

研究简报

2,2-二羟甲基辛酸的合成与表征

胡雪丰 韩翎 王玲芳 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: 为制备新型聚氨酯脲微胶囊合成了单体 2,2-二羟甲基辛酸。在碱性催化剂下,甲醛和辛醛进行羟醛缩合反应,得到 2,2-二羟甲基辛醛,再以过氧化氢为氧化剂,将 2,2-二羟甲基辛醛氧化成 2,2-二羟甲基辛酸。研究了氢氧化钠用量对羟醛缩合反应的影响,探讨了反应时间和反应温度对氧化反应的影响。用 ^{13}C 和 ^1H 核磁共振谱表征了 2,2-二羟甲基辛酸的结构。

关键词: 2,2-二羟甲基辛酸; 2,2-二羟甲基辛醛; 羟醛缩合反应; 氧化反应

中图分类号: O623.652

2,2-二羟甲基羧酸的化学结构式为 $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{COOH}$ 。由于存在两类三个亲水性的反应性基团和亲油性的碳骨架结构而具有独特的物理化学特性。利用这些特性,2,2-二羟甲基羧酸可用于制备水溶性和两亲性的聚氨酯材料^[1-4]。为制备智能芳香缓释型聚氨酯脲微胶囊壳材,需要设计聚氨酯脲的分子结构中含能与相变石蜡和油性香料有良好相容性的疏水链。为此,本文合成并表征了碳链更长、具有两亲性的 2,2-二羟甲基辛酸。

借鉴 2,2-二羟甲基丙酸和 2,2-二羟甲基丁酸的合成方法^[5],采用正辛醛和甲醛为原料,在氢氧化钠催化下,合成了 2,2-二羟甲基辛酸。因为 2,2-二羟甲基辛醛是油溶性的,其后处理工艺比水溶性的 2,2-二羟甲基丙酸和 2,2-二羟甲基丁酸更为简单,只需水/油相分离。本文探讨了各种反应条件如温度、时间、催化剂用量、氧化剂用量对羟醛缩合反应生成 2,2-二羟甲基辛醛以及由其氧化生成 2,2-二羟甲基辛酸的影响,并用 ^{13}C 和 ^1H 核磁共振谱对 2,2-二羟甲基辛酸的结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

辛醛,进口分装,北大正元科技有限公司;甲醛,

质量分数为 37.0%~40.0%,分析纯,济南齐鲁化工有限公司;过氧化氢(H_2O_2 ,双氧水),质量分数为 30.0%,分析纯,北京化工厂;氢氧化钠,分析纯,北京世纪红星化工有限公司。

2,2-二羟甲基辛酸的结构用德国 Bruker 公司 AV600 高分辨液体核磁共振波谱仪表征,溶剂为氘代氯仿(CDCl_3)。

1.2 合成方法

1.2.1 羟醛缩合反应 在装有滴液漏斗的 500 mL 三口烧瓶中,依次加入甲醛和氢氧化钠水溶液并搅拌。在一定温度下开始缓慢滴加辛醛进行羟醛缩合反应。恒温反应一定时间后,反应产物经冷却、静置 24 h 后分液、取油相经水洗、溶剂萃取并真空干燥,得到 2,2-二羟甲基辛醛。

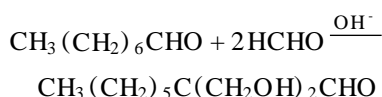
1.2.2 氧化反应 加适量水于制备的 2,2-二羟甲基辛醛中,搅拌并加热至一定温度后,缓慢滴加过氧化氢。滴加完毕后继续反应一定时间。反应产物经冷却、静置 24 h 后分液、取油相真空干燥,得到 2,2-二羟甲基辛酸。

1.2.3 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。

2 结果与讨论

2.1 羟醛缩合反应

甲醛和辛醛在碱性催化剂的作用下发生羟醛缩合反应,化学反应方程式为:



收稿日期: 2005-09-01

基金项目: 北京市优秀人才培养专项经费(20041D0503001)

第一作者: 男,1984 年生,本科生

*通讯联系人

E-mail: ylu623 @gmail.com

但反应过程中也存在许多副反应直接影响目标产物的生成,如甲醛与辛醛缩合产物脱水的消去反应、辛醛的自身缩合反应、各种醛之间的缩合反应及甲醛与不含 氢的醛发生的康尼扎罗反应。

以氢氧化钠为催化剂,在反应温度为 40 ,反应时间为 8 h,0.75 mol 甲醛和 0.30 mol 辛醛(物质的量比为 2.5 1.0)的条件下,催化剂用量对 2,2-二羟甲基辛酸产率的影响见图 1。当氢氧化钠和甲醛物质的量比为 0.15 1.0 时,可获得高产率(98.3%)。因为随着反应的进行,由于甲醛和辛醛在空气中可能氧化成酸,以及康尼扎罗反应的发生都可能消耗一部分氢氧化钠,引起 pH 值的下降,所以氢氧化钠用量不能太少。但如果氢氧化钠加入过多,反应体系碱性太强,容易促进各种副反应发生,使目标产物的产率降低。

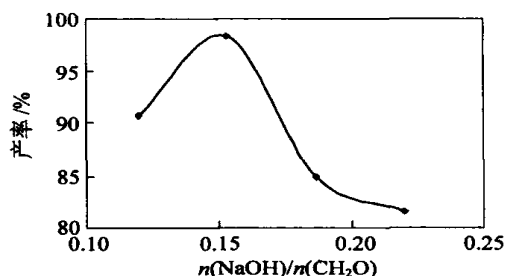
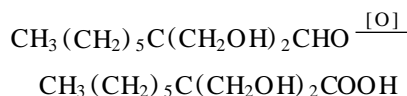


图 1 氢氧化钠用量对 2,2-二羟甲基辛酸产率的影响

Fig. 1 Effect of amount of sodium hydroxide on the yield of 2,2-di(hydroxymethyl) octanoic acid

2.2 氧化反应

2.2.1 反应时间对氧化反应的影响 2,2-二羟甲基辛醛氧化生成 2,2-二羟甲基辛酸的反应方程式为:



以适量水为溶剂,在氧化温度为 90 ,过氧化氢与 2,2-二羟甲基辛醛物质的量比为 1.1 1.0 时,氧化时间与 2,2-二羟甲基辛酸产率的关系见图 2。当反应时间为 5 h 时,可得到产品的最高产率 71.3%。如果反应时间过短,氧化反应进行不完全;但如果氧化时间过长,随着反应体系中 2,2-二羟甲基辛酸浓度增加,过氧化氢攻击产物 2,2-二羟甲基辛酸分子的几率增加,生成过酸。通常,过酸在较温和的条件下能发生过氧键的异裂,从而产生一系列副反应。

2.2.2 反应温度对氧化反应的影响 以适量水为

溶剂,在氧化时间为 5 h,过氧化氢与 2,2-二羟甲基辛醛物质的量比为 1.1 1.0 时,氧化温度与 2,2-二羟甲基辛酸产率的关系见图 3。当反应温度为 80 时,产品收率最高为 63.4%。由于 2,2-二羟甲基辛醛的氧化反应是一个强烈的放热反应,温度低有利于平衡产率,但是温度过低会使反应速率减小,在要求的反应时间内,表现为产率过低。而温度过高,虽然增加了反应速率,但促使过氧化氢发生均裂产生自由基,导致一系列副反应的发生。

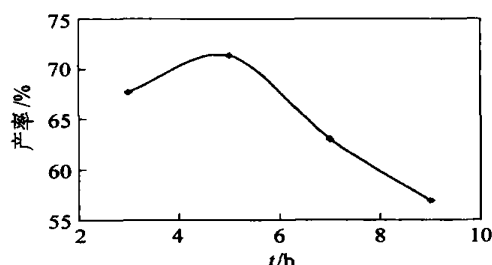


图 2 反应时间对 2,2-二羟甲基辛酸产率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on the yield of 2,2-di(hydroxymethyl) octanoic acid

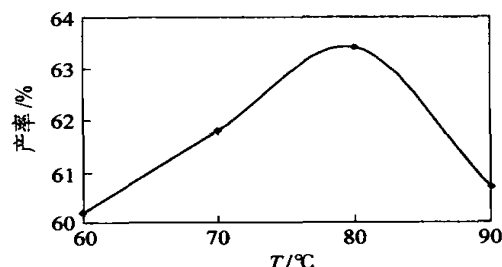


图 3 反应温度对 2,2-二羟甲基辛酸产率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on the yield of 2,2-di(hydroxymethyl) octanoic acid

2.3 2,2-二羟甲基辛酸的结构表征

核磁共振谱是鉴定含季碳、甲基碳和亚甲基碳以及含各种氢质子有机化合物结构的有效工具。2,2-二羟甲基辛酸的结构用 ^{13}C 和 ^1H 核磁共振谱表征。在 ^{13}C 谱图(图 4a)中,化学位移 $\delta = 13.87$ 为甲基碳($-\text{CH}_3$), $\delta = 22.48 \sim 37.11$ 为亚甲基碳($-\text{CH}_2-$), $\delta = 52.58$ 为季碳, $\delta = 62.28 \sim 65$ 和 $\delta = 71.75$ 和 72.03 为与伯羟基相连接的亚甲基碳($-\text{CH}_2\text{OH}$), $\delta = 76.82, 77.03$ 和 77.25 为溶剂 CDCl_3 的碳峰, $\delta = 178.89$ 为羧基碳($-\text{COOH}$),与计算值(图 4)基本吻合。在 ^1H 谱图(图 5)中, $\delta = 0.780 \sim 0.812$ 是甲基($-\text{CH}_3$)的氢质子峰, $\delta = 1.196 \sim 1.548$ 是亚甲基($-\text{CH}_2-$)的氢质子峰, $\delta = 2.221 \sim$

2.359 是 $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}-$ 的氢质子峰, $=3.237 \sim 3.993$ 是 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 的氢质子峰, $=4.351 \sim 4.359$ 是 $\text{R}-\text{OH}$ 的氢质子峰, $=6.899$ 是 $-\text{OH}$ 的氢质子峰, 与计算值(图 5)相近。通过 ^{13}C 和 ^1H 核磁共振谱证明本文合成的产物是 2,2-二羟甲基辛酸。

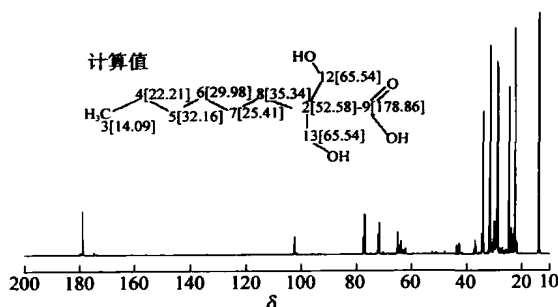


图 4 2,2-二羟甲基辛酸的 ^{13}C 谱及 计算值

Fig. 4 ^{13}C NMR spectrum of 2,2-di(hydroxymethyl) octanoic acid and calculated values

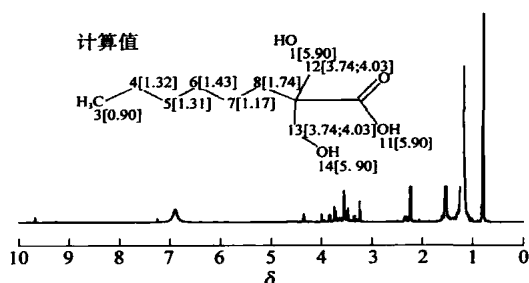


图 5 2,2-二羟甲基辛酸的 ^1H 谱及 计算值

Fig. 5 ^1H NMR spectrum of 2,2-di(hydroxymethyl) octanoic acid and calculated values

3 结论

以氢氧化钠为催化剂,在甲醛与辛醛摩尔比为 2.5 1.0,4.0 和反应 8 h 的条件下,甲醛与辛醛经羟醛缩合反应生成 2,2-二羟甲基辛醛。再以过氧化氢为氧化剂,在过氧化氢与 2,2-二羟甲基辛醛物质的量比为 1.1 1.0,80 和反应 5 h 的条件下,使 2,2-二羟甲基辛醛氧化生成 2,2-二羟甲基辛酸。甲醛与辛醛的羟醛缩合反应和 2,2-二羟甲基辛醛的氧化反应都会有副反应发生。用 ^{13}C 和 ^1H 核磁共振谱表征了合成产物 2,2-二羟甲基辛酸的结构。

参 考 文 献

- [1] Coutinho F M B, Delpech M C. Some properties of films cast from polyurethane aqueous dispersions of polyether-based anionomer extended with hydrazine [J]. Polym Testing, 1996, 15: 103 - 113.
- [2] Lee D H, Kim J W, Suh K D. Amphiphilic urethane acrylate hydrogels: pH sensitivity and drug-releasing behavior [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 1305 - 1311.
- [3] Yang D Y, Hu C P, Ying S K. Preparation and characterization of waterborne poly(urethane urea) with well-defined hard segments [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 2606 - 2614.
- [4] Kwak Y S, Park S W, Kim H D. Preparation and properties of waterborne polyurethane-urea anionomers - influences of the type of neutralizing agent and chain extender [J]. Colloid Polym Sci, 2003, 281: 957 - 963.
- [5] 李改云,史红月,张佳欣,等.2,2-二羟甲基丁酸的制备工艺[J].北京化工大学学报,2002,29(6): 83 - 85.

Synthesis and characterization of 2,2-di(hydroxymethyl) octanoic acid

HU Xue-feng HAN Ling WANG Ling-fang LU Ya-fei

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

Abstract: A necessary precursor for the preparation of novel polyurethane urea microcapsules, 2,2-di(hydroxymethyl) octanal, has been synthesized through the aldol condensation of octylaldehyde and formaldehyde, using sodium hydroxide as catalyst. Using hydrogen peroxide as the oxidant, 2,2-di(hydroxymethyl) octanal can be oxidized to 2,2-di(hydroxymethyl) octanoic acid. The optimal amount of catalyst for the aldol condensation has been determined. With respect to the oxidation of 2,2-di(hydroxymethyl) octanal, the optimal reaction time and temperature have been investigated. The structure of the final product, 2,2-di(hydroxymethyl) octanoic acid, has been characterized by ^{13}C and ^1H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

Key words: 2,2-di(hydroxymethyl) octanal; 2,2-di(hydroxymethyl) octanoic acid; aldol condensation; oxidation