

α -蒎烯-马来二酸二异辛酯的合成*Synthesis of Di-2-ethylhexyl α -pinene-maleate

赖刚, 段文贵, 岑波, 罗常泉

LAI Gang, DUAN Wen-gui, CEN Bo, LUO Chang-quan

(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要: 在对甲苯磺酸催化下, 将 α -蒎烯-马来酸酐加成物 (TMA) 与异辛醇反应, 合成一种新型的类增塑剂物: α -蒎烯-马来二酸二异辛酯, 并利用正交试验确立合成的最优工艺条件, 用 TLC、IR、MS、 $^1\text{H NMR}$ 分析方法对目标产物进行分析和表征。合成 α -蒎烯-马来二酸二异辛酯的最优工艺条件为: TMA 与异辛醇物质的量比是 1:3.5, 反应温度 130°C , 反应时间 180 min, 催化剂用量 1.0% (以 TMA 质量计), 反应的酯化率在 93% 以上, 产率为 90% 以上。

关键词: α -蒎烯 α -蒎烯-马来二酸二异辛酯 增塑剂

中图分类号: TQ351 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2008)02-0170-03

Abstract Di-2-ethylhexyl α -pinene-maleate, which may be a novel plasticizer, was synthesized by the reaction of α -terpinene-maleic anhydride adduct (TMA) with 2-ethylhexanol in the presence of toluene-p-sulfonic acid as catalyst. The optimal conditions were obtained by using the orthogonal experimental design, the target product was analyzed and characterized by means of TLC, IR, MS, $^1\text{H NMR}$ methods. The optimal conditions were as follows: molar ratio of TMA to 2-ethylhexanol 1:3.5, reaction temperature 130°C , reaction time 180min, catalyst dosage 1.0% (based on the weight of TMA). The esterification rate amounted to 93% under the optimal conditions, the yield was above 90.3%.

Key words α -pinene, di-2-ethylhexyl α -pinene-maleate, plasticizer

松节油是我国极其丰富的可再生性天然资源, 但是我国松节油的深加工率较低, 因此开发松节油的深加工产品, 进一步提高其附加值, 是一项值得深入研究的课题。松节油的主要成分 α -蒎烯催化异构后与马来酸酐发生 Diels-Alder 反应可制备 1-异丙基-4-甲基二环 [2.2.2]-5-辛烯-2,3-二酸酐, 即 α -蒎烯-马来酸酐加成物 (α -terpinene-maleic anhydride adduct, 简称 TMA), 它具有独特的性能和用途, 可以作为松节油基新型功能性衍生物的合成原料^[1-4]。本文进行 TMA 与 2-乙基己醇 (异辛醇) 的酯化反应研究, 旨在开发类邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 增塑剂, 丰富松节油基精细化学品, 为我国具有天然资源优势的松节油深

加工探索新的途径。

1 实验部分

1.1 主要原料、试剂和仪器

TMA 参考文献 [5] 自己制备; 异辛醇、对甲苯磺酸、氢氧化钠等均为市售分析纯试剂; 薄层层析硅胶 H (CP) 是青岛海洋化工有限公司产品; Nicolet Nexus 470 FT-IR 红外光谱仪 (美国 Thermo Nicolet 公司出品); GCMS-QP5050A 型气质联用仪 (日本岛津公司出品); ADVANCE AV 500M Hz 核磁共振仪 (CD_3OD 为溶剂, 瑞士布鲁克公司出品); PE2400I 型元素分析仪 (美国 PE 公司出品)。

1.2 合成方法

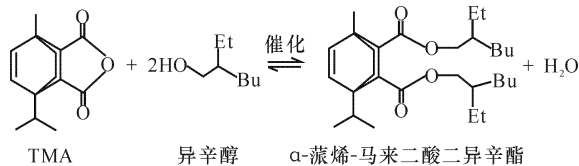
以 TMA 和异辛醇为原料, 用对甲苯磺酸作为催化剂合成 α -蒎烯-马来二酸二异辛酯。即:

收稿日期: 2007-10-23

修回日期: 2008-01-25

作者简介: 赖刚 (1965-), 男, 实验师, 主要从事有机合成研究工作。

* 广西大学科研基金项目 (X061063) 资助。



α -蒎烯-马来二酸二异辛酯的合成属于二元酸酐与醇的酯化反应,催化剂的使用在加快反应速率中起决定性作用^[6]。这类反应常用的催化剂有酸性催化剂如硫酸、对甲苯磺酸、氨基磺酸等;非酸性催化剂如金属氧化物、氢氧化物、有机金属氧化物^[7]等;还有一些固体酸催化剂^[8]、固体超强酸催化剂^[9]、稀土氧化物催化剂^[10]等。硫酸作催化剂存在氧化性强、副产物多、后处理复杂等缺点;而新型的非酸性催化剂虽然活性高、选择性好,但存在前制备复杂、成本较高等问题。因此,我们选择对甲苯磺酸为催化剂,它的优点在于催化效果好、来源较易、成本低而且无氧化性^[11]。

在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管,并与真空系统相连的 250 ml 四口烧瓶中加入 20.0 g 的 TMA 及相应摩尔比的异辛醇,油浴升温至预定值后加入对甲苯磺酸,抽真空,均匀搅拌,以测定反应体系的酸值来判断酯化反应的程度。到预定的时间后停止反应。反应产物冷却后用 3% 的 NaOH 溶液中和至中性;水洗 2~3 次后在 10~11 kPa 减压蒸馏脱去水和过量的异辛醇得产物,外观为浅黄色透明液体。

1.3 正交试验设计

根据文献^[11]和相关的探索试验,选取反应温度(A)、反应时间(B)、催化剂用量(C)、TMA与醇的物质的量比(D)等4个因素,以酯化率为指标,选用 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交试验。正交试验数据见表 1。

Table 1 The factors and levels of the orthogonal desin

No.	A (°C)	B (min)	C (%)	D
1	120	60	1.0	1:3
2	130	120	1.5	1:3.5
3	140	180	2.0	1:4

1.4 α -蒎烯-马来二酸二异辛酯的分析方法

α -蒎烯-马来二酸二异辛酯的 TLC 分析用硅胶 H 铺板,展开剂为乙酸乙酯-石油醚(体积比 1:8),用磷钼酸乙醇溶液显色;IR 分析采用液膜法进行分析;MS 分析用电子轰击源(EI),界面温度 350°C,倍增电压 1.2 kV,质量扫描范围 35~600 u,扫描间隔 0.5 s,干燥气流量 10.00 L/min;¹H NMR 分析以 CD₃OD 为溶剂,在 500 MHz 核磁共振仪上进行分析。

2 结果与分析

2.1 合成的最优工艺

在表 2 中,根据级差 R 大小,因素影响的顺序为:反应时间(B) > 反应温度(A) > 物质的量比(D) > 催化剂用量(C);反应时间对高酯化率有一定的作用,反应时间可定为 180 min;反应温度以 130°C 为宜,温度过高会导致副产物增多,颜色明显加深;催化剂用量对反应影响最小,可定为 1.0%;最优组合为: A₂B₃C₁D₃。按照最优条件,做 2 次二次调优实验的酯化率分别为 93.00% 和 93.15%。故最后确定合成 α -蒎烯-马来二酸二异辛酯的最优合成条件为:在对甲苯磺酸催化下,反应温度 130°C,反应时间 180 min,催化剂用量 1% (以 TMA 质量计),产率 90% 以上,酯化率在 93% 以上。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验数据与分析

Table 2 Experimental results and analysis of the orthogonal desin $L_9(3^4)$

No.	A (°C)	B (min)	C (%)	D	酯化率 Esterify rate(%)
1	120	60	1.0	1:3	87.64
2	120	120	1.5	1:3.5	85.12
3	120	180	2.0	1:4	91.11
4	130	60	1.5	1:4	91.02
5	130	120	2.0	1:3	87.33
6	130	180	1.0	1:3.5	93.00
7	140	60	2.0	1:3.5	92.37
8	140	120	1.0	1:4	89.69
9	140	180	1.5	1:3	90.77
K_1	263.87	271.03	270.33	265.74	808.05
K_2	271.35	262.14	266.91	270.49	
K_3	272.83	274.88	270.81	271.82	
$K_1/3$	87.96	90.34	90.11	88.58	
$K_2/3$	90.45	87.38	88.97	90.16	
$K_3/3$	90.94	91.63	90.27	90.61	
R	2.98	4.25	1.30	2.03	

2.2 TLC 分析结果

样品 α -蒎烯-马来二酸二异辛酯通过磷钼酸显色后出现 1 个蓝黑的显色中心 ($R_f \approx 0.70$),还出现了浅色的 TMA 点,表明产物仍有很少量的 TMA。

2.3 IR 分析结果

图 1 结果显示,1745 cm^{-1} 处的强吸收为酯中羰基伸缩振动峰,非常特征;1170 cm^{-1} 与 1034 cm^{-1} 酯中 C-O 键的伸缩振动吸收峰,强度很大;1460 cm^{-1} 、1380 cm^{-1} 为甲基不对称和对称的面内弯曲振动峰;TMA 中酸酐特征吸收峰 1863 cm^{-1} 、1834 cm^{-1} 、1786 cm^{-1} 、1221 cm^{-1} 和 930 cm^{-1} 消失。从红外结果来看,目标产物已经生成。

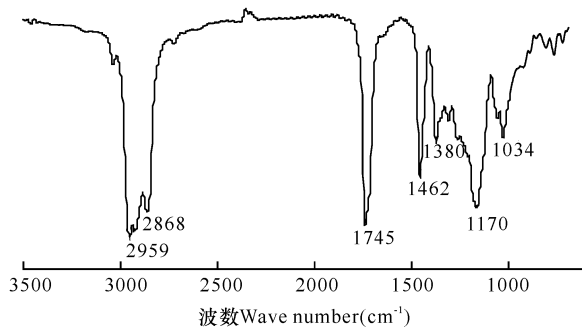


图 1 α -蒎烯-马来二酸二异辛酯的 IR 图谱

Fig. 1 IR spectrum of di-2-ethylhexyl α -pinene-maleate

2.4 MS分析结果

根据图 2 结果和酯类的裂解方式, α -蒎烯-马来二酸二异辛酯的可能裂解方式为:

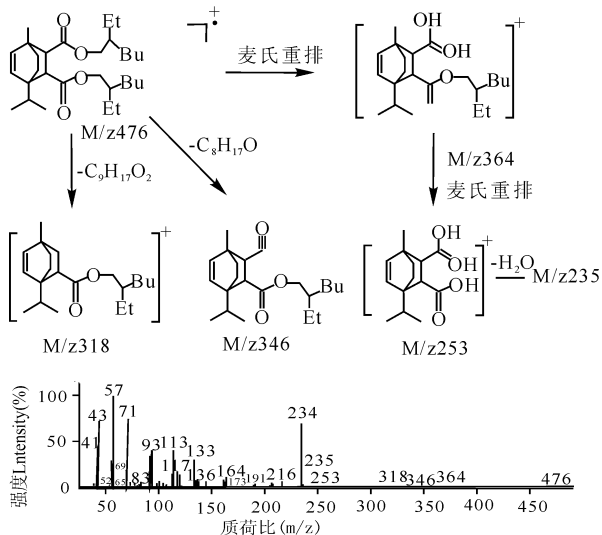
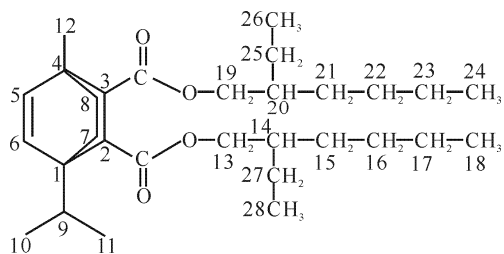


图 2 α -蒎烯-马来二酸二异辛酯的 MS 图

Fig. 2 MS spectrum of di-2-ethylhexyl α -pinene-maleate

2.5 $^1\text{H NMR}$ 分析结果

$^1\text{H NMR}$ 分析得到 α -蒎烯-马来二酸二异辛酯的结构式为:



α -蒎烯-马来二酸二异辛酯的 $^1\text{H NMR}$ 归属 0.84

(d, $J = 6.5\text{Hz}$, H- C10), 0.98 (d, $J = 6.5\text{Hz}$, H- C11), 0.954 (s, H- C12), 0.97~ 0.94 (m, H- C24, 18, 26, 28), 1.20 (m, H- C7), 1.52 (m, H- C8), 1.34~ 1.40 (m, H- C21~ 23, 15- 17, 25, 27), 1.84

(m, H- C9), 3.00 (m, H- C2, 3), 3.80 (m, H- C19, 13), 3.96 (m, H- C19, 13), 5.75 (d, H- C5, 6) 和元素分析 ($\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_4$, 实测值 (计算值): C75.95 (75.63%), H11.09 (10.92%)) 可见, 化合物 α -蒎烯-马来二酸二异辛酯中含有电负性较强的酯基, 诱导效应使 C-19 上的质子电子云密度减少, 导致此亚甲基上的质子化学位移向低场移动

3 结论

以对甲苯磺酸为催化剂, 通过 TMA 与异辛醇的二酯化反应可实现类 DOP 增塑剂 α -蒎烯-马来二酸二异辛酯的合成; 利用正交试验得到合成的最优工艺条件为: TMA 与异辛醇物质的量之比 1: 3.5, 反应温度 130°C , 反应时间 180min, 催化剂用量 1.0% (以 TMA 质量计), 酯化率在 93% 以上。

参考文献:

- [1] 高南, 孟佳伦, 王秋萍, 等. α -蒎烯-马来酸酐加成物及其应用的研究 [J]. 林产化学与工业, 1986, 6(2): 9-18.
- [2] Tadeusz M. Epoxy resins based on glycidyl esters PL, 110779 [P]. 1981.
- [3] Manabu N, Ryuichiro S. Diimide compounds for modifiers of engineering plastics, general purpose reings, and biodegradable plastics JP, 2003212849 [P]. 2003.
- [4] 周永红, 王延, 宋湛谦. α -蒎烯合成杀虫增效剂的研究 [J]. 林产化学与工业, 1998, 18(3): 1-11.
- [5] 罗常泉, 段文贵, 岑波, 等. α -蒎烯-马来酸酐加成物的合成 [J]. 生物质化学工程, 2006, 40(3): 25-28.
- [6] 杨鑫莉. 增塑剂 DOP 的合成方法进展及工艺评述 [J]. 精细石油化工, 2000(6): 25-27.
- [7] Gao J Z, Zhao Y C, Yang W, et al. Preparation of samarium oxide nanoparticles and its catalytic activity on the esterification [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77: 65-69.
- [8] 孟波, 柳玉英, 王发刚, 等. 固体酸 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2$ 催化合成 DOP [J]. 淄博学院学报, 2002, 4(1): 86-88.
- [9] 李红, 杨辉荣, 黄承亚. 固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 沸石分子筛催化合成邻苯二甲酸二辛酯 [J]. 石油化工, 1998, 27(6): 399-402.
- [10] 陈其瑞, 张凤美, 罗明润, 等. $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化酯化合成邻苯二甲酸二辛酯 [J]. 催化学报, 1994, 15(3): 236-238.
- [11] 李玉龙. 顺丁烯二酸二异辛酯的合成 [J]. 合成化学, 2003, 11(4): 368-370.

(责任编辑: 邓大玉)