

文章编号:1671-6833(2009)04-0058-04

无溶剂下双氧水环氧化 3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯制备 ERL-4221

章亚东,储进昌,王振兴,马芳芳

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘 要:制备了氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯接枝磷钨杂多酸季铵盐催化剂,用红外光谱和电感耦合等离子体原子发射光谱对催化剂进行了表征。无溶剂下以 H_2O_2 ($w(\text{H}_2\text{O}_2) = 34.5\%$) 和 3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯(简称 A)为原料,催化合成 3,4-环氧基环己基甲酸-3',4'-环氧基环己基甲酯(简称 AOO),探讨了催化剂用量、 $n(\text{A}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 、反应时间、反应温度等因素对反应的影响。获得了适宜的合成条件为(以 60mmol A 计):反应温度 65°C ,反应时间 100 min ,催化剂用量 5.0 g , $n(\text{A}):n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1:3$ 。该条件下 A 的平均转化率达 99% 以上,AAO 的平均产率达 78.9%。催化剂平均回收率在 93% 以上。

关键词:无溶剂法;环氧化反应;3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯;3,4-环氧基环己基甲酸-3',4'-环氧基环己基甲酯

中图分类号: O 643.4

文献标识码: A

0 引言

3,4-环氧基环己基甲酸-3',4'-环氧基环己基甲酯(简称 AOO)工业牌号 ERL-4221,由 3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯(简称 A)经环氧化反应制得,为无色或浅黄色液体,是一种重要的精细有机中间体,产品需求量大^[1]。

AAO 的合成属于典型的烯烃环氧化反应。目前,国内还没有大规模生产 AOO 的工业装置,国外主要采用的是美国联碳化学公司的过氧酸法,最有工业前景的是双氧水为氧源的催化体系。以 H_2O_2 为氧源的环氧化工艺中关键是选择高效的催化剂,文献报道的催化剂主要有甲基三氧化铈^[2]、钛硅分子筛^[3]等。其中以杂多化合物^[4]为催化剂的研究最为普遍,对于 AOO 的合成亦有文献^[5-6]报道,但都存在着催化剂回收方式复杂甚至不能回收等缺点,造成产品后处理工艺复杂而无法实现工业规模生产,不具有应用前景。由于 AOO 化学性质活泼,易于水解,现有双氧水氧化方法一般都会加入大量的有机溶剂,造成生产负荷下降,生产成本增加。另外,有毒溶剂的引入也

大大削弱了双氧水作为绿色氧化剂的优势。

鉴于此,笔者以氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯树脂接枝杂多酸季铵盐作为催化剂,开展了无溶剂条件下,以 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 34.5\%$ 作为氧化剂,催化合成 3,4-环氧基环己基甲酸-3',4'-环氧基环己基甲酯的工作。

1 实验部分

1.1 原料

H_2O_2 ($w(\text{H}_2\text{O}_2) = 34.5\%$),氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯树脂,市售,工业品;N,N-二甲基十二胺,中国医药(集团)上海化学试剂公司,A. R.;3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯,武汉新景化工有限公司,工业品;氯代十六烷,上海邦成化工有限公司,G. R.;钨酸钠,京华化工厂,A. R.;1,2-二氯乙烷,乙醇,磷酸,盐酸,市售分析纯。

1.2 分析方法

催化剂和环氧化产品的红外表征在 Nicolet 10 DX-FTIR 型红外光谱仪上进行。催化剂的钨含量在 Thermo Electron IRIS1000 型电感耦合等离子体原子发射光谱上进行。产物的组成及含量分

收稿日期:2009-03-16;修订日期:2009-07-27

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(0511020800)

作者简介:章亚东(1965-),男,河南正阳人,郑州大学教授,博士,博士生导师,主要从事精细有机合成和绿色化工方向研究,Email:zhangyadong@zzu.edu.cn.

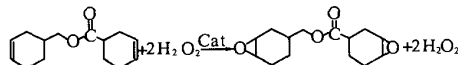
析采用 TRACE-DSQ/THERMO-FISHER 气谱-质谱联用仪测定,产品的定量采用内标法.气相色谱条件如下:SE-54 柱;FID 检测器;气化室温度 285 ℃;采用程序升温法.

1.3 固载催化剂的制备^[7-8]

称取钨酸钠,用水溶解,缓慢滴加盐酸,有沉淀生成,静置后抽滤,洗涤,将所得固体用双氧水溶解后转入三口烧瓶,加入磷酸,在 60 ℃ 下搅拌反应 30 min,制得过氧磷酸.用 1,2-二氯乙烷和乙醇的混合溶剂溶胀一定量氯球过夜,次日按照 $n(\text{Cl}):n(\text{叔胺})=1:3$ 加入 N,N-二甲基十二胺,反应 12 h,抽滤,制得铵球.称取一定量的铵球,加入无水乙醇溶胀 12 h,加入制备的过氧磷酸,反应 8 h 后,抽滤,洗涤,真空干燥后制得催化剂.

1.4 环氧化反应

反应方程式如下:



室温下,在装有冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中加入 3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯 60 mmol,一定量的内标物氯代十六烷,催化剂 5.0 g,加热升温到 65 ℃,加入双氧水 180 mmol,快速搅拌反应.反应 100 min 后取有机相,在气相色谱上对各组分进行定量分析,过滤出催化剂.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征与钨含量分析

制备的催化剂红外光谱图如图 1 所示.

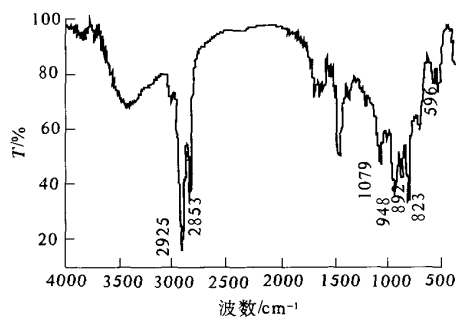


图1 催化剂红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of catalyst

由图 1 可知,2 925 cm^{-1} (CH_2 反对称伸缩振动)和 2 853 cm^{-1} (CH_2 对称伸缩振动),说明载体上具有季铵盐结构.1 079 cm^{-1} 处峰是 PO_4^{3-} 的 $\nu(\text{P-O})$ 振动,892 cm^{-1} 处峰应归属于 $\nu_{\text{as}}(\text{W-O-W})$,948 cm^{-1} 处吸收峰归属于 W=O ,823 cm^{-1}

处的峰是 W-Oc-W 的振动,596 cm^{-1} 处峰为 O-P-O 峰.这些峰的位置基本与文献[9]对应,说明磷酸钨杂多酸已经接枝于载体上.使用电感耦合等离子体原子发射光谱测量其钨的质量百分含量为 25.02%.

2.2 催化剂用量对反应的影响

催化剂用量对反应的影响如图 2 所示.

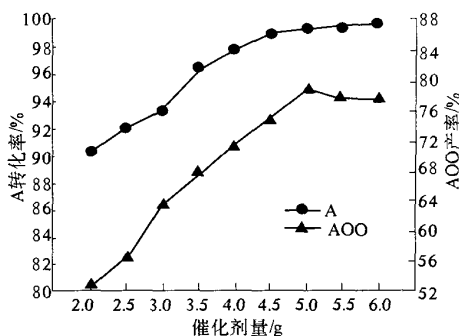


图2 催化剂用量对反应的影响

Fig.2 The effect of amount of catalyst on reaction

由图 2 可知,随着催化剂用量的增加,A 的转化率不断提高,AOO 的产率也不断提高,当催化剂用量大于 5.0 g 时,AOO 的产率相应的出现下降.因此适宜的催化剂用量为 5.0 g 左右.

2.3 原料 A 与双氧水摩尔比对反应的影响

原料 A 与双氧水摩尔比对反应的影响如图 3 所示.

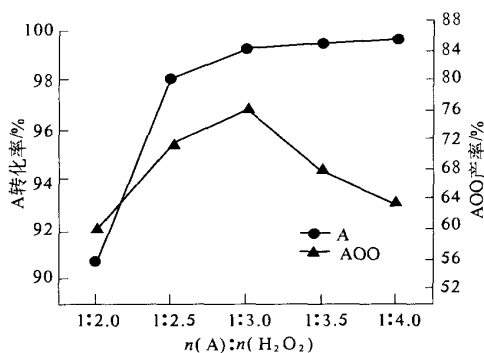


图3 A 和双氧水摩尔比对反应的影响

Fig.3 The effect of mole ratio of A to hydrogen peroxide on reaction

由图 3 可知,AOO 的产率在 $n(\text{A}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 小于 1:3 时,随 $n(\text{A}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 增加而上升; $n(\text{A}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 大于 1:3 时,随 $n(\text{A}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 增加而下降.因此适宜的摩尔比为 1:3.

2.4 反应温度对反应的影响

反应温度对反应的影响如图 4 所示.

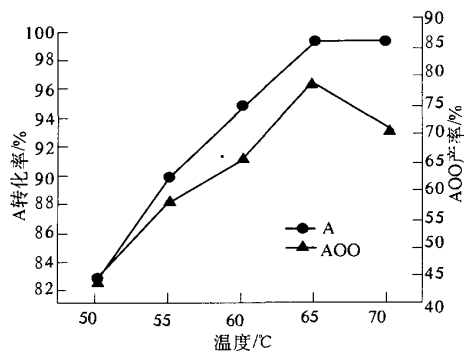


图4 反应温度对反应的影响

Fig.4 The effect of reaction temperature on reaction

由图4可知,反应温度高明显有利于生成双环氧化物,所以,在环氧化反应中,温度较高有利于反应的进行.但若温度太高,则过氧化氢分解太迅速,对反应不利.因此适宜的温度为65℃.

2.5 反应时间对反应的影响

反应时间对反应的影响如图5所示.由图5可知,反应60 min以后,A转化率达到99%以上.AOO的产率在100 min时达到最大值,随时间延长产率有所减少.因此适宜的反应时间为100 min.

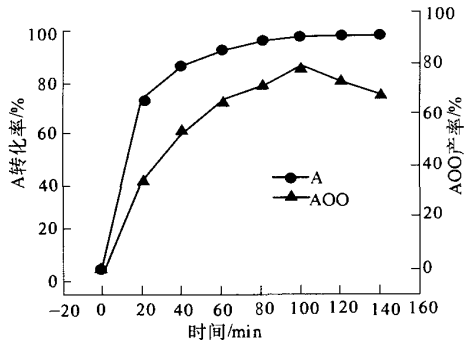


图5 反应时间对反应的影响

Fig.5 The effect of reaction time on reaction

2.6 适宜反应条件的确定

根据上述单因素实验结果,确定反应的适宜条件为:反应温度65℃,反应时间100 min,催化剂用量5.0 g, $n(A):n(H_2O_2) = 1:3$.在该条件下,开展3组平行实验,结果见表1.

表1 适宜反应条件下的平行反应

Tab.1 The parallel reaction in suitable condition %

No.	A 转化率	AOO 产率	催化剂回收率
1	99.4	78.7	94.1
2	99.3	79.2	93.5
3	99.6	78.8	94.3

经3组平行实验,发现实验结果稳定.A的平均转化率为99%以上,AOO的平均产率达78.9%.

万方数据

反应结束后,催化剂平均回收率在93%以上.

2.7 产品表征

制备的3,4-环氧基环己基甲酸-3',4'-环氧基环己基甲酯为浅黄色液体,能溶于各种有机溶剂,如氯仿、二氯乙烷、甲苯等.对所合成目标产品采用质谱和红外光谱进行了表征并和谱图数据库中^[10]的标准质谱图和标准红外谱图(图8)进行对比,如图6~8所示.可以看到,二者基本吻合.表明所合成产物为目的产品——3,4-环氧基环己基甲酸-3',4'-环氧基环己基甲酯.

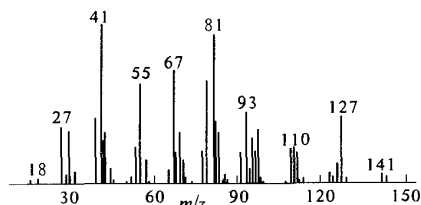


图6 AOO 标准质谱图

Fig.6 Standard mass spectra of AOO

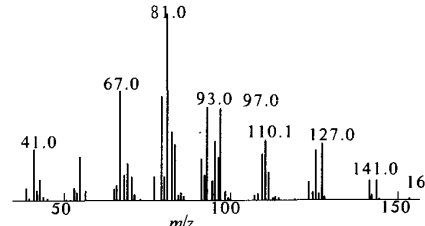


图7 合成产品 AOO 的质谱图

Fig.7 Mass spectra of the product AOO

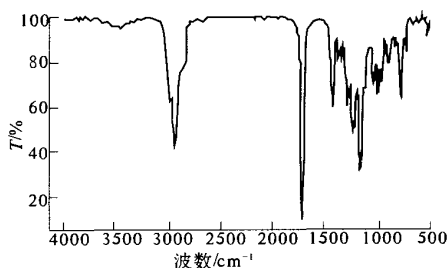


图8 AOO 标准红外谱图

Fig.8 Standard infrared spectrum of AOO

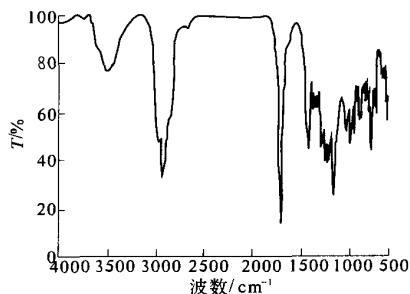


图9 合成产品 AOO 红外谱图

Fig.9 Infrared spectrum of the product AOO

3 结论

(1) 制备了氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯树脂接枝 N,N-二甲基十二烷基铵磷酸杂多酸盐催化剂, 用红外光谱和电感耦合等离子体原子发射光谱对催化剂进行了结构表征。

(2) 无溶剂条件下, 利用单因素实验得出适宜的反应条件为: 以 60 mmol 计, $n(A):n(H_2O_2) = 1:3$, 反应温度 65 °C, 反应时间 100 min, 催化剂用量 5.0 g, 该条件下 3-环己烯甲酸-3'-环己烯甲酯的平均转化率 99% 以上, 合成 3,4-环氧基环己基甲酸-3',4'-环氧基环己基甲酯的平均产率 78.9%。催化剂可以通过过滤的方法从反应体系中直接回收, 平均回收率 93% 以上。

(3) 所合成产品经质谱、红外光谱分析, 与标准质谱图、标准红外光谱图相一致, 证实所合成产品为 3,4-环氧基环己基甲酸-3',4'-环氧基环己基甲酯。

参考文献:

- [1] 李丽娟, 沃善康, 张忠武, 等. 脂环族环氧化物的合成与应用[J]. 热固性树脂, 1998, 13(4): 31-36.
- [2] ADOLFSSON H, COPERET C, CHIANG J P, et al. Efficient epoxidation of alkenes with aqueous hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioxorhenium and 3-cyanopyridine[J]. J Org Chem, 2000, 65 (25): 8651 -

8658.

- [3] PEREGO C, CARATI A, INGALLINA P, et al. Production of titanium containing molecular sieves and their application in catalysis[J]. Appl Catal A, 2001, 221(2): 63-72.
- [4] 王军伟, 张长晔, 隋立军, 等. 脂肪族双环氧化物的合成方法[P]. CN:101250169A, 2008-08-27.
- [5] 张恒耘, 高爽, 奚祖威. 一种催化不饱和脂环族化合物合成脂环族环氧树脂的方法[P]. CN:101143919, 2008-03-19.
- [6] FORLIN A, BERGAMO M, Carter J, et al. Process for producing epoxides from olefinic compounds[P]. WO:2008/002416 A1, 2008-01-03.
- [7] 王振兴. 双氧水环氧化环己烯合成环氧环己烷的关键技术研究[D], 郑州: 郑州大学化工与能源学院, 2006.
- [8] HOEGAERTS D, SELS F, VOS E, et al. Heterogeneous tungsten-based catalysts for the epoxidation of bulky olefins[J]. Catalysis Today, 2000, 60(3-4): 209-218.
- [9] GAO J B, CHENG Y Y, HAN B, et al. A spectroscopic study on the reaction-controlled phase transfer catalyst in the epoxidation of cyclohexene[J]. J Mol Cat A: Chem, 2004, 210(1-2): 197-204.
- [10] Bio-Rad Laboratories. Wiley Subscription Services [DB/OL]. American Chemical Society. 2008-10-21.

A Solvent-free Method for ERL-4221 by Epoxidation of 3-Cyclohexenylmethyl 3'-Cyclohexenecarboxylate with Hydrogen Peroxide

ZHANG Ya-dong, CHU Jin-chang, WANG Zhen-xing, MA Fang-fang

(School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Chloromethylated polystyrene divinylbenzene grafted quaternary ammonium salt of phosphor-tungstic heteropoly acid had been prepared as a catalyst. The catalyst had been characterized by IR spectrum and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3',4'-Epoxy cyclohexane Carboxylate (AOO) had been synthesized by epoxidation of 3-Cyclohexenylmethyl 3'-Cyclohexenecarboxylate (A) with hydrogen peroxide ($w(H_2O_2) = 34.5\%$) as oxidant under organic solvent-free condition. The main influence factors in the reaction, such as mole ration of A to H_2O_2 , reaction time, temperature, amounts of catalyst and so on, had been studied. The appropriate reaction condition are as follows (based on 60 mmol A): reaction temperature 65 °C, reaction time 100 minutes, catalyst 5.0 g, $n(A):n(H_2O_2) = 1:3$. Under the condition, average conversion of A is more than 99% and average yield of AOO is 78.9%. The average recovery of catalyst is over 93%.

Key words: solvent-free method; epoxidation; 3-Cyclohexenylmethyl-3'-Cyclohexenecarboxylate; 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3',4'-Epoxy cyclohexane Carboxylate