

含苄氨基结构的有机硅单体的合成及固定化的研究*

林思聪 陆云 李小虎** 王国强 朱永

(南京大学化学系, 南京, 邮政编码: 210008)

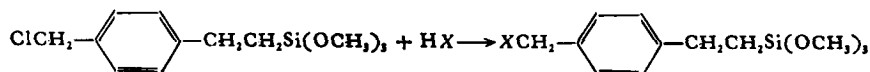
摘 要

合成了五种含有苄氨基结构的有机硅单体: $XCH_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ($X = -\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3, -\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3, -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, -\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}_2$)。红外光谱、核磁共振及硅元素分析证实了所合成的单体具有预期的化学结构。通过硅官能团的反应, 这些单体可以固定在气相二氧化硅表面而制成载有苄氨基结构的二氧化硅。固定化产物的漫反射红外光谱证实了这点。同时, 对水溶液中微量 Cu^{2+} 吸附的结果表明, 固定化产物对 Cu^{2+} 的捕集均有一定效果而以 $X = -\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 及 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 的为最佳。

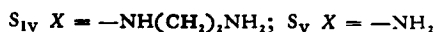
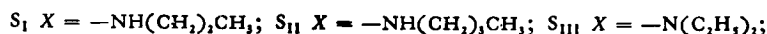
关键词 β -(对-氨基-苄基)乙基三甲氧基硅烷衍生物、三甲氧基硅烷胺衍生物、功能化载体、合成、固定化

在前文中我们报道了对-氯甲基苄基硅烷单体的合成^[1]。这类单体在结构上的特点是同时含有碳-官能团($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$)和硅-官能团($=\text{Si}-\text{OR}$)。其中活泼的苄氯基团可以通过适当的反应而转变为其它需要的碳-官能团; 而借助于硅-官能团的水解缩聚(或共缩聚), 则不仅可以把这些碳-官能团引入高分子链中, 而且可以把它们固定在为数众多的无机载体上而制成载有有机官能团的无机载体, 从而把有机官能团和无机载体这两类截然不同的结构有机地结合起来。显然这种功能化的无机载体具有极其广阔的应用前景。

本文在合成 β -(对-氯甲基苄基)乙基三甲氧基硅烷的基础上, 进一步通过其苄氯基团的胺解反应, 合成了下列五种具有苄氨基结构的新型有机硅单体 ($S_I \sim S_V$):

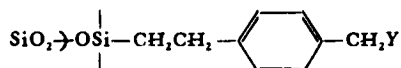


其中,

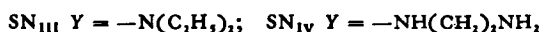
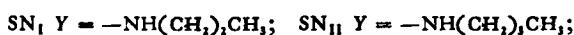


然后, 把这些单体在气相二氧化硅的表面上进行固定, 制备了下列一组载有苄氨基结构的二氧化硅 ($\text{SN}_I \sim \text{SN}_{IV}$):

* 1990年10月23日收到; **现在美国 Massachusetts Institute of Technology 化学系



其中,



同时,为了初步了解这些固定化产物对重金属离子的络合能力,本文还测定了它们对水溶液中微量 Cu^{2+} 的捕集效果。

实 验 部 分

含苯氨基有机硅单体的合成

所用原料及试剂均经干燥处理并在使用前重蒸。

(1) S_III 的合成 在 100ml 反应瓶内加入 11.0g 无水二乙胺及石油醚(30—60℃)20 ml。搅拌并升温至回流。缓缓滴入 13.7g β -(对-氯甲基苯基)乙基三甲氧基硅烷(0.05 mol)溶于 20ml 石油醚(30—60℃)的溶液。滴加完毕,回流反应 10 小时。冷却过滤。滤液在常压蒸去低沸物后,减压蒸馏,得产物 7.4g。沸点 136℃/26.7Pa,产率 52.2%, $n_\text{D}^{25} = 1.4830$

分析: $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}_3\text{Si}$

Si(%) (计算值)19.29

(实验值)19.34

S_I 、 S_II 、 S_IV 的合成方法同上,结果列于表 1。它们的 IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 结果分别见表 4 和表 5。

(2) S_V 的合成 100ml 高压釜内加入 17.0g β -(对-氯甲基苯基)乙基三甲氧基硅烷(0.06mol)及 20ml 石油醚(60—90℃)。盖上高压釜的盖。从支管通入 16.0g(0.96mol)干燥的氨气(气态氨经深冷液化,用金属钠脱水后再气化)。封闭高压釜。在 100℃ 和大约 30Kg 压力下反应 5 小时。冷却至室温。卸压、启釜。迅速过滤釜内的液体。滤液在常压蒸去石油醚后,减压蒸馏,得产物 5.3g,沸点 151—152℃/66.7Pa,产率 35.0%, $n_\text{D}^{25} = 1.4855$ 。

表 1 β -(对-氯甲基苯基)乙基三甲氧基硅烷的胺解反应

产物	原料量 (mol)		温度(℃)	时间 (h)	沸 点* (℃/Pa)	n_D^{25}	Si(wt%)		产率(%)
	胺	硅烷					理论	实测	
S_I	0.16	0.04	50	10	210—211/80	—	20.20	19.96	40.3
S_II	0.16	0.04	80	10	159—160/40	1.4836	19.29	19.28	38.0
S_III	0.15	0.05	66	10	136/26.7	1.4830	19.29	19.34	52.2
S_IV	0.33	0.05	84	10	172—174/26.7	1.5003	20.13	19.76	25.0

* 压力未经校正

分析: $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$

Si(%) (计算值) 23.53

(实验值) 22.91

 S_V 的 IR 和 ^1H -NMR 结果分别见表 4 及表 5。**在 SiO_2 载体上的固定化^[2]**

反应瓶中加入 2.0g 气相 SiO_2 和 60ml 甲苯 (AR), 搅拌使呈糊状。滴入 1ml 水和 4ml 甲醇 (AR) 的混合液。搅拌均匀后加热回流 1 小时。冷却至室温。在搅拌下缓缓滴入 2.0g S_{III} 。滴完后逐渐升温至回流并在回流温度下反应 8 小时。冷却至室温后过滤。固体用乙醚提取 12 小时后真空干燥至恒重。氮元素分析 0.90%。

 S_I 、 S_{II} 、 S_{IV} 的固定化方法同上, 结果列于表 2。**表 2** $S_I \sim S_{IV}$ 的固定化反应

产 物	硅 烷	硅烷用量 (g)	SiO_2 用量 (g)	氮元素分析 (wt %)
SN_I	S_I	3.0	2.0	1.78
SN_{II}	S_{II}	2.0	2.0	0.99
SN_{III}	S_{III}	2.0	2.0	0.90
SN_{IV}	S_{IV}	2.0	2.0	2.28

固定化产物 ($SN_I \sim SN_{IV}$) 的漫反射红外光谱数据见表 6。**固定化产物对 Cu^{2+} 的吸附^[3]**

在带塞的 25ml 锥形瓶中称取 SN_{III} 0.1018g, 加入 1ml $CuSO_4$ 标准液 (含 Cu 7.523 $\mu g/ml$) 和 5ml 去离子水。调节 pH 至 7.0。振摇 8 小时后, 静置 8 小时。过滤、洗涤。滤液转移到 60ml 分液漏斗中并加入 10ml 铜试剂水溶液 (DDTC-Na 盐, 0.2%) 及 20ml 氯仿。振摇后分出的有机层在 1cm 比色皿测 OD_{435} 为 0.025, 7.523 μg 参比 OD_{435} 为 0.061。

其它固定化产物的 Cu^{2+} 吸附实验方法同上, 结果列于表 3。**表 3** 固定化产物对 Cu^{2+} 的吸附

产 物	用量 (g)	Cu^{2+} 含量 (μg)	吸附条件		吸附时间 (h)		吸附百分比 (%)
			pH	温度($^{\circ}C$)	振摇	浸泡	
SN_I	0.0876	7.523	7.0	20	8	8	~100
SN_{II}	0.0999	7.523	7.0	20	8	8	86.9
SN_{III}	0.1018	7.523	7.0	20	8	8	59.0
SN_{IV}	0.1226	7.523	7.0	20	8	8	~100

结构表征

硅元素分析采用样品加发烟硫酸及过氧化氢分解并灼烧后称重测定。固定化产物的氮元素分析采用样品经硝化后加奈氏试剂比色测定。红外光谱采用液膜法在 NICOLET 170-SX FT-IR 仪上测定。 ^1H -NMR 在 FT-80A 核磁共振仪上测定; 溶剂 $CDCl_3$ 、内标 TMS。漫反射红外光谱在 NICOLET 170-SX FT-IR 仪上测定。

结 果 与 讨 论**硅单体的结构表征**

$S_I \sim S_V$ 的 IR 和 ^1H -NMR 数据分别列于表 4 和表 5。

表 4 $S_I \sim S_V$ 的 IR 数据

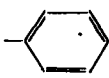
波数 (cm^{-1}) 硅单体 \ 基团	$-NH_2$	$-CH_2NHR$	$-NH-$		$-Si-O-C$
S_I		2841(s)	1590(w)	1514(m) 1457 812(ν_s)	1192(ν_s) 1089
S_{II}		2840(s)	1590(w)	1513(m) 1456 812(ν_s)	1192(ν_s) 1089
S_{III}		2837(s) ₁		1512(m) 1453(s) 827(s)	1198(ν_s) 1084
S_{IV}	3370(w)	2836(s)	1598(m)	1516(m) 1450(s)	1203(ν_s) 1087
S_V	3385(w)	2848(s)	1612(w)	1514(m) 1453(s) 811(s)	1192(ν_s) 1086

表 5 $S_I \sim S_V$ 的 ^1H -NMR 数据

硅 单 体	δ (ppm)
S_I	7.07~7.23(4H, C_6H_4) 3.61~3.90(2H, $\phi-CH_2$) 3.42~3.56(9H, $3 \times SiOCH_3$) 2.55~2.65(4H, $Si-C-CH_2$, NCH_2) 1.35~1.75(3H, $-NH-$, $NC-CH_2-C$) 0.94(5H, $-CH_3$, $-SiCH_2-$)
S_{II}	7.03~7.14(4H, C_6H_4) 3.58~3.67(2H, $\phi-CH_2$) 3.42~3.56(9H, $3 \times SiOCH_3$) 2.55~2.63(4H, $Si-C-CH_2$, NCH_2) 1.35~1.72(3H, $-NH-$, $NC-CH_2-C$) 1.17(7H, CH_2CH_2- , $-SiCH_2-$)
S_{III}	7.05~7.16(4H, C_6H_4) 3.60~3.76(2H, ϕCH_2) 3.40~3.46(9H, $3 \times SiOCH_3$) 2.50~2.56(6H, $Si-C-CH_2$, $2 \times NCH_2$) 0.98(8H, $2X-CH_3$, $-SiCH_2-$)
S_{IV}	7.01~7.06(4H, C_6H_4) 3.56~3.61(2H, ϕCH_2) 3.42~3.55(9H, $3 \times SiOCH_3$) 2.50~2.56(6H, $Si-C-CH_2$, $2 \times NCH_2$) 1.25(3H, $-NH-$, $-NH_2$) 0.85(2H, $-SiCH_2-$)
S_V	7.05~7.18(4H, C_6H_4) 3.75~3.85(2H, ϕCH_2) 3.30~3.51(9H, $3 \times SiOCH_3$) 2.25(2H, $Si-C-CH_2$) 1.08~1.25(2H, $-NH_2$) 0.80~0.92(2H, $-Si-CH_2-$)

由表 4 可见, 每个硅化合物的红外光谱均有相应的氨基的特征吸收峰, 而原来

—CH₂Cl 中 C—Cl 键的强吸收峰 (730cm⁻¹) 及 CH₂ 的非平面摇摆振动峰 (1270cm⁻¹) 则均基本消失。表 5 中核磁共振数据及各峰的归属也证实了各含氨基有机硅单体的预期结构。上述结果表明合成过程中功能基发生了转化, β-(对-氯甲基苯基) 乙基三甲氧基硅烷的胺解反应是成功的。

固定化产物的表面结构

SN_I~SN_{IV} 的漫反射红外光谱数据见表 6。

表 6 SN_I~SN_{IV} 的 IR 数据

波数 (cm ⁻¹) 样品	官能团	—CH ₂ NHR	—NH—	
SN _I		2875(<i>w</i>)	1586(<i>m</i>)	1448(<i>s</i>) 1513(<i>m</i>)
SN _{II}		2871(<i>w</i>)	1605(<i>m</i>)	1448(<i>s</i>) 1513(<i>m</i>)
SN _{III}			1586(<i>m</i>)	1448(<i>s</i>) 1503(<i>w</i>)
SN _{IV}		2871 2830(<i>w</i>)	1586(<i>m</i>)	1447(<i>m</i>) 1482(<i>w</i>)
SiO ₂		—	—	—

由表 6 可见, 所有固定化产物与 SiO₂ 粉末相比, 不仅出现相应的氨基特征吸收峰, 而且还有明显的苯环 1, 4-二取代的特征吸收峰, 从而说明含苄氨基有机硅单体确已固定在 SiO₂ 表面上。

功能化 SiO₂ 粉末对 Cu²⁺ 的捕集

从表 3 可见, SN_I~SN_{IV} 在中性条件下对水中微量 Cu²⁺ 均有一定吸附作用, 其中尤以 SN_I 和 SN_{IV} 效果更佳。

本文还对 SN_{IV} 在不同 pH 下对 Cu²⁺ 的吸附性能做了研究, 结果列于表 7。

表 7 不同 pH 下 SN_{IV} 对 Cu²⁺ 的吸附

SN _{IV} 用量 (g)	离子含量 (μg)	吸 附 条 件		吸 附 时 间 (h)		吸附百分比 (%)
		pH	温度(℃)	振 摇	浸 泡	
0.0972	7.523	1.7	20	8	8	97.6
0.1148	7.523	3.3	20	8	8	98.5
0.1161	7.523	5.6	20	8	8	99.6
0.1226	7.523	7.0	20	8	8	~100
0.1305	7.523	9.3	20	8	8	~100
0.0878	7.523	11.0	20	8	8	~100

从表 7 结果可以看出, SN_{IV} 在较宽的 pH 范围内对水中微量 Cu^{2+} 都有优良的捕集效果。 SN_{IV} 的这个特点可能与其 $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 基团可与 Cu^{2+} 形成较稳定的五元环螯合结构有关。

参 考 文 献

- [1] 林思聪、陆云、李小虎、高艳琴、朱永, Preprints of China-Japan Bilateral Symposium on the Synthesis and Materials Science of Polymers, 1984, 71; 高分子学报, 1992, (1)81
- [2] Allum, K. G., Hancock, R. D., Howell, I. V., McKenzie, S., Pitkethly, R. C. and Robinson, P. J., *J. Organometallic Chem.*, 1975, 87(2), 203
- [3] 叶世本、王喆、陈锡瑛, 苏州铁道师院学报, 1984, 创刊号, 60—6

SYNTHESIS AND IMMOBILIZATION OF NOVEL SILANE COUPLING AGENTS CONTAINING AMINE-LIGANDS

LIN Sicong, LU Yun, LI Xiaohu, WANG Guoqiang, ZHU Yong

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, Post code: 210008)

ABSTRACT

Five members of a novel family of silane coupling agents containing amine-ligands, $\text{X}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ [$\text{X} = -\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, and $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$], were synthesized by the amination reaction of β -(p-chloromethylphenyl) ethyltrimethoxysilane with corresponding amines. The structure of the coupling agents was characterized and confirmed by FT-IR, ^1H -NMR spectrometry and elementary analysis. The organosilanes could be easily immobilized onto the surface of silica fume and due to the presence of the anchored amine-ligands the silanized silica fume showed in varying degrees the ability to catch Cu^{2+} from its aqueous solution.

Key words β -(p-aminomethylphenyl) ethyltrimethoxysilane derivatives, p-[β -(trimethoxysilyl) ethyl] benzyl amine derivatives, Functionized carriers, Synthesis, Immobilization