



气流粉碎法制备羟基 Schiff 碱及其理论研究

李顺江, 蔡艳华

(重庆文理学院 材料科学与工程学院, 重庆 402160)

摘要: 为实现采用气流粉碎技术制备羟基 Schiff 碱, 以高速气流为载体, 使羟基芳香醛和对氨基苯甲酸在粉碎腔中摩擦活化, 再通过反复撞击腔体内的固定靶产生巨大的能量交换从而诱导反应的发生。利用傅立叶变换红外光谱、核磁共振、质谱等现代测试技术表征 3 种含羟基 Schiff 碱结构, 采用半经验计算方法 PM3 获取原料的前线轨道能量, 并对产物几何结构进行优化。结果表明: 羟基芳香醛与对氨基苯甲酸反应困难程度随 2, 3, 4-三羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛、对羟基苯甲醛依次增大。其理论计算结果与实验测试最佳制备工艺一致。

关键词: 气流粉碎; Schiff 碱; 结构优化

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2011)03-0037-04

Preparation for Schiff Bases with Hydroxyl by Gas Flow Crushing and Theoretical Analysis

Li Shunjiang, Cai Yanhua

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

Abstract: In order to prepare Schiff bases with hydroxyl using gas flow crushing, the mixture including *p*-aminobenzoic acid and aromatic aldehyde with hydroxyl were fractioned, activated, and the supersonic speed airflow acted on aromatic aldehyde with hydroxyl and *p*-aminobenzoic acid in reaction zone. Then the mixture could react according to the exchange of rapid energy through impacting on the certain target. The structures of three Schiff bases with hydroxyl were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, ¹H nuclear magnetic resonance and mass spectrometer. Frontier molecular orbital energy for the reactants employed and geometric structure were investigated by semiempirical calculations method PM3. The calculation results showed that the reaction difficulty of aromatic aldehyde with hydroxyl and *p*-aminobenzoic acid was following: 2, 3, 4-trihydroxybenzaldehyde, *m*-hydroxybenzaldehyde, *p*-hydroxy benzaldehyde. The results also showed the consistency between theoretical and practical reaction.

Key words: gas flow crushing; Schiff base; optimized structures

收稿日期: 2010-12-06, 修回日期: 2011-01-26。

第一作者简介: 李顺江(1964-), 男, 讲师, 研究方向为材料学。E-mail: lisj777111@163.com。

气流粉碎技术是物料在高速气流的作用下获得巨大的动能, 在粉碎腔中造成物料颗粒之间的高速碰撞和剧烈摩擦, 同时高速气流对物料产生剪切作用, 从而达到粉碎物料的目的。气流粉碎技术加工的粉体由于粒度细、分布窄、质量均匀、缺陷少, 因而具有比表面积大、表面活性高、溶解度大、填充补强性能好等特性, 被广泛应用于高科技陶瓷、信息材料、高温润滑材料、精细磨料、造纸填料及涂料高级耐火材料等高新技术和新材料产业^[1], 尤其是在许多特定的粉体领域占有特殊的地位。随着科学技术的不断发展, 气流粉碎技术的应用领域也得到了拓宽, 近年来, 有学者将气流粉碎技术与表面改性结合在一起以期实现对物质的化学改性^[2-5], 这种气流粉碎-表面改性一体化工艺可以有效克服气流粉碎和表面改性两种工艺单独作用时改性剂与粉体表面亲和性差、附着作用弱且不均匀的缺点, 可防止粉体在超细粉碎后的团聚或由于吸附空气中的水分子等其它粒子使粉体表面钝化。但是将气流粉碎技术用于进行化学反应的研究报道还不多见。在原有工作基础上^[6-7], 本文将超微粉碎技术进一步推广到化学反应中应用, 实现 3 种羟基 Schiff 碱的制备, 采用半经验计算方法 PM3 对产物几何结构进行优化, 从理论上探讨 3 种产物的制备工艺条件。

1 实验部分

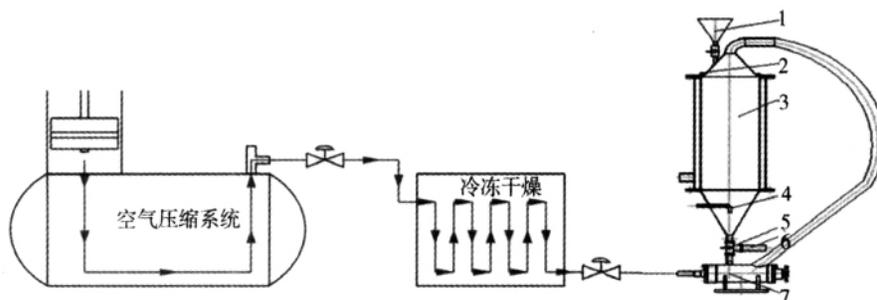
1.1 主要原材料和仪器

对氨基苯甲酸、对羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛和 2, 3, 4-三羟基苯甲醛, 以上试剂均为分析纯。

反应发生器: 自行设计研制, 示意图见图 1; 瑞士 Brucker BIFL EXIII MALDI-TOF 质谱仪 (MS); 美国 Nicolet 800 型红外光谱仪 (FT-IR); 瑞士 Brucker AVANCE300 型核磁共振波谱仪 (NMR)。

1.2 羟基 Schiff 碱的制备

羟基 Schiff 碱的制备过程如下 (见图 1): 将粒度小于 150 μm 的羟基芳香醛和对氨基苯甲酸按化学计量比均匀混合, 混合物料经负压的引射作用进入超音速喷管, 于喷管中加速后急剧膨胀产生超音速混合体

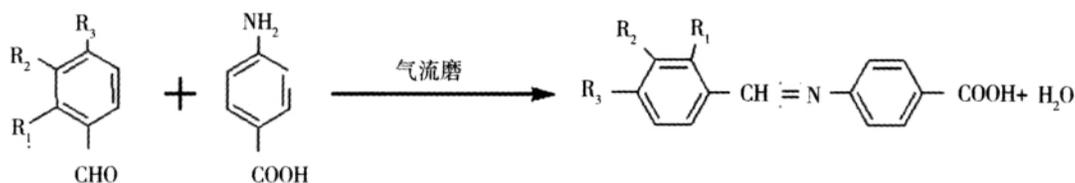


1—加料口；2—排气口；3—循环收集器；4—喷气口；5—三通球阀；6—出料口；7—反应器。

图 1 反应装置示意图

Fig.1 Schematic drawing of reaction equipment

系,随后在粉碎腔中摩擦活化,最后高速撞击固定靶,再汇同气流以 30 m/s 的速度进入循环系统,反应颗粒沉降,富积再次进入喷管,反复撞击固定靶,直至反应完成。放入真空干燥器(65 ℃)干燥 3 h,即得目标产物,反应合成路线见图 2。反应完全转化为对羟基苯甲醛缩对氨基苯甲酸 Schiff 碱(产物 A)^[8],间羟基苯甲醛缩对氨基苯甲酸 Schiff 碱(产物 B),2,3,4-三羟基苯甲醛缩对氨基苯甲酸 Schiff 碱(产物 C)的最佳工艺条件见表 1。



产物A: $R_1=H, R_2=H, R_3=OH$; 产物B: $R_1=H, R_2=OH, R_3=H$; 产物C: $R_1=OH, R_2=OH, R_3=OH$ 。

图 2 反应合成路线

Fig.2 Path of reaction

表 1 反应完全转化工艺条件

Tab.1 Optimized preparation conditions

产物	$n_1:n_2$ ¹⁾	p / MPa	循环撞击次数
A	1:1	0.2	4
B	1:1	0.2	3
C	1:1	0.1	3

注:1)为羟基苯甲醛与对氨基苯甲酸的物质的量比。

(酚 C—O 伸缩振动), 831.8、773.2 cm^{-1} (邻接氢芳烃的 C—H 振动);

¹HNMR (DMSO, 300 MHz) δ : 12.78 $\times 10^{-6}$ (s, 1H, COOH), 10.23 $\times 10^{-6}$ (s, 1H, Ar—OH), 8.47 $\times 10^{-6}$ (s, 1H, CH=N), 6.88 $\times 10^{-6}$ ~7.96 $\times 10^{-6}$ (m, 8H, Ar);

MS (MAIDI-TOF) m/z : 240.1 (M—H), 196.1 (M—COOH)。

间羟基苯甲醛缩对氨基苯甲酸 Schiff 碱的表征数据:

FT-IR(KBr) ν : 3 392.9、1 285.7 cm^{-1} (O—H), 1 683.7 cm^{-1} (C=O), 1 626.1 cm^{-1} (C=N), 1 602.4、1

2 结果与讨论

2.1 产物结构表征

对羟基苯甲醛缩对氨基苯甲酸 Schiff 碱的表征数据:

FT-IR(KBr) ν : 3 420.8 cm^{-1} (O—H), 1 683 cm^{-1} (C=O), 1 623.8 cm^{-1} (C=N), 1 601、1 570.6、1 513.7、1 443.8 cm^{-1} (Ar 的骨架振动), 1 165.9 cm^{-1}

589.0、1 455.4 cm^{-1} (Ar 的骨架振动), 1 171.1 cm^{-1} (Ar—O), 1 381.3 cm^{-1} (C—O), 861.2、769.5 cm^{-1} (邻接氢芳烃的 C—H 振动);

¹HNMR (DMSO, 300 MHz) δ : 12.78 $\times 10^{-6}$ (s, 1H, COOH), 9.76 $\times 10^{-6}$ (s, 1H, Ar—OH), 8.53 $\times 10^{-6}$ (s, 1H, CH=N), 7.3 $\times 10^{-6}$ ~7.99 $\times 10^{-6}$ (m, 8H, Ar); MS (MAIDI-TOF) m/z : 240.2 ([M—H]⁺)。

2,3,4-三羟基苯甲醛缩对氨基苯甲酸 Schiff 碱的表征数据:

FT-IR(KBr) ν : 3 459.8 cm^{-1} (O—H), 1 681.1 cm^{-1} (C=O), 1 635.5 cm^{-1} (C=N), 1 601.6、1 518.7 cm^{-1} 、1 442.0 cm^{-1} (Ar 骨架振动), 1 421.8、1 290.4、1 173.8 cm^{-1} (酚 C—O 伸缩振动), 847.5、771.8 cm^{-1} (邻接氢芳烃的 C—H 振动);

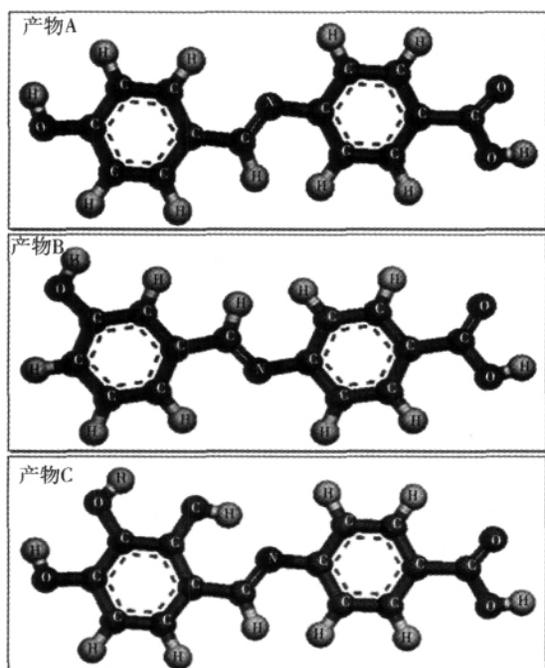
¹HNMR(DMSO, 300 MHz) δ : 12.74 $\times 10^{-6}$ (s, 1H, COOH), 9.83 $\times 10^{-6}$ (s, 1H, Ar—OH), 8.82 $\times 10^{-6}$ (s, 1H, CH=N), 6.44 $\times 10^{-6}$ ~7.99 $\times 10^{-6}$ (m, 8H, Ar);

MS(MAIDI-TOF) m/z : 272.2 ([M—H]⁺), 228.2

([M—COOH]⁺)。

2.2 理论分析

采用半经验计算方法 PM3 对 3 种产物进行了几何空间结构优化,优化结果见图 3,并计算出对氨基苯



产物 A—对羟基苯甲醛缩对氨基苯甲酸 Schiff 碱;

产物 B—间羟基苯甲醛缩对氨基苯甲酸 Schiff 碱;

产物 C—2, 3, 4-三羟基苯甲醛缩对氨基苯甲酸 Schiff 碱。

图 3 产物几何结构优化结果

Fig.3 Patterns of optimized geometric structure

甲酸、对羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛以及 2, 3, 4-三羟基苯甲醛的前线轨道能量,结果见表 2。由计算结果可知:对羟基苯甲醛的最低未占轨道(LUMO)与对氨基苯甲酸的最高已占轨道(HOMO)的能量差 ΔE 为 8.517 eV,间羟基苯甲醛的 LUMO 与对氨基苯甲酸的 HOMO 的能量差 ΔE 为 8.424 eV,2, 3, 4-三羟基苯甲醛的 LUMO 与对氨基苯甲酸的 HOMO 的能量差 ΔE 为 8.218 eV。根据前线轨道理论,反应物的 HOMO 中的电子流向另一反应物的未占 LUMO,会引起化学键的断裂和生成,从而发生化学反应,当反应物的 HOMO 与另一反应物的 LUMO 的能量比较接近,对称性也互相匹配时,才容易发生电子的流动,也才易于发生化学反应。从 PM3 计算结果可以推测:2, 3, 4-三羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛、对羟基苯甲醛与对氨基苯甲酸的反应发生条件应该越发困难。这从理论上解释了上述 3 种原料同对氨基苯甲酸完全反应所需反应压力和撞击次数增加的原因。另外,从芳醛和芳胺反应的发生机理上进行分析(见图 4),尽管羟基是强吸电子基团,但是氧原子具有未共用电子对,它与

表 2 PM3 方法计算的化合物前线轨道能量

Tab.2 Frontier orbital energy calculated by PM3

化合物	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$
对氨基苯甲酸	-8.969	-0.450	
对羟基苯甲醛	-9.492	-0.452	8.517
间羟基苯甲醛	-9.457	-0.545	8.424
2, 3, 4-三羟基苯甲醛	-9.297	-0.687	8.218

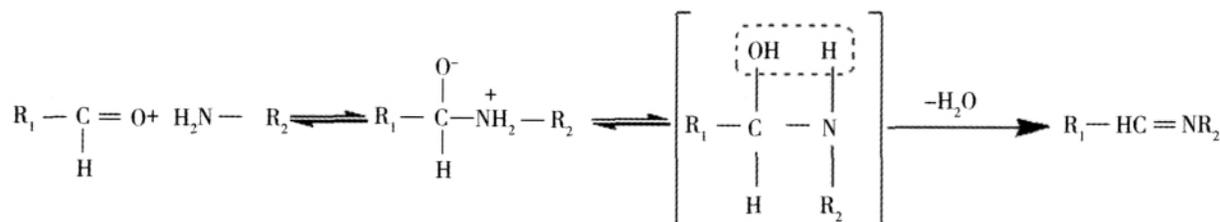


图 4 反应发生机理

Fig.4 Mechanism of reaction

苯环形成 p- π 共轭,使得氧上的电子云向苯环转移,并且邻对位羟基向苯环转移的电子会更多,使得苯环上的电子云密度变大,诱导效应使得羰基碳原子的电子云密度增加,不利于芳胺上的氨基去进攻碳原子,发生亲核反应,因此,对氨基苯甲醛与对羟基苯甲醛的反应要比与间羟基苯甲醛的反应困难。而 2, 3, 4-三羟基苯甲醛与对氨基苯甲酸的反应最易发生可能是由于羟基之间的相互作用使得羟基向苯环转移电子能力下降,致使羰基上的共用电子对越发偏向氧原子,有利于氨基去进攻碳原子从而发生反应。

3 结论

- 1) 采用气流粉碎技术实现了 3 种羟基 Schiff 碱的制备,方法可行;
- 2) 采用半经验计算方法 PM3 对产物几何结构进行了优化,从理论上探讨了 3 种产物的制备工艺,其结果与实验相符。
- 3) 将气流粉碎技术应用到化学研究领域,拓宽了气流粉碎技术的应用领域。

(下转第 50 页)

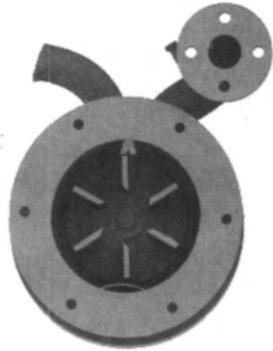


图 9 HYB-0 主机运动仿真结果

Fig.9 Running emulation of main frame

粉体表面改性机实验室用机型的主机三维实体模拟,实现了对所建模型的虚拟装配和运动仿真。对 HYB 系统其它机型主机的模拟同样可以进行,只是尺寸大小和翼片个数不同。

本文中提供了 CATIA 在粉体加工设备领域中三

维建模、虚拟装配、运动仿真的一个实例,又一次验证了 CATIA 在机械制造方面的强大功能和方便高效,不仅可以直观、准确地表达出 HYB 系统改性主机的结构、尺寸和运转情况,也为进一步研究该类设备特殊的改性腔结构及其改性机理打下基础。

致谢:感谢中国矿业大学(北京)大学生创新试验计划项目(编号:091216y)对本研究工作的支持!

参考文献(References):

- [1] 田中贵将,菊地雄二,小野宪次. 高速气流冲击式粉体表面改性装置—HYBRIDIZATION 系统及应用[J]. 化工进展, 1993(7): 10-20
- [2] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 2 版. 北京:中国建材工业出版社, 2002
- [3] 曾洪江,黄聪. CATIA V5 机械设计从入门到精通[M]. 北京:中国青年出版社, 2004
- [4] 盛选禹. CATIA 三维模型入门与提高[M]. 北京:机械工业出版社, 2003

(上接第 39 页)

参考文献(References):

- [1] 蔡艳华,彭汝芳,楚士晋,等. 超音速气流粉碎技术应用研究新进展[J]. 化工进展, 2008, 27(5): 672-676
- [2] 李珍,彭继荣,沈上越,等. 机械力化学改性硅灰石/聚丙烯性能的研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(9): 35-37
- [3] 吴翠玲,吴伟端,赵煌. 机械力化学改性层状硅酸盐矿物填料对橡胶力学性能的影响[J]. 非金属矿, 2003, 26(3): 12
- [4] 叶菁,李宏敏. 滑石超细改性气流粉碎研究[J]. 非金属矿, 2004, 27(1): 40-41
- [5] 宋功保,彭同江,张宝述,等. 矿物超细粉碎改性一体化实验研

究[J]. 非金属矿, 1999, 22: 54-55

- [6] CAI Yanhua, PENG Rufang, CHU Shijin. Synthesis of Schiff bases derived from p-aminobenzoic acid by novel solvent-free reaction using improved jet milling[J]. Asian J Chem, 2010, 22(8): 5 835-5 840
- [7] CAI Yanhua, PENG Rufang, CHU Shijin. Preparation of ultra-fine calcium carbonate by a solvent-free reaction using supersonic airflow and low temperatures[J]. South Afr J Chem-Suid-Afr Tydskr Chem, 2008, 61: 112-114
- [8] 蔡艳华,彭汝芳,楚士晋,等. 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[J]. 现代化工, 2007, 27(11): 43-44

(上接第 46 页)

3 结论

通过以上研究可以得出下面的结论:

1) 球磨机中钢球、钢段对水泥熟料的粉磨遵循一级粉磨动力学方程,钢段的破碎速率高于钢球的破碎速率,在 $>1.70\sim 2.00$ mm 粒级达到最大值,进一步提高水泥熟料的粒级,破碎速率呈降低趋势。

2) 利用非线性拟合法,对破碎分布函数进行回归,对所得参数进行比较,发现钢球和钢段对破碎分布参数的影响没有明显差异,仅取决于进料粒度的大小。

3) 破碎分布函数 ϕ 值和 β 值随粒级的增大而提高, γ 值随粒级的增大而减小。

参考文献(References):

- [1] 张文生,郭随华,王宏霞,等. 硅酸盐水泥熟料的易磨性及其影响因素[J]. 水泥工程, 2004(1): 11-18
- [2] JANKOVIC A, VALERY W, DAVIS E. Cement grinding

optimization[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(11-12): 1 075-1 081

- [3] 韩仲琦. 粉体技术在水泥工业中的应用[J]. 中国粉体技术, 2000, 6(6): 26-35
- [4] 乔彬,乔岭山. 钢球与钢段在水泥粉磨中的作用性能对比试验[J]. 水泥, 2009(12): 3-18
- [5] 戴少生,王旦容,陆洁,等. 研磨体的形状、材质对粉磨效率的影响[J]. 水泥工程, 2005(2): 66-68
- [6] KOTAKE N, DAIBO K, YAMAMOTO T. et al. Experimental investigation on a grinding rate constant of solid materials by a ball mill-effect of ball diameter and feed size[J]. Powder Technology, 2004(143-144): 196-203
- [7] CHOI W S, CHUNG H Y, YOON B R. et al. Applications of grinding kinetics analysis to fine grinding characteristics of some inorganic materials using a composite grinding media by planetary ball mill[J]. Powder Technology, 2001(115): 209-214
- [8] YEKELER M, OZKAN A, AUSTIN L G. Kinetics of fine wet grinding in a laboratory ball mill[J]. Powder Technology, 2001(114): 224-228
- [9] TOUIL D, BELAADI S, FRANCES C. The specific selection function effect on clinker grinding efficiency in a dry batch ball mill[J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 87: 141-145