

文章编号: 2095-0411 (2011) 04-0019-04

偶氮二异丁酰 (N-乙醇) 胺的合成*

徐光辉¹, 朱国彪²

(1. 江苏华达化工集团 生产部, 江苏 常州 213033; 2. 常州大学 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 以偶氮二异丁腈和甲醇为原料, 经氯化亚砷催化下的醇解反应得到偶氮 2-甲基丙酸甲酯, 收率 90.6%; 将该酯化物和单乙醇胺经甲醇钠催化下的氨解反应得到偶氮二异丁酰 (2-乙醇) 胺, 收率 85.1%; 粗产品经水重结晶得到目标产品, 收率 84.5%。合成过程总收率 65% 以上, 产品纯度 99.4% 以上。

关键词: 醇解反应; 氨解反应; 偶氮二异丁酰 (N-乙醇) 胺; 重结晶

中图分类号: TQ 314 **文献标识码:** A

Study of the Synthesis of 2,2'-Azobis N-Ethanol-2-Methylpropionamide

XU Guang-hui¹, ZHU Guo-biao²

(1. Production Department, Jiangsu Huada Chemical Group Co. Ltd., Changzhou 213033, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemicals, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: 2, 2, -azobis 2-methyl propionate methyl ester was obtained with the ester yield of 90.6% by using azodiisobutyronitrile and methanol as raw materials and by alcoholysis reaction of thionyl chloride as catalyst. The above ester was ammonolysed with monoethanolamine to produce 2, 2'-azobis N-ethanol-2-methylpropionamide with the product yield of 85.1%. The desired product was obtained by recrystallization of the above product in water with the yield of 84.5%. The total yield of the desired product for this process is above 65% with the product purity above 99.4%.

Key words: alcoholysis reaction; ammonolysis reaction; 2, 2'-azobis N-ethanol-2-methylpropionamide; recrystallization

偶氮二异丁酰 (N-乙醇) 胺是一种新型安全高效的引发剂。目前工业常用引发剂是偶氮二异丁腈 (AIBN) 和过氧化苯甲酰 (BPO)。AIBN 具有分解温度低, 易燃易爆并放出有机氯化物的性质, 对人体伤害极大; BPO 是一种极不稳定的强氧化剂, 受热、摩擦和撞击时易燃烧爆炸, 生产运输及使用这两种引发剂的企业和单位发生了众多的燃烧爆炸事故^[1,2]。偶氮二异丁酰 (N-乙醇) 胺具有

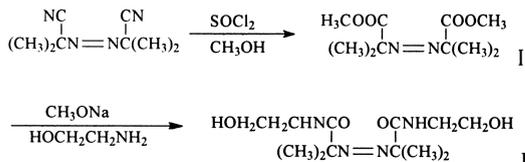
稳定、毒性小及分解温度高等特性, 有望替代上述两种工业引发剂, 成为一种新型安全高效的工业引发剂^[3]。

迄今为止国际上尚无偶氮二异丁酰 (N-乙醇) 胺产品成熟的工业化生产工艺, 国内几乎未见此产品合成的相关报道。本文以偶氮二异丁腈、甲醇为原料, 在氯化亚砷催化剂存在下合成了化合物 I, 化合物 I 在甲醇钠催化剂存在下和单乙醇胺反

* 收稿日期: 2011-09-26

作者简介: 徐光辉 (1964-), 男, 江苏武进人, 高级工程师。

应, 制得偶氮二异丁酰 (N-乙醇) 胺产品, 合成过程主反应如下^[4]:



1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器: Waters515 高效液相色谱仪 (美国沃特斯公司); WRS-2 微机熔点仪 (上海申光仪器仪表有限公司)。

试剂: 偶氮二异丁腈为工业品, 无水甲醇、氯化亚砷、单乙醇胺均为分析纯, 50% 甲醇钠/甲醇溶液 (自制)。

1.2 实验步骤

1.2.1 化合物 I 的合成

在 250mL 四口烧瓶中加入 37g AIBN, 92mL 无水甲醇, 在 25-30℃ 搅拌下 3h 滴加 54g 氯化亚砷, 滴加完在 30-35℃ 保温反应 6h。将反应液冷却至室温, 搅拌下加至 100mL 冰水中, 30min 后静置分层, 下层油层用水洗 3 次至接近中性, 静置分层, 油层用 5g 无水碳酸钠干燥得化合物 I 约 47g, 收率约 90%。

1.2.2 化合物 II 的合成

在 250mL 四口烧瓶中加入 15g 自制 50% 甲醇钠/甲醇溶液, 单乙醇胺 27.5g, 50-55℃ 搅拌下 1.5h 滴加 42g 化合物 I, 滴加完在 55-60℃ 保温反应 12h。将反应液冷却至室温, 搅拌下加至 100mL 冷水中, 20℃ 下搅拌 1h 后抽滤水洗得粗产品 (折干) 约 45g, 收率约 85%。

1.2.3 粗品精制

在 250mL 四口烧瓶中加入 45g 偶氮二异丁酰 (2-乙醇) 胺粗品, 100mL 水, 3g 活性炭, 加热至 75-80℃, 保温搅拌 1h, 70℃ 以上趁热过滤, 将滤液冷至 20℃ 以下析出产品, 过滤烘干得产品约 38g, 收率约 84.5%, 以 AIBN 计, 产品总收率约 65%。产品经液谱面积归一测定纯度在 99.4% 以上, 产品熔点在 144.0℃ 以上。

2 结果与讨论

2.1 AIBN 醇解反应影响研究

AIBN 结构中的氰基易在酸碱条件下水解成酰胺或羧酸, 在甲醇存在下氰基直接醇解为甲酯得化合物 I。实验初步考查了浓硫酸、氢氧化钠、乙醇钠、吡啶等多种酸碱催化剂对氰基醇解反应的影响, 结果表明上述催化条件下, 化合物 I 收率均低于 30%, 可能是由于这些催化剂中含有少量水分等原因。在氯化亚砷催化剂存在下, 化合物 I 收率较高, 表明 AIBN 醇解反应较充分。

2.1.1 氯化亚砷用量对 AIBN 醇解反应的影响

实验以 AIBN 和无水甲醇为原料, 考察了不同的氯化亚砷用量对化合物 I 合成收率的影响, 30-35℃ 保温反应 6h, 实验结果见图 1。

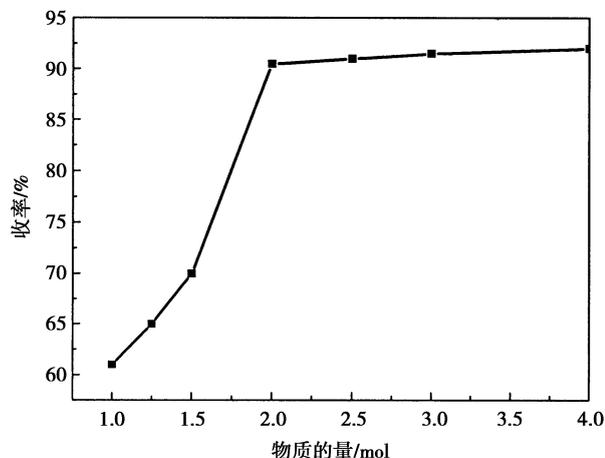


图 1 物质的量对化合物 I 收率的影响

Fig. 1 Effect of amount of substance on yield of I

图 1 看出, AIBN 醇解反应随氯化亚砷用量的增加, 化合物 I 收率加大。当氯化亚砷的量为 2.0mol 时, 化合物 I 收率为 90.6%。氯化亚砷用量继续增加, 化合物 I 收率增加不显著。综合考虑成本等因素, 实验确定最佳氯化亚砷用量为 $n(\text{AIBN}) : n(\text{氯化亚砷})$ 为 1 : 2.0。

2.1.2 温度对 AIBN 醇解反应的影响

实验在 $n(\text{AIBN}) : n(\text{氯化亚砷}) : n(\text{甲醇})$ 为 1 : 2 : 7 配比下, 考察不同的反应温度对化合物 I 合成收率的影响, 保温反应时间 6h, 实验结果见图 2。

图 2 可看出, 在实验选取的 10-60℃ 反应温度区间, 化合物 I 收率先增加后降低, 分析原因主要是低温条件下醇解反应速度较慢, 随反应温度增加, 化合物 I 收率增加; 40℃ 以上较高温下, 易发生氯化亚砷和甲醇的副反应, 生成氯甲烷、二氧化硫和氯化氢等气体, 导致产品收率的下降, 实验

确定的最佳反应温度为 30℃ 左右。

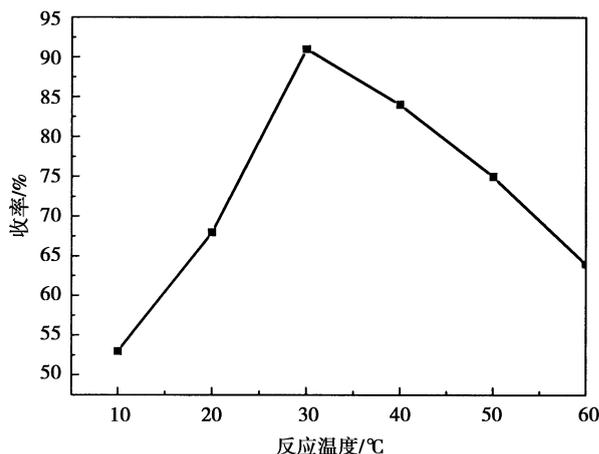


图 2 反应温度对化合物 I 收率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on yield of I

2.2 氨解反应影响研究

化合物 I 在催化剂的存在下, 和单乙醇胺发生氨解反应生成化合物 II。催化剂的种类及用量是影响氨解反应最主要的因素。

2.2.1 氨解反应催化剂的选择

实验选择了多种常用的工业碱催化剂进行氨解反应研究, 结果见表 1。

表 1 催化剂种类对氨解反应的影响

Table 1 Effect of the types of catalyst on the reaction

催化剂	收率/%	催化剂	收率/%
无	8.2	碳酸钠	23.3
碳酸钾	36.3	氢氧化钠	48.2
氢氧化钾	55.6	金属钠	83.5
甲醇钠	85.4	乙醇钠	85.3

表 1 可看出, 实验选择的催化剂对化合物 I 和单乙醇胺的氨解反应都有一定催化效果。金属钠、甲醇钠和乙醇钠催化剂存在下的产品收率较高, 可能是这 3 种催化剂和其它催化剂相比, 在反应体系中有较好的溶解性, 实验确定化合物 I 氨解反应最佳催化剂为甲醇钠。

2.2.2 氨解反应催化剂用量的影响

实验以化合物 I 和单乙醇胺为原料, 考察了甲醇钠不同用量对化合物 II 收率的影响, 保温反应 12h, 实验结果见表 2。

从表 2 数据及生产成本综合考虑, 实验选择的最佳催化剂用量 n (化合物 I) : n (催化剂) 为 1 : 0.75, 重复实验确定化合物 II 收率在 85% 以上。

表 2 催化剂用量对氨解反应的影响

Table 2 Effect of amount of catalyst on the reaction

n (化合物 I) : n (催化剂)	收率/%
1 : 0.25	42.5
1 : 0.50	83.5
1 : 0.75	85.1
1 : 1.00	85.3
1 : 1.25	85.5

2.2.3 单乙醇胺用量对氨解反应的影响

实验在 n (化合物 I) : n (催化剂) 为 1 : 0.75 条件下, 考察了不同单乙醇胺用量对化合物 II 收率的影响, 保温反应 12h, 实验结果见图 3。

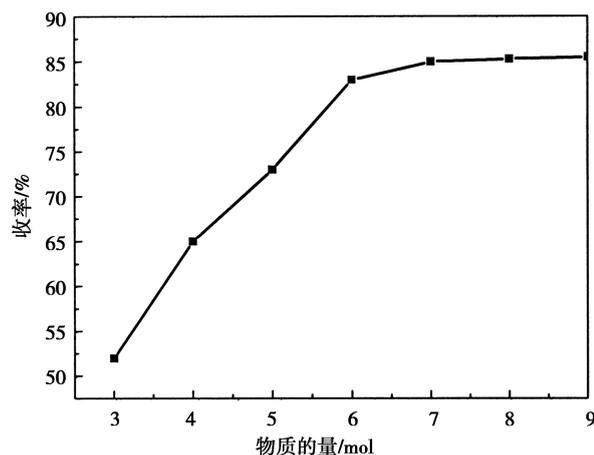


图 3 物质的量对化合物 II 收率的影响

Fig. 3 Effect of amount of substance on yield of II

图 3 确定的最佳单乙醇胺用量 n (化合物 I) : n (单乙醇胺) 为 1 : 7。

2.2.4 反应时间对氨解反应的影响

实验在 n (化合物 I) : n (催化剂) : n (单乙醇胺) 为 1 : 0.75 : 7 条件下, 考察了 50℃ 下不同保温反应时间对化合物 II 收率的影响, 实验结果见图 4。

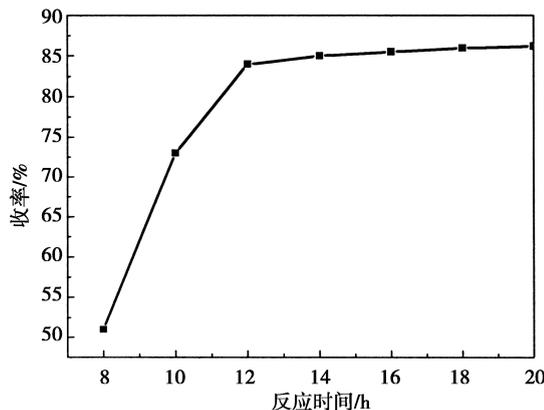


图 4 反应时间对化合物 II 收率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on yield of II

图 4 确定的最佳氨解反应时间为 12h。

2.2.5 反应温度对氨解反应的影响

实验在 n (化合物 I) : n (催化剂) : n (单乙醇胺) 为 1 : 0.75 : 7 条件下, 考察了不同反应温度对化合物 II 收率的影响, 保温反应 12h, 实验结果见图 5。

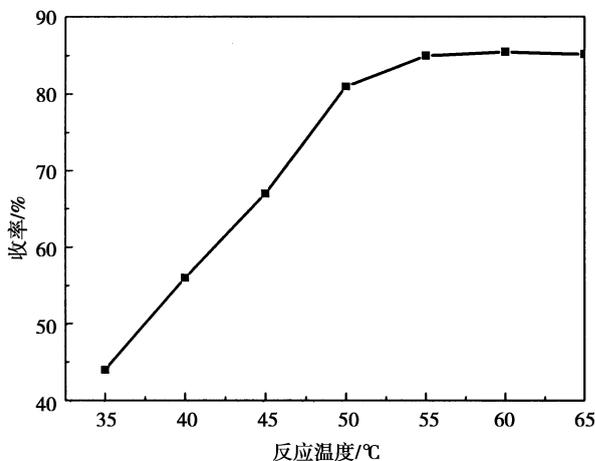


图 5 反应温度对化合物 II 收率的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on yield of II

图 5 看出, 实验条件下的最佳氨解反应温度在 55—60°C, 化合物 II 收率在 85% 以上。

2.3 化合物 II 的精制工艺研究

经两步合成反应, 获得的化合物 II 收率约为 75%, 产品熔点在 140—143°C, 实验对化合物 II 粗品的精制工艺进行了研究, 重结晶溶剂选择实验结果见表 3。

表 3 重结晶溶剂选择

Table 3 The recrystallization solvent selection of II

溶剂	收率/%	熔点/°C
甲醇	31.4	142.5
乙醇	28.3	142.5
丙酮	36.3	144.0
甲苯	38.2	143.0
氯仿	45.2	143.5
四氢呋喃	53.5	144.0
水	84.5	144.0

从表 3 可看出, 化合物 II 重结晶的最佳溶剂是

水。实验确定的重结晶工艺为: 45g 偶氮二异丁酰 (N-乙醇) 胺粗品, 150mL 水, 3g 活性炭, 加热至 75—80°C, 保温搅拌 1h, 70°C 以上趁热过滤, 将滤液冷至 20°C 以下析出产品, 过滤烘干得产品约 38g, 重结晶收率约 84.5%, 产品熔点在 144.0°C 以上。

3 结 论

以偶氮二异丁腈、甲醇和单乙醇胺为原料, 经氯化亚砷存在下的醇解和甲醇钠存在下的氨解两步反应, 制得偶氮二异丁酰 (N-乙醇) 胺, 产物熔点在 144.0°C 以上。

偶氮二异丁腈醇解反应中, n (偶氮二异丁腈) : n (氯化亚砷) : n (甲醇) 为 1 : 2 : 7, 25—30°C 搅拌下 3h 滴加完氯化亚砷, 30—35°C 保温反应 6h 以上, 反应产物经后处理得化合物 I, 收率 90.6%。氨解反应中, n (化合物 I) : n (甲醇钠) : n (单乙醇胺) 为 1 : 0.75 : 7, 50—55°C 下 1—1.5h 滴加完化合物 I 后, 55—60°C 保温反应 12h 以上, 反应产物经后处理得化合物 II 粗品, 收率 85.1%。45g 化合物 II 粗品, 100mL 水, 3g 活性炭, 75—80°C 保温搅拌 1h, 经后处理得化合物 II 收率为 84.5%, 产物熔点在 144.0°C 以上。以偶氮二异丁腈计, 目标产品总收率在 65% 以上。

参考文献:

[1] 朱洪法, 朱玉霞. 工业助剂手册 [M]. 北京: 金盾出版社, 2007.

[2] 章思规, 章伟. 精细化学品及中间体手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[3] Kondo Suguru, Hirose Seiji, Shiraki Kazuo. Azoamide Compounds and their Use as Polymerization Initiators; EP, 0957114A1 [P]. 1999-11-17.

[4] Maesawa Tsuneaki, Shiraki Kazuo, Shimamura Nobutaka. Azoamide Compounds and their Use for Producing Block Copolymers; US, 5973125A [P]. 1999-10-26.