

三羟甲基庚烷的合成

支晓华 李 明 吕亚非*

(北京化工大学新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 为制备新型芳香缓释聚氨酯微胶囊合成了两亲性单体三羟甲基庚烷。以氢氧化钠为催化剂, 辛醛和甲醛在较低温度下发生羟醛缩合反应生成 2,2-二羟甲基辛醛。提高温度后, 2,2-二羟甲基辛醛与甲醛发生康尼扎罗反应生成三羟甲基庚烷。研究了催化剂种类和用量、原料配比、羟醛缩合和康尼扎罗反应温度和反应时间对三羟甲基庚烷摩尔产率的影响。结果表明, 优化的合成三羟甲基庚烷的反应条件是 $n_{\text{甲醛}}/n_{\text{辛醛}} = 4.5$, $n(\text{NaOH})/n_{\text{辛醛}} = 1.4$, 羟醛缩合反应温度和时间分别为 35 和 240 min, 康尼扎罗反应温度和时间分别为 55 和 180 min, 摩尔产率可达 88%。用 ^{13}C -核磁共振谱表征了三羟甲基庚烷的化学结构。

关键词: 三羟甲基庚烷; 辛醛; 羟醛缩合反应; 康尼扎罗反应

中图分类号: Q623.413

引 言

三羟甲基烷烃是含季碳原子和三个羟甲基的烷烃, 通式为 $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ 。已经制备的三羟甲基烷烃有三羟甲基乙烷^[1]、三羟甲基丙烷^[2-3]、三羟甲基己烷^[4]、三羟甲基庚烷^[5]、三羟甲基辛烷^[5]和三羟甲基十一烷^[6-7], 它们都是重要的精细化工原料, 其中三羟甲基丙烷已广泛应用于生产聚氨酯、醇酸树脂、高级润滑油、添加剂、表面活性剂及涂料等^[8], 并实现了工业化生产。三羟甲基庚烷是以辛醛和甲醛为原料合成的新的两亲性有机化合物, 具有比三羟甲基丙烷的亲油性强, 但比三羟甲基十一烷的亲油性弱的中等长度的烷基链, 而自身携带的三个羟基使其又具有一定的亲水性, 因此, 其两亲特征最明显。三羟甲基庚烷可进一步用于具有相变功能的芳香缓释聚氨酯微胶囊的制备^[6]。

本文采用羟醛缩合和康尼扎罗反应 (Cannizzaro) 方法, 以氢氧化钠为催化剂合成了三羟甲基庚烷, 在优化的条件下三羟甲基庚烷的摩尔产率可达 88%。针对合成产物三羟甲基庚烷具有季碳原子的特征, 用 ^{13}C 核磁共振谱 (^{13}C -NMR) 表征了它的化学结构。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

辛醛, 进口分装, 广东高尚美精细化工有限公司; 甲醛, 分析纯, 质量分数为 37.0% ~ 40.0%; 氢氧化钠、正丁醇、无水碳酸钠, 分析纯, 北京世纪红星化工有限公司; 甲酸, 分析纯; 三乙胺, 工业级, 北京益利精细化学品有限公司; 碳酸氢钠, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

三羟甲基庚烷的结构用德国 Bruker 公司 AV600 高分辨率液体核磁共振波谱仪表征, 溶剂为氘代氯仿 (CDCl_3)。

1.2 三羟甲基庚烷的合成

将 500 mL 三口烧瓶置于可控恒温水浴中, 烧瓶中先加入定量的甲醛, 搅拌, 水浴的温度为 35 $^{\circ}\text{C}$ 。将定量的辛醛和催化剂溶液通过两个滴液漏斗同时滴加到三口烧瓶中, 控制滴加时间在 60 min 内滴加完毕, 继续反应 180 min。然后, 升高温度至一定的温度, 并保温一定的时间, 使康尼扎罗反应发生。反应完毕后, 滴加甲酸将体系的 pH 值调节为 5 ~ 6。于分液漏斗中将反应液静置 24 h, 取上层油液, 60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 4 h。用正丁醇作为萃取剂, 取浓缩液减压蒸馏, 在 12 kPa (90 mm 汞柱) 下收集 148 ~ 156 的馏分, 即得到产物三羟甲基庚烷。

1.3 摩尔产率计算

计算公式为: 摩尔产率 = 实际产物物质的量 / 理论产物物质的量。

收稿日期: 2006-06-15

基金项目: 北京市优秀人才培养专项经费 (20041D0503001)

第一作者: 男, 1983 年生, 硕士生

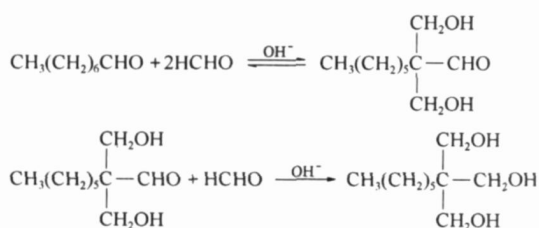
*通讯联系人

E-mail: ylu623 @gmail.com

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类

在较低温度和碱催化剂作用下,辛醛(具有一活泼氢原子的醛)与甲醛(无活泼氢原子的醛)发生亲核加成反应生成中间产物 2,2-二羟甲基辛醛^[9],即羟醛缩合反应。提高温度后,2,2-二羟甲基辛醛(无活泼氢原子的-羟基醛)与甲醛在碱催化剂作用下发生交叉歧化反应生成产物三羟甲基庚烷,即康尼扎罗反应。合成三羟甲基庚烷的化学反应式如下



所以碱催化剂对羟醛缩合和康尼扎罗反应有十分重要的作用。本文分别对三乙胺、氢氧化钠(质量分数为 15% 的水溶液)、碳酸钠和碳酸氢钠(摩尔比为 1.0~4.0)混合液三种催化剂体系进行了筛选。主要的实验条件为: $n_{\text{甲醛}}/n_{\text{辛醛}} = 4.5$, 辛醛和催化剂溶液的滴加时间控制为 60 min, 羟醛缩合反应温度为 35 (反应时间为 240 min), 康尼扎罗反应温度为 55 (反应时间为 90 min), $n_{\text{催化剂}}/n_{\text{辛醛}} = 1.4$ 。结果表明,以氢氧化钠为催化剂的三羟甲基庚烷的摩尔产率最高。这是因为氢氧化钠的碱性较强,羟醛缩合反应具有较快的反应速度和较短的反应周期,从而能更完全地转化为中间产物 2,2-二羟甲基辛醛,而碱性的增加有利于康尼扎罗反应的进行。三乙胺作为催化剂虽然能提高反应的选择性,但它对反应体系要求较高,而且反应速度较慢。碳酸盐的混合碱液则由于碱液 pH 值难于均匀控制,而且反应周期相比于氢氧化钠的周期要长,从而造成可能的副反应增加,产率降低。因此,选择氢氧化钠为催化剂。

2.2 甲醛与辛醛摩尔比

在 NaOH 和辛醛的摩尔比为 1.2, 辛醛和催化剂溶液的滴加时间为 60 min, 羟醛缩合和康尼扎罗反应温度分别为 35 和 55, 羟醛缩合和康尼扎罗反应时间分别为 240 min 和 90 min 的条件下考察了 $n_{\text{甲醛}}/n_{\text{辛醛}}$ 的变化对三羟甲基庚烷产率的影响(图 1)。从羟醛缩合和康尼扎罗反应原理可知,甲

醛与辛醛的理论摩尔比为 3.0,但由于反应过程中甲醛要发生自身歧化反应且甲醛沸点低极易挥发,因而实际反应摩尔比必须大于 3。从图 2 可知,甲醛和辛醛摩尔比从 3.5 增大到 4.0 时,三羟甲基庚烷的产率有大幅度提高,达到 4.5 时,三羟甲基庚烷有最高产率(约 85%),继续增加甲醛用量,则三羟甲基庚烷产率变化不大。

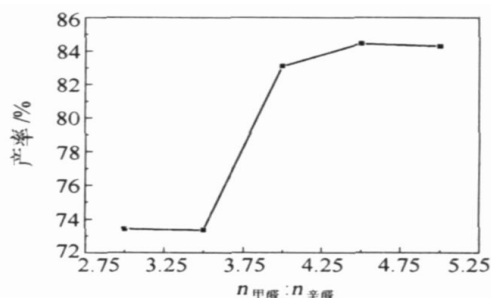


图 1 甲醛与辛醛摩尔比对三羟甲基庚烷摩尔产率的影响

Fig. 1 Effect of varying the molar ratio of formaldehyde and octaldehyde on the yield of trimethylolheptane

2.3 催化剂用量

氢氧化钠的用量对三羟甲基庚烷摩尔产率的影响如图 2 所示。主要的实验条件有 $n_{\text{甲醛}}/n_{\text{辛醛}} = 4.5$, 辛醛和催化剂溶液的滴加时间为 60 min, 羟醛缩合和康尼扎罗反应温度分别为 35 和 55, 羟醛

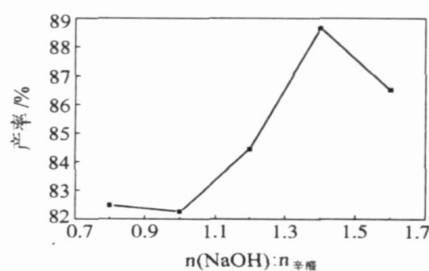


图 2 氢氧化钠用量对三羟甲基庚烷摩尔产率的影响

Fig. 2 Effect of varying the amount of sodium hydroxide on the yield of trimethylolheptane

缩合和康尼扎罗反应时间分别为 240 和 90 min。从图 2 可知,随着氢氧化钠用量的增加,产率也增大。这是因为羟醛缩合反应在碱性条件下进行,碱液的增加,使得有更多的 OH^- 负离子进攻辛醛的碳上的质子,从而使辛醛能更多的转化为 2,2-二羟甲基辛醛。另外,碱用量的增加,在康尼扎罗反应过程中,甲醛的自身歧化反应速度适当时有利于三羟甲基庚烷摩尔产率的提高。当体系摩尔比达 1.4 时,此时的体系碱性处于最佳状态, pH 值为 9~11,有

最高产率。但当氢氧化钠用量太大时, 甲醛的自身歧化反应速度太快, 从而降低了 2, 2-二羟甲基辛醛和甲醛间的交叉歧化反应速度, 致使反应结束时中间产物二羟甲基辛醛尚未完全转化, 降低了三羟甲基庚烷的纯度和产率, 而且中和 pH 值也需要消耗更多的甲酸。

2.4 康尼扎罗反应温度

辛醛和催化剂溶液的滴加时间为 60 min, $n(\text{NaOH})/n_{\text{辛醛}} = 1.4$, $n_{\text{甲醛}}/n_{\text{辛醛}} = 4.5$, 羟醛缩合和康尼扎罗反应时间分别为 240 和 90 min, 考察了康尼扎罗反应温度对三羟甲基庚烷摩尔产率的影响(图 3)。一般来说, 羟醛缩合反应温度宜控制在 25 ~ 35 °C, 若温度过低, 反应速率小, 反应所需的时间

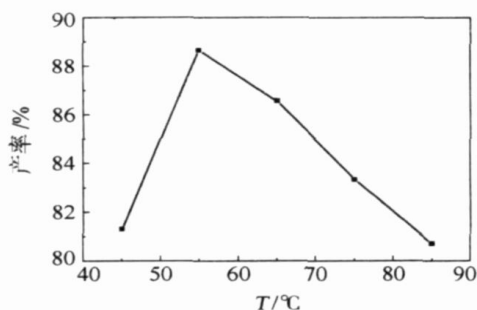


图 3 康尼扎罗反应温度对三羟甲基庚烷摩尔产率的影响

Fig. 3 Effect of varying the temperature of the Cannizzaro reaction on the yield of trimethylolheptane

长, 产生中间产物较少。温度过高, 甲醛的自身歧化反应的速度过高。因此, 选择羟醛缩合反应的温度为 35 °C。而康尼扎罗反应温度对三羟甲基庚烷摩尔产率也有较大影响。温度升高, 可以加快康尼扎罗反应速度, 但温度太高, 由于甲醛自身歧化反应速率远远超过 2, 2-二羟甲基辛醛和甲醛间的交叉歧化反应速率, 从而使三羟甲基庚烷的产率大大下降。从图 3 中可知, 当康尼扎罗反应温度为 55 °C 时, 有最高产率(88 %), 温度继续升高则导致三羟甲基庚烷产率降低。

2.5 康尼扎罗反应时间

为了考察康尼扎罗反应时间对三羟甲基庚烷摩尔产率的影响, 在辛醛和催化剂溶液的滴加时间为 60 min, 羟醛缩合和康尼扎罗反应温度分别为 35 和 55 °C, $n(\text{NaOH})/n_{\text{辛醛}} = 1.4$, $n_{\text{甲醛}}/n_{\text{辛醛}} = 4.5$ 条件下的实验结果如图 4 所示。羟醛缩合反应时, 如果原料的滴加速度过快, 辛醛来不及与甲醛混合, 即遇到碱催化剂会发生剧烈反应, 生成缩合物和自聚物, 反应体系温度也快速升高, 其他副反应速率加快, 溶

液颜色变黄。滴加速度过慢, 反应速率太小, 不利于提高生产率。因此, 一般控制原料滴加时间为 60 ~ 90 min。从图 4 可知, 康尼扎罗反应时间对于产率的影响不很显著, 这说明在合理的碱性条件下, 中间产物和甲醛在较短的时间内就能发生交叉歧化反应, 增加保温时间主要是促使反应更加完全。因此, 选择康尼扎罗反应时间为 180 min。

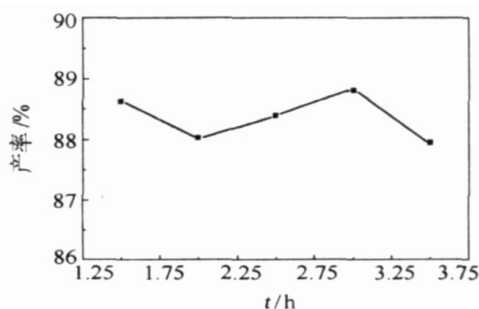


图 4 康尼扎罗反应时间对三羟甲基庚烷摩尔产率的影响

Fig. 4 Effect of varying the length of the Cannizzaro reaction time on the yield of trimethylolheptane

2.6 产物化学结构分析

由于 $^{13}\text{C-NMR}$ 是鉴定含季碳原子的有机化合物的有效手段, 所以采用 $^{13}\text{C-NMR}$ 表征了三羟甲基庚烷的化学结构, 其特征峰的归属见表 1。由表 1 中的数据可确认合成产物为三羟甲基庚烷。

表 1 三羟甲基庚烷的 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析

Table 1 $^{13}\text{C-NMR}$ spectral data for trimethylolheptane	
对应 C 质子类型	
13.996	CH_3-
22.855	$-\text{CH}_2-(\text{CH}_3-\text{CH}_2-)$
25.634, 27.687, 31.729	$-\text{CH}_2-$
42.864	$-\text{C}-$
65.855	$-\text{CH}_2-\text{OH}$

3 结 论

(1) 通过比较三乙胺、氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠混合液三种不同催化剂体系对三羟甲基庚烷摩尔产率的影响, 得知高三羟甲基庚烷摩尔产率的最佳催化剂是氢氧化钠。

(2) 优化的合成三羟甲基庚烷的反应条件是 $n_{\text{甲醛}}/n_{\text{辛醛}} = 4.5$, $n(\text{NaOH})/n_{\text{辛醛}} = 1.4$, 羟醛缩合反应温度和时间分别为 35 °C 和 240 min, 康尼扎罗反应温度和时间分别为 55 °C 和 180 min, 摩尔产率可达 88 %。

(3) 通过 ^{13}C -NMR 谱的分析, 确认了合成的产物为三羟甲基庚烷。

参考文献:

- [1] 阮德水, 贺洛夫, 张太平, 等. 三羟甲基乙烷的制备[J]. 化学试剂, 1995, 17(2): 116 - 117.
- [2] 胡兵, 龙化云, 黄光斗, 等. 三羟甲基丙烷合成新工艺研究[J]. 化学世界, 2004, 3(5): 262 - 264.
- [3] 张卫红, 冯亚青, 董宁, 等. 三羟甲基丙烷的合成研究[J]. 化学工业与工程, 1998, 15(2): 12 - 15.
- [4] 方莉, 王建民, 袁舜齐. 一种新型多元醇三羟甲基己烷的合成研究[J]. 华北工学院学报, 1996, 16(1): 46 - 49.
- [5] 土肥宪治, 神野卓彦, 森山章夫, 等. 三羟甲基烷烃的生产方法: 中国, CN1219527A[P]. 1999-06-16.
- [6] 王玲芳. 温度响应型自封闭芳香缓释聚氨酯微胶囊的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
- [7] KITA K, TETSUO I, MASUDA S, et al. Cosmetic composition: US, 5041283 [P]. 1991-08-20.
- [8] YEGANEH H, SHAMEKHI M A. Preparation and properties of novel polyurethane insulating coatings based on glycerin-terminated urethane prepolymers and blocked isocyanate[J]. Polym Int, 2005, 54(5): 754 - 763.
- [9] 胡雪丰, 韩翎, 王玲芳, 等. 2,2-二羟甲基辛酸的合成与表征[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(2): 106 - 108.

Synthesis of trimethylolheptane

ZHI XiaoHua LI Ming LU YaFei

(Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Trimethylolheptane (TMH) was synthesized through consecutive aldol condensation and Cannizzaro reaction of octylaldehyde and formaldehyde, using sodium hydroxide as catalyst. The effects of varying the amount of catalyst, the ratio of reactants, temperature and time of the Cannizzaro reaction on the yield of TMH were investigated. A yield of 88 % for TMH can be obtained by using the optimized synthetic conditions as follows: molar ratio of formaldehyde to octylaldehyde 4.5 1.0, molar ratio of sodium hydroxide to octylaldehyde 1.4 1.0, aldol condensation temperature 35 and time 240 min, Cannizzaro reaction temperature 55 and time 180 min. The purity of TMH was confirmed by ^{13}C -Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy.

Key words: trimethylolheptane (TMH); octylaldehyde; aldol condensation; Cannizzaro reaction

下 期 预 告

离心泵的流量调节与节能控制研究
换热器管子与管板接头的拉脱力研究
光纤布拉格光栅压力传感器的研究
Fenton 试剂处理含油废水的实验研究
基于 MATLAB 的旋风分离器内流场模拟
PDMS 复合膜水中脱除乙醇渗透汽化传质过程
分子动力学模拟研究钨金属团簇的熔化行为
QS412 透性化细胞产海藻糖特性研究
一种简便快速工艺制备重组人胸腺肽₁
用数学规划法求解天然气管道最优分配问题
基于 VaR 控制下的动态优化投资组合
新型啮合式电动机全数字化控制系统的设计
酸浸法提钒新工艺的研究

王 宇等
段成红等
陈代英等
陈新芳等
朱 会等
刘铁勇等
潘 洋等
周 延等
秦伟涛等
黄英奇等
王锦玉等
吕新明等
杨静翎

阳离子聚合物对喷墨记录材料性能的影响
聚二乙烯苯基炭微球的制备
疏水性固体酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ / HZSM-5 催化合成丙烯
酸正丁酯
甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷改性 SiO_2 的制备
同位素稀释质谱法测定人血清中痕量硒
纳米二氧化锡粉体的超重力-水热法制备与表征
含硫树脂的制备及在谷胱甘肽分离中的应用
壳聚糖/ 聚乙烯醇/ 氧氟沙星共混无纺布的制备
及体外释放研究
化学镀法制备电磁屏蔽聚酯织物的研究
三环类环氧酶抑制剂的三维定量构效关系研究

陈志静
李立朝
姜亚洁
姜立忠
郭 晔
李振昊等
赵 睿等
甄洪鹏等
杜 宁等
李顺来等