

阳离子光固化活性单体氧杂环丁烷的合成

刘安昌,夏 强,张 良,李高峰

(武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:以三羟甲基丙烷和碳酸二乙酯为原料,经环化裂解生成3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷,然后经磺酰化,氯化得到3-乙基-3-氯甲基氧杂环丁烷,在碱性条件下,四丁基溴化铵作相转移催化剂,3-乙基-3-氯甲基氧杂环丁烷与3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷醚化得到目的产物3,3-[氧基双亚甲基]-双[3-乙基]氧杂环丁烷.产物经红外光谱和核磁共振谱得到确证.

关键词:3,3-[氧基双亚甲基]-双[3-乙基]氧杂环丁烷;3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷;合成

中图分类号:O624

文献标识码:A

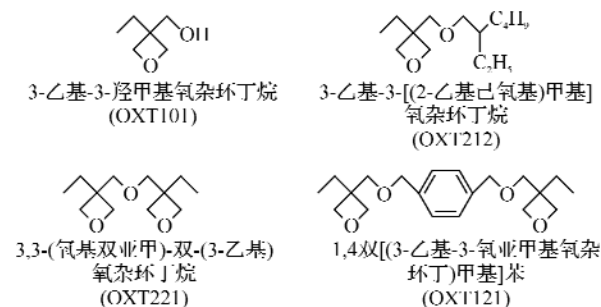
doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.09.004

0 引 言

阳离子光固化材料广泛应用于涂料、油墨、电子封装、印刷和快速成型等领域^[1],其主要成分由两部分组成:光引发体系和可紫外光固化的活性树脂.常用的阳离子 UV 固化的活性树脂有环氧化合物和乙烯基醚.环氧化合物在强酸作用下可发生开环聚合.双酚 A 环氧树脂是最常用的一种,但它的聚合速度慢.脂肪族环氧化合物^[2]一般聚合速度快,固化制件耐候性好,具有良好的电绝缘性能,已成为阳离子固化体系中主要的反应原料,其主要品种有:3,4-环氧环己基甲酸-3,4-环氧己基甲基酯(商品名:UVR-6110)和二-(3,4-环氧己基)己二酸酯(商品名:UVR-6128).但该类化合物合成工艺复杂,成本较高.乙烯基醚类化合物也可以进行阳离子聚合,用作阳离子光固化预聚物或活性稀释单体^[3].它们具有速度快、粘度低等优点.它们还可以与环氧化合物生成杂化聚合物,与丙烯酸酯、马来酸酯、顺丁烯二酰亚胺等生成共聚

物.但该类化合物易挥发,气味较大,对环境污染较大.其主要品种有:三甘醇二乙烯基醚(DVE-3);1,4-环己基二甲醇二乙烯基醚(CHVE)和4-羟丁基乙烯基醚(HBVE)等.

近年来,日本东亚合成公司合成了系列氧杂环丁烷单体和齐聚物^[4].这些化合物具有粘度低、固化收缩率低、粘接强度高、聚合速度快、毒性低和不易挥发等特点,广泛用于紫外光固化材料.其主要品种有:



氧杂环丁烷类阳离子光固化单体合成国内还未见报道,笔者在文献[5-8]的基础上,对3,3-(氧基双亚甲基)-双-(3-乙基)氧杂环丁烷的合成工艺进行了详细的研究,其合成路线见图1.

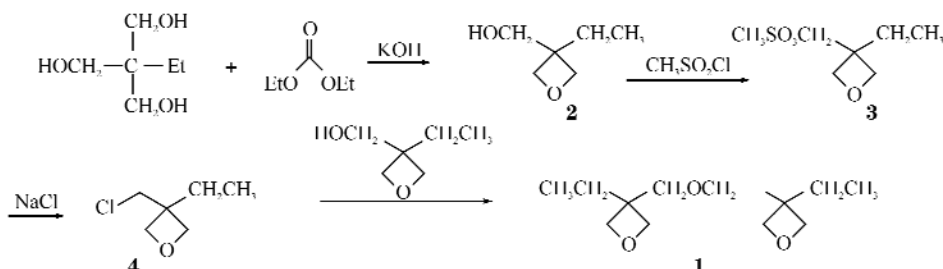


图1 3,3-(氧基双亚甲基)-双-(3-乙基)氧杂环丁烷的合成路线

Fig. 1 The synthesis scheme of bis [1-ethyl (3-oxetanil) methyl] ether

收稿日期:2009-05-24

作者简介:刘安昌(1964-),男,江西吉安人,教授,博士.研究方向:精细有机合成.

1 实验部分

1.1 主要实验药品和仪器

三羟甲基丙烷,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;碳酸二乙酯,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;甲基磺酰氯,工业品,湖北孝昌金鸡化工厂生产;氯化钠,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产.日本岛津 IR-408 型红外分光光度计(KBr 压片);瑞士 BrukerAvance 400NMR 型核磁共振仪.

1.2 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷(2)的合成

在装有温度计、搅拌器和蒸馏装置的 250 mL 的三口反应瓶中,加入 80.4 g(0.6 mol)三羟甲基丙烷,用少量的乙醇做溶剂,再加入 70.8 g(0.6 mol)的碳酸二乙酯,加热至 110~120 °C,反应 5~6 h,至无乙醇馏出,升温至 180~185 °C,进行裂解反应,此时有大量的二氧化碳放出.当二氧化碳气泡明显减少时,裂解基本完毕,减压蒸馏,收集 120~125 °C/267 Pa 的馏分 57.5 g,收率 82.6%.

1.3 3-乙基-3-甲磺酰基甲基氧杂环丁烷(3)的合成

在装有温度计、搅拌器和滴液漏斗的 500 mL 的三口反应瓶中,加入 139.2 g(1.2 mol)的 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷(2)和 200 mL 甲苯,冷却至 -10~-15 °C,在 -10 °C 以下滴加 137.4 g(1.2 mol)的甲烷磺酰氯.滴加完毕,升至室温继续反应 2 h.加入 200 mL 蒸馏水至反应瓶中,分层,有机层用 3×150 mL 质量分数为 5% 的 NaCl 水溶液洗涤,再用蒸馏水洗至中性,浓缩得棕红色液体,减压蒸馏,收集 140~148 °C/2Pa 的馏分 155 g,收率 66.6%.

1.4 3-乙基-3-氯甲基氧杂环丁烷(4)的合成

在装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的 250 mL 的三口反应瓶中,加入 97.0 g(0.5 mol)的 3-乙基-3-甲磺酰基甲基氧杂环丁烷(3),35.1 g(0.6 mol)氯化钠和 100 mL 甲苯,加热回流反应 3 h.冷却,将反应物倾入 80 mL 蒸馏水中分层,有机层用 3×30 mL 蒸馏水洗,浓缩得淡黄色液体,减压蒸馏,收集 84~86 °C/267 Pa 的馏分 64.2 g,收率 95.4%.

1.5 3,3-(氧基双亚甲基)-双-(3-乙基)氧杂环丁烷的合成

在装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的 250 mL 的三口反应瓶中,加入 26.9 g(0.2 mol)的 3-乙基-3-氯甲基氧杂环丁烷(4),48% 的氢氧化钠溶液 32.4 g,23.2 g(0.2 mol)3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷(2)和 100 mL 甲苯.加入 0.2 g 四丁基溴化铵作相转移催化剂,在 100~102 °C 的条件下反应 6 h.冷却,加入 80 mL 蒸馏水中分层,有机层用

3×30 mL 蒸馏水洗,浓缩得淡黄色液体,减压蒸馏,收集 128~130 °C/267 Pa 的馏分 37.6 g,收率 88.0%.(文献[8]收率 75.6%)

2 结果与讨论

2.1 3,3-(氧基双亚甲基)-双-(3-乙基)氧杂环丁烷的结构确证

图 2 和图 3 为 3,3-(氧基双亚甲基)-双-(3-乙基)氧杂环丁烷红外光谱图和核磁共振图.从图 2 红外光谱图可知,其红外吸收有 IR, ν (cm^{-1}): 2963, 2933, 2867, 1462, 1412, 1375 为甲基和亚甲基的红外吸收峰;1112 为 C—O—C 醚键的非环外吸收峰;981, 827 为 C—O—C 环醚吸收峰.图 3 核磁共振谱图表明 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ : 0.87 (t, 6H, CH₃) 为甲基(a)的化学位移;1.74 (q, 4H, CH₂) 为亚甲基(b)的化学位移;3.579 (s, 4H, CH₂) 为亚甲基(c)的化学位移;4.36 (d, 4H, CH₂);4.44 (d, 4H, CH₂) 分别为亚甲基(d)和(e)的化学位移.由此可以证明,所合成的目的产物结构得到确证.

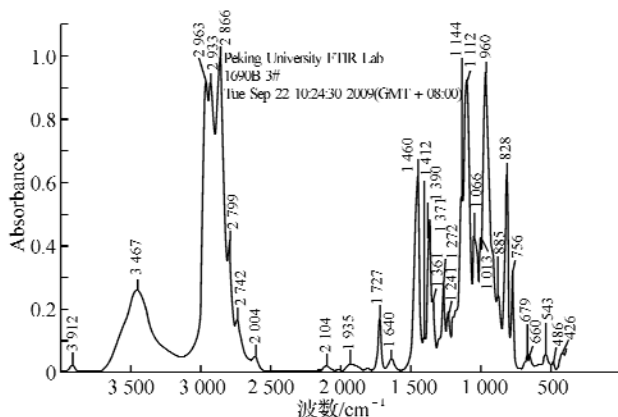


图 2 3,3-(氧基双亚甲基)-双-(3-乙基)氧杂环丁烷红外光谱图

Fig. 2 The IR spectra of bis[1-ethyl (3-oxetanil) methyl] ether

2.2 3,3-(氧基双亚甲基)-双-(3-乙基)氧杂环丁烷的固化机理

将单体 3-(氧基双亚甲基)-双-(3-乙基)氧杂环丁烷(OXT 221)或 3,3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧杂环丁烷(OXT212)和 3%~5% (单体的质量分数,下同)的光引发剂 UVI 6976 搅拌器搅拌,配制成均匀无色液体.然后将该液体涂覆在玻璃片上,用 355 nm 激光下扫描固化.观察氧杂环丁烷的红外吸收强度的变化.

图 4 是 OXT 221/UVI 6976 (3.0%) 紫外光固化前后的光谱图,2 963 和 2 867 cm^{-1} 分别是 CH₂ 中 C—H 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰;1 462 和 1 375 cm^{-1} 分别是 c—H 的反对称变形振

动峰和对称变形振动峰;1 112 cm^{-1} 为非四元环主链中 C—O—C 的伸缩振动峰,它与氧杂环丁烷基开环聚合后形成的 C—O—C 伸缩振动峰合并,形成 1 103 cm^{-1} 的宽峰;981 和 827 cm^{-1} 分别是氧杂环丁烷四元环的反对称变形振动峰和对称变形振动峰.光固化后,可以观察到,981 和 827 cm^{-1} 两波峰下降很明显,说明氧杂环丁烷的四元环发生开环反应.可能的固化机理^[10]见图 5.

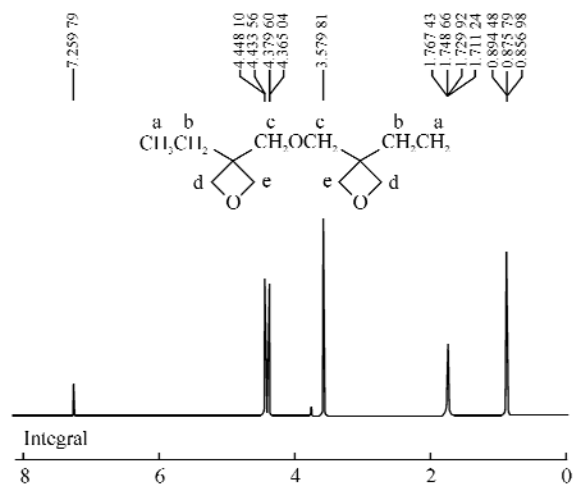


图 3 3,3-(氧基双亚甲基)-双-(3-乙基)氧杂环丁烷核磁共振谱图

Fig. 3 The ^1H -NMR spectra of bis [1-ethyl (3-oxetan-3-yl)methyl] ether

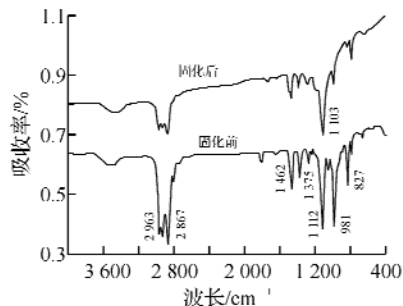


图 4 3,3-(氧基双亚甲基)-双-(3-乙基)氧杂环丁烷固化前后的红外光谱图

Fig. 4 The IR spectram contrast of curing before and after for bis [1-ethyl (3-oxetan-3-yl)methyl] ether

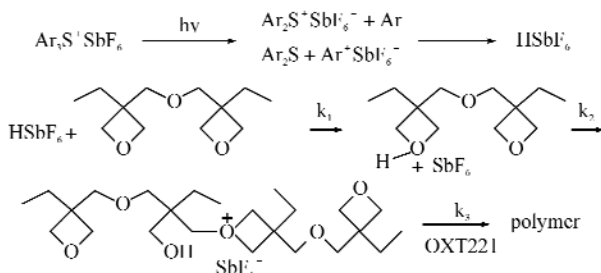


图 5 3,3-(氧基双亚甲基)-双-(3-乙基)氧杂环丁烷的固化机理

Fig. 5 The curing methamism of bis [1-ethyl (3-oxetan-3-yl)methyl] ether

3 结 语

a. 以三羟甲基丙烷,碳酸二乙酯为原料,经环化裂解,甲磺酰氯磺化,氯化钠氯化得到 3-乙基-3-氯甲基氧杂环丁烷,最后与 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷醚化得到目的产物 3,3-(氧基双亚甲基)-双-(3-乙基)氧杂环丁烷,总收率 46.18%.

b. 通过红外光谱和核磁共振图谱分析,3,3-(氧基双亚甲基)-双-(3-乙基)氧杂环丁烷的结构得到进一步的确定.

参考文献:

- [1] Nobumasa S. Radiation-curable ink compositions containing glycidyl compounds and method and apparatus for ink-jet recording using them; JP 2009108235 [P]. 2009-05-21.
- [2] Masahiro U, Katsuyuki T, Takahiko K. Stereolithography resin compositions and three-dimensional objects made therefrom; WO, 2008115057 [P]. 2008-09-25.
- [3] Yuji H, Hiromichi K, Takao T. Stereoselective zirconocene-mediated ring transformation of 2-vinylheterocycles to vinylcarbocycles[J]. Heterocycles, 2004, 62: 297-311.
- [4] Laurence M, Loic M, Carol C, et al. Photocurable compositions for preparing ABS-like articles; WO, 2008110512 [P]. 2008-09-18.
- [5] Lund U A, Rehnberg N, Perstorp. Process for production of an oxetane; US, 6515152 [P]. 2003-05-04.
- [6] Pattison D B. Cyclic ethers made by pyrolysis of carbonate esters[J]. J Am Chem Soc, 1957, 79(13): 3455-3456.
- [7] Tadakazu I, Hiroshi S, Akira K. Manufacture of bis (3-alkyloxetan-3-ylmethyl) ethers; JP, 2000086646 [P]. 2000-03-28.
- [8] Hisao K, Tadakazu I, Akira K. Preparation of ethers from 3-alkyl-3-hydroxy-methyloxetane without using phase-transfer catalysts; JP, 2002138084 [P]. 2000-11-01.
- [9] Nobuaki K, Tadakazu I. Preparation of oxetane ethers from halides and alcohols; JP, 2003267961 [P]. 2003-09-25.
- [10] 刘海涛, 莫健华, 刘厚才. 氧杂环丁烷光固化动力学研究[J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2008, 36(11): 129-132.

(下转第 30 页)

酸苄酯,分别对催化剂种类与用量(对甲基苯磺酸和钛类)、反应参数条件(原料配比、反应温度、反应时间)、精制工艺和抗氧化剂等对产物的影响进行了研究,得到了合适的工艺条件:以对甲基苯磺酸为催化剂,在130~140℃下反应25~35 min,原料二苄醚与醋酐摩尔比为1:(1.1~1.2);得到的粗品先进行减压简单蒸馏脱去催化剂,然后在抗氧化剂和氮气的保护下精馏得到成品。产品纯度可达99.5%左右,总收率可达80%以上。

参考文献:

- [1] 李志松.利用相转移催化法合成乙酸苄酯[J].湖南化工,1995(2):54-55.
- [2] 訾俊峰,朱蕾.活性炭负载氯化铁催化合成乙酸苄酯[J].食品催化剂,2005(1):161-162.
- [3] 高复兴.乙酸苄酯合成工艺的研究[J].信阳师范学院学报(自然科学版),2001(3):283-285.
- [4] 崔秀兰.固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备及用于催化合成乙酸苄酯的研究[J].内蒙古工业大学学报,1995(4):42-45.
- [5] 张小曼. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{S}_m^{3+}$ 催化合成乙酸苄酯的研究[J].昆明师范高等专科学校学报,2004,26(4):36-37.
- [6] 张国华,郑纯智.乙酸苄酯合成工艺的研究[J].化学工程师,2005(3):60-62.
- [7] 高远,徐安武.固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的制备及其光催化氧化性能[J].广东有色金属学报,2002(2):90-93.

Synthesis of benzyl acetate by dibenzyl ether

MAO Li-min, ZOU Xiao-hong, GUO Tao, ZHOU Yu, LI Yi

(Wuhan Youji Industrial Company Limited, Wuhan 430035, China)

Abstract: Benzyl acetate was synthesized from dibenzyl ether and acetic anhydride; the influencing factors of the reaction, such as catalyst, molar ratio of acetic anhydride to dibenzyl ether, reaction temperature, reaction time, and so on, were investigated. The optimal conditions were obtained as follows: using p-toluenesulfonic acid as a catalyst, molar ratio of acetic anhydride to dibenzyl ether was 1: (1.1—1.2), reaction temperature was 130—140℃, and reaction time was 25—35 min. After reaction, the catalyst was removed by vacuum distillation, and the product was obtained by distillation under antioxidant and N_2 . Yield of benzyl acetate could reach above 80%, and the purity could reach about 99.5%. Further, the scale-up test was carried out. The technology conditions are mild, simple post-processing, and suitable for industrialization.

Key words: benzyl acetate; dibenzyl ether; p-toluenesulfonic acid

本文编辑:张瑞

☆

(上接第16页)

Synthesis of oxetanil for the cationic curing monomer

LIU An-chang, XIA Qiang, ZHANG Liang, LI Gao-feng

(Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: 3-hydroxymethyl-3-ethyloxetane, which was synthesized from trihydroxymethyl-eneopropane and diethyl carbonate reaction, reacted with methanesulfonylchloride in the presence of triethylamine under the temperature of -10—15℃ to give 3-ethyl-3-methanesulfonyloxymethyl-oxetane; followed by reaction with NaCl to give 3-chloromethyl-3-ethyloxetane; Then in the presence of Bu_4NBr as phase-transfer catalysts, 3-chloromethyl-3-ethyloxetane reacted with 3-hydroxymethyl-3-ethyloxetane to give bis(1-ethyl(3-oxetanil)methyl) ether. The structure of title compound was identified by IR and $^1\text{H-NMR}$ spectrum.

Key words: bis(1-ethyl(3-oxetanil)methyl) ether; 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane; synthesis

本文编辑:张瑞