

三相相转移催化法制备二氧化双环戊二烯

王永珊 章亚东* 王振兴
(郑州大学化工与能源学院 郑州 450001)

摘 要 以氯甲基化大孔聚苯乙烯-二乙烯基苯交联树脂(PS)接枝 *N*-苄基-*N,N*-二甲基十二烷基季铵磷钨杂多酸盐为三相相转移催化剂,质量分数为 50% 的工业双氧水为氧化剂,制备了二氧化双环戊二烯(DCPDDO)。采用 FTIR 和 ^1H NMR 对产物进行表征。考察了溶剂和催化剂用量、物料摩尔比、反应温度和时间对环氧化反应的影响。采用正交试验法获得的最佳反应条件为(以 0.05 mol 双环戊二烯(DCPD)计):1,2-二氯乙烷 18 mL,催化剂 2.25 g, $n(\text{DCPD}):n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1:2.75$,反应温度 60 $^\circ\text{C}$,反应时间 12 h。在此条件下,DCPDDO 的收率可达 89% 以上,催化剂回收方便且重复使用 7 次未见活性明显降低。

关键词 三相相转移催化,二氧化双环戊二烯,双环戊二烯,环氧化,双氧水

中图分类号:O624.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)09-1021-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90803

二氧化双环戊二烯(dicyclopentadiene dioxide, DCPDDO)是一种重要的脂环族环氧化物,广泛应用于耐高温浇铸料、玻璃钢、粘合剂、层压材料及电子器件封装等方面^[1]。

DCPDDO 由双环戊二烯(DCPD)经环氧化反应制得,而 DCPD 可由石油裂解产物 C_5 馏分中分离得到。DCPDDO 的传统生产方法有烷基过氧化氢法和过酸法等,但这些方法因对环境污染严重、对设备腐蚀严重、反应过程复杂以及副产物多而受到限制。近年来,开发了以双氧水为氧源,以杂多酸类化合物为催化剂的 DCPD 绿色环氧化工艺^[2-5]。如秦川等^[3]报道的 $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})]_3\text{PW}_4\text{O}_{24}$,张恒耘等^[4]报道的 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_2\text{Ph}]_2\text{HAsMo}_2\text{O}_{10}$ 等催化剂。这些催化剂为反应控制相转移催化剂^[4,6],既具有均相催化剂的特点-催化活性高,又具有多相催化剂的特点-易分离回收、可循环利用等,但反应结束后需消耗完 H_2O_2 才可使催化剂析出。在制备 DCPDDO 的反应中,催化剂回收不理想,影响了产品的质量;重复使用性不好(最多为 2 次),从而使工艺成本提高,不利于工业化。李丽^[5]采用浸渍法将 12-磷酸负载到无机载体 SiO_2 上,虽解决了催化剂的回收问题,但使用 1 次后活性严重下降。这是因为 SiO_2 不是表面强碱性载体,与磷钨酸之间的相互作用不很强,负载不太牢固,从而造成活性组分的脱落和流失。而三相相转移催化剂^[7]只需简单过滤即可定量回收,并可多次重复使用,且保持较稳定的活性,简化了工艺,降低了生产成本,适于工业化的连续生产。本文以价廉易得、回收方便的氯甲基化大孔聚苯乙烯-二乙烯基苯交联树脂(PS)接枝 *N*-苄基-*N,N*-二甲基十二烷基季铵磷钨杂多酸盐为三相相转移催化剂,以 50% 的工业双氧水为氧化剂,优化了制备 DCPDDO 的反应条件。在最佳条件下,DCPDDO 的收率可达 89% 以上,催化剂回收方便,且重复使用 7 次未见活性明显降低。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯甲基化大孔聚苯乙烯-二乙烯基苯交联树脂(PS), $w(\text{Cl}) = 18\%$,交联度 10%;*N,N*-二甲基十二胺, $w(\text{DDA}) = 95\%$ (比利时, ARCOS);双环戊二烯, $w(\text{DCPD}) = 95\%$ (比利时, ARCOS);双氧水, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 50\%$,工业品;氯代十六烷为优级纯,其余试剂均为分析纯。

IRIS1000 型电感耦合等离子体原子发射光谱(美国 Thermo Electron 公司);GC-9800 型气相色谱仪;RDII 型熔点测定仪;Nicolet IR 200 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Electron 公司),KBr 压片;

AVII-400 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司),CDCl₃为溶剂。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备 催化剂的制备过程参照文献[8]方法,经电感耦合等离子体原子发射光谱测得, $w(W)=25.48\%$ 。

1.2.2 DCPDDO 的合成 在装有电动搅拌器、温度计、回流冷凝管的三口烧瓶中依次加入 18 mL 1,2-二氯乙烷、0.05 mol DCPD、2.00 g 氯代十六烷(内标物)、2.25 g 催化剂和 50% 工业双氧水($n(\text{DCPD}):n(\text{H}_2\text{O}_2)=1:2.75$),60 ℃ 下恒温搅拌反应,取有机相进行 GC 检测。反应完成后,抽滤,有机层经无水 Na₂SO₄干燥后,旋蒸,重结晶得白色固体 DCPDDO。

2 结果与讨论

2.1 产物的结构表征

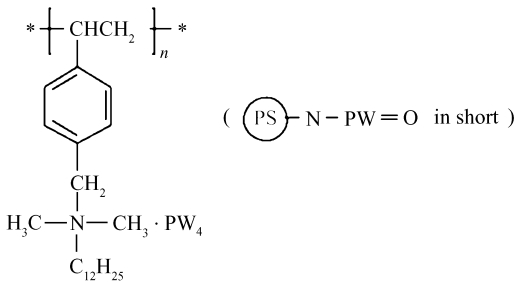
产物的结构表征结果见表 1。由表 1 可知,产物熔点为 183 ~ 185 ℃,与文献^[1](184 ~ 188 ℃)相符。该产物的 IR 及¹H NMR 与文献^[3]完全吻合。表明所制备的产物为目标产物 DCPDDO。

表 1 产物的表征结果
Table 1 Characterization data of product

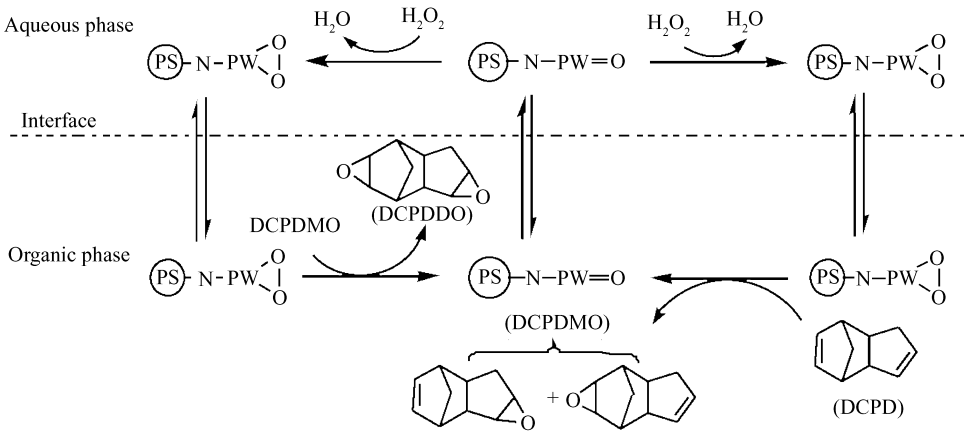
Melt point/℃	IR, σ/cm^{-1}	¹ H NMR, δ
183 ~ 185	2961,2874,1450,1389,1299, 1217,1021,996,968,851,832, 767,690,585	0.86(d,1H),1.44(d,1H),1.82(d,1H),1.92(q,1H), 2.50(d,2H),2.62(q,1H),2.70(s,1H),3.26(d,2H), 3.41(s,1H),3.55(s,1H)

2.2 反应机理

三相相转移催化剂氯甲基化大孔聚苯乙烯-二乙烯基苯交联树脂(PS)接枝 *N*-苄基-*N*,*N*-二甲基十二烷基季铵磷钨杂多酸盐的分子结构如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Molecular structure of PS grafted *N*-benzyl-*N*,*N*-dimethyl-*N*-dodecyl quaternary ammonium phosphor tungsten heteropoly acid



Scheme 2 Mechanism of catalytic reaction

Regen^[9]通过动力学考察认为,在三相相转移催化中反应是在树脂相内进行的。因此,本文的反应机理可认为如 Scheme 2 所示。

2.3 溶剂用量对反应的影响

溶剂用量对反应的影响见图 1。由图 1 可知,随着溶剂用量的增加,DCPDDO 的收率迅速增大后减小,而单环氧化物(DCPDMO)的收率由缓到快一直增大,当溶剂量为 15 mL 时,目标产物(DCPDDO)收率达到最大值。这可能是由于 DCPD 的 2 个 DCPDMO 均为固体,需要一定量的溶剂进行充分溶解,才能有利于 DCPDMO 向 DCPDDO 进行转变,但溶剂用量过多会造成原料的过度稀释,不利于双环氧化的进行。

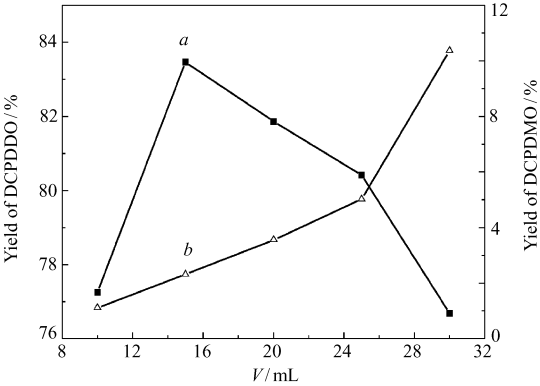


图 1 溶剂用量对环氧化反应的影响

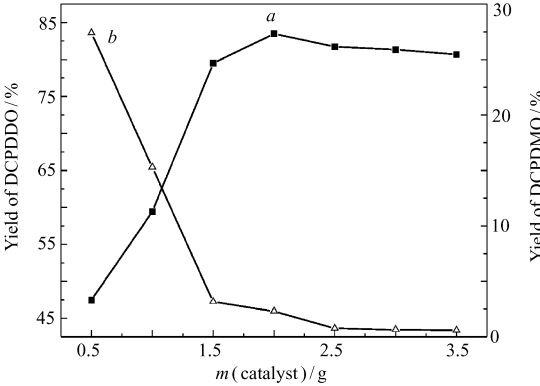


图 2 催化剂用量对环氧化反应的影响

Fig. 1 Effect of the volumes of solvents on epoxidation

Fig. 2 Effect of the amounts of catalysts on epoxidation

a. DCPDDO; b. DCPDMO

a. DCPDDO; b. DCPDMO

Reaction conditions: $n(\text{DCPD}) = 0.05 \text{ mol}$, $m(\text{catalyst}) = 2.00 \text{ g}$,
 $n(50\% \text{ H}_2\text{O}_2) = 0.15 \text{ mol}$, 65°C , 10 h

Reaction conditions: $V(\text{dichloroethane}) = 15 \text{ mL}$,
 $n(\text{DCPD}) = 0.05 \text{ mol}$, $n(50\% \text{ H}_2\text{O}_2) = 0.15 \text{ mol}$,
 65°C , 10 h

2.4 催化剂用量对反应的影响

催化剂用量对反应的影响见图 2。由图 2 可知,随着催化剂用量的增加,DCPDDO 的收率迅速增大后缓慢减小,而 DCPDMO 的收率先迅速减小后慢慢趋于 0,当催化剂用量为 2.00 g 时,目标产物收率达到最大值。这可能是由于随着催化剂用量的增加活性中心增加,反应速率亦增加,当达到最大值后随着时间的延长水解量增大所致。

2.5 DCPD 与双氧水的摩尔比对反应的影响

DCPD 与双氧水的摩尔比对反应的影响见图 3。由图 3 可知,随着物料摩尔比的增加,DCPDDO 的收率先增大后减小,而 DCPDMO 的收率迅速减小后慢慢趋于 0,当物料比为 1:3.00 时,目标产物收率达到最大值。这可能是随着物料比的增加,既有利于双环氧化的进行,又有利于其后的环氧化产物水解的发生。

2.6 温度对反应的影响

温度对反应的影响见图 4。由图 4 可知,随着反应温度的增加,DCPDDO 的收率先增大后减小,而 DCPDMO 的收率先减小后增大,当反应温度为 65°C 时,目标产物收率达到最大值。这可能是低于 65°C 时,升高温度有利于双环氧化的进行,但当高于 65°C 后,导致双氧水分解速率加快,从而造成活性

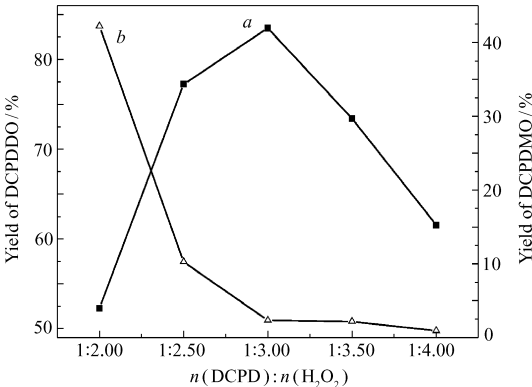


图 3 DCPD 与双氧水的摩尔比对环氧化反应的影响

Fig. 3 Effect of molar ratios of DCPD to

H_2O_2 on epoxidation

a. DCPDDO; b. DCPDMO

Reaction conditions: $V(\text{dichloroethane}) = 15 \text{ mL}$,
 $n(\text{DCPD}) = 0.05 \text{ mol}$, $m(\text{catalyst}) = 2.00 \text{ g}$, 65°C , 10 h

氧的损失,不利于双环氧化的进行。

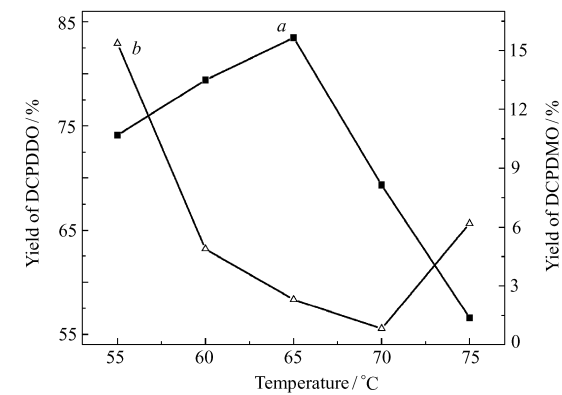


图 4 温度对环氧化反应的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on epoxidation
a. DCPDDO; b. DCPDMO

Reaction conditions: $V(\text{dichloroethane}) = 15 \text{ mL}$,
 $n(\text{DCPD}) = 0.05 \text{ mol}$, $m(\text{catalyst}) = 2.00 \text{ g}$,
 $n(50\% \text{ H}_2\text{O}_2) = 0.15 \text{ mol}$, 10 h

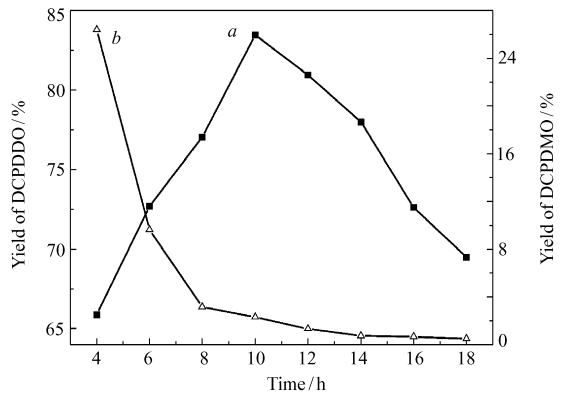


图 5 反应时间对环氧化反应的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on epoxidation
a. DCPDDO; b. DCPDMO

Reaction conditions: $V(\text{dichloroethane}) = 15 \text{ mL}$,
 $n(\text{DCPD}) = 0.05 \text{ mol}$, $m(\text{catalyst}) = 2.00 \text{ g}$,
 $n(50\% \text{ H}_2\text{O}_2) = 0.15 \text{ mol}$, 65 °C

2.7 反应时间对反应的影响

反应时间对反应的影响见图 5。由图 5 可知,随着反应时间的增加,DCPDDO 的收率先增大后减小,而 DCPDMO 的收率迅速减小后慢慢趋于 0,当反应时间为 10 h 时,目标产物收率达到最大值。这可能是随着时间的增加,环氧化物水解量增大所致。

2.8 正交试验法- $L_{16}(4^5)$ 优化反应条件

由 $L_{16}(4^5)$ 正交试验法得到的最佳反应条件:温度为 60 °C,DCPD 与双氧水的摩尔比为 1:2.75,溶剂量为 18 mL,催化剂用量为 2.25 g,反应时间为 12 h。得到 DCPDDO 的平均收率为 87.28%,催化剂回收率在 95% 以上。

2.9 催化剂的重复使用

催化剂的重复使用性(重复使用时需补加损失量的催化剂)如表 2 所示。由表 2 可知,使用一次后,催化剂活性提高,DCPDDO 收率可达 89% 以上;催化剂具有良好的重复使用性,重复使用 7 次未见活性明显降低。

表 2 催化剂的重复使用性
Table 2 Reusability of catalyst for epoxidation

Recycle runs	0	1	2	3	4	5	6	7
Yield of DCPDDO / %	87.66	89.46	89.02	89.27	89.17	89.12	89.31	89.23

参 考 文 献

1 YU Hao(于浩),WO Shan-Kang(沃善康),LI Li-Juan(李丽娟),ZHANG Zhong-Wu(张忠武),DONG Jin-Wei(董金伟). *Thermosetting Resin*(热固性树脂)[J],2000,**15**(1):36

2 Gao F X,Yamase T,Suzuki H. *J Mol Catal A:Chem*[J],2002,**180**(1/2):97

3 QIN Chuan(秦川),HU Fang(胡方),LIU Bo(刘博),JIAO Yang-Sheng(焦扬声). *J East China Univ Sci Technol*(华东理工大学学报)[J],2004,**30**(6):669

4 ZHANG Heng-Yun(张恒耘),GAO Shuang(高爽),XI Zu-Wei(奚祖威). CN 101143919A[P],2008

5 LI Li(李丽). Master Dissertation([硕士学位论文]). Changchun(长春):Northeast Normal University(东北师范大学),2007

6 Xi Z W,Zhou N,Sun Y,Li K L. *Science*[J],2001,**292**(5519):1139

- 7 ZHAO Di-Shun(赵地顺)Chief-Edr(主编). Phase Transfer Catalysis:Principles and Applications(相转移催化原理及应用)[M], Chapt. 10(第10章). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2007
- 8 WANG Zhen-Xing(王振兴),ZHANG Ya-Dong(章亚东),TIAN Hong-Yan(田红艳),CHU Jin-Chang(储进昌). *J Chem Eng Chinese Univ*(高校化学工程学报)[J],2009,**23**(5):895
- 9 Regen S L. *J Am Chem Soc*[J],1975,**97**(20):5956

Preparation of Dicyclopentadiene Dioxide *via* a Tri-Phase Phase Transfer Catalysis

WANG Yong-Shan, ZHANG Ya-Dong*, WANG Zhen-Xing

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract Preparation of dicyclopentadiene dioxide (DCPDDO) by the epoxidation of dicyclopentadiene (DCPD) with 50% industrial hydrogen peroxide as oxidant and the macroporous crosslinked polystyrene resin (PS) grafted *N*-benzyl-*N,N*-dimethyl-*N*-dodecyl quaternary ammonium phosphor tungsten heteropoly acid salts as tri-phase phase transfer catalyst was reported. The product was characterized by FTIR and ¹H NMR. Effects of the volume of solvent, the amount of catalyst, the molar ratio of reactants, reaction temperature and reaction time on the reaction were studied. The optimal reaction conditions obtained by means of orthogonal test were (based on 0.05 mol DCPD): dichloroethane 18 mL, catalyst 2.25 g, $n(\text{DCPD}):n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1:2.75$, reaction temperature 60 °C, reaction time 12 h. Under these conditions, the yield of DCPDDO can reach 89%. The catalyst can be easily recycled and no significant decrease in terms of catalytic activity could be observed after seven recycles.

Keywords tri-phase phase transfer catalysis, dicyclopentadiene dioxide, dicyclopentadiene, epoxidation, hydrogen peroxide