

文章编号:1674-2869(2011)04-0023-03

2-羟异丙基丙烯酸酯的合成工艺

郭志荣¹, 奚 强^{1*}, 陈 建², 张 晓¹, 王庆利¹

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北武汉 430074; 2. 武汉理工大学化学工程学院, 湖北武汉 430070)

摘 要:以丙烯酸和环氧丙烷为原料,经开环的方法得到 2-羟异丙基丙烯酸酯.并考察了各因素对反应收率的影响,确定了最适反应条件:催化剂的量为原料总质量的 1.5%,反应时间 12 h,投料质量比 1:1.6.最终产品的收率可达 82.7%,纯度 97.00%以上,并用核磁(¹H NMR)和红外对产品的结构进行了表征.

关键词:环氧丙烷;羟异丙基丙烯酸酯;合成工艺

中图分类号:TQ225.24⁺1

文献标识码:A

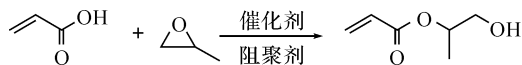
doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.04.006

0 引 言

2-羟异丙基丙烯酸酯是一种官能性聚合物单体,可用于生产胶黏剂、热固性涂料、纤维处理剂及合成树脂共聚物的改性剂.也可用于制备纸张加工剂、润滑油添加剂等.2-羟丙酯羟基官能团提供的丙烯酸聚合物骨架,羟基作为交联剂亲水的场所,能改善雾化和耐磨损的附着力和抗腐蚀.由于目前尚无其成熟的生产工艺,国内没有生产厂家,国外也仅有两家,所以对其工艺的研究显得尤为迫切.

关于 2-羟异丙基丙烯酸酯的合成报道的文献较少,仅有的几篇文献都是采用丙烯酸与环氧丙烷开环得到^[1-4].环氧丙烷的开环位置具有选择性,采用不同的催化剂可得到不同选择性的产物^[5].Kuilin Deng 等的报道^[6],选用碱性催化剂,收率仅为 60%左右.Agnieszka Bukowska 等的报道^[7],比较了 Mn(Ⅲ)和 Co(Ⅲ)OAc 两种催化剂对反应选择性的影响,转化率可达 75%左右,但产物选择性不高,且重金属易造成环境污染;

基于以上情况,我们以丙烯酸和环氧丙烷为原料,设计了以下实验方案,收率可达 80%以上,且产物选择性高达 96%,纯度达 97%以上.其反应过程如下:



1 实验部分

1.1 仪器及试剂

GC4000A 气相色谱仪,北京东西分析仪器有限公司

公司生产;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司生产;2XZ 型双级旋片式真空泵.丙烯酸,国药集团化学试剂有限公司生产;环氧丙烷,国药集团化学试剂有限公司生产;三乙胺、喹啉、苯胺,国药集团化学试剂有限公司生产;以上试剂均为化学纯.阻聚剂,自制.

1.2 实验步骤

于三口瓶中依次投入丙烯酸 28.8 g (0.4 mol)、环氧丙烷 37 g (0.64 mol),催化剂 1 g 和阻聚剂 1 g,升温至回流反应.反应结束后,减压蒸馏,收集 75~77 °C 的馏分(Pa),得到 2-羟异丙基丙烯酸酯 43 g (纯度为 97.4%),收率 82.7%,转化率 86.1%,产物选择性 96%.

2 结果与讨论

2.1 催化剂对反应的影响

通过研究发现,催化剂对反应选择性有很大影响,本实验比较了几种有机碱对反应的影响,其催化机理尚不明确,有待继续研究,目前只讨论了三种催化剂对反应的影响.

以催化剂用量为原料总质量的 1.5%,丙烯酸和环氧丙烷投料质量比 1:1.6,反应时间 12 h 为基本条件,讨论不同催化剂对反应的影响,其结果见表 1.

表 1 催化剂对反应的影响

Table 1 Effect of catalyst on yield of product %

催化剂	收率	转化率	选择性
三乙胺	82.7	86.1	96.1
喹啉	78.1	83.2	93.8
苯胺	69.7	79.4	87.8

收稿日期:2011-01-13

作者简介:郭志荣(1986-),女,湖北仙桃人,硕士研究生.研究方向:有机合成.

指导老师:奚强,副教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:有机合成.*通信联系人

由表 1 可知,不同的催化剂对反应收率有较为显著的影响,其中三乙胺为催化剂时反应收率最高. 所以将三乙胺作为最佳催化剂.

2.2 催化剂的量对反应的影响

其它条件不变,改变催化剂的用量,考察其对反应收率的影响.

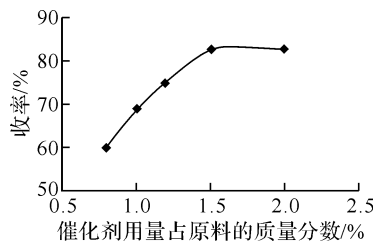


图 1 催化剂量对反应收率的影响

Fig. 1 Effect of quantity of catalyst on yield of product

由图 1 可见,改变催化剂用量对反应收率的影响较为明显,当催化剂的用量为原料总质量的 0.8% 时,收率仅为 60%,随着催化剂的量增大,收率提高. 当催化剂用量为原料总质量 1.5% 时,收率达到最大,继续增大催化剂用量,收率不变,考虑到经济效应,所以最佳催化剂用量为原料总质量的 1.5%.

2.3 反应时间对反应的影响

其它条件不变,改变反应时间,考察其对反应收率的影响.

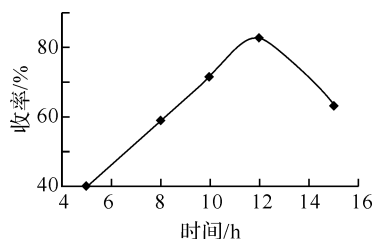


图 2 时间对反应收率的影响

Fig. 2 Effects of reaction time on yield of product

由图 2 可知,反应时间为 12 h 时,收率最高,反应时间小于 12 h 时,反应不完全,收率偏低,当反应时间超过 12 h 后,副反应的发生导致收率降低,因此最佳反应时间为 12 h.

2.4 投料比对反应收率的影响

其它条件不变,以丙烯酸的量作为一个当量,改变环氧丙烷的投料量,考察其对反应收率的影响.

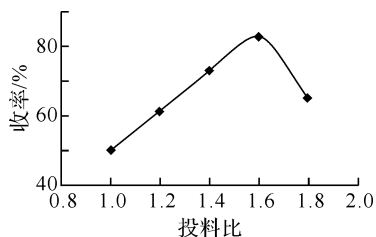


图 3 投料比对反应收率的影响

Fig. 3 Effect of proportion on yield of product

由图 3 可知,环氧丙烷量为丙烯酸的 1.6 倍时,收率最高,投料比小于 1.6 时,反应不完全,收率自然的偏低,当投料比大于 1.6 时,过量的环氧丙烷会跟产物继续反应,生成两个或者更多环氧丙烷缩合的产物,导致大量的副反应发生,从而使收率降低,所以最佳投料比为 1.6.

2.4 产物的表征

2.4.1 产物的气相图谱 GC(4000A, 北京东西电子仪器设备有限公司). GC 条件如下:非极性毛细管柱;载气流量 30 mL/min;汽化室 245 °C;氢火焰(FID)检测器 250 °C;柱室程序升温 85 °C (2 min)—5 °C/min (12 min)—10 °C/min (8 min)—225 °C (5 min).

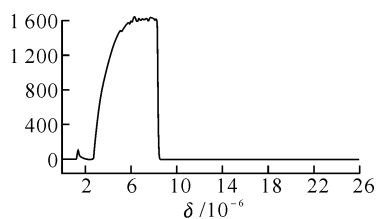


图 4 2-羟异丙基丙烯酸酯的气相图谱

Fig. 4 GC spectra of 2-hydroxyisopropyl acrylate

2.4.2 产物的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}, 300 \text{ MHz})$: δ 1.17~1.19(d, 3H), 为甲基裂分出的二重峰; δ 3.62~3.64 (m, 1H), 与羟基相连的亚甲基; δ 3.96~4.13(m, 2H), 与酯基相连的次甲基相连的碳上的氢裂分出的多重峰; δ 5.81~5.84 (m, 1H), 端烯氢峰; δ 6.041~6.16(m, 1H), 与羰基相邻的碳上氢的吸收峰; δ 6.351~6.434(m, 1H), 端烯氢峰.

2.4.3 产物的红外图谱 红外型号: Nicolet6700 傅立叶变换红外光谱仪, 采用 KBr 压片, 扫描范围: 4 000~400 cm^{-1} .

图 5 中, 3 434 cm^{-1} , 单峰, 为—OH 伸缩振动; 3 039 cm^{-1} , 单峰, 为—C=C—中 C—H 的伸缩振动; 2 979 cm^{-1} , 单峰, —CH₂ 伸缩振动; 1 724 cm^{-1} , —C=O 伸缩振动; 1 636 cm^{-1} 和 1 618 cm^{-1} 为—C=C—中 C=C 的伸缩振动; 1 455 cm^{-1} , 单峰, —CH₃ 及—CH₂ 中的 C—H 的变形振动; 1 381 cm^{-1} , 单峰, —CH₃ 中的 C—H 的变形振动.

3 结 语

实验采用丙烯酸与环氧丙烷开环的方法合成了 2-羟异丙基丙烯酸酯, 收率为 82.7%, 纯度为 97.40%. 此工艺产物选择性高, 收率较目前文献报道的高, 具有明显的优势, 工业化前景良好.

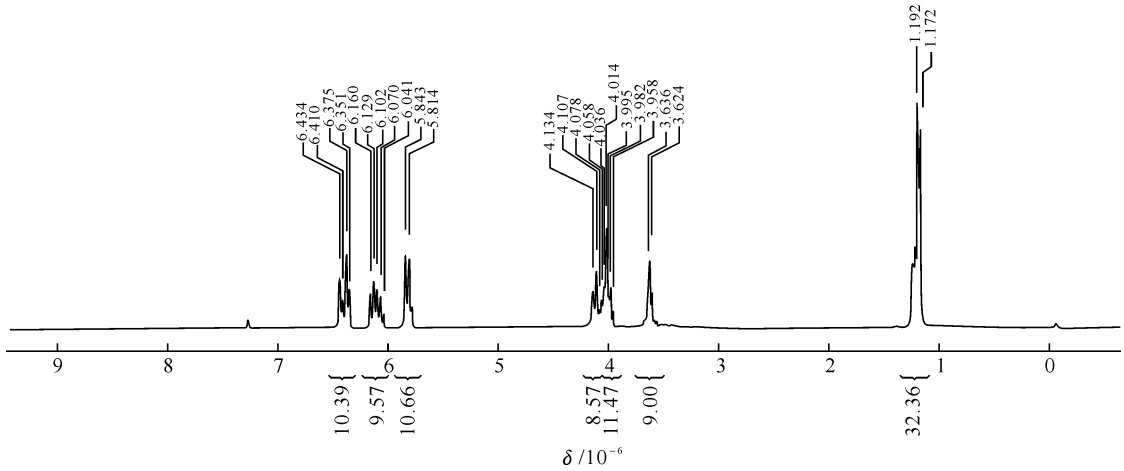


图 5 2-羟异丙基丙烯酸酯的¹H-NMR 图谱

Fig. 5 ¹H-NMR spectra of 2-hydroxyisopropyl acrylate

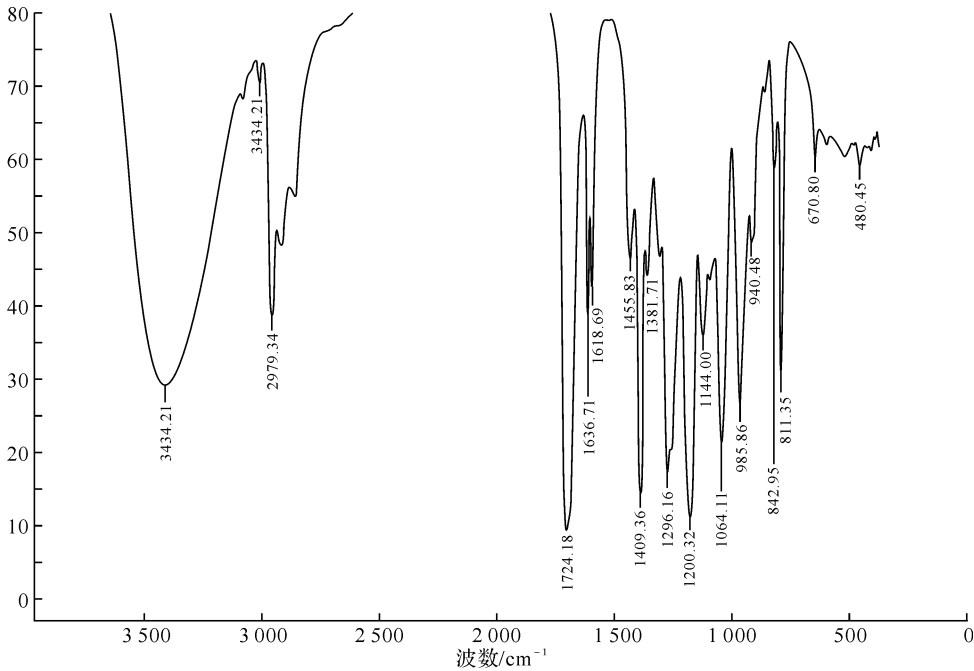


图 6 2-羟异丙基丙烯酸酯的红外吸收图谱

Fig. 6 Infrared spectra of 2-hydroxyisopropyl acrylate

参考文献:

[1] 苏秋芳. 三乙胺催化合成 2-羟丙基甲醚[J]. 精细化工中间体, 2004, 4(34): 49 - 51.

[2] 张文郁, 董庆年, 赵宁, 等. 环氧丙烷和甲醇在 MgO 上合成 1-甲氧基-2-丙醇反应机理[J]. 物理化学学报, 2005, 21(6): 653 - 657.

[3] 陈尚东, 兰丽艳, 郭虹. 杂多酸催化环氧丙烷醇解反应的研究[J]. 沈阳化工学院学报, 2007, 1(21): 71 - 73.

[4] 陈尚东, 李刚, 何玲玲. ZrO₂/SO₄ 超强酸催化环氧丙烷醇解反应研究[J]. 当代化工, 2006, 6(35): 365 - 367.

[5] Ingleson M J, Barrio J P, Bacsá J, et al. Generation of a solid Bronsted acid site in a chiral framework[J]. The Royal Society of Chemistry, 2008; 1287 - 1289.

[6] Deng Kuilin, Tian Hua, Zhang Pengfei, et al. pH-Temperature Responsive Poly (HPA-CO-AMHS) Hydrogel as A Potential Drug-Release Carrier[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114: 176 - 184.

[7] Agnieszka B, Wiktor B, Jaroslaw N. Catalytic activity of salenCo(III)OAc complex in the reaction of addition of carboxylic acids to terminal epoxides [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 225: 7 - 10.