

• 研究论文 •

多面体低聚八氨基苯基硅倍半氧烷合成方法改进及其表征

范海波 杨荣杰* 李定华

(北京理工大学材料学院 阻燃材料研究国家专业实验室 北京 100081)

摘要 以八硝基苯基硅倍半氧烷(ONPS)为原料, 5% Pd/C 和 FeCl₃ 为催化剂, 水合肼为还原剂, 在四氢呋喃溶液中反应 1 h 合成了八氨基苯基硅倍半氧烷(OAPS). 相比文献中已有的其它合成方法, 该方法合成过程简单且稳定, 催化效率高、产率高、周期短. 通过 FTIR, ¹H NMR, GPC 对产物进行了表征, 证明了硝基已完全转化. 通过催化剂的控制, 分离出 ONPS 向 OAPS 转化过程中的一种含有羟胺和二羟胺基团的中间体. 分析了 OAPS 合成机理, 提出了 ONPS 和水合肼的反应历程. 认为 ONPS 中的硝基先经过 2 电子转移转化为二羟胺化合物, 然后经过脱水加氢生成羟胺化合物, 最后再经过脱水加氢生成 OAPS; 在有 ONPS 存在的情况下, 水合肼主要转化为氮气和氢气, 待 ONPS 完全转化为 OAPS 后, 水合肼转化为氮气和氨气.

关键词 八氨基苯基硅倍半氧烷; 八硝基苯基硅倍半氧烷; 水合肼; 催化

Synthesis Improvement and Characterization of Polyhedral Oligomeric Octa(aminophenyl)silsesquioxane

Fan, Haibo Yang, Rongjie* Li, Dinghua

(School of Materials, Beijing Institute of Technology, National Laboratory of Flame Retardant Materials, Beijing 100081)

Abstract On the 5% Pd/C-FeCl₃ catalyst, octa(aminophenyl)silsesquioxane (OAPS) was prepared in tetrahydrofuran (THF) using hydrazine hydrate as reductant from octa(nitrophenyl)silsesquioxane (ONPS) in 1 h. Compared with the synthesis methods in the references, this synthetic process was simple and stable, with shortened reaction period, increased yield and promoted catalytic efficiency. The product was characterized by FTIR, ¹H NMR and gel permeation chromatography (GPC) and it was found that nitro groups were completely converted to amino groups. An intermediate with *N,N*-dihydroxyaminophenyl groups and hydroxylaminophenyl groups was obtained when the only 5% Pd/C was used as catalyst. The synthesis mechanism of OAPS from ONPS was studied based on the intermediate compound. In nitro groups reduction, *N,N*-dihydroxyaminophenyl groups were firstly formed through two-electron transfer, then hydroxylaminophenyl groups were generated through dehydration/hydrogenation and finally aminophenyl groups were produced after further reduction. At the beginning, hydrazine hydrate was mainly oxidated to N₂ and H₂, but its oxidative products changed to N₂ and NH₃ when all of the ONPS were completely converted to OAPS.

Keywords octa(aminophenyl)silsesquioxane; octa(nitrophenyl)silsesquioxane; hydrazine hydrate; catalyst

多面体低聚硅倍半氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxane, 简称 POSS)是由 Si, O 组成内部无机骨

架, 外部连接有机基团的纳米级三维结构体系, 分子多为笼形结构, 其有机取代基可为惰性有机基团或活性官

* E-mail: yrj@bit.edu.cn

Received October 21, 2011; revised November 24, 2011; accepted November 30, 2011.

Project supported by the National High Technology Research and Development Program 863 (No. 2007AA03Z538).

国家 863 计划新材料领域项目(No. 2007AA03Z538)资助项目.

能团^[1,2]. 由于 POSS 的几何尺度为 0.7~50 nm, 大小与高分子链段相当, 其中, 密度较大的无机内核能抑制聚合物分子的链运动而赋予杂化材料良好的耐热性能, 相应的有机取代基和高分子链则赋予杂化材料良好的韧性和可加工性, 使材料同时具备有机聚合物和无机陶瓷的基本特征, 因此被称为新一代高性能聚合物材料^[3]. 惰性取代基 POSS 主要用作添加剂, 通过机械共混与各种聚合物混合加工. 由于惰性取代基 POSS 与聚合物的相容性较差, 分子之间并未形成共价键, 而反应性基团可使其通过接枝或聚合反应与聚合物之间以化学键结合在一起, 实现分子层次上的均匀分散. 近年来, 越来越多的研究者倾向于合成和研究带有活性基团的 POSS 纳米分子^[4,5].

多面体低聚八氨基苯基硅倍半氧烷 $[(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiO}_{1.5})_8]$, octa(aminophenyl)silsesquioxane, 缩写为 OAPS]由于其良好的热稳定性及化学反应性, 可以与多种化学基团进行反应, 如环氧基、氰基、异氰酸酯基和酸酐等基团进行反应, 已经应用于环氧树脂、氰酸酯、聚氨酯和聚酰亚胺等聚合物中, 使聚合物具有更好的热性能和介电性能等^[4~10]. 但由于 OAPS 的制备过程较复杂, 合成时间较长, 成本较高, 且放大困难, 故 OAPS 在聚合物中的应用仅局限于对小制品的性能研究阶段.

在本文中, 我们使用了文献中的三种方法对 OAPS 进行了合成研究, 然后对 OAPS 的合成方法进行了改进, 大大缩短了其反应时间, 间接的节约了成本, 合成量级达到 10 g 级, 为 OAPS 的应用试验奠定了基础.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

红外分析(FTIR): 美国 Nicolet 6700 FTIR 傅立叶变换红外仪, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32, 光谱采集速率为 0.6329, 检测器类型为 DTGS/KBr; 核磁共振谱分析: 德国 Bruker DMX400 核磁共振谱仪, 扫描次数为 64 次; 元素分析: 德国生产的 Vario EL III 元素分析仪; 凝胶渗透色谱(GPC)分析: Waters 的凝胶渗透色谱系统, 使用 Waters 2414 RI 探测器, Waters HT3, HT4, HT5 色谱柱, 以聚苯乙烯作标样, 四氢呋喃为流动相, 检测温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

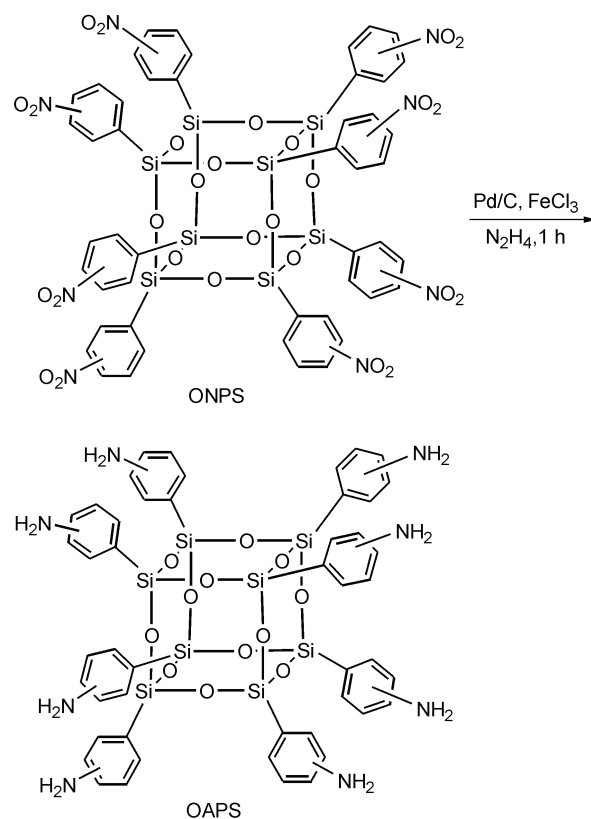
八苯基硅倍半氧烷: 纯度 97%, 美国 Hybrid Plastics 公司; 发烟硝酸、 Na_2CO_3 、乙醇、六水合三氯化铁、水合肼、乙酸乙酯、无水硫酸钠、正己烷均为市售分析纯; 四氢呋喃为市售色谱纯; 5% Pd/C 催化剂: 宝鸡瑞科有限公司.

1.2 八硝基苯基硅倍半氧烷 $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiO}_{1.5})_8$, octa(nitrophenyl)silsesquioxane, 缩写为 ONPS)的制备

文献中合成 NPS 一般均采用 Laine 等^[11]给出的条件, 我们对其合成条件做出改进, 改进后的合成过程为: 在烧杯中加入 8 mL 蒸馏水, 边搅拌边缓慢加入 82 mL 发烟硝酸, 配制成为约 90 mL 质量分数为 90.06% 的硝酸, 待用. 在冰水浴下, 向装有电动搅拌器和温度计的 500 mL 三口烧瓶中加入 90 mL 已配制好质量分数为 90.06% 的硝酸. 搅拌一段时间使体系温度达到 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. 期间称量 15 g 八苯基硅倍半氧烷(OPS, 14.5 mmol), 在 30 min 内加入烧瓶使溶解均匀. 加料结束后, 在冰水浴低温下持续搅拌约 30 min, 接着在室温下搅拌 20 h. 反应结束后, 将反应混合物倾入约 150 g 去离子水冰中, 立刻出现淡黄色沉淀. 抽滤, 用质量分数为 5% 的 Na_2CO_3 水溶液洗涤沉淀至中性, 再用乙醇洗涤三次. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥, 得淡黄色样品, 记为 NPS, 产率 90% 以上. Anal. calcd for $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiO}_{1.5})_8$: C 41.34, H 2.30, N 8.04; found C 41.30, H 2.51, N 8.04.

1.3 八氨基苯基硅倍半氧烷(OAPS)的制备

OAPS 合成过程如图式 1 所示. 称取 15 g 八硝基苯基硅倍半氧烷(ONPS, 10.74 mmol, $-\text{NO}_2$ 86.1 mmol), 加



图式 1 OAPS 合成过程
Scheme 1 Synthesis of OAPS

入带回流冷凝管、恒压滴液漏斗和氩气保护的 500 mL 的三口烧瓶中, 用 120 mL 四氢呋喃溶解, 然后加入 1.83 g 5% Pd/C 催化剂, 0.6 g 六水合三氯化铁(2.22 mmol), 加热升温至 60 °C, 开始缓慢滴加 48 mL 80%水合肼, 约 30 min 滴完, 滴加过程中逐渐放出大量气体, 滴加完毕后, 回流反应 1 h. 反应毕, 反应液倒入烧杯中, 加入 120 mL 乙酸乙酯, 静置待黑色催化剂 Pd/C 层与有机层分开, 有机层过滤, 用 360 mL 饱和食盐水洗涤三次, 用无水硫酸钠干燥, 倾入 1000 mL 正己烷中, 析出白色沉淀物, 抽滤, 真空烘箱 50 °C 干燥. 得产物 9.8 g, 产率 79.0%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 7.7~6.2 (m, Ar, 2.0H), 4.9 (s, -NH₂, 1.0H); IR (KBr) ν : 3454, 3350, 1595, 1078 cm^{-1} . Anal. calcd for (NH₂C₆H₄SiO_{1.5})₈: C 49.96, H 4.16, N 9.71; found C 49.86, H 4.38, N 9.31.

2 结果讨论

表 1 为实验过程中我们所尝试的所有合成 OAPS 方法对比, 从表 1 可以看出, 总共使用了 6 种不同的方法来尝试合成 OAPS, 分别为方法 1~6. 方法 6 为本文改进的合成方法(实验部分 1.3 节). 和方法 6 对比, 方法 1~5 把合成过程中的催化剂、还原剂或溶剂按照表 1 进行了替换. 方法 1、方法 3 和方法 4 是文献中报道过的合成方法, 方法 2、方法 5 和方法 6 为自己改进后所尝试的三种方法, 但方法 2 和方法 5 都未得到目标产物 OAPS, 只有方法 6 得到了目标产物 OAPS.

2.1 文献中三种合成 OAPS 方法比较

在我们的对比实验中, 使用了文献中仅有的合成 OAPS 的三种方法.

最初合成 OAPS 的方法是 2001 年 Laine^[11]的方法(表 1 中方法 1), 以后很多研究者都参考其合成了 OAPS, 实验方法也都进行了小幅改进^[4~8,12]. 此方法中, 三乙胺的去除是最主要的问题, 因为三乙胺可以与 OAPS 中的 -NH₂ 通过氢键结合生成不溶于 THF 的胶状物, 给后

处理带来很大的影响. 按照文献[11]的处理过程, 最终得到的产物有大量不溶于 THF 的物质存在. 在文献[12]中三乙胺通过旋蒸的方法除去, 但我们在实验过程中, 通过旋蒸的方法并不能完全除去三乙胺. 且文献中反应时间不一, 为 5~24 h. 图 1 为使用方法 1、方法 5 和方法 6 得到的产物红外对比图, 从图中可看到, 照文献[11]所得 OAPS 产物(方法 1 产物)-NH₂ 在 3380 cm^{-1} 处的峰被三乙胺影响, 峰形发生了变化.

2006 年, 杜建科在其博士论文中使用方法 4 合成了 OAPS^[13], 但甲酸铵的还原能力较弱, 反应 20 h 都不一定能使 ONPS 中硝基完全转化, 产物红外图中经常会出现未反应硝基的峰. 在我们实验过程中, 硝基完全转化的概率只有 30%左右.

杜建科博士论文中也提出使用方法 3 合成 OAPS, 2007 年 Zhang 等^[14]也通过方法 3 合成了 OAPS. 但两人在催化剂和还原剂用量上有很大的区别, 按照文献[14], 活性炭的用量为 4 g (5 g ONPS, 40 mL THF), 其反应结束后整个反应体系呈胶状固体, 且已经无法按照文献后处理方法进行处理; 而按照杜建科的合成过程, 最后得到产物中含有大量未反应完全的硝基存在. 故改进实验, 按照杜建科的催化剂用量, 提高还原剂用量, 还原剂照文献[14]中的用量合成出了纯度很高的 OAPS, 但其产率很低, 只有 30%~40%. 原因可能是活性炭极强的吸附能力, 吸附了大部分 OAPS, 且将活性炭置于 THF 中也无法进行脱附. 另外, 由于活性炭颗粒很细, 给后处理过滤带来很大的不方便.

2.2 溶剂和回流温度对反应体系的影响

因为三乙胺盐可溶于 DMF, 针对方法 1 中三乙胺的问题, 故尝试使用 DMF 为溶剂进行 OAPS 的合成实验(方法 2), 但最终产物中存在大量的硝基, 几乎不存在氨基. 原因是反应温度为 60 °C, 未达到 DMF 的沸点, 反应体系并未充分沸腾, 没有回流作用. 一般对于脱氢反应而言, 如果取消回流, 将反应体系在低于沸点的温度

表 1 六种 OAPS 合成方法对比
Table 1 Comparison of six synthesis methods of OAPS

Method	Catalyst	Reductant	Solvent	Conversion of -NO ₂ to -NH ₂	Product treatment	Yield	Reaction time/h	Reference
1	5% Pd/C	HCOOH, N(CH ₂ CH ₃) ₃	THF	Good	Difficult	62.8%	5~24	[4~8,11,12]
2	5% Pd/C	HCOOH, N(CH ₂ CH ₃) ₃	DMF	Bad	Difficult	—	10	—
3	C, FeCl ₃	N ₂ H ₄ •H ₂ O	THF	Good	Difficult	30~40%	10	[13,14]
4	5% Pd/C	NH ₃ COOH	THF	Normal	Easy	82.1%	15~20	[13]
5	5% Pd/C	N ₂ H ₄ •H ₂ O	THF	Bad	Easy	—	10	—
6	5% Pd/C, FeCl ₃	N ₂ H ₄ •H ₂ O	THF	Good	Easy	79.0%	1	—

注: 反应温度均为 60 °C.

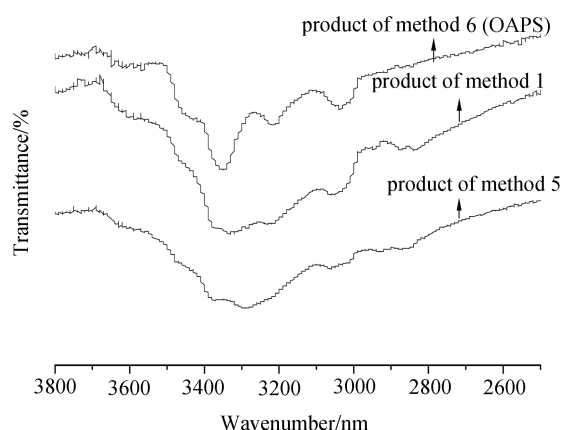


图1 方法6产物OAPS和方法1、方法5产物红外图对比
Figure 1 Comparison of the FTIR spectra of the products of method 1, 5 and 6

下机械搅拌, 转化 10~20%后, 反应将停止. 说明沸腾的机械作用有利于从催化剂表面脱除氢, 使后续反应加快, 类似的解释还包括生成的胺具有极强的化学吸附作用, 沸腾有利于反应物向催化剂表面扩散和产物的脱附^[13]. 此外, 如果氢给予体的挥发性大于硝基化合物, 在沸腾条件下能提高吸附效率, 在 OAPS 的合成过程中, 显然氢给予体的挥发性大于硝基化合物. 因此, 回流对反应具有非常重要的影响.

2.3 新反应体系的建立

在文献[15~17]中, 硝基化合物均通过 5% Pd/C 催化剂和水合肼被还原为相应的氨基化合物. 所以我们尝试了用 5% Pd/C 催化剂和水合肼对 ONPS 进行还原(方法 5). 在反应产物的红外光谱中(图 1), 硝基在 1530 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} 处的峰全部消失, 但可以观察到 3290 cm^{-1} 处一个很大的 -OH 峰. 我们分析合成产物可能为 ONPS 向 OAPS 还原过程中的中间体-含有羟胺苯基和二

羟胺苯基的硅倍半氧烷. 这由方法 5 产物核磁谱图中 -OH 的出现给予了证实, 在图 2 中, δ 8.0~8.5 处为羟胺中氢质子的峰, δ 4.5~5.4 处为和氮原子相连氢质子的振动峰, δ 6.3~7.3 处为产物苯环上质子的振动峰, 其它的峰可能是产物中残存溶剂的峰, 因为羟胺中的 -OH 可以与溶剂中的氢原子形成氢键, 使溶剂不易除去. 在图 2 中, δ 8.0~8.5, 6.3~7.3 及 4.5~5.4 三处振动峰峰面积比约为 5:16:3, 根据峰面积比例可推算出羟胺基团和二羟胺基团的比例约为 6:2. 根据羟胺基团和二羟胺基团的比例可以计算出方法 5 产物 C, H, N 元素的理论质量分数分别为 43.8%, 3.65%, 8.52%, 实际测试结果分别为 C%=43.3%、H%=4.28%、N%=8.17%. 由 N 质量分数也可推测出硝基并没有完全转化为氨基, 因为 OAPS 中 N 质量分数理论值为 9.7%, 而方法 5 产物测试结果远低于此值, 所以合成过程中出现了基团分子量大于氨基的羟胺和二羟胺. 对比方法 4、方法 5 及方法 6, 反应中间体的生成和水合肼和三氯化铁有密切的关系.

在方法 5 的基础上, 我们在反应体系中加入了适量的三氯化铁, 实现了 1 h 快速催化合成 OAPS, 最终, 建立了合成 OAPS 新的反应体系, 且产率和转化率都很稳定, 后处理过程也较简单.

2.4 OAPS 的表征

通过新方法(方法 6)OAPS 合成体系的确立, 已成功地多次合成了纯度很高的 OAPS. 图 3 为新体系 OAPS 产物红外光谱与 ONPS 对比图. 从图 3 中可以观察到, OAPS 红外光谱图中, 1530 和 1350 cm^{-1} 处硝基峰完全消失, 伴随着 -NH₂ 的出现, 3216, 3350 和 3454 cm^{-1} 出现三个伯氨基特有的吸收峰(参见图 1), 1595, 1484, 1434 cm^{-1} 为苯环骨架振动吸收峰, 1078 cm^{-1} 为 Si—O—Si 键的吸收峰. 主要吸收峰与文献^[11]中的数据吻合.

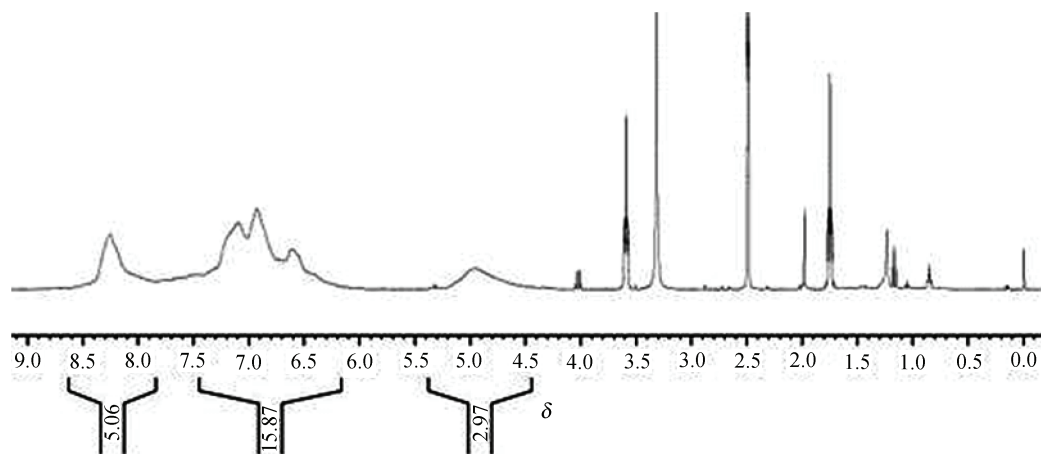


图2 方法5产物核磁图
Figure 2 ¹H NMR of the product of method 5

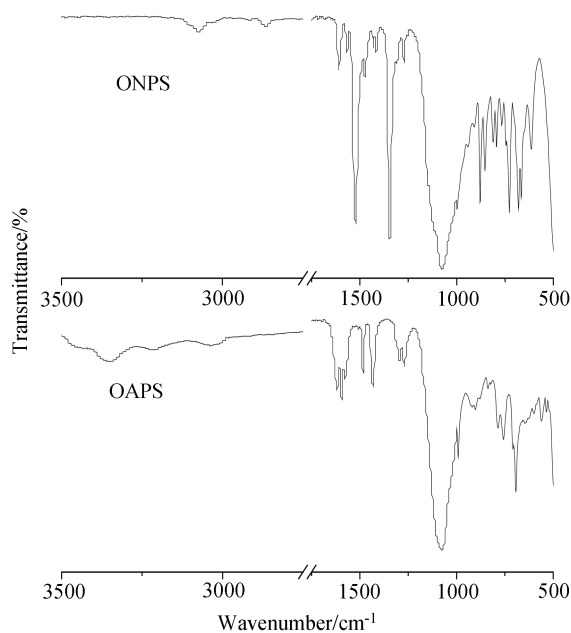


图3 ONPS 与新体系 OAPS 红外谱图对比

Figure 3 FT-IR spectra of ONPS and OAPS (method 6)

图4为新体系 OAPS 产物 ^1H NMR 谱图。由于 $-\text{NH}_2$ 基团的电子诱导效应，使苯环氢的化学位移向高场移动，在图4中， δ 6.2~7.7 处振动峰为苯环上氢质子的振动峰， δ 4.5~5.4 处为 $-\text{NH}_2$ 中氢质子的振动峰，两者峰面积比为 2:1，证明了实验所得产物每个分子上含有 8 个氨基。与方法3和方法4得到的产物核磁图一致。

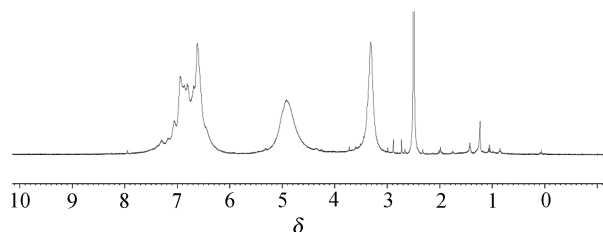
图4 新体系 OAPS 产物 ^1H NMR 谱图Figure 4 ^1H NMR spectra of OAPS (method 6)

图5为新体系 OAPS 产物 GPC 谱图，表2为不同方法合成 OAPS 产物 GPC 结果，从表2可以看出，三种不同方法合成所得 OAPS 的纯度相当。其数均分子量与理论值的偏差主要原因是 OAPS 的笼型结构与标准样聚苯乙烯的结构有较大差别，分子量分布为 1.037，说明其为单分子分散体系。

2.5 不同方法合成 OAPS 反应机理分析

方法4和方法5仅由于还原剂不同，两种方法制备产物不同，表明催化剂一致的情况下，还原剂对产物有很大的影响。因为还原剂为甲酸铵时，反应过程是一个氢化转移过程；而当还原剂是水合肼时，反应过程是脱

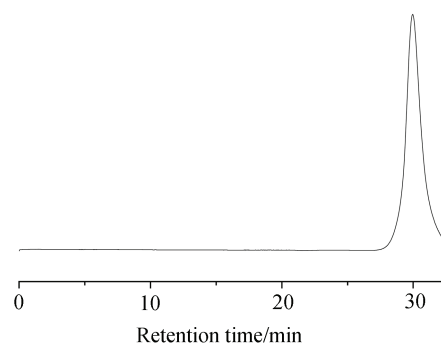


图5 新体系 OAPS 产物 GPC 谱图

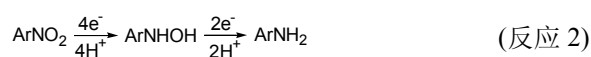
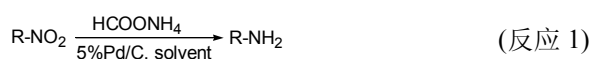
Figure 5 GPC result for OAPS (method 6)

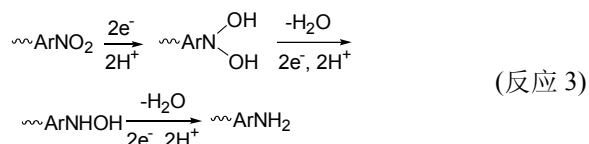
表2 不同方法合成 OAPS 产物 GPC 结果

Table 2 GPC result for OAPS of different methods

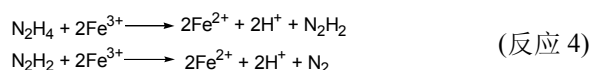
OAPS	Retention time at peak	M_n	M_w	M_w/M_n
Method 6	29.956	1470	1526	1.037
Method 4	29.933	1394	1423	1.021
Method 3	29.933	1416	1451	1.025

氢-氢化过程。Wiener 等^[18]研究表明，甲酸铵为还原剂时，反应过程中除硝基化合物和相应的氨基化合物外，没有亚硝基化合物或相应的羟胺衍生物等中间产物出现，是一个氢化转移过程(反应1)。而 Larsen 等^[19]通过对碳催化水合肼还原硝基苯的反应机理，发现不存在亚硝基苯的中间体，证明硝基还原首先经过 4 电子转移生成羟胺，再经过 2 电子转移得到苯胺，是一个脱氢-氢化过程(反应2)。但 Larsen 等只是通过核磁验证了羟胺中间产物的出现，并没有分离得到其中间体。而在方法5的反应条件下，我们分离得到了含羟胺和二羟胺的中间体(表征见2.3节)。没有得到最终产物 OAPS 的原因可能是 Pd/C 催化剂中金属 Pd 的含量很少，导致催化活性没有 FeCl_3 的高所致。Larsen 认为硝基经过 4 电子直接转移生成羟胺，而没有经过 2 电子转移生成亚硝基的过程。根据得到的中间体结构推论，在 ONPS 向 OAPS 转化的过程中，存在经过 2 电子转移生成二羟胺的过程，在产物5的氢核磁谱图中(图2)，羟基和仲胺氢质子是苯环上氢质子的一半，证明没有亚硝基的出现。之后大部分二羟胺经过脱水、加氢的过程直接生成羟胺。如果体系中有 FeCl_3 存在，羟胺会继续经过脱水加氢的过程生成氨基。故推测，ONPS 向 OAPS 转移的历程如反应3所示：

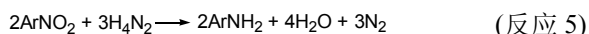




在水合肼催化芳香硝基化合物过程中,除了硝基化合物的反应历程外,水合肼的反应历程也是研究的重点.文献中普遍认为水合肼最终被催化反应为氮气和氨.如文献[13]中杜建科认为催化过程中水合肼反应过程如反应 4:



然后,活性炭或者 Pd/C 催化剂吸附 H^+ ,对 ONPS 进行还原,生成 OAPS 和水,整个反应过程如反应 5.



水合肼受热分解时,会产生 N_2 、 H_2 和 NH_3 ,如反应 6,金属,如铜、铁、钯及其化合物,可催化水合肼的分解过程.



将 1.3 节反应体系(方法 6)同比减小为 1/12 以节约成本,反应过程中将反应气体通过乳胶管置于 10 mL 水中.照方法 3 反应 1 h 后,水溶液的 pH 值为 8~9 之间.照方法 6 反应 1 h 后,水溶液的 pH 值变为 10~11 之间.且用玻璃棒蘸取少量浓盐酸置于气体出口处,均会发现有白色烟雾的生成,证明反应过程中放出氨气,且水溶液的 pH 值不同则证明方法 6 具有更高的反应速率和催化活性.对比两种方法 1 h 后的产物红外图可发现方法 6 产物硝基峰已经完全消失,而方法 3 产物硝基峰还很明显.二者催化效率的差别原因之一是 Pd/C 催化剂和活性炭催化剂的区别,活性炭具有发达的空隙结构,大的比表面积和优良的吸附性能^[20];Pd/C 催化剂是微晶型催化剂,金属 Pd 以微晶方式分布在活性炭微孔表面,溶解于反应液中的 H_2 或 H^+ 吸附在 Pd 微晶表面并形成 Pd—H 键, H—H 被活化^[21],再加上体系中的 FeCl_3 ,使得催化效率成倍增加.

经过以上分析推断,在 ONPS 到 OAPS 的反应中,水合肼主要生成氮气和氢气, Pd/C 催化剂吸收反应液中的 H_2 吸附在 Pd 微晶表面并形成 Pd—H 键, H—H 被活化, ONPS 被催化生成含有羟胺苯基和二羟胺苯基硅倍半氧烷中间产物;当体系中存在金属催化剂 FeCl_3 时,中间产物被还原为 OAPS;待 ONPS 完全转化为 OAPS 后,剩余水合肼不需要向体系继续提供氢质子,主要被反应为氮气和氨气.

3 结论

在由 ONPS 还原制备 OAPS 的反应体系中,通过调整催化剂、还原剂和溶剂,用多种方法合成目标产物 OAPS,分析了各种方法中存在的缺点,或反应时间长,或产率低,或后处理困难,或重复性不好等.最后确定反应体系为:以 ONPS 为原料,使用复合催化剂:5% Pd/C 和 FeCl_3 ,水合肼为还原剂,在四氢呋喃溶液中反应 1 h 合成了 OAPS.相比文献中已有的合成方法,此体系原料易得,合成过程简单且稳定,催化效率高,产率高,反应周期短.通过 FTIR、 ^1H NMR、GPC 对产物进行了表征,证明了硝基的完全转化和产物的纯度.当只使用 5% Pd/C 作为催化剂时,分离出 ONPS 向 OAPS 转化过程中的一种含有羟胺和二羟胺基团的中间体,并用红外,核磁和元素分析对其进行了简单的表征.根据反应中间体情况分析了 OAPS 合成机理,认为 ONPS 中的硝基先经过 2 电子转移转化为二羟胺化合物,然后经过脱水加氢生成羟胺化合物,最后再经过脱水加氢生成 OAPS;在 ONPS 到 OAPS 还原过程中,水合肼主要生成氮气和氢气,向反应体系提供氢质子,待 ONPS 完全转化为 OAPS 后,剩余水合肼不需要向体系继续提供氢质子,水合肼被反应为氮气和氨气.

References

- Lickiss, P. D.; Rataboul, F. *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 1.
- Cordes, D. B.; Lickiss, P. D.; Rataboul, F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081.
- Du, J.-K.; Yang, R.-J. *Fine Chem.* **2005**, *6*, 409 (in Chinese). (杜建科, 杨荣杰, 精细化工, **2005**, *6*, 409.)
- Nagendiran, S.; Alagar, M.; Hamerton, I. *Acta Mater.* **2010**, *58*, 3345.
- Iyer, P.; Coleman, M. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 2691.
- Choi, J.; Kim, S. G.; Laine, R. M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 99.
- Asuncion, M. Z.; Laine, R. M. *Macromolecules* **2004**, *40*, 555.
- Liu, H. Z.; Zheng, S. X. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 196.
- Guo, H. Q.; Meador, M. A. B.; Mccorkle, L.; Quade, D. J.; Guo, J.; Hamilton, B.; Cakmak, M.; Sprowl, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 546.
- Cho, H. S.; Liang, K. W.; Chatterjee, S.; Pittman, C. U. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2006**, *15*, 541.
- Tamaki, R.; Tanaka, Y.; Asuncion, M. Z.; Choi, J.; Laine, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12416.
- Ervithayasuporn, V.; Wang, X.; Gacal, B.; Gacal, B. N. *J.*

- Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2193.
- 13 Du, J.-K. *Ph.D. Dissertation*, Beijing Institute of Technology, Beijing, **2006** (in Chinese).
(杜建科, 博士论文, 北京理工大学, 北京, **2006**.)
- 14 Zhang, J.; Xu, R. W.; Yu, D. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103, 1004.
- 15 Ye, C.-C.; Yin, Z.-H.; Gao, H.-L.; Meng, W.; Sun, H. Z. *Journal of Central South University of Forestry & Technology* **2008**, 28, 160 (in Chinese).
(叶翠层, 殷作虎, 高海丽, 孟维, 孙汗洲, 中南林业科技大学学报, **2008**, 28, 160.)
- 16 Fu, G.-Y.; Zhang, G.-H.; He, X.; Huang, B. *New Chem. Mater.* **2009**, 3, 88 (in Chinese).
(付桂云, 张国辉, 何旭, 黄斌, 化工新型材料, **2009**, 3, 88.)
- 17 Chen, M.-W.; Gan, L.-Z. *J. East China Institute of Chemical Technology* **1985**, 11, 105 (in Chinese).
(陈敏为, 甘礼雅, 华东化工学院学报, **1985**, 11, 105.)
- 18 Wiener, H.; Sasson, Y.; Blum, J. *J. Mol. Catal.* **1986**, 35, 277.
- 19 Larsen, J. W.; Freund, M.; Kim, K. Y.; Sidovar, M.; Stuart, J. L. *Carbon* **2000**, 38, 655.
- 20 Zhao, B.; Han, W.-F.; Huo, C.; Liu, H.-Z. *J. Zhejiang Univ. Technol.* **2004**, 32, 131 (in Chinese).
(赵波, 韩文峰, 霍超, 刘化章, 浙江工业大学学报, **2004**, 32, 131.)
- 21 Chen, Y.-J. *Chemical Reaction Engineering and Technology* **2002**, 18, 275 (in Chinese).
(陈筱金, 化学反应工程与工艺, **2002**, 18, 275.)

(A1110211 Cheng, F.)