

环梯形聚苯基硅倍半氧烷的硝化研究

吴义维 范海波 杨荣杰*

(北京理工大学材料学院 国家阻燃材料工程技术研究中心 北京 100081)

摘要 以环梯形聚苯基硅倍半氧烷(CL-PPSQ)为原料, 采用 $\text{HNO}_3\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$ 硝化体系, 在不同的条件下对其进行硝化, 制备得到含硝基基团的 $\text{NO}_2\text{-PPSQ}$ 。使用 GPC、TGA、 $^1\text{H NMR}$ 、FTIR、元素分析等测试手段对硝化产物进行表征。结果表明, 75% $\text{HNO}_3\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$ 硝化过程温和, 硝化能力适中, 制备得到分子链不断裂且实现了苯基完全一硝化的硝化产物。对不同硝化试剂的硝化机理进行了分析, 在发烟硝酸、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 中, NO_2^+ 为硝化活化剂, 硝化能力强, 会导致 CL-PPSQ 分子链断裂; 对于 $\text{HNO}_3\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$ 体系, $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ 为主要的硝化活化剂, 硝化能力适中。

关键词 有机-无机杂化材料; 环梯形聚苯基硅倍半氧烷; 硝化反应机理

Nitration Study of Cyclic Ladder Polyphenylsilsesquioxane

Wu, Yiwei Fan, Haibo Yang, Rongjie*

(School of Materials Science & Engineering, National Engineering Technology Research Center of Flame Retardant Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract How to promote polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) compatibility with polymers is always the key point of the research on POSS. Introduction of nitro groups into the POSS by nitration is an important method for improving the compatibility between POSS and other polymers. GPC, TGA, $^1\text{H NMR}$, FTIR and element analysis were used to characterize the structures of the products nitrated from cyclic ladder polyphenylsilsesquioxane (CL-PPSQ) by several kinds of nitration agents, including fuming nitric acid, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ and $\text{HNO}_3\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$. The results showed that $\text{NO}_2\text{-CL-PPSQ}$ was prepared using 75% $\text{HNO}_3\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$ through a moderate nitration process, meanwhile the cyclic structure of PPSQ was remained, and $\text{NO}_2\text{-CL-PPSQ}$ of one nitryl group on every phenyl could be prepared. At the same time, the nitration mechanisms using different nitration reagents were analyzed. NO_2^+ , which broke the chemical structure of CL-PPSQ, could be found in the fuming nitric acid and $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ (KNO_3) systems. With regard to the $\text{HNO}_3\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$ system, the main activator was $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ which had appropriate nitration ability. In brief, cyclic ladder polynitrophenylsilsesquioxanes have good solubility in organic solvent, good dispersion in the resin matrix and nitro groups with reaction activity at the same time. The successful synthesis of this polymer provides a precursor for subsequent amination, alkynyl, azide reaction.

Keywords inorganic-organic hybrid materials; cyclic ladder polyphenylsilsesquioxane; nitration mechanism

多面体低聚硅倍半氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)指分子式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 的聚硅氧烷, 其中侧基 R 是与硅原子直接相连的各种基团。POSS 分子结构上既含无机硅氧烷的“骨架”结构, 又可以通过侧基引进有机基团。密度较大的无机含硅内核能抑制它的链运动而赋予其良好的耐热性能, 相应的有机侧基则赋予其良好的韧性和可加工性, 这种典型的无机-有机杂化材料同时具备有机聚合物和无机陶瓷的基本特

征。因此, 与一般的含硅树脂相比, POSS 具有更优异的两亲性、耐热性、电绝缘性、耐候性、耐辐照性、耐化学药品性及阻燃性等^[1~4]。

聚苯基硅倍半氧烷(polyphenylsilsesquioxane, PP-SQ)近些年来受到广泛的关注与研究, PPSQ 除具有 POSS 的优异性能外, 还具有优良的成膜性及在有机溶剂中良好的溶解性, 已被用于阻燃材料、超疏水材料、耐烧蚀材料、低介电材料、光敏材料等^[5,6]。制备 PPSQ

* Corresponding author. E-mail: yjrj@bit.edu.cn

Received December 14, 2016; revised January 20, 2017; published online March 1, 2017.

Project supported by the International Science & Technology Cooperation Program of China (No. S2014ZR0465) and the National Natural Science Foundation of China (No. 51273023).

国际科技交流合作(No. S2014ZR0465)、国家自然科学基金(No. 51273022)资助项目。

的衍生物是进一步提高 PPSQ 与有机聚合物相容性的方法, 但由于其较高的化学稳定性, 使其衍生物的制备较为困难. PPSQ 最重要的一个衍生化学反应是对苯环进行硝化反应, 硝化产物在聚合物树脂基体中的分散性得到改善^[7,8]. 同时, 根据范海波等关于 POSS 衍生物的制备及应用的研究表明, 硝基 POSS 可以通过氨基化反应、炔基化反应等制得含有不同官能团的 POSS^[9~11], 应用于环氧树脂、氰酸酯、聚氨酯、聚酰亚胺和芳炔树脂等聚合物中, 使聚合物具有更好的热性能、机械性能和介电性能等^[12]. Kim 等^[13]通过缩聚制备得到了分子量高达 2.5×10^4 的 PPSQ, 并使用浓度为 90 wt% 的发烟硝酸对其进行了硝化, 发现产物分子量急剧下降到 1800, 多分散性系数(PDI)从 2.49 降到 1.34. 原因在于发烟硝酸的硝化活性过强, 破坏了 PPSQ 的分子结构.

本实验室在 PPSQ 的合成研究基础上, 深入系统地研究 PPSQ 的合成方法和结构进行了研究, 制备出环梯形结构的聚苯基硅倍半氧烷(cyclic ladder polyphenyl-silsesquioxane, CL-PPSQ)^[14,15], 结构式如图 1 所示, 可以看出所合成的 PPSQ 是两种规整的化学结构的混合物, 两种结构的化学通式分别为 $((\text{Ph})_2\text{Si}_2\text{O}_3)_n$ 和 $((\text{Ph})_2\text{Si}_2\text{O}_3)_n\text{O}(\text{Ph})\text{SiOH}$, 其中 n 的取值范围在 4 以上.

在本文中, 我们采用较为温和的 HNO_3 -(CH_3CO)₂O 硝化体系, 对 CL-PPSQ 的硝化反应性质进行了研究, 制备了环梯形硝基苯基硅倍半氧烷 NO_2 -PPSQ, 并对硝化机理进行了分析.

1 结果与讨论

1.1 硝化方法的比较

参考范海波等^[9,16,17]八硝基苯基硅倍半氧烷(ONPS)的制备方法, 设计了一系列 PPSQ 的硝化方法如表 1 所示.

表 1 中, 所采用的前三种方法参考的是范海波^[16]合成笼型硝基苯基硅倍半氧烷的方法并做了小幅改进. 此方法中, 数均分子量发生了较大程度的降低. 在硝化实验中也采用普通的硝磺混酸体系对 PPSQ 进行了硝化尝试, 如方法 4、方法 5 所示, 仍然未能解决分子量降低的问题. 为了实现硝化过程分子量不锐减的目的, 又尝试采用了较为温和的 HNO_3 -(CH_3CO)₂O 硝化体系进行硝化试验, 如方法 6、方法 7 和方法 8 所示, 都实现了 PPSQ 的部分苯基硝化, 且分子量未发生降低, 但三种方法的硝化产物氮含量存在一定差异. 下文中统一以 NO_2 -

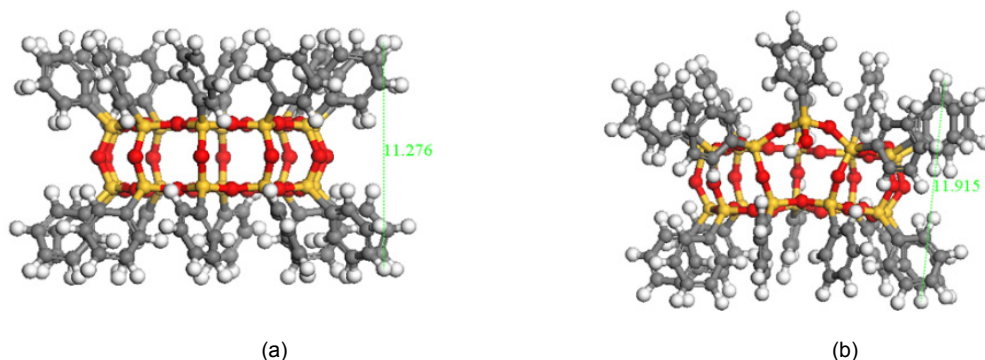


图 1 CL-PPSQ 的化学结构式

Figure 1 Chemical structure of CL-PPSQ

(a) Complete cycle, (b) cycle with only one SiOH group

表 1 NO_2 -PPSQ 合成方法对比

Table 1 Comparison of synthesis methods for NO_2 -PPSQ

Method	$T/^\circ\text{C}$	Nitrating reagent (mL or g) ^a	t/h	M_n^b	PDI^c	N/wt%	Reference
1	20	90 wt% HNO_3 (6)	20	1634	1.067	7.96	
2	20	86 wt% HNO_3 (6)	20	1849	1.115	7.42	[13, 9, 16~19]
3	20	84.5 wt% HNO_3 (6)	20	1864	1.119	6.83	
4	0	65 wt% HNO_3 (6)+98 wt% H_2SO_4 (6)	1	1866	1.116	7.93	[18, 19, 21~24]
5	0	KNO_3 (2.5)+98 wt% H_2SO_4 (10)	1	1649	1.057	7.21	[18, 19]
6	25	65 wt% HNO_3 (3)+99 wt% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (10) ^d	1.5	3088	1.364	3.30	
7	25	65 wt% HNO_3 (3)+99 wt% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (10) ^e	1.5	3102	1.375	4.21	
8	25	65 wt% HNO_3 (3)+99 wt% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (10) ^e	3	3278	1.655	4.81	[18, 19, 23, 24]
9	25	70 wt% HNO_3 (3)+99 wt% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (10) ^e	3	3876	1.430	6.01	
10	25	75 wt% HNO_3 (3)+ $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (10) ^e	3	4110	1.462	7.89	

^a mL: HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; g: KNO_3 . ^b $M_n(\text{CL-PPSQ})=3053$. ^c $\text{PDI}(\text{CL-PPSQ})=1.362$. ^d HNO_3 : mix HNO_3 with $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ first; ^e HNO_3 : mix HNO_3 with PPSQ first.

PPSQ-x 指代采用表 1 中硝化方法 x 所得的硝化产物。

1.2 $\text{HNO}_3\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$ 硝化体系的建立

与发烟硝酸和含有浓 H_2SO_4 的硝化体系相比, $\text{HNO}_3\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$ 硝化体系更加温和, 也常用于硝化反应中。方法 6 参考之前采用的实验方法, 先将浓硝酸与乙酸酐混合, 再加入 PPSQ 中, 控温 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 1.5 h。在浓硝酸和乙酸酐混合的过程中, 发现有红棕色 NO_2 气体生成, 考虑到 NO_2 有可能作为活性中心参与反应, 故在方法 7、方法 8 中采用了先混合硝酸和 PPSQ, 充分混匀后, 再将乙酸酐缓慢滴入反应体系中的加料方式, 分别反应 1.5、3 h。

图 2 是三种方法的硝化产物以及笼型硝基苯基硅倍半氧烷与原料 CL-PPSQ 的 FT-IR 谱图对比, 从图中可看出, 相比较 CL-PPSQ 的红外谱图, 可发现在 1524 和 1346 cm^{-1} 处有中等强度的 NO_2 的吸收峰出现, 表明在此反应条件下 CL-PPSQ 可被硝化, 但与 ONPS 在相应位置硝基吸收峰相比有着较明显的强度差异, 可见未实现苯基的完全一硝化。

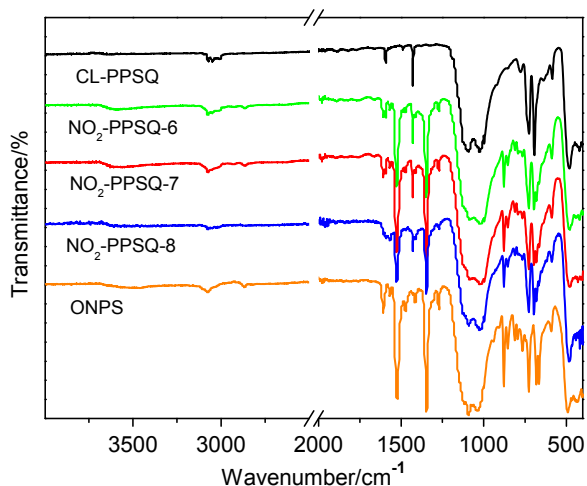


图 2 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-6}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-7}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-8}$ 和 ONPS 以及 CL-PPSQ 红外谱图

Figure 2 FTIR spectra of $\text{NO}_2\text{-PPSQ-6}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-7}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-8}$, ONPS and CL-PPSQ

同时, 图 3 和表 1 中的 GPC 结果表明, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-6}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-7}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-8}$ 的 M_n 与 CL-PPSQ 相比, 均稍有增高, PDI 变化不大; 而与方法 1~5 的硝化产物相比, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-6}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-7}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-8}$ 的 M_n 和 PDI 都要高出很多, 表明使用 $\text{HNO}_3\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$ 体系对 CL-PPSQ 进行硝化反应得到了分子结构未发生破坏的硝化产物。

1.3 $\text{HNO}_3\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$ 体系硝化程度分析

$\text{HNO}_3\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$ 体系能够实现对 CL-PPSQ 温和稳定的硝化, 但由于硝化剂 HNO_3 浓度较低, 可能的硝

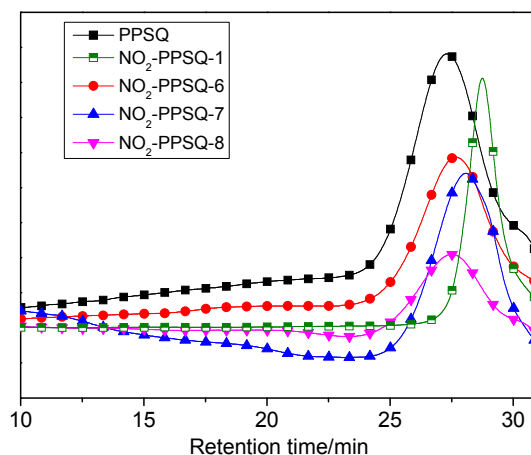


图 3 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-1}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-6}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-7}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-8}$ 和 CL-PPSQ 的 GPC 图

Figure 3 GPC results for $\text{NO}_2\text{-PPSQ-1}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-6}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-7}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-8}$ and CL-PPSQ

化反应活性中心 $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ 浓度也偏低, 在反应 3 h 后, 元素分析结果显示, 产物 N 含量稳定在 4.8% 左右, 一硝化程度约为 59.8%。在反应过程中可以观察到, 高浓度的 HNO_3 与 $(\text{CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$ 混合放热, 促使其释放出红棕色气体, 将反应气体通过乳胶管置于 10 mL 水中。反应 10 min 后, 水溶液显酸性, 推断产生气体为 NO_2 。 NO_2 气体的量取决于 HNO_3 浓度, 反应体系内 NO_2^+ 、 $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ 浓度也取决于 HNO_3 浓度(Eq. 1), 几种可能参与硝化反应的活性中心浓度都会随着 HNO_3 浓度升高而升高, 故在方法 8 的基础上, 提高 HNO_3 浓度, 观察产物的硝化程度能否得到提高。

图 4 是三种不同浓度下的 HNO_3 反应体系得到的 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-8}$ 、 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-9}$ 以及 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ 硝化产物的红外吸收光谱图。

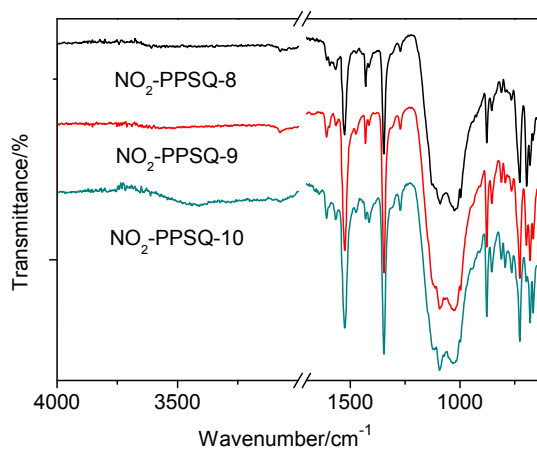


图 4 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-8}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-9}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ 的红外谱图

Figure 4 FTIR spectra of $\text{NO}_2\text{-PPSQ-8}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-9}$, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$

由红外谱图可发现在 1524 和 1346 cm^{-1} 处的 NO_2 的吸收峰强度随着 HNO_3 浓度增加而增强, 方法 10 的产物硝基振动吸收峰与 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键峰强度相近, 与 ONPS 的红外图谱类似, 可见方法 10 实现了较之前方法更完全的苯环一硝化. 仅仅作作为参照, 原料 CL-PPSQ 的 GPC 结果显示其数均分子量 $M_n=3053$, 环梯形结构中的平均重复单元数为 $3053/258 \approx 11.83$. 产物 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ 的 GPC 结果显示, 其数均分子量为 4110, 对应相同数量的平均重复单元数, 重复单元相对质量为 $4110/11.83 \approx 347.32$, 接近苯基完全一硝化的结果(348).

1.4 $\text{NO}_2\text{-PPSQ}$ 硝化结果分析与表征

采用新方法(表 1 中方法 8, 9, 10)的 $\text{NO}_2\text{-PPSQ}$ 合成体系, 已成功地多次合成了硝基化的产物, 元素分析结果显示, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-8}$ 的一硝化程度约为 59.8%; $\text{NO}_2\text{-PPSQ-9}$ 的一硝化程度约为 74.8%, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ 的一硝化程度约为 98.1%, $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ 基本上实现了苯基的完全一硝化.

图 5 为方法 10 合成的 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ 产物与原料 CL-PPSQ 的 ^1H NMR 谱图对比. 从图 4 中可以观察到, 由于 NO_2 基团的强吸电子诱导效应对苯环氢产生的去屏蔽作用, 使其化学位移向低场(即高位移处移动), 且硝基的存在对苯环邻位氢化学位移的影响比间、对位氢化学位移大, 图中 $\delta\ 7.5\sim 8.0$ 处振动峰为苯环上硝基间位氢质子的振动峰, $\delta\ 8.0\sim 8.5$ 处振动峰为苯环上硝基邻位氢质子的振动峰. 可以观察到, 硝基邻位氢与间、对位氢的峰面积之比约为 1:1, 可见苯基实现了较为彻底的一硝化, 且硝化大多发生在苯基的对位. 同时, 未观察到多于一硝化的苯环氢对应的峰, 根据范海波等^[16]的研究表明, 苯基硅倍半氧烷硝化过程中极少出现单一苯环多于一硝化的情况, 在此也与我们的谱图结果吻合.

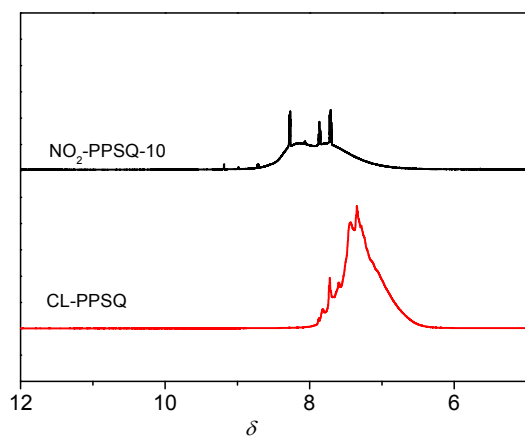


图 5 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ 和 CL-PPSQ 的 ^1H NMR 图对比

Figure 5 Comparison of the ^1H NMR spectra for $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ and CL-PPSQ

图 6 为方法 10 合成的 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ 产物的 ^{13}C NMR 谱图. 从图 6 中可以观察到, 由于 $-\text{NO}_2$ 基团的强吸电子诱导效应, 以及硅倍半氧烷内核对于苯环的作用, $\delta\ 147.7$ 处为硝基所连接的 C 的吸收峰, $\delta\ 140.0$ 处为硝基对位的 C 的吸收峰, $\delta\ 133.8$ 和 129.7 为硝基间位的 C 的吸收峰, $\delta\ 128.0$ 和 125.5 为硝基邻位的 C 吸收峰. 未发生硝化的苯基硅倍半氧烷中与硅相连的 C 所对应的 $\delta\ 145$ 的吸收峰完全消失, 尽管由于产物本身的聚合物性质, 吸收峰较宽, 但可以证明苯基发生了较为彻底的一硝化.

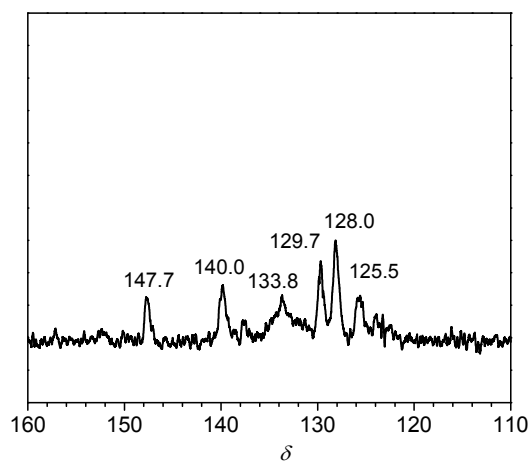


图 6 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ 的 ^{13}C NMR 图

Figure 6 ^{13}C NMR spectra of $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$

对 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ 与 CL-PPSQ 进行 X 射线衍射分析观察其内部分子结构, XRD 结果(图 7)显示, CL-PPSQ 属于部分结晶的物质, 它的 XRD 衍射图中存在两个明显的衍射峰 $2\theta\ 7.3^\circ$ 和 19.3° . 7.3° 处的衍射峰是明显的尖峰, 19.3° 处的衍射峰是弥散峰; 对应的间距分别为 12.2 和 $4.6\text{ \AA}$. 从 XRD 表征的数据可以给出聚合物分子链的排列信息, 根据 Liang 的研究^[15], 图 5 中小角区的尖峰对应梯形聚合物的 2 条主链间的宽度($12.2\text{ \AA}$), 另一个较弥散的峰对应梯形聚合物的厚度($4.6\text{ \AA}$), 这也说明了原料 CL-PPSQ 中梯形结构的存在. 该测试结果与 Materials Studio 模拟得到的分子结构相对应. 采用方法 10 合成的硝化产物的 XRD 衍射图与原料非常接近, 梯形结构未发生变化. 小角区衍射峰左移, 即硝化产物所对应的梯形聚合物 2 条主链间宽度变大.

图 8 为新方法合成的 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ 产物与原料 CL-PPSQ 的 ^{29}Si NMR 谱图对比, 其中 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ ^{29}Si NMR 谱图扫描见支持信息 S5. 从图 7 可以看出, 原料及产物中的 Si 均为单一化学环境 Si, 同时, 由于相连接的苯环被硝化的缘故, 所以 Si 化学位移向高场移动.

图 9 是所得产物 $\text{NO}_2\text{-PPSQ-10}$ 的 MALDI-TOF MS 谱图, 图中 $M+\text{Na}^+=1593.7$ 对应分子为 $((\text{NO}_2)_2\text{Ph}_2\text{-}$

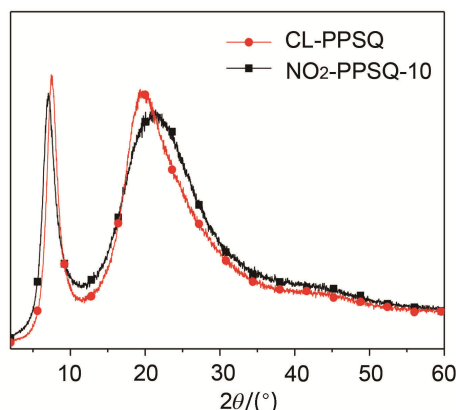


图7 NO₂-PPSQ-10 和 CL-PPSQ 的 XRD 图对比

Figure 7 Comparison of the XRD spectra for NO₂-PPSQ-10 and CL-PPSQ

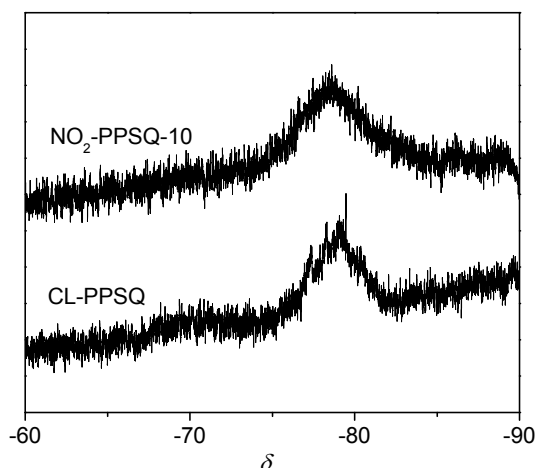


图8 NO₂-PPSQ-10 和 CL-PPSQ 的 ²⁹Si NMR 谱图对比

Figure 8 Comparison of the ²⁹Si NMR spectra for NO₂-PPSQ-10 and CL-PPSQ

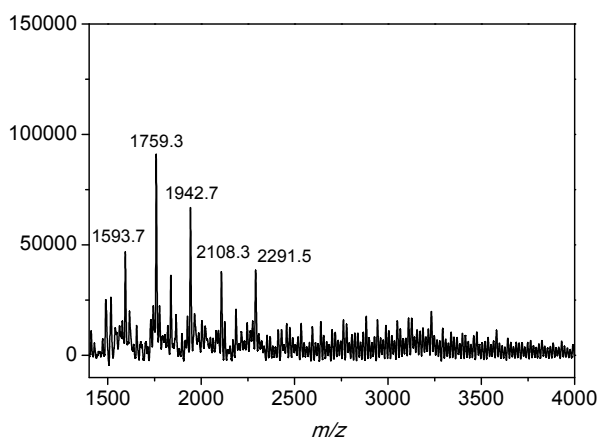


图9 NO₂-PPSQ-10 的 MALDI-TOF MS 谱图

Figure 9 MALDI-TOF MS spectra of NO₂-PPSQ-10

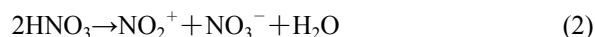
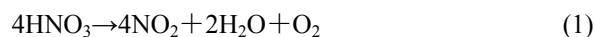
Si₂O₃)₄O-NO₂PhSi-OH, $M + Na^+ = 1759.3$ 对应分子为 ((NO₂)₂Ph₂Si₂O₃)₅, $M + Na^+ = 1942.7$ 对应分子为 ((NO₂)₂Ph₂Si₂O₃)₅O-NO₂PhSi-OH, $M + Na^+ = 2108.3$ 对应分子为

((NO₂)₂Ph₂Si₂O₃)₆, $M + Na^+ = 2291.5$ 对应分子为 ((NO₂)₂Ph₂Si₂O₃)₆O-NO₂PhSi-OH. 由于硝基化合物在 MALDI 离子源的作用下结构稳定性较差, 高分子量产物解离困难, 图中分子量大于 2300 部分未出峰. 由此可以证明在低分子量段所得硝化产物是完全苯基一硝化的结果.

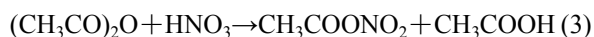
1.5 硝化机理分析

HNO₃ 是最主要的硝化剂, 由于被硝化物性质的不同, 单独使用 HNO₃ 往往不能满足需要, 而需要采用 HNO₃ 和各种质子酸(如 H₂SO₄、发烟 H₂SO₄、氢氟酸等)、有机酸及其酸酐以及各种路易斯酸的混合物. 通常, 硝化反应过程中是不加溶剂的, 有时为了防止被硝化物和硝化产物与硝化混合剂发生反应或水解, 硝化反应可以采取在有机溶剂中进行. 因此, 在我们的实验过程中, 全部加入了适量的 CH₂Cl₂ 溶剂.

苯的硝化反应是亲电取代反应, 普遍认为主要活泼质点是 NO₂⁺. 具有 NO₂-X 通式的化合物作为硝化剂使用时, 通过产生 NO₂⁺ 参与硝化反应. 其硝化能力或活性决定于 NO₂-X 中 X 基对电子的亲合力的大小, 一般常见的硝化剂的硝化能力大小排列为^[18]: NO₂⁺ > NO₂• > H₂O > NO₂Cl > NO₂NO₃ > CH₃COONO₂ > HONO₂ > C₂H₅ONO₂. 对于不同的硝化试剂, 其硝化作用的过程也不同. 在发烟 HNO₃ 中, 起作用的是 NO₂⁺, 且 NO₂⁺ 浓度与 HNO₃ 浓度密切相关, 发烟 HNO₃ 的硝化能力随 HNO₃ 浓度的降低而减弱(Eqs. 1~2).



在方法 1~3 条件下, 体系中的硝化能力较强, 所得产物的红外谱图和元素分析结果都印证了上述结论, 然而过强的硝化能力破坏了 CL-PPSQ 的分子结构, 导致了断链. 当使用 HNO₃ 和其他酸共同作为硝化试剂时, 硝酸体现出其两性特性, 它既是酸, 又是碱. HNO₃ 对强质子酸如硫酸起碱的作用, 而 HNO₃ 对水、CH₃COOH 等则起到酸的作用. 当 HNO₃ 起碱的作用时, 硝化能力就增大, 反之, 如果起酸的作用时, 硝化能力就降低. 方法 4、5 条件下 HNO₃ 在硝化体系中与 H₂SO₄ 配合起碱的作用, 相比较方法 1~3 硝化能力更强, 所需 HNO₃ 浓度不高仍能实现硝化, 同样也导致了分子链断裂的问题. HNO₃ 和 (CH₃CO)₂O 混合硝化剂的特点是反应较缓和, 适用于易被氧化和易为硫酸混酸所分解的被硝化物的硝化反应. 对于 HNO₃ 和 (CH₃CO)₂O 混合硝化剂, 如果 HNO₃ 加入量低于 42 wt%, 体系中主要形成乙酰硝酸酯(CH₃COONO₂)作为硝化活性剂(Eqs. 3~4). 这种较为温和的硝化体系既能够实现对于 CL-PPSQ 的完全苯基一硝化, 同时也未观察到断链情况.



2 结论

对 PPSQ 进行硝化制备 NO_2 -PPSQ 的反应体系中, 通过调整硝化剂的配方、硝化剂的浓度, 用多种方法合成目标产物 NO_2 -PPSQ, 分析了各种方法中存在的缺点, 或破坏了 PPSQ 的环梯形结构, 或硝化不彻底, 或重复性差等。最后确定的反应体系为: 以 PPSQ 为原料, 硝化剂为 75 wt% $\text{HNO}_3 + (\text{CH}_3\text{COO})_2$, 在二氯甲烷溶剂中反应 3 h 合成了 NO_2 -PPSQ。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, 产率高, 反应周期短。通过 FT-IR、 ^1H NMR、GPC、TGA、XRD、MS 等测试方法对产物进行了表征, 证明了苯基实现了完全一硝化且 PPSQ 的结构并未破坏。根据反应体系不同所导致的产物的不同, 分析了硝化反应的机理, 认为 75 wt% $\text{HNO}_3 + (\text{CH}_3\text{COO})_2$ 体系中, 硝化反应的活性中心为 $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, 硝化能力适中, 能够实现既不破坏结构也彻底的苯环一硝化过程。

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

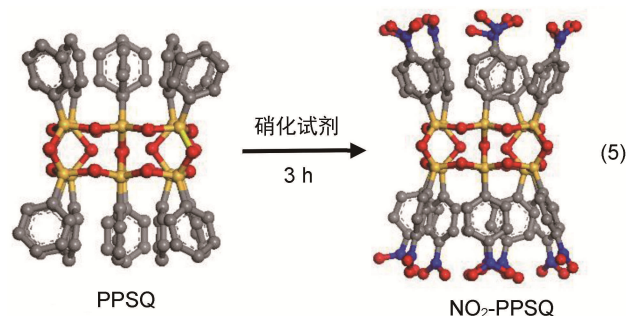
红外分析(FTIR): 美国 Nicolet 6700 FTIR 傅立叶变换红外仪, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32, 光谱采集速率为 0.6329; 元素分析: 德国生产的 Vario EL III 元素分析仪; 凝胶渗透色谱(GPC)分析: Waters 的凝胶渗透色谱系统, 使用 Waters 2414 RI 探测器, Waters HT3, HT4, HT5 色谱柱, 以聚苯乙烯作标样, 四氢呋喃为流动相, 检测温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$; 核磁共振谱分析: 德国 Bruker DMX600 核磁共振谱仪; X 射线衍射分析: 日本 Rigaku MiniFlex 600 X 射线衍射仪扫描范围为 $2\sim 90^\circ$;

环梯形聚苯基硅倍半氧烷(CL-PPSQ): 自制^[11], $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 纯度 99%, 四川西亚试剂公司; 发烟 HNO_3 (96 wt%)、浓 HNO_3 (65 wt%)、浓 H_2SO_4 (98 wt%)、 KNO_3 、 CH_3COOH 、 Na_2CO_3 、乙醇均为市售分析纯, 北京化工厂。

3.2 实验方法

NO_2 -PPSQ 的合成过程如 Eq. 5 所示, 参考八硝基苯基硅倍半氧烷(ONPS)的制备方法^[9,16,17]。向装有磁力搅拌和温度计的 250 mL 三口烧瓶中加入 10 mL CH_2Cl_2 。称量 4 g PPSQ, 溶于 CH_2Cl_2 中, 得到清亮透明的 PPSQ 溶液, 冰水浴条件下滴入硝化试剂。加料结束后, 将反应体系升温至反应温度, 持续搅拌一定时间。反应结束后, 将反应混合物倾入 100 mL 离子水冰中, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 旋蒸

除去 CH_2Cl_2 , 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 $^\circ\text{C}$ 真空干燥, 得淡黄色样品, 记为 NO_2 -PPSQ, 其中方法 10 产物质量为 5.313 g, 产率为 98%。



环梯形硝基苯基硅倍半氧烷(NO_2 -PPSQ-10): 收率 98%, 黄色固体。 ^1H NMR (600 MHz, Acetone- d_6) δ : 8.5~8.0 (m, 1H, ArH), 8.0~7.5 (m, 1H, ArH); ^{13}C NMR (150 MHz, Acetone- d_6) δ : 147.7, 140.0, 133.8, 129.7, 128.0, 125.5; IR (KBr) ν : 1524 (NO_2), 1346 (NO_2), 1050 (Si-O-Si) cm^{-1} ; MALDI-TOF-MS m/z : 1593.7 ($((\text{NO}_2)_2\text{-Ph}_2\text{Si}_2\text{O}_3)_4\text{O-NO}_2\text{PhSi-OH} + \text{Na}^+$); 1759.3 ($((\text{NO}_2)_2\text{Ph}_2\text{-Si}_2\text{O}_3)_5 + \text{Na}^+$); 1942.7 ($((\text{NO}_2)_2\text{Ph}_2\text{Si}_2\text{O}_3)_5\text{ONO}_2\text{PhSi-OH} + \text{Na}^+$); 2108.3 ($((\text{NO}_2)_2\text{Ph}_2\text{Si}_2\text{O}_3)_6 + \text{Na}^+$); 2291.5 ($((\text{NO}_2)_2\text{Ph}_2\text{Si}_2\text{O}_3)_6\text{O-NO}_2\text{PhSi-OH} + \text{Na}^+$).

辅助材料(Supporting Information) NO_2 -PPSQ-10 的 FT-IR、 ^1H NMR、XRD、 ^{13}C NMR 和 ^{29}Si NMR 图谱。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Chang, S.; Matsumoto, T.; Matsumoto, H. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, 24(3), 241.
- [2] Handke, M.; Handke, B.; Kowalewska, A.; Jastrzebski, W. *J. Mol. Struct.* **2009**, 924, 254.
- [3] Zhang, B. B.; Ma, C.; Wang, X. G.; Hu, M. B.; Wang, X. L.; Wang, W. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 441 (in Chinese). (张贝贝, 马驰, 王小刚, 胡敏标, 王晓东, 王维, 化学学报, **2015**, 73, 441.)
- [4] Hou, Z. Y.; Hu, M. B.; Wang, W. *Acta Chim. Sinica* **2014**, 72, 61 (in Chinese). (侯占要, 胡敏标, 王维, 化学学报, **2014**, 72, 61.)
- [5] Zhang, Z. X.; Hao, J. K.; Xie, P. *J. Chem. Mater.* **2008**, 20, 1322.
- [6] Zhang, L. L.; Tian, G. F.; Wang, X. D.; Qi, S.; Wu, Z.; Wu, D. *Composites, Part B* **2014**, 56, 808.
- [7] Fan, H. B.; Liu, Y. L.; Yang, R. J.; Li, X. M. *J. Mater. Eng.* **2014**, (3), 1 (in Chinese). (范海波, 刘艳林, 杨荣杰, 李向梅, 材料工程, **2014**, (3), 1.)
- [8] Fan, H. B.; Yang, R. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 2493.
- [9] Fan, H. B.; Yang, R. J.; Li, D. H. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 429 (in Chinese). (范海波, 杨荣杰, 李定华, 化学学报, **2012**, 70, 429.)
- [10] Fan, H. B.; Yang, R. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 124, 4389.
- [11] Fan, H. B.; He, J. Y.; Yang, R. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 127, 463.

- [12] 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.
- [13] Kim, S. G.; Tamaki, C. R.; Laine, R. M. *J. Polymer* **2005**, *46*, 4514.
- [14] Jiang, Y. Y. *Ph.D. Dissertation*, Beijing Institute of Technology, Beijing, **2012** (in Chinese).
(蒋云芸, 博士论文, 北京理工大学, 北京, **2012**.)
- [15] Liang, J. X. *MS Thesis*, Beijing Institute of Technology, Beijing, **2014** (in Chinese).
(梁嘉香, 硕士论文, 北京理工大学, 北京, **2014**.)
- [16] Fan H. B.; Yang R. J.; Li X. M. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1737 (in Chinese).
(范海波, 杨荣杰, 李向梅, 化学学报, **2012**, *70*, 1737.)
- [17] Tamaki, R.; Tanaka, Y.; Asuncion, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12416.
- [18] Zhou, F. Q. *Explosive Synthesis Chemistry*, National Defence Industry Press, Beijing, **1984**, pp. 230~317 (in Chinese).
(周发岐, 炸药合成化学, 国防工业出版社, 北京, **1984**, pp. 230~317.)
- [19] Fan, N.-T. *Organic Synthesis*, Beijing Institute of Technology Press, Beijing, **1995**, pp. 129~181 (in Chinese).
(樊能廷, 有机合成事典, 北京理工大学出版社, 北京, **1995**, pp. 129~181.)
- [20] Chen, S. S.; Qiu, W. G.; Yu, Y. Z. *Acta Armamentarii* **2000**, *21*, 116 (in Chinese).
(陈树森, 邱文革, 于永忠, 兵工学报, **2000**, *21*, 116.)
- [21] Xu, X.-C. *Ph.D. Dissertation*, National Central University, Taiwan, **2005** (in Chinese).
(许希丞, 博士论文, 国立中央大学, 台湾, **2005**.)
- [22] Li, Y. C.; Qi, C.; Sun, C. H.; Pang, S.; Zhao, X. *Chin. J. Energ. Mater.* **2010**, *18*, 121 (in Chinese).
(李玉川, 祁才, 孙成辉, 庞思平, 赵信岐, 含能材料, **2010**, *18*, 121.)
- [23] Wei, Y. Y.; Jin, T. Z. *Chin. J. Appl. Chem.* **1995**, *12*, 43 (in Chinese).
(魏运洋, 金铁柱, 应用化学, **1995**, *12*(1), 43.)
- [24] Sun, C. H.; Fang, T.; Yang, Z. Y. *Chin. J. Energy Mater.* **2009**, *17*, 161 (in Chinese).
(孙成辉, 方涛, 杨宗云, 含能材料, **2009**, *17*, 161.)
- (Li, L.; Lu, Z.)