

新型含金属元素二胺的合成与表征

仇武林 曾文祥 李 灿 邓利君 陆路德 汪 信*
(南京理工大学材料化学研究室, 南京 210014)

戴庆平
(南京大学现代分析中心, 南京 210008)

本文分别用液相法和固相法合成了一系列含不同金属元素的二胺, 并通过红外光谱, ^1H NMR、 ^{13}C NMR, 紫外光谱, 电化学分析及元素分析对其进行表征, 还通过 DSC 和 TG 对其热性能进行了研究, 结果发现这些二胺具有良好的耐热性, 是合成一些耐热高聚物的优良原料。

关键词: 含金属元素二胺 固相 液相 结构 表征 耐热性

前 言

二胺的合成历来受到重视, 因为它有着许多重要的用途。例如可用于合成冠醚, 制备聚脲、聚酰亚胺等高聚物。对于含金属元素的二胺虽然已有所研究, 但对它的合成尚未见有系统的报道。研究较多的对氨基苯甲酸的二价金属盐实际上就是一个分子中存在着离子键的二元胺: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOMOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, (ABA(M), $M = \text{Ca}, \text{Mg}$), 对于 ABA(M) 已有文献报道可作为橡胶的添加剂⁽¹⁾及防晒材料⁽²⁾等。此外, ABA(M) 也见报道用于高聚物如聚脲⁽³⁾、聚氨基甲酸酯⁽⁴⁾、聚氨基酯—尿⁽⁵⁾中, 通过含金属二胺把金属引进高聚物, 可以明显改善高聚物的性能。本文采用耐热性较好的对氨基苯磺酸取代对氨基苯甲酸与金属氧化物或氢氧化物反应分别用固相法和液相法制备了一系列的含金属二胺, 通过核磁、红外等技术对其进行表征, 还通过 DSC 和 TG 对其热性能加以研究, 发现此类二胺具有良好的耐热性。

实 验 部 分

一、原料和仪器

所有试剂均为分析纯, 元素分析采用 240C 型仪; 红外光谱用 7400 型仪测定; ^1H NMR 在 FT-80A 仪测定, 溶剂为 $\text{DMSO}-d_6$, TMS 为内标; ^{13}C 核磁共振在 XL-200 Varian 型仪测定, 溶剂为 DMSO; 极谱用 JP₃-1 型示波极谱仪测定; 紫外光谱用 751 GW 型分光光度计测定; TG 实验采用 Perkin-Elmer 7 Series Thermal Analysis System, 升温速率为

本文于1992年5月29日收到。

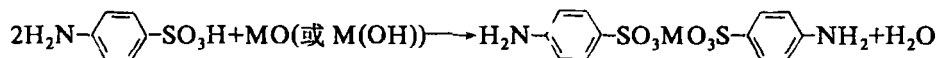
国家教委优秀年轻教师资助项目。

* 通讯联系人。

20℃ / min, 气氛: N₂; DSC 实验用 DSC2-C 仪(美国 PE 公司), 气氛: N₂, 升温速率为 20℃ / min.

二、液相法制备含不同金属元素的二胺

含金属二胺 ASA(M)的液相合成是以对氨基苯磺酸和金属氧化物(或氢氧化物)为原料, 反应方程式如下:



M = Ba, Sr, Co, Ni, Pb 等二价金属

以 ASA(Ca)的制备为例: 在反应瓶中加入 200ml 水和 34.6g(0.2 mol)对氨基苯磺酸(ASA), 搅拌, 然后加入 CaO 粉末 5.7g(0.1 mol), 常温下反应 20 分钟, 然后升温到 60℃, 得棕红色透明溶液, 恒温 1 小时, 冷却至室温, 过滤, 滤液中加入叔丁醇 300ml, 得淡黄色沉淀, 静置, 过滤并用叔丁醇洗涤, 得到白色疏松片状晶体, 80℃ 下真空干燥, 得粉末 32.5g, 产率为 84.6%。含其他金属的二胺合成见表 1。

在 ASA(M)的合成过程中温度不可太高, 否则会导致生成的对氨基苯磺酸盐水解, 因而常采用加入大量沉淀剂的方法得到产品, 而不采用加热浓缩的方法使产物从母液中结晶出来。

表 1 ASA(M)的合成
Table 1 Syntheses of ASA(M)

M	material	temperature / °C	precipitating agent	yield / %	crystal water	colour
Ba	Ba(OH) ₂ 8H ₂ O	60	t-butanol	92.7	0	white
Pb	PbO	80	acetone	60.5	0	white
Sr	Sr(OH) ₂	60	acetone	88.2	0	white
Ca	CaO	60	t-butanol	84.6	0	white
Zn	ZnO	70	t-butanol	88.8	2	white
Ni	Ni(OH) ₂	80	t-butanol	60.5	0	white
Cu	CuO	80	acetone	56.5	2	yellow
Co	Co(OH) ₂	70	acetone	68.2	2	slightly red

三、固相法合成二胺

将对氨基苯磺酸(ASA)和二价金属氧化物或氢氧化物按摩尔比 2:1 相混, 先将它们研细并充分混合, 然后在 200℃ 真空下反应 15 小时, 在真空下冷却得到含金属二胺。

结 果 与 讨 论

一、元素分析

ASA(M)中金属含量用 EDTA 配位滴定法加以测定, 结果和 C、H、N 的元素分析见表 2, 从表中可见计算值与实测值符合得很好。

表2 ASA(M)的元素分析(括号中为计算值)

Table 2 Elemental Analysis of ASA(M) (calcd.)

sample	C	H	N	M
ASA(Ba)	29.61(29.92)	2.44(2.50)	5.79(5.81)	27.03(28.51)
ASA(Sr)	32.41(33.36)	2.81(2.80)	6.53(6.48)	20.20(20.28)
ASA(Ca)	37.40(37.49)	3.31(3.15)	7.24(7.28)	10.55(10.42)
ASA(Zn)	34.85(35.17)	3.00(2.96)	6.87(6.84)	16.09(15.96)
ASA(Co)	33.31(32.78)	3.53(3.64)	6.38(6.37)	13.99(13.41)
ASA(Ni)	32.73(32.82)	3.57(3.64)	6.35(6.38)	12.98(13.37)
ASA(Pb)	26.21(26.13)	2.16(2.19)	5.09(5.08)	37.12(37.56)
ASA(Cu)	33.37(32.47)	3.79(3.63)	6.25(6.31)	13.50(14.31)

二、红外光谱分析

ASA 及 ASA(Ca)的红外光谱见图 1, 其余的谱图与此类似。从图 1(a)中可见 ASA 图谱中, 1600cm^{-1} 、 1500cm^{-1} 、 830cm^{-1} ⁽⁶⁾ 处为苯环的吸收峰, 1160cm^{-1} 、 1035cm^{-1} ⁽⁶⁾ 处为 $-\text{SO}_3^-$ 的吸收峰, 1320cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{N}$ ⁽⁶⁾ 的伸缩振动, 2880cm^{-1} 为 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$, 2640cm^{-1} 为 $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$, 1676cm^{-1} 、 1572cm^{-1} 为 $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$, 1541 为 $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$ ⁽⁷⁾。图 1(b)为 ASA(M)的红外谱图, $-\text{NH}_3^+$ 的吸收峰消失, 而在 3450cm^{-1} 、 3400cm^{-1} 出现 $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ ⁽⁶⁾, 3230cm^{-1} 、 3340cm^{-1} 处出现 $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ ⁽⁶⁾, 说明有 NH_2 存在, 其他的吸收峰位置基本不变, 因而可以推断 ASA 的本来结构 $-\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_3^+$ 与金属氧化物(或氢氧化物)成盐后形成了如下结构:

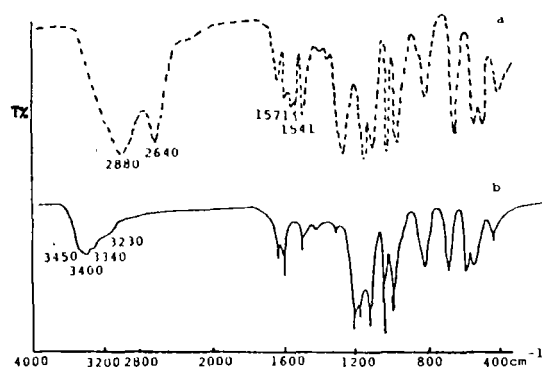
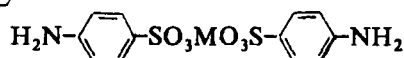


图 1 (a)ASA (b)ASA(Ca)的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectra of (a) ASA and (b) ASA(Ca)

三、NMR 图谱分析

所有 ASA(M)的图谱相似, 核磁共振结果分类列于表 3。

对氨基苯磺酸以 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$ 形式存在, 当它和金属形成含金属元素二胺时, NH_3^+ 消失, 即 $\delta = 7.92\text{ppm}$ 的峰消失而出现 $\delta = 5.16\text{ppm}$ 的胺基峰, 并且从+得到的 ^1H NMR 图中可以看出有三类不同的 H(a、b、c 类氢), 这三种氢的位移及分裂的峰数恰与 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$ $\text{MO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ 上的 a'、b'、c' 相符合, 从而证明我们得到了形如 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{MO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ 的产物, 从 ^1H NMR 还可以看出, 除 ASA(Cu)、ASA(Ni)外, 其他 ASA(M)苯环上的氢原子吸收峰均为四重峰, 典型的 AB 体系。Ba、Ni、Cu 的 ASA 型二胺的 ^1H NMR 图形如图 2 所示。由于顺磁性的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 通过与之键合的 O 影响到苯环上的氢, 使得谱峰加宽。

我们还用 ^{13}C NMR 对合成的含金属二胺进行了结构表征, 如 ASA(Ba) 的 ^{13}C NMR 谱如图 3 所示。图中的 149.2, 135.2, 126.8, 112.2ppm 处的谱分别代表 $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{O})_2\text{Ba}$ 中 a, b, c, d 处的 C 原子。

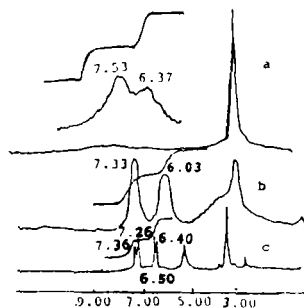
表 3 ^1H NMR 结果
Table 3 Results of ^1H NMR

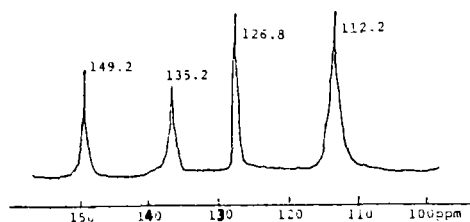
M	a	b	c	$^+\text{NH}_3$	peaks can be exchanged by D_2O
ASA	7.30 7.20(d)	7.73 7.63(d)		7.92	7.92
Ba	6.50 6.40(d)	7.36 7.26(d)	5.16(bs)		5.16
Sr	6.50 6.40(d)	7.35 7.25(d)	5.18(bs)		5.16
Ca	6.68 5.58(d)	7.44 7.34(d)	5.08(bs)		5.08
Zn	6.49 6.39(d)	7.31 7.21(d)	5.15(bs)		5.15
Co	6.40 6.30(d)	7.21 7.11(d)	* *		
Ni	6.03(bs)	7.33(bs)	* *		
Pb	6.56 6.46(d)	7.41 7.31(d)	5.23(bs)		5.23
Cu	7.53(bs)	6.37(bs)	* *		

* * overlap of peak of NH_2 group with peak of H_2O

图 2 ASA(Cu)(a), ASA(Ni) (b), ASA(Ba) (c) 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of ASA(Cu)(a), ASA(Ni)(b), ASA(Ba)(c)



图 3 ASA(Ba)的 ^{13}C NMR 谱图Fig. 3 ^{13}C NMR spectra of ASA(Ba)

四、紫外可见光谱分析

有文献报道^[8], Cu^{2+} 易于和 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ 等形成八面体配合物 $\text{Cu}(\text{P-L})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 且 N 原子易和 Cu^{2+} 配位, 但在本实验的制备方法中, 只得到了形如以下结构的物质: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{MO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, 而未得到含有 N 配位的配合物, 这也可以从紫外光谱中得到证实。从 ASA(Cu) 的紫外光谱图中可见, 它在 800 毫微米处有一最大吸收, 与水合铜离子 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的最大吸收位置恰好一致, 这说明在含金属 Cu^{2+} 的二胺溶液中不存在 N 原子对 Cu^{2+} 的配位作用。对 ASA(Co)、ASA(Ni) 等的研究也表明这一点。在 ASA(M) 的水溶液中 M 以水合离子形式存在还可以从极谱得到证实, 实验表明它们的半波电位与水合离子的电位相一致。 CuSO_4 和 ASA(M) 在水中以 KCl 为支持电介质, 半波电位分别为 -0.122(V) 和 -0.143(V), NiSO_4 和 ASA(Ni) 分别为 -0.222(V) 和 -0.212(V)。

五、含金属二胺的热性质研究

对所有的含金属二胺进行了 DSC 和 TG 研究, 从 DSC 曲线上可以发现对于含有结晶水的二胺在 DSC 曲线上出现了两个吸收峰, 第一个峰为失结晶水峰, 第二个吸热峰为吸热分解峰, 不含结晶水的二胺 DSC 曲线上只出现一个吸热分解峰。这些和 TG 所得结果一致。如 $\text{ASA}(\text{Co}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 曲线上第一个峰为脱水峰, 脱去 2 分子结晶水失重率为 8.20%, 与 TG 曲线上发现失重率 8.43% 相当接近。从 DSC、TG 曲线还发现含金属元素二胺的分解温度均很高约在 400℃ 左右, 这是我们用这些二胺进一步合成有应用价值新型聚合物的依据^[9]。ASA(M) 已用于聚脲、聚酰亚胺等的合成。聚脲的合成一文已被《应用聚合物学报》(美) 接受^[10]。

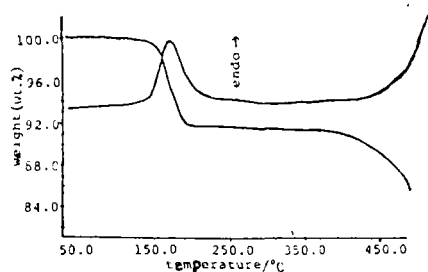
图 4 $\text{ASA}(\text{Co}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 和 DSC 曲线Fig. 4 TG and DSC curves of $\text{ASA}(\text{Co}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

表 4 ASA(M)的分解温度

Table 4 Decomposition Temperature of ASA(M)

sample	ASA(Cu)	ASA(Zn)	ASA(Ni)	ASA(Co)	ASA(Pb)	ASA(Sr)	ASA(Ca)
T / °C	341.392	392.743	411.296	409.902	412.205	420.311	377.523

参 考 文 献

- (1) Halasa, A. F., Ravagavai, F. J., Schonfeld, S. E., U. S. Pat., 4,203,874(1980).
- (2) Ravagnani, F. J., Schonfeld, S. E., U. S. Pat., 4,239,633(1980).
- (3) Matsuda, H., Takechi, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **28**, 1895(1990).
- (4) Matsuda, H., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 455(1974).
- (5) Matsuda, H., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 469(1974).
- (6) R.M. 西尔弗斯坦等著, 姚海文等译, 有机化合物光谱鉴定, 北京, 科学出版社, 79页, (1982).
- (7) Evans, W. H., *Spectrochimica Acta*, **30A**, 543(1974).
- (8) Vinciguerra, A., Plaridal, F. J. Jr., Prados, R. A., Zimmerman, R. L., Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 1061-8(1969).
- (9) 仇武林, 硕士论文, 华东工学院, (1991).
- (10) Qiu Wulin, Zeng Wenxiang, Zhang Xuexian, Li Can, Wang Xin, Lu Lude, Yang Xujie, Bryan C. Sanctuary, *J. Appl. Polym. Sci.*, (1993).

SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF NOVEL METAL-CONTAINING DIAMINES

Qiu Wulin, Zeng Wenxiang, Li Can, Deng Lijun, Lu Lude, Wang Xin

(Material Chemistry Laboratory, Nanjin University
of Science and Technology, Nanjing, 210014)

Dai Qingping

(Modern Analysis Centre, Nanjing University, Nanjing, 210008)

A series of metal-containing diamines were prepared by both solution and solid reactions. Various metals were used, such as Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} etc. The structures of diamines were characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and UV. Their thermal properties were investigated by DSC and TG. It was found that these diamines had higher decomposition temperature and may be used for the preparation of some heat-resistance polymers.

Keywords: metal-containing diamine solid solution structure
characterization heat-resistance