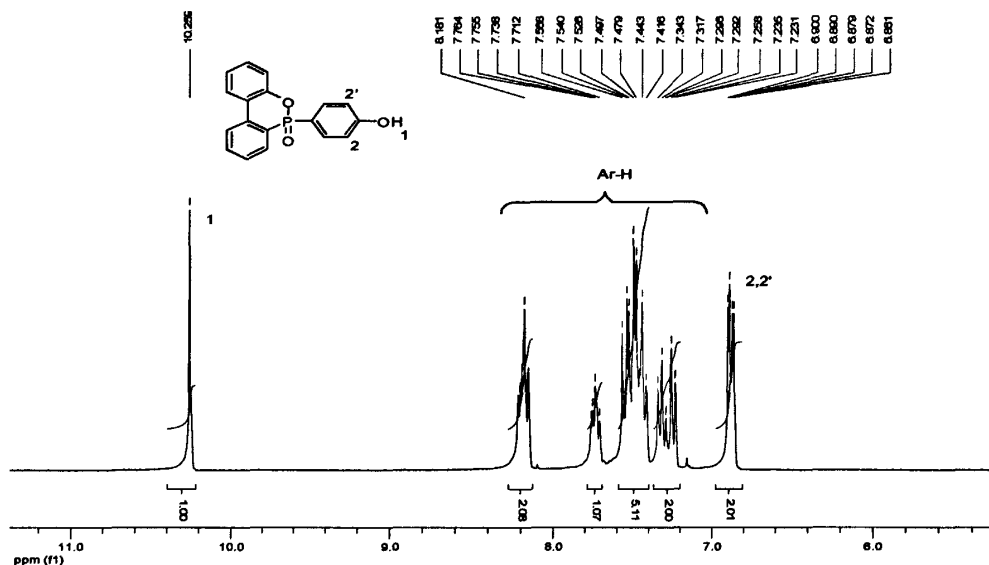


图 3.6 4-ODOPP 的 ¹H NMR 谱图

Fig. 3.6 The ¹H NMR of 4-ODOPP

图 3.6 4-ODOPP 的 ¹H NMR 谱图中，化学位移 δ 在 10.259 处的单峰为酚羟基特征峰， δ 为 6.861-8.181 的特征峰为芳环上氢原子的特征峰，其中 δ 为 6.861-6.900 的四重峰为苯环上与酚羟基相邻碳原子上的连个氢原子 2, 2' 的特征峰。

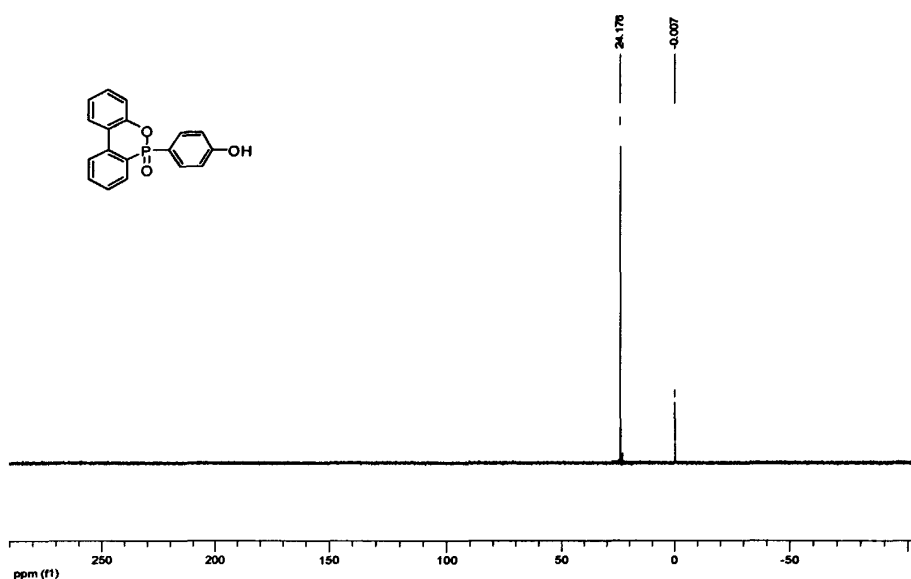


图 3.7 4-ODOPP 的 ³¹P NMR 谱图

Fig. 3.7 The ³¹P NMR of 4-ODOPP

图 3.7 4-ODOPP 的 ^{31}P NMR 谱图中, 化学位移 δ 在 24.176 处的单峰为 DOPO 基上的单个 P 原子的特征峰。

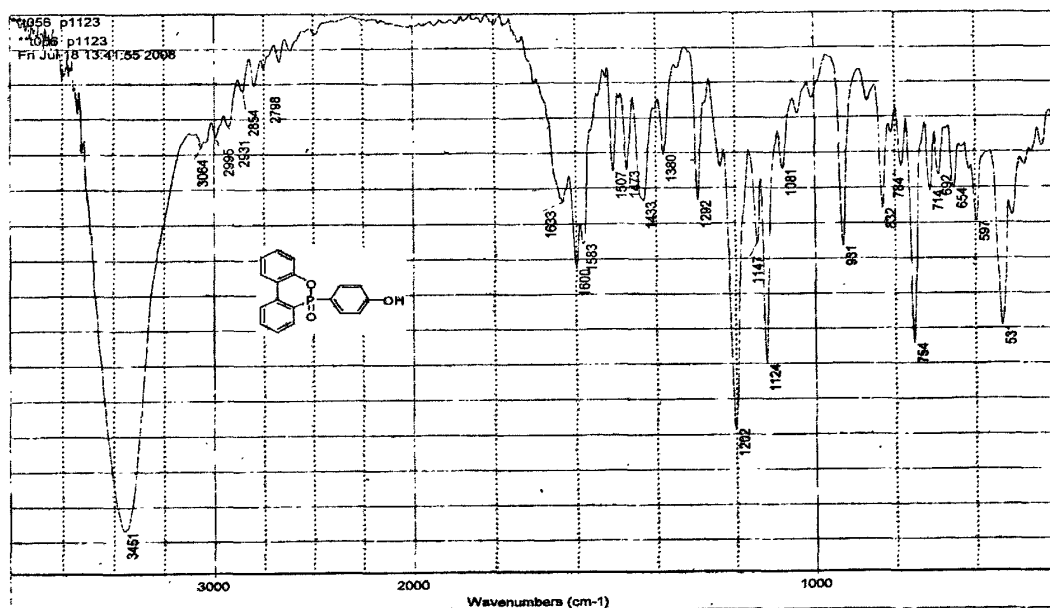


图 3.8 4-ODOPP 的 IR 谱图

Fig. 3.8 The IR spectrum of 4-ODOPP

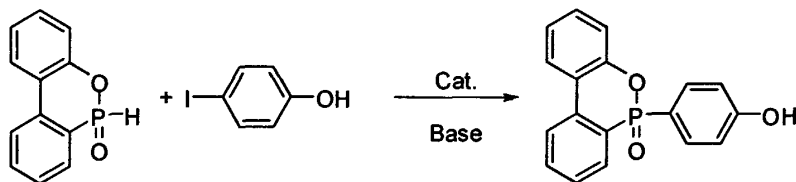
图 3.8 4-ODOPP 的 IR 谱图中, 波数为 3451 cm^{-1} 处的强峰为酚羟基 O-H 伸缩振动峰, 1433 cm^{-1} 处为 P-Ph 吸收峰, 1202 cm^{-1} 处为酚羟基 C-O 伸缩振动峰, 1124 cm^{-1} 处为 P=O 吸收峰, 931 cm^{-1} 处为 P-O-Ph 吸收峰。

元素分析: Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$: C, 70.13; H, 4.25; P, 10.05; found: C, 70.20; H, 4.22; P, 10.13.

为了优化 4-ODOPP 的反应条件, 考察了影响反应的各种因素。考察的碱有: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOAc , Et_3N , $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$, Cy_2NMe , propylene oxide; 考察的催化剂有: PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$; 考察的溶剂有 1,4-二氧六环, 乙腈, THF, THF, 甲苯和甲醇。

(1) 催化剂和碱对反应的影响

以 1,4-二氧六环为溶剂, 在不加 Pd 催化剂时, DOPO 与对碘苯酚不发生偶联反应 (Tab. 3.1, Entry 1); 加入 $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 作为反应催化剂, Et_3N 为碱, 可分离出 8% 的偶联产物 (Tab. 3.1, Entry 2), 证明 $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 对 DOPO 与对碘苯酚的偶联具有一定的催化作用。

表 3.1 碱和催化剂对 DOPO 与对碘苯酚偶联反应的影响^aTab. 3.1 The influence of catalysts and bases on the cross-coupling of DOPO with 4-iodophenol (1a)^a

Entry	Catalyst (5%mol) +Ligand (10% mol)	Phase-transfer catalyst (20%mol)	Base	Reaction time, h	Yield, % ^b
1	—	—	Et ₃ N	24	No reaction
2	PdCl ₂ (Ph ₃ P) ₂	—	Et ₃ N	24	8
3	PdCl ₂ (Ph ₃ P) ₂	BTEAC	Et ₃ N	24	10
4	PdCl ₂ (Ph ₃ P) ₂	BTEAC	<i>i</i> -Pr ₂ NEt ^c	24	12
5	PdCl ₂ (Ph ₃ P) ₂	BTEAC	Cy ₂ NMe ^c	24	45
6	PdCl ₂ (Ph ₃ P) ₂	BTEAC	propylene oxide	24	—
7	PdCl ₂ (Ph ₃ P) ₂	BTEAC	Na ₂ CO ₃	24	23
8	PdCl ₂ (Ph ₃ P) ₂	BTEAC	K ₂ CO ₃	24	58
9	PdCl ₂ (Ph ₃ P) ₂	BTEAC	NaOAc	4	66
10	PdCl ₂ (Ph ₃ P) ₂	—	NaOAc	4	67
11	Pd(OAc) ₂ +Ph ₃ P	—	Et ₃ N	4	83
12	Pd(OAc)₂+Ph₃P	—	NaOAc	4	94
13	Pd(Ph ₃ P) ₄	—	Et ₃ N	4	85
14	Pd(Ph₃P)₄	—	NaOAc	4	95
15	PdCl ₂ +Ph ₃ P	—	Et ₃ N	4	72
16	PdCl ₂ +Ph ₃ P	—	NaOAc	4	89

^a The reactions were carried out using DOPO (1 mmol), 4-iodophenol (1 mmol), and base (2 mmol), in 1,4-dioxane (3 mL) at 100 °C under nitrogen atmosphere.

^b Isolated yield.

^c *i*-Pr₂NEt: N,N-diisopropylethylamine; Cy₂NMe: N,N-dicyclohexylmethylamine.

首先, 参考 Beletskaya 等人^[158]的研究, 以 PdCl₂(Ph₃P)₂ 为催化剂, 并添加 20% mol BTEAC, 考察不同碱对 DOPO 与对碘苯酚偶联反应的影响。实验结果如 Tab. 3.1, Entries 3-9 所示。碱的种类对偶联反应的收率影响较大, 使用有机碱 Cy₂NMe 和无机碱 K₂CO₃、NaOAc 时, 可得到较好收率。使用有机胺如 Et₃N、*i*-Pr₂NEt 和 Cy₂NMe 为碱时, 反应收率较低(Tab. 3.1, Entries 3-5), 但当使用 Cy₂NMe 为碱时, 收率最高可达 45%(Tab. 3.1, Entry 5); 使用无机碱时收率有所提高, K₂CO₃ 为碱时, 反应收率可达 58%(Tab. 3.1, Entry 8), 使用 NaOAc 为碱时, 反应收率最高可达 66%(Tab. 3.1, Entry 9); 当将环氧丙烷用

作缚酸剂时,不能得到目标产物,这可能是 DOPO 亲核性较强, P-H 键与环氧键加成形成副产物,因而阻止了 DOPO 与对碘苯酚的偶联引起的。BTEAC 的加入对反应的收率影响不大(Tab. 3.1, Entries 2, 3 和 Entries 9, 10)。

其次,分别以 Et_3N 和 NaOAc 为碱,考察了不同的催化剂对反应收率的影响。当反应以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Ph}_3\text{P}$ 和 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 为催化剂,并以 NaOAc 为碱时,反应收率较高,可分别达 94%和 95%(Tab. 3.1, Entries 12,14),以 Et_3N 为碱时,反应收率略低,分别为 83%和 85%(Tab. 3.1, Entries 11,13);以 $\text{PdCl}_2/\text{Ph}_3\text{P}$ 为催化剂时,反应结果类似,以 NaOAc 为碱时,反应收率可达 89%(Tab. 3.1, Entry 16)。

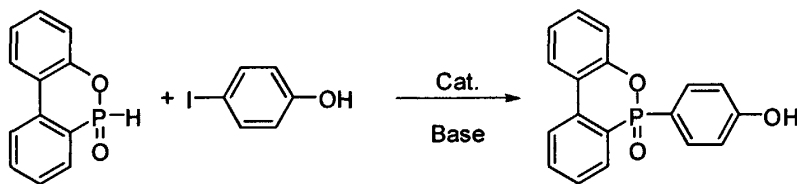
因此,DOPO 与对碘苯酚的偶联反应受催化剂和碱的影响较大,最佳的碱为 NaOAc ,选用催化剂 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Ph}_3\text{P}$ 或 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 可获得类似结果,反应收率较高。

(2) 溶剂对反应收率的影响

分别采用 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Ph}_3\text{P}$ 和 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 为催化剂, NaOAc 为碱,考察溶剂对反应收率的影响。实验结果表明,在非质子极性溶剂 1,4-dioxane、 CH_3CN 和 THF 中都可获得

表 3.2 溶剂对 DOPO 与对碘苯酚偶联反应的影响^a

Tab. 3.2 The influence of solvents on the cross-coupling of DOPO with 4-iodophenol (Ia)^a



Entry	Catalyst (5% mol)+Ligand (10% mol)	Base	Solvent	Reaction time, h	Yield, % ^b
1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2+\text{Ph}_3\text{P}$	NaOAc	1,4-dioxane	4	94
2			CH_3CN	4	93
3			THF	8	92
4			Toluene	12	83
5			EtOH	12	63
6	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$	NaOAc	1,4-dioxane	4	95
7			CH_3CN	4	93
8			THF	8	91
9			Toluene	12	77
10			EtOH	12	61

^a The reactions were carried out using DOPO (1 mmol), 4-iodophenol (1 mmol), and NaOAc (2 mmol), in solvent (3 mL) at reflux temperature under nitrogen atmosphere.

^b Isolated yield.

较高收率(Tab. 3.2, Entries 1,2,3 和 6,7,8), 而在非极性溶剂甲苯和质子性溶剂乙醇中反应收率略低。

本实验结果表明反应的最佳溶剂为 1,4-dioxane, 其次为乙腈和 THF。

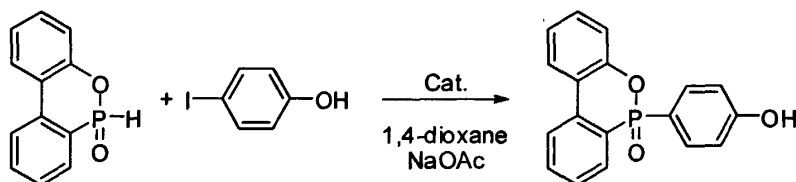
(3) 反应温度和时间对收率的影响

分别以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2+\text{Ph}_3\text{P}$ 和 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 为催化剂, NaOAc 为碱, 1,4-dioxane 为溶剂, 考察反应温度和时间对收率的影响。实验结果列于表 3.3 中。实验结果表明, 随着反应温度的提高, 反应时间缩短, 反应收率增加。以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2+\text{Ph}_3\text{P}$ 为催化剂, 温度为 100°C 时, 反应可在 4 h 内完成, 收率可达 94%(Tab. 3.3, Entry 5); 温度为 20°C 时, 反应 72 小时, 只得到 45%的目标产物(Tab. 3.3, Entry 1)。以 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 为催化剂, 温度为 100°C 时, 反应在 4 h 内完成, 收率可达 95%(Tab. 3.3, Entry 9); 温度为 20°C 时, 反应 72 小时, 只得到 52%的目标产物(Tab. 3.3, Entry 6)。

因此, 最佳的反应温度和时间条件为: 以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2+\text{Ph}_3\text{P}$ 为催化剂, 反应温度 100°C , 反应时间 4 h, 收率 94%; 以 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 为催化剂, 反应温度为 80°C , 反应时间 4 h, 收率 95%。

表 3.3 反应温度和时间对 DOPO 与对碘苯酚偶联反应的影响^a

Tab. 3.3 The influence of temperature and reaction times on the cross-coupling of DOPO with 4-iodophenol (1a)^a



Entry	Catalyst (5% mol)+Ligand (10% mol)	Temperature, $^\circ\text{C}$	Reaction time, h	Yield, % ^b
1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2+\text{Ph}_3\text{P}$	20	72	45
2		40	48	67
3		60	12	81
4		80	6	92
5		100	4	94
6	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$	20	72	52
7		40	48	69
8		60	10	85
9		80	4	95

^a The reactions were carried out using DOPO (1 mmol), 4-iodophenol (1 mmol), and NaOAc (2 mmol), in 1,4-dioxane (3 mL) under nitrogen atmosphere.

^b Isolated yield.

小结: DOPO 与对碘苯酚交叉偶联的较佳反应条件为: (A)DOPO(1 mmol), 对碘苯酚(1 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.05 mmol), Ph_3P (0.01 mmol), NaOAc (2 mmol), 1,4-dioxane (3 mL), 100°C , N_2 保护下反应 4 h。(B)操作条件同(A)仅以 0.05 mmol $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 代替 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Ph}_3\text{P}$ 作为反应的催化剂。

3.2.2 DOPO 与其它卤代酚的偶联反应

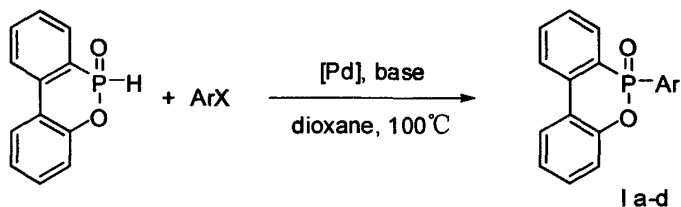
在上述 DOPO 与对碘苯酚偶联的优化反应条件下, 用一系列碘代酚和溴代酚与 DOPO 偶联。Method A: DOPO(1 mmol), 卤代酚(1 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.05 mmol), Ph_3P (0.01 mmol), NaOAc (2 mmol), 1,4-dioxane (3 mL), 于 100°C N_2 保护下反应, 直至原料消耗完全。

Method B: 操作条件同 Method A, 仅以 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ (0.05 mmol)代替 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Ph}_3\text{P}$ 作为反应的催化剂。

实验结果如表 3.4 所示。实验结果表明, Method A 和 Method B 可以很好的用于 DOPO 与其它碘代酚的偶联。对于间位取代的碘代酚(3-碘苯酚), 采用 Method A 和 Method B 收率相差不大, 收率较高, Method A 和 Method B 收率可分别达到 94%和 95%(Tab. 3.4, Entries 3,4)。对于邻位取代的碘代酚(2-碘苯酚), 采用 Method A 和 Method B 收率相差较大, 分别为 10%和 78%(Tab. 3.4, Entries 5,6), 这可能是采用 Method B 空间位阻的影响较小的缘故; 且与 4-碘苯酚或 3-碘苯酚与 DOPO 偶联的反应相比, 收率略低, 这同样是由于空间位阻的影响引起的。采用 Method B, 2-碘-1,4-苯二酚与 DOPO 偶联, 可以较好收率得到 DOPO-HQ(Tab. 3.4, Entry 8)。采用 Method B, 以相应溴代酚与 DOPO 偶联, 反应收率较低, 延长反应时间收率仍较低, 为 5-33%, 表明溴代酚反应活性较低。

表 3.4 DOPO 与不同卤代酚的交叉偶联反应^a

Tab. 3.4 Cross-coupling of DOPO with various halogen-substituted phenols^a



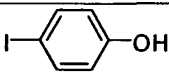
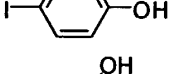
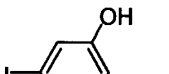
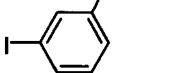
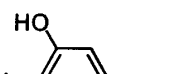
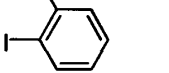
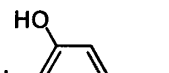
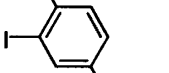
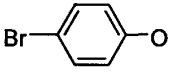
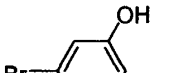
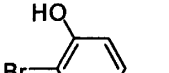
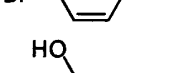
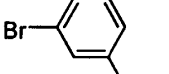
Ar= 4-HOC₆H₄(a), 3-HOC₆H₄(b), 2-HOC₆H₄(c), 2,5-(HO)₂C₆H₃d)

X= I, Br

Method A: [Pd]= $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Ph}_3\text{P}$, base=NaOAc

Method B: [Pd]= $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$, base=NaOAc

(续表 3.4, Tab. 3.4)

Entry	halogen-substituted phenols	Product	Reaction time, h	Yield, % ^b	Method ^c
1		Ia	4	94	A
2			4	95	B
3		Ib	4	94	A
4			4	93	B
5		Ic	24	10	A
6			4	78	B
7		Id	12	13	A
8			12	65	B
9		Ia	24	33	B
10		Ib	24	28	B
11		Ic	24	5	B
12		Id	24	25	B
					

^a The reactions were carried out using DOPO (1 mmol), halogen-substituted phenol (1 mmol), and NaOAc (2 mmol), in dioxane (3 mL) at 100 °C under nitrogen atmosphere.

^b Isolated yield.

^c Method A: Pd(OAc)₂ (5% mol), Ph₃P (10% mol) were used as catalysts. Method B: Pd(Ph₃P)₄ (5% mol) was used as the catalyst.

3.2.3 HPPA 与卤代酚的偶联反应

为了提高 Pd 催化 DOPO 基酚类衍生物的合成收率, 考虑以 2-(2-羟基苯基)苯基次磷酸(2-(2-hydroxyphenyl)phenylphosphonic acid, HPPA)为反应起始原料, 经偶联和脱水两步反应制备 DOPO 基酚类衍生物(如图 3.9 所示)。HPPA 含有活泼的 P-H 键, 可与卤代酚进行 Pd 催化偶联反应, 生成 HPPA-Ar, 然后再脱水成环生成 DOPO-Ar。

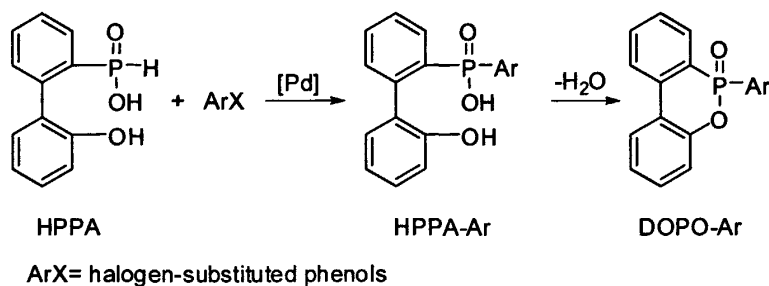


图 3.9 以 HPPA 为原料合成 DOPO 基酚类衍生物

Fig. 3.9 Synthesis of DOPO based phenols starting from HPPA

工业上, DOPO 的合成是由 HPPA 在 130℃ 下减压脱水制得的, 工业上 DOPO 的合成方法如图 3.10 所示。HPPA 作为 DOPO 的中间体, 方便易得, 且与卤代酚偶联时, HPPA 中 P-H 反应活性与 DOPO 中的 P-H 反应活性不同, 有必要对 HPPA 与卤代酚的偶联作研究评价。

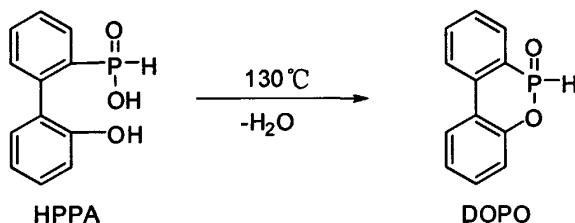
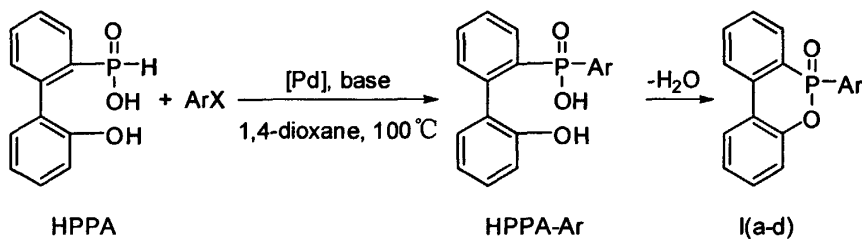


图 3.10 工业上 DOPO 的合成

Fig. 3.10 Industrial synthesis of DOPO

采用 3.2.2 中 Method B 的反应条件, 即 HPPA(1 mmol), 卤代酚(1 mmol), $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ (0.05 mmol), NaOAc(2 mmol), 1,4-dioxane (3 mL), 于 100℃ N_2 保护下反应, 直至原料卤代酚消耗完全。实验结果如表 3.5 所示。

表 3.5 HPPA 与卤代酚的交叉偶联反应^aTab. 3.5 Cross-coupling of HPPA with various halogen-substituted phenols^aAr= 4-HOC₆H₄(a), 3-HOC₆H₄(b), 2-HOC₆H₄(c), 2,5-(HO)₂C₆H₃(d)

X= I, Br

[Pd]= Pd(Ph₃P)₄, base=NaOAc

Entry	halogen-substituted phenols	Product	Reaction time, h	Yield, % ^b
1		Ia	8	96
2		Ib	8	94
3		Ic	8	83
4		Id	12	77
5		Ia	48	32
6		Ib	48	30
7		Ic	48	18
8		Id	48	45

^aThe reactions were carried out using HPPA (1 mmol), halogen-substituted phenol (1 mmol), Pd(Ph₃P)₄ (0.05 mmol) and NaOAc (2 mmol), in dioxane (3 mL) at 100°C under nitrogen atmosphere. ^b Isolated yield.

实验结果表明,反应不能分离出中间产物 HPPA-Ar,而是直接以高收率得到最终产物 DOPO-Ar。这可能是因为 DOPO-Ar 分子内具有菲环结构,可以与 Ar 形成一个大的共轭体系,因此分子结构比不含菲环的 HPPA-Ar 更稳定。这为 Pd 催化合成 DOPO 基苯酚衍生物提供了一条新途径,由于由 HPPA 制备 DOPO 能耗较高,因此采用 HPPA 替代 DOPO 进行 Pd 催化偶联反应的原料,可大大节约能源消耗,降低生产成本。以碘代酚作为反应原料收率较高,可达 77-96%(Tab. 3.5 Entries 1-4),以溴代酚作为反应原料,反应时间较长,且由于副反应的存在,反应收率相对较低,收率仅为 18-45%(Tab. 3.5 Entries 5-8)。但相比于 DOPO 为反应原料,以 HPPA 为原料合成 DOPO-Ar,反应收率较高。反应在有水生成的情况下能够获得较高收率目标产品,说明水对偶联反应收率的影响不大。但与 DOPO 相比,以 HPPA 为反应原料反应速率稍慢,反应时间延长。

3.2.4 DPO 与卤代酚的偶联反应

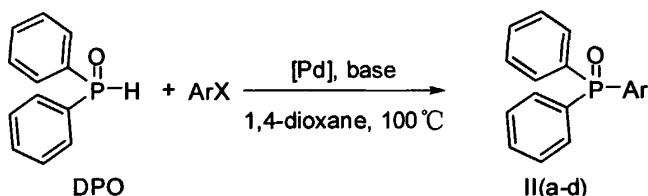
DPO 中芳环含量高,燃烧时有利于炭层的形成,阻燃元素 P 的含量达 15.32%,因此广泛用于有机磷阻燃剂中^[42]。本文以 DPO 为反应原料合成了含酚羟基的反应型有机磷阻燃剂。

采用 3.2.2 中 Method B 的反应条件,即 DPO(1 mmol),卤代酚(1 mmol),Pd(Ph₃P)₄(0.05 mmol),NaOAc(2 mmol),1,4-dioxane (3 mL),于 100 °C N₂ 保护下反应,直至原料卤代酚消耗完全,利用 Pd 催化偶联反应合成了 DPO(二苯基氧化磷)基酚类衍生物。

实验结果如表 3.6 所示。DPO 可与卤代酚有效偶联。碘代酚比溴代酚作原料反应活性高,反应时间短,收率高;由于空间位阻的作用,卤原子在酚羟基邻位时,比在间位和对位收率低(Tab. 3.6, Entries 1-4, and Entries 5-8)。

表 3.6 DPO 与卤代酚的交叉偶联反应^a

Tab. 3.6 Cross-coupling of DPO with various halogen-substituted phenols^a

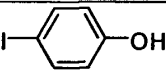
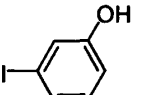
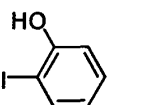
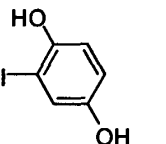
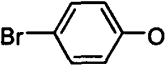
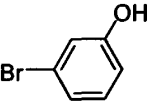
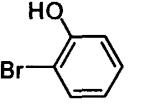
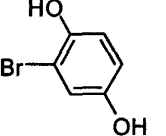


Ar = 4-HOC₆H₄(a), 3-HOC₆H₄(b), 2-HOC₆H₄(c), 2,5-(HO)₂C₆H₃(d)

X = I, Br

[Pd] = Pd(Ph₃P)₄, base = NaOAc

(续表 3.6, Tab. 3.6)

Entry	halogen-substituted phenols	Product	Reaction time, h	Yield, % ^b
1		IIa	8	91
2		IIb	8	90
3		IIc	8	85
4		IIId	12	79
5		Ia	24	44
6		Ib	24	39
7		Ic	24	28
8		Id	24	36

^a The reactions were carried out using DPO (1 mmol), halogen-substituted phenol (1 mmol), Pd(Ph₃P)₄ (0.05 mmol) and NaOAc (2 mmol), in dioxane (3 mL) at 100°C under nitrogen atmosphere.

^b Isolated yield.

3.3 实验部分

3.3.1 实验仪器与试剂

(1) 主要仪器

实验中所使用的主要仪器有: Nicolet Impact 400 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), Varian Mercury V×300 核磁共振仪(美国 Varian 公司), EA-1108 型元素分析仪(意大利 Carlo Erba Instruments 公司), 毛细管电加热空气浴熔点仪(自制)。

(2) 主要试剂

实验中所使用的主要试剂有: DOPO(工业品, >99%, 沈阳博美达化学公司), 苯, 三氯化磷, 浓盐酸, 浓硫酸, 溴素, 苯酚, 对苯二酚, 对碘苯酚, 间碘苯酚, 邻碘苯酚, 间溴苯酚, 邻溴苯酚, $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$, 三苯基膦, 苄基三乙基氯化铵(BTEAC), 1,4-二氧六环, 乙腈, 甲苯, 四氢呋喃, 乙醇, 二氯甲烷均为分析纯试剂(国药集团化学试剂有限公司), 柱层析硅胶 100-140 目(青岛海洋化工厂分厂)。

3.3.2 合成部分

(1) 反应中间体的合成

① 2-碘-1,4-苯二酚的合成

参考 Mohanakrishnan 等人^[159]的合成方法。0℃下, 向 FeCl_3 (1.39 g, 8.5 mmol)的乙腈溶液(20 mL)中加入 NaI (0.64 g, 4.3 mmol), 并于 0℃搅拌 15 min。向该溶液中加入对苯二酚(0.473 g, 4.3 mmol), 于 0℃反应 6 h。将反应混合物倒入饱和 NH_4Cl 水溶液中, 用乙酸乙酯萃取(2×20 mL)。有机相用水洗, 无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 减压蒸干溶剂, 得 2-碘-1,4-苯二酚粗品, 乙酸乙酯重结晶得紫色针状固体, TLC 一个点(1: 3 乙酸乙酯: 正己烷), $y=60\%$, m.p. 114-115℃, (lit.^[159] 115-117℃)。

② 4-溴苯酚的合成

参考 Podall 等人^[160]的合成方法。将苯酚(22.6 g, 0.24 mol)溶于二氯乙烷(48 mL)中, 于 0℃下向其中滴加 Br_2 (32g, 0.2 mol)在二氯乙烷(21 mL)的溶液, 160 min 加完, 加完后反应 0.5 h, 常压蒸馏除去溶剂。残留物减压蒸馏, 收集 120-122℃/15mmHg 馏分, 得 4-溴苯酚, TLC 一个点(1: 5 乙酸乙酯: 正己烷), $y=85\%$, m.p. 62-64℃(lit.^[160] 63-65℃)。

③ 2-溴-1,4-苯二酚的合成

参考 Egbe 等人^[161]的合成方法。将对苯二酚(10 g, 0.09 mol)溶于 AcOH (100 mL)中, 于 0℃下向其中滴加 Br_2 (7.2g, 0.045 mol)在 AcOH (20 mL)的溶液, 2-3 h 加完, 加完后再于 2-8℃反应 2 h。减压蒸馏除去 AcOH , 残留物用 20: 1 的氯仿/乙醇重结晶得白色针状固体, $y=48\%$, m.p. 110-111℃(lit.^[162] 112℃)

④ 二苯基氧化磷(DPO)的合成

参考 Willans^[163, 164]的合成方法。将无水 AlCl_3 (0.5 mol, 66.8 g), 苯 (1.95 mol, 152.1 g) 和 PCl_3 (0.5 mol, 68.8 g) 依次加入 500 ml 三口瓶, 升温至回流, 生成的 HCl 气体用碱液吸收。24 h 后反应结束, 将反应混合物降至室温, 缓慢加入 480 ml 2.25N 盐酸中, 二氯甲烷 (200 ml \times 3) 萃取, 合并有机相, 饱和氯化钠 (100 ml \times 3) 洗, 无水硫酸钠干燥, 蒸干溶剂得浅黄色油状 DPO 粗品 (91 g)。DPO 粗品中加入 2.5 倍粗品重量的丙酮, 升温至回流, 反应 0.5 h 后, 自然冷却降温, 析出 DPO 与丙酮的加成物的晶体; 过滤, 丙酮洗, 得 74 g 白色晶体。将所得晶体升温至 130 $^\circ\text{C}$, 晶体熔化并分解, 减压除去生成的丙酮, 分解完毕, 得产物 DPO 58.2 g, $y=58\%$, m.p. 136-138 $^\circ\text{C}$ (lit.^[164] 137-139 $^\circ\text{C}$)。

(2) Pd 催化交叉偶联反应型有机磷阻燃剂的合成

优化条件下, DOPO, HPPA 或 DPO 与卤代酚的交叉偶联反应, 通用合成方法为:

Method A: 将有机磷化合物原料(DOPO, HPPA 或 DPO)(1.0 mmol)与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.05 mmol, 11 mg), Ph_3P (0.1 mmol, 26 mg), NaOAc (2.0 mmol, 164 mg), 芳基卤化物(1.0 mmol), 加入 25 mL 三口瓶, 氮气置换后, 室温下, 用注射器加入 1,4-二氧六环(3 mL) 作为反应溶剂, 升温至 100 $^\circ\text{C}$ 反应, TLC 跟踪至卤代芳烃反应完全。将反应混合物冷却至室温, 用乙酸乙酯(20 mL)稀释, 卤代酚为反应底物时, 再加入稀盐酸(10%wt, 10 mL), 卤代芳胺为反应底物时无需加入稀盐酸, 将混合物静置分层, 分去水相, 水相用乙酸乙酯(20 mL \times 3)萃取。有机相合并, 水洗(10 mL \times 3), 饱和食盐水洗(10 mL), 无水 Na_2SO_4 干燥。过滤, 母液减压浓缩得固体粗产物, 硅胶柱色谱分离(洗脱剂: 2:98-5:95 $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)。

Method B: 操作同方法 A, 仅以 $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 作为反应的催化剂。

4-(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)苯酚 (**1a**) 4-(6-oxido-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-yl)phenol: 白色固体, 熔点 256-258 $^\circ\text{C}$ 。IR (KBr): 3451 (ν_{OH}), 1433 ($\nu_{\text{P-Ph}}$), 1380, 1292, 1202 ($\nu_{\text{Ph-OH}}$), 1124 ($\nu_{\text{P=O}}$) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 6.87 (dd, $J=9.0, 3.6$ Hz, 2H, Ar-H), 7.23-7.34 (m, 2H, Ar-H), 7.41-7.57 (m, 5H, Ar-H), 7.71-7.76 (m, 1H, Ar-H), 8.15-8.22 (m, 2H, Ar-H), 10.26 (s, 1H, OH); ^{31}P NMR (121 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, H_3PO_4): δ 24.18. Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$: C, 70.13; H, 4.25; P, 10.05; found: C, 70.20; H, 4.22; P, 10.13.

3-(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)苯酚 (**1b**) 3-(6-oxido-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-yl)phenol: 白色固体, 熔点 235-236 $^\circ\text{C}$ 。IR (KBr): 3415 (ν_{OH}), 3138, 1597, 1477, 1436 ($\nu_{\text{P-Ph}}$), 1272, 1240, 1189, 1148, 1119 ($\nu_{\text{P=O}}$), 1080, 922 ($\nu_{\text{P-OPh}}$) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 6.96-7.08 (m, 2H, Ar-H), 7.14-7.29 (m, 4H, Ar-H), 7.37-7.56 (m, 3H, Ar-H), 7.70 (t, $J=7.2$, 1H, Ar-H), 8.07-8.15 (m, 2H, Ar-H), 9.62 (s, 1H, OH); ^{31}P NMR

(121 MHz, DMSO- d_6 , H_3PO_4): δ 23.40. Anal. Calcd. for $C_{18}H_{13}O_3P$: C, 70.13; H, 4.25; P, 10.05; found: C, 70.18; H, 4.27; P, 10.08.

2-(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)苯酚 (**Ic**)2-(6-oxido-6H-dibenz [c,e][1,2] oxaphosphorin-6-yl)phenol: 白色固体, 熔点 285-287°C。IR (KBr): 3454 (ν_{OH}), 3070, 3018, 2919, 2846, 2705, 2595, 1637, 1592, 1441(ν_{P-Ph}), 1303, 1173, 1103 ($\nu_{P=O}$), 836 (ν_{P-OPh}) cm^{-1} ; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 6.78-6.83 (m, 1H Ar- H), 6.93-6.96 (m, 1H Ar- H), 7.22-7.31 (m, 2H Ar- H), 7.40-7.61 (m, 4H Ar- H), 7.70-7.75 (m, 2H Ar- H), 8.17-8.23 (m, 2H Ar- H), 10.12 (s, 1H, OH); ^{31}P NMR (121 MHz, DMSO- d_6 , H_3PO_4): δ 25.22. Anal. Calcd. for $C_{18}H_{13}O_3P$: C, 70.13; H, 4.25; P, 10.05; found: C, 70.19; H, 4.22; P, 10.15.

2-(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)-1,4-二羟基苯 (**Id**)2-(6-oxido-6H-dibenz[c,e][1,2] oxaphosphorin-6-yl)-1,4-dihydroxy phenylene: 白色固体, 熔点 254-255°C。IR (KBr): 3423 (ν_{OH}), 3248, 1651, 1589, 1500, 1475, 1452 (ν_{P-Ph}), 1194, 1140 ($\nu_{P=O}$), 928 (ν_{P-OPh}) cm^{-1} ; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 6.63-6.67 (t, 1H, Ar- H), 6.89-6.92 (d, 1H, Ar- H), 7.19-7.32 (m, 2H, Ar- H), 7.43-7.59 (m, 3H, Ar- H), 7.62-7.75 (t, 1H, Ar- H), 8.23-8.24 (d, 2H, Ar- H), 9.19 (s, 1H, OH), 9.48 (s, 1H, OH); ^{31}P NMR (121 MHz, DMSO- d_6 , H_3PO_4): δ 21.92. Anal. Calcd. for $C_{18}H_{13}O_4P$: C, 66.67; H, 4.04; P, 9.55; found: C, 66.47; H, 4.12; P, 9.31.

4-(二苯基磷酰)苯酚 (**IIa**)4-(diphenylphosphoryl)phenol: 白色固体, 熔点 247-249°C。IR (KBr): 3475, 3416 (ν_{OH}), 1617, 1598, 1435 (ν_{P-Ph}), 1286, 1169, 1119($\nu_{P=O}$) cm^{-1} ; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 6.88 (dd, $J=8.7, 2.1$ Hz, 2H, Ar- H), 7.33-7.40 (m, 2H, Ar- H), 7.45-7.60 (m, 10H, Ar- H), 10.07 (s, 1H, OH); ^{31}P NMR (121 MHz, DMSO- d_6 , H_3PO_4): δ 26.25. Anal. Calcd. for $C_{18}H_{15}O_2P$: C, 73.46; H, 5.14; P, 10.53; found: C, 73.44; H, 5.13; P, 10.50.

3-(二苯基磷酰)苯酚 (**IIb**)3-(diphenylphosphoryl)phenol: 白色固体, 熔点 188-189°C。IR (KBr): 3473, 3415 (ν_{OH}), 1618, 1438 (ν_{P-Ph}), 1271, 1159, 1117 ($\nu_{P=O}$) cm^{-1} ; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 6.93-7.28 (m, 3H, Ar- H), 7.29-7.31 (m, 1H, Ar- H), 7.49-7.63 (m, 10H, Ar- H), 9.79 (s, 1H, OH); ^{31}P NMR (121 MHz, DMSO- d_6 , H_3PO_4): δ 26.33. Anal. Calcd. for $C_{18}H_{15}O_2P$: C, 73.46; H, 5.14; P, 10.53; found: C, 73.48; H, 5.12; P, 10.52.

2-(二苯基磷酰)苯酚 (**IIc**)2-(diphenylphosphoryl)phenol: 白色固体, 熔点 235-236°C。IR (KBr): 3454 (ν_{OH}), 1637, 1592, 1441 (ν_{P-Ph}), 1173, 1103 ($\nu_{P=O}$) cm^{-1} ; 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 6.84-6.94 (m, 2H, Ar- H), 7.38-7.69 (m, 14H, Ar- H), 10.50 (s, 1H, OH); ^{31}P NMR (121 MHz, DMSO- d_6 , H_3PO_4): δ 29.63. Anal. Calcd. for $C_{18}H_{15}O_2P$: C, 73.46; H, 5.14; P, 10.53; found: C, 73.44; H, 5.10; P, 10.61.

2-(二苯基磷酰)苯-1,4-二酚 **2-(diphenylphosphoryl)benzene-1,4-diol**: 白色固体, 熔点 212-214°C (lit. 214-215°C)。IR (KBr): 3415(ν_{OH}), 3147, 1433 ($\nu_{\text{P-Ph}}$), 1205 ($\nu_{\text{Ph-OH}}$), 1128 ($\nu_{\text{P=O}}$) cm^{-1} ; ^{31}P NMR (121 MHz, DMSO- d_6 , H_3PO_4): δ 32.46.

3.4 本章小结

1. 在 Pd 催化剂存在下, 首次实现了 DOPO 与卤代酚的交叉偶联, 合成了具有活性羟基的反应型有机磷阻燃剂。
2. 在优化反应条件下, 利用 HPPA 与卤代酚的偶联合成了 DOPO 基酚类反应型有机磷阻燃剂。
3. 在优化反应条件下, 利用 DPO 与卤代酚的偶联合成了 DPO 基酚类反应型有机磷阻燃剂。

4 2-亚甲基-3-磷酰基链烷酸酯 (MPA) 的合成与应用

4.1 引言

如 1.3.4 所述, 反应型有机磷阻燃剂在链反应聚合物中的应用取得了一定的研究进展。将乙烯基含磷共聚单体嵌入链反应聚合物分子(如聚苯乙烯)中, 可提高聚合物的阻燃性能。聚合物在使用中不会向表面迁移而损失, 且与添加型阻燃剂相比, 在较少的磷含量下即可获得较高的阻燃效果^[103-121]。

为了设计适合应用于链反应聚合物中的反应型有机磷阻燃剂, 本论文对含磷共聚单体的结构作了如下设计:

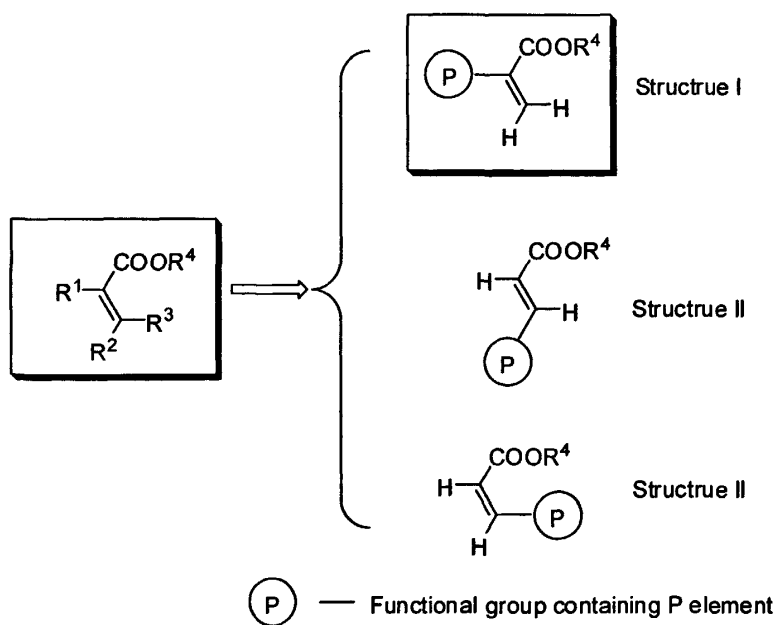


图 4.1 含磷阻燃共聚单体的设计

Fig. 4.1 Design of co-monomer of phosphorus-containing flame retardants

由于丙烯酸酯类聚合单体与苯乙烯有很好的共聚相容性, 因此, 选择丙烯酸酯作为阻燃共聚单体的反应母体, 将有机磷官能团通过 R^1 、 R^2 或 R^3 引入母体中。由于端烯结构(Structure I)烯键极化程度高, 具有较高的反应活性; 而另外两种烯结构(Structure II, III)分子结构对称性较好, 极化程度较低, 以及位阻效应, 聚合反应活性较差^[165]。因此我们选取端烯化合物(Structure I)作为本论文的研究对象。 P-C 键具有优异的水解稳定性, 因此目标化合物中有机磷官能团与丙烯酸酯母体以 P-C 键相连。

Ebdon 等人^[117]的研究表明, 乙烯基和烯丙基有机磷化合物不因位阻作用而影响有机磷中间体与苯乙烯或丙烯酸酯类化合物的共聚, 因此本文以 Structure I 为目标产物, 并将其用于与苯乙烯的共聚。

Baylis-Hillman反应是一个有效的形成C—C键的反应, 因为具有原子经济性和生成多官能团产物的特点在近几年引起了人们的注意, 取得了较大的进展^[166-174]。最近, 由Baylis-Hillman加成物获得的Baylis-Hillman溴化物(BHB)受到了较多的关注^[168]。根据不同的反应试剂和条件, 亲核试剂可以通过 S_N2 反应取代BHB的溴原子得到非端烯衍生物BHB- S_N2 ^[175-177], 也可以进攻BHB的一个烯键碳原子通过 S_N2' 反应得到端烯衍生物BHB- S_N2' ^[178,179]。在许多情况下, S_N2 和 S_N2' 反应互相竞争, 因此, 生成BHB- S_N2 和BHB- S_N2' 的混合物。选择性的合成BHB- S_N2' 可由BHB经中间体BHB- S_N2Br 进行连续的 S_N2 - S_N2' 反应得到。反应式如图4.2所示。

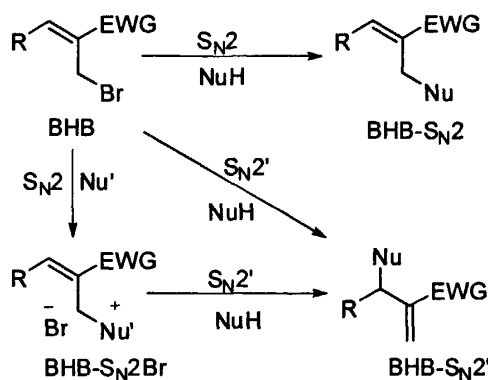


图 4.2 BHB 的亲核取代反应

Fig. 4.2 Nucleophilic substitution of BHB

为了增加合成 BHB- S_N2' 的选择性, 第一个亲核试剂 Nu' 的 S_N2 反应必须尽可能进行完全。否则, 第二个亲核试剂 NuH 的竞争反应会产生 BHB- S_N2 , 反应得到 BHB- S_N2 和 BHB- S_N2' 的混合物。合成 BHB- S_N2' 的第二个条件是第二个亲核试剂 NuH 能有效地取代 Nu' 。将 BHB 转化为 BHB- S_N2Br 可由 BHB 与 DABCO^[180], DBU^[181,182]或 Quinidine 等^[178]作用得到。可用于 S_N2' 亲核取代的亲核试剂有 $LiEt_3H$ ^[183], $NaBH_4$ ^[180], 硝基烯烃^[181], 过氧化物^[184], 羟基化合物^[178]和由 DABCO 和丙烯腈反应得到的两性离子^[182, 185]等。

本论文首次将磷亲核试剂用于 BHB 的 S_N2 - S_N2' 反应, 用于合成乙烯基反应型有机磷阻燃共聚单体(Structure I)。

为了合成目标产物 Structure I (2-亚甲基-3-磷酸基链烷酸酯, 2-methylene-3-phosphorylalkanoates, 简称 MPA), 本论文以价廉易得的芳醛 ArCHO 和丙烯酸酯为起始原料, 设计了如下合成路线:

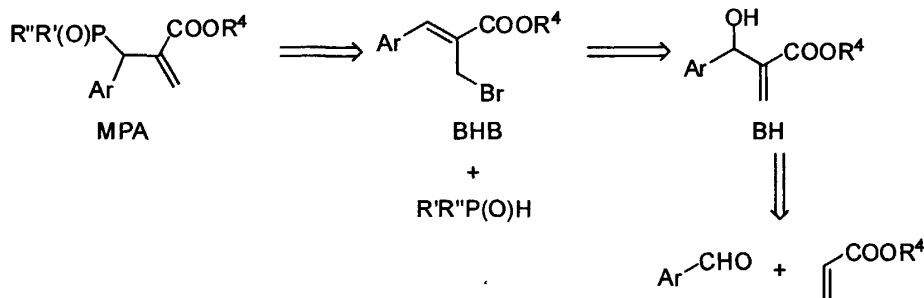


图 4.3 MPA 的合成路线设计

Fig. 4.3 Design of synthetic route of MPA

首先, 芳醛与丙烯酸酯在有机胺催化下, 通过 Baylis-Hillman 反应合成 Baylis-Hillman 加成物(BH); 然后将 BH 转化为 Baylis-Hillman 溴化物(BHB); BHB 在一定条件下与磷亲核试剂 $\text{R}'\text{R}''\text{P}(\text{O})\text{H}$ 经连续的 $\text{S}_{\text{N}}2$ - $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反应得到目标产物 MPA。

选择芳醛 ArCHO 作为 Baylis-Hillman 反应的底物, 有利于增加目标产物 MPA 中的芳基含量, 从而提高聚合物燃烧时的热稳定性和成炭率, 增强阻燃性。

而磷亲核试剂 $\text{R}'\text{R}''\text{P}(\text{O})\text{H}$ 的选择要从磷含量和芳基含量两个方面综合选择, 较高的磷含量和芳基含量有利于阻燃性的提高。但芳基含量的过高, 必然使 $\text{R}'\text{R}''\text{P}(\text{O})\text{H}$ 的分子量增大, 导致磷含量的下降, 反而使产物的阻燃性下降。

本论文合成了中间体 BH、BHB 及目标产物 MPA, 优化了 MPA 合成的反应条件, 并将典型的 MPA 化合物与苯乙烯共聚, 考察了生成的聚合物的阻燃性能。

4.2 结果与讨论

4.2.1 Baylis-Hillman 加成物(BH)的合成

Baylis-Hillman加成物(BH)可由醛类化合物和活泼烯烃经Baylis-Hillman反应(以下简称B-H反应)方便地制得。

B-H反应中研究与应用最多的是胺类催化剂—1,4-重氮二环[2,2,2]辛烷(DABCO)。1972年, B-H反应首次被报道时就使用了DABCO催化剂^[186]。三甲胺对B-H反应的催化活性较弱。2000年, Basavaiah等^[187]报道了水合三甲胺催化的B-H反应, 但苯甲醛或4-氯苯甲醛在该催化体系下反应时, 反应速度非常缓慢。2002年, Cai等^[188]报道在水和水

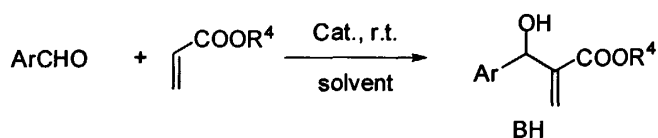
溶性溶剂的介质中, 在三甲胺的催化下, B-H反应速度可以显著地加快, 收率也明显地提高。

DABCO是应用最多的B-H反应催化剂, 而三甲胺原料易得、价格低廉, 在本章实验中选用这两种催化剂合成了中间体BH, 参见表4.1。

将芳醛与过量丙烯酸酯和有机胺催化剂溶于相应溶剂, 室温下搅拌反应。薄层色谱法(TLC)跟踪反应进程, 反应结束后, 将反应混合物用水稀释, 经二氯甲烷萃取、水洗、干燥、脱溶剂和硅胶柱色谱分离, 得到中间体BH。

表4.1 Baylis-Hillman加成物(BH)的合成

Tab. 4.1 Synthesis of Baylis-Hillman adducts (BH)



BH-1:	Ar = Ph,	R ⁴ = Me
BH-2:	4-ClPh,	Me
BH-3:	4-ClPh,	Et
BH-4:	2,4-Di-ClPh,	Et
BH-5:	Furan-2-yl,	Me
BH-6:	4-Nitrophenyl,	Et
BH-7:	Ph,	Et

Entry	BH	Cat.	Solvent	React. Time, (h)	Yield ^a
1	BH-1	DABCO	THF	48	70
2	BH-1	Me ₃ N	Methanol	24	78
3	BH-2	DABCO	THF	48	45
4	BH-2	Me ₃ N	Methanol	24	83
5	BH-3	Me ₃ N	Ethanol	12	85
6	BH-4	Me ₃ N	Ethanol	12	88
7	BH-5	Me ₃ N	Methanol	8	90
8	BH-6	Me ₃ N	Ethanol	8	93
9	BH-7	Me ₃ N	Ethanol	24	79

^a Isolated yields.

从表4.1的实验结果可以看出, 在选取的反应体系中, Me₃N/Methanol或Me₃N/Ethanol体系与DABCO/THF体系相比, 反应速率较快, 产品收率高(Entries 1, 2, 3, 4)。

羰基碳原子电子云密度较低的醛类化合物较为活泼, 反应速率快, 产物收率较高(Entries 5, 6, 7, 8)。

R^4 由甲基变为乙基对产物的收率影响不大(Entries 2, 9和4, 5)。

所合成的BH中间体的分子结构经 ^1H NMR确认, 与文献谱图数据相符, 证明分子结构正确。

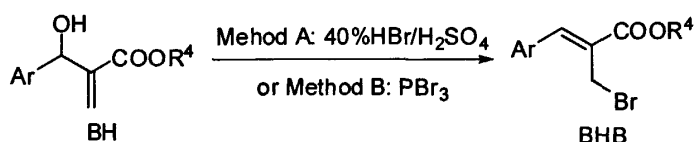
4. 2. 2 Baylis-Hillman 溴化物 (BHB) 的合成

Baylis-Hillman 溴化物(BHB)可由 BH 与氢溴酸^[189]或 PBr_3 ^[190]反应制备。

氢溴酸法(Method A): 将 BH 溶于适量 CH_2Cl_2 , 于 0°C 下滴加 40% HBr , 然后在此温度下滴加浓硫酸, 室温搅拌过夜。缓慢倒入冰水中, 用二氯甲烷萃取, 无水 Na_2SO_4 干燥, 蒸干溶剂, 柱色谱分离得产品 BHB。

表4.2 Baylis-Hillman溴化物(BHB)的合成

Tab. 4.2 Synthesis of Baylis-Hillman bromides (BHB)



BHB-1: Ar = Ph,	$R^4 =$ Me
BHB-2: 4-ClPh,	Me
BHB-3: 4-ClPh,	Et
BHB-4: 2,4-Di-ClPh,	Et
BHB-5: Furan-2-yl,	Me
BHB-6: 4-Nitrophenyl,	Et
BHB-7: Ph,	Et

Entry	BHB	Method.	Yield ^a
1	BHB-1	A	89
2	BHB-1	B	87
3	BHB-2	A	82
4	BHB-2	B	81
5	BHB-3	A	85
6	BHB-4	A	88
7	BHB-5	A	68
8	BHB-5	B	83
9	BHB-6	A	75
10	BHB-7	A	87

^a Isolated yields.

PBr₃法(Method B): 将BH溶于适量CH₂Cl₂，于0℃下滴加PBr₃(1eq.)的CH₂Cl₂溶液。加完之后再反应半小时，然后将反应混合物倒入冰水中，用二氯甲烷萃取，无水Na₂SO₄干燥，蒸干溶剂，柱色谱分离得产品BHB。反应结果列于表4.2中。

采用如上两种方法，对大多数BHB化合物的合成来说，产物的收率相差不大，一般大于80%。然而对于(Z)-2-(溴甲基)-3-(呋喃-2-基)丙烯酸甲酯(BHB-5)的合成，氢溴酸法(Mehod A)的收率比PBr₃法(Method B)收率低15%，这可能是Method A条件下，反应体系中水的存在使呋喃环部分分解导致的。

图2.1所示为BHB-1的¹H NMR谱图，δ为4.399的单峰为与溴原子相连的亚甲基碳原子上的两个氢原子(b)的特征峰；δ为3.683的单峰为与烯键碳原子相连的一个氢原子的特征峰。

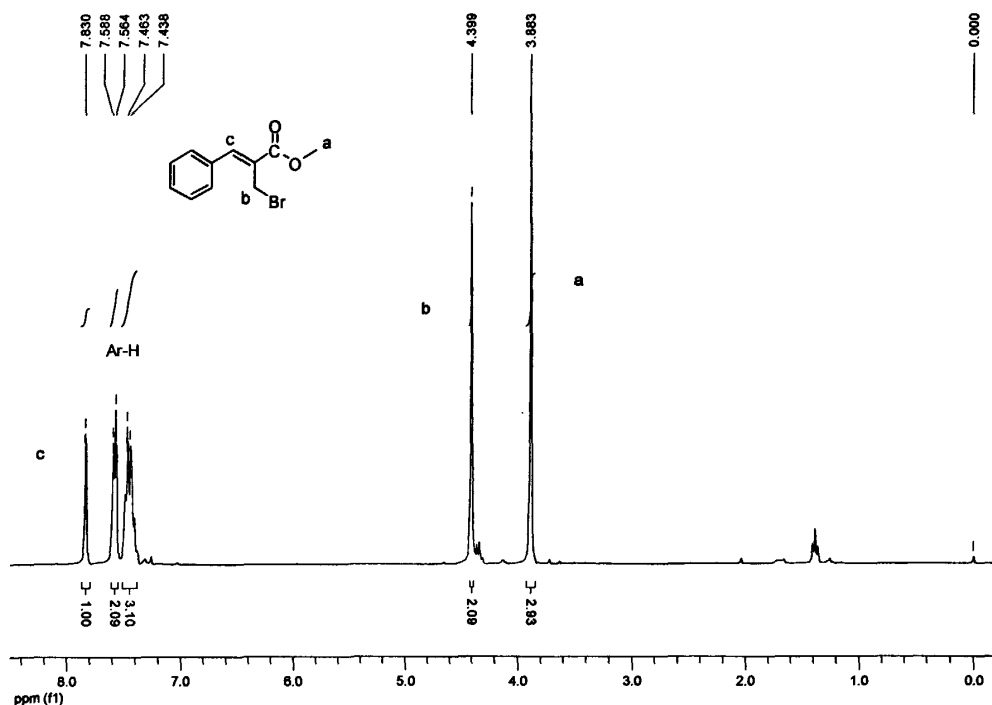


图 4.4 BHB-1 的 ¹H NMR 谱图

Fig. 4.4 The ¹H NMR of BHB-1

4.2.3 有机磷亲核试剂的合成

本文选择四种有机磷亲核试剂 R'R''P(O)H，用于 MPA 的合成反应研究，这四种亲核试剂分别为二苯基氧化磷(diphenylphosphine oxide, 简称 DPO)，二苄基氧化磷(dibenzylphosphine oxide, 简称 DBO)，DOPO 和亚磷酸二乙酯。DPO 由苯与 PCl₃ 在 AlCl₃

催化下的 Friedel-Craft 反应合成^[164]; DBO 由氯化苄格氏试剂与亚磷酸二乙酯反应合成^[192]; 亚磷酸二乙酯为商品化分析纯有机合成试剂。

4.2.4 2-亚甲基-3-磷酰基链烷酸酯(MPA)的合成

为了选择性的合成含端烯键的目标产物 MPA, 使 Baylis-Hillman 溴化物(BHB)与亲核试剂 $R''R'P(O)H$ 的反应按两步进行, 即使反应按连续的 S_N2-S_N2' 机理进行。

首先以二苯基氧化磷(DPO)和(Z)-2-(溴甲基)-3-苯基丙烯酸甲酯(BHB-1)为反应底物, 考察目标产物 2-((二苯基磷酰)(苯基)甲基)丙烯酸甲酯(MPA-1)的生成条件。

第一步: BHB-1 与有机碱的 S_N2 反应。根据 Basavaiah 等人的报道^[180], BHB-1 可与 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)于室温下反应, 方便地得到 S_N2 产物 BHB-1- S_N2Br 。

第二步: BHB-1- S_N2Br 与 DPO 的 S_N2' 反应。为了使反应能充分进行, 选择对 BHB-1- S_N2Br 和 DPO 都具有较好溶解能力的溶剂, 并使反应在适宜温度条件下进行。

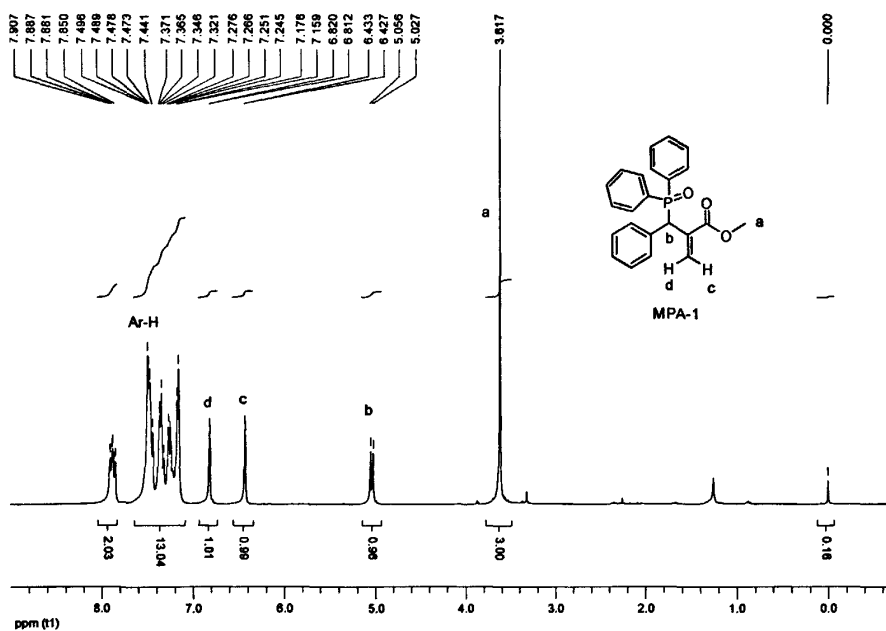


图 4.5 MPA-1 的 1H NMR 谱图

Fig. 4.5 The 1H NMR of MPA-1

为了选择性合成 MPA-1, 进行了如下探索实验: 将 BHB-1(1 mmol)与 DABCO(2 mmol)加入反应瓶, N_2 保护下, 于乙腈溶剂中室温搅拌 15 min; 然后, 加入 DPO(1 mmol), 升温至 $80^\circ C$ 搅拌反应, TLC 跟踪, 8 h 后原料消耗完全。后处理, 硅胶柱色谱分离得白

色固体, 收率 82%。 ^1H NMR, ^{31}P NMR, ^{13}C NMR, IR, MS 谱图数据和元素分析的结果显示, MPA-1 分子结构正确。

MPA-1 的 ^1H NMR 谱图如图 4.5 所示。由 MPA-1 的 ^1H NMR 谱图可看出, 主要的特征峰有四个, 分别为化学位移 δ 在 3.62 的甲基上 3 个质子的单峰(a); δ 在 5.04 的与磷原子相连次甲基碳原子上 1 个质子的双重峰(b), 由于质子与 P 原子耦合而裂分为双重峰($J=8.5$ Hz); δ 在 6.43 和 6.82 的 2 个与端烯碳原子相连的质子(c, d), 由于受到 P 原子的影响, 这两个质子分别裂分为双重峰, 耦合常数分别为 1.8 和 2.2 Hz。

如图 4.6 所示为 MPA-1 的 ^{31}P NMR 谱图。图 4.6 中可以看出, 化学位移 δ 在 31.55 处有一个单峰, 表明化合物 MPA-1 分子中含有一个 P 原子。

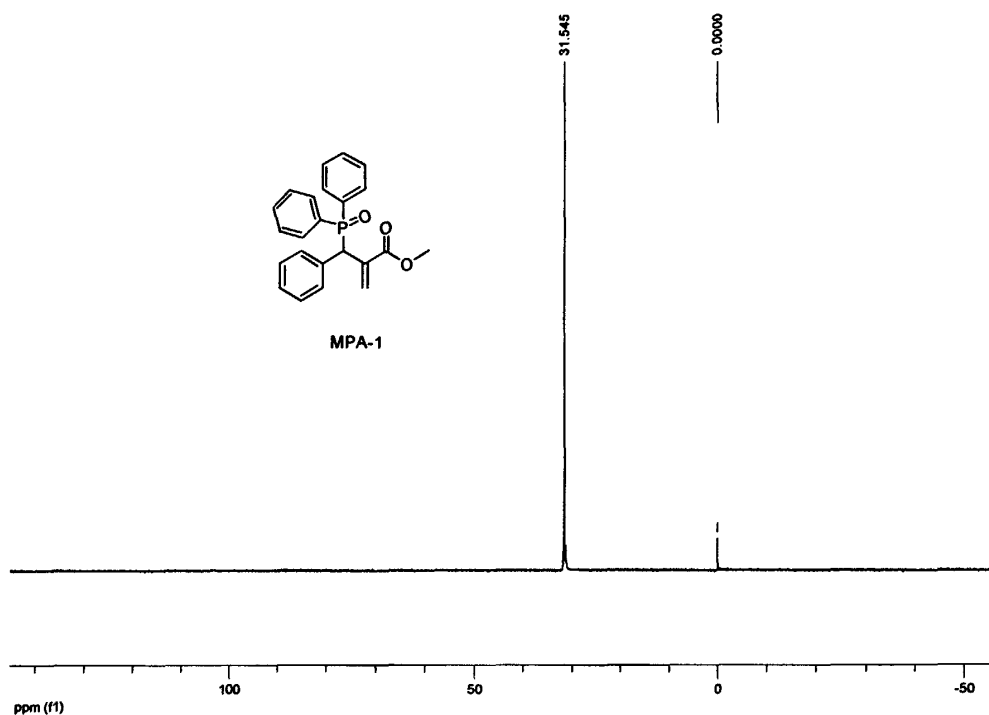


图 4.6 MPA-1 的 ^{31}P NMR 谱图

Fig. 4.6 The ^{31}P NMR of MPA-1

如图 4.7 所示为 MPA-1 的 ^{13}C NMR 谱图。MPA-1 的 ^{13}C NMR 谱图上显示, 化学位移 δ 在 45.60 处的双重峰为与 P 原子相连的次甲基碳原子(a), C-P 耦合常数 $^1J_{\text{C-P}}=67.7$ Hz; δ 在 52.23 处的单峰为甲基碳原子峰(b); δ 在 136.44 处的双重峰为羰基碳原子峰(c), $^4J_{\text{C-P}}=2.2$ Hz; δ 在 127.13 处的双重峰为端烯碳原子峰(d), $^4J_{\text{C-P}}=2.0$ Hz; δ 在 166.71 处的双重峰为烯键碳原子峰(e), $^3J_{\text{C-P}}=9.4$ Hz。

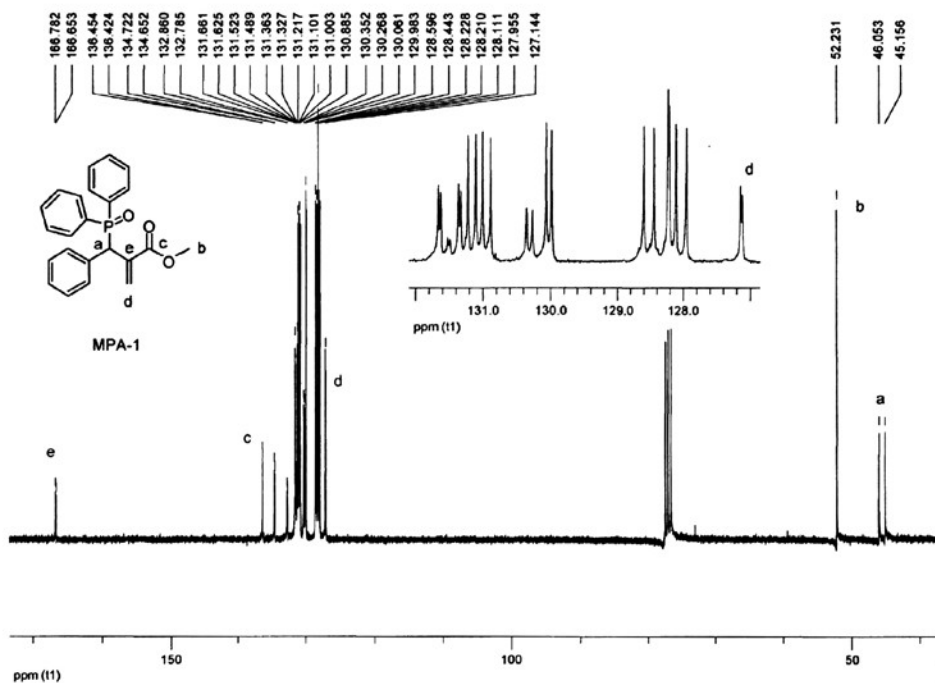


图 4.7

 Fig. 4.7 MPA-1 的 ^{13}C NMR 谱图

 Fig. 4.7 The ^{13}C NMR of MPA-1

MPA-1 的 IR 谱图如图 4.8 所示。由图 4.8 可看出，波数为 3055 , 2947 cm^{-1} 为端烯

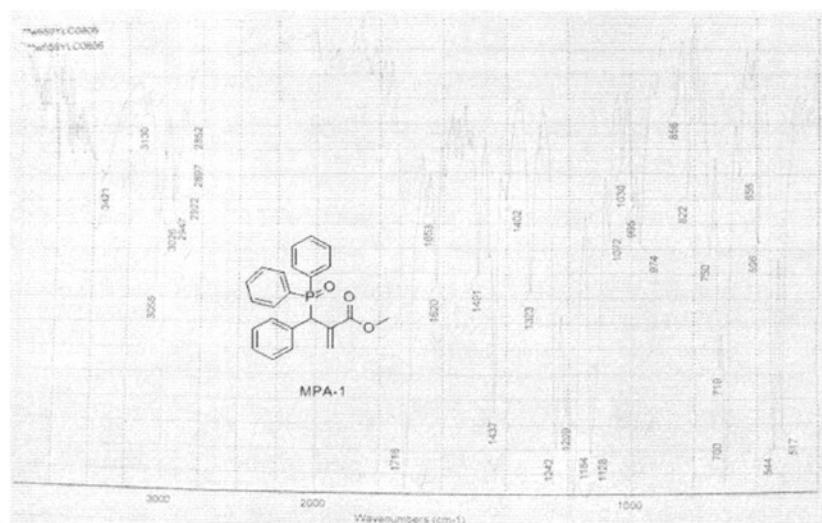


图 4.8 MPA-1 的 IR 谱图

Fig. 4.8 The IR spectrum of MPA-1

双键 C-H 伸缩振动吸收峰; 1718 cm^{-1} 为不饱和酯的羰基吸收峰; 1620 cm^{-1} 为 C=C 伸缩振动; 1437 cm^{-1} 为 CH_3 吸收峰; 1242, 1184 为 C-O 吸收峰; 1128 cm^{-1} 为 P=O 伸缩振动。

MPA-1 的质谱图如图 4.9 所示。4.9 图上显示, MPA-1 的分子离子峰 $(\text{M}+\text{H})^{+1}$ 为: 377.1295, $(\text{M}+\text{Na})^{+1}$ 为 399.1117, 分子量 376.12, 与理论值相符。

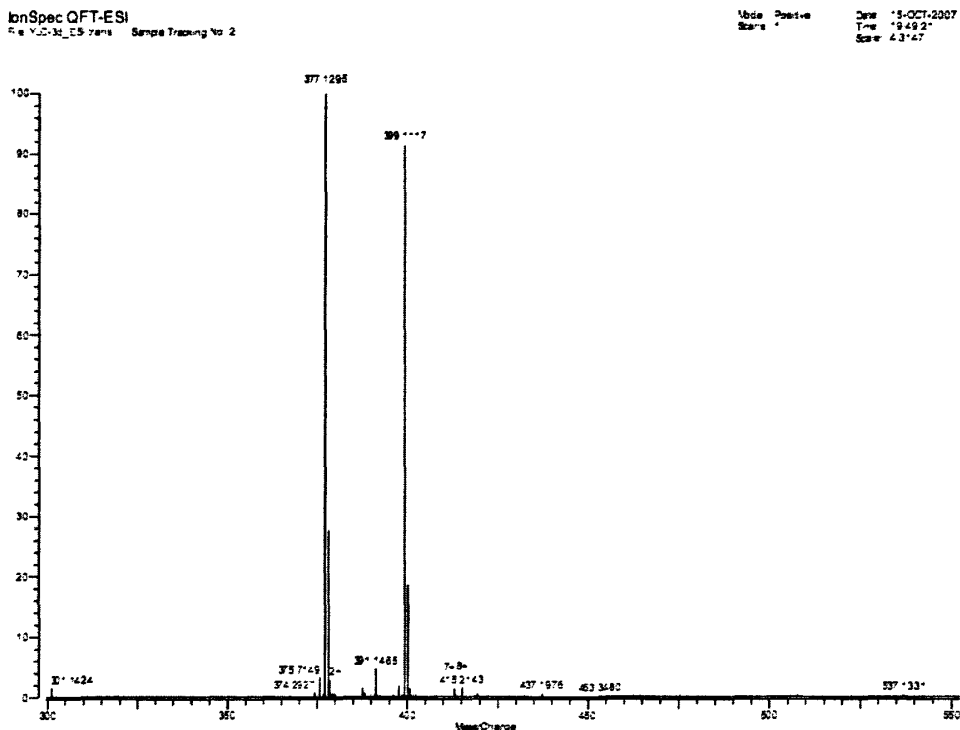


图 4.9 MPA-1 的质谱图

Fig. 4.9 The mass spectrum of MPA-1

为了优化 MPA-1 的合成条件, 考察了碱、溶剂、温度和水对反应结果的影响。通用反应条件如下: 将 BHB-1(1 mmol)与碱(2 mmol)加入反应瓶, N_2 保护下, 于溶剂(3 mL)中室温搅拌 15 min; 然后, 加入 DPO(1 mmol), 升温至一定温度搅拌反应, TLC 跟踪至原料含量不变。后处理, 硅胶柱色谱分离得产品。

(1) 碱对反应的影响

在上述通用反应条件下, 乙腈作溶剂, 于 80°C 下搅拌反应。实验结果列于表 4.3。不加碱时, 反应转化率较低(Tab. 4.3, Entry 1)。反应过程中, PH 试纸检测, 瓶内有酸性

气体产生,证明有少量 HBr 生成,然而没有缚酸剂的存在,反应进行缓慢,24 h 后仅有 8%目的产物生成。添加无机碱(K_2CO_3 , $NaHCO_3$, $NaOAc$)后,反应收率有所提高,达 38-52%(Tab. 4.3, Entry 2-4),但是反应选择性较差,副产较多。 Et_3N 为碱时,与无机碱相比,反应速率有所提高, TLC 跟踪证明 12 h 后原料消耗完全,然而反应选择性较差,仅得到 46%目标产物(Tab. 4.3, Entry 5)。选用 DABCO 为碱时,反应在较短时间内完成(8 h),目标产物收率明显提高,收率达 82%,证明 DABCO 有效提高了生成目标产物的选择性。因此,本实验选取 DABCO 作为合成 MPA 化合物的碱。

表4.3 碱对反应的影响^aTab. 4.3 The influence of base on the reaction ^a

DPO	BHB-1	MPA-1	
Entry	Base	Time (h)	yield ^b
1	-	24	8
2	K_2CO_3	24	52
3	$NaHCO_3$	24	38
4	$NaOAc$	24	40
5	Et_3N	12	46
6	DABCO	8	82

^a General reaction conditions: (i)BHB-1 (1 mmol), base (2 mmol), CH_3CN (3 mL) r.t. 15 min; (ii)DPO (1 mmol), 80°C.

^b Isolated yields.

DABCO 的用量对反应收率的影响见表 4.4。DABCO 用量低于 2.0 mmol 时,随着 DABCO 用量的提高,反应的收率升高。这是因为 MPA-1 合成的可能机理为:首先 DABCO 与 BHB-1 反应形成 C-N 键化合物 (a),消耗了 1 mmol DABCO, DPO 的五价磷原子可以重排为三价磷原子,三价磷化合物显酸性,与另一当量 DABCO 形成盐(b), (b)的三价磷原子进攻(a)的一个烯键炭原子,得到最终产物(见图 4.9)。因此增大碱的用量有利于三价磷亲核中间体的形成,从而使反应的收率提高。DABCO 的用量超过 2.0 mmol 后,对产物的收率影响不大,因此, DABCO 的用量选择 2.0 mmol 为宜。

表4.4 DABCO的用量对反应的影响^aTab. 4.4 The influence of amount of DABCO on the reaction^a

$$\text{Ph}_2\text{P(O)H} + \text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN}]{\text{DABCO}} \text{Ph}-\text{CH}(\text{P(O)Ph}_2)-\text{CH}=\text{CO}_2\text{Me} + \text{by-products}$$

DPO	BHB-1	MPA-1
Entry	DABCO (mmol)	yield ^b
1	1.0	51
2	1.5	72
3	2.0	82
4	2.5	81
5	3.0	80

^a General reaction conditions: (i)BHB-1 (1 mmol), DABCO, CH₃CN (3 mL) r.t. 15 min; (ii)DPO (1 mmol), 80°C.

^b Isolated yields.

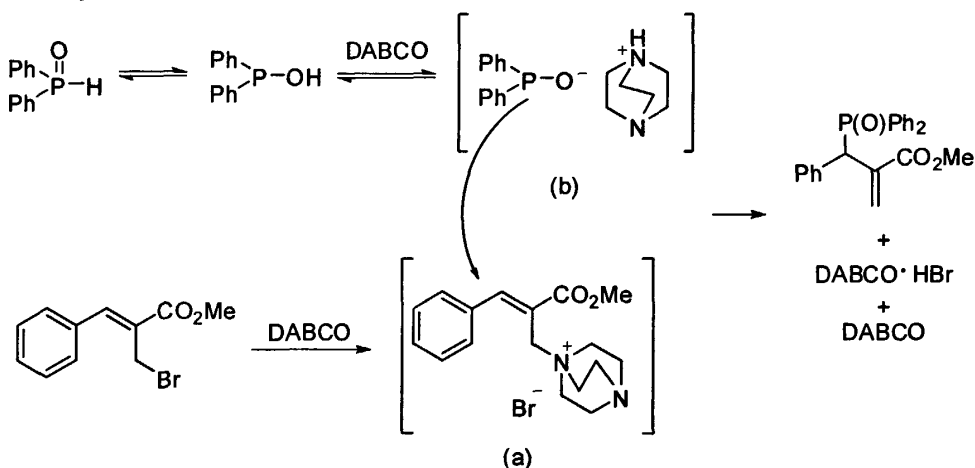


图 4.10 MPA-1 合成的可能机理

Fig. 4.10 Possible synthetic mechanism of MPA-1

(2) 溶剂对反应的影响

溶剂能够影响反应物、中间体和最终产物的微观分散状态,并通过溶剂与溶质的相互作用影响反应速率以及产物的收率和选择性。本论文考察了在上述通用条件下,以 2eq DABCO 为碱,不同溶剂对产物收率的影响(表 4.5)。实验结果表明,以非极性的正己烷作反应溶剂时,反应物及中间体溶解性很差,中间体(a)析出附着于反应瓶壁,由于反应物接触不好,所以回流 24 h 后,仅得到 10%的目标产物(Tab. 4.5, Entry 1); 甲苯、乙酸

乙酯、乙醇、THF、1,4-二氧六环、乙腈和 DMF 都可作为反应的溶剂, 得到较好的收率 58-82%(Tab. 4.5, Entries 2-8), 其中乙腈和 DMF 作溶剂时反应时间短、收率较高, 8 h 后反应完全, 产物收率分别为 82%和 80%(Tab. 4.5, Entries 7 and 8)。这是因为, 非质子极性溶剂对中间体盐(a)和(b)有较好的溶解能力, 有利于提高反应速率和产物收率。综合考虑溶剂价格、产品分离和溶剂回收的难易, 初步确定乙腈作为合成 MPA 反应的溶剂。

表4.5 溶剂对反应的影响^aTab. 4.5 The influence of solvent on the reaction ^a

$$\text{Ph}_2\text{P(O)H} + \text{Ph}-\text{CH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})-\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow[\text{solvent}]{\text{DABCO}} \text{Ph}-\text{CH}(\text{P(O)Ph}_2)-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}_2 + \text{by-products}$$

DPO	BHB-1	MPA-1	
Entry	Solvent	Time (h)	yield ^b
1	n-Hexane	24	10 ^c
2	Toluene	24	58
3	EtOAc	24	61
4	EtOH	24	65
5	THF	12	75 ^c
6	Dioxane	12	77
7	CH ₃ CN	8	82
8	DMF	8	80

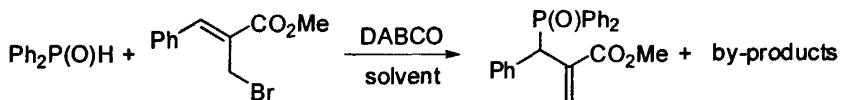
^a General reaction conditions: (1) BHB-1 (1 mmol), DABCO, solvent (3 mL) r.t. 15 min; (2) DPO (1 mmol), 80°C.

^b Isolated yields.

^c Reflux.

(3) 温度对反应的影响

在通用操作条件下, 考察了乙腈为溶剂, 温度对反应收率的影响。并考察了80℃以上, 1,4-二氧六环、甲苯和DMF为溶剂, 不同反应温度条件对目标产物收率的影响。以乙腈作溶剂条件下, 随反应温度的提高, 反应速率加快, 产品收率提高。反应温度由20℃升至80℃, 反应时间由48 h缩短至8 h, 产物收率由38%提高至82%(Tab. 4.6 Entries 1-4)。分别以1,4-二氧六环、甲苯和DMF为溶剂, 考察了100℃、110℃和153℃下, 温度对产物收率的影响。实验结果表明, 1,4-二氧六环和DMF作溶剂时, 温度提高可使反应速率加快, 但对目标产物的收率影响不大(Tab. 4.5, Entries 6,8对比Tab. 4.6 Entries 5,7)。以甲苯为溶剂时, 温度提高对目标产物的反应速率和收率都有所提高, 反应时间由24 h缩短至 8 h, 产物收率由58%提高至78%(Tab. 4.5, Entry 2对比 Tab. 4.6, Entry 6)。

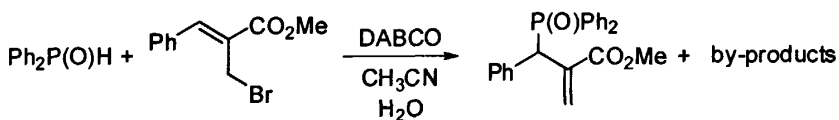
表4.6 温度对反应的影响^aTab. 4.6 The influence of temperature on the reaction ^a

DPO	BHB-1	MPA-1		
Entry	Solvent	Temperature(°C)	Time (h)	yield ^b
1	CH ₃ CN	20	48	38
2	CH ₃ CN	40	24	46
3	CH ₃ CN	60	24	69
4	CH ₃ CN	80	8	82
5	Dioxane	Reflux, 100	8	79
6	Toluene	Reflux, 110	8	78
7	DMF	Reflux, 153	6	79

^a General reaction conditions: (1)BHB-1 (1 mmol), DABCO (2 mmol), solvent (3 mL)r.t. 15 min; (2)DPO (1 mmol), 80°C.

^b Isolated yields.

(4) 水对反应的影响

表4.7 水量对反应的影响^aTab. 4.7 The influence of amount of water on the reaction ^a

DPO	BHB-1	MPA-1		
Entry	H ₂ O (mmol)	Time (h)	yield ^b	
1	0	8	82	
2	2.0	6	79	
3	4.0	4	77	
4	6.0	2	81	
5	8.0	2	76	
6	12.0	1.5	72	

^a General reaction conditions: (1) BHB-1 (1 mmol), DABCO (2 mmol), H₂O, solvent (3 mL), r.t. 15 min; (2) DPO (1 mmol), 80°C.

^b Isolated yields.

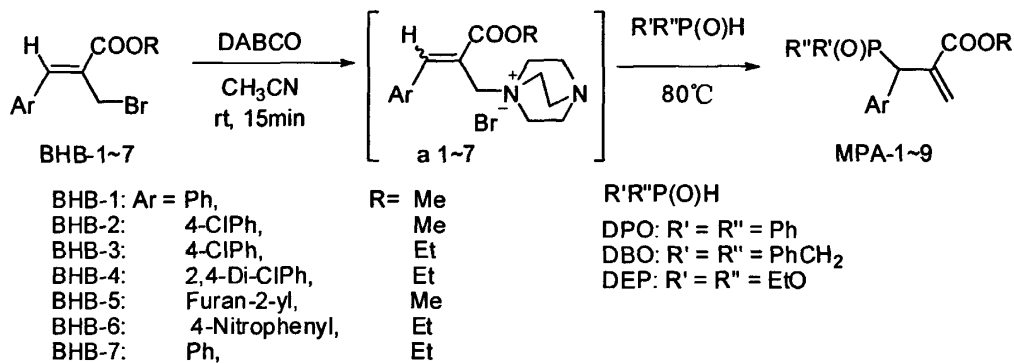
由于 DPO 与 BHB 的反应本质上为 S_N2 反应机理, 因此水的加入对反应速率可能会有较大影响^[191]。因此, 考察了水对反应的影响, 实验结果见表 4.7。

实验结果表明, 适量水的加入能显著提高反应速率, 这可能是因为水为质子溶剂, 由于氢键作用使 S_N2 反应的中间体溶剂化, 降低了反应活化能, 从而使反应加速进行^[191]。

当加入 6-12eq. H_2O 时, 反应时间可由 8 h 缩短至 1.5 h, 然而水的加入, 可能会造成目标产物中 CO_2Me 的水解, 使目标产物的收率有所下降(Tab. 4.7, Entry 2-6)。水添加量为 6 eq 时, 反应在较短时间(2 h)内完全, 且水的添加不至于使反应收率由于酯的水解而下降太大, 目标产物可达 81%(Tab. 4.7, Entry 4)。因此, 选择水添加量为 6 eq 作为合成目标产物的条件。

综合以上结果, 确定目标产物 MPA-1 的最佳合成工艺条件为: 将 BHB-1(1 mmol) 与 DABCO(2 mmol), 水(6 mmol)加入反应瓶, N_2 保护下, 于乙腈(3 mL)中室温搅拌 15 min; 然后, 加入 DPO(1 mmol), 升温至 $80^\circ C$ 搅拌反应, TLC 跟踪至原料消耗完全(约 2 h)。后处理, 硅胶柱色谱分离得产品。

在上述优化反应条件下, 合成了其它 MPA 化合物, 实验结果列于表 4.8 中。从表 4.8 可以看出, 以乙腈为溶剂, DPO 与 BHB 反应以较高收率得到目标产物, 收率可达 75-85% (Tab. 4.8, Entries 1-10); BHB 中 R 为 Me 或 Et 对反应收率影响不大(Tab. 4.8, Entries 3 and 5); BHB 中 Ar 苯环上取代基对反应收率影响也不显著(Tab. 4.8, Entries 1,3,5,7-9)。DBO 与 BHB 反应也可得到较高收率目标产物(Tab. 4.8, Entry 10); 以乙腈为溶剂, 以亚磷酸二乙酯(DEP)为亲核试剂时, 反应收率较低, 仅得到 32-34%的目标产物 MPA-8 和 MPA-9(Tab. 4.8, Entries 11, 13), 这可能是亚磷酸二乙酯中的 P-O 键易于断裂发生副反应引起的。当以甲苯作为反应溶剂时, MPA-8 和 MPA-9 的收率有较大提高, 可分别达到 61%和 63%(Tab. 4.8, Entries 12, 14)。

表4.8 MPA衍生物的合成^aTab. 4.8 Synthesis of MPA derivatives^a

Entry	R'R''P(O)H	BHB	Product	Reaction time, h	Yield /% ^b
1	DPO	BHB-1	MPA-1	8	82
2	DPO	BHB-1	MPA-1	12	78 ^c
3	DPO	BHB-2	MPA-2	8	79
4	DPO	BHB-2	MPA-2	12	81 ^c
5	DPO	BHB-3	MPA-3	8	80
6	DPO	BHB-3	MPA-3	12	82 ^c
7	DPO	BHB-4	MPA-4	8	81
8	DPO	BHB-5	MPA-5	8	75
9	DPO	BHB-6	MPA-6	8	85
10	DBO	BHB-6	MPA-7	8	84
11	DEP	BHB-6	MPA-8	8	32
12	DEP	BHB-6	MPA-8	12	61 ^c
13	DEP	BHB-7	MPA-9	8	34
14	DEP	BHB-7	MPA-9	12	63 ^c

^a General reaction conditions: (i) BHB-1 (1 mmol), DABCO (2 mmol), H₂O, solvent (3 mL), r.t. 15 min; (ii) DPO (1 mmol), 80°C.

^b Isolated yields.

^c Toluene as solvent, 80°C.

4.2.5 MPA-1 与苯乙烯共聚物的阻燃性测试

为了考察 MPA 系列化合物在链反应聚合物中的阻燃性能,本文以 MPA-1 为代表化合物,将不同比例的 MPA-1 与苯乙烯(S)共聚,合成了不同磷含量的阻燃共聚物 PS/MPA-1^[117]。

选取 MPA-1 作为典型阻燃共聚单体的原因如下:

(1) MPA-1 不含卤素,符合无卤阻燃剂的环保要求。

(2) MPA-1 磷含量较高(达 8.23%), 潜在的阻燃性能较高。

(3) MPA-1 芳环含量高, 热稳定性和成炭性能好。

(4) MPA-1 分子中 P 元素以 P-C 键与其他基团结合, 有较高的水解稳定性, 在材料使用过程中不易从材料中分解扩散而降低阻燃性能。

MPA-1 与苯乙烯进行溶液自由基聚合。聚合物精制后, 元素分析测定聚合物的磷含量; 在 N_2 气氛下测试聚合物的 TGA; 将所得聚合物在模具内成型, 按标准进行极限氧指数(LOI)和垂直燃烧实验(UL-94v)测试。典型共聚物的 1H NMR 谱图如图 4.11 所示。PS/MPA-1 共聚物与 MPA-1 的 1H NMR 谱图分别列于图 4.11 和 4.12 中。二者对比可看出, 与 P 原子相连的叔炭原子上的氢原子 b 的化学位移由聚合前的 5.04 变为聚合后的 4.45; 聚合后, MPA-1 端烯上的两个氢原子 c, d 特征峰消失, 说明聚合完全。

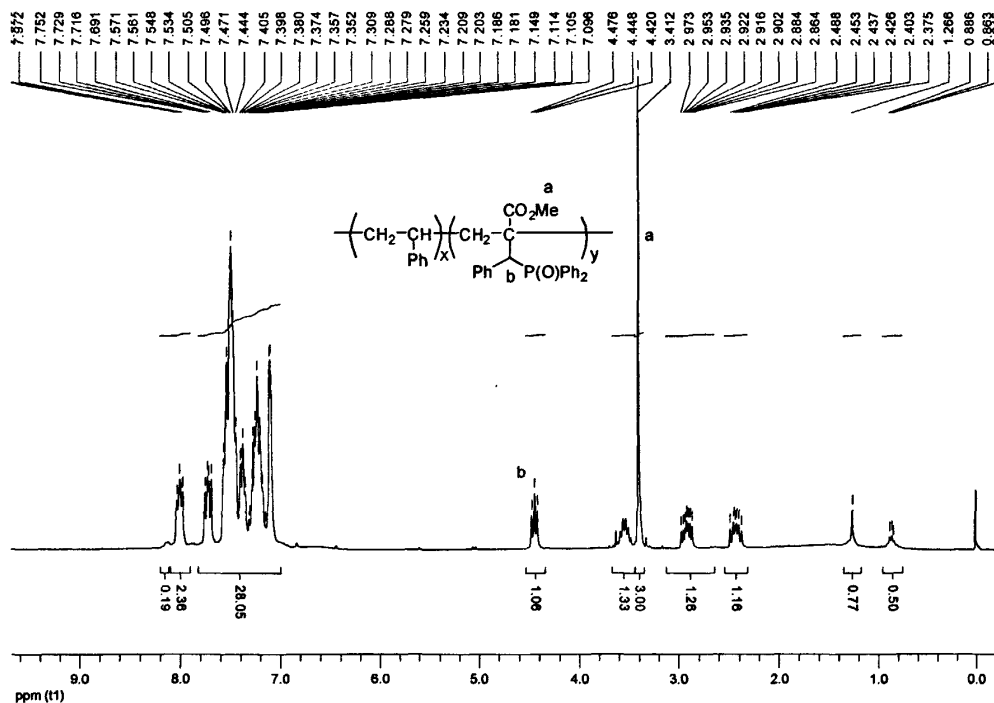
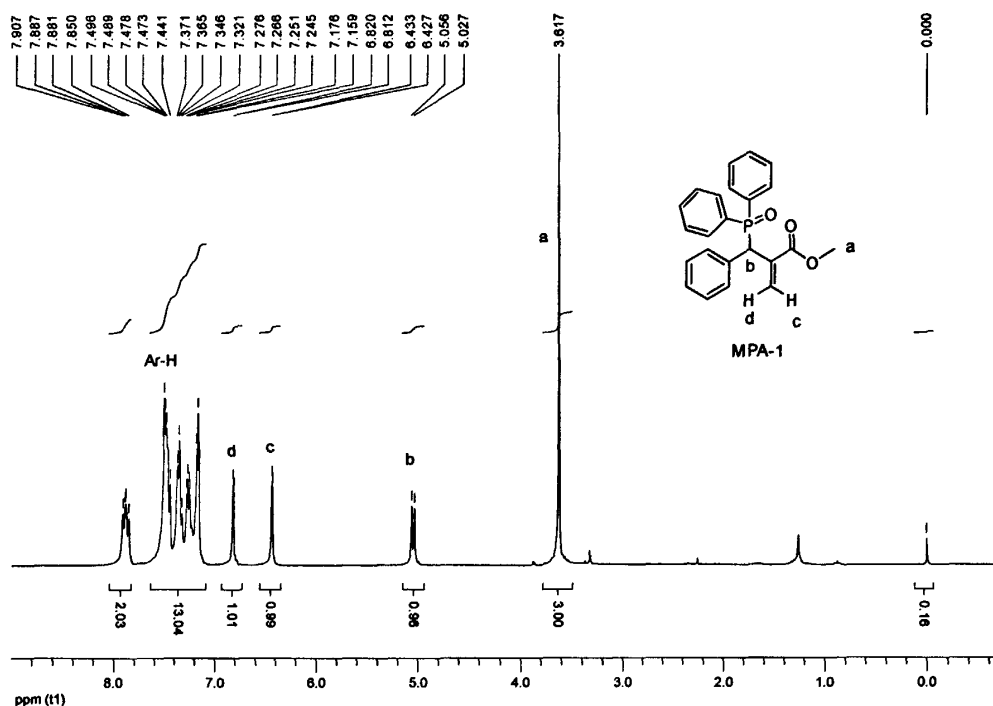


图 4.11 PS/MPA-1 共聚物的 1H NMR 谱图

Fig. 4.11 The 1H NMR of PS/MPA-1 co-polymer

图 4.12 MPA-1 的 ^1H NMR 谱图Fig. 4.12 The ^1H NMR of MPA-1

将 MPA-1 与苯乙烯通过溶液共聚，合成了不同磷含量的 PS/MPA-1 阻燃共聚物样品。

本论文在氮气氛下，测试了不同磷含量 PS/MPA-1 样品 S1-S4 的 TGA。表 4.9 列出了样品 S1-S4 的热性能数据。其中 S1 为不含 MPA-1 的苯乙烯自聚物。S1 的 5%wt 分解温度 $T_{d,5}$ 为 340°C ，10%wt 分解温度 $T_{d,10}$ 为 367°C ，分解速率最快的温度为 412°C ；含 MPA-1 的阻燃化样品 S2-S4， $T_{d,5}$ 和 $T_{d,10}$ 与 S1 相比较低，且随着磷含量的增加， $T_{d,5}$ 和 $T_{d,10}$ 降低较大，磷含量为 8.9% 时， $T_{d,5}$ 和 $T_{d,10}$ 分别降至 201°C 和 253°C 。说明 MPA-1 的引入，使材料的热稳定性有所降低，这主要是因为聚合物中引入了吸电性较强的 $\text{P}=\text{O}$ 键，使聚合物链中存在一些较弱的化学键，在受热情况下这些化学键易于破坏而发生断裂，造成聚合物的分解。材料的最大热失重速率对应的温度 T_{max} 随磷含量的增加而降低，说明阻燃剂的引入使材料的最快热分解提前，但最大热失重速率 R_{max} 随磷含量的增加而显著降低，如样品 S4 磷含量为 8.9% 时， R_{max} 为 1.39，比磷含量为 0 时 R_{max} 为 2.38，降低了 41.5%，说明磷含量的增加，使材料的最大分解速率显著降低，起到抑制材料继续分解的作用。从表 4.9 还可以看出，随磷含量的增加，材料的成炭率明显增加，磷含量

为 8.9%(样品 S4)时, 成炭率为 16.4%, 这是因为 MPA-1 引入材料分子结构中增加了阻燃磷元素, 同时 MPA-1 分子中较高的苯环含量, 有利于炭层的形成。材料磷含量越高, 最大热分解发生得越早, 成炭率越高, 说明材料骨架的断裂伴随着材料的交联成炭, 有效炭层形成后, 抑制了材料的进一步分解, 所以材料的最大分解速率 R_{\max} 较低。

表4.9 S1-S4的热性能^aTab. 4.9 Thermal properties of S1-S5^a

Sample	MPA-1/S (mol) ^b	P%wt ^c	Temperature of weight loss, °C			R_{\max} ^e (%/°C)	Char yield at 700°C(wt%) ^f	LOI
			$T_{d,5}$ ^d	$T_{d,10}$ ^d	T_{\max} ^e			
S1	0/100	0	340	367	412	2.38	0.1	17.9
S2	20/80	5.5	301	336	397	1.95	6.4	23.6
S3	40/60	6.7	230	302	392	1.78	9.5	24.8
S4	60/40	8.9	201	253	376	1.39	16.4	25.7

^a Under N₂ atmosphere, 20°C/min.

^b Mol percentages of monomers in the copolymer feeds.

^c P content was determined by gravimetric quinolinium molybdophosphate method.

^d $T_{d,5}$: 5wt% weight-loss temperature; $T_{d,10}$: 10wt% weight-loss temperature;

^e T_{\max} : Temperature of the maximum rate of d weight loss; R_{\max} : the maximum weight-loss rate, determined via differential thermogravimetry.

^f TGA residue

S1-S4的TGA和DTG曲线如图4.13和4.14所示。

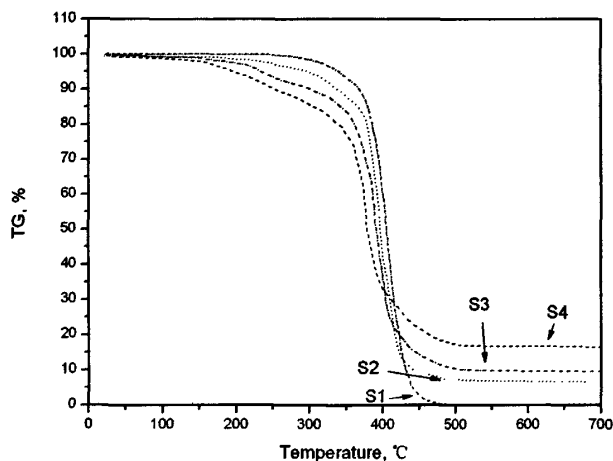


图4.13 S1-S4的TGA曲线

Fig. 4.13 The TGA curves of S1-S4

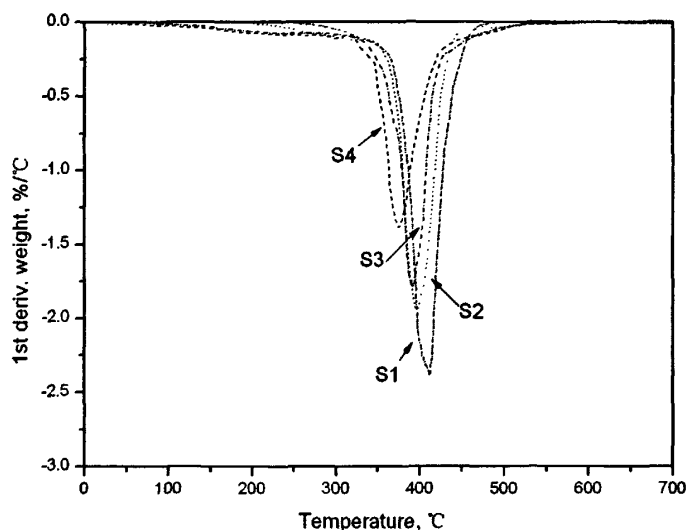


图4.14 S1-S4的DTG曲线

Fig. 4.14 The DTG curves of S1-S4

4.3 实验部分

4.3.1 实验仪器与试剂

(1) 主要仪器

实验中所使用的主要仪器有: Nicolet Impact 400 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), Varian Mercury V×300 核磁共振仪(美国 Varian 公司), Agilent 1200 高效液相色谱(美国 Agilent 公司), FTICR-MS (Ionspec 7.0T)型质谱仪(美国 IonSpec 公司), 毛细管电加热空气浴熔点仪(自制), HC-2C 型氧指数测定仪(南京上元分析仪器有限公司), CZF-3 型水平垂直燃烧测定仪, STA 449C 型同步热分析仪(德国 NETZSCH 公司)。

(2) 主要试剂

实验中所使用的主要试剂有: 丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 三乙烯二胺(DABCO), 苯甲醛, 对氯苯甲醛, 对硝基苯甲醛, 2,4-二氯苯甲醛, 呋喃-2-甲醛, 乙腈, 亚磷酸二乙酯, 甲醇, 乙醇, 甲苯, THF, 正己烷, 1,4-二氧六环, DMF, 碳酸钾, 碳酸氢钠, 醋酸钠, 三乙胺, 氢氧化钠, 溴素, 三溴化磷, 浓盐酸, 浓硫酸, 无水硫酸钠, 氯化苄, 镁条, 乙醚, 苯, 无水三氯化铝, 三氯化磷, 丙酮, 乙酸乙酯, 石油醚, 二氯甲烷均为

分析纯试剂（国药集团化学试剂有限公司），柱层析硅胶 200-300 目（国药集团化学试剂有限公司）。

4.3.2 合成部分

(1) Baylis-Hillman 加成物(BH)的合成

在 50 mL 反应瓶中依次加入芳醛(30 mmol)，丙烯酸酯(90mmol)，三甲胺(37.5 mmol，33%水溶液)，溶剂 30 mL，室温下反应 8-24 h。TLC 跟踪反应，反应结束后，向反应混合物中加入 20 ml 水稀释，用二氯甲烷萃取(30 mL×3)，合并有机相，饱和氯化钠(30 mL)洗，水(30 mL)洗，无水硫酸钠干燥，减压脱除溶剂得粗品。粗品经硅胶柱色谱分离(乙酸乙酯/石油醚=1/4-3/7)，得产物 BH。

2-(羟基(苯基)甲基)丙烯酸甲酯 (BH-1) **methyl 2-(hydroxy(phenyl)methyl)acrylate**: 浅黄色油状物。收率 78%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ: 3.15 (br, 1H, OH), 3.68 (s, 3H, CO₂CH₃), 5.53 (s, 1H, CHOH), 5.84 (s, 1H, C=CH₂), 6.32 (s, 1H, C=CH₂), 7.28-7.36 (m, 5H, Ar-H)。

2-((4-氯苯基)(羟基)甲基)丙烯酸甲酯 (BH-2) **methyl 2-((4-chlorophenyl)(hydroxy)methyl)acrylate**: 浅黄色油状物，收率 83%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ: 3.45 (br, 1H, OH), 3.70 (s, 3H, CO₂CH₃), 5.46 (s, 1H, CHOH), 5.83 (s, 1H, C=CHH), 6.31 (s, 1H, C=CHH), 7.26-7.27 (m, 4H, Ar-H)。

2-((4-氯苯基)(羟基)甲基)丙烯酸乙酯 (BH-3) **ethyl 2-((4-chlorophenyl)(hydroxy)methyl)acrylate**: 浅黄色油状物，收率 85%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ: 1.21 (t, 3H, J=7.2 Hz, CO₂CH₂CH₃), 3.45 (br, 1H, OH), 4.12 (q, 2H, J=7.2 Hz, CO₂CH₂CH₃), 5.46 (s, 1H, CHOH), 5.83 (s, 1H, C=CHH), 6.31 (s, 1H, C=CHH), 7.26-7.27 (m, 4H, Ar-H)。

2-((2,4-二氯苯基)(羟基)甲基)丙烯酸乙酯 (BH-4) **ethyl 2-((2,4-dichlorophenyl)(hydroxy)methyl)acrylate**: 无色油状物，收率 88%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ: 1.29 (t, 3H, J=7.5 Hz, CO₂CH₂CH₃), 3.16 (br, 1H, OH), 4.22 (q, 2H, J=7.5 Hz, CO₂CH₂CH₃), 5.58 (s, 1H, CHOH), 5.91 (s, 1H, C=CHH), 6.34 (s, 1H, C=CHH), 7.28 (dd, 1H, J=1.8, 8.7Hz, Ar-H), 7.38 (d, 1H, J=1.8 Hz, Ar-H), 7.50 (d, 1H, J=8.7 Hz, Ar-H)。

2-((呋喃-2-基)(羟基)甲基)丙烯酸甲酯 (BH-5) **methyl 2-((furan-2-yl)(hydroxy)methyl)acrylate**: 黄色油状物，收率 90%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ: 3.36 (br, 1H, OH), 3.75 (s, 3H, CO₂CH₃), 5.59 (s, 1H, CHOH), 5.96 (s, 1H, C=CHH), 6.24-6.25 (m, 1H, Ar-H), 6.32-6.33 (m, 1H, Ar-H), 6.39(s, 1H, C=CHH), 7.36-7.37 (m, 1H, Ar-H)。

2-(羟基(4-硝基苯基)甲基)丙烯酸乙酯 (BH-6) **ethyl 2-(hydroxy(4-nitrophenyl)methyl)acrylate**: 浅黄色固体, m.p. 67-69℃。收率 93%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ: 1.26 (t, 3H, J=7.2 Hz, CO₂CH₂CH₃), 3.15 (br, 1H, OH), 4.19 (q, 2H, J=7.2 Hz, CO₂CH₂CH₃), 5.63 (s, 1H, CHOH), 5.87 (s, 1H, C=CHH), 6.40 (s, 1H, C=CHH), 7.58 (d, 2H, J=8.7Hz, Ar-H), 8.19 (d, 2H, J=8.7Hz, Ar-H)。

2-(羟基(苯基)甲基)丙烯酸乙酯 (BH-7) **ethyl 2-(hydroxy(phenyl)methyl)acrylate**: 无色油状物。收率 79%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ: 1.30 (t, 3H, J=7.0 Hz, CO₂CH₂CH₃), 3.10 (bs, 1H, OH), 4.17 (q, q, 2H, J=7.0 Hz, CO₂CH₂CH₃), 5.52 (s, 1H, CHOH), 5.85 (s, 1H, C=CH₂), 6.25 (s, 1H, C=CH₂), 7.25-7.39 (m, 5H, Ar-H)。

(2) Baylis-Hillman 溴化物(BHB)的合成

Method A: 将 BH (10 mmol) 溶于干燥的二氯甲烷 (20 mL) 中, 于 0℃ 下滴加 HBr 水溶液 (40%, 30 mmol, 4.4 mL), 然后滴加浓 H₂SO₄ (3 mL), 10 min 加完, 撤去冰水浴, 自然升至室温, 搅拌过夜。将反应混合物缓慢倒入冰水中, 二氯甲烷萃取 (20 mL × 3), 饱和氯化钠溶液洗 (20 mL × 2), 无水硫酸钠干燥, 减压脱除溶剂得粗品。粗品经硅胶柱色谱分离 (乙酸乙酯/石油醚=1/5-4/6), 得产物 BHB。

Method B: 将 BH (5 mmol) 溶于干燥的二氯甲烷 (20 mL) 中, 于 0℃ 下滴加滴加 PBr₃ (5 mmol) 在二氯甲烷 (5 mL) 中的溶液, 30 min 加完, 然后在 0℃ 下继续反应 2 h。将反应混合物缓慢倒入冰水中, 二氯甲烷萃取 (20 mL × 3), 饱和氯化钠溶液洗 (20 mL × 2), 无水硫酸钠干燥, 减压脱除溶剂得粗品。粗品经硅胶柱色谱分离 (乙酸乙酯/石油醚=1/5-4/6), 得产物 BHB。

(Z)-2-(溴甲基)-3-苯基丙烯酸甲酯 (BHB-1) **(Z)-methyl 2-(bromomethyl)-3-phenylacrylate**: 浅黄色油状物, 收率 89%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ: 3.89 (s, 3H, OCH₃), 4.40 (s, 2H, CH₂Br), 7.42-7.49 (m, 3H, Ar-H), 7.56-7.60 (m, 2H, Ar-H), 7.84 (s, 1H, Ar-CH=C)。

(Z)-2-(溴甲基)-3-(4-氯苯基)丙烯酸甲酯 (BHB-2) **(Z)-methyl 2-(bromomethyl)-3-(4-chlorophenyl)acrylate**: 无色油状物, 收率 82%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ: 3.89 (s, 3H, OCH₃), 4.36 (s, 2H, CH₂Br), 7.42-7.53 (m, 4H, Ar-H), 7.77 (s, 1H, Ar-CH=C)。

(Z)-2-(溴甲基)-3-(4-氯苯基)丙烯酸乙酯 (BHB-3) **(Z)-ethyl 2-(bromomethyl)-3-(4-chlorophenyl)acrylate**: 无色油状物, 收率 85%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)δ: 1.36 (t, 3H, J=7.2 Hz, OCH₂CH₃), 4.32 (q, 2H, J=7.2 Hz, OCH₂CH₃), 4.43 (s, 2H, CH₂Br), 7.36-7.43 (m, 4H, Ar-H), 7.76 (s, 1H, Ar-CH=C)。

(Z)-2-(溴甲基)-3-(2,4-二氯苯基)丙烯酸乙酯 (BHB-4) **(Z)-ethyl 2-(bromomethyl)-3-(2,4-dichlorophenyl)acrylate**: 无色油状物, 收率 88%。¹H NMR (300 MHz,

CDCl_3) δ : 1.37 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz, OCH_2CH_3), 4.31 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz, OCH_2CH_3), 4.42 (s, 2H, CH_2Br), 7.34 (dd, 1H, $J = 8.5, 2.5$ Hz, Ar-H), 7.46 (s, 1H, Ar-H), 7.6 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz, Ar-H), , 7.79 (s, 1H, Ar-CH=C)。

(Z)-2-(溴甲基)-3-(呋喃-2-基)丙烯酸甲酯 (BHB-5) (Z)-methyl 2-(bromomethyl)-3-(furan-2-yl)acrylate: 无色油状物, 收率 83 %。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.86 (s, 3H, OCH_3), 4.72 (s, 2H, CH_2Br), 6.57 (dd, 1H, $J = 1.5, 3.3$ Hz, furan-H), 6.85 (d, 1H, $J = 3.3$ Hz, furan-H), 7.51 (s, 1H, Ar-CH=C), 7.67 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, furan-H)。

(Z)-2-(溴甲基)-3-(4-硝基苯基)丙烯酸乙酯 (BHB-6) (Z)-ethyl 2-(bromomethyl)-3-(4-nitrophenyl)acrylate: 浅黄色固体, 熔点 97-98 $^\circ\text{C}$, 收率 75 %。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.40 (t, 3H, $J = 7.5$ Hz, OCH_2CH_3), 4.31 (s, 2H, CH_2Br), 4.39 (q, 2H, $J = 7.5$ Hz, OCH_2CH_3), 7.73 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, Ar-H), 7.82 (s, 1H, Ar-CH=C), 8.33 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, Ar-H)。

(Z)-2-(溴甲基)-3-苯基丙烯酸乙酯 (BHB-7) (Z)-ethyl 2-(bromomethyl)-3-phenylacrylate: 无色油状物, 收率 87 %。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.39 (t, 3H, $J = 6.8$ Hz, OCH_2CH_3), 4.33 (q, 2H, $J = 6.8$ Hz, OCH_2CH_3), 4.41 (s, 2H, CH_2Br), 7.41-7.46 (m, 3H, Ar-H), 7.55-7.57 (m, 2H, Ar-H), 7.83 (s, 1H, Ar-CH=C)。

(3) 有机磷亲核试剂的合成

① 二苯基氧化磷(DPO)的合成 synthesis of diphenylphosphine oxide: 参考 Willans^[163]的合成方法。操作见 3.3.2(1), 得产物 DPO 58.2 g, $y=58\%$, m.p. 136-138 $^\circ\text{C}$ (lit.^[164] 137-139 $^\circ\text{C}$)。

② 二苄基氧化磷(DBO)的合成 synthesis of dibenzylphosphine oxide: 参考 Miller 等人的报道^[192]。称取氯化苄(0.2 mol, 25.7g), 将镁屑(0.2 mol, 4.8 g), 取氯化苄(2 ml)和乙醚(10 ml)加入 200 ml 四口瓶, 滴入 2 滴 1,2-二溴乙烷, 升温至弱回流, 反应引发; 滴加剩余氯化苄在 90 ml 乙醚中的溶液, 控制滴加速度, 使反应液保持微沸, 滴加完毕, 继续回流反应 0.5 h。将反应混合物用冰水浴降温至 0 $^\circ\text{C}$, 滴加亚磷酸二乙酯(0.066 mol, 9.1 g)在 50 ml 乙醚中的溶液, 加完回流反应 2 h, 得灰白色悬浮液, 降至室温。将反应混合物缓慢加入盐酸(浓盐酸: 水=1: 2, 100 ml)中, 乙酸乙酯(80 ml \times 2)萃取, 无水硫酸钠干燥, 减压脱除溶剂得白色固体 17.3 g。甲苯重结晶得 12.1g 白色晶体, m.p. 109-110 $^\circ\text{C}$ (lit.^[192] 109.3-110.1 $^\circ\text{C}$), 收率 80%(以亚磷酸二乙酯计) ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.17 (dd, 4H, $^2J_{\text{PH}} 16.3$ Hz ArCH₂P), 6.96 (dt, 1H, $^1J_{\text{PH}} 469$ Hz) 7.01-7.40 (m, 10H, Ar-H)。

(4) 2-亚甲基-3-磷酰基链烷酸酯(MPA)的合成

N_2 保护下, 将 BHB(1 mmol), DABCO(2 mmol)和乙腈(或甲苯)(3 ml)加入反应瓶, 室温下搅拌 15 min; 然后加入 $\text{R}'\text{R}''\text{P}(\text{O})\text{H}$ (1 mmol), 升温至 80 $^\circ\text{C}$, TLC 跟踪反应, 反

应结束后, 加入二氯甲烷(15 ml)稀释, 10 ml 水洗, 饱和氯化钠水溶液洗, 无水硫酸钠干燥, 减压脱除溶剂得粗品。粗品经硅胶柱色谱分离(乙酸乙酯/石油醚=1/5-4/6), 得产物 MPA。

2-((二苯基磷酰)(苯基)甲基)丙烯酸甲酯 (MPA-1) **Methyl 2-((diphenyl-phosphoryl)(phenyl)methyl)acrylate**: 白色固体, 熔点 146-147°C, 收率 83%。IR (KBr): 3055, 2947(ν =CH₂), 2947 (ν Ph-H), 1718 (ν C=O), 1620 (ν C=C), 1491(ν CH₃), 1437 (ν P-Ph), 1242, 1184 (ν C-O), 1128 (ν P=O) cm^{-1} ; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ 3.62 (s, 3H, COOCH₃), 5.04 (d, J=8.5 Hz, 1H, PCHPh), 6.43 (d, J=1.8 Hz, 1H, C=CHH), 6.82 (d, J=2.2 Hz, 1H, C=CHH), 7.16-7.23 (m, 3H, Ar-H), 7.25-7.28 (m, 2H, Ar-H), 7.32-7.37 (m, 3H, Ar-H), 7.44-7.50 (m, 5H, Ar-H), 7.50-7.91 (m, 2H, Ar-H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ 45.60 (d, ¹J_{C-P}=67.7 Hz, P-C-Ph), 52.23(s, CO₂CH₃), 127.13 (d, ³J_{C-P}=2.0 Hz, C=CH₂), 127.96, 128.11, 128.22 (d, J=1.3 Hz), 128.44, 128.60, 129.98, 130.06, 130.27, 130.35, 130.89, 131.00, 131.10, 131.22, 131.34 (d, J=2.72 Hz), 131.50 (d, J=2.57 Hz), 131.64 (d, J=2.7 Hz), (16C, Ph), 132.82 (d, ¹J_{C-P}=5.7 Hz, P-C, Ph), 134.68 (d, ¹J_{C-P}=5.3 Hz, P-C, Ph), 136.44 (d, ⁴J_{C-P}=2.2 Hz, CO₂CH₃), 166.71 (d, ³J_{C-P}=9.4 Hz, C=O); ³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃, H₃PO₄): δ 31.55; Anal. calcd for C₂₃H₂₁O₃P: C, 73.39; H, 5.62; P, 8.23; found: C, 73.37; H, 5.65; P, 8.20.

2-((4-氯苯基)(二苯基磷酰)甲基)丙烯酸甲酯 (MPA-2) **Methyl 2-((4-chlorophenyl)(diphenylphosphoryl)methyl)acrylate**. 白色固体, 熔点 186-187°C, 收率 81%。IR (KBr): 3055, 2951(ν =CH₂), 2920 (ν Ph-H), 1724 (ν C=O), 1614 (ν C=C), 1489 (ν CH₃), 1437 (ν P-Ph), 1244, 1180 (ν C-O), 1130 (ν P=O) cm^{-1} ; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 3.63 (s, 3H, COOCH₃), 5.01 (d, J=8.4 Hz, 1H, PCHPh), 6.43 (s, 1H, C=CHH), 6.79 (s, 1H, C=CHH), 7.15 (d, J=8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.28-7.31 (m, 4H, Ar-H), 7.36-7.52 (m, 6H, Ar-H), 7.86 (t, J=8.1 Hz, 2H, Ar-H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ 45.05 (d, ¹J_{C-P}=67.7 Hz, P-C-Ph), 52.32(s, CO₂CH₃), 128.14, 128.30, 128.41, 128.53, 128.68, 130.42, 130.50, 130.83, 130.95, 131.04, 131.16, 131.27, 131.35, 131.56 (d, J=2.0 Hz), 131.78 (d, J=2.0 Hz), 132.53, 132.64, 133.26, 133.33, 133.40, 136.30, 166.58 (d, ³J_{C-P}=9.5 Hz, C=O); ³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃, H₃PO₄): δ 31.21. Anal. calcd for C₂₃H₂₀ClO₃P: C, 67.24; H, 4.91; P, 7.54; found: C, 67.26; H, 4.94; P, 7.50.

2-((4-氯苯基)(二苯基磷酰)甲基)丙烯酸乙酯 (MPA-3) **Ethyl 2-((4-chlorophenyl)(diphenylphosphoryl)methyl)acrylate**. 白色固体, 熔点 114-115°C, 收率 82%。IR (KBr): 3057, 2983(ν =CH₂), 2928 (ν Ph-H), 1711 (ν C=O), 1622 (ν C=C), 1489 (ν CH₃), 1439 (ν P-Ph), 1236, 1188 (ν C-O), 1122 (ν P=O) cm^{-1} ; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1.18 (t, J=6.9 Hz, 3H, COOCH₂CH₃), 4.03-4.11 (m, 2H, COOCH₂CH₃), 5.04 (d, J=7.8 Hz, 1H, PCHPh), 6.44 (s, 1H, C=CHH), 6.77 (s, 1H, C=CHH), 7.13 (d, J=7.8 Hz, 2H, Ar-H),

7.29-7.40 (m, 5H, Ar-H), 7.47-7.52 (m, 5H, Ar-H), 7.87 (t, $J=8.0$ Hz, 2H, Ar-H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 13.97 (s, CH_3), 44.95 (d, $^1J_{\text{C-P}}=68.7$ Hz, P-C-Ph), 61.40 (s, CH_2CH_3), 128.19, 128.34, 128.44, 128.56, 128.69, 130.31, 130.89, 131.00, 131.11, 131.23, 131.32, 131.38, 131.62, 131.84, 133.27, 133.41, 136.40, 166.12 (d, $^3J_{\text{C-P}}=9.2$ Hz, C=O); ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4): δ 31.60. Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{ClO}_3\text{P}$: C, 67.85; H, 5.22; P, 7.29; found: C, 67.81; H, 5.24; Cl, 8.30; O, 11.35; P, 7.24.

2-((2,4-二氯苯基)(二苯基磷酰)甲基)丙烯酸乙酯 (MPA-4) **Ethyl 2-((2,4-dichlorophenyl)(diphenylphosphoryl)methyl)acrylate**. 白色固体, 熔点 128-129 $^{\circ}\text{C}$, 收率 81%。IR (KBr): 3059, 2982($\nu=\text{CH}_2$), 2931 ($\nu\text{Ph-H}$), 1716 ($\nu\text{C=O}$), 1622 ($\nu\text{C=C}$), 1583, 1470 (νCH_2), 1439 ($\nu\text{P-Ph}$), 1230, 1194 ($\nu\text{C-O}$), 1119 ($\nu\text{P=O}$) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.17 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.00-4.04 (m, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 5.64 (d, $J=8.7$ Hz, 1H, PCHPh), 6.50 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, C=CHH), 6.63 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, C=CHH), 7.19-7.33 (m, 4H, Ar-H), 7.39-7.53 (m, 6H, Ar-H), 7.83-7.90 (m, 2H, Ar-H), 7.98 (dd, $J=10.2$ Hz, $J=1.5$ Hz, 1H, Ar-H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 13.97 (s, CH_3), 40.65 (d, $^1J_{\text{C-P}}=66.8$ Hz, P-C-Ph), 61.36 (s, CH_2CH_3), 127.30, 128.15, 128.31, 128.49, 128.65, 128.97, 130.98, 131.10, 131.36, 131.42, 131.48, 131.85 (d, $J=2.4$ Hz), 132.00, 132.06 (d, $J=3.7$ Hz), 132.61 (d, $J=4.5$ Hz), 133.78 (d, $J=1.8$ Hz), 135.30 (d, $J=7.8$ Hz), 135.83 (d, $J=2.9$ Hz), 165.67 (d, $^3J_{\text{C-P}}=8.1$ Hz, C=O); ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4): δ 31.31. Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}$: C, 62.76; H, 4.61; P, 6.74; found: C, 62.71; H, 4.63; P, 6.71.

2-((二苯基磷酰)(呋喃-2-基)甲基)丙烯酸甲酯 (MPA-5) **Methyl 2-((diphenylphosphoryl)(furan-2-yl)methyl)acrylate**. 白色固体, 熔点 82-83 $^{\circ}\text{C}$, 收率 75%。IR (KBr): 3059 ($\nu=\text{CH}_2$), 2926 (ν furan-H), 1718 ($\nu\text{C=O}$), 1622 ($\nu\text{C=C}$), 1437 ($\nu\text{P-Ph}$), 1271, 1203 ($\nu\text{C-O}$), 1120 ($\nu\text{P=O}$) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 3.54 (s, 3H, COOCH_3), 5.38 (d, $J=10.5$ Hz, 1H, PCHPh), 6.20-6.22 (m, 1H, C=CHH), 6.39-6.41 (m, 1H, C=CHH), 6.53 (dd, $J=10.2$ Hz, $J=3.5$ Hz, 2H, furan-H), 7.23 (s, 1H), 7.35-7.48 (m, 6H), 7.65-7.81 (m, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 34.81 (d, $J=67.0$ Hz), 47.09, 104.67, 105.55, 123.13, 123.28, 126.25, 126.37, 126.50, 126.59, 126.64, 126.68, 126.70, 126.74, 128.14 (d, $J=4.1$ Hz), 136.95 (d, $J=1.7$ Hz), 143.24 (d, $J=4.0$ Hz), 161.23 (d, $J=5.8$ Hz); ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4): δ 29.59. Anal. calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$: C, 68.85; H, 5.23; P, 8.45; found: C, 68.90; H, 5.26; P, 8.41.

2-((二苯基磷酰)(4-硝基苯基)甲基)丙烯酸乙酯 (MPA-6) **Ethyl 2-((diphenylphosphoryl)(4-nitrophenyl)methyl)acrylate**. 白色固体, 熔点 155-156 $^{\circ}\text{C}$, 收率 85%。IR (KBr): 3059, 2980($\nu=\text{CH}_2$), 2926 ($\nu\text{Ph-H}$), 1713 ($\nu\text{C=O}$), 1626 ($\nu\text{C=C}$), 1516, 1437 ($\nu\text{P-Ph}$), 1319, 1244, 1180 ($\nu\text{C-O}$), 1124 ($\nu\text{P=O}$) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ

1.19 (t, $J=6.9$ Hz, 3H, COOCH_3), 4.06-4.14 (m, 2H, PCHPh), 5.17 (d, $J=8.1$ Hz, 1H, C=CHH), 6.51 (d, $J=1.5$ Hz, 1H, C=CHH), 6.85 (d, $J=2.1$ Hz, 1H Ar-H), 7.27-7.33 (m, 2H, Ar-H), 7.37 (t, $J=7.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.48-7.55 (m, 7H, Ar-H), 7.86-7.91 (m, 2H, Ar-H), 8.02 (d, $J=8.1$ Hz, 2H, Ar-H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 13.92, 45.49 (d, $J=67.3$ Hz), 61.21, 127.08 (d, $J=2.0$ Hz), 127.94, 128.10, 128.20, 128.40, 128.55, 129.97, 130.05, 130.87, 130.99, 131.09, 131.21, 131.31 (d, $J=2.6$ Hz), 131.60 (d, $J=2.6$ Hz), 132.86 (d, $J=5.2$ Hz), 134.85 (d, $J=5.4$ Hz), 136.67, 166.21 (d, $J=9.6$ Hz); ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4): δ 31.60. Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{NO}_5\text{P}$: C, 66.20; H, 5.09; P, 7.11; found: C, 66.23; H, 5.11; P, 7.10.

2-((二苄基磷酰)(4-硝基苯基)甲基)丙烯酸乙酯 (MPA-7) **Ethyl 2-((dibenzylphosphoryl)(4-nitrophenyl)methyl)acrylate**. 白色固体, 熔点 110-111 $^{\circ}\text{C}$, 收率 84%。IR (KBr): 3063, 2982($\nu=\text{CH}_2$), 2929 ($\nu\text{Ph-H}$), 1711 ($\nu\text{C=O}$), 1622 ($\nu\text{C=C}$), 1599, 1522, 1495, 1348 (Ph-NO_2), 1242, 1186 ($\nu\text{C-O}$), 1128 ($\nu\text{P=O}$) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.26 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 2.85-2.90 (m, 2H, PhCH_2), 3.17-3.24(m, 2H, PhCH_2), 4.12-4.17 (m, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.34 (d, $J=6.9$ Hz, 1H, PCHPh), 6.49 (s, 1H, C=CHH), 6.80 (s, 1H, C=CHH), 7.00-7.03 (m, 2H, Ar-H), 7.14-7.17 (m, 5H, Ar-H), 7.17-7.29 (m, 3H, Ar-H), 7.61 (d, $J=8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.06 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 14.02, 34.95 (d, $J=20.6$ Hz), 35.77 (d, $J=18.6$ Hz), 44.30 (d, $J=59.4$ Hz), 61.65, 123.65, 126.90 (d, $J=2.3$ Hz), 127.147 (d, $J=2.6$ Hz), 128.49 (d, $J=1.4$ Hz), 128.79 (d, $J=1.7$ Hz), 129.68, 129.74, 130.44, 130.50, 130.61, 130.68, 130.74, 130.83, 131.42 (d, $J=6.6$ Hz), 136.01(d, $J=2.6$ Hz), 143.62 (d, $J=4.6$ Hz), 147.17, 165.72 (d, $J=8.6$ Hz); ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4): δ 43.77. Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{NO}_5\text{P}$: C, 67.38; H, 5.65; P, 6.68; found: C, 67.37; H, 5.67; P, 6.67.

2-((二乙氧基磷酰)(4-硝基苯基)甲基)丙烯酸乙酯 (MPA-8) **Ethyl 2-((diethoxyphosphoryl)(4-nitrophenyl)methyl)acrylate**. 浅黄色油状物, 收率 61%。IR (KBr): 3059, 2983($\nu=\text{CH}_2$), 2933 ($\nu\text{Ph-H}$), 1714 ($\nu\text{C=O}$), 1622 ($\nu\text{C=C}$), 1493, 1439, 1392, 1319, 1240($\nu\text{P=O}$), 1205 ($\nu\text{C-O}$), 1132, 1053, 1026, 966 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.07 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 1.17-1.30 (m, 6H), 3.68-3.74 (m, 1H), 3.86-3.91 (m, 1H), 4.04-4.19 (m, 4H), 4.60 (d, $J=24.3$ Hz, 1H), 6.54-6.56 (m, 2H), 7.16-7.28 (m, 2H, Ar-H), 7.44-7.49 (m, 2H, Ar-H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 13.94, 16.03 (d, $J=5.7$ Hz), 16.22 (d, $J=6.0$ Hz), 44.2 (d, $J=140.8$ Hz), 61.16, 62.32 (d, $J=7.1$ Hz), 62.80 (d, $J=6.9$ Hz), 127.28 (d, $J=2.6$ Hz), 128.33 (d, $J=1.73$ Hz), 128.43, 128.52, 129.50, 129.59, 134.81 (d, $J=6.1$ Hz), 136.21 (d, $J=1.7$ Hz), 165.99 (d, $J=14.0$ Hz); ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4): δ 24.62. Anal. calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_7\text{P}$: C, 51.75; H, 5.97; P, 8.34; found: C, 51.73; H, 5.99; P, 8.30.

2-((二乙氧基磷酰)(苯基)甲基)丙烯酸乙酯 (MPA-9) **Ethyl 2-((diethoxyphosphoryl)(phenyl)methyl)acrylate**. 无色油状物, 收率 63%。IR (KBr): 3063,

2983($\nu=\text{CH}_2$), 2933 ($\nu\text{Ph-H}$), 1716 ($\nu\text{C=O}$), 1651, 1622 ($\nu\text{C=C}$), 1493, 1454, 1392, 1367, 1296, 1242($\nu\text{P=O}$), 1207 ($\nu\text{C-O}$), 1132, 1055, 1026, 964 cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.07 (t, $J=7.1$ Hz, 3H), 1.22-1.31 (m, 6H), 3.68-3.74 (m, 1H), 3.86-3.91 (m, 1H), 4.04-4.20 (m, 4H), 4.59 (d, $J=24.0$ Hz, 1H), 6.53-6.55 (m, 2H), 7.25-7.34 (m, 3H, Ar-H), 7.44-7.47 (m, 2H, Ar-H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 13.97, 16.06 (d, $J=5.8$ Hz), 16.25 (d, $J=5.7$ Hz), 43.94 (d, $J=140.8$ Hz), 61.18, 62.36 (d, $J=7.4$ Hz), 62.83 (d, $J=6.9$ Hz), 127.30 (d, $J=2.9$ Hz), 128.36 (d, $J=1.65$ Hz), 128.45, 128.53, 129.54, 129.64, 134.89 (d, $J=6.3$ Hz), 136.29 (d, $J=2.3$ Hz), 166.04 (d, $J=14.3$ Hz); ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3 , H_3PO_4): δ 24.60. Anal. calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{P}$: C, 58.89; H, 7.10; P, 9.49; found: C, 58.90; H, 7.13; P, 9.46.

(5) MPA-1 与苯乙烯(S)共聚物的合成

典型合成举例:

单体配比 S/MPA-1=20:80 mol: 将 MPA-1(4.51 g, 12 mmol)、苯乙烯(5.0 g, 48 mmol)、偶氮二异丁腈(82 mg, 0.6 mmol)和 1,2-二氯乙烷(20 mL)加入四口瓶, N_2 置换, N_2 保护下升温至 65°C 反应 48 h, 将反应液滴至正己烷(150 mL)中, 析出白色固体。将白色固体用二氯甲烷溶解, 然后滴入正己烷溶液中沉淀提纯一次, 真空干燥得产品 PS/MPA-1 共聚物, 收率 51%wt。元素分析测定产物实际磷含量, $\text{P}\%=5.5\%$ 。

4.3.3 阻燃性测试

(1) LOI 和 UL-94v 阻燃性测试

将 MPA-1 与苯乙烯的共聚物粉末加入磨具中, 加热至 180°C 压制而成。LOI 测试参考标准 ASTM-2863, 样条尺寸为 $100\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。UL-94v 测试参考标准 FMVSS 302/ZSO 3975, 样条尺寸为 $127\text{ mm}\times 12.5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。

(2) 热重分析(TGA)

热重分析操作条件, 氮气气氛, 氮气流速 30 mL/min , 测试温度范围室温至 700°C , 升温速率 20°C/min 。

4.4 本章小结

1. 通过 Baylis-Hillman 溴化物(BHB)与亲核试剂 $\text{R}^*\text{R}'\text{P}(\text{O})\text{H}$ 的 $\text{S}_{\text{N}}2$ - $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反应, 首次合成了 2-亚甲基-3-磷酰基链烷酸酯(MPA)类化合物。

2. 将 2-((二苯基磷酰)(苯基)甲基)丙烯酸甲酯 (MPA-1)作为反应型有机磷阻燃剂单体, 通过自由基反应嵌入聚苯乙烯分子结构中, LOI 和 TGA 测试结果表明, MPA 类化合物显示出较好的阻燃效果。

结 论

1. 分析了 DOPO-HQ 合成中釜残中副产物的主要成分, 确定了两个主要副产物的结构为 *o*-2DOPO-HQ(2,3-双(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)-1,4-苯二酚)的两个异构体; 通过对影响反应因素的考察, 确定了 *o*-2DOPO-HQ 产生的原因, 并据此优化了 DOPO-HQ 的合成工艺。由于 *o*-2DOPO-HQ 含有两个活性羟基, 并且磷含量比 DOPO-HQ 高, 可能是性能更加优良的反应型环氧树脂阻燃剂。因此以 DOPO-HQ 为原料通过氧化、加成两步反应, 合成了 *o*-2DOPO-HQ, 两步收率分别为 90.9%和 70.3%; 阻燃性测试表明 *o*-2DOPO-HQ 具有优异的阻燃性。

2. 采用 Pd 催化的方法实现了 DOPO 与卤代酚的交叉偶联, 合成了新型含活性酚羟基的反应型 DOPO 基环氧树脂阻燃剂; 在此基础上实现了 HPPA 和 DPO 与卤代酚的偶联, 合成了新型反应型有机磷环氧树脂阻燃剂。

3. 通过 Baylis-Hillman 溴化物(BHB)与亲核试剂 R''R'P(O)H 的 S_N2-S_N2'反应, 首次合成了 2-亚甲基-3-磷酰基链烷酸酯(MPA)类化合物。将 2-((二苯基磷酰)(苯基)甲基)丙烯酸甲酯 (MPA-1)作为反应型有机磷阻燃剂单体, 通过自由基反应嵌入聚苯乙烯分子结构中, 阻燃性测试表明 MPA-1 可显著提高聚苯乙烯的阻燃性。

创新点摘要

1. 通过合成路线设计, 利用新的合成方法以高收率合成了 *o*-2DOPO-HQ (2,3-双(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)-1,4-苯二酚)。

2. 首次通过 Baylis-Hillman 溴化物(BHB)与有机磷亲核试剂 $R'R''P(O)H$ 的 S_N2-S_N2' 反应合成了 2-亚甲基-3-磷酰基链烷酸酯(MPA)类化合物。

参 考 文 献

- [1] Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *J. Mater. Chem.*, 2007, 17: 2283-2300.
- [2] 阻燃剂发展方向将趋无卤化. 上海塑料, 2007, (2):34.
- [3] 张晖. 国内外环氧树脂的生产消费现状与市场预测. 化工进展, 2005, 24(5):561-564.
- [4] 高春雨. 未来苯乙烯和聚苯乙烯市场分析. 当代石油化工. 2006, 14(12):24-27.
- [5] Fire in the United States 1995-2004, Fourteenth Edition, U.S. Fire Administration/National Fire Data Center, 2007.
- [6] 欧育湘, 韩廷解. 发展阻燃材料防火灾于未然. 新材料产业, 2006, (10):32-36.
- [7] 中国统计年鉴: 火灾事故发生情况》2003, 22-13; 2004, 23-14; 2005, 23-14; 2006, 23-14; 2007, 23-14.
- [8] 欧育湘, 陈宇, 王筱梅. 阻燃高分子材料. 北京: 国防工业出版社, 2001, 12-14.
- [9] Horrocks A R, Price D. Fire retardant material. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, 2001, 4-7.
- [10] Karlsson B, Quintiere J G. Enclosure fire dynamics. CRC Press LLC, 2000, Chapter 2.3.
- [11] 张军, 纪奎江, 夏延致. 聚合物燃烧与阻燃技术. 北京: 化学工业出版社, 2005, 6-7.
- [12] Horrocks A R, Price D. Fire retardant material. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, 2001, 10-12.
- [13] 欧育湘, 陈宇, 王筱梅. 阻燃高分子材料. 北京: 国防工业出版社, 2001, 27-34.
- [14] 欧育湘, 李建军. 阻燃剂—性能、制造及应用, 北京: 化学工业出版社, 2006, 2-4.
- [15] Horrocks A R, Price D. Fire retardant material. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC, 2001, 43-55.
- [16] 塑料燃烧性能试验方法氧指数法. GB/T 2406-93.
- [17] UL 94: Test for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances. Ed. 5th., 1996.
- [18] 成青. 热重分析技术及其在高分子材料领域的应用. 广东化工, 2008, 35(12):50-52, 81.
- [19] 欧育湘, 房晓敏. 美国、西欧、日本阻燃剂市场的特点和发展动向. 阻燃材料与技术, 2007, (1):1-4.
- [20] Annual growth of 4.7% forecast for flame retardants. Additives for Polymers, 2008, (3): 10-11.
- [21] Burgeoning growth in China's flame-retardant chemicals market. Additives for Polymers, 2007, (6): 9-10.
- [22] 欧育湘, 韩廷解. 发展阻燃材料防火灾于未然[J]. 新材料产业, 2006, (10): 32-36.
- [23] 张曙光. 无卤有机磷化合物阻燃剂的研究进展. 2007 中国阻燃学术年会论文集. 2007, 88-91.
- [24] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术. 北京: 机械工业出版社, 2002: 4-8.

- [25] 董永祺. 国内外电子电工环氧体系材料的研制现状. 玻璃钢, 2007, (1): 31-40
- [26] 叶坤, 刘治猛, 贾德民. 含磷环氧树脂及其在无卤阻燃覆铜板中的应用研究进展. 工程塑料应用, 2007, 35(7): 81-84.
- [27] Wang C S, Shieh J-Y. Phosphorus-containing epoxy resin for an electronic application. J. Appl. Polym. Sci., 1999, 73: 353-361.
- [28] 梁惜丽. 解读《电子信息产品污染控制管理办法》. 电子测试. 2007, (9): 40-41.
- [29] 欧育湘. 阻燃剂无卤化进程 20 年回顾——兼论溴系及磷系阻燃剂研究进展. 精细化工原料及中间体, 2007, (12): 6-8.
- [30] Levchik S, Piotrowski A, Weil E, Yao Q. New developments in flame retardancy of epoxy resins. Polym. Degrad. Stab. 2005, 88(1):57-62.
- [31] Hsu W H, Shau M D. The properties of epoxy-imide resin cured by cyclic phosphine oxide diacid. J. Appl. Polym. Sci., 1996, 62(2): 427-433.
- [32] Wang T S, Shau M D. Properties of Epon 828 resin cured by cyclic phosphine oxide tetra acid. J. Appl. Polym. Sci., 1998, 70(10): 1877-1885.
- [33] 唐旭东, 韦伟, 陈晓婷. 阻燃剂双(对羧苯基)苯基氧化膦的合成. 化学试剂, 27(8):497-499.
- [34] Liu Y L, Hsiue G H, Lee R H, Chiu Y S. Phosphorus-Containing Epoxy for Flame Retardant. III: Using Phosphorylated Diamines as Curing Agents. J. Appl, Polym, Sci., 1997, 63(7): 895-901.
- [35] Wang T S, Yeh J F, Shau M D. Syntheses, structure, reactivity, and thermal properties of epoxy-imide resin cured by phosphorylated triamine. J. Appl, Polym, Sci., 1996, 59(2): 215-225.
- [36] Yeh C F, Wang T S, Cherng J Y, Steven Kuo J H, Shau M D. The properties of epoxy-imide resin cured by phosphorylated diamines containing different alkyl groups on phosphorus. J. Appl. Polym. Sci., 2002, 86(1): 141-147.
- [37] Mauerer O. New reactive, halogen-free flame retardant system for epoxy resins. Polym. Degrad. Stab. 2005, 88: 70 - 73.
- [38] Hergenrother P M, Thompson C M, Smith J G, Connella J W, Hinkley J A, Lyon R E, Moulton R. Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus. Polymer 2005, 46: 5012-5024.
- [39] Buser A J W, Schutyser J A J. Adduct of bisepoxy compound and P guanamine. US 5821317, 1998.
- [40] Gentzkow W V, Schmidt E, Slavk M, Bestmann H J. New phosphorus-containing amines, useful as epoxy resin curing agents, are prepared by reaction of phenylphosphoric acid dichloride with an aliphatic hydroxy-hydrocarbon, nitration and reduction, DE 19856396, 2000.
- [41] Toldy A, Anna P, Csontos I, Szabó A, Marosi G. Intrinsically flame retardant epoxy resin - Fire performance and background - Part I. Polym. Degrad. Stab. 2007, 92(12): 2223-2230.

- [42] Yuji E, Reiko M. Method for manufacturing optically active hydroxyketone. JP 2004-000175, 2004.
- [43] Kazuo O, Shu S. Flame-retardant epoxy resin composition. JP 2006-002019, 2006.
- [44] Xia X N, Lu Y B, Zhou X, Xiong Y Q, Zhang X H, Xu W J. Synthesis of novel phosphorous-containing biphenol, 2-(5, 5-dimethyl-4-phenyl-2-oxy-1,3,2-dioxaphosphorin-6-yl)-1,4-benzenediol and its application as flame-retardant in epoxy resin. J. Appl. Polym. Sci. 2006, 102(4): 3842-3847.
- [45] Chen G H, Yang B, Wang Y Z. A novel flame retardant of spirocyclic pentaerythritol bisphosphorate for epoxy resins. J. Appl. Polym. Sci. 2006, 102(5): 4978-4982.
- [46] Alcón M J, Ribera G, Galià M, Códiz V. Synthesis, characterization and polymerization of isobutylbis(glycidylpropylether)phosphine oxide. Polymer, 2003, 44(24): 7291-7298.
- [47] Espinosa M A, Galià M, Códiz V. Novel phosphorilated flame retardant thermosets: epoxy - benzoxazine - novolac systems. Polymer, 2004, 45(18): 6103-6109.
- [48] Alcón M J, Ribera G, Galià M, Códiz V. Advanced flame-retardant epoxy resins from phosphorus-containing diol. J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 2005, 43(16): 3510-3515.
- [49] Ribera G, Mercado A, Galià M, Códiz V. Flame retardant epoxy resins based on diglycidyl ether of isobutyl bis(hydroxypropyl)phosphine oxide. J. Appl. Polym. Sci. 2005, 99(4): 1367-1373.
- [50] Bhuniya S P, Maiti S. Flame retardant behavior of nitrogen and phosphorus based polymers and effect of nitrogen and antimony on their flame retardancy J. Indian Chem. Soc., 2000, 77(2): 482-485.
- [51] Ren H, Sun J Z, Wu B J, Zhou Q Y. Synthesis and properties of a phosphorus-containing flame retardant epoxy resin based on bis-phenoxy (3-hydroxy)phenyl phosphine oxide. Polym. Degrad. Stab. 2007, 92(6): 956-961.
- [52] Liu Y L, Hsiue G H, Lan C W, Chiu Y S. Phosphorus-containing epoxy for flame retardance: IV. Kinetics and mechanism of thermal degradation. Polymer Degrad. Stab., 1997, 56(3): 291-299.
- [53] Liu Y L, Hsiue G H, Chiu Y S, Jeng R J, Perng L H. Phosphorus-containing epoxy for flame retardant. I. Synthesis, thermal, and flame-retardant properties. J. Appl. Polym. Sci., 1996, 61(4): 613-621.
- [54] Shau M D, Wang T S. Structure characterization, reactivity, and thermal properties of new cyclic phosphine oxide epoxy resin containing tetra-oxirane rings. J. Appl. Polym. Sci. 1998, 68(9): 1397-1409.
- [55] Wang T S, Parng J K, Shau M D. The synthesis and properties of new epoxy resin containing phosphorus and nitrogen groups for flame retardancy. J. Appl. Polym. Sci. 1999, 74(2): 413-421.

- [56] Schäfer A; Seibold S; Lohstroh W, Walter O, Döring M. Synthesis and properties of flame-retardant epoxy resins based on DOPO and one of its analog DPPO. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 105(2): 685-696.
- [57] Jeng R J, Shau S M, Lin J J, Su W C, Chiu Y S. Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components. *Eur. Polym. J.*, 2002, 38(4): 683-693.
- [58] Chiu Y S, Liu Y L, Wei W L, Chen W Y. Using diethylphosphites as thermally latent curing agents for epoxy compounds. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2003, 41(3): 432-440.
- [59] Jeng R J, Wang J R, Lin J J, Liu Y L, Chiu Y S, Su W C. Flame retardant epoxy polymers using phosphorus-containing polyalkylene amines as curing agents. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 82(14): 3526-3538.
- [60] Chen-Yang Y W, Lee H F, Yuan C Y. A Flame-Retardant Phosphate and Cyclotriphosphazene-Containing Epoxy Resin: Synthesis and Properties. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 2000, 38(6): 972-981.
- [61] Buckingham M R, Lindsay A J, Stevenson D E, Muller G, Morel E, Costes B, Henry Y. Synthesis and formulation of novel phosphorylated flame retardant curatives for thermoset resins. *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, 54(2-3): 311-315.
- [62] Lindsay A J, Stevenson D E, Buckingham M R. Flame-retarded epoxy systems; Spirocyclic phosphazenes. GB 2304716, 1997.
- [63] Wang C S, Shieh J Y. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-yl)1,4-benzenediol. *Polymer*, 1998, 39(23): 5819-5826.
- [64] Wang C S, Shieh J Y. Synthesis and flame retardancy of phosphorus containing polycarbonate. *J. Polym. Res. -Taiwan*, 1999, 6(3): 149-154.
- [65] Wang C S, Lin C H. Synthesis and properties of phosphorus containing advanced epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 75(3): 429-436.
- [66] Wang C S, Shieh J Y. Phosphorus-containing dihydric phenol or naphthol-advanced epoxy resin or cured. US 6291626, 2001.
- [67] Shieh J Y, Wang C S. Effect of the organophosphate structure on the physical and flame-retardant properties of an epoxy resin. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2002, 40(3): 369-378.
- [68] Ho T H, Leu T S, Sun Y M, Shieh J Y. Thermal degradation kinetics and flame retardancy of phosphorus-containing dicyclopentadiene epoxy resins. *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91(10): 2347-2356.
- [69] 吴俊涛, 唐超, 王德生, 唐安斌, 杨士勇. 新型反应性含磷中间体 DOPO-BQ 的合成. *绝缘材料*, 2006, 39(4): 10-12.
- [70] Ito M, Miyake S. Laminate comprising a flame-retardant resin composition. US 6296940, 2001.

- [71] Ito M, Miyake S. Flame-retardant resin composition and semiconductor sealant using the same. US 6180695, 2001.
- [72] Cai S X, Lin C H. Flame-retardant epoxy resins with high glass-transition temperatures from a novel trifunctional curing agent: Dopotriol. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2005, 43(13): 2862-2873.
- [73] Liu Y L. Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac. Polymer, 2001, 42(8): 3445-3454.
- [74] Liu Y L, Wu C S, Hsu K Y, Chang T C. Flame-retardant epoxy resins from o-cresol novolac epoxy cured with a phosphorus-containing aralkyl novolac. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2002, 40(14): 2329-2339.
- [75] Shieh J Y, Wang C S. Synthesis and properties of novel phosphorus-containing hardener for epoxy resins. J. Appl. Polym. Sci., 2000, 78(9): 1636-1644.
- [76] Lin C H, Wu C Y, Wang C S. Synthesis and properties of phosphorus-containing advanced epoxy resins. II.. J. Appl. Polym. Sci., 2000, 78(1): 228-235.
- [77] Zhong H F, Wu D, Wei P, Jiang P K, Li Q, Hao J W. Synthesis, characteristic of a novel additive-type flame retardant containing silicon and its application in PC/ABS alloy. J. Mater. Sci., 2007, 42(24): 10106-10112.
- [78] Cho C S, Fu S C, Chen L W, Wu T R. Aryl phosphinate anhydride curing for flame retardant epoxy networks. Polym. Inter. 1998, 47(2): 203-209.
- [79] Chen L W, Fu S C, Cho C S. Kinetics of aryl phosphinate anhydride curing of epoxy resins using differential scanning calorimetry. Polym. Inter. 1998, 46(4): 325-330.
- [80] Wang C S, Lin C H. Properties and curing kinetic of diglycidyl ether of bisphenol A cured with a phosphorus-containing diamine. J. Appl. Polym. Sci., 1999, 74(7): 1635-1645.
- [81] Liu Y L. Epoxy resins from novel monomers with a bis-(9,10-dihydro-9-oxa-10-oxide-10-phosphaphenanthrene-10-yl-)substituent. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2002, 40(3): 359-368.
- [82] Chui Y S, Jiang M D, Liu Y L. Phosphorus-containing compounds and their use in flame retardance: US 6441067, 2002.
- [83] Mercado L A, Ribera G, Galia M, Cadiz V. Curing studies of epoxy resins with phosphorus-containing amines. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2006, 44(5): 1676-1685.
- [84] Lin C H, Cai S X, Lin C H. Flame-retardant epoxy resins with high glass-transition temperatures. II. Using a novel hexafunctional curing a agent: 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-yl-tris(4-aminophenyl)methane. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2005, 43(23): 5971-5986.
- [85] Just B, Dittrich U, Keller H, Döring M, Ciesielski M, Storz U. Amino derivatives of dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine-6-oxides method for production and use thereof: WO 2006084489, 2006-08-17.

- [86] Schartel B, Braun U, Balabanovich A I, Artner J, Ciesielski M, Döring M, Perez R M, Sandler J K W, Altstädt V. Pyrolysis and fire behaviour of epoxy systems containing a novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-(DOPPO)-based diamino hardener. *Eur. Polym. J.*, 2008, 44(3): 704-715.
- [87] Lin C H. Synthesis of novel phosphorus-containing cyanate esters and their curing reaction with epoxy resin. *Polymer*, 2004, 45(23): 7911-7926.
- [88] Lin C H, Hwang T Y, Taso Y R, Lin T L. Phosphorus-containing epoxy curing agents via imine linkage. *Macromol. Chem. Phys.*, 2007, 208(24): 2628-2641.
- [89] Shieh J Y, Wang C S. Synthesis of novel flame retardant epoxy hardeners and properties of cured products. *Polymer*, 2001, 42(18): 7617-7625.
- [90] Alcón M J, Espinosa M A, Galià M, Cádiz V. Synthesis, characterization and polymerization of a novel glycidyl phosphinate. *Macromol. Rap. Commun.*, 2001, 22(15): 1265-1271.
- [91] Perez R M, Sandler J K W, Altstädt V, Hoffmann T, Pospiech D, Ciesielski M, Döring M. Effect of DOP-based compounds on fire retardancy, thermal stability, and mechanical properties of DGEBA cured with 4,4'-DDS. *J. Mater. Sci.*, 2006, 41(2): 341-353.
- [92] Canadell J, Mantecon A, Cádiz V. Crosslinking of a polyacrylate bearing a spiroorthoester pendant group with mixtures of diglycidyl ether of bisphenol A and phosphorus-containing glycidyl derivatives. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2007, 45(10): 1920-1930.
- [93] Wang C S, Lin C H. Synthesis and properties of phosphorus-containing epoxy resins by novel method. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37(21): 3903-3909.
- [94] Wang C S, Lin C H. Epoxy resin rendered flame retardant by reaction with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide: US 6291627, 2001.
- [95] Lin C H, Wang C S. Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties. *Polymer*, 2001, 42 (5): 1869 - 1878.
- [96] Wang C S, Lin C H. Novel phosphorus-containing epoxy resins. Part II: Curing kinetics. *Polymer*, 2000, 41(24): 8579-8586.
- [97] Zhang X H, Liu F, Chen S, Qi G R. Novel flame retardant thermosets from nitrogen-containing and phosphorus-containing epoxy resins cured with dicyandiamide. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 106(4): 2391-2397.
- [98] Schäfer A, Seibold S, Lohstroh W, Walter O, Döring M. Synthesis and properties of flame-retardant epoxy resins based on DOPPO and one of its analog DPPO. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 105(2): 685-696.
- [99] Cho C S, Chen L W, Fu S C, Wu T R. Synthesis, characterization, thermal and flame retardant properties of novel aryl phosphinate diglycidyl ether cured with anhydride. *J. Polym. Res.*, 1998, 5(2): 59-65.

- [100] Wang C S, Lee M C. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz(c,e)(1,2)oxaphosphorin-6-yl)1,4-benzenediol (II). *Polymer*, 2000, 41(10): 3631-3638.
- [101] Liu Y L. Phosphorous-containing epoxy resins from a novel synthesis route. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 83(8): 1697-1701.
- [102] Seibold S, Schäfer A, Lohstroh W, Walter O, Döring M. Phosphorus-containing terephthaldialdehyde adducts - Structure determination and their application as flame retardants in epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 108(1): 264-271.
- [103] Dupont J G, Allen C W. Organophosphazenes. 1. Copolymers derived from 2-(2-propenyl) pentafluorocyclotriphosphazene and vinylbenzyl chloride or styrene. *Macromolecules*, 1979, 12(2): 169 - 172.
- [104] O' Brien J L, Lane C A. Dialkylphosphonoalkyl acrylates and methacrylates and process for preparing same, US 2934555, 1960.
- [105] Price D, Pyrah K, Hull T R, Milnes G J, Wooley W D, Ebdon J R, Hunt B J, Konkell C S. Ignition temperatures and pyrolysis of a flame-retardant methyl methacrylate copolymer containing diethyl(methacryloyloxymethyl)-phosphonate units. *Polym. Inter.* 2000, 49(10): 1164-1168.
- [106] Price D, Pyrah K, Hull T R, Milnes G J, Ebdon J R, Hunt B J, Joseph P, Konkell C S. Flame retarding poly(methyl methacrylate)with phosphoruscontaining compounds: comparison of an additive with a reactive approach. *Polym. Degrad. Stab.*, 2001, 74(3): 441-447.
- [107] Price D, Pyrah K, Hull T R, Milnes G J, Ebdon J R, Hunt B J, Joseph P. Flame retardance of poly(methyl methacrylate)modified with phosphorus-containing compounds. *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, 77(2): 227-233.
- [108] Price D, Cunliffe L K, Bullett K J, Hull T R, Milnes G J, Ebdon J R, Hunt B J, Joseph P. Thermal behaviour of covalently bonded phosphate and phosphonate flame retardant polystyrene systems. *Polym. Degrad. Stab.*, 2007, 92(6): 1101-1114.
- [109] Canadell J, Hunt B J, Cook A G, Mantecón A, Cádiz V. Flame retardance and shrinkage reduction of polystyrene modified with acrylate-containing phosphorus and crosslinkable spiro-orthoester moieties. *Polym. Degrad. Stab.*, 2007, 92(8): 1482-1490.
- [110] Cochez M, Ferriol M, Weber J V, Chaudron P, Oget N, Mieloszynski J L. Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules I. TGA/FT-IR experiments on polymers with the monomeric formula $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCHRP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ($\text{R}=\text{H}$, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, C_{10}H_7). *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, 70(3): 455-462.
- [111] Gentilhomme A, Cochez M, Ferriol M, Oget N, Mieloszynski J L. Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules - II:

- initial flame retardance and mechanistic studies. *Polym. Degrad. Stab.*, 2003, 82(2): 347-355.
- [112] Gentilhomme A, Cochez M, Ferriol M, Oget N, Mieloszynski J L. Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules. III: Cone calorimeter experiments and investigation of residues. *Polym. Degrad. Stab.*, 2005, 88(1): 92-97.
- [113] Youssef B, Lecamp L, El Khatib W, Bunel C, Mortaigne B. New phosphonated methacrylates: Synthesis, photocuring and study of their thermal and flame-retardant properties. *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, 204(15): 1842 - 1850.
- [114] Zhu S W, Shi W F. Thermal degradation of a new flame retardant phosphate methacrylate polymer. *Polym. Degrad. Stab.*, 2003, 80(2): 217-222.
- [115] David G, Boutevin B, Hervaud Y. Synthesis of a new phosphonate methacrylate monomer. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2005, 180(10): 2201-2209.
- [116] Wang G A, Wang C C, Chen C Y. The flame-retardant material - 1. Studies on thermal characteristics and flame retardance behavior of phosphorus-containing copolymer of methyl methacrylate with 2-methacryloxyethyl phenyl phosphate. *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91(11): 2683-2690.
- [117] Ebdon J R, Price D, Hunt B J, Joseph P, Gao F, Milnes G J, Cunliffe L K. Flame retardance in some polystyrenes and poly(methyl methacrylate)s with covalently bound phosphorus-containing groups: initial screening experiments and some laser pyrolysis mechanistic studies. *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, 69(3): 267-277.
- [118] Selvaraj I I, Chandrasekhar V. Copolymerization of 2-(4'-vinyl-4-biphenyloxy)pentachlorocyclotriphosphazene with acrylate and methacrylate monomers. *Polymer*, 1997, 38(14): 3617-3623.
- [119] Allcock H R, Hartle T J, Taylor J P, Sunderland N J. Organic Polymers with Cyclophosphazene Side Groups: Influence of the Phosphazene on Physical Properties and Thermolysis. *Macromolecules*, 2001, 34(12): 3896-3904.
- [120] Allcock H R, Powell E S, Maher A E, Berda E B. Poly(methyl methacrylate)-graft-poly-[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] Copolymers: Synthesis, Characterization, and Effects of Polyphosphazene Incorporation. *Macromolecules*, 2004, 37(15): 5824-5829.
- [121] Chen-Yang Y W, Chuang J R, Yang Y C, Li C Y, Chiu Y S. New UV-Curable Cyclotriphosphazenes as Fire-Retardant Coating Materials for Wood. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 69(1): 115-122.
- [122] Kalninsh K K. Thermal-electron transfer in crystalline complexes with hydrogen bonding. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1982, 78: 327-337.

- [123] Kalninsh K K, Dark catalytic electron transfer in solid-state hydrogen-bonded electron-donor - electron-acceptor complexes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1984, 80: 1529-1538.
- [124] Patil A O, Curtin D Y, Paul I C. Formation of crystalline complexes between polymethylated quinones and hydroquinones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1986: 1687-1692.
- [125] Hypercube Inc., Hyperchem Pro 8.0, 2007.
- [126] Cooray A S, Silva K M N. Theoretical investigations of self-organising donor-acceptor aromatic systems. *J. Mol. Structure (Theochem)*, 2004, 678: 223-231.
- [127] Hameed A M. Study of the structural and electronic properties of the 1-phenyl-3,3-pentamethylenetriazenes, *J. Mol. Structure (Theochem)*, 2005, 725: 97-101.
- [128] McKillop A, Tarbin J A. Functional group oxidation using sodium perborate. *Tetrahedron* 1987, 43(8): 1753-1758.
- [129] Minisci F, Citterio A, Vismara E, Fontana F, Bernardinis S D, Correale M. Facile and convenient syntheses of quinones from phenols. *J. Org. Chem.*, 1989, 54 (3): 728-731.
- [130] Ling T T, Poupon E, Rueden E J, Kim S H, Theodorakis E A. Unified synthesis of quinone sesquiterpenes based on a radical decarboxylation and quinone addition reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(41): 12261-12267.
- [131] Takata T, Tajima R, Ando W. Oxidation of dihydroxyaromatics by hypervalent iodine oxides: a facile quinone synthesis. *J. Org. Chem.*, 1983, 48 (24): 4764-4766.
- [132] Ali M H, Niedbalski M, Bohnert G, Bryant D. Silica-gel-supported ceric ammonium nitrate (CAN): A simple and efficient solid-supported reagent for oxidation of oxygenated aromatic compounds to quinones. *Synth. Commun.* 2006, 36: 1751-1759.
- [133] Hirao T, Masunaga T, Yamada N, Ohshiro Y, Agawa T. Palladium-catalyzed new carbon-phosphorus bond formation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, 55: 909-913.
- [134] Tunney S E, Stille J K, Palladium-catalyzed coupling of aryl halides with (trimethylstannyl)diphenylphosphine and (trimethylsilyl)diphenylphosphine, *J. Org. Chem.*, 1987, 52(5): 748-753.
- [135] Gaumont A-C, Brown J M, Hursthouse M B, Coles S J, Brown J M, Isolation of the reactive intermediate in palladium-catalysed coupling of secondary phosphine-boranes with aryl halides, *Chem. Commun.*, 1999: 63-64.
- [136] Montchamp J L, Recent advances in phosphorus-carbon bond formation: synthesis of H-phosphinic acid derivatives from hypophosphorous compounds, *J. Organomet. Chem.* 2005, 690(10): 2388-2406.
- [137] Bravo-Altamirano K, Huang Z H, Montchamp J L, Palladium-catalyzed phosphorus-carbon bond formation: cross-coupling reactions of alkyl phosphinates with aryl, heteroaryl, alkenyl, benzylic, and allylic halides and triflates, *Tetrahedron*, 2005, 61(26): 6315-6329.
- [138] Kalek M, Stawinski J, Pd(0)-catalyzed phosphorus-carbon bond formation. Mechanistic

and-synthetic studies on the role of the palladium sources and anionic additives, *Organometallics*, 2007, 26(24), 5840-5847.

[139] Prim D, Campagne J-M, Joseph D, Andrioletti B. Palladium-catalysed reactions of aryl halides with soft, non-organometallic nucleophiles. *Tetrahedron*, 2002, 58, 2041-2075.

[140] Johansson T, Stawinski J, Synthesis of dinucleoside pyridylphosphonates involving palladium(0)-catalysed phosphorus-carbon bond formation as a key step, *Chem. Commun.* 2001, (24): 2564-2565.

[141] Kurz L, Lee G, Morgans D, Waldyke M J, Ward T, Stereospecific functionalization of (R)-(-)-1,1'-bi-2-naphthol triflate, *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31(44): 6321-6324.

[142] Luke G P, Shakespeare W C, A simple and efficient preparation of (arylphosphinyl)methylphosphonates, *Synth. Commun.*, 2002, 32(19): 2951-2957.

[143] Lei H, Palladium catalyzed preparation of monoaryl and diarylphosphinates from methyl phosphinate, *Synthesis*, 1992, (12):1255-1260

[144] Schwabacher A W, Zhang S, Davy W, Directionality of the cation- π effect: A charge-mediated size selectivity in binding, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115(15): 6995-6996.

[145] Lei H, Stoakes M S, Schwabacher A W, Herath K P B, Lee J, Efficient Synthesis of a Phosphinate Bis-Amino Acid and Its Use in the Construction of Amphiphilic Peptides, *J. Org. Chem.*, 1994, 59(15): 4206-4210.

[146] Schwabacher A W, Stefanescu A D, Improved preparation of phosphinate esters for palladium-catalyzed cross-coupling, *Tetrahed. Lett.*, 1996, 37(4): 425-428.

[147] Schwabacher, A W, Stefanescu, A D, Rehman, A. u., Synthesis of a New Ligand for Metal Assembly to a Selective Receptor, *J. Org. Chem.*, 1999, 64(6): 1784-1788.

[148] Huang Z H, Bravo-Altamirano K, Montchamp J L, Direct synthesis of H-aryl and H-heteroarylphosphinic esters via palladium-catalyzed cross-coupling of alkylphosphinates, *Comptes Rendus Chimie*, 2004, 7(8-9): 763-768.

[149] Bravo-Altamirano K, Huang Z H, Montchamp J L, Palladium-catalyzed phosphorus-carbon bond formation: cross-coupling reactions of alkyl phosphinates with aryl, heteroaryl, alkenyl, benzylic, and allylic halides and triflates, *Tetrahedron*, 2005, 61(26): 6315-6329.

[150] Uozumi Y, Suzuki N, Ogiwara A, Hayashi T, Preparation of optically active binaphthylmonophosphines (MOP's) containing various functional groups, *Tetrahedron*, 1994, 50(15): 4293-4302.

[151] Hayashi T, Iwamura H, Uozumi Y, Matsumoto Y, Ozawa F, A new optically active monodentate phosphine ligand, (R)-(+)-3-diphenylphosphino-3'-methoxy-4,4'-biphenanthryl (MOP-phen): preparation and use for palladium-catalyzed asymmetric reduction of allylic esters with formic acid, *Synthesis*, 1994, (5): 526-532.

[152] Doucet H, Brown J M, Synthesis of 1'-(2-(diarylphosphino)1-naphthyl)isoquinolines; variation of the aryl substituent, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, 8(22), 3775-3784.

- [153] Bringmann G, Wuzik A, Vedder C, Pfeiffer M, Stalke D, Novel concepts in directed biaryl synthesis - Part 69 - Palladium-mediated intramolecular acylation reaction in the attempted phosphinylation of a sterically hindered trifluoromethylsulfonyloxybiaryl carboxylic ester, *Chem. Commun.* 1998, (11): 1211-1212.
- [154] Ding K L, Wang Y, Yun H Y, Liu J X, Wu Y J, Terada M, Okubo Y, Mikami K, Highly efficient and practical optical resolution of 2-amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl by molecular complexation with N-benzylcinchonidium chloride: A direct transformation to binaphthyl amino phosphine, *Chem. Eur. J.*, 1999, 5(6): 1734-1737.
- [155] Bringmann G, Wuzik A, Breuning M, Henschel P, Peters K, Peters E-M, Atropo-enantioselective synthesis of an axially chiral C₁-symmetric phosphine ligand and its application in the asymmetric hydrosilylation of styrenes, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, 10(15): 3025-3031.
- [156] McCarthy M, Guiry P J, The preparation, resolution and chemistry of 1-(3,6-dimethylpyrazin-2-yl) (2-naphthyl)diphenylphosphine, an axially chiral phosphinamine, *Tetrahedron*, 1999, 55(10): 3061-3070.
- [157] Hayashi T, Hirate S, Kitayama K, Tsuji H, Torii A, Uozumi Y, Modification of chiral monodentate phosphine (MOP) ligands for palladium-catalyzed asymmetric hydrosilylation of styrenes, *Chem. Lett.* 2000, (11): 1272-1273.
- [158] Beletskaya I P, Neganova E C, Veits Y A, Arylation of 6H-dibenzo[c,e][1,2 gimmel(5)]oxaphosphinine 6-oxide, *Russ. J. Org. Chem*, 2004, 40(12): 1782-1786.
- [159] Mohanakrishnan A K, Prakash C, Ramesh N. A simple iodination protocol via in situ generated ICl using NaI/FeCl₃. *Tetrahedron* 2006, 62(14): 3242-3247.
- [160] Podall H E, Foster W E. Convenient syntheses of p-bromo- and p-aminophenol. *J. Org. Chem.*, 1958, 23(2): 280 - 281.
- [161] Egbe D A M, Bader C, Klemm E, Ding L, Karasz F E, Grummt U W, Birckner E. Influence of the conjugation pattern on the photophysical properties of alkoxy-substituted PE/PV hybrid polymers. *Macromolecules*, 2003, 36(25): 9303 - 9312.
- [162] Dewar M J S, Griffin A C. Thermodynamic study of the role of the central group on the stability of nematic liquid crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97(23): 6662 - 6666
- [163] Willans J. L. Improvements in or relating to the production of aryl secondary phosphine oxides. GB 938894, 1963.
- [164] Rauhut M. M., Currier H. A. Oxidation of Secondary Phosphines to Secondary Phosphine Oxides. 1961, 26(11): 4626 - 4628.
- [165] 潘祖仁. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 2003, p 20-21.
- [166] Basavaiah D, Krishnamacharyulu M, Hyma R S, Sarma P K S, Kumaragurubaran N. A facile one-pot conversion of acetates of the Baylis-Hillman adducts to [E]- α -methylcinnamic acids. *J. Org. Chem.*, 1999, 64(4): 1197-1200.

- [167] Kraïem H, Abdullah M I, Amri H. First synthesis of 2-[alkylamino(diethoxyphosphoryl)methyl]acrylic ethyl esters *Tetrahed. Lett.*, 2003, 44(3): 553-555.
- [168] Basavaiah D, Rao A J, Satyanarayana T. Recent advances in the Baylis-Hillman reaction and applications. *Chem. Rev.*, 2003, 103(3): 811-892.
- [169] Aggarwal V K, Dean D K, Mereu A, Williams R. Rate acceleration of the Baylis-Hillman reaction in polar solvents (water and formamide). Dominant role of hydrogen bonding, not hydrophobic effects, is implicated. *J. Org. Chem.*, 2002, 67(2): 510-514.
- [170] Kabalka G W, Dong G, Venkataiah B, Chen C. Palladium-catalyzed cross-coupling of Baylis-Hillman acetate adducts with organosilanes. *J. Org. Chem.*, 2005, 70(23): 9207-9210.
- [171] Shi M, Chen L H, Li C Q. Chiral phosphine lewis bases catalyzed asymmetric aza-Baylis-Hillman reaction of N-sulfonated imines with activated olefins. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(11): 3790-3800.
- [172] Perez R, Veronese D, Coelho F, Antunes O AC. lladium catalyzed Heck reaction of arenediazonium tetrafluoroborate salts with Baylis-Hillman adducts: production of α -benzyl- β -keto esters. *Tetrahed. Lett.*, 2006, 47(8): 1325-1328.
- [173] Park H, Cho C-W, Krische M J. Phosphine-catalyzed allylic substitution of Morita-Baylis-Hillman acetates: synthesis of N-protected β -aminophosphonic acid esters. *J. Org. Chem.*, 2006, 71(20): 7892-7894.
- [174] Coelho F, Veronese D, Pavam C H, Paula V I, Buffon R. Palladium-catalyzed carbonylative cyclization of Baylis-Hillman adducts. An efficient approach for the stereoselective synthesis of 3-alkenyl phthalides. *Tetrahedron* 2006, 62(18): 4563-4572.
- [175] Basavaiah D, Bakthadoss M, Pandiaraju S. A new protocol for the syntheses of (E)-3-benzylidenechroman-4-ones: a simple synthesis of the methyl ether of bonducellin *Chem. Commun.* 1998, (16): 1639-1640.
- [176] Lee K Y, Gowrisankar S, Lee Y J, Kim J N. Synthesis of 2-amino-2,3-dihydrobenzofurans and fully substituted furans from modified Baylis-Hillman adducts. *Tetrahedron* 2006, 62(37): 8798-8804.
- [177] Sá M M, Ramos M D, Fernandes L. Fast and efficient preparation of Baylis-Hillman-derived (E)-allylic azides and related compounds in aqueous medium. *Tetrahedron* 2006, 62(50): 11652-11656.
- [178] Basavaiah D, Kumaragurubaran N, Sharada D S, Reddy R M. Applications of Baylis-Hillman chemistry: enantioselective synthesis of (-)-methyl 3-aryl-2-methylene-3-(prop-2-yn-1-yloxy)propanoates via chiral leaving group strategy *Tetrahedron* 2001, 57(38): 8167-8172.
- [179] Yu C R, Xu L H, Tu S, Li Z N, Li B. Synthesis and bioactivity of novel (3-chloro-5-(trifluoromethyl)pyridin-2-yloxy)phenyl containing acrylate and acrylonitrile derivatives. *J. Fluorine Chem.*, 2006, 127(12): 1540-1546.

- [180] Basavaiah D, Kumaragurubaran N. The Baylis-Hillman chemistry in aqueous media: a convenient synthesis of 2-methylenealkanoates and alkanenitriles. *Tetrahed. Lett.*, 2001, 42(3): 477-479.
- [181] Ballini R, Barboni L, Bosica G, Fiorini D, Mignini E, Palmieri A. Fast diastereo-selective Baylis-Hillman reaction by nitroalkenes: synthesis of di- and triene derivatives *Tetrahedron* 2004, 60(23): 4995-4999.
- [182] Basavaiah D, Sharada D S, Kumaragurubaran N, Reddy R M. The Baylis-Hillman reaction: one-pot facile synthesis of 2,4-functionalized 1,4-pentadienes. *J. Org. Chem.*, 2002, 67(20): 7135-7137.
- [183] Hofmann H M R, Rabe J. DABCO-catalyzed coupling of aldehydes with activated double bonds. 4. Stereoselective synthesis of trisubstituted olefins and terpenoid building blocks via 2-(hydroxyalkyl)-2-propenoic esters. *J. Org. Chem.*, 1985, 50(20): 3849-3859.
- [184] Colombani D. Synthesis of methacrylic-type peroxidic compounds and study of their homolytic induced decomposition in solution. *Tetrahedron* 1997, 53(7): 2513-2526.
- [185] Basavaiah D, Kumaragurubaran N, Sharada D S. Baylis-Hillman chemistry: a novel synthesis of functionalized 1,4-pentadienes. *Tetrahed. Lett.*, 2001, 42(1): 85-87.
- [186] Hillman M E D, Gillette, Baylis A B. Reaction of acrylic type compounds with aldehydes and certain ketones. US 3743669, 1973.
- [187] Basavaiah D, Krishnamacharyulu M, Rao A J. The aqueous trimethylamine mediated Baylis-Hillman reaction. *Synth. Commun.*, 2000, 30(11): 2061-2069.
- [188] Cai J X, Zhou Z H, Tang C C. Dramatic Rate Acceleration of the Baylis-Hillman Reaction in Homogeneous Medium in the Presence of Water. *Org. Lett.*, 2002, (4): 4723-4725.
- [189] Buchholz R, Hoffmann H M R. α -Methylidene- and α -alkylidene- β -lactams from nonproteinogenic amino acids. *Helv. Chim. Acta.*, 1991, 74: 1213-1220.
- [190] Saxena R, Singh V, Batra S. Studies on the catalytic hydrogenation of Baylis-Hillman derivatives of substituted isoxazolecarbaldehydes. *Tetrahedron*, 2004, (60): 10311-10320.
- [191] Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. wiley-VCH. 2003, p 238.
- [192] Miller R C, Bradley J S, Hamilton L A. Disubstituted phosphine oxides. III. addition to α, β -unsaturated nitriles and carbonyl compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78(20): 5299-5303.

附录 A 论文中使用的主要简称的意义

AIBN	2,2'-azobisisobutyronitrile
Ar	aryl
BH	Baylis-Hillman adduct
BHB	Baylis-Hillman bromide
<i>p</i> -BQ	<i>p</i> -benzoquinone
Calcd	calculated
CNE	<i>o</i> -cresol formaldehyde novolac epoxy
Cy ₂ NMe	N,N-dicyclohexylmethylamine
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
DMF	N,N-dimethylformamide
DMSO	dimethyl sulfoxide
DOPO	9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide
DOPO-HQ	2-(6-oxido-6-H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphorin-6-yl)-1,4-benzenediol
Et	ethyl
eq.	equivalent
Fig.	figure
h	hour
HPLC	high performance liquid chromatography
HPPA	2-(2-hydroxyphenyl)phenylphosphonic acid
IR	infrared
<i>i</i> -Pr ₂ NEt	N,N-diisopropylethylamine
L	ligand
LOI	limited oxygen index
Me	methyl
Me ₃ N	trimethyl amine
mL	milliliter
mmol	millimole
MPA	2-methylene-3-phosphorylalkanoates
MS	mass spectrometry
NMR	nuclear magnetic resonance
	s = singlet
	d = double
	t = triple
	q = quartet

	m = multiple	dd = double of doublet
	td= triplet of double	br = broad
PBr ₃	phosphorous tribromide	
Pd	palladium	
Ph	phenyl	
Ph ₃ P	triphenylphosphine	
PMMA	polymethyl methacrylate	
PN	phenol formaldehyde novolac resin	
PS	polystyrene	
TGA	thermal gravimetricanalysis	
THF	tetrahydrofuran	
Y	yield	

附录 B BP-1 和 BP-2 的单晶 X 射线衍射数据

附录 B1 BP-1 和 BP-2 的晶体数据

	BP-1	BP-2
Formula	C ₃₀ H ₂₀ O ₆ P ₂	C ₃₀ H ₂₀ O ₆ P ₂
Formula Weight	538.42	538.42
Crystal System	Monoclinic	Tetragonal
Space group	C 1 2/c 1 (15)	P 42 b c (106)
a / Å	27.893(5)	18.4429(9)
b / Å	10.2649(19)	18.4429(9)
c / Å	17.309(3)	14.3214(14)
α / °	90.000	90.00
β / °	105.494(2)	90.00
γ / °	90.000	90.00
Cell Volume / Å ³	4775.9(15)	4871.29(58)
Z	78	80
F(000)	2340	2400
Crystal Size/mm	0.4×0.4×0.8	0.4×0.4×0.8
θ range for data collection / °	2.21-25.67	2.21-25.67
R, ωR	0.0396, 0.0531	0.0293, 0.0330

附录 B2 BP-1 的部分键长

Bond	Bond length, Å	Bond	Bond length, Å	Bond	Bond length, Å
P(1)-O(3)	1.4796(16)	C(7)-C(36)	1.399(3)	C(18)-C(25)	1.399(3)
P(1)-O(2)	1.5932(15)	C(7)-C(18)	1.401(3)	C(19)-C(31)	1.383(3)
P(1)-C(6)	1.784(2)	O(6)-C(14)	1.345(3)	C(20)-C(24)	1.369(3)
P(1)-C(15)	1.792(2)	C(9)-C(15)	1.395(3)	C(21)-C(32)	1.373(4)
P(2)-O(4)	1.4819(16)	C(9)-C(23)	1.405(3)	C(22)-C(24)	1.378(4)
P(2)-O(1)	1.5894(15)	C(10)-C(14)	1.405(3)	C(22)-C(29)	1.380(4)
P(2)-C(7)	1.774(2)	C(10)-C(15)	1.458(3)	C(23)-C(27)	1.350(3)
P(2)-C(10)	1.794(2)	C(11)-C(12)	1.392(3)	C(25)-C(28)	1.373(4)
O(1)-C(5)	1.405(2)	C(11)-C(29)	1.401(3)	C(26)-C(33)	1.376(3)
O(2)-C(12)	1.408(2)	C(11)-C(17)	1.476(3)	C(28)-C(30)	1.379(4)
O(5)-C(9)	1.352(2)	C(12)-C(20)	1.378(3)	C(30)-C(36)	1.373(4)
C(5)-C(26)	1.379(3)	C(14)-C(27)	1.407(3)	C(31)-C(32)	1.377(4)
C(5)-C(16)	1.392(3)	C(16)-C(34)	1.399(3)	C(33)-C(35)	1.372(4)
C(6)-C(19)	1.388(3)	C(16)-C(18)	1.475(3)	C(34)-C(35)	1.378(4)
C(6)-C(17)	1.401(3)	C(17)-C(21)	1.395(3)		

附录 B3 BP-1 的部分键角

Bonds	Bond angles, °	Bonds	Bond angles, °	Bonds	Bond angles, °
O(3)-P(1)-O(2)	112.86(9)	O(5)-C(9)-C(15)	125.1(2)	C(6)-C(17)-C(11)	120.57(19)
O(3)-P(1)-C(6)	113.07(9)	O(5)-C(9)-C(23)	114.68(19)	C(25)-C(18)-C(7)	117.9(2)
O(2)-P(1)-C(6)	102.83(9)	C(15)-C(9)-C(23)	120.3(2)	C(25)-C(18)-C(16)	121.9(2)
O(3)-P(1)-C(15)	110.40(9)	C(14)-C(10)-C(15)	118.46(19)	C(7)-C(18)-C(16)	120.1(2)
O(2)-P(1)-C(15)	106.62(9)	C(14)-C(10)-P(2)	115.45(16)	C(31)-C(19)-C(6)	120.1(2)
C(6)-P(1)-C(15)	110.66(10)	C(15)-C(10)-P(2)	124.55(16)	C(24)-C(20)-C(12)	119.2(2)
O(4)-P(2)-O(1)	112.64(9)	C(12)-C(11)-C(29)	115.7(2)	C(32)-C(21)-C(17)	120.8(2)
O(4)-P(2)-C(7)	113.62(10)	C(12)-C(11)-C(17)	121.93(19)	C(24)-C(22)-C(29)	120.1(2)
O(1)-P(2)-C(7)	102.95(9)	C(29)-C(11)-C(17)	122.4(2)	C(27)-C(23)-C(9)	120.8(2)
O(4)-P(2)-C(10)	110.62(10)	C(20)-C(12)-C(11)	123.2(2)	C(20)-C(24)-C(22)	120.0(2)
O(1)-P(2)-C(10)	107.23(9)	C(20)-C(12)-O(2)	116.37(19)	C(28)-C(25)-C(18)	121.0(3)
C(7)-P(2)-C(10)	109.35(10)	C(11)-C(12)-O(2)	120.42(19)	C(33)-C(26)-C(5)	119.0(2)
C(5)-O(1)-P(2)	120.32(13)	O(6)-C(14)-C(10)	125.9(2)	C(23)-C(27)-C(14)	121.5(2)
C(12)-O(2)-P(1)	118.89(13)	O(6)-C(14)-C(27)	114.4(2)	C(25)-C(28)-C(30)	120.6(3)
C(26)-C(5)-C(16)	123.1(2)	C(10)-C(14)-C(27)	119.7(2)	C(22)-C(29)-C(11)	121.8(2)
C(26)-C(5)-O(1)	115.7(2)	C(9)-C(15)-C(10)	118.79(19)	C(36)-C(30)-C(28)	120.0(2)
C(16)-C(5)-O(1)	121.16(18)	C(9)-C(15)-P(1)	115.70(16)	C(32)-C(31)-C(19)	119.0(2)
C(19)-C(6)-C(17)	121.1(2)	C(10)-C(15)-P(1)	124.49(15)	C(21)-C(32)-C(31)	121.4(2)
C(19)-C(6)-P(1)	121.01(17)	C(5)-C(16)-C(34)	116.0(2)	C(35)-C(33)-C(26)	119.9(2)
C(17)-C(6)-P(1)	117.91(17)	C(5)-C(16)-C(18)	122.06(19)	C(35)-C(34)-C(16)	121.4(2)
C(36)-C(7)-C(18)	120.4(2)	C(34)-C(16)-C(18)	122.0(2)	C(33)-C(35)-C(34)	120.6(2)
C(36)-C(7)-P(2)	120.23(19)	C(21)-C(17)-C(6)	117.6(2)	C(30)-C(36)-C(7)	120.0(3)
C(18)-C(7)-P(2)	119.30(16)	C(21)-C(17)-C(11)	121.9(2)		

附录 B4 BP-2 的部分键长

Bond	Bond length, Å	Bond	Bond length, Å	Bond	Bond length, Å
P(1)-O(4)	1.4812(17)	C(8)-C(24)	1.405(3)	C(17)-C(19)	1.402(3)
P(1)-O(1)	1.5942(15)	C(9)-C(22)	1.393(3)	C(18)-C(25)	1.388(3)
P(1)-C(10)	1.771(2)	C(10)-C(15)	1.398(3)	C(20)-C(27)	1.374(3)
P(1)-C(5)	1.795(2)	C(10)-C(20)	1.400(3)	C(21)-C(30)	1.379(4)
P(2)-O(3)	1.4778(17)	C(11)-C(28)	1.372(3)	C(22)-C(25)	1.347(4)
P(2)-O(2)	1.5858(16)	C(11)-C(12)	1.386(3)	C(23)-C(29)	1.362(4)
P(2)-C(8)	1.782(2)	C(12)-C(26)	1.409(3)	C(23)-C(31)	1.380(4)
P(2)-C(1)	1.797(2)	C(12)-C(24)	1.477(3)	C(24)-C(36)	1.393(3)
C(1)-C(9)	1.401(3)	C(13)-C(35)	1.373(3)	C(26)-C(33)	1.366(5)
C(1)-C(5)	1.454(3)	C(14)-C(31)	1.371(3)	C(27)-C(30)	1.383(4)
O(1)-C(14)	1.395(3)	C(14)-C(19)	1.399(3)	C(28)-C(32)	1.372(5)

(续附录 B4 BP-2 的部分键长)

Bond	Bond length, Å	Bond	Bond length, Å	Bond	Bond length, Å
O(5)-C(9)	1.354(3)	C(15)-C(21)	1.397(3)	C(32)-C(33)	1.376(5)
C(5)-C(18)	1.411(3)	C(15)-C(19)	1.472(3)	C(34)-C(36)	1.372(4)
O(2)-C(11)	1.407(3)	O(6)-C(18)	1.349(3)	C(34)-C(35)	1.378(4)
C(8)-C(13)	1.390(3)	C(17)-C(29)	1.369(4)		

附录 B5 BP-2 的部分键角

Bonds	Bond angles, °	Bonds	Bond angles, °	Bonds	Bond angles, °
O(4)-P(1)-O(1)	112.59(9)	O(5)-C(9)-C(22)	114.1(2)	C(14)-C(19)-C(17)	115.0(2)
O(4)-P(1)-C(10)	110.89(9)	O(5)-C(9)-C(1)	125.4(2)	C(14)-C(19)-C(15)	122.16(19)
O(1)-P(1)-C(10)	103.60(9)	C(22)-C(9)-C(1)	120.5(2)	C(17)-C(19)-C(15)	122.8(2)
O(4)-P(1)-C(5)	111.27(10)	C(15)-C(10)-C(20)	121.7(2)	C(27)-C(20)-C(10)	119.2(2)
O(1)-P(1)-C(5)	102.93(9)	C(15)-C(10)-P(1)	118.40(17)	C(30)-C(21)-C(15)	120.9(2)
C(10)-P(1)-C(5)	115.10(10)	C(20)-C(10)-P(1)	119.40(16)	C(25)-C(22)-C(9)	120.8(2)
O(3)-P(2)-O(2)	111.92(9)	C(28)-C(11)-C(12)	122.9(2)	C(29)-C(23)-C(31)	119.3(2)
O(3)-P(2)-C(8)	112.60(10)	C(28)-C(11)-O(2)	116.2(2)	C(36)-C(24)-C(8)	117.2(2)
O(2)-P(2)-C(8)	102.51(9)	C(12)-C(11)-O(2)	120.9(2)	C(36)-C(24)-C(12)	122.8(2)
O(3)-P(2)-C(1)	110.84(10)	C(11)-C(12)-C(26)	116.2(2)	C(8)-C(24)-C(12)	120.0(2)
O(2)-P(2)-C(1)	108.95(9)	C(11)-C(12)-C(24)	122.1(2)	C(22)-C(25)-C(18)	122.1(2)
C(8)-P(2)-C(1)	109.68(10)	C(26)-C(12)-C(24)	121.7(2)	C(33)-C(26)-C(12)	121.1(3)
C(9)-C(1)-C(5)	118.48(18)	C(35)-C(13)-C(8)	119.9(2)	C(20)-C(27)-C(30)	119.9(2)
C(9)-C(1)-P(2)	112.78(16)	C(31)-C(14)-O(1)	115.51(19)	C(11)-C(28)-C(32)	119.3(3)
C(5)-C(1)-P(2)	128.30(16)	C(31)-C(14)-C(19)	123.0(2)	C(23)-C(29)-C(17)	120.9(2)
C(14)-O(1)-P(1)	120.29(13)	O(1)-C(14)-C(19)	121.48(19)	C(21)-C(30)-C(27)	120.9(2)
C(18)-C(5)-C(1)	118.56(19)	C(21)-C(15)-C(10)	117.3(2)	C(14)-C(31)-C(23)	119.6(2)
C(18)-C(5)-P(1)	115.87(16)	C(21)-C(15)-C(19)	121.9(2)	C(28)-C(32)-C(33)	119.9(3)
C(1)-C(5)-P(1)	125.44(15)	C(10)-C(15)-C(19)	120.83(19)	C(26)-C(33)-C(32)	120.6(3)
C(11)-O(2)-P(2)	117.37(14)	C(29)-C(17)-C(19)	122.1(3)	C(36)-C(34)-C(35)	120.5(2)
C(13)-C(8)-C(24)	121.0(2)	O(6)-C(18)-C(25)	114.9(2)	C(13)-C(35)-C(34)	119.9(3)
C(13)-C(8)-P(2)	121.38(17)	O(6)-C(18)-C(5)	125.5(2)	C(34)-C(36)-C(24)	121.5(3)
C(24)-C(8)-P(2)	117.51(17)	C(25)-C(18)-C(5)	119.6(2)		

攻读博士学位期间发表学术论文情况

1. 杨连成, 陶再洲, 钟晓萍, 徐龙鹤. 反应型 DOP0 基阻燃剂在环氧树脂中的应用. 热固性树脂, 2008, 23(6):38-44. (中文核心期刊)
2. **Liancheng Yang**, Longhe Xu. Palladium-catalyzed arylation of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) with halogen-substituted phenols. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2009, 184: 3175–3181. (SCI 检索期刊, 本博士学位论文第 3 章)。
3. **Liancheng Yang**, Longhe Xu, Chunrui Yu. Efficient Synthesis of 2-Methylene-3-phosphorylalkanoates: Phosphorylation of Baylis-Hillman Bromides via an S_N2 - S_N2' Strategy. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2009, 184: 2049–2057. (SCI 检索期刊, 本博士学位论文第 4 章)。

致 谢

本论文是在导师徐龙鹤教授的严格要求和精心指导下完成的。徐老师渊博的学识、缜密的逻辑思维、活跃的学术思想、严谨的治学态度以及工作上忘我的精神，对我的学业和工作产生了深刻影响，是我今后学习和科研工作的榜样，在此致以最诚挚的敬意！同时感谢徐老师在生活上对我的悉心照顾与帮助，在此致以最衷心的感谢！

非常感谢沈阳博美达化学有限公司对本论文工作的资助和支持！

感谢陶再洲、陈宝明、赵明睿、黄悦姝和钟晓萍等师弟师妹对本论文的协助。

在论文的完成期间得到了张彦英、于春睿、吐松、赵明睿、孙宇、隋玲玲、李林、邹明旭、李向东、于海波及实验室其他师弟师妹的大力支持和热情帮助，在此深表谢意！

感谢博美达公司冯雅丽、孟宪梅、何虹祥、Peggy Ahrens 等人对我的帮助与支持！

感谢沈阳化工研究院苏金燕高级工程师、孙光宇工程师和郁乃祥高级工程师在样品分析测试方面给予的支持和帮助。感谢沈阳化工研究院图书馆所有人员的支持和帮助！

感谢沈阳化工学院梁兵老师，武淑耀、关旭东等同学对我的热情帮助！

最后，衷心感谢我的父母和家人对我学业的全力支持，特别感谢我的爱人韩一对我完成博士论文所做的一切！

杨连成

2009 年 12 月