

β -衣康酸单甲酯功能单体的合成

徐 方, 胡慧萍, 张盼良, 陈启元

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 以衣康酸和无水甲醇为原料, 在酸性催化条件下酯化合成 β -衣康酸单甲酯。研究催化剂种类与用量、物料配比、反应温度、反应时间对 β -衣康酸单甲酯收率的影响。得到的较佳合成工艺条件为: $n(\text{衣康酸}):n(\text{甲醇}):n(\text{苯甲酰氯})=1:3.5:0.043$ (摩尔比), 反应温度 65 °C, 反应时间 30 min。粗产品用苯和石油醚的混合溶剂重结晶后, 产物收率高达 97.8%。采用 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 对产物结构进行了表征。

关键词: 衣康酸; β -衣康酸甲酯; 酯化; 合成

中图分类号: TQ 314

文献标识码: A

Synthesis of β -methylhydrogen itaconate

XU Fang, HU Hui-ping, ZHANG Pan-liang, CHEN Qi-yuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: β -methylhydrogen itaconate was synthesized by using itaconic acid and methyl alcohol as raw materials and using acidic catalyst. The effects of kinds and quantity of catalysts, molar ratio of reactants, reaction time on the reaction were studied. The optimum conditions were obtained as follows: $n(\text{itaconic acid}):n(\text{methanol}):n(\text{benzoyl chloride})=1:3.5:0.043$ (molar ratio), reaction temperature 65 °C, reaction time 30 min. The crude product was recrystallized from benzene and petroleum ether. Under above conditions, the yield of the product was 97.8%. The structure of the titled compound was determined by fourier-transferred infrared spectrum(FT-IR) and $^1\text{H-NMR}$.

Key words: itaconic acid; β -methylhydrogen itaconate; esterification; synthesis

当前低品位矿湿法冶金中关于重金属离子分离富集的方法有很多种, 通常有沉淀法、离子交换法、氧化还原法等。但是沉淀法和离子交换法易引入二次污染, 而氧化还原法选择性差、设备较复杂。还有电解法、活性炭吸附法、反渗透法、电渗析法等^[1], 但多因成本比较高, 选择性差, 实际应用仍比较少。针对这些问题, 采用高分子有机螯合剂与废水中的多种金属离子发生螯合反应, 生成稳定且不溶于水的金属螯合物, 具有沉淀物稳定性高、去除率高的特点, 克服了传统化学处理法的不足, 处理后水中重金属的含量远低于采用普通传统方法^[2]。而近年采用水溶性聚合物强化超滤耦合工艺从水溶液中分离重金属离子引起

了研究者的关注^[3], 其研究范围几乎覆盖了所有的重金属废水处理领域。该工艺的主要优点有: 由于使用了有选择性的聚电解质, 使得该技术能高度选择地分离金属离子, 在低能耗下可获得高的透过速率, 且整个过程可连续操作和自动化控制^[4]。

β -衣康酸单甲酯分子内含有一个碳碳双键, 一个羧基和一个酯基, 可以均聚亦可和其他含有碳碳双键的单体共聚, 得到功能聚合物, 可用于环境、冶金等行业的重金属离子富集与分离。PIZARRO 等^[5-6]将 β -衣康酸单甲酯和酰亚胺类化合物共聚, 制成水溶性聚合物。这种聚合物中 β -衣康酸单甲酯的引入极大地提高了聚合物对 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和

Fe^{3+} 等的截流率, 并且随着聚合物中 β -衣康酸单甲酯含量的增加和溶液 pH 的提高, 对上述离子的富集与分离效果随之增加, 为重金属的富集和深度分离提供了新思路。

国外文献报道了以硫酸^[7]和硫酸氢钠^[8]为催化剂制得 β -衣康酸单甲酯的方法, 但是反应时间长达 6~10 h, 且反应温度较高, 约 75~175 °C, 期间很多单体会发生聚合, 难以获得高收率的 β -衣康酸单甲酯。国内有文献报道用苯甲酰氯^[9]和乙酰氯^[10]为催化剂催化合成 β -衣康酸单甲酯。但是前者没有进行实验条件的优化, 收率较低, 只有 69%, 而我们依照后者提供的方法反复实验并不能得到高收率的 β -衣康酸单甲酯。

本研究系统优化了 β -衣康酸单甲酯的合成条件, 使反应温度降到 65 °C 左右, 反应时间控制在 30 min 以内, 产品收率高达 97.8%, 对 β -衣康酸单甲酯的工业生产具有重要的指导作用。

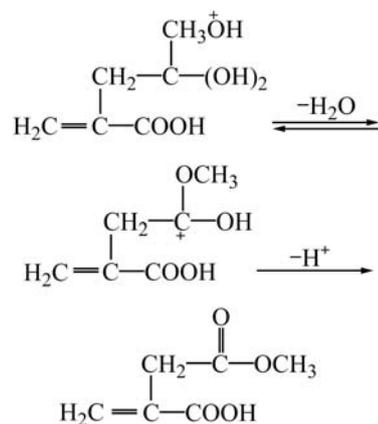
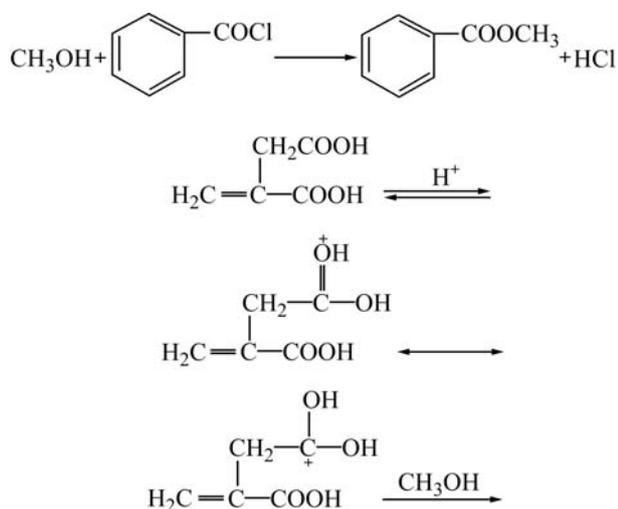
1 实验

1.1 试剂与仪器

主要仪器: XR-201 型显微熔点仪; AVA TAR-360-FT 型傅里叶红外光谱仪(IR, KBr 压片); INOVA-400 MHz 型核磁共振谱(NMR)仪(CDCl_3 和 DMSO 作溶剂)。

主要试剂: 无水甲醇、对苯磺酸、浓盐酸、浓磷酸、乙酰氯、苯甲酰氯(以上均为 AR)、衣康酸(CP 国药集团)。

1.2 合成原理



α 位羧基与亚甲基双键共轭, 电子云偏向碳碳双键, 致使该羧基中碳氧双键的极性变小, 氧上带有的负电性较相应 β 位弱, 在控制反应条件的时候, 优先酯化的是 β 位的羧基。

1.3 实验步骤

向 100 mL 三口反应瓶中依次加入 13.0 g 衣康酸、14.2 mL 无水甲醇、0.5 mL 苯甲酰氯, 加热搅拌待温度升至 65 °C 反应 30 min。粗产物减压蒸馏蒸出过量的甲醇。静置即有沉淀, 加入一定量重结晶溶剂回流 15 min, 自然冷却过滤, 收集白色针状晶体即为目标产物。产品经真空干燥过夜后称其质量, 计算收率, 并测定白色针状晶体的熔点(57~58 °C)。用 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 对其结构进行了表征。

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类对产物收率的影响

固定 $n(\text{衣康酸}):n(\text{甲醇}):n(\text{催化剂})=1:3.5:0.043$ (摩尔比), 反应温度 65 °C, 反应时间 30 min, 粗产品用苯和石油醚的混合溶剂重结晶, 考察催化剂种类对产物收率的影响, 结果见表 1。

由表 1 可知, 选用不同的催化剂对 β -衣康酸单甲酯的收率有很大的影响。在所选用的几种酸性催化剂中苯甲酰氯的催化效果显然比其他催化剂效果好, 原因可能是: 苯甲酰氯和甲醇反应过程中逐步放出氯化氢, 可提供适量的盐酸催化酯化反应, 促使 β -衣康酸单甲酯的生成, 如反应机理所示。另外, 此反应过程比较平稳, 亦可以避免大量酸存在下二元酯的生成, 这可能就是同样条件下直接以盐酸作为催化剂制备 β -衣康酸单甲酯产率较低的原因。因此选用苯甲酰氯作为合成 β -衣康酸单甲酯的催化剂。

表1 催化剂对产品收率的影响

Table 1 Effect of catalysts on yield of product

Catalyst	Yield/%
Ethanoyl chloride	77.7
Hydrochloric acid	54.3
p-Toluenesulfonic acid	48.4
Phosphoric acid	4.8
Benzoyl chloride	97.8

2.2 酸醇摩尔比对产物收率的影响

固定催化剂苯甲酰氯的用量, 反应温度 65 °C, 反应时间 30 min, 粗产品用苯和石油醚的混合溶剂重结晶, 考察酸醇摩尔比对产物收率的影响, 结果见表 2。

表2 摩尔比对产品收率的影响

Table 2 Effect of molar ratio of reactants on yield of product

$n(\text{Itaconic acid}):$ $n(\text{Methyl alcohol})$	1:1.5	1:2.5	1:3.5	1:5.0
Yield/%	35.7	64.6	97.8	75.2

甲醇在反应过程中既是原料又是溶剂, 甲醇的用量小, 反应不能在均相中进行, 对反应不利, 有部分衣康酸没有参加反应, 增加了产品后处理和分离难度。甲醇过量太多, 会有部分双酯产生, 影响目标产物的纯度和收率。 $n(\text{甲醇}):n(\text{衣康酸})=3.5:1$ 时产物的收率最高, 得到令人满意的效果。

2.3 催化剂用量对产品收率的影响

固定 $n(\text{衣康酸}):n(\text{甲醇})=1:3.5$ (摩尔比), 反应温度 65 °C, 反应时间 30 min, 粗产品用苯和石油醚的混合溶剂重结晶, 考察苯甲酰氯催化剂用量对产物收率的影响, 结果见表 3。

表3 苯甲酰氯催化剂用量对产品收率的影响

Table 3 Effect of benzoyl chloride catalyst amount on yield of product

$n(\text{Itaconic acid}):$ $n(\text{Methyl alcohol})$	1:0.026	1:0.034	1:0.043	1:0.052
Yield / %	82.9	83.1	97.8	88.1

由表 3 可以看出, 随着苯甲酰氯催化剂用量增加, 产物的收率基本上依次增大, 但催化剂用量过高时, 产物收率反而下降。因此我们选用 $n(\text{衣康酸}):n(\text{苯甲酰氯})$

的摩尔比 1:0.043 为宜。

2.4 反应时间对产品收率的影响

固定 $n(\text{衣康酸}):n(\text{甲醇}):n(\text{苯甲酰氯})=1:3.5:0.043$ (摩尔比), 反应温度 65 °C, 粗产品用苯和石油醚的混合溶剂重结晶, 考察反应时间对产物收率的影响, 结果见表 4。

表4 反应时间对产品收率的影响

Table 4 Effect of reaction time on yield of product

Time/min	10	20	30	45
Yield/%	22.4	91.9	97.8	70.6

由表 4 可以看出, 随着反应时间的延长收率提高, 到 30 min 左右收率达到最大, 再延长反应时间收率反而降低。这可能是因为多余的甲醇参与生产二元酯的缘故。因此, 选用反应时间 30 min 为宜。

2.5 反应温度对产品收率的影响

固定 $n(\text{衣康酸}):n(\text{甲醇}):n(\text{苯甲酰氯})=1:3.5:0.043$ (摩尔比), 反应时间 30 min, 粗产品用苯和石油醚的混合溶剂重结晶, 考察反应温度对产物收率的影响, 结果见表 5。

表5 反应温度对收率的影响

Table 5 Effect of reaction temperature on yield of product

Temperature/°C	45	55	65	75
Yield/%	77.9	89.5	97.8	51.0

由表 5 可以看出, 温度过高和过低产品收率都较低, 65 °C 时收率最高。实验过程中还发现, 收集反应温度为 75 °C 的产物时, 我们发现产物粘稠, 可能是反应温度过高导致了 β -衣康酸单甲酯发生了部分聚合反应。所以, 我们选用反应温度 65 °C 为宜。

2.6 重结晶溶剂的选择

各称取等量的衣康酸和 β -衣康酸单甲酯于试管中, 分别于室温和加热的条件下, 加入溶剂: 乙酸乙酯、丙酮、石油醚、正庚烷、苯、氯仿、甲苯、1, 2-二氯乙烷和苯和石油醚、苯和正庚烷混合溶剂, 观察对衣康酸和 β -衣康酸单甲酯的溶解能力, 记录能够溶解固体所用的溶剂量。将加热后溶解体系室温静置一晚, 观察样品的重结晶情况, 选用析出晶体最多、需要溶剂量最少的溶剂作为重结晶溶剂。结果发现, 苯

和石油醚混合溶剂重结晶效果最好, 因此, 我们选用苯和石油醚的混合溶剂作重结晶溶剂。

3 产品分析

图 1 所示为 β -衣康酸单甲酯的红外光谱。

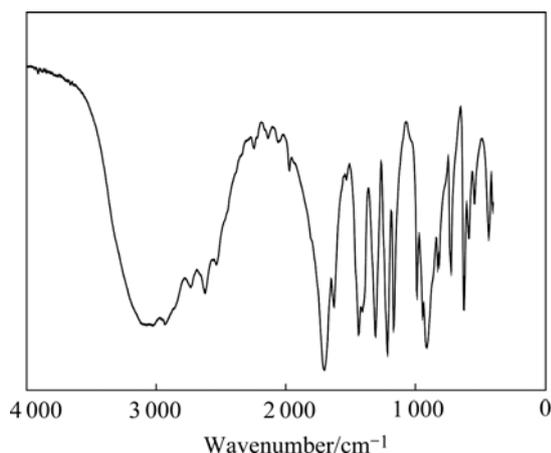


图 1 β -衣康酸单甲酯的红外光谱

Fig.1 IR spectrum of β -methylhydrogen itaconate

对比衣康酸的标准红外光谱和 β -衣康酸单甲酯红外光谱, 衣康酸的 2 个主要吸收峰为 1628 cm^{-1} (α 位酸 C=O 伸缩振动) 和 1702 cm^{-1} (β 位酸 C=O 伸缩振动), β -衣康酸单甲酯的红外光谱显示: 1732 cm^{-1} (β 位酯 C=O 伸缩振动), 1636 cm^{-1} (α 位酸 C=O 伸缩振动)。由此可知, 合成的目标化合物与 β -衣康酸单甲酯结构相符。

图 2 所示为 β -衣康酸单甲酯氢核磁共振光谱。

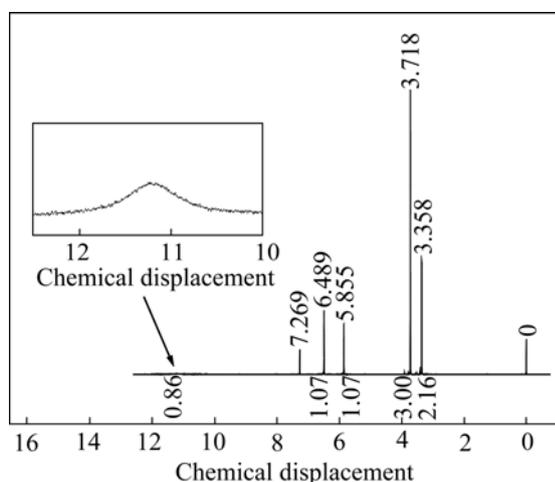


图 2 β -衣康酸单甲酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of β -methylhydrogen itaconate

对照衣康酸的标准 $^1\text{H-NMR}$ 和 β -衣康酸单甲酯 $^1\text{H-NMR}$ 谱: 衣康酸在化学位移 $\delta=12.426$ 处有 2 个羧酸($-\text{COOH}$)的 2 个 H。产物中化学位移 $\delta=3.357$ 为亚甲基($-\text{CH}_2-$)的 2 个 H, 化学位移 $\delta=3.718$ 为酯化引入的氧甲基($-\text{OCH}_3$)的 3 个 H, 化学位移 $\delta=5.855$ 和 6.488 处的 2 个 H 是双键连接亚甲基上的 H。因化学环境不同表现不同的化学位移。而化学位移 $\delta=11.250$ 处为只有 1 个羧酸($-\text{COOH}$)的 1 个 H, 另一个羧基被甲醇酯化。

综合 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 的分析结果, 确定产物结构中含有 1 个甲基、1 个羰基、2 个亚甲基, 产物确实为 β -衣康酸单甲酯。

4 结论

1) 以衣康酸和甲醇原料, 用苯甲酰氯为催化剂, 苯和石油醚混合溶剂为结晶溶剂, 可以得到高收率的 β -衣康酸单甲酯, 其优化工艺条件为: $n(\text{衣康酸}):n(\text{甲醇}):n(\text{苯甲酰氯})=1:3.5:0.043$, 反应温度 $65\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 30 min。

2) 在上述优化工艺条件下, 经 4 次重复实验验证, 粗产品减压蒸出过量的甲醇, 用苯和石油醚(1:1)混合溶剂重结晶得到白色针状晶体。产物经 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 检测后, 确定产物确实为 β -衣康酸单甲酯。产物收率分别为 97.7%、98.0%、98.3% 和 97.8%, 平均收率约 98%。

REFERENCES

- [1] 刘有才, 钟 宏, 刘洪萍. 重金属废水处理技术研究现状与发展趋势[J]. 广东化工, 2005, 4: 36-39.
LIU You-cai, ZHONG Hong, LIU Hong-ping. Research present condition and development trend of heavy metals liquid waste processing technique [J]. Guangdong Chemical Industry, 2005, 4: 36-39.
- [2] 蒋建国, 王 伟, 赵翔龙, 那崇铮. 重金属螯合剂在废水治理中的应用研究[J]. 环境科学, 1999, 29(1): 65-67.
JIANG Jian-guo, WANG Wei, ZHAO Xiang-long, NA Chong-zheng. Study on the application of heavy metal chelating agent in waste water treatment [J]. Environmental Science, 1999, 29(1): 65-67.
- [3] JARVIS N V, WAGENER J M. Mechanistic studies of metal ion binding to water-soluble polymers using potentiometry [J].

- Talanta, 1995, 42(2): 219–226.
- [4] KRYVORUCHKO A, YURLOVA L, KORNILOVICH B. Purification of water containing heavy metals by chelating-enhanced ultrafiltration [J]. Desalination, 2002, 144(1/3): 243–248.
- [5] PIZARRO G C, MARAMBIO O G, JERIA-ORELL M, HUERTA M R, RIVAS BL. Poly(N-phenylmaleimide-co-methyl hydrogen itaconate): Synthesis, Characterization, and copper(II)-ion-binding properties [J]. J Appl Polym Sci, 2005, 95: 1361–1364.
- [6] PIZARRO G C, MARAMBIO O G, JERIA-ORELL M, HUERTA M R, et al. Hydrophilic functional copolymers from N-maleoyl glycine and hydroxymethylacrylamide: Synthesis characterization, and thermal properties [J]. Polymer International Polym Int, 2007, 56: 93–103.
- [7] MESSINA G, de POSAPIA N, SPANO L. Process for making itaconic acid esters [P]. US 3056829, 1962–10–02.
- [8] Chas Pfizer & Co Inc. Esterification Process [P]. GB: 1094.846. 1966–07–07.
- [9] 潘怀忠, 阎雁, 唐莉, 吴志强, 李福绵. 含吡咯烷酮基的衣康酸酯聚合物及其水凝胶的热响应性[J]. 高分子学报, 1998, 8(4): 490–493.
- PAN Huai-zhong, YAN Yan, TANG Li, WU Zhi-qiang, LI Fumian. Synthesis and properties of itaconate having pyrrolidinonyl moiety [J]. Acta Polymerica Sinica, 1998, 8(4): 490–493.
- [10] 侯晓红, 于世涛, 刘福胜, 等. β -衣康酸单甲酯的合成工艺研究[J]. 青岛科技大学学报, 2005, 26(3): 201–204.
- HOU Xiao-hong, YU Shi-tao, LIU Fu-sheng, et al. Studies on synthesis of beta-monomethyl itaconate [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology, 2005, 26(3): 201–204.

(编辑 袁赛前)