

巯基-烯点击反应制备含不同功能端基的 环三磷腈衍生物

王海侨 刘卫卫 叶俊 乔志 李琦 李效玉*

(水性聚合物合成与应用北京市工程研究中心,北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要 环三磷腈衍生物在阻燃添加剂、生物医药材料、电解液和液压油等领域有着广泛的应用前景,因此,近年来环三磷腈衍生物的功能化改性研究受到越来越多的关注。利用巯基化合物与丁香酚氧基环三磷腈在紫外光下的巯基-烯点击反应,制备了末端分别含有烷基、羟基和羧基等不同功能基团的系列环三磷腈衍生物,研究了反应时间、投料比和巯基反应物所带的端基官能团对反应的影响规律。发现此方法具有反应条件温和,反应时间短($\leq 30\text{min}$),反应产率高($\geq 95\%$),可批量制备的优点;同时还可以将具有不同结构的功能基团定量的引入到目标产物中。对产物的热性能表征结果表明,C—S键的引入降低了环三磷腈衍生物的热稳定性,但产物的起始分解温度依然保持在 300°C 以上;末端基团的种类对产物的热稳定性和受热分解后的残炭量有一定影响。

关键词 巯基-烯点击反应,环三磷腈衍生物,末端功能化,热分解

Preparation of cyclotriphosphazene derivative with different functional terminal groups via thiol-ene click

Wang Haiqiao Liu Weiwei Ye Jun Qiao Zhi Li Qi Li Xiaoyu

(Beijing Engineering Research Center for the Synthesis and Applications of
Waterborne Polymers, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of
Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Cyclotriphosphazene derivatives have drawn increasing attention because they have significant potential applications in flame-retardant additives, biomedical material, electrolyte and hydraulic fluid, etc. A series of cyclotriphosphazene derivatives with different functional terminal groups, such as alkyl, hydroxyl or carboxyl, were synthesized through thiol-ene click reaction between thiol compounds with different functional terminal groups and cyclotriphosphazene with eugenol oxygen groups under the UV light. The effect of reaction times, feed ratios and terminal groups of thiol reactants were studied. The results revealed that this strategy for preparing cyclotriphosphazene derivatives possessed many advantages, such as mild reaction conditions, fast reaction times ($\leq 30\text{min}$), high reaction yields ($\geq 95\%$) and easy to mass-producton. Moreover, the functional terminal groups can be introduced quantitatively. The measurement on the thermal properties demonstrated that the introduced C—S bond reduced the thermal stability of targeted produces, but the onset decomposition temperature still keeps on above 300°C . Moreover, the kinds of terminal groups affected the thermal stability and the char forming of products.

Key words thiol-ene click reaction, cyclotriphosphazene derivative, terminal functionalization, thermolysis

六氯环三磷腈为磷-氮原子交替呈现的杂环化合物,其中与磷原子相连的氯原子相当活泼,很容易发生取代反应,生成含相同或不同取代基团的衍生物^[1-2]。环三磷腈衍生物因兼备无机物和有机物的优异性能,如优良的热稳定性和生物相容性,广泛用于阻燃材料、生物医药、催化、电解液等领域^[3-8]。因

用途的不同,环三磷腈衍生物所需带有的末端基团也不同,这样就需要不同的合成路线来制备相应的产物,导致制备成本较高,合成工艺复杂^[3,9-10]。由诺贝尔化学奖获得者,美国化学家 Sharpless 提出的点击化学可以利用少数近乎完美的反应,通过有效和模块化的途径合成多样化的化合物^[11]。巯基-

作者简介:王海侨(1963-),男,北京化工大学教授、博导,主要研究方向为水性聚合物材料及其应用、光电功能高分子材料等。

联系人:李效玉(1958-),男,北京化工大学教授、博导,主要研究方向为水性聚合物材料及其应用。

烯点击反应作为点击化学的一种, 具有应用范围广(大部分的烯烃几乎与所有的巯基都可发生此反应)、反应条件温和、反应迅速等优势, 在制备拓扑结构聚合物、表面修饰及末端功能化的新材料中得到了广泛的应用^[12]。

本实验利用巯基-烯点击反应, 使用一系列巯基化合物与丁香酚氧基环三磷腈在紫外光引发下进行反应, 制备出系列含不同末端功能基团的环三磷腈衍生物。此方法合成工艺简单高效, 制备的环三磷腈衍生物可含烷基、羟基、羧基等各种末端基团, 以满足其不同的使用需求。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丁香酚氧基环三磷腈(HECTP), 自制, 纯化后密封保存备用; 四氢呋喃(分析纯), 北京化学试剂厂, 钠回流除水; 巯基乙酸(TGA)、正丁硫醇(nBM)和安息香二甲醚(DMPA), 均为分析纯, 均购自阿拉丁; 正十二硫醇(nDM)(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 巯基乙醇(β ME, $>98\%$), 购自 TCI 公司。

傅里叶红外光谱仪(Tensor-37), 美国 Bruker 公司; 核磁共振仪(AV-600), 美国 Bruker 公司; 热重分析仪(TGA4000), 美国 PerkinElmer 公司。

1.2 巯基化合物与 HECTP 的巯基-烯点击反应

HECTP 根据文献^[13]方法制备。

巯基化合物与 HECTP 的巯基-烯点击反应合成路线如下: 将制得的 HECTP ($1.113\text{ g}, 1 \times 10^{-3}\text{ mol}$)、巯基化合物、引发剂 DMPA ($76.8\text{ mg}, 3 \times 10^{-4}\text{ mol}$) 和四氢呋喃加入到干燥洁净的 10 mL 螺

表 1 巯基化合物与 HECTP 点击反应的反应条件及产率

实验 产物	巯基化合物	巯基化合物 质量/g	[SH]: [C=C]	产率/ %
E1	nBM	0.541	1:1	98
E2	nDM	1.214	1:1	97
E3	β ME	0.469	1:1	98
E4	TGA	0.553	1:1	98
E5	TGA	0.368	4:6	95
E6	TGA	0.184	2:6	95
E7	$[\beta\text{ME}]:[\text{nBM}]=1:1$	0.234/0.271	1:1	95
E8	$[\beta\text{ME}]:[\text{TGA}]=1:1$	0.234/0.276	1:1	96
E9	$[\beta\text{ME}]:[\text{nBM}]:$	0.156/0.18	1:1	95
	$[\text{TGA}]=1:1:1$	/0.184		

口瓶中; 通过磁力搅拌使原料完全溶解, 并在常温下使用 365 nm 紫外光照射反应一定时间; 反应结束后, 沉淀 3 次, 真空烘箱干燥后得到目标产物。使用不同的巯基化合物与 HECTP 在一定条件下反应得到末端含不同功能基团的环三磷腈衍生物。其反应条件及产率列于表 1。

2 结果与讨论

2.1 功能环三磷腈衍生物的合成研究

2.1.1 不同巯基化合物点击产物的结构分析

实验以含烯丙基的 HECTP 为起始原料, 与巯基化合物在 365 nm 紫外光照射下进行点击反应(E1—E4), 并采用红外(FT-IR)及核磁技术(NMR)表征了产物的结构。

图 1(a)为 HECTP 的 FT-IR 谱图。由图可见, 3076 cm^{-1} 处和 1641 cm^{-1} 处的吸收峰分别属于丁香酚烯丙基 C—H 的伸缩振动吸收峰和 C=C 的伸缩振动吸收峰; 996 cm^{-1} 、 904 cm^{-1} 处的吸收峰隶属烯丙基上 C—H 的面外弯曲振动吸收峰; 此外, 在 954 cm^{-1} 、 816 cm^{-1} 处的 P—O 的伸缩振动吸收峰的出现以及 608 cm^{-1} 、 526 cm^{-1} 处 P—Cl 吸收峰的消失, 表明丁香酚完全取代了环三磷腈中的氯原子, 即 HECTP 的成功合成。图 1(b)、图 1(c)和图 1(d)分别为产物 E1、E3 和 E4 的 FT-IR 谱图。很明显, 此 3 个谱图中位于 3076 cm^{-1} 、 1641 cm^{-1} 处的隶属 HECTP 中烯丙基的特征吸收峰都已消失, 表明 HECTP 上的烯丙基在分别与 nBM、 β ME 和 TGA 的点击反应中已与巯基完全反应。其中, 图 1(b)中 2920 cm^{-1} 、 2852 cm^{-1} 处出现的亚甲基 C—H 伸缩振动吸收峰代表已成功引入了烷基; 图 1(c)中 2920 cm^{-1} 、 2852 cm^{-1} 处的亚甲基 C—H 伸缩振动吸收峰, 以及 $3500 \sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处宽的 O—H 特征吸收峰的出现说明羟基的成功引入; 图 1(d)中 1710 cm^{-1} 处强的 C=O 伸缩振动吸收峰, $3300 \sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 处宽、强的 COO—H 伸缩振动吸收峰的

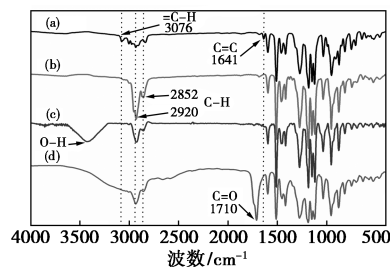


图 1 HECTP(a)、E1(b)、E3(c)和 E4(d)的 FT-IR 谱图

出现则代表羧基的成功引入。另外可以看到, 硫基化合物 nDM 与 HECTP 点击反应得到的产物 E2 的 FT-IR 谱图与 nBM 的类似, 只是亚甲基 C—H 的伸缩振动吸收峰更强。

图 2 为 HECTP 及其产物 E1—E4 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。其中图 2(a) 为 HECTP 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 图中 3.31ppm (m, 2H)、5.08ppm (m, 2H) 和 5.94ppm (m, 1H) 处隶属于烯丙基上的几个质子峰^[13], 在点击反应产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中均已消失; 同时, 产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图在 1.94ppm 和 2.50ppm 处出现 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$ 质子峰, 表明点击反应中烯丙基反应非常完全。此外, 图 2(b) 和图 2(c) 在 2.50ppm 处出现的 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 质子峰及 0.9ppm 附近出现的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 质子峰进一步表明已经成功引入了烷基; 图 2(d) 中出现的 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ (2.69ppm) 质子峰和 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ (3.68ppm) 质子峰则表明羟基的成功引入; 图 2(e) 中出现的 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ (3.24ppm) 质子峰和 $-\text{COOH}$ (12.56ppm) 质子峰表明羧基的成功引入。以上表征结果进一步证实在 HECTP 与不同的硫基单体中发生了高效的点击反应。

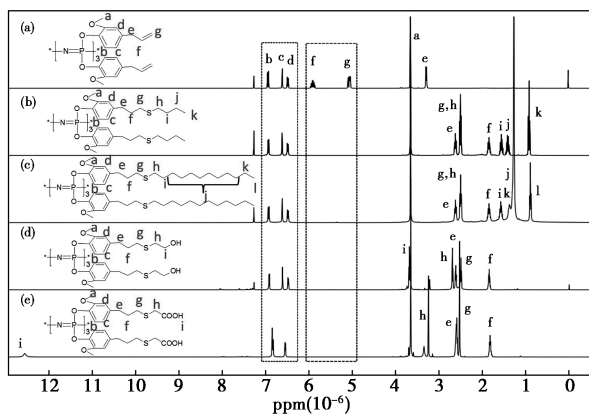


图 2 HECTP 及其产物 E1—E4 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图
[(a) HECTP; (b) E1; (c) E2; (d) E3; (e) E4]

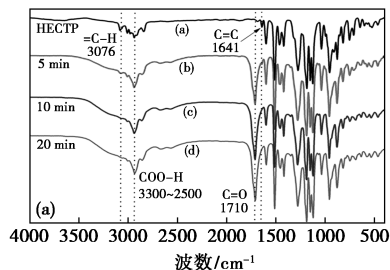
2.1.2 反应机理研究

实验中, 光引发剂 DMPA 在紫外光照的条件下裂解形成自由基, 自由基夺取硫基上的氢原子, 从而产生硫基自由基; 紧接着硫基自由基进攻 HECTP 分子上的烯丙基 $\text{C}=\text{C}$, 活性中心转移, 生成烷基自由基; 烷基自由基夺取下一个硫基的氢原子, 反应进入循环。该反应过程属于双键加成反应机理, 因此应该存在马氏加成和反马氏加成两种规则。图 2 中, 在 1.94ppm ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$) 和 2.50ppm

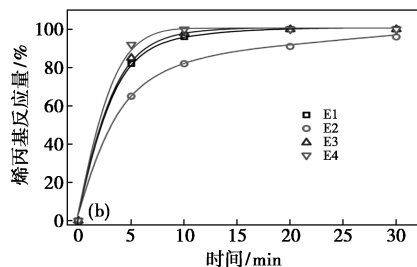
($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$) 处出现了强质子峰, 说明在这个过程中硫基自由基进攻 $\text{C}=\text{C}$ 双键时大多是符合反马氏规则的, 即 β -加成。但同时在 $\sim 1.2\text{ppm}$ 处出现一个非常微弱隶属于 $-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 的甲基质子峰, 说明在进行硫基-烯点击反应时还同时发生少量的 α -加成。通过 $^1\text{H-NMR}$ 积分计算可知, 马氏加成产物所占比例很小 ($<4\%$)。

2.1.3 点击反应时间的影响

本实验研究了紫外光照时间对点击反应的影响, 详见图 3。图 3(a) 给出了样品 E4 在不同反应时间得到的产物的 FT-IR 谱图。由图可见, 当紫外光照时间为 5min 时, 在图 3(a) 中的 (b) 谱带中虽然出现了明显的羧基特征吸收峰, 即 1710cm^{-1} 处强的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰和 $3300\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 处宽且强的 $\text{COO}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰, 但仍能观察到 HECTP 的烯丙基特征吸收峰 (3076cm^{-1} 和 1641cm^{-1}), 表明仍有少量的烯丙基还没有参与点击反应; 当紫外光照时间超过 10min 时, 图 3(a) 中的 c 和 d 谱带中, HECTP 上烯丙基的特征吸收峰 (3076cm^{-1} 和 1641cm^{-1}) 基本消失, 表明烯丙基与硫基的反应已基本完全。



实验 E4 在不同反应时间得到的产物的 FT-IR 谱图



E1—E4 4 组实验中烯丙基反应量随反应时间的变化曲线图

图 3 烯丙基的反应量与紫外光照射时间的关系曲线图

此外, 对 E1—E4 4 组实验中不同反应时间得到的产物进行取样分析, 通过核磁表征结果计算烯丙基的反应量, 可以得出硫基试剂中不同的端基对点击反应速率的影响, 见图 3(b)。由图可以看到, nBM 的点击反应速率要明显高于 nDM, nDM 经紫

外光照 30min 时, 仍有小部分烯丙基没有参加反应, 说明巯基-烯点击反应受空间位阻效应的影响较大。尽管实验中通过延长反应时间至 12h, 可实现 100% 反应, 但通过延长时间来克服空间位阻效应, 能效比相对较低。另外, 从图 3(b) 中还可以发现, nBM、 β ME 和 TGA 与 HECTP 的点击反应速率都很高, 在紫外光照 10min 时烯丙基几乎都已完全参加反应; 并且三者的点击反应速率由高到低分别为 $\text{TGA} > \beta\text{ME} > \text{nBM}$ 。这说明除了受空间位阻的影响外, 巯基上所带官能团的极性也会影响点击反应的速率。极性越大的官能团, 其相应的巯基化合物的硫-氢键越弱, 因而更易受自由基的攻击而产生巯基自由基。

2.1.4 投料比的影响

实验中通过改变投料比, 研究了 HECTP 在巯基-烯点击反应中的定量反应能力。表 1 中的 E4、E5 和 E6 分别为采用不同的 TGA/HECTP 摩尔投料比进行的反应情况。

为了掌握不同摩尔投料比下的 TGA 与 HECTP 的定量反应关系, 实验中对 HECTP 及其反应产物进行了 $^1\text{H-NMR}$ 表征, 其结果如图 4 所示。由于在与巯基化合物发生点击反应过程中, 参与反应的 HECTP 上的烯丙基质子峰会消失, 因此未参与反应的烯丙基质子峰(f、g)可用来定量反应发生的程度。计算显示, 图 4(b)、图 4(c) 和图 4(d) 中苯环上质子峰(b、c、d)和烯丙基质子峰(f、g)的积分面积之比分别为 3:2、3:1 和 3:0。此结果表明 HECTP 的点击反应是严格按照 TGA 和 HECTP 的化学计量比定量发生的。因此, 可以通过调整投料比来严格控制点击反应的程度, 从而达到控制引入的功能基团数量的目的。

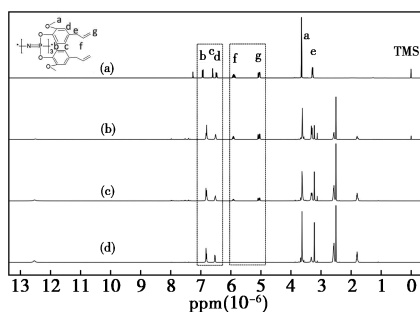


图 4 HECTP 及其反应产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

[(a) HECTP; (b) E6; (c) E5; (d) E4]

2.1.5 混合巯基化合物与 HECTP 的反应表征

在有些应用场合, 需要环三磷腈衍生物带有多

种不同的端基官能团, 因此实验中又研究了混合巯基化合物与 HECTP 的点击反应。其具体的配方及产率列于表 1。图 5 是采用混合点击反应得到的几种目标产物的 FT-IR 表征结果。

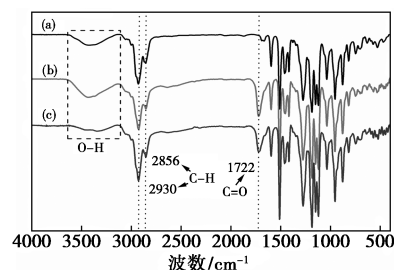


图 5 产物 E7(a)、E8(b) 和 E9(c) 的 FT-IR 谱图

图 5(a) 为产物 E7 的 FT-IR 谱图, 谱图中隶属于 HECTP 结构上烯丙基的特征吸收峰 3076cm^{-1} 和 1641cm^{-1} 的消失, 表明 HECTP 上的烯丙基已与巯基完全反应; 同时 2930cm^{-1} 、 2856cm^{-1} 处出现了亚甲基 C—H 伸缩振动吸收峰, $3500 \sim 3200\text{cm}^{-1}$ 处出现了宽的 O—H 特征吸收峰, 表明已同时引入了羟基和烷基。图 5(b) 为产物 E8 的 FT-IR 谱图, 谱图中出现的宽的 O—H 特征吸收峰 ($3500 \sim 3200\text{cm}^{-1}$)、强的 C=O 伸缩振动吸收峰 (1710cm^{-1}) 以及宽且强的 COO—H 伸缩吸收峰 ($3300 \sim 2500\text{cm}^{-1}$), 表明点击反应后的产物中已成功引入了羟基和羧基。图 5(c) 为产物 E9 的 FT-IR 谱图, 对比图 5(a) 和 5(b) 可以发现, 谱图中 $3500 \sim 3200\text{cm}^{-1}$ 处宽的 O—H 特征吸收峰、 1710cm^{-1} 处强的 C=O 伸缩振动吸收峰都有所减弱, 这和相应产物分子中含有较少的羟基和羧基的结果相符, 也表明点击反应产物中已经成功引入了羟基、烷基和羧基。以上实验说明, 使用混合巯基化合物与烯丙基进行点击反应时, 其反应也是严格按照化学计量比定量发生的。因此, 通过控制几种不同巯基化合物的投料比, 很容易制备得到末端含多种混合官能团的环三磷腈衍生物。

2.2 产物的热性能分析

实验中, 测试了以上制备得到的环三磷腈衍生物的热性能, 结果见图 6。对比几种衍生物的热失重曲线可以发现, 这几种样品的热失重曲线差别较大。从图 6(a) 中可以看出, 产物 E1、E3 和 E4 的起始分解温度分别为 420°C 、 380°C 和 325°C , 800°C 时的残炭率分别为 13%、27% 和 38%。由此说明, 巯基化合物的引入会降低 HECTP 的分解温度, 这和 C—S 键的键能较弱有关; 端基为烷基的样品的残炭

率明显较低,羟基样品次之,而羧基样品则有所增加。端基对残炭率的影响可能的原因是:当样品中存在羟基和羧基等含氧官能团时,样品受热情况下会生成更多的硫氧化物和类似磷酸等结构的产物,这些产物在一定程度上会催化裂解产物分解成炭,从而提高样品的残炭率。图 6(b)中的热失重曲线也反映出这个规律,即产物末端羧基含量较低时,残炭率也相应较低;产物末端羧基含量较高时,残炭率也相应较高。图 6(c)中几种混合巯基化合物与 HECTP 反应产物的热失重曲线的起始分解温度都在 350℃ 左右,800℃ 时最终的残炭率与反应物 HECTP 相近。由此说明,混合点击产物的不同官能团间的相互作用,使各样品的起始热分解温度和残炭率都维持在相对较高的水平。

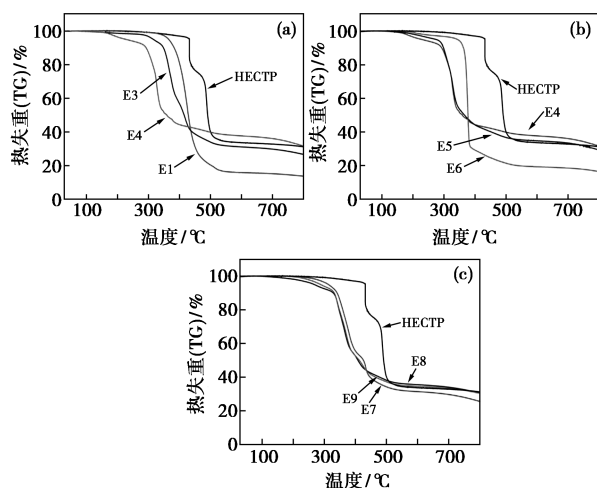


图 6 巯基化合物与 HECTP 点击反应产物的热失重曲线图

[(a) 不同端基的点击反应产物; (b) 不同羧基末端含量的点击反应产物; (c) 混合点击反应产物]

3 结论

使用巯基-烯点击反应制备各种环三磷腈衍生物的技术路线具有所需反应时间短($\leq 30\text{min}$),反应产率高($\geq 95\%$),易于批量化生产的优点。在本实验条件下,巯基-烯点击反应几乎都是按照反马氏加成规则,并严格遵循化学计量比定量进行的,因此可以通过控制反应的投料比实现产物功能基团结构的定量引入。热失重分析表明,C—S 键的引入虽然降低了环三磷腈衍生物的热稳定性,但所有样品的起始分解温度均保持在 300℃ 以上,而且末端基团

对样品的热稳定性和残炭量有一定的影响;混合点击产物的结构也可以通过控制不同巯基化合物的投料量来调控,且其起始热分解温度和残炭量都维持在相对较高的水平。

参考文献

- [1] 元东海,唐安斌,黄杰.环磷腈阻燃剂的开发与应用研究进展[J].化工新型材料,2012,40(4):17-19.
- [2] Liu H, Wang X D, Wu D Z. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: synthesis, curing behaviors, and flame retardancy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014(5), 103:96-112.
- [3] 游歌云,程之泉,彭浩,等.环三磷腈类阻燃剂的合成及应用研究进展[J].应用化学,2014,31(9):993-1009.
- [4] 贺攀,胡玲霞,方仕江.含硅环磷腈的合成与表征研究[J].化工新型材料,2014,42(2):149-151.
- [5] Sun J, Wang X D, Wu D Z. Novel spirocyclic phosphazene-based epoxy resin for halogen-free fire resistance: synthesis, curing behaviors, and flammability characteristics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8):4047-4061.
- [6] Liu J, Tang J Y, Wang X D, et al. Synthesis, characterization and curing properties of a novel cyclolinear phosphazene-based epoxy resin for halogen-free flame retardancy and high performance[J]. RSC Advances, 2012, 2(13):5789-5799.
- [7] 李晓丽.环三磷腈衍生物制备与自组装机行为及其药物负载应用研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2012,23-28.
- [8] 刘榛,尚玉明,王莉,等.环三磷腈在锂离子电池中的应用研究现状[J].储能科学与技术,2016,5(2):181-187.
- [9] 高维全,唐淑娟,孙德,等.羟基环三磷腈衍生物阻燃剂的合成和性能研究[J].染整技术,2008,30(9):11-14.
- [10] 凌雅静.基于环三磷腈羧酸类配体构筑的金属-有机骨架化合物的合成、结构及性能研究[D].金华:浙江师范大学,2016,17-42.
- [11] Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions[J]. Angewandte Chemie International Edition Angew, 2001, 40(11):2004-2021.
- [12] 徐源鸿,熊兴泉,蔡雷,等.巯基-烯点击化学[J].化学进展,2012,24(3):385-394.
- [13] Zhang X F, Akram R, Zhang S K, et al. Hexa(eugenol) cyclotriphosphazene modified bismaleimide resins with unique thermal stability and flame retardancy[J]. Reactive and Functional Polymers, 2017, 113(4):77-84.

收稿日期:2017-10-27