

超音速气流低热固相反应合成 对羟基苯甲醛缩对氨基苯甲酸 Schiff 碱

蔡艳华¹, 彭汝芳¹, 马冬梅¹, 楚士晋¹, 左 金²

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 中国空气动力与研究发展中心高速所, 四川 绵阳 622661)

摘要: 使用超音速气流对羟基苯甲醛和对氨基苯甲酸在反应器中摩擦活化, 再通过撞击固定靶产生迅速的能量交换而发生化学反应, 成功实现了超音速气流低热固相反应制备 Schiff 碱。讨论了循环次数以及反应压力对产物产率的影响, 实验结果表明在反应压力 0.2 MPa 下, 原料只需反应 6min 即可完全转化, 相比于其他方法反应时间大为缩短。

关键词: 超音速气流; 低热固相反应; 对羟基苯甲醛; 对氨基苯甲酸

中图分类号: TQ110.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)11-0043-02

Studies on solid-state synthesis of a Schiff base derived from *p*-hydroxybenzaldehyde and *p*-aminobenzoic acid at supersonic speed airflow and low-heating temperature

CAI Yan-hua¹, PENG Ru-fang¹, MA Dong-mei¹, CHU Shi-jin¹, ZUO jin²

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyan 621010, China;

2. China Aerodynamic Research & Development Center, Mianyang 622661, China)

Abstract: Using supersonic speed airflow to activate *p*-hydroxybenzaldehyde and *p*-aminobenzoic acid in reaction zone, and make the reagents impact on a certain fixed target to react by the exchange of rapid energy through impacting is applied to preparation of Schiff base. The influence of the reaction number and reaction pressure on the yields of product is further studied. The results show that the yield can achieve 100% within 6min and under reaction pressure of 0.2 MPa. Compared with other methods, the solid-state reaction under supersonic speed airflow and low-heating can greatly reduce the reaction time.

Key words: supersonic speed airflow; solid-state reaction at low-heating temperature; *p*-hydroxybenzaldehyde; *p*-aminobenzoic acid

低热固相合成作为一种重要的环境友好型合成法, 已广泛应用于工业催化^[1]、制药^[2]以及印刷线路板制造工业^[3]等领域。相比于传统意义上的固相反应(高温固相反应), 低热固相反应最大的特点在于反应温度降至室温或近室温、反应过程中不使用溶剂、高选择性、高产率、污染少、节省能源和合成工艺简单等特点^[4], 符合当今绿色化学的要求。Schiff 碱是重要的有机配位体, 近年来 Schiff 碱及其配合物在医药和农药领域^[5-6]、缓蚀剂领域^[7]、催化剂领域^[8-9]、有机合成方面^[10]、新材料开发和研制领域^[11]以及分析化学方面^[12]取得了重大进展, 并得到了广泛应用。传统合成方法大多采用溶液合成, 但存在反应时间长, 反应需要溶剂和加热等缺点。

笔者利用超音速气流使对羟基苯甲醛和对氨基苯甲酸在反应器中摩擦活化, 再通过撞击固定靶使得撞靶方向上的动能瞬间降为零, 巨大的能量转换促成化学反应, 实现了超音速气流低热固相反应制备 Schiff 碱。

1 实验部分

1.1 主要原材料和仪器

对氨基苯甲酸和对羟基苯甲醛均为分析纯。反应发生器为自行设计研制(见图 1); 瑞士 Bruker BIFL EXIII MALDI-TOF 质谱仪(MS); 美国 Nicolet 800 型红外光谱仪(IR); 瑞士 Bruker AVANCE300 型核磁共振波谱仪(¹H-NMR); 北京 WCR-1B 差热分析

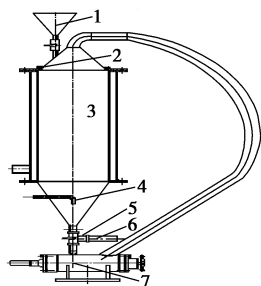
收稿日期: 2007-08-01

基金项目: 四川省科技厅重点攻关项目(2006Z02-025)

作者简介: 蔡艳华(1982-), 男, 硕士生; 彭汝芳(1967-), 女, 博士生, 副教授, 主要研究方向为富勒烯化学和固相反应, 通讯联系人, rfpeng2006@

163.com。

仪(DTA)。



1—加料口;2—排气口;3—循环收集器;4—喷气口;
5—三通球阀;6—出料口;7—反应器

图 1 反应装置示意图

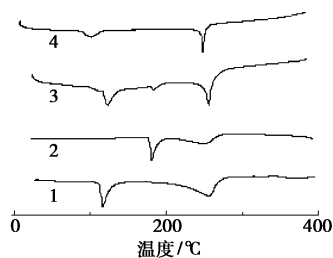
1.2 对羟基苯甲醛缩对氨基苯甲酸 Schiff 碱的制备

将对羟基苯甲醛 (183.0 g) 和对氨基苯甲酸 (205.8 g) 按化学计量比均匀混合,使其在超音速气流带动下高速碰撞反应器固定靶,并在反应发生器中循环反应一段时间后取样分析。样品用氯仿加超声波充分洗涤 3 次,再用 65℃ 蒸馏水充分洗涤 3 遍,抽干,放入真空干燥器 (90℃) 干燥 3 h,即得目标产物。IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3 420.8 (O—H), 1 683 (C=O), 1 623.8 (C=N), 1 601.0、1 570.6、1 513.7、1 443.8 (Ar 的骨架振动), 1 165.9 (酚 C—O 伸缩振动), 831.8、773.2 (邻接氢芳烃的 C—H 振动); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 300 MHz), δ : 8.47 (s, 1H, CH=N), 10.23 (s, 1H, Ar—OH), 12.78 (s, 1H, COOH), 6.88 ~ 7.96 (m, 8H, Ar); MS, m/z : 240.1 (M—H), 196.1 (M—COOH)。

2 结果与讨论

2.1 对羟基苯甲醛和对氨基苯甲酸反应不同时间的 DTA 分析

用差热分析仪对反应情况进行了追踪,实验气氛为流动空气,升温速率 10℃/min,氧化铝池,试样量 7.4 mg,测试结果如图 2 所示。从谱线 3 可知,除



1—对羟基苯甲醛;2—对氨基苯甲酸;
3—反应 3 min 时产物;4—反应 6 min 时产物

图 2 对羟基苯甲醛和对氨基苯甲酸
不同反应时间的 DTA 图

对原料羟基苯甲醛和对氨基苯甲酸的熔化吸热峰外,在 245℃ 附近出现一个新的吸热峰,该峰与文献 [13] 报道的目标产物熔点较为相近,表明在给定条件下已有新物质产生,但反应并不充分。谱线 4 100℃ 附近的吸热峰是水峰,245℃ 附近的吸热峰为目标产物的吸热峰,没有出现原料的熔化吸热峰,表明反应基本完成。可知超音速气流低热固相合成方法的方法可行,反应 6 min 原料转化率即达 100%。

2.2 循环次数对产物产率的影响

将摩尔比为 1:1 的对羟基苯甲醛和对氨基苯甲酸在 0.2 MPa 下反应,考察循环次数(反应时间)对产物产率的影响。产率随着循环次数的增加而逐渐增大,但是其增长量逐渐减小,说明随着循环次数的增加,循环次数对产物产率的提高不再明显,并且在循环 4 次(反应时间 6 min)时产物的产率即可达 97.89%,之后产率随循环次数的增加变得不明显,并且从反应 6 min 的 DTA 图谱来看,没有出现原料的熔化吸热峰,说明原料已完全转化。因此确定最佳循环次数为 4 次。

2.3 反应压力对产物产率的影响

将反应物摩尔比 1:1 的对羟基苯甲醛和对氨基苯甲酸在不同压力下循环反应 4 次,研究反应压力对产物产率的影响,产率在压力较小的范围内随压力的增大而增加,当压力达 0.2 MPa 时,产物产率存在最大值为 97.89%,之后产率随反应压力的增大反而逐渐减少,出现这种现象可能是由于压力过高撞击反应不均匀所致。但在压力大于 0.4 MPa 后,产率的下降已变得不再明显。因此确定最佳反应压力为 0.2 MPa。但是在最佳反应条件下,原料转化率达 100%,而产物产率却只有 97.89%。这可能是因为收集过程中还有少量的产物粘附在反应装置壁上的缘故。

2.4 不同合成方法的比较

目前对羟基苯甲醛缩对氨基苯甲酸 Schiff 碱的主要制备方法有液相法^[13]、球磨法^[14]以及研磨法。液相法需将对羟基苯甲醛与对氨基苯甲酸在无水乙醇中回流反应 12 h,并且没有转化率报道。球磨法需要钢球在球磨机中以 900 r/min 的速度转动(功率 610 W)反应 15 min,转化率方可达 100%。研磨法制备该 Schiff 碱需要研磨 40 min 原料才可完全转化。而本方法只需反应 6 min,转化率即可达 100%,这显示了易于实现工业化生产的前景。

(下转第 46 页)

阳离子交换树脂催化剂的制备:将阳离子交换树脂进行离子交换,使其负载氢离子后备用,编号 A3;氢氧化钾编号 A4;氢氧化钠编号 A5。试剂除注明外均为分析纯。

将 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 固体超强酸催化剂用 X 射线衍射 (XRD) 和红外光谱 (FT-IR) 进行表征。

1.2 酯交换反应制备生物柴油

将餐厨废油脂经过滤脱除土渣、碳渣,通过真空脱水干燥处理(其他试剂均为工业品)。根据不同醇油摩尔比将 200 g 油脂和一定量甲醇投入到高压釜 (GSHA-1 型) 中,加入催化剂,预设固定温度开始搅拌,保持反应一定时间后结束,将反应产物取出,滤出催化剂,产物常压蒸馏除去甲醇,倒入分液漏斗中静置分层,分出下层甘油,将上层溶液在真空 -0.098 MPa 下减压精制提纯,取 230 ~ 270℃ 的馏分,称重,得到生物柴油的质量,与生物柴油理论产量的比值即为产率。由于各个步骤有不可避免的沾壁等损耗,所以所得产率比实际产率略低。产品表征使用气相色谱-质谱 (6809N/5973, Agilent) 表征。

2 结果与讨论

2.1 不同种类催化剂的效果

取上述不同种催化剂在高压釜中进行酯交换反应,结果显示催化剂 A1 ~ A5 的产品收率分别为 76.8%、58.2%、23%、93.2%、90.2% (A1、A2 反应温度 240℃, A3 110℃, A4、A5 60℃, 催化剂用量为原料

油脂质量的 3%, 不控制压力, 油脂与甲醇的投料摩尔比 1:7)。总体来说液体催化剂 A4、A5 收率较高, 但它们在加工废油脂时需要复杂的预处理过程, 后续加工工序也非常复杂, 并带来严重污染。而固体酸催化剂可以降低环境污染, 提高清洁生产水平, 其收率的问题可通过多次反应或者回用等方式解决。在这 3 种固体酸催化剂中, 锆系超强酸催化剂的效果是最好的。

2.2 焙烧温度对 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 催化效果的影响

将在不同焙烧温度下制得的 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 固体超强酸催化剂制备生物柴油的酯交换反应, 评价催化剂焙烧温度对催化剂活性的影响。结果表明当焙烧温度为 500℃ 时, 生物柴油收率最高, 达 85.5%。焙烧温度继续升高, 生物柴油收率有所下降。

2.3 不同固体超强酸催化剂的催化活性

制备了 La_2O_3 含量不同的多种 $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 固体超强酸, 将不同原料配比的催化剂, 在催化剂用量为 2%, 醇油摩尔比 12:1, 220℃ 反应 8 h 的相同条件下催化制备生物柴油, 比较不同催化剂的催化活性, 实验结果如表 1。结果表明当 Fe、Zr、La 摩尔比为 1:0.42:0.075 时, $S_2O_8^{2-}/Fe_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$ 催化活性最高, 继续增加催化剂中 La_2O_3 的含量, 生物柴油的产率则有所降低, 这和 FT-IR 表征结果基本一致, 适量 La_2O_3 的引入可以提高催化剂的活性, ZrO_2 的协同作用使催化活性增强。

(上接第 44 页)

参考文献

- [1] Oswald H R, Reller A. Synthesis and real structure of inorganic materials[J]. Pure & Appl Chem, 1989, 61(8): 1323 - 1326.
- [2] Chuev V P, Lyagin L A, Tvanov E Y. Mechanochemical synthesis of phenylazol[J]. Dold Akad Nank SSSR, 1989, 307: 1429 - 1431.
- [3] 周益明, 忻新泉. 低热固相合成化学[J]. 无机化学学报, 1999, 15(3): 273 - 292.
- [4] 金春飞, 景苏, 忻新泉. 低热固态化学与材料合成[J]. 无机化学学报, 2002, 18(9): 859 - 870.
- [5] 杨新平, 宋之刚, 唐宁, 等. 邻甲酰基苯氧基乙酸硫脲席夫碱与铅配合物的合成与结构[J]. 兰州大学学报: 自然科学版, 1998, 34(4): 106 - 108.
- [6] 刘小琴, 王建琳, 乐芝凤, 等. N-2,4-二羟基苯甲醛氨基葡萄糖席夫碱配合物对 O_2^- 和 DNA 的作用[J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 1997, 31(3): 304 - 306.
- [7] 全贞兰, 陈慎豪, 华兰, 等. 席夫碱在铜表面上的自组装膜 SEM 和 XPS 研究[J]. 科学通报, 2001, 46(19): 1618 - 1619.
- [8] 仇敏, 刘国生, 姚小泉, 等. 手性铜(II)席夫碱催化苯乙烯不对称环丙烷化反应[J]. 催化学报, 2001, 22(1): 77 - 80.
- [9] 李三华, 刘蒲, 王岚. 壳聚糖席夫碱催化碘代苯与丙烯酸生成肉桂酸[J]. 应用化学, 2005, 22(5): 227 - 229.
- [10] Costa P R R, Castro R N, Farias F M C, et al. On the enantioselective formal synthesis of (+)-vallesamidine, an aspidosperma alkaloid[J]. Tetrahedron Asymmetry, 1993(4): 1499 - 1500.
- [11] 王少敏, 高建平, 于九泉, 等. 小分子视黄基席夫碱盐的合成及其微波吸收性能[J]. 南昌大学学报: 理科版, 2000, 24(1): 4 - 7.
- [12] 李锦州, 安郁美, 于文锦, 等. 新席夫碱萃取剂 2EN 的合成及其在反相纸色谱中的研究[J]. 化学试剂, 1996, 18(6): 327 - 329.
- [13] Cevasco G, Thea S. Mechanism of alkaline hydrolysis of some HO- π -COOAr acyl derivatives[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1999, 64: 5422 - 5426.
- [14] Kaupp G, Schmeyers J, Naimi-Jamal M R, et al. Reactive milling with the Simoloyer environmentally benign quantitative reactions without solvents and wastes[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57: 763 - 765. ■