

化学化工、动力工程

文章编号: 1000-8608(2007)05-0639-04

9,9-双(甲氧甲基)茚制备及性能研究

高占先^{*1}, 李甲辉¹, 于丽梅¹, 董庆鑫², 包富邦², 王立才²

(1. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024;

2. 营口 向阳催化剂有限责任公司, 辽宁 营口 115005)

摘要: 研究 9,9-双(甲氧甲基)茚的制备反应及其性能。9,9-双(甲氧甲基)茚的合成分两步: 首先, 茚与多聚甲醛反应合成 9,9-双(羟甲基)茚; 接着采用三相相转移催化法由 9,9-双(羟甲基)茚制备 9,9-双(甲氧甲基)茚。用 9,9-双(甲氧甲基)茚做给电子体制备 Ziegler-Natta 催化剂催化丙烯聚合, 催化剂的活性为每 g 催化剂催化 130 kg 丙烯, 聚合物等规度为 97%。提出一条清洁生产的工业合成工艺, 并建立了生产装置, 生产出了合格的 9,9-双(甲氧甲基)茚。

关键词: 9,9-双(羟甲基)茚; 9,9-双(甲氧甲基)茚; 合成; 相转移催化

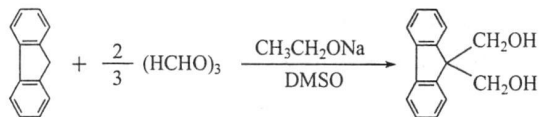
中图分类号: TQ241.54 **文献标识码:** A

自从 Giampiero 等^[1-3]首次合成 9,9-双(甲氧甲基)茚并将之应用于丙烯聚合 Ziegler-Natta 催化剂的内给电子体以来, 关于这种二醚的研究引起了人们广泛的重视。文献 [4-5] 报道了用 9,9-双(甲氧甲基)茚作为内给电子体, 在不加入外给电子体的情况下, 丙烯聚合催化剂的活性达到每 g 催化剂可催化 80~120 kg 丙烯, 是目前广泛使用的第四代催化剂活性的 3~5 倍, 聚合物的等规度也在 95% 以上, 在工业上有着重要的应用前景, 因此, 被称做第五代催化剂。但目前国内外尚未见到 9,9-双(甲氧甲基)茚的工业制备方法的报道。本文以茚为主要原料研究制备 9,9-双(甲氧甲基)茚的工业合成方法。

1 9,9-双(甲氧甲基)茚的合成

1.1 合成方法

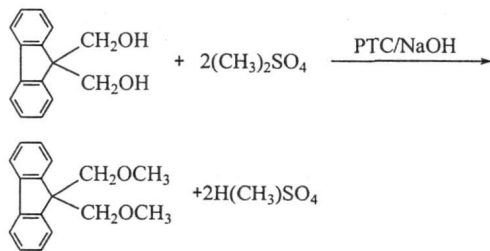
1.1.1 9,9-双(羟甲基)茚的合成 9,9-双(羟甲基)茚的合成反应如下:



在三口瓶中, 依次加入适量的多聚甲醛、乙醇钠、无水乙醇 50 mL、DMSO, 用冰水浴冷却、搅拌。在 30 s 内加入溶有 8 g 茚的 50 mL DM SO 溶液, 反应 3 min 后加入 200 mL 水终止反应, 析出晶体。分别用 80 40 20 mL 乙酸乙酯萃取, 合

并有机相, 加入适量的水, 共沸蒸馏出乙酸乙酯, 过滤得到粗产物, 用 50 mL 甲苯重结晶, 干燥后进行结构表征。

1.1.2 9,9-双(甲氧甲基)茚的合成 9,9-双(甲氧甲基)茚的合成反应如下:



向三口瓶中依次加入合成的 5 g 9,9-双(羟甲基)茚、相转移催化剂、10 g 氢氧化钠的 50% 水溶液、30 mL 甲苯。在 2 h 内将 5.6 g 硫酸二甲酯和 30 mL 甲苯的混合物滴入烧瓶中, 继续搅拌 5 h。分出甲苯层, 水洗至中性, 加入适量的水, 共沸蒸馏甲苯, 过滤得到粗产物, 用 15 mL 甲苯重结晶, 干燥后进行结构表征。

1.2 结果与讨论

1.2.1 9,9-双(羟甲基)茚的合成

(1) 反应物配比及加料顺序对反应的影响

加入 0.5 g 乙醇钠 (无特殊注明, 均按 1.1.1 和 1.1.2 或已确定的最好条件操作。以下同), 改变多聚甲醛的用量, 考查反应物配比的影响。甲醛与茚的物质的量比对产率的影响如图 1 所示。

收稿日期: 2006-07-12 修回日期: 2007-08-05.

作者简介: 高占先^{*} (1945-), 男, 教授, 博士生导师.

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

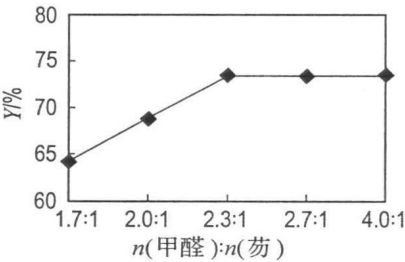


图 1 原料配比对产率的影响
Fig. 1 Influence of reactant ratios on productivity

由图 1 可以看出,随着多聚甲醛用量的增加,9,9-双(羟甲基)茆的产率 Y 也随之提高,当多聚甲醛的甲醛物质的量是茆的 2.3 倍以上时,产率不再提高. 即多聚甲醛过量 15%,9,9-双(羟甲基)茆产率 73.5%.

将过量的多聚甲醛置于反应器中,然后再将茆加入反应器中,产物的收率高;如果调换加料顺序,产物收率降低.

(2) 乙醇钠对反应的影响

在茆与多聚甲醛投料物质的量比为 1:2.3 时,改变乙醇钠的用量对反应有影响. 乙醇钠用量增加,9,9-双(羟甲基)茆的产率提高,但不明显. 乙醇钠的用量由物质的量比 0.12 增加到 0.2,接近 1 倍,而产率提高不到 5%. 当乙醇钠的用量是茆用量的 0.2 倍时,即得到满意的产率.

在实验中发现:向反应体系中加入适量的无水乙醇(也可以用钠和过量的乙醇就地制备乙醇钠)可以提高 9,9-双(羟甲基)茆的产率.

(3) 反应时间对反应的影响

茆和多聚甲醛反应生成 9,9-双(羟甲基)茆的反应进行得很快. 反应时间对产率的影响如图 2 所示. 随着反应时间的延长,9,9-双(羟甲基)茆的产率也随之提高,3 min 达到最高产率,继续延长时间,9,9-双(羟甲基)茆的产率保持不变.

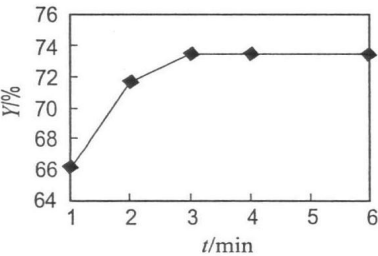


图 2 反应时间对产率的影响
Fig. 2 Influence of reacting time on productivity

Wesslen^[6]提到:9,9-双(羟甲基)茆的合成反应进行 3 min 后加浓盐酸终止反应. 本实验发现:随着反应时间的延长,并不发生其他反应,反

应结束后需要加水析出产物,因此加酸中和这一步操作不重要;从工业生产的角度考虑,用浓盐酸终止反应会给工艺上带来一系列问题. 因此本实验省去加酸终止反应一步.

(4) 反应温度对反应的影响

反应温度对产率的影响如图 3 所示. 随着反应温度升高,9,9-双(羟甲基)茆的产率急剧降低. 温度由 12℃ 升到 40℃,产率由 73.5% 降到不足 20%.

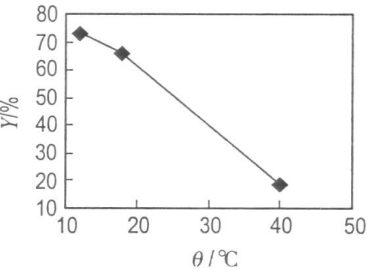


图 3 反应温度对产率的影响
Fig. 3 Influence of reacting temperature on productivity

1.2.2 9,9-双(甲氧甲基)茆的合成 文献 [3] 报道:在氢化钠催化下,9,9-双(羟甲基)茆与碘甲烷均相反应制备 9,9-双(甲氧甲基)茆. 氢化钠、碘甲烷昂贵,反应需要在惰性气体保护下进行,因此,本文设计用相转移催化方法合成 9,9-双(甲氧甲基)茆.

(1) 滴加顺序对反应的影响

9,9-双(羟甲基)茆 5 g,硫酸氢四丁基铵 0.125 g,硫酸二甲酯 5.6 g,10 g NaOH 的 50% 水溶液,甲苯 60 mL 保持不变,改变硫酸二甲酯和 NaOH 的加料顺序,结果如表 1 所示.

表 1 滴加顺序对反应的影响

滴加顺序	产量 /g	产率 %
滴加 NaOH 溶液	3.6	64
滴加硫酸二甲酯	4.0	71

(2) 催化剂对反应的影响

保持反应条件不变,改变相转移催化剂,考查相转移催化剂对反应的影响,结果如表 2 所示.

表 2 不同催化剂的反应结果

相转移催化剂	用量 /g	产量 /g	产率 %
溴化四乙基铵	0.080	3.6	64
溴化四丁基铵	0.125	3.9	69
硫酸氢四丁基铵	0.125	4.0	71

从表 2 可以看出: 在相同物质的量时,硫酸氢四丁基铵的催化效果好,溴化四丁基铵次之,溴化四乙基铵的催化效果差.

(3) NaOH用量对反应的影响

保持其他条件不变,考查 NaOH 用量对反应的影响. NaOH 用量对反应产率的影响如图 4 所示. 当 NaOH 的用量是 9,9-双(羟甲基)茱用量的 11 倍时,得到产物的产率最高,达到 71%.

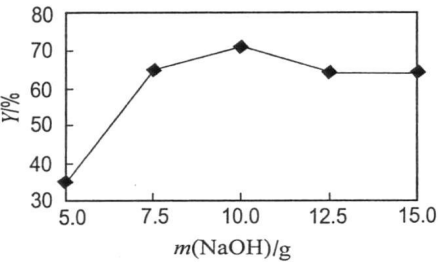


图 4 氢氧化钠用量对产率的影响
Fig. 4 Influence of NaOH quantities on productivity

(4) 反应温度对反应的影响

图 5 为反应温度与反应产率的关系图. 当温度在 15℃ 以下时,反应可以得到较好的产率,而当反应温度由 25℃ 升至 40℃ 时,9,9-双(甲氧甲基)茱的产率急剧下降,这可能是由于反应温度升高,硫酸二甲酯在碱性条件下水解的趋势变大造成的.

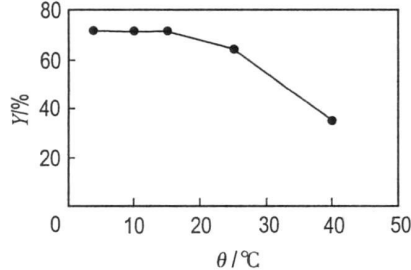


图 5 相转移催化反应温度对产率的影响
Fig. 5 Influence of phase transfer catalysis reacting temperature on productivity

2 结构表征

2.1 9,9-双(羟甲基)茱的结构表征

高效液相色谱分析 9,9-双(羟甲基)茱的纯度大于 99%. 用 400 MHz 核磁共振仪测定了 9,9-双(羟甲基)茱的核磁共振谱,结果如表 3 所示. 除—OH 上 H 的化学位移 4.16 与文献 [7 8] (0.25) 不一致外,其他相同. 测得该化合物的熔点为 144~145℃,也与文献 [7 8] 相同. 由此可以确定所合成的化合物是 9,9-双(羟甲基)茱.

表 3 9,9-双(羟甲基)茱的 ¹H-NMR 谱
Tab. 3 ¹H-NMR of 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene

化学位移	峰形	H 的个数	H 的位置
7.75	双峰	2	芳环上
7.68	双峰	2	芳环上
7.38	三峰	2	芳环上
7.28	三峰	2	芳环上
3.84	双峰	4	—CH ₂ —
4.16	三峰	2	—OH—

注: 溶剂为 CDCl₃

2.2 9,9-双(甲氧甲基)茱的结构表征

9,9-双(甲氧甲基)茱纯度大于 99.5%. 测定其 ¹H-NMR 谱如表 4 所示,与文献 [7 8] 报道数值一致. 测得其熔点为 99~100℃,也与文献 [7 8] 一致. 由此可以确定所合成的化合物是 9,9-双(甲氧甲基)茱.

表 4 9,9-双(甲氧甲基)茱的 ¹H-NMR 谱
Tab. 4 ¹H-NMR of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene

化学位移	峰形	H 的个数	H 的位置
7.72	双峰	2	芳环上
7.62	双峰	2	芳环上
7.35	三峰	2	芳环上
7.27	三峰	2	芳环上
3.63	单峰	4	—CH ₂ —
3.33	单峰	6	—CH ₃

注: 溶剂为 CDCl₃

3 9,9-双(甲氧甲基)茱作为给电子体性能的评价

用制得的 9,9-双(甲氧甲基)茱作为给电子体制备 Ziegler-Natta 催化剂,催化丙烯聚合反应. 用氮气充分置换装有转速 600 r/min 搅拌器的 2 L 不锈钢反应釜,加入 1.5 L 精制丙烯及 4.0 mL 三乙基铝的己烷溶液,加入催化剂 0.004 93 mmol (按钛计算),升温至 70℃,加入分压为 0.2 MPa 的氢气. 在此温度下聚合反应 1.5 h. 反应结束后,通冷却水将釜温降至室温,停止搅拌,排除未反应气体,反应产物经真空干燥得白色聚合物. 本实验合成的 9,9-双(甲氧甲基)茱的给电子体性能与文献报道的完全一致. 催化剂活性达每 g 催化剂催化 130 kg 丙烯,聚合物等规度为 97%.

4 工业生产工艺研究

合成 9,9-双(甲氧甲基)茱分两步反应. 第一步,由茱制备 9,9-双(羟甲基)茱,文献中用的溶剂及反应物都是经过严格的无水处理,在 N₂ 保

护下进行. 本实验所用的溶剂及反应物等都是工业品,所有操作在空气环境中进行, 9,9-双(羟甲基) 芴的产率与文献值相当,这为 9,9-双(羟甲基) 芴的工业生产提供了方便.

第二步,采用三相相转移催化的方法由 9,9-双(羟甲基) 芴合成 9,9-双(甲氧甲基) 芴,收率虽较文献 [3]采用 NaH催化碘甲烷醚化的方法低,但是所用的反应物如硫酸二甲酯、相转移催化剂等要便宜得多,且实验操作十分简单. 从工业生产角度考虑,该法无论是从原料成本还是从操作工艺上说,都是一种可行的好途径.

以本实验结果为基础,进行了工业生产工艺研究,提出一条清洁生产的新工艺,具有以下特点: (1) 原料成本低. (2) 生产过程简化,过程无腐蚀问题,无须惰性气体保护. (3) 所有的副产物都以固体形式回收,以便综合利用;所有的液体物包括水都可以回收循环使用. (4) 油与固体化合物的分离都采用先共沸蒸馏分离出油,而水 /固体物用过滤方法分离,有机物损失少,固体物 /液体物分离温度低,既不损坏固体物,又降低过程能耗. 这是一条无三废外排的清洁生产工艺,获得了国家发明专利^[9].

5 结 语

依本文工艺建设了一套 100 t/a 的生产装置,已产出 9,9-双(甲氧甲基) 芴含量 $\geq 99\%$ 的产品. 用它做给电子体制备工业聚合催化剂催化丙烯聚合,催化剂活性为每 g 催化剂可催化 130 kg 丙烯;聚丙烯等规度 97%. 产品已得到到国际市场的认可.

Preparation and properties of 9,9-bis(methoxymethyl) fluorene

GAO Zhan-xian^{* 1}, LI Jia-hui¹, YU Li-mei¹,
DONG Qing-xin², BAO Fu-bang², WANG Li-cai²

(1. School of Chem. Eng., Dalian Univ. of Technol., Dalian 116024, China;
2. Yingkou Xiangyang Cat. Co., Ltd., Yingkou 115005, China)

Abstract The preparation and properties of 9,9-bis(methoxymethyl) fluorene are studied. There are two steps in the synthesis of 9,9-bis(methoxymethyl) fluorene. Firstly, 9,9-bis(hydroxymethyl) fluorene is prepared through the reaction between fluorene and paraformaldehyde. Secondly, 9,9-bis(hydroxymethyl) fluorene is turned into 9,9-bis(methoxymethyl) fluorene with the three-phase transfer catalysis method. The Ziegler-Natta catalyst is prepared by 9,9-bis(methoxymethyl) fluorene as electron donor. Propene is polymerized in good effect, the activity is 130 kg PP per g catalyst and the isotacticity of the polymer exceeded 97% with the Ziegler-Natta catalyst. A novel synthesis technology for producing 9,9-bis(methoxymethyl) fluorene is presented, and an equipment is also constructed successfully, which can manufacture high quality of 9,9-bis(methoxymethyl) fluorene.

Key words 9,9-bis(hydroxymethyl) fluorene; 9,9-bis(methoxymethyl) fluorene; synthesis; phase transfer catalysis

参考文献:

[1] GIAMPIERO M. Process for the preparation of diethers US Pat 5371299 [P]. 1994-10-06
[2] GIAMPIERO M, ANTONIO C. Diether suitable for use in the preparation of Ziegler-Natta catalysts EP 728724 A1 [P]. 1996-06-16
[3] ENRICO A, GIULIO B, GIOVANNI B, *et al.* Process for the preparation of solid catalyst components for the polymerization of olefins EP 728770 B1 [P]. 1996-02-26
[4] 徐德民, 张明革, 韩世敏, 等. 用无外给电子体 Ziegler-Natta 催化剂催化丙烯聚合的研究 [J]. 高分子学报, 2000(2): 191-194
[5] 董庆鑫, 王立成, 王继东, 等. 一种新型的 Ziegler-Natta 丙烯聚合催化剂——二醚类催化剂的制备 [J]. 辽宁化工, 2001, 30(8): 335-336
[6] WESLEN B. Aldol reactions of formaldehyde in non-aqueous media II Base-catalyzed reaction of fluorene and nitrotoluenes with formaldehyde in dimethyl sulfoxide [J]. *Acta Chem Scand*, 1967, 21: 718-720
[7] GIAMPIETRO M, ENRICO A. Process for the preparation of solid catalyst components for the polymerization of olifens EP 0728770 A1 [P]. 1996-08-28
[8] GIAMPIETRO M, ENRICO A. Components and catalysts for the polymerization of olifens EP 0728770 A1 [P]. 1996-08-28
[9] 高占先, 李甲辉, 董庆鑫, 等. 三相相转移催化法合成 9,9-双(甲氧甲基) 芴: 中国发明专利 ZL01132630. 1 [P]. 2001-05-11