

环氧冰片烯的合成与结构表征



YANG Xiao-qin

杨晓琴, 曾韬*, 杜莉娟, 朱婕, 朱翔

(南京林业大学化学工程学院 江苏省生物质绿色燃料与化学品重点实验室, 江苏 南京 210037)

摘要: 冰片烯为原料, *m*-CPBA 作环氧化剂合成了冰片烯的环氧化物, 研究表明合成的最佳工艺条件为: *m*-CPBA 作氧化剂, *n*(冰片烯): *n*(*m*-CPBA) 为 1:3, 在 20 °C 条件下反应时间 2.0 h, 得无色透明晶体, 得率 53%, 纯度 91.03%, m. p. 71.2~72.4 °C。用 ¹H NMR、¹³C NMR、FT-IR 和 GC-MS 对产物的结构进行了表征, 并探讨了冰片烯环氧化反应的机理。

关键词: 冰片烯; 环氧化反应

中图分类号: TQ351

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2012)01-0071-04

Synthesis and Characterization of Epoxides from Bornylene

YANG Xiao-qin, ZENG Tao, DU Li-juan, ZHU Jie, ZHU Xiang

(College of Chemical Engineering, Jiangsu Key Lab. of Biomass-based Green Fuels and Chemicals, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Epoxide from bornylene was synthesized by epoxidation of bornylene with *m*-CPBA. The results showed that the optimum reaction conditions are as follows: *n*(bornylene): *n*(*m*-CPBA) 1:3, reaction temperature 20 °C, reaction time 2.0 h. The yield, purity and m. p. of the epoxides are 53%, 91.03% and 71.2–72.4 °C, respectively. On the other hand, the structure of epoxy bornylene was characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR and GC/MS, and the mechanism of bornylene epoxidation reaction was also discussed.

Key words: bornylene; epoxidation

随着环境问题日益突出, 二氧化碳(CO₂)已被公认是主要的温室气体, 越来越多的研究者^[1]认为由 CO₂ 为主导因子的温室效应引发的全球变暖和海平面上升正威胁着人类的生存, CO₂ 的减排、回收、利用及资源化正成为 21 世纪最为重要的环境和能源问题之一。CO₂ 与环氧化合物共聚制备的脂肪族聚碳酸酯是二氧化碳共聚物中最具有实用意义的^[2], 它们是一种用途非常广的新型材料, 可以用作工程塑料、弹性体、涂料、胶黏剂、隔氧薄膜和生物降解材料, 该反应体系耗能低且 CO₂ 利用率高, 是一个颇受重视的途径^[3]。环氧化物是一类化学性质非常活泼的物质, 由于环张力的存在具有很高的反应活性, 对酸和亲核试剂都很敏感, 是医药、农药、化工等领域中具有重要价值的化学合成中间体^[4]。冰片烯是由松节油中的蒎烯合成的一种脂环烯烃化合物, 若进一步反应合成环氧化物后作为与 CO₂ 共聚的单体, 则合成的环氧化物不仅具有脂环, 而且是源于可再生资源, 这就为天然环烯烃蒎烯及其衍生物原料合成新型功能性材料提供了一条新思路。烯烃的环氧化反应属于亲电氧化反应, 许多过酸都能将烯烃环氧化^[5], 其中间氯过氧苯甲酸最常用, 这一反应被称为 Prilezhaev 反应^[6]。间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA)是一种相对稳定的氧化剂, 环氧化反应效果好^[7], 是制备环氧化物的上好试剂^[8]。本研究中以冰片烯为原料, 选择 *m*-CPBA 作为氧化剂, 极性较小的二氯甲烷为溶剂, 合成了环氧化冰片烯, 提出反应机理并对合成工艺条件进行优化, 旨在进一步研究 CO₂ 与天然环烯烃蒎烯的衍生物聚合反应, 从而为开辟可再生资源的新用途和新材料的制备提供新方法。

收稿日期: 2011-03-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30771686); 江苏省高校优势学科建设工程项目资助(无编号)

作者简介: 杨晓琴(1987-), 女, 云南丽江人, 博士生, 从事林产化工研究; E-mail: yangxiaqin-0205@hotmail.com

* 通讯作者: 曾韬, 男, 江西宁都人, 教授, 博士生导师, 从事林产化工专业教学和科研工作; E-mail: zengtao@njfu.com.cn.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

化合物的熔点由 X-6 型显微熔点测定仪测定;红外光谱由 Nicolet 380 型傅立叶变换红外光谱仪测定,液体涂膜法;核磁共振氢谱和碳谱由 Bruker AV300 型核磁共振仪测定,对应氢谱和碳谱频率为 300 K, TMS 内标, CDCl_3 作溶剂;由 GC-14B 型气相色谱进行定量分析,色谱柱型号为 DB-1,检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,柱温 50 $^{\circ}\text{C}$,两段程序升温,先以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 50 $^{\circ}\text{C}$ 升到 120 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 120 $^{\circ}\text{C}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$;由 Agilent 7890A 气质联用仪进行定性分析,色谱柱型号为 HP-5, FID 检测器,检测器温度 260 $^{\circ}\text{C}$,进样口温度 260 $^{\circ}\text{C}$,柱温 50 $^{\circ}\text{C}$,两段程序升温,先以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 50 $^{\circ}\text{C}$ 升到 120 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 120 $^{\circ}\text{C}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$ 。

原料 α -蒎烯(纯度 96.3%)精馏至 98.1%(GC 分析)后使用;叔丁醇钾(纯度 >99%);间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA, 纯度 >90%);其它溶剂均为市售分析纯,直接使用。

1.2 环氧化反应

1.2.1 冰片烯的合成 冰片烯的合成参考文献[9~11]进行,得无色透明晶体 **3**。

1.2.2 环氧冰片烯的合成 环氧冰片烯的合成见图 1。将 1.0 g 冰片烯加到盛有 10 mL CH_2Cl_2 的 50 mL 三口圆底烧瓶,置于恒温水浴中,机械搅拌下将 3.8 g *m*-CPBA 溶于适量 CH_2Cl_2 中后缓慢滴入圆底烧瓶,滴加完后在温水浴中继续搅拌 30 min,GC 检测反应进行完全。产物用 10% Na_2CO_3 洗涤,再用饱和食盐水洗涤,取有机层加无水 MgSO_4 除水过滤后旋转蒸发仪蒸去溶剂,残余物柱层析($V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=10:1$)得到 0.48 g 无色透明晶体 **4**。

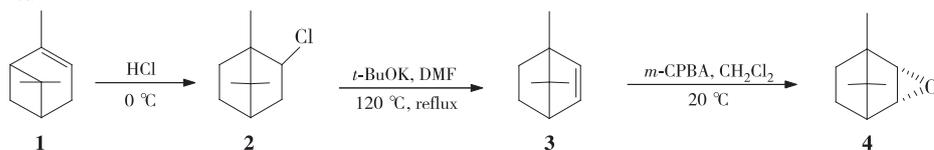


图 1 环氧冰片烯合成路线

Fig. 1 Route for synthesis epoxidation of bornylene

2 结果与讨论

2.1 冰片烯及环氧冰片烯的表征

冰片烯产率 74.5%, 纯度 95.3%, (GC), m. p. 111.0~114.0 $^{\circ}\text{C}$, b. p. 146.0~147.0 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.70~1.0 (s, 9H), 1.20 (m, 2H), 1.50~1.80 (t, 2H), 2.30 (s, 1H), 5.70 (d, 1H), 5.90 (t, 1H)。IR (ν , cm^{-1}): 717, 1389, 1464, 2879, 2964, 3010 cm^{-1} 。MS (70 eV, m/z , %): 136 (M^+ , 28), 121 (83), 108 (24), 93 (100), 77 (30), 65 (9), 53 (8)。

环氧冰片烯易升华,有清凉的芳香气味,易溶于 EtOH、乙醚、 CH_2Cl_2 等有机溶剂,不溶于水。在最适宜的优化条件下的主产物最高得率 53%,副产物主要是樟脑($\leq 21\%$)和开环产物($\leq 17\%$),提纯后主产物纯度可达 91.03%, m. p. 71.2~72.4 $^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.44 (1H, H-2), 1.56 (1H, H-3), 3.24 (1H, H-4), 1.76 (2H, H-5), 1.26 (2H, H-6), 0.97 (3H, H-8), 0.80 (3H, H-9), 1.17 (3H, H-10)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 13.1, 18.8, 20.2, 29.7, 32.4, 46.5, 47.1, 76.6, 77.0, 77.4。IR (ν , cm^{-1}): 2959, 2860 (甲基的伸缩振动吸收), 1375, 1460 (分别为甲基和亚甲基的 d 对称弯曲振动), 1300, 1080 (强,为 C—O 的伸缩振动吸收); MS (70eV, m/z , %): 152 (M^+ , 分子离子峰, 丰度 7), 137 (失去一个 CH_3 , 丰度 38), 109 (进一步失去一个 CO 分子, 丰度 97), 95 (分子离子峰失去 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ 基团, 丰度 47), 81 (峰 109 失去 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ 基团, 丰度 100), 67 (, 丰度 94), 55 (峰 81 进一步失去 C_2H_2 , 丰度 54)。

2.2 冰片烯环氧化反应机理探讨

合成的环氧冰片烯常温下为无色透明晶体,易升华,有清凉的芳香气味,易溶于 EtOH、乙醚、 CH_2Cl_2

等有机溶剂,不溶于水。 m -CPBA 体系是一个均相无水体系,在这种单相反应中,反应速度非常快,条件温和,反应产率很高。邢其毅等^[12]认为该反应是一个碳正离子历程,即过氧羧酸的共振形成了带有负电的 O 和一个碳正离子,负电的 O 进攻双键碳电子云密度小的地方,接着电子云密度大的地方就和烯烃形成一个带有五元环,随即立刻破裂成和环氧化烯烃。而 Bartlett^[13]提出的一步反应机理明显不支持这种说法,他认为反应机理与烯烃的亲电卤化类似,但并非完全一致,中间体没有碳正离子而是形成了一个类似蝴蝶的环状“蝴蝶过渡态”,如图 2 所示。由于过氧羧酸的 OH 中 O 具有亲电性,亲电子的 O 加成到 π 键,同时过氧羧酸上的质子转移到自由羰基上形成一个“蝴蝶过渡态”,最后失去一分子羧酸(一个好的离去基团)并生成氧杂环产物,产物中两个新形成的是 π 电子对和断裂后产生的电子对形成的,这个机理也被形象的称为“蝴蝶机理”^[14-15]。

目前,人们比较认同 Bartlett 提出的“蝴蝶机理”,他给出的证据中提到,该反应在非极性溶剂中反应速率很快,而在此类溶剂中离子的形成的被抑制的。此外,底物结构对反应速率影响的研究也表明反应过渡态没有碳正离子的特点^[16],而且 O 的转移是立体专一的,原料烯烃的立体化学在产物中保持。

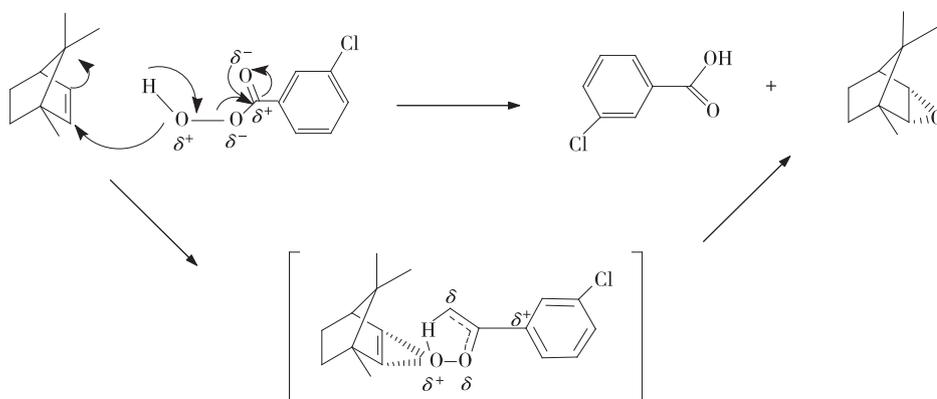


图 2 冰片烯环氧化机理

Fig. 2 Mechanism of bornylene epoxidation

2.3 影响冰片烯环氧化反应的因素探讨

考察了不同反应条件对冰片烯环氧化反应的影响,结果如表 1 中所示。

2.3.1 反应时间的影响 投料比为 1:3 (物质的量之比,下同),20 °C 恒温水浴下以 m -CPBA 为氧化剂进行反应,由表 1 可知,随着时间的增加,冰片烯的转化率不断提高,产物的选择性也不断提高,反应 2.0 h 后,冰片烯可完全转化。

2.3.2 反应温度的影响 投料比为 1:3, m -CPBA 为氧化剂反应 2.0 h,由表 1 可知,在 0~20 °C 温度范围内,冰片烯的转化率随反应温度升高而得到提高,产物的选择性也随之增加,20 °C 时冰片烯可完全转化,但在 30 °C 时产物的选择性反而降低,这是由于与环氧化反应形成竞争反应的副反应活性增加,从而导致主产物选择性降低,故在 20 °C 下反应最有利于主反应的进行。

2.3.3 催化剂用量对反应结果的影响 m -CPBA 作氧化剂,20 °C 恒温水浴中反应 2.0 h,考察了氧化剂用量对合成反应的影响。由表 1 可知,当投料比为 1:3 时,冰片烯可完全转化,故确定最佳的投料比为 1:3。

2.3.4 不同氧化剂种类对反应结果的影响 投料比为 1:3 的条件下,20 °C 恒温水浴中反应时间 2.0 h,由表可知,氧化剂的种类不同对主反应产生的影响较大。一方面, H_2O_2 和 CH_3CO_3H 不稳定,易分解而失去氧化性能,另一方面,环氧化产物在酸性条件下不稳定,易开环, H_2O_2 和 CH_3CO_3H 的分解会产生大量的 H^+ 与环氧反应形成竞争反应,导致副产物增多,主产物选择性下降。由此看来,较稳定的 m -CPBA 是一个理想的环氧化剂。

综上所述,冰片烯环氧化反应较适宜条件为: n (冰片烯): n (m -CPBA)为 1:3,以 m -CPBA 作为氧化剂,20 °C 下反应时间 2.0 h;实验表明,此条件下得到的环氧冰片烯得率最高,可达 53%,产物经提纯

后纯度可达91.03%。

表1 不同反应条件对冰片烯环氧化反应的影响

Table 1 Effects of reaction conditions on the epoxidation of bornylene

项目 items		冰片烯转化率/% conversion efficiency of bornylene	产物选择性/% selectivity of epoxy bornylene
反应时间/h reaction time	0.5	69	67
	1.0	84	75
	1.5	90	89
	2.0	100	90
反应温度/℃ reaction temp.	0	79	86
	10	81	93
	20	100	90
	30	100	82
n (冰片烯): n (m -CPBA) n (bornylene): n (m -CPBA)	1:1	63	71
	1:2	89	80
	1:3	100	90
氧化剂的种类 kinds of catalysts	30% H ₂ O ₂	56	32
	CH ₃ CO ₃ H	67	43
	m -CPBA	100	90

3 结论

3.1 以松节油中 α -蒎烯制备的冰片烯原料合成了冰片烯的环氧产物,通过¹H NMR、¹³C NMR、FT-IR和GC-MS对产物进行了表征。

3.2 合成环氧冰片烯的适宜工艺条件为: m -CPBA作氧化剂,反应温度20℃,反应时间2.0h, n (冰片烯): n (m -CPBA)为1:3;在此条件下得到的环氧冰片烯常温下为无色透明晶体,得率53%,副产物主要是樟脑($\leq 21\%$)和开环产物($\leq 17\%$),提纯后主产物纯度可达91.03%, $m.p.$ 71.2~72.4℃,易升华,有清凉的芳香气味,易溶EtOH、乙醚、CH₂Cl₂等有机溶剂,不溶于水。

3.3 环氧冰片烯的合成成为制备新型聚碳酸酯材料提供了新的单体物质。

参考文献:

- [1] 王晓刚,李立清,唐琳,等. CO₂资源化利用的现状与前景[J]. 化工环保,2006,26(3):198-203.
- [2] 叶晓光,庞浩,黄玉惠,等. 脂肪族聚碳酸酯——二氧化碳共聚物的性能及应用[J]. 化学通报,1997,10:29-34.
- [3] 张南燕,陈立班,杨淑英,等. 高聚物负载双金属催化剂催化二氧化碳-氧化环己烯的共聚反应[J]. 高分子学报,2000(6):741-745.
- [4] SHELDON R A, KOCHI J K. Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds[C]. New York: Academic Press, 1984:97.
- [5] LAROCK R C. Comprehensive Organic Transformation. A guide to Functional Group Preparations[M]. New York: VCH Publishers, 1989:456.
- [6] HUDLICKY M. Oxidations in Organic Chemistry[M]. Washington DC: American Chemical Society(ACS), 1990:60.
- [7] 张霞. 烯烃的氧化及环化反应的绿色化进展[J]. 池州师专学报,2004,18(3):83-84.
- [8] 黄刚良,梅新娅,曹元成,等. 2,3-环氧丙基2,3,4,6-四-O-乙酰基- β -D-吡喃型葡萄糖苷的合成[J]. 精细化工,2004,21(7):544-549.
- [9] 程健,冯涛,曾韬. 冰片烯的合成研究[J]. 林产化学与工业,2009,2(4):54-58.
- [10] 程健. 冰片烯及其聚合物的合成研究[D]. 南京:南京林业大学硕士学位论文,2008.
- [11] 冯涛. 冰片烯聚合物的制备研究[D]. 南京:南京林业大学硕士学位论文,2009.
- [12] 邢其毅,等. 基础有机化学·下册[M]. 北京:高等教育出版社,2004.
- [13] BARTLETT P D, Nonclassical Ions[M]. New York: Benjamin W A, 1965:463.
- [14] SMITH M B, MARCH J. March 高等有机化学-反应、机理与结构[M]. 李艳梅,译. 北京:化学工业出版社,2010:505-507.
- [15] BACH R D, CANEPA C, WINTER J E. Mechanism of acid-catalyzed epoxidation of alkenes with peroxy acids[J]. Org Chem, 1997, 62(15): 5191.
- [16] VEDJS E, DENT W H, KENDALL J T, et al. Torsional, rotor and electronic effects in 4-tert-butylmethylenecyclohexane epoxidations and osmylations[J]. Am Chem Soc, 1996, 118(15):3556-3567.