

文章编号:1671-6833(2013)02-0015-06

新型磷杂菲酯类衍生物的合成及热稳定性研究

郑金云¹, 甄晓敏¹, 李肖¹, 赵玉芬^{1,2}

(1. 郑州大学 化学与分子工程学院, 河南省化学生物与有机化学重点实验室, 河南 郑州 450001; 2. 厦门大学 化学化工学院, 福建省化学生物重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 磷杂菲衍生物是一类重要的阻燃材料. 由磷杂菲与甲醛反应得到的中间体分别与各种酰氯反应得到一系列新型的磷杂菲酯类衍生物, 利用¹H NMR、¹³C NMR、³¹P NMR、FT-IR、HR-MS 和 ESI-MS 对化合物的结构做了表征. 讨论了催化剂用量、物料比、溶剂、反应物浓度、反应时间及温度对反应的影响, 并对反应进行优化. 对代表化合物的热稳定性做了测试, 结果表明这类磷杂菲酯类衍生物具有良好的热稳定性, 可以作为阻燃材料使用.

关键词: 磷杂菲酯类衍生物; 合成; 热稳定性; 阻燃

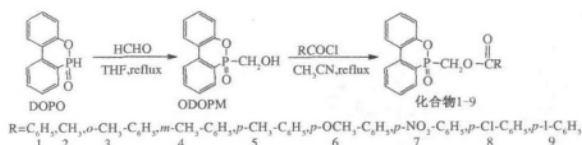
中图分类号: O627.51 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.02.005

0 引言

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)具有含磷内酯大环结构, 具有良好的热稳定性和阻燃性能. DOPO 分子中含有活泼的 P-H 键, 容易与其它含有不饱和键的分子发生化学反应, 经常作为改性基团构建性能优良的新型小分子和聚合物, 这些新型分子的阻燃特性、良好的聚集发光性能等均有报道^[1-2].

DOPO 由于分子含有阻燃元素“磷”又是大环刚性结构, 另一方面分子中活泼的 P-H 键易于断裂形成 H· 和 DOPO· 自由基, 能够猝灭氧自由基, 所以经常作为阻燃剂和抗氧化剂来使用. 已经有许多关于把磷杂菲引入到环氧树脂、酚醛树脂、聚酯等聚合物中制备出优良阻燃聚合物的报道^[3-5]. 钱立军等对 DOPO 与对苯醌反应的中间体(ODOPB)的后续研究比较充分, 制备了多种聚酯类的阻燃聚合物^[6-7], 但是对 DOPO 与甲醛反应的中间体(ODOPM)的衍生物研究较少^[8]. 所以本课题以 ODOPM 为中间体, 合成了一系列新的 ODOPM 的酯类衍生物, 对它们的结构和合成工艺做了详尽的表征和优化, 并测试了产物的热稳定性. 由于磷杂菲衍生物具有良好的热稳定性,

所以这类化合物可以作为添加型的阻燃剂用于各种材料中.



1 实验部分

1.1 仪器和试剂

核磁共振谱(NMR)采用 Bruker AV 400 光谱仪(氢谱为 400 MHz, 碳谱 100 MHz, 磷谱 162 MHz), 溶剂为六氘代 DMSO 或 CDCl₃, 化学位移相对于内标 TMS, 以 ppm 表示. 核磁共振磷谱是采用 85% 磷酸作为内标, 宽带¹H 去耦模式. ESI-MS 采用 Bruker Esquire 3000 电喷雾离子阱质谱仪. HR-MS 采用 Water Q-ToF 高分辨质谱仪. 红外光谱采用 Shimadzu IR-408 型红外光谱仪, 溴化钾压片. TGA 和 DSC 采用德国 STA409PC 型热分析仪. 熔点测定采用 XTA4 型显微熔点测定仪.

DOPO 合成参考文献 [9] 由邻苯基苯酚与三氯化磷经过一系列反应得到, m. p: 118 ~ 120 °C (文献值: 117 ~ 119 °C), HR-MS m/z: calcd. for C₁₂H₁₀O₂P: 217.0418 [M + H]⁺, found

收稿日期:2012-11-18; 修订日期:2013-01-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20732004); 河南省博士后基金资助项目

通信作者:郑金云(1977-), 女, 河南汤阴人, 郑州大学讲师, 博士, 主要从事有机磷化学的研究, E-Mail: zhengjy@zzu.edu.cn.

217.041 4. 各种苯甲酰氯由相应的苯甲酸和二氯亚砷反应得到,减压蒸馏得到相应的组分.其它反应试剂和溶剂无特殊说明均为国产分析纯试剂.

1.2 10-羟甲基-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(ODOPM)的合成

在50 mL三口烧瓶中加入4.00 g的DOPO和10 mL THF,样品溶解后滴加1.80 g质量浓度40%的甲醛水溶液,氮气保护下回流6 h,薄层色谱跟踪,待反应完全后停止,过滤除去不溶物,滤液蒸去溶剂后得无色油状物,用石油醚/甲醇(体积比为1:2)重结晶得白色粉末状固体3.40 g,产率为74.6%. m. p.: 155 ~ 156 °C (文献155 ~ 156 °C^[10]). HR-MS m/z : calcd. for C₁₃H₁₁NaO₃P: 269.034 4 [M + Na]⁺, found 269.034 8;

1.3 化合物1-9的合成

化合物1-9的合成路线类似,以化合物1为例来介绍目标化合物的合成:在装有温度计的250 mL三口瓶中加入8.00 g(32.5 mmol)的ODOPM、130 mL乙腈和3~4滴吡啶,氮气保护下开始反应,温度保持55 °C左右,待溶液变为澄清后滴加苯甲酰氯7.31 g(52.0 mmol),继续升温至回流并反应若干小时;TLC追踪反应到结束约5.5 h,旋干溶剂,固体用二氯甲烷/石油醚(1:4)洗三次后用甲醇重结晶,减压干燥得到纯的化合物1为白色固体,10.98 g(产率:94.6%),熔点:138 ~ 139 °C.

1.4 结构表征

化合物1: 2-(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)-苯甲酸甲酯.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.25 ~ 8.05 (m, 3H, Ph-H), 4.86 (d, 2H, CH₂); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 60.8, 120.2, 121.7, 121.7, 122.3, 123.5, 124.6, 125.0, 128.8, 129.6, 130.7, 131.0, 131.1, 133.5, 134.2, 136.7, 149.9, 165.1; ³¹P NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ : 28.7; IR (KBr) ν/cm^{-1} : 746, 925, 1148, 1237, 1719, 2962, 3416; MS(ESI) m/z : 351.1 [M + H]⁺, 373.0 [M + Na]⁺; 389.0 [M + K]⁺; HR-MS m/z : calcd. for C₂₀H₁₅NaO₄P: 351.0786 [M + H]⁺, 373.0606 [M + Na]⁺, found 351.0800 [M + H]⁺, 373.0603 [M + Na]⁺.

化合物2: 2-(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)-乙酸甲酯为无色油状物,产率为83.3%.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.23 ~ 8.00 (m, 8H, Ph-H), 3.71 (s, 2H, CH₂), 1.82 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ : 19.9, 59.1, 120.2, 121.2, 121.4, 121.7, 124.9, 128.6, 131.0, 134.1, 136.5, 136.6, 169.5; ³¹P NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ : 28.6; IR (KBr) ν/cm^{-1} : 756, 924, 1149, 1236, 1478, 1595, 1750, 2927, 2963; MS (ESI) m/z : 289.0 [M + H]⁺, 311.0 [M + Na]⁺, 327.0 [M + K]⁺.

化合物3: 2-(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)-邻甲苯甲酸甲酯为白色固体,产率为80.2%. m. p.: 103 ~ 105 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.01 ~ 8.05 (m, 12H, ph-H), 4.91 (m, 2H, CH₂), 2.37 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 21.6, 60.1, 120.2, 121.2, 121.5, 122.4, 123.1, 124.6, 125.0, 125.6, 127.5, 128.7, 128.8, 130.6, 130.7, 131.6, 134.1, 136.7, 140.8, 149.8, 165.7; ³¹P NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ : 28.7; IR (KBr) ν/cm^{-1} : 744, 927, 1142, 1230, 1723, 2923, 2960, 3427; MS(ESI) m/z : 365.3 [M + H]⁺.

化合物4: 2-(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)-间甲苯甲酸甲酯为白色固体,产率为87.5%. m. p.: 86 ~ 88 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.11 ~ 8.07 (m, 12H, ph-H), 4.90 (m, 2H, CH₂, ²J_{p-H} = 2.4 Hz), 2.26 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 21.2, 60.7, 120.2, 120.23, 121.6, 122.3, 123.5, 124.6, 124.9, 126.7, 127.2, 128.1, 128.3, 128.9, 130.6, 130.7, 131.5, 134.2, 138.0, 149.9, 165.6; ³¹P NMR (CDCl₃, 162 MHz) δ : 28.9; IR (KBr) ν/cm^{-1} : 745, 931, 1146, 1241, 1722, 2919, 2963, 3064; MS (ESI) m/z : 365.3 [M + H]⁺.

化合物4: 2-(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环)-对甲苯甲酸甲酯白色固体,产率为90.7%. m. p.: 127 ~ 128 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 7.03 ~ 7.72 (m, 12H, Ph-H), 4.89 (m, 2H, CH₂, ²J_{p-H} = 2.4 Hz), 2.34 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 21.6, 60.6, 120.2, 120.3, 121.2, 121.7, 122.4, 123.6, 124.5, 125.0, 125.7, 128.7, 128.9, 129.6, 130.7, 131.7, 134.7,

136.7, 149.9, 165.2; ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 28.9; IR (KBr) ν/cm^{-1} : 752, 934, 1146, 1238, 1719, 2925, 3068, 3412; MS (ESI) m/z : 365.3 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

化合物 5: 2-(6-氧-6H-二苯并[*c,e*][1,2]氧磷杂己环)-对甲氧基苯甲酸甲酯为白色固体: 产率为 81.8% *m.p.*: 91~93 $^{\circ}\text{C}$.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 6.71~8.15 (*m*, 12H, Ph-H), 4.91 (*m*, 2H, CH_2 , $^2J_{\text{p-H}} = 2.4$ Hz), 3.81 (*s*, 3H, OCH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 55.5, 60.5, 113.5, 115.7, 120.2, 120.7, 121.6, 121.7, 122.2, 123.6, 125.0, 126.1, 128.9, 131.1, 132.8, 134.2, 136.7, 149.9, 163.6, 164.8, 169.6; ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 29.7; IR (KBr) ν/cm^{-1} : 766, 928, 1163, 1235, 1714, 3077, 3420; MS (ESI) m/z : 381.3 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

化合物 6: 2-(6-氧-6H-二苯并[*c,e*][1,2]氧磷杂己环)-对硝基苯甲酸甲酯为黄色固体: 产率为 88.5% *m.p.*: 147~149 $^{\circ}\text{C}$.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.25~8.31 (*m*, 12H, Ph-H), 4.96 (*m*, 2H, CH_2 , $^2J_{\text{p-H}} = 2.4$ Hz); ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 27.6; IR (KBr) ν/cm^{-1} : 755, 923, 1147, 1260, 1723, 2942, 3110, 3475; MS (ESI) m/z : 396.30 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

化合物 7: 2-(6-氧-6H-二苯并[*c,e*][1,2]氧磷杂己环)-对氯苯甲酸甲酯为白色固体: 产率为 89.4% *m.p.*: 132~135 $^{\circ}\text{C}$.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.22~8.11 (*m*, 12H, Ph-H), 4.91 (*m*, 2H, CH_2 , $^2J_{\text{p-H}} = 2.4$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 61.1, 120.2, 120.3, 121.6, 121.7, 122.2, 123.5, 124.6, 126.8, 128.8, 129.0, 129.4, 130.9, 131.2, 131.9, 134.3, 136.7, 139.9, 150.0, 164.3; ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 28.5; IR (KBr) ν/cm^{-1} : 752, 923, 1147, 1241, 1724, 2921, 3062, 3430; MS (ESI) m/z : 385.10 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 407.10 [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$.

化合物 9: 2-(6-氧-6H-二苯并[*c,e*][1,2]氧磷杂己环)-对碘苯甲酸甲酯为白色固体: 产率为 85.6% *m.p.*: 138~139 $^{\circ}\text{C}$.

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.13~8.07 (*m*, 12H, Ph-H), 4.90 (*m*, 2H, CH_2 , $^2J_{\text{p-H}} =$

2.4 Hz); ^{31}P NMR (CDCl_3 , 162 MHz) δ : 28.51; IR (KBr) ν/cm^{-1} : 755, 932, 1125, 1272, 1721, 2962, 3428; MS (ESI) m/z : 477.20 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$.

2 结果与讨论

2.1 合成工艺优化

在 ODOPM 与酰氯反应生成目标化合物的过程中, 催化剂的种类与用量、反应的物料比、反应溶剂、反应物的浓度以及反应温度和时间对整个反应尤其是产物产率有较大的影响, 以化合物 1 为例, 着重讨论一下这些因素对反应的影响, 并寻找一种最佳的合成工艺.

(1) 催化剂对产物收率的影响

酯化反应可以使用碱性催化剂催化如三乙胺、吡啶、碳酸钾等. 本实验经过筛选, 选择吡啶为催化剂. 实验中发现催化剂的用量对产物产率有较大的影响(图 1), 从图中可以看出, 随着催化剂用量从少到多, 产率的收率是迅速升高的, 催化剂用量超过原料的 0.8% 时收率能达到 96%; 但是, 催化剂并不是越多越好, 随着催化剂用量的进一步增加, 产物收率又略微下降并趋于平缓. 本反应选择催化剂用量为原料的 0.8%.

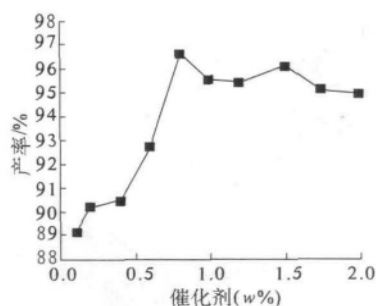


图 1 催化剂用量对化合物 1 收率的影响

Fig. 1 The influence of the reaction conditions on yield of compound 1

(2) 物料比对化合物 1 收率的影响

在这个酯化反应中, ODOPM 性质较稳定, 而酰氯性质活泼, 且反应产生的 HCl 也会带走一部分原料, 所以苯甲酰氯应略微过量. 我们从化学计量比 ODOPM: 苯甲酰氯 (BC) = 1:1 开始寻找最合适的物料比. 不同物料比与相应的产物收率见图 2.

从图 2 可以发现 $n(\text{BC}) : n(\text{ODOPM})$ 从 1:1 增大到 1:1.4, 收率明显增加, 但是超过 1:1.5 后, 反应收率的增幅则趋于平缓, 甚至在 1:1.6 之

后收率有所下降. 考虑到苯甲酰氯量过多会影响后处理, 且浪费原料, 故选择 $n(\text{BC}) : n(\text{ODOPM})$ 在 1:1.4 ~ 1:1.5 之间较为合适.

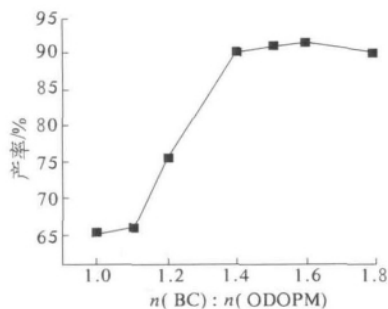


图2 物料比对化合物1收率的影响

Fig. 2 The influence of material ratio on the yield of compound 1

(3) 溶剂及温度对化合物1收率的影响

考察了溶剂和反应温度对产物收率的影响, 所得到的数据曲线见图3, 从图中可以看出, 随着温度的升高, 目标产物的收率是逐渐升高的, 但无溶剂时最高收率只能达到70%左右, 而用乙腈做溶剂时, 收率能达到95%. 通过薄层色谱跟踪发现, 无溶剂时不仅原料没有反应完全, 还有副产物的生成. 故笔者采用无水乙腈作为反应溶剂, 并得出最佳反应温度在80℃.

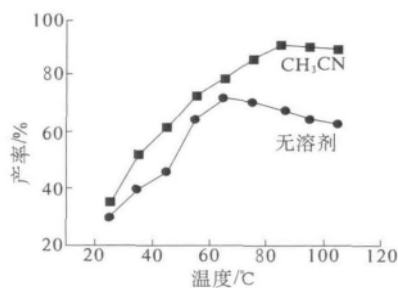


图3 溶剂及温度对化合物1收率的影响

Fig. 3 The influence of solvent and temperature on the yield of compound 1

(4) 反应液浓度对化合物1收率的影响

原料 ODOPM 的浓度对反应收率也有影响, 必须控制在一定的范围之内. 浓度较低时, 反应时间会延长, 浓度较大时, 由于自身未能完全溶解在溶剂中, 对反应时间和收率都有明显的影响. 为此, 我们考察了 ODOPM 的反应浓度对收率的影响, 并将原料浓度与产物产率的关系绘制成图(图4). 从图4中可以看出, ODOPM 浓度在小于0.25 mol/L时, 收率均在85%以上, 浓度超过0.3 mol/L时, 收率会明显下降, 甚至会降到60%左右. 所以过高的浓度不仅不能增加反应速度, 反而

会影响产物收率. 考虑到浓度太低时会使反应速度相对缓慢, 耗费溶剂, 所以浓度控制在0.25 mol/L较为理想.

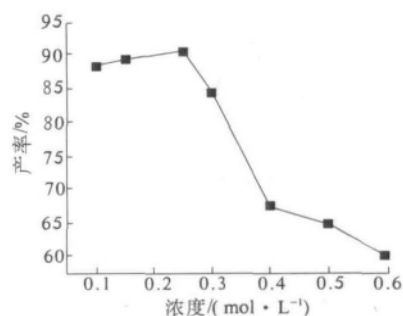


图4 ODOPM浓度对化合物1收率的影响

Fig. 4 The influence of ODOPM's concentration on the yield of compound 1

(5) 反应时间对目标产物收率的影响

反应浓度不同时, 反应速度不同, 故反应时间也会不同. 将原料浓度控制在0.25 mol/L, 考察了反应时间对产物产率的影响, 并将所得的产物收率与时间的关系绘制成图(见图5). 反应开始时, 原料在1.5 h内完全溶解, 用薄层色谱监测反应, 5~6 h内基本反应完全; 反应时间再延长对收率无益.

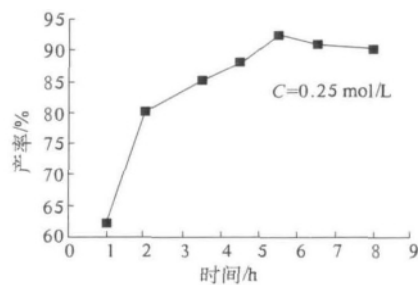


图5 反应时间对化合物1收率的影响

Fig. 5 The influence of reaction time on the yield of compound 1

综上所述, 合成目标产物1的最优条件是: BC与ODOPM的物料比控制在1:1.45, 以乙腈为反应溶剂, 原料浓度为0.25 mol/L, 反应温度控制在80℃以上, 加适量碱性催化剂, 添加量为原料质量的0.8%, 待原料在溶剂中完全溶解后, 继续在80℃反应6 h, 以薄层色谱跟踪反应结束为标准, 收率能达到95%以上. 其它化合物的反应条件与化合物1类似.

2.2 结构表征

利用NMR、FT-IR和MS对化合物的结构做了表征, 化合物1-9具有类似的结构和类似的光谱数据, 以化合物1为例, 对它的红外和核磁共振

做一下峰的归属. 从化合物 1 的红外光谱上可以看出 3065 和 2962 cm^{-1} 处较弱吸收峰是芳环上和脂肪烷基 C—H 的振动吸收, 1719 cm^{-1} 较强的吸收峰是 C=O 的伸缩振动峰, 1596 cm^{-1} 峰和 1476 cm^{-1} 峰是 P—Ph 的骨架振动吸收峰, 1236 和 1115 cm^{-1} 处的振动峰为 P=O 的振动吸收峰. 对于化合物 1 的 $^1\text{H NMR}$, 除了和羰基连接的 —CH₂ 外, 其它的氢全在苯环上. 所以在化合物 1 的 $^1\text{H NMR}$ 图谱上, 显示了在 $\delta 4.9$ 的亚甲基的双重吸收峰, 以及在 $\delta 7.2 \sim 8.0$ 范围内的苯环上的 H 的吸收峰.

2.3 热稳定性分析

磷杂菲的酯类衍生物具有磷杂菲的含磷大环刚性结构, 具有良好的热稳定性, 具有作为良好阻燃材料的潜力. 从化合物 1—9 中选出两种代表产物化合物 1 和化合物 3, 利用 TGA 和 DSC 对它们的热稳定性做了表征 (见图 6 和图 7). 从图 6 的 TG 曲线可以看出, 化合物 1 的起始热分解稳定为 $292\text{ }^\circ\text{C}$, 之后随着稳定的升高慢慢分解直到 $412\text{ }^\circ\text{C}$, 分解达到平衡时, 热分解造成自身失重约 90%. 化合物 3 的 TG 曲线与化合物 1 类似, 起始热分解温度在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 之后一直分解直到 $412\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 自身失重为 90%. 较高的热起始分解稳定说明化合物 1 和化合物 3 具有良好的热稳定性. 它们热分解的速度较快, 成炭率不是很高, 但在 DSC 曲线上 $566\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $676\text{ }^\circ\text{C}$ 时仍有明显的吸热或放热峰, 并且分解初期较快的分解速率会产生大量的阻燃磷自由基, 淬灭易燃的氢和氧自由基, 能迅速的阻断燃烧反应的继续, 并吸收体系的热量, 使体系尽快停止燃烧. 说明它们具有作为阻燃材料的潜力. 其它化合物的主体结构与化合物 1、3 类似, 所以应该具备相似的热稳定性. 总之, 这类新型磷杂菲酯类衍生物具有良好的热稳定性, 并具有作为添加型阻燃材料的性能. 本课题下一步的工作就是将这些产物应用到一些材料的阻燃应用中, 如作为锂离子电池电解液的阻燃添加剂.

3 结论

利用 DOPO 与甲醛反应的中间体 ODOPM 与不同的酰氯反应得到一系列新的磷杂菲酯类衍生物, 对这类化合物的结构进行了详尽的表征. 从不同方面, 如反应物的物料比、反应物浓度、反应溶剂、反应时间、反应温度以及催化剂的用量等方面优化了反应条件并找到最佳反应条件, 得到了高

产率的产物. 对化合物的热稳定性做了分析, 表明这类磷杂菲化合物具有良好的热稳定性, 并具有作为添加型阻燃剂的应用潜力.

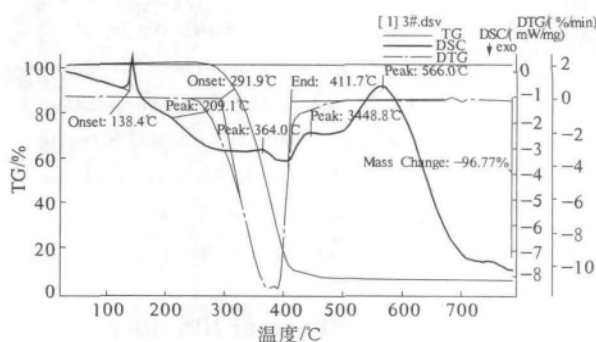


图 6 化合物 1 的热稳定性曲线

Fig. 6 The TGA and DSC curves of compound 1

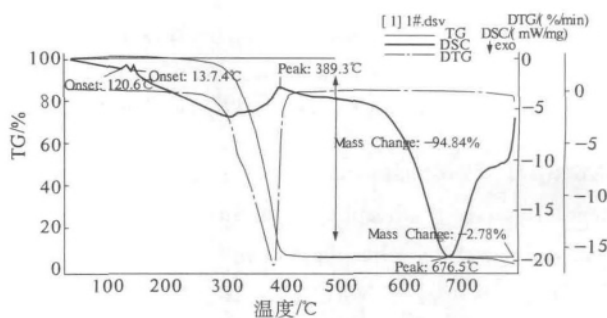


图 7 化合物 3 的热稳定性曲线

Fig. 7 The TGA and DSC curves of compound 3

参考文献:

- [1] QIAN Li-jun, YE Long-jian, XU Guo-zhi, et al. The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups [J]. Polymer Degradation Stability, 2011, 96(6): 1118–1124.
- [2] 钱立军, 佟斌, 支俊格, 等. 含磷酰杂菲苯甲酸对苯二酯的聚集诱导发光增强性能及其在检测过渡金属离子中的应用 [J]. 化学学报, 2008, 66(9): 1134–1138.
- [3] WANG Xin, HU Yuan, SONG Lei, et al. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organo-phosphorus oligomer [J]. Polymer, 2010, 51(11): 2435–2445.
- [4] HUANG Guo-bo, ZHUO A-nan, WANG Li-qiang, et al. Preparation and flammability properties of intumescent flame retardant-functionalized layered double hydroxides/polymethyl methacrylate nanocomposites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 130(1/2): 714–720.

- [5] HU Zhi , CHEN Li , ZHAO Bin , et al. A novel efficient halogen-free flame retardant system for polycarbonate [J]. *Polymer Degradation Stability* , 2011 , 96 (3) : 320 - 327.
- [6] QIAN Li - jun , ZHI Jun - ge , TONG Bin , et al. Synthesis and characterization of main-chain liquid crystalline copolyesters containing phosphaphenanthrene side-groups [J]. *Polymer* , 2009 , 50(20) : 4813 - 4820.
- [7] WANG Xin , SONG Lei , XING Wei - yi , et al. A effective flame retardant for epoxy resins based on poly (DOPO substituted dihydroxyl phenyl pentaerythritol diphosphonate) [J]. *Materials Chemistry and Physics* , 2011 , 125(3) : 536 - 541.
- [8] SHIEH J Y , WANG Chun-shan. Synthesis of novel retardant epoxy hardeners and properties of cured products [J]. *Polymer* , 2001 , 42(18) : 7617 - 7625.
- [9] WANG Chun-Shan , SHIEH J Y. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2 - (6 - oxid - 6H - dibenz < c ρ > < 1 2 > oxaphosphorin - 6 - yl) 1 A - benzenediol [J]. *Polymer* , 1998 , 39 (23) : 5819 - 5826.

Synthesis and Thermal Stability of Novel Phosphaphenanthrene Ester Derivatives

ZHENG Jin-yun¹ , ZHEN Xiao-min¹ , LI Xiao¹ , ZHAO Yu-fen^{1 2}

(1. Key Laboratory of Chemical Biology and Organic Chemistry of Henan Province , College of Chemistry and Molecular Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China; 2. Department of Chemistry and Key Laboratory for Chemical Biology of Fujian Province , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

Abstract: Phosphaphenanthrene's derivatives are an important flame retardant materials. A series of new ester derivatives of phosphaphenanthrene were prepared by the various acyl chlorides and the intermediate which was prepared by phosphaphenanthrene and formaldehyde , and their structures were characterized by ¹H NMR、¹³C NMR、³¹P NMR、FT - IR、HR - MS and ESI - MS. The influences of catalyst , material ratio , solvent , reactants concentration , reaction time and temperature on the reaction were discussed in detail , while the reaction process was optimized. The thermal stabilities of the compounds were recorded , and the results show that they have excellent thermal stability. The compounds are potential flame retardant materials.

Key words: ester derivatives of phosphaphenanthrene; synthesis; thermal stability; flame retardant