

2-[2-(3-氨基丙氧基)乙氧基]乙醇的合成

孙敏青^{1,2}, 屈凤波¹, 杨瑞娜¹, 杨振强¹

(1. 河南省科学院 化学研究所有限公司, 郑州 450002; 2. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 郑州 450001)

摘要:以二甘醇为起始原料,经羟基保护,Michael加成,催化加氢反应合成目标化合物2-[2-(3-氨基丙氧基)乙氧基]乙醇;优选Michael加成催化剂为 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$;优选加氢催化剂为Sponge Co,反应压力为6.0 MPa,反应温度为80℃,总收率46%。

关键词:苄基保护;聚醚胺;2-[2-(3-氨基丙氧基)乙氧基]乙醇

中图分类号:O69

文献标志码:A

聚醚胺属脂肪族多胺类,广泛应用于高性能复合材料、聚脲材料、涂料、环氧树脂胶黏剂及饰品等^[1-3]。聚醚胺作为环氧树脂的固化剂,可以降低固化剂脆性、提高固化物柔韧性,克服简单多胺固化剂毒性大的缺点^[4-5]。目前聚醚胺类化合物一般是通过聚醚腈经Michael加成,然后催化加氢合成^[6-7]。单聚醚胺与二胺类虽应用相同,但其具有更好的柔韧性和水不溶性。我们合成的单胺化合物2-[2-(3-氨基丙氧基)乙氧基]乙醇是在工业生产二胺时的副产品。目前其合成方法主要是以二甘醇为起始原料,经Michael单侧加成,催化加氢反应来合成。在反应过程中Michael加成反应选择性差,副反应多,收率低,导致生产成本较高,随着其市场需求量的增加,其工艺无法满足市场需求。

本文中通过对二甘醇的单侧进行苄基保护,然后进行Michael加成,催化加氢来合成目标化合物,提高了反应收率,降低了生产成本。特别是在氢化过程中,既还原了氰基,同时也除去苄基保护。合成路线见图1:

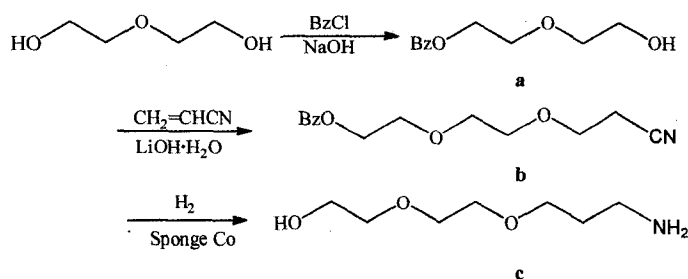


图1 c合成路线

1 实验

1.1 仪器和试剂

仪器:Agilent 7890A 气相色谱仪;Bruker Avance 300 型核磁共振仪(TMS 作内标,300 MHz)。实验所用试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 合成与表征

1.2.1 2-[2-(苄基甲氧基)乙氧基]乙醇(化合物 a)的合成

收稿日期:2015-06-08;修回日期:2015-09-02。

基金项目:郑州市重点科技攻关项目(141PZDGG218)

第1作者简介:孙敏青(1986—),女,河南济源人,郑州轻工业学院硕士研究生,研究方向为应用化学。

通信作者:杨振强,E-mail:yzqyzql10@163.com。

在 1 L 反应瓶中加入粒状氢氧化钠 21 g(0.52 mol)和二甘醇 106 g(1 mol),控制反应温度 0 ℃,滴加苄氯 63.5 g(0.50 mol),滴加完成后,缓慢升温至 80 ℃.反应 5 h 后,用乙酸乙酯稀释后沉降,取上层清液测样,检测得目标产物含量 82%(GC),将反应液冷却到 0 ℃,抽滤,滤饼用 50 mL 乙醚淋洗,浓缩滤液后减压精馏,收集 160~180 ℃ 馏分,得无色透明液体 2-[2-(苯基甲氧基)乙氧基]乙醇(化合物 a) 65.3 g,含量 98.1%(GC),收率 66.6%.¹H NMR(DMSO-d₆, 300MHz): 7.346~7.254(m, 5H), 4.615~4.579(t, 1H), 4.4, 6(s, 2H), 3.565~3.529(m, 4H), 3.510~3.493(m, 2H), 3.460~3.386(m, 2H).

1.2.2 2-[2-(苯基甲氧基)乙氧基]丙腈(化合物 b)的合成

在惰性气体保护下,在 500 mL 三口瓶中依次加入化合物 a 65.3 g(0.31 mol),催化剂 LiOH·H₂O 0.014 g,然后加热搅拌至完全溶解后,控制反应温度 50 ℃ 以下,将 22.74 g(0.43 mol)丙烯腈缓慢滴入反应体系中,滴毕,保持 60 ℃ 反应 2 h,然后冷却过滤,得到淡黄色液体 2-[2-(苯基甲氧基)乙氧基]丙腈(化合物 b) 88 g,备用加氢.¹H NMR(DMSO-d₆, 300MHz): 7.353~7.279(m, 5H), 4.491(s, 2H), 3.619~3.562(m, 10H), 2.748~2.708(t, 2H).

1.2.3 2-[2-(3-氨基丙氧基)乙氧基]乙醇(化合物 c)的合成

在 1 L 的高压釜内,加入化合物 b 88 g, (NH₄)₂CO₃ 63.4 g(0.66 mol), Sponge Co 7.7 g, 然后加入溶剂二甲基乙酰胺 135 g(1.5 mol), 氮气置换 3 次以上, 然后氢气置换 3 次, 加压至 6.0 MPa, 加热至 80 ℃ 开始反应, 至氢气压力不再降低时, 停止反应, 放出原料, 过滤除去催化剂, 减压精馏, 产品为无色液体, 得到 36.7 g 产品 2-[2-(3-氨基丙氧基)乙氧基]乙醇(化合物 c), 两步总收率 70%.¹H NMR(DMSO-d₆, 300MHz): 5.112(s, 1H), 3.655(s, 1H), 3.374~3.619(m, 10H), 2.629~2.652(t, 2H), 1.705~1.727(m, 2H).

2 结果与讨论

2.1 Michael 加成反应中影响因素的研究

2.1.1 催化剂的选择

实验过程中,选择了 NaOH、LiOH·H₂O、K₂CO₃、*t*-BuOK、三苯基膦等 5 种催化剂,其他条件不变的情况下,考察了催化剂对反应色谱收率的影响,实验结果如表 1 所示.

表 1 不同催化剂对色谱收率的影响

催化剂	NaOH	LiOH·H ₂ O	K ₂ CO ₃	<i>t</i> -BuOK	PPh ₃
色谱收率(%)	82	96	58	30	45

注:反应条件:反应温度 60 ℃、反应时间 2 h.

由表 1 可看出,使用 LiOH·H₂O 和 NaOH 作为催化剂时,产品的色谱收率都较高;但是使用氢氧化钠作为催化剂时,在后续加氢过程中产品分解比较严重.因此,本实验中选择 LiOH·H₂O 作为催化剂.

2.1.2 催化剂量的选择

在反应温度 60 ℃、反应时间 2 h,化合物 a 和丙烯腈用量等因素都相同的条件下,研究了 LiOH·H₂O 用量对产品色谱收率的影响.研究发现(如图 2 所示),当催化剂 LiOH·H₂O 用量相对化合物 a 的质量比大于 0.2% 时,色谱收率明显下降;当催化剂用量为 0.1% 时,化合物 b 的色谱收率最高,因此在实验中选择催化剂合适的用量为化合物 a 质量的 0.1%.

2.2 加氢条件的影响

2.2.1 加氢催化剂的影响

笔者对 Pd/C、Raney Ni、Sponge Co 三种催化剂进行研究,研究发现 Pd/C 做催化剂时,反应色谱收率低于 5%,可能是由于氰基的存在时导致钯中毒. Raney Ni 做催化剂时,在 120 ℃ 以下不发生反应,但温度较高时,化合物易发生分解,导致收率降低,色谱收率为 35%. 使用 Sponge Co 作为催化剂时,反应条件温和,无分解现象,收率高,因此选择 Sponge Co 为加氢催化剂.

2.2.2 加氢压力对产品收率的影响

在反应温度 80 ℃ 条件下,研究了压力对反应的影响,如图 3 所示,研究中发现压力较低时,只对部分氰基加氢,导致加氢不完全,还有分子断裂副反应发生,造成聚醚单胺收率的降低,如果压力过高会引起部分中

间产物发生聚合反应,导致收率也降低.因此,我们选择反应压力为 6.0 MPa.

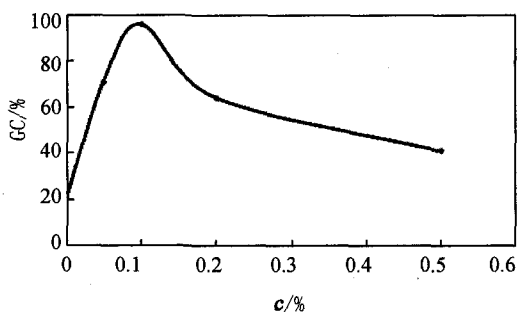


图2 LiOH · H₂O用量对色谱收率的影响

表2 不同加氢催化剂对色谱收率的影响

催化剂	Pd/C	Raney Ni	Sponge Co
色谱收率(%)	5	35	89

2.2.3 反应温度对产品收率的影响

设置反应压力为 6.0 MPa,研究了反应温度对产品色谱收率的影响.如图4所示,研究发现,反应温度低于 80 ℃时,随着温度升高,色谱收率增加.当温度大于 80 ℃时,副产物增加,色谱收率降低,随着温度的升高产品有分解趋势.因此,实验中选择加氢反应温度为 80 ℃.

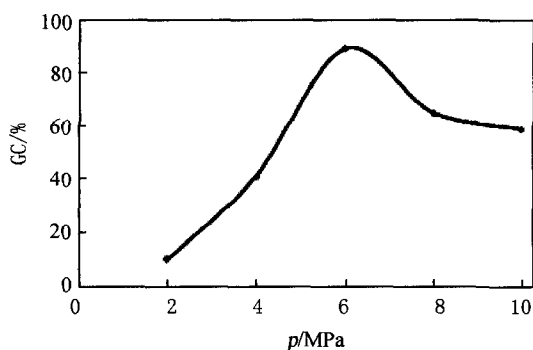


图3 反应压力对色谱收率的影响

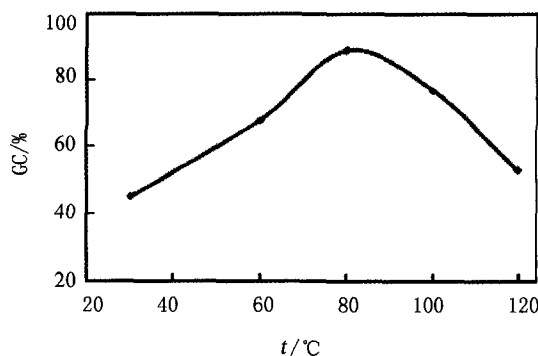


图4 反应温度对色谱收率的影响

3 结 论

本文中通过对二甘醇的单侧进行苄基保护,然后进行 Michael 加成,催化加氢来合成目标化合物,提高了反应收率,降低了生产成本.特别是在氢化过程中,既还原了氰基,同时也除去苄基保护.通过对苄氯用量、Michael 加成反应中催化剂的选择和用量以及加氢反应的压力和温度的优化,确定了合成化合物 c 的最佳反应条件,在苄基保护阶段,选择二甘醇与苄氯的摩尔比为 2 : 1,Michael 加成时催化剂选用 LiOH · H₂O,用量为化合物 a 质量的 0.1%,加氢时选择反应压力为 6.0 MPa,反应温度为 80 ℃.在加氢过程中(NH₄)₂CO₃明显提高了反应收率,该工艺适用于工业化生产.

参 考 文 献

- [1] Paul Henri, Amvam Zollo, Pierre Sina. Type XIV Polysaccharide; Synthesis of a Repeating Branched Tetrasaccharide with Dioxo-Type Spacer-Arms[J]. Carbohydrate Research, 1986, 150(10): 199-212.
- [2] Liu Hai Ling, Jiang Huan Feng, Wang Yu Gang. Triphenylphosphine-Catalyzed Michael Addition of Alcohols to Acrylic Compounds [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2007, 25(10): 1023-1026.
- [3] Rosa C, Sebastien M, Nicolas D, et al. First Cyclic Carbodiphosphoranes of Copper(I) and Gold(I) and Their Application in the Catalytic Cleavage of X-H Bonds (X=N and O) [J]. Organometallics, 2009, 28(1): 326-330.

- [4] 张文楠,赵 林,庞世毅. 脂肪腈一步法制双脂肪烃基仲胺新工艺的研究[J]. 精细化工, 2000, 17(10): 561-562.
- [5] Murtagh J E, McCooley S H, Connon S J. Novel amine-catalysed hydroalkoxylation reactions of activated alkenes and alkynes [J]. Chemical Communications, 2005, 2(2): 227-229.
- [6] 高 健,许兴友,杨绪杰,等. 二(2-氨基乙基)-(3-氨基丙基)胺的合成新方法[J]. 化学试剂, 2005, 27(3): 173-175.
- [7] Zhang Z D, Edwards P J, Roeske R W, Synthesis and Self-Alkylation of Isotope-Coded Affinity Tag Reagents[J]. Bioconjugate Chem. 2005, 16(2): 458-464.

Synthesis of 2-[2-(3-Aminopropoxy)ethoxy]ethanol

SUN Mingqing^{1,2}, QU Fengbo¹, YANG Ruina¹, YANG Zhenqiang¹

(1. Institute of Chemistry Co. Ltd., Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China;

2. Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The target compound 2-[2-(3-amino coxygen radicals) ethoxy] ethanol was synthesized by the hydroxyl protection, Michael addition and hydrogenation reaction with diethylene glycol as raw materials. Michael addition of optimum catalyst is $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; The optimal catalyst for hydrogenation is Sponge Co, hydrogenation pressure is 6.0 MPa, hydrogenation temperature is 80 °C, the overall yield is 46%.

Keywords: benzyl protection; polyether amine; 2-[2-(3-amino coxygen radicals) ethoxy] ethanol