

钴催化羰化环氧丙烷制 β -羟基丁酸酯的研究

陈 静 付宏祥 童 进

(中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

摘 要 在 $\text{Co}_2(\text{CO})_8/3$ -羟基吡啶催化体系中, 加入盐助剂醋酸钠作助催化剂, 环氧丙烷与 CO 和甲醇发生羰化氢酯基化反应。在反应温度 80°C 、压力 7.0 MPa、时间为 6h 时, 生成了一种羰基化产物 β -羟基丁酸酯, 其收率和选择性分别达到 93%和 97%以上。

关键词 钴催化 羰基化 环氧丙烷 羧酸酯

Carbonylation of Methyloxirane to Methyl β -Hydroxybutyrate by Cobalt Carbonyl Catalysts

CHEN Jing, FU Hongxiang, TONG Jin

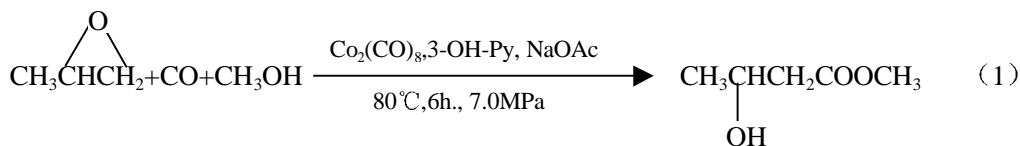
(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract Methyloxirane was converted with carbon monoxide and methanol to methyl β -hydroxybutyrate in the presence of $\text{Co}_2(\text{CO})_8/3$ -hydroxypyridine catalyst system. The salts compound, which may be inorganic or organic has accelerating effect on the hydroesterification of methyloxirane. Under optimum conditions, $T=80^\circ\text{C}$ and $p=7.0\text{MPa}$ for 6h, sodium acetate as co-catalyst employed, a 93% conversion of methyloxirane can be obtained with a selectivity of 97% methyl β -hydroxybutyrate. In addition, the effect of reaction of methyloxirane in the presence N-compound ligands and solvents was examined.

Key words Carbonylation, Cobalt carbonyl catalyst, Oxirane, Hydroxybutyrate

以环氧化合物为原料, 用羰基合成的方法制备多功能团化合物, 在精细化工合成中占有重要的位置, 引起人们愈来愈多的重视^[1,2]。环氧化合物与烯烃相比有更高的反应活性而影响了对反应的选择性^[3], 如何提高羰化反应的选择性是研究的主要目的之一; 通过加入各种含 N、P 原子的配体或其它有效助剂在一定范围内实现了这一目标^[4,5]。但是, 多数研究集中在环氧乙烷的氢甲酰化反应中, 对其它环氧化合物的反应研究就没有那么深入系统。

在环氧丙烷羰化反应研究中发现, 在以 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 为催化剂前体, 3-羟基吡啶为配体、醋酸钠为盐助剂的催化剂体系存在下, 环氧丙烷与 CO 和甲醇发生氢酯基化反应, 与文献[6]报道不同, CO 只与端位的碳原子相连接, 生成了一种羰基化产物 β -羟基丁酸酯。其反应式如下:



1 实验部分

陈 静 女, 37 岁, 副研究员, 现从事均相催化和羰基合成方面的研究工作。

2000-12-28 收稿, 2001-02-28 修回

1.1 原料和试剂

3-羟基吡啶, 分析纯, 进口 Belgium 产品; CO 气体 >99%, 四川石油管理局提供; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 实验室自制; 其它反应用溶剂及试剂均为分析纯, 市售商品。

1.2 催化反应

所有的中压均相反应均在 25mL 高压不锈钢反应器中进行。向反应器中加入 4.0mL 甲醇, 0.29mmol 的 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0.58mmol 的 3-羟基吡啶, 14.3mmol 的环氧丙烷和 0.58mmol 盐助剂。在室温下用 CO 气体将反应体系置换三次, 充入 CO 气体压力 7.0MPa, 在搅拌反应装置上 80℃ 下反应 6h。冷却至室温, 放出的反应液。用 HP-5988 色/质联用仪定性, 氢火焰检测器归一法定量分析, 色谱柱为 OV-101 22.5m。

2 结果和讨论

2.1 盐助剂对环氧丙烷羰化反应的影响

以甲醇为溶剂, 在钴/3-羟基吡啶催化体系中加入不同种类的盐助剂, 环氧丙烷与 CO 发生氢酯基化反应, 生成 β -羟基丁酸甲酯。在这个反应中, 盐助剂对产物酯的选择性有较大的影响, 结果见表 1。

表 1 盐类对环氧丙烷羰化反应的影响

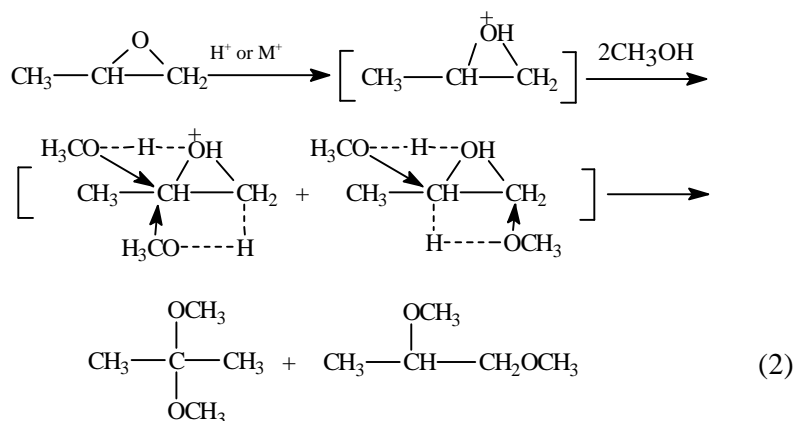
| 盐助剂 0.58mmol | 环氧丙烷 转化率 / % | 产 率 / % | | | 酯的选择性 / % |
|--------------|-----------------|---------|---------|-------|--------------|
| | | 2,2-二甲醚 | 1,2-二甲醚 | 羟基丁酸酯 | |
| 0 | 84.3 | 5.9 | 2.8 | 75.6 | 89.7 |
| 醋酸钠 | 95.5 | — | 2.3 | 93.2 | 97.6 |
| 碳酸氢钠 | 75.4 | 3.0 | 3.1 | 69.3 | 91.9 |
| 碳酸钠 | 74.3 | — | 1.3 | 73.0 | 98.2 |
| 磷酸二氢钠 | 84.3 | 0.8 | 3.4 | 80.1 | 95.0 |
| 硫酸钠 | 72.7 | 2.7 | 3.1 | 66.9 | 92.0 |
| 氯化钠 | 83.9 | 1.7 | 1.8 | 80.4 | 95.8 |
| 溴化钠 | 80.3 | 1.6 | 2.3 | 76.4 | 95.1 |
| 氯化钾 | 80.9 | 3.1 | 4.5 | 73.3 | 90.6 |
| 溴化钾 | 79.1 | 2.2 | 2.6 | 74.3 | 93.9 |
| 邻苯二甲酸氢钾 | 85.6 | 1.8 | 2.7 | 81.1 | 94.7 |
| 氯化锂 | 73.3 | 2.4 | 3.6 | 67.3 | 91.8 |

反应条件: $n(\text{钴}):n(3\text{-羟基吡啶}):n(\text{盐})=1:1:1$; 甲醇 4.0mL; 环氧丙烷 1.0mL(14.3mmol); 反应压力. 7.0MPa; 反应温度 80℃; 反应时间 6h。

从表 1 中可以看出: 加入一定量的盐助剂, 不同程度的提高了反应的选择性, 其中, 钠盐的效果好于相应的钾盐, 弱酸盐的效果比强酸盐好。醋酸钠不仅使反应的选择性达到了 97.6%, 也使环氧丙烷的转化率提高到了 95% 以上, 表现出良好的综合催化效果。大多数的盐助剂只提高了反应的选择性, 而未能保持住环氧丙烷的转化率。

与已报道的结果^[5,6]有所不同, 实验中发生的副反应, 生成了 2,2-二甲氧基丙烷和 1,2-二甲氧基丙烷两种醚类化合物, 没有发现醛、酮等其它副产物。根据这一结果可以认为, 在环氧丙烷发生醚化开环的反应中, 不是通常的只有一个醇分子进攻某一个碳原子, 最终只生成 1, 2 位

的醚。在这个反应中,很可能有二个醇分子同时进攻与氧相连的二个碳原子或同时进攻带正电荷大一些的 2-位碳原子,即发生了下述反应:致使同时生成了 1,2-二甲氧基丙烷和 2,2-二甲氧基丙烷二种副产物。



2.2 不同 N-配体对环氧丙烷羧化反应的影响

在上述反应条件下,即反应的压力、温度、时间和钴与配体的物质的量之比不变的情况下,其它 N 配体与钴组成的催化剂体系,对环氧丙烷羧化反应的影响,其实验结果列入表 2。

表 2 不同配体对环氧丙烷羧化反应的影响

| N 配体 0.58mmol | 环氧丙烷 转化率 / % | 产 率 / % | | | 酯的选择性 / % |
|---------------|-----------------|---------|---------|-------|--------------|
| | | 2,2-二甲醚 | 1,2-二甲醚 | 羟基丁酸酯 | |
| 吡咯烷酮 | 39.6 | 9.6 | 0.8 | 29.2 | 73.7 |
| 咪唑 | 53.3 | 8.4 | 0.6 | 44.3 | 83.1 |
| 喹啉 | 37.5 | 7.0 | 1.1 | 29.4 | 78.4 |
| 乙醇胺 | 53.2 | 7.6 | — | 45.6 | 85.7 |
| 正丁胺 | 58.9 | 8.2 | 0.6 | 50.1 | 85.1 |
| 癸胺 | 49.2 | 3.7 | — | 45.5 | 92.5 |
| 二甲基甲酰胺 | 45.1 | 7.8 | 0.8 | 36.5 | 80.9 |
| 3,5-二甲基吡啶 | 62.9 | 6.0 | 4.0 | 52.9 | 84.1 |

反应条件同表 1, 无盐助剂

表 2 中使用的几种 N 配体,对反应的转化率和选择性都不及 3-羟基吡啶的效果好,只有癸胺对反应的选择性高于 3-羟基吡啶。反应生成的副产物中,2,2 位的醚的量多于 1,2 位的量,与 3-羟基吡啶的实验结果是一致的,与加盐助剂的结果相反。产生这种现象原因,可能是盐助剂的加入,引起了体系酸碱度的变化,部分改变了体系中的离子效应和电子效应,影响了催化过程中各反应的竞争能力,使产物分布发生了一定的变化。

加入吡啶配体的催化效果与上述结果有所不同,它除了生成醚类副产物外,还有其它的未知物。从表 3 中的实验结果可以看到,单独使用吡啶或醋酸钠,催化效果都比较差;两种化合物配合使用时,反应的选择性提高了一倍以上;但它们的催化活性都比较低,对环氧丙烷的转

化维持在一个较低的水平上。

表 3 醋酸钠的影响

| 助剂 0.58mmol | 环氧丙烷 转化率/ % | 产 率/ % | | | | 酯的选择性 / % |
|-------------|----------------|---------|---------|-------|------|-----------|
| | | 2,2-二甲醚 | 1,2-二甲醚 | 羟基丁酸酯 | 其它 | |
| 吡啶 | 50.1 | 17.5 | 5.5 | 14.4 | 12.7 | 28.7 |
| 醋酸钠 | 43.0 | 17.2 | 4.8 | 12.0 | 9.0 | 27.9 |
| 吡啶+醋酸钠 | 48.4 | 2.9 | 2.1 | 31.5 | 11.9 | 65.1 |

反应条件同表 2

2.3 溶剂对环氧丙烷羰化反应的影响

环氧丙烷和羟基酸酯都有较大的极性，常使用极性较大的醚类作溶剂。在羰基钴/3-羟基吡啶催化体系的作用下，加入甲醇 0.7mL(17.3mmol)，其它条件不变，几种醚化合物为溶剂，对反应的影响结果列于表 4。

表 4 不同溶剂对环氧丙烷羰化反应的影响

| 溶剂 4mL | 环氧丙烷转化率/ % | 产 率/ % | | | 酯的选择性 / % |
|--------|------------|---------|---------|-------|--------------|
| | | 2,2-二甲醚 | 1,2-二甲醚 | 羟基丁酸酯 | |
| 甲醇 | 84.3 | 5.9 | 2.8 | 75.6 | 89.7 |
| 乙二醇二甲醚 | 73.9 | 2.2 | — | 71.7 | 97.0 |
| 四氢呋喃 | 58.0 | 3.0 | 2.9 | 52.1 | 89.8 |
| 二氧六环 | 47.1 | 4.7 | 2.6 | 39.8 | 84.5 |
| 甲基叔丁基醚 | 67.4 | 4.6 | 5.0 | 57.8 | 85.8 |

反应条件：环氧丙烷 1.0mL (14.3mmol)，甲醇 0.7mL(17.3mmol)，其它条件同表 1

从表 4 中可看出，醚类作为溶剂时，反应对羟基丁酸酯的选择性相对较好；乙二醇二甲醚作溶剂时，反应的选择性与 3-羟基吡啶/醋酸钠配合的催化体系相当。实验的几种醚化合物，对环氧丙烷的转化率没有加入盐助剂的效果好，低于甲醇作溶剂时的结果。另外，对反应温度、压力、时间对该反应的影响也作了考察，发现压力对反应的影响比较明显。该反应的最佳工艺条件为温度在 60~100℃；压力在 6.0~8.0MPa；反应时间以 6h 最好。

参考文献

- [1] Marco F, Franco F. J. Mol. Cat., 1987,41: 89~107.
- [2] Matthias B, Boy C, Carl D et al. J. Mol. Cat A, 1995,104: 17~85.
- [3] William A, Longview T. U S P:4973741, 1989.
- [4] James D, Berkeley, Rudolph F. Hydracrylate ester production. USP:3260738,1965.
- [5] Yasuziro K, Masato T, Teruyuki H. Nippon Kagaku Kaishi, 1979,5, 635~640.
- [6] Drent E, Kragtewijk E. EP: 577206,1993.