

聚苯乙烯支载 N-苄基-N-甲基氨基吡啶 催化合成乙酸芳樟酯的研究*

魏荣宝 梁 娅 吴锦国 张新华

(天津理工学院化工系 天津 300191)

车荣睿

(南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

摘 要 以大孔聚苯乙烯氯球为原料,在氮气保护及氢化钠存在下,将其与 4-氨基吡啶及硫酸二甲酯反应,制成聚苯乙烯支载 N-苄基-N-甲基氨基吡啶(BMAP)催化剂.与文献相比,该法具有反应时间短,价格低,制备的 BMAP 活性高等特点.经过元素分析、FTIR 及 MAS¹H-NMR 对其结构进行表征.利用该催化剂进行了芳樟醇的乙酰化反应,对影响反应的诸因素如反应物料比,反应时间,反应温度等进行了讨论,芳樟醇的转化率为 99% 以上,总酯率为 95% 左右,其中芳樟酯的产率为 60% 以上(目前工业上使用 H₃PO₄ 催化剂芳樟酯产率为 50% 左右).催化剂通过再生连续使用五次,活性无明显下降.

关键词 聚苯乙烯支载二甲氨基吡啶(BMAP),乙酰化反应,芳樟酯

二甲氨基吡啶(DMAP)是本世纪六十年代发现的一种高效碱性酰化催化剂.对在酸性介质内不稳定的物质或高空间位阻的醇、胺的酰化具有较高的催化活性.它的最大特点是催化选择性好,活性高,反应条件温和,时间短,产物收率高.但由于 DMAP 价格较高,且不能重复使用,使它的应用受到限制.为了弥补 DMAP 催化剂的这一不足,从 1979 年开始,人们先后制备了各种高聚物支载的 DMAP 催化剂^[1,2].本文利用大孔聚苯乙烯氯球为载体,通过化学键合,在聚苯乙烯链节上支载了二烷氨基吡啶,并将之用于芳樟醇的酰化反应,取得了较好的效果.

1 实验部分

1.1 试剂

聚苯乙烯氯球,南开大学化工厂提供;芳樟醇,广西梧州化工厂,含量≥92%;乙醇、吡啶、氨基吡啶等试剂均为化学纯.

1.2 催化剂的制备

在四颈瓶上装好搅拌,回流冷凝管,温度计及导气管,在氮气保护下,向内加入 NaH(用预先使用 Na 处理过的石油醚洗去矿物油)及 THF(用金属钠-二苯甲酮处理成蓝色溶液,重蒸),再加入 4-氨基吡啶的 THF 溶液,回流反应 1~2h 后,向内加入十二烷基正丁基二甲基氯化铵和聚苯乙烯氯球,混合物在室温下搅拌 10~20h,在 50℃ 搅拌下再反应 10

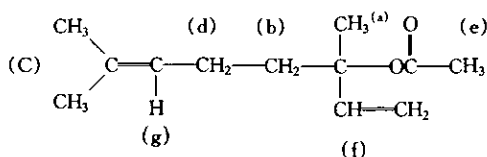
* 1997-11-24 收稿,1998-01-07 修稿;天津市自然科学基金资助项目(基金号 973602511)

~20h, 冷却, 向内加入处理好的 NaH, 重蒸硫酸二甲酯 THF 溶液, 在室温反应 10h 后, 于 40~50℃ 再反应 10~15h, 直到产物经 IR 检验在 3300cm^{-1} 附近无 N-H 吸收峰为止。冷却, 过滤, 分别用水、甲醇、丙酮、二氯甲烷洗涤, 在 60℃ 真空干燥后备用。

1.3 乙酸芳樟酯制备

在装有搅拌、回流冷凝管及温度计的三颈瓶内加入乙酐(重蒸)、芳樟醇、催化剂(用前经乙酐处理)及溶剂, 于 60℃ 反应 10h, 直到反应液酸值稳定, 冷却, 滤除催化剂, 用溶剂洗涤。将反应液与洗涤液合并, 用小苏打饱和水洗去乙酸及过量乙酐, 用水洗至中性, 干燥有机层, 常压蒸除溶剂, 减压蒸馏得产品, 详见表 1。产品 b. p. 88~90℃/0.27kPa(文献值 220℃), n_D^{25} 1.4509(文献值 1.450), 使用 NICOLET205 FTIR 谱仪, KBr 压片, 测得红外数据如下: 3012cm^{-1} 、 3008cm^{-1} ($\nu_{\text{—CH}}$)、 2950cm^{-1} 、 2856cm^{-1} ($\nu_{\text{—C—H}}$)、 1720cm^{-1} (ν_{CO})、 1642cm^{-1} 、 1637cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$)、 1236cm^{-1} ($\nu_{\text{C—O}}$)。

使用 VP-200 90 兆核磁共振谱仪, COCl_3 为溶剂, TMS 为内标, 测得其 $^1\text{H-NMR}$ 数据如下:



a: $\delta = 1.20(s, 3H)$; b: $\delta = 1.31(t, 2H)$; c: $\delta = 1.50(s, 6H)$; d: $\delta = 1.90(t, 2H)$; e: $\delta = 2.10(s, 3H)$; f: $\delta = 5.10 \sim 5.22(m, 3H)$; g: $\delta = 5.80 \sim 6.20(m, 1H)$ 。

Table 1 The synthetic condition and yield of linalyl acetate

Linalool (mol)	Acetic anhydride (mol)	BMAP (g)	Reaction time (h)	Reaction temperature (℃)	Conversion of Linalool (%)	Total esters (%)	Yield of Linalyl acetate (%)
0.1	0.10	2	20	55~60	90	80	55
0.1	0.15	2	20	55~60	99	95	64
0.1	0.20	2	20	55~60	99	95	65
0.1	0.15	2	10	55~60	80	70	50
0.1	0.15	2	20	55~60	99	95	64
0.1	0.15	2	30	55~60	99	94	55
0.1	0.15	1	20	55~60	99	94	60
0.1	0.15	2	20	55~60	99	95	64
0.1	0.15	3	20	55~60	99	95	64
0.1	0.15	2	20	55~60	90	80	51
0.1	0.15	2	20	55~60	99	95	64
0.1	0.15	2	20	60~80	100	90	50

BMAP: Polystyrene bound N-benzyl-N-methyl aminopyridine

Table 2 The effect of different catalysts an yield of linalyl acetate

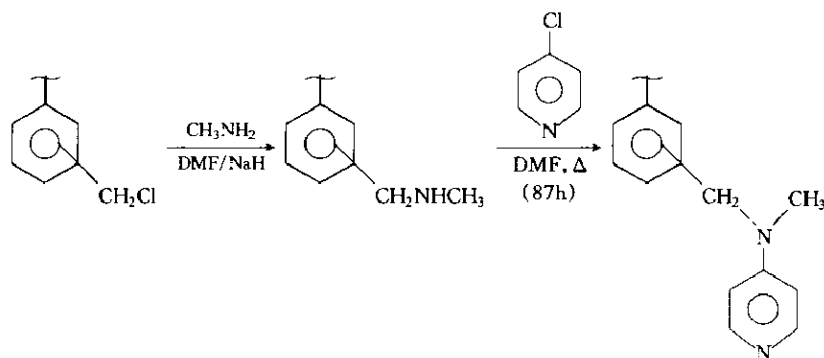
Catalyst	Amount (g)	Conversion of Linalool (%)	Total esters (%)	Yield of linalyl acetate (%)
BMAP	2	99	94	64
DMAP	0.1	100	95	85
ZSM-5	2	80	50	30
MCM-41	2	90	60	40
H ₃ PO ₄	2	100	80	50
D61 resin	2	100	80	40

* Reaction condition as Table 1

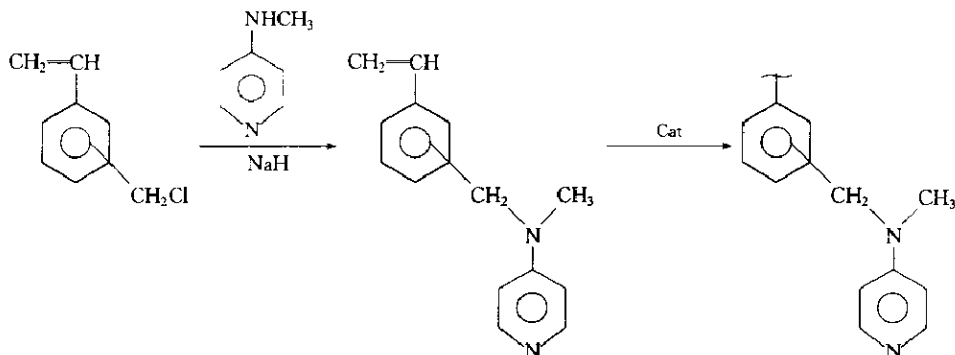
2 结果与讨论

2.1 催化剂的合成及表征

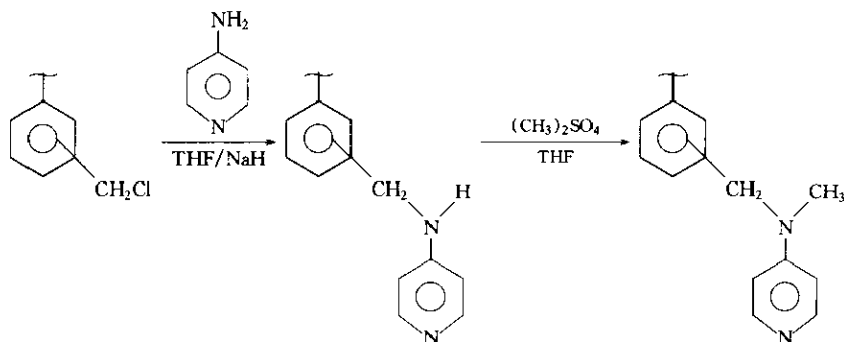
自从发现 DMAP(二甲氨基吡啶)的高催化活性以来,人们将 DMAP 支载的努力至今没有停止.1979 年 Living 首先将烷基吡啶接枝到聚乙烯亚胺上^[3].1985 年 Subhash 将 4-氨基吡啶负载到聚顺丁烯二酸酐上,形成酰亚胺化合物,经四氢锂铝还原制成类似四氢吡咯吡啶化合物^[4]. Mathias 等人制备了二烯丙基氨基吡啶,并成功地与其它单体共聚,制成了二烷基氨基吡啶均聚物^[1].但上述催化剂制备工艺复杂,反应条件苛刻,很难推广使用.将二烷基氨基吡啶支载到目前工艺成熟、价格相对较低的大孔聚苯乙烯树脂上是最简便实用的方法.1981 年 Skinkl 等人将聚苯乙烯氯球甲氨化制备了支载烷基氨基吡啶催化剂,其合成路线为^[5]:



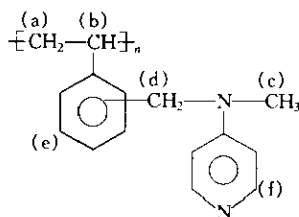
1982 年 Tomoi 等人使用氯甲基苯乙烯与甲氨基吡啶反应,形成苯乙烯基甲氨基吡啶,而后聚合形成聚苯乙烯支载催化剂.反应式如下^[6]:



本文采用不同于上述文献描述的方法,以大孔聚苯乙烯氯球先与氨基吡啶反应,而后再甲基化的途径合成了聚苯乙烯支载二烷基氨基吡啶催化剂.其反应方程如下:



其主要优点一是由于先上大基团再上小基团,减少了反应的空间位阻,从而缩短了反应时间. Skinkl 用了 87h, 而本路线只用了 30 多小时;二是与 Tomoi 法相比,制备方法简单,采用大孔树脂骨架,使接枝的催化剂孔径大,活性高,成本低.从表 2 可以看出,二甲氨基吡啶(DMAP)是最好的催化剂. BMAP 树脂较酸性催化剂 MCM-41 中孔分子筛、ZSM-5 分子筛、大孔离子交换树脂 D61、 H_3PO_4 等对乙酸芳樟酯的合成选择性高.新合成的 BMAP 树脂 N% 为 3.91, 其红外光谱为 3023cm^{-1} 、 3207cm^{-1} 、 3010cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$)、 2962cm^{-1} (ν_{asCH})、 2852cm^{-1} ($\nu_{\text{S C-H}}$)、 1655cm^{-1} 、 1650cm^{-1} (吡啶环, $\nu_{\text{C=C}}$, $\nu_{\text{C-N}}$); 1620cm^{-1} , 1610cm^{-1} (苯环 $\nu_{\text{C=C}}$)、 1356cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$), 其 400 兆 $\text{MAS}^1\text{H-NMR}$ 谱数据如下:



a: $\delta = 1.11$ (d, CH_2); b: $\delta = 2.05$ (t, CH); c: $\delta = 3.58$ (s, CH_3); d: $\delta = 4.77$ (s, CH_2); e: $\delta = 6.91 \sim 7.83$ (m, $-\text{C}_6\text{H}_4-$); f: $\delta = 7.88 \sim 8.38$ (m, Py).

从 ^1H 固体核磁共振谱中未发现 N—H 的吸收,说明氨甲基化反应完全.

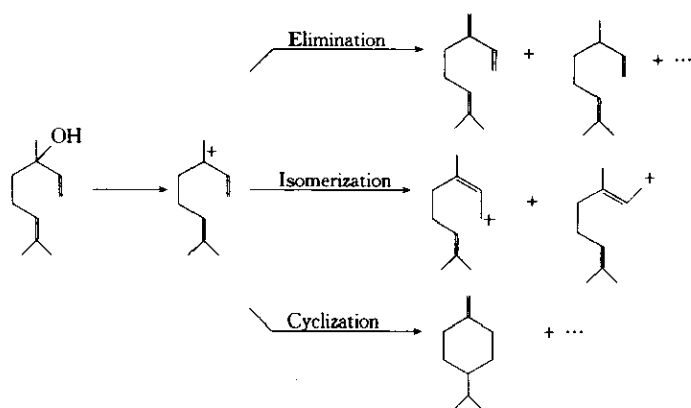
2.2 芳樟乙酸酯的合成

2.2.1 醇酐比对反应的影响 从表 1 可以看出,当醇酐比例为 1:1.5 时,芳樟酯的收率较好,再增加比例,对酯的收率影响不大.酐酐过量太多,增加了成本及后处理碱的用量.

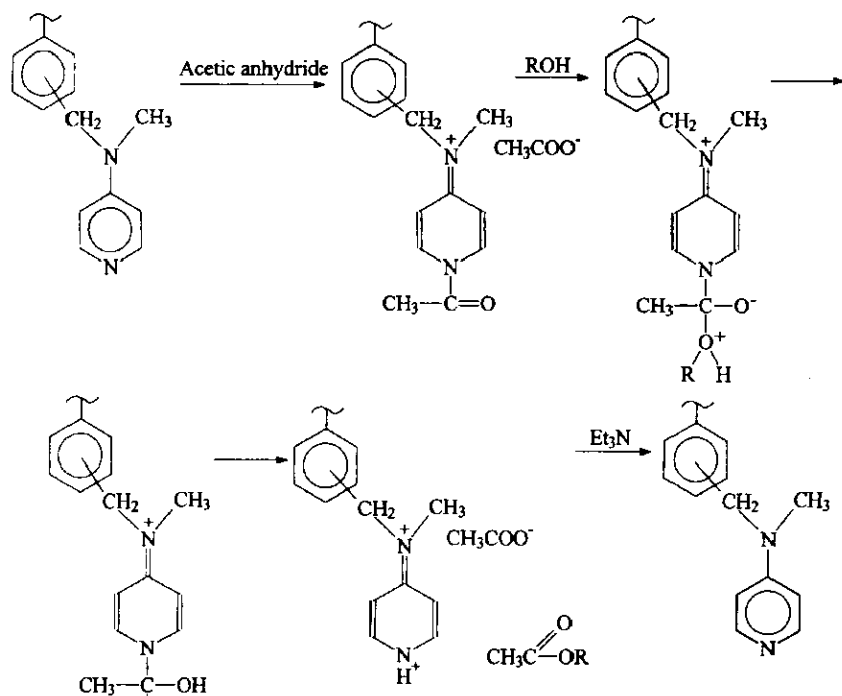
2.2.2 反应温度对反应影响 适当提高反应温度,无疑可加快酯的生成,但由于芳樟酯是烯丙位叔醇,在高温下易脱水成烯,且树脂骨架在高温下易破裂、断键,所以本反应采用 55°C 左右.

2.2.3 反应时间对反应的影响 由于该反应为固液相反应,且反应温度较低,故所需时间较长,一般需 20h 左右.加入少量相转移催化剂,可使反应时间减至 15h 左右.

2.2.4 催化剂对反应影响 酐化反应可在酸碱催化下完成,由于芳樟醇是烯丙叔醇,在酸介质内极易发生异构化及消除反应,如下:



结果形成乙酸橙花酯、乙酸香叶酯及烯烃等副产物. 这是目前工业生产中使用酸性催化合成乙酸芳樟酯产率不高的主要原因. 采用碱性催化剂可减少或避免上述副反应的发生. 使用 BMAP 催化剂其酰化机理如下^[7]:



加入 Et_3N , 有利于 BMAP 催化剂活性的恢复. 但单独使用 Et_3N , 乙酸芳樟酯的收率很低. 用过的 BMAP 催化剂经 NaOH 再生、洗涤、干燥后可继续使用, 见表 3. 从表 3 中可以看

Table 3 Data of catalyst (BMAP) reused

No	Conversion of Linalool (%)	Total esters (%)	Yield of Linalyl acetate (%)
1	99	94	63
2	99	96	65
3	99	95	65
4	99	93	64
5	99	93	61

Reaction condition as Table 1

出,BMAP 催化剂连续使用 5 次,仍具有较好的催化活性.与 DMAP(二甲氨基吡啶)相比,BMAP 的活性虽有所下降,但由于它可与产物分离,重复使用,还是具有较好的应用前景.

REFERENCES

- 1 Mathias L J, Rajeev A. *Polym Sci, (Polym Lett Ed)* 1985, 23:289~291
- 2 Rajeev A, Mathias L J. *Polym Sci, Polym. Symp.* 1986, 74:243~245
- 3 Living M K, Michael A H, *J Am Chem Soc.* 1979, 6020~6021
- 4 Subhash C N, Rompram R J. *Polym Sci, (Polym Lett Ed)* 1985, 23:147~148
- 5 Skinkl Seiji, Hifumi Tsaji. *Bull Chem Soc.* 1981, 54:631~635
- 6 Tomoi Masao, Yuzo Akada, *Makromol Chem, Rapid Commun.* 1982, 3:537~539
- 7 He Binglin(何炳林), Huang Wenqiang(黄文强). *Ion Exchange and Adsorption Resins.* Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishing House, 1992. 226~228

STUDIES ON THE SYNTHESIS OF LINALYL ACETATE BY POLYSTYRENE-BOUND N-BENZYL-N-METHYL AMINO-PYRIDINE AS CATALYST

WEI Rongbao, LIANG Ya, WU Jinguo, ZHANG Xinhua

(*Department of Chemical Engineering, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191*)

CHE Rongrui

(*Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract Polystyrene-supported N-benzyl-N-methyl-aminopyridine(BMAP) was prepared through chloromethylated polystyrene beads (made in the chemical plant of Nankai University in Tianjin, Cl%:6.49, DVB:2%) treated with 4-aminopyridine and dimethyl sulphate. All the reaction were performed under efficient stirring and protection of N_2 . BMAP was determined by elementary analysis, FTIR and MAS^1H -NMR. BMAP is a useful catalyst for acetylation of linalool. Some experimental paramaters (anhydride and alcohol molar ratio, reaction temperature, reaction time, etc) were discussed. The conversion of linalool is over 99%, total esters is about 95% and Linalyl acetate is above 60%. There are advantage in comparison with literature: reaction time shorter, price lower and the synthesized BMAP more active.

Key words Polystyrene bound dialkylaminopyridine, Acetylation, Linalyl acetate