

二卤三芳基锑化合物的合成和表征^①

黄可龙 李志光^② 刘 丹 王朝虹 舒万良

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

摘 要

以三芳基锑与卤素反应制备二卤三芳基锑 Ar_3SbX_2 ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$; $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$), 通过元素分析、红外光谱测定、X射线衍射及热分析, 对化合物进行了表征, 探讨了有关热分解过程。结果表明, 化合物均为白色晶体, 熔点为 220°C 以下, 其热分解区域为 $186\sim 350^\circ\text{C}$, 溶解于一般有机溶剂, 属高分子聚合物优良阻燃添加剂或阻燃剂的中间体。

关键词: 二卤三芳基锑 合成 表征 热性质

国内外有关文献报道了含溴有机锑对聚丙烯的阻燃性能^[1,3], 探讨了含溴锑类阻燃剂的合成及阻燃机理^[2], 研究了第五主族元素的有机金属化合物的X射线光电子谱^[4]。然而, 关于芳基、含卤代芳基的锑有机化合物的合成和表征还没见系统论述, 作为助剂, 它们的热性质及有关机理尚未见文献报道。

我们以三芳基锑为原料, 通过卤代反应制得二氯三苯基锑、二氯三(对一氯苯)锑、二溴三苯基锑和二溴三(对一氯苯)锑; 测定了化合物的熔点, 用红外光谱、热分析和X射线衍射等手段对有关化合物进行了表征, 探讨了热分解机理, 为进一步拓宽锑化合物的应用提供了实验参数与依据。

1 实验

1.1 化合物的合成

三苯基锑的合成按文献[5]进行, 产物为白色针状棱柱形, 产率 82.7%, 熔点为 $53\pm 1^\circ\text{C}$ 。

三(对一氯苯)基锑的合成见文献[6], 产物为白色结晶体, 产率 32.4%, 熔点为 $112\pm 1^\circ\text{C}$ 。上述二种产物的有关物理性质与报道结果相一致。

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$ 参考文献[7]合成: 改氯气通入法为滴加氯化铜乙腈溶液: 将 10 克三苯基锑溶于 100 ml 丙酮中, 缓慢滴加含 10 克氯化铜的乙腈溶液 50 ml, 水浴加热, 维持回流 2 h, 待反应完全后, 冷却至室温, 滴加蒸馏水至白色晶体不再析出, 静置抽滤。产物用丙酮溶解, 石油醚(沸程为 $60\sim 90^\circ\text{C}$)重结晶, 干燥后得 4.8 克产物, 产率 40.8%。

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbBr}_2$ 参考文献[7]合成: 将 23.5 克三苯基锑溶于 125 ml 石油醚中, 在搅拌条件下, 缓慢滴加 11.2 克溴, 反应时有热放出并有大量白色沉淀生成。加冰水降温, 待溴水滴加完毕后, 继续搅拌反应半小时。冷却过滤, 得白色粉末, 用无水乙醇洗涤数次, 干燥后得产物 28.4 克, 产率 70%。

$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$ 的合成: 将 45.6 克三(对一氯苯)基锑溶于 400 ml 石油醚, 加冰水维

① 收稿日期: 1993 年 5 月 31 日; 修回日期: 1993 年 8 月 15 日

② 现在湖南农学院工作

持温度 0~5℃, 缓慢通氯气, 得白色粉末, 过滤。产物用丙酮溶解, 由于生成物中存在少量副产物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}$, 所以在丙酮中加入一定量氯化铜乙腈溶液, 待反应完全后过滤, 用石油醚重结晶, 干燥得 36.9 克产物, 产率 70%。

(*p*- ClC_6H_4) SbBr_2 的合成: 将 45.6 克三(对一氯苯)基锑溶于 400 ml 石油醚, 加冰水维持温度为 0~5℃, 缓慢滴加 16 克溴素, 搅拌反应 3~4 h, 得白色固体粉末, 过滤, 用石油醚重结晶数次, 得 41.9 克产物, 产率 68.1%。

1.2 化合物的测试

化合物熔点用显微熔点测定仪测定; 碳、氢含量用 RERKIN-ELMER 240C 型元素分析仪测得; 锑含量用溴酸钾容量滴定; 卤素含量用 DIONEX 2020i 离子色谱仪分析; 差热和热重在 DUPONT 9900 型热分析仪上测定, 升温速率 10℃/min, 保护气氛氮气流量 50 ml/min; 红外光谱采用 KBr 压片, 在 NICOLET 740 型 FT-IR 谱仪上摄得; X 射线衍射在 SIEMENS D500 型全自动衍射仪上测定。

2 结果与讨论

2.1 化合物组成及物化数据

二卤三芳基锑均为白色晶体, 溶解于常见的有机溶剂, 一般不为大气所影响。有关元素分析结果及物化数据见表 1。

表 1 二卤三芳基锑的有关数据

化合物	产率 %	熔点 /℃	元素分析结果%			
			C	H	Sb	X(X=Br, Cl)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$	41	145	51.20	3.78	27.80	17.60
			(50.98)	(3.54)	(28.72)	(16.76)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbBr}_2$	90	215	42.98	2.22	23.21	32.68
			(42.15)	(2.93)	(23.77)	(31.18)
$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$	70	154	39.74	2.14	21.98	34.87
			(40.97)	(2.27)	(23.08)	(33.67)
$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}_2$	68	131	34.26	2.21	19.34	
			(35.06)	(1.94)	(19.76)	

注: 括号内数字为计算值。

2.2 红外光谱

三苯基锑和二氯三苯基锑的特征吸收频率如图 1 所示。在 1952cm^{-1} 、 1883cm^{-1} 和 1891cm^{-1} 处三个锯齿形特征吸收属三苯基锑的单取代吸收峰, $\text{Sb}-\text{C}$ 键的伸缩振动位于 452cm^{-1} 处, 峰位强且窄。氯化形成二氯三苯基锑以后, 化合物的特征吸收峰发生某些位移, 位于 $1960\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 区域三处的弱吸收属苯环单取代振动频率。由于 $\text{Sb}-\text{Cl}$ 键的生成, $\text{Sb}-\text{C}$ 键的吸收减弱, 红移于 457cm^{-1} 处, 而 $\text{Sb}-\text{Cl}$ 的特征吸收位于远红外区^[8], 这与和锑核相连的氯原子的电负性及质量有关。三(对一氯苯)锑中的苯环发生 1, 4 双取代, 1875cm^{-1} 的中等强度和 1785cm^{-1} 的弱吸收, 可归属苯环对位双取代的特征吸收, 484cm^{-1} 处可能属 $\text{Sb}-\text{C}$ 键的振动吸收, 一些二卤三芳基锑与三苯基锑的有关红外光谱数据列于表 2。

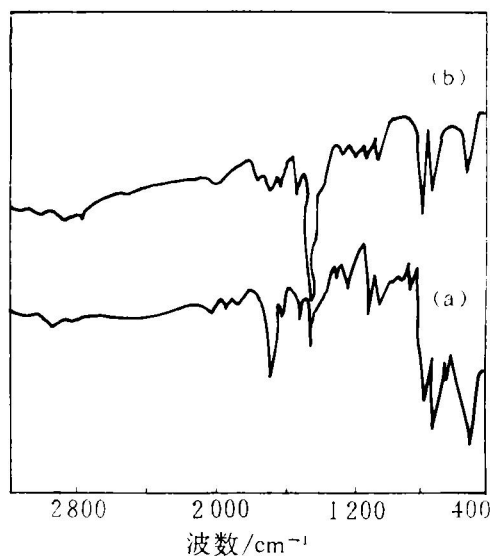


图 1 三苯基锑(a)和二氯三苯基锑(b)的红外光谱

2.3 X 射线衍射和热分析

我们对二氯三苯基锑进行了 X 射线衍射测定, 见图 2。由图可知, 产物为结晶态化合物。我们进行了衍射角 2θ 计算, 认为化合物为三角双锥体, 即三个苯基与锑原子共处一平面三角形, 两个氯原子分别位于该平面的上、下方^[4], 有关数模建立和计算工作尚须进一步深

表 2 三苯基锡和二卤三苯基锡的红外光谱数据 (cm⁻¹)

(C ₆ H ₅) ₃ Sb	(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₃ Sb	(C ₆ H ₅) ₃ SbCl ₂	(C ₆ H ₅) ₃ SbBr ₂	特征吸收
1570 w	1571 m	1575 w	1562 w	ν _{C-Cl}
1473 m	1472 s	1474 m	1470 m	
1429 s	1429 w	1430 vs	1433 s	
1185 w	1192 w	1190 vw	1180 w	β _{C-Cl}
1063 s	1054 s	1050 m	1056 w	
996 m	997 m	992 m	994 m	
732 vs	721 vs	730 s	731 s	δ _{C-H}
693 vs	697 m	689 m	681 s	
452 s	484 m	457 m	454 s	ν _{Sb-Cl}

注：s、m、w 分别表示强、中等和弱吸收，vs、vw 分别表示极强和极弱。

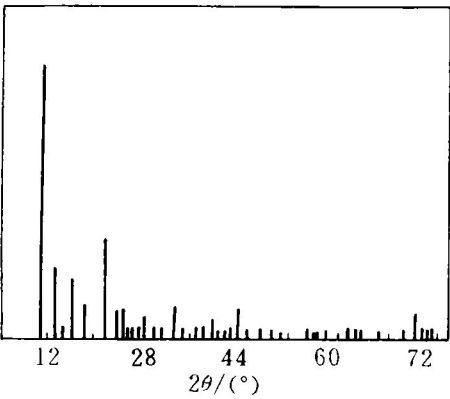


图 2 二氯三苯基锡的 X 射线衍射图

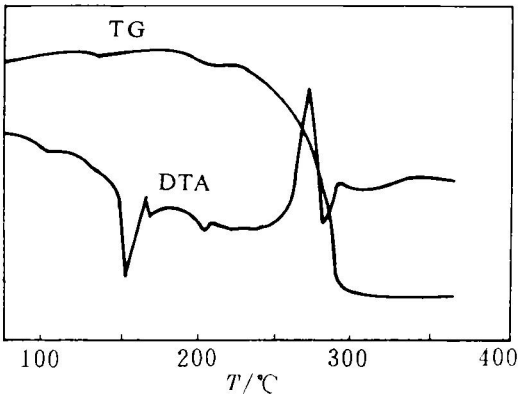


图 3 二氯三苯基锡的 TG 和 DTA 曲线

表 3 二卤三苯基锡的热分析数据

化合物	TG	
	<i>T</i> _{分解} /℃	失重率/%
(C ₆ H ₅) ₃ SbCl ₂	186~350	99.3
(C ₆ H ₅) ₃ SbBr ₂	220~350	99.1

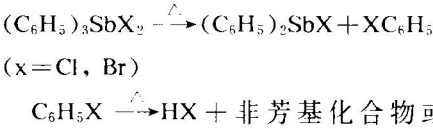
化合物	DTA			
	吸热/℃		放热/℃	
	<i>T</i> _始	<i>T</i> _峰	<i>T</i> _始	<i>T</i> _峰
(C ₆ H ₅) ₃ SbCl ₂	145.6	151.5	260.2	273.3
(C ₆ H ₅) ₃ SbBr ₂	217.6	239.0	264.4	302.5

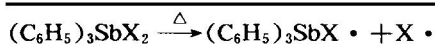
入。

图 3 为二氯三苯基锡的热分析曲线。由 TGA 可见，产物的热分解是一步完成，于 186℃开始失重，250℃时迅速失重，350℃左右时化合物分解完全，总失重率为 99.3%。DTA 表明：化合物的热性质主要存在二个区域，在 145.6℃开始吸热，151.5℃时有一最大吸收峰。综合 TGA，可知化合物的熔点为 145.6℃；继续升高温度，在 260℃开始放热，放热峰位于 273℃。以上分析说明，化合物的热分解是一吸热、相变和分解放热的过程。

二溴三苯基锡的热性质与二氯三苯基锡相似，有关数据列于表 3。

根据化合物的热性质，可认为其热分解机理如下进行：





在高聚物的燃烧过程中, 化合物所释放的 HX 可捕获高能自由基 $\text{HO} \cdot$, 同时释放低能自由基 $\text{X} \cdot$, 这样起到阻燃滞火的作用。

3 结论

用三芳基锑合成二卤三苯基锑, 化合物均为白色结晶体, 溶解于一般有机溶剂, 它们的熔点为: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$ 145 °C, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbBr}_2$ 215 °C, $(p - \text{ClC}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$ 154 °C, $(p - \text{ClC}_6\text{H}_4)_3\text{SbBr}_2$ 131 °C。

化合物属结晶态, 在 180 °C 下热稳定性好, 在 180~350 °C 区域发生的热分解属于一吸热、相变和分解放热的过程。由实验结果可知, 化

合物可作为高分子材料的阻燃添加剂或阻燃剂的中间体。

参考文献

- 1 Jha W K, Bajaj P, Misra A C, Maurya P L. J Appl Polym Sci, 1986, 32: 4349.
- 2 刘大梁. 中南工业大学硕士论文, 1990.
- 3 Jha N K, Bajaj P, Maurya P L, Misra A C. Synth React Inorg Met-Org Chem, 1986, 16(5): 623.
- 4 Hoste S Van Der Vondel D F, Van Der Kelen G P. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1979, 17: 191.
- 5 Ham N S, Willis J B. Spectrochim Acta, 1960, 16: 393.
- 6 Deketelare R F, Delbeke F T, Vander Kelegh C P. J Organometal Chem, 1971, 28: 217.
- 7 Gopinathan S, Gopinathan C. Indian J Chem, 1977, 15: 660.
- 8 Nevett B A, Perry A. Spectrochimica Acta, 1977, 33A: 755.