

·研究简报·

②
112-115

阴离子交换树脂异相催化 合成溴代十二烷的研究

0623.21

王建华 杜军

(重庆大学化学化工学院, 重庆, 400044)

摘要 实验研究了溴代十二烷的异相催化合成(反应是以十二醇和氢溴酸为原料,在预处理后的717阴离子交换树脂催化剂作用下进行的)。考察了催化剂用量,反应时间及醇酸比等因素对反应产率的影响,并提出了适宜的反应条件。

关键词 阴离子交换树脂; 溴代十二烷; 异相催化合成

中国图书资料分类法分类号 O623.21

0 引言

溴代十二烷又称1-月桂基溴,是重要的有机合成中间体和药物中间体,大量用于制备杀菌剂新洁尔灭^[1]、高效透皮吸收促进剂月桂氮酮^[2]和表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵,同时也是有机合成的原料及溶剂。传统方法大多采用以十二醇为原料,在浓硫酸存在下的氢溴酸法^[3]和赤磷存在下的溴素反应^[4],这些方法多少存在着生产周期长、原料消耗量大、转化不完全和成本较高等不足。近年来,有关使用离子交换树脂作催化剂催化有机合成的研究,以其反应条件温和、操作简单、转化率高、易于进行后处理等特有的优点而较为活跃^[5,6]。笔者采用经预处理后的717型阴离子交换树脂作催化剂,对溴代十二烷的催化合成进行了实验研究,并讨论了该反应的适宜条件,取得了令人满意的结果。

1 实验部分

1.1 树脂的预处理

市售717阴离子交换树脂含有较多的有机色素和其它杂质,在使用之前,先取一定量的树脂放入烧杯中,用去离子水浸泡洗涤至水不变色,滤去水后用15%的溴化钠水溶液完全浸泡24小时,用去离子水清洗三次,过滤晾干数小时后将该树脂放入烘箱,控制温度 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干备用。

1.2 实验方法

在装有电动搅拌器、温度计、滴液漏斗、回流冷凝管的250 ml四颈反应烧瓶中,按所需投料配比加入十二醇,再在搅拌和冷却下缓慢加入浓硫酸,然后加入一定量的上述经预处理

· 收文日期 1998-02-24

第一作者:男,1962年生,副教授

过的树脂和 40% 的氢溴酸, 加热回流并搅拌一定时间。反应结束后, 冷却静置、过滤, 滤液分出酸层, 油层分别用洗涤树脂后的 50% 甲醇水溶液和新配的 50% 甲醇水溶液洗涤, 用无水氯化钙干燥, 减压蒸馏, 收集 134-136 °C / 800 Pa 馏分, 得淡黄色液体产品。

2 实验结果与讨论

实验发现, 该反应在回流条件下进行时, 催化剂用量及重复使用次数、反应时间、十二醇与氢溴酸的配比等因素对该反应产率都有不同程度的影响。

2.1 催化剂用量对反应产率的影响

表 1 催化剂加入量对反应产率的影响

催化剂用量/%	无	2	4	6	8	10
产率/%	73.4	86.5	94.3	98.8	98.9	98.4

醇酸比 1:1, 反应时间 4 小时, 回流条件下催化剂加入量对反应产率的影响结果见表 1。实验结果显示, 在无离子交换树脂存在时, 产率为 73.4%, 而一旦加入溴化的树脂作催化剂, 产率显著提高, 且随催化剂的用量增加, 产率也增加, 表明参加取代反应的亲核试剂来源于溴化的离子交换树脂。催化剂的加入, 一方面增大了亲核试剂的浓度, 这有利于 S_N2 型反应产率的提高; 另一方面, 溴化树脂在此实质为三相催化剂, 它不溶于水相和醇相, 但它在水相中易溶胀, 从而孔隙增大, 有利于 HBr 中的 Br^- 进入树脂骨架孔隙而及时补充反应掉的 Br^- 。经树脂固载化的 Br^- , 相对于 HBr 中的 Br^- 来说, 其亲核活性显著提高, 加快了反应速率, 因而, 在其它反应条件均相同时, 少量催化剂的加入, 即可显著提高反应产率。

2.2 反应时间对产率的影响

表 2 反应时间与产率的关系

时间/h	2	3	4	5	6
产率/%	90.5	96.1	98.8	98.5	98.0

醇酸比 1:1, 催化剂用量 6%, 回流条件下反应时间与产率的关系见表 2, 可知: 反应初期阶段转化率随时间增加而上升, 但当反应时间超过 4 h 后, 产率趋于平稳。TLC 跟踪检测也表明, 反应时间较短范围内原料点存在, 而反应时间较长后副产物点有所增加。过长的反应时间将减小反应设备的生产能力、增加能量消耗, 同时产率下降。实验结果表明, 选取反应时间以 4 h 为宜。

2.3 醇酸比对产率的影响

在反应时间 4 h、催化剂用量 6% 和全回流的条件下十二醇与氢溴酸比对产率的影响见表 3。早期的文献报道中, 所采用的氢溴酸一般均需过量。但从表 3 可看出, 在本实验所采用的树脂作催化剂的条件下, 醇酸配比变化对产率影响甚微, 当醇酸比为 1.0:1.0 时即可达到理想的产率。

表3 十二醇与氢溴酸比对产率的影响

醇酸比(mol)	1.0:1.4	1.0:1.2	1.0:1.0
产率/%	98.7	98.9	98.8

2.4 浓硫酸加入量的影响

对于反应过程中加入的浓硫酸,实验发现:浓硫酸的加入与否,对产率有一定的影响;当加入量较小时,产率较低;当浓硫酸:氢溴酸(mol)达0.5:1.0时,产率高达98.8%;随着浓硫酸的进一步加入,反应体系颜色逐步加深,TLC跟踪检测显示副产物明显增多,产率降低。兼顾考虑到成本等因素,本实验认为选择浓硫酸加入量为氢溴酸的1/2为好。

2.5 树脂催化剂重复使用的效果

将实验使用过的树脂催化剂滤出,用甲醇洗涤后干燥,进行醇酸比1:1,催化剂用量6%,回流,反应时间4h重复性使用实验,其催化效果见表4。

表4 树脂重复使用次数对产率的影响

使用次数	1	2	3	4*
产率/%	98.8	98.5	98.1	98.7

* 使用三次后的树脂用15%溴化钠溶液浸泡24h,烘干后使用。

从表4中可看出,经数次使用过的树脂,其催化性能变化不大,且稍加再处理改性后又可达最佳效果。这表明该树脂催化剂可重复使用。

3 结 论

在浓硫酸存在下,以十二醇和氢溴酸为原料,用处理过的717阴离子树脂作催化剂,可以实现高产率的溴代十二烷的合成。本方法与其它方法相比,具有反应条件温和、易于后处理、催化剂可回收重复使用、产率高、原料省等独特之处。其最佳反应条件为:十二醇与氢溴酸摩尔比为1.0:1.0,浓硫酸加入量为氢溴酸摩尔数的一半,树脂用量为6%,在回流条件下反应4h其产率可达98.8%。该方法的研究对于改进溴代十二烷的工业化生产具有一定的指导意义。

参 考 文 献

- 1 黄可龙. 精细化学品技术手册. 中南工业大学出版社, 1994, 298
- 2 Stoughton R.B. McClure W.O. Azone: a new non-toxic enhancer of cutaneous penetration. *Drug Dec Ind Pharm*, 1983, (9): 725
- 3 Hesse J.E. Melting point and index of refraction data for nalkyl bromides, thiols and disulfides. *J Chem Eng Data*, 1967, (12): 266
- 4 Sonnet P.E. Direct conversion of an alcohol tetrahydropyranyl ether to a bromide, chloride, methyl ether, nitrile or trifluoroacetate. *Synth Commun*, 1976, 6 (1): 21
- 5 Salukhi M.M. Polymer supported reagents: an efficient method for the synthesis of diaryloxymethanes. *Synth Commun*, 1990, 20(8): 1143
- 6 Svec F. What is the real mechanism of polymer-supported phase-transfer catalysis? *Pure Appl Chem*, 1988, 60: 377

Study on the Synthesis of 1-Bromododecane by Using 717 Anion-Exchange Resin as Catalyst

Wang Jianhua Du Jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University)

ABSTRACT The heterogeneous catalytic synthesis of 1-bromododecane from ROH and HBr is studied. The experiment is carried out with 717 anion exchange resin as catalyst. The factors which affected the reaction such as reacting time, ratio of ROH:HBr and the amount of catalyst applied are investigated and discussed. The appropriate reacting condition for this synthesis is put forward in this paper.

KEYWORDS anion-exchange resin; 1-bromododecane; heterogeneous catalytic synthesis

(责任编辑 刘高坤)

⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗ ⊗

(上接 50 页)

- 8 Galton A. Temporal Logic And Their Application. London, Academic - Press. 1987. 1~50
- 9 Manna Z, Pnueli A. The Temporal Logic of Reactive and Concurrent System; Specification. NY, Springer - Verlag, 1992. 179~273
- 10 张广泉, 戎玫, 沈一栋. 并发系统基本模型及其分析. 重庆大学学报(自然科学版), 1998, 21(3): 26~31
- 11 何炎祥. 并行程序设计方法. 北京: 学苑出版社, 1994. 148~159

Temporal Logic and Concurrent Program

Zhang Guangquan Rong Mei

(College of Computer Science, Chongqing University)

ABSTRACT At first, temporal logic based on Manna-Pnueli framework and concurrent program(transition diagrams) model based on shared-variable are introduced, and mapping the model into basic transition systems; second, describing concurrent program and their properties(fairness, safety, liveness) by combing temporal logic with FTS model; at last, we point out temporal logic are more suitable than FSM and Petri net for specifies concurrent program.

KEYWORDS concurrent processing / temporal logic; concurrent program; fair transition systems; fairness; safety; liveness

(责任编辑 吕赛英)