

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2022.02.001

研究报告——生物质能源

2 种脂肪酸甲酯烯烃交叉复分解制备长链终端 烯烃化学品的对比研究

黄元波^{1,3}, 舒恒毅^{2,3}, 郑志锋^{3,4}, 刘守庆^{2,3}, 马海龙¹, 李豪¹

(1.集美大学 海洋装备与机械工程学院,福建 厦门 361021; 2.西南林业大学 材料科学与工程学院,云南 昆明 650224;
3.林业生物质资源高效利用技术国家地方联合工程研究中心;西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和
草原局重点实验室,西南林业大学,云南 昆明 650224; 4.厦门市现代农业生物质高值化技术重点实验室
(厦门大学);福建省生物质高值化技术工程研究中心(厦门大学);厦门大学 能源学院,福建 厦门 361102)

摘要:为实现烯烃交叉复分解直接应用于植物油甲酯中获取长链终端烯烃化合物,本研究分别以油酸甲酯(MO)和亚油酸甲酯(ML)为原料,通过烯烃交叉复分解反应制备长链终端烯烃化合物 1-癸烯(CM1)、1-庚烯(CM2)和 9-癸烯酸甲酯(CM3)。对 4 种典型的 Grubbs 催化剂,10 种短链液体烯烃底物以及不同的反应条件(反应温度、时间、催化剂用量和脂肪酸甲酯与烯烃底物物质的量之比)的影响规律进行对比分析,结果表明:4 种催化剂中第二代 Hoveyda-Grubbs 催化剂(C3)适合于 MO,第二代 Grubbs 催化剂(C2)适合 ML,10 种短链液体烯烃底物中丁香酚较有利于目标产物的生成。在反应温度 0℃、反应时间 20~60 min、催化剂用量 0.5%~1%以及 $n(\text{脂肪酸甲酯}):n(\text{丁香酚})$ 为 1:10~1:20 范围内,两种原料均可获得较佳的结果,MO 与 ML 的转化率最高均可达 99%,CM1、CM2 和 CM3 产率最高分别为 80%、92% 和 73%。

关键词:油酸甲酯;亚油酸甲酯;烯烃交叉复分解; α -烯烃;长链终端烯烃化合物

中图分类号:TQ35;S216

文献标志码:A

文章编号:1673-5854(2022)02-0001-08

引文格式:黄元波,舒恒毅,郑志锋,等. 2 种脂肪酸甲酯烯烃交叉复分解制备长链终端烯烃化学品的对比研究[J]. 生物质化学工程, 2022,56(2):1-8.

Comparison of Producing Long Chain Terminal Olefin Chemicals Through Cross-metathesis Among 2 Types of Fatty Acid Methyl Ester

HUANG Yuanbo^{1,3}, SHU Hengyi^{2,3}, ZHENG Zhifeng^{3,4}, LIU Shouqing^{2,3}, MA Hailong¹, LI Hao¹

(1.College of Marine Equipment and Mechanical Engineering,Jimei University,Xiamen 361021,China; 2.School of Materials Science & Engineering,Southwest Forestry University,Kunming 650224,China; 3.National Local Joint Engineering Research Center for Efficient Utilization of Forestry Biomass Resources;Key Laboratory for Highly-Efficient Utilization of Forest Biomass Resources in the Southwest China,National Forestry and Grassland Administration,Southwest Forestry University,Kunming 650224,China; 4.Xiamen Key Laboratory for High-valued Conversion Technology of Agricultural Biomass(Xiamen University);Fujian Provincial Engineering and Research Center of Clean and High-valued Technologies for Biomass;College of Energy,Xiamen University,Xiamen 361102,China)

Abstract:In order to realize the direct application of olefin cross-metathesis on preparation of long-chain terminal olefin compounds from the crude fatty acid esters of vegetable oils, methyl oleate(MO) and methyl linoleate(ML) were used as raw materials to prepare long-chain terminal olefin compounds 1-decene(CM1), 1-heptene(CM2) and methyl 9-decenoate(CM3) through olefin cross-metathesis reaction. 4 typical Grubbs catalysts, 10 short carbon chain fluid substrates were chosen and different reaction temperature, time, catalyst dosage and moles ratio of substrate as the reaction conditions were investigated and contrasted. The

收稿日期:2020-11-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31860190);国家重点研发计划资助项目(2016YFD0600802);云南省研发经费投入补助项目(2017YB236)

作者简介:黄元波(1977—),女,黑龙江双鸭山人,副教授,博士,硕士生导师,研究领域:生物质材料;E-mail:youthshow@163.com。

results showed that the second-generation Hovey-Grubbs catalyst (C3) and the second-generation Grubbs catalyst (C2) were suitable catalysts for raw materials MO and ML, respectively. Eugenol was the most appropriate partner among the 10 substrates for producing aim products. The influences of temperature, time, catalyst dosage and ratio of substrate were investigated, the suitable reaction conditions were reaction temperature 0 °C, time 20–60 min, catalyst dosage 0.5%–1% and the mole ratio of fatty acid ester to substrates 1:10–1:20, the highest conversion of MO and ML were 99%, and the yields of CM1, CM2 and CM3 were 80%, 92% and 73%, respectively.

Key word: methyl oleate; methyl linoleate; olefin cross-metathesis; α -olefin; high-carbon terminal olefin chemical

植物油脂中富含以油酸和亚油酸为主要成分的不饱和脂肪酸,通过甲酯化及分离提纯得到的不饱和脂肪酸甲酯是油脂化工行业最重要的原料之一,进一步借助环氧化^[1]、羟基化^[2]和加氢^[3]等方法可改性或合成各类高附加值化学品。烯烃复分解反应是重要的有机合成手段,主要包括烯烃开环聚合复分解、闭环复分解、交叉复分解(CM)等,其中交叉复分解可实现反应物双键两端的基团互换。近年来,随着以 Grubbs 催化剂为代表的稳定高效催化剂的开发,烯烃复分解反应已从无氧体系逐渐向有氧体系进行转变^[4–7]。这一转变拓宽了该反应的应用范围,学者们开始将烯烃交叉复分解应用于脂肪酸甲酯制取特殊结构的化合物。有研究人员利用高纯度乙烯与油酸甲酯进行烯烃交叉复分解反应,获得了 89% 的原料转化率和 78% 的 1-癸烯和 9-癸烯酸甲酯总产率^[8–9],也有研究者选取丙烯酸甲酯等液体短链烯烃为反应底物,制取一系列长链 α,ω -双基团化合物^[10–11]。从上述研究中发现,当前采用的脂肪酸甲酯种类单一,主要为含一个 C=C 的油酸甲酯,且反应条件苛刻,生产成本较高。油酸甲酯及亚油酸甲酯在多数情况下占植物油脂总质量的 70% 左右。与油酸甲酯相比,亚油酸甲酯分子在碳链 9 和 13 位含有两个 C=C。对比两种植物油甲酯原料的反应情况将对构建多烯烃交叉复分解反应体系具有重要意义。因此,本研究从原料及影响因素角度出发,以终端烯烃化合物 1-癸烯、1-庚烯和 9-癸烯酸甲酯为目标产物,对比分析油酸甲酯和亚油酸甲酯分别作为原料时,反应条件对多烯烃交叉复分解反应的影响规律,以期对烯烃交叉复分解反应直接应用于制备天然植物油脂脂肪酸酯提供参考。

1 实 验

1.1 原料、试剂与仪器

油酸甲酯(MO,纯度 99%),亚油酸甲酯(ML,纯度 97%),烯丙基三甲基硅烷(纯度 98%),二氯甲烷(纯度 99.9%),2-甲氧基丙烯(纯度 95%),氯乙烯,丙烯醇,烯丙基缩水甘油醚,苯乙烯,乙酸烯丙酯,丙烯腈,丙烯酸甲酯,丁香酚,十四烷(纯度 99%),均购于阿拉丁化学试剂公司。第一代 Grubbs 催化剂(C1)、第二代 Grubbs 催化剂(C2)、第二代 Hoveyda-Grubbs 催化剂(C3)和第一代 Hoveyda-Grubbs 催化剂(C4)购自百灵威科技有限公司。油酸甲酯与亚油酸甲酯贮存于 -5 °C,催化剂和其他烯烃底物储存于 5 °C。

ZNCL-GS 智能加热磁力搅拌器;SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵;RE-2000A 型旋转蒸发仪;V3491 双排管;GC7090Plus 气相色谱仪,中国浙江福立公司。

1.2 烯烃复分解反应

反应通过双排管技术在氮气保护下进行,反应溶液均在手套箱中配制,称取一定量(0.1%~3%,以原料脂肪酸甲酯物质的量计)的催化剂至史莱克试管,随后加入 0.2 mmol 脂肪酸甲酯、一定量(n (脂肪酸甲酯): n (烯烃)=1:1~1:20)烯烃底物和 3 mL 二氯甲烷(含 0.01 g 十四烷)。将试管从手套箱中取出连接至双排管在一定温度(0~50 °C)下搅拌一定反应时间(10~120 min),收集产物使用带有 FID 检测器的气相色谱仪(GC-FID)进行分析。

1.3 分析方法

1.3.1 GC 分析 气相色谱(GC)表征使用 RB-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μ m),火焰电离检测器(FID)检测组分。进样口温度 250 °C,检测器温度 270 °C,柱箱升温程序如下:初始温度 60 °C,保持 5 min,以 20 °C/min 升温至 220 °C 并保持 10 min。分流比为 30:1,载气为氮气。用面积归一化法及校正因子对产物及原料定量。

1.3.2 校正因子及产率计算方法 通过查阅各物质的有效碳数表计算目标产物 1-癸烯(CM1)、1-庚烯(CM2)、9-癸烯酸甲酯(CM3)与原料 MO、ML 相对于内标物十四烷的校正因子(f),通过面积归一化法可得到较精确的产率和转化率。由气相色谱仪分析结果计算得到 MO、ML 转化率和 CM1、CM2、CM3 产率,计算公式如下:

$$\varphi = 1 - (S_i \times f_i \times m_0) / (S_0 \times m_i) \times 100\% \tag{1}$$

$$Y = (S_j \times f_j \times m_0) / (M_j \times n_i \times S_0) \times 100\% \tag{2}$$

式中: φ —转化率,%; Y —产率,%; S_i —原料(MO、ML)的峰面积; f_i —原料的校正因子; m_0 —初始加入的十四烷质量,g; S_0 —内标物的峰面积; m_i —原料初始质量,g; S_j —产物(CM1、CM2、CM3)的峰面积; f_j —产物的校正因子; M_j —产物的相对分子质量,g/mol; n_i —原料物质的量,mol。

2 结果与讨论

2.1 脂肪酸甲酯的自复分解反应筛选催化剂

通过原料 MO 和 ML 的自复分解反应^[12]考察 4 种典型烯烃复分解商业催化剂的活性(图 1)。

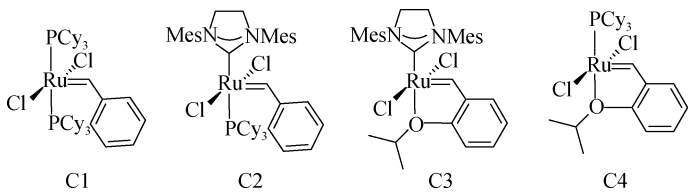


图 1 4 种常用高效烯烃复分解催化剂

Fig. 1 4 types of highly efficient ruthenium-catalysts

反应在室温下进行,反应时间为 20 min,催化剂用量为 1%,结果如下:当催化剂为 C4 时,MO 和 ML 的转化率较低分别为 12% 和 14%;催化剂为 C1 时 MO 和 ML 的转化率均为 0;催化剂为 C2 时,MO 和 ML 的转化率分别为 68% 和 84%;催化剂为 C3 时,MO 和 ML 的转化率分别为 69% 和 94%。由数据可以看出,C2 和 C3 在该体系下催化效率较高。对比结构可知,第一代 Grubbs 催化剂(C1)具有两个三环己基膦配体,当配体离去时,催化剂形成络合空位,MO 和 ML 中的亲核基团氧原子有了进攻空间,催化剂结构被破坏,失去催化能力。第一代 Hoveyda-Grubbs 催化剂(C4)在 C1 的基础上将一个三环己基膦配体置换为一个氧异丙基螯合配体,当氧异丙基配体离去,催化剂虽然具有络合空位,但其空间与电子效应不利于氧的进攻,只有当三环己基膦配体离去才会被氧进攻,由于两个配体解离速率不同,只有少量的催化剂未被破坏,因此只观察到少量的 MO 和 ML 转化。C2 和 C3 具有的富电子基团氮杂环卡宾配体能在催化剂的配体解离后,保护中心金属不易受到原料中氧原子进攻其络合空位^[6,13-14]。对比相同催化剂下 MO 和 ML 的转化率发现,ML 转化率明显高于 MO,这是因为 ML 上的两个双键会形成更多的自复分解产物,促使反应向右进行,达到反应平衡时的转化率更高。故后续烯烃复分解反应以 C2 和 C3 作为催化剂进行研究。

2.2 脂肪酸甲酯烯烃交叉复分解反应过程分析

原料 MO 和 ML 与终端烯烃底物的交叉复分解(CM)反应过程如图 2 所示。

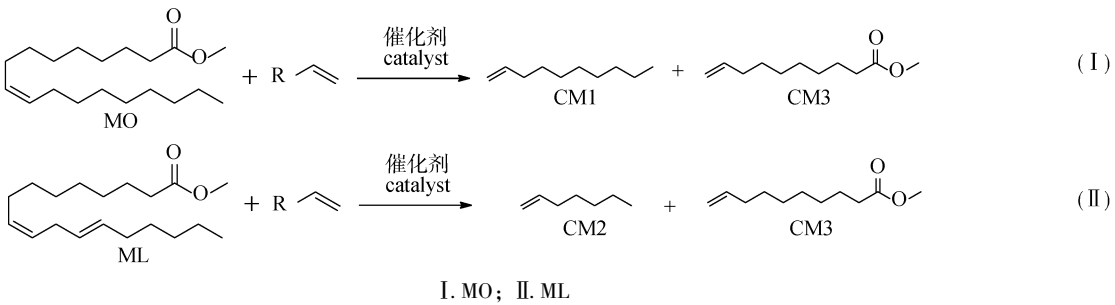


图 2 脂肪酸甲酯烯烃交叉复分解反应

Fig. 2 Cross compound decomposition reaction of fatty acid methyl ester olefin

由图 2 可知,终端烯烃底物的亚甲基连接至油酸甲酯的 C=C 双键上获得目标产物 CM1 和 CM3,终端烯烃底物的亚甲基连接至亚油酸甲酯的 C=C 双键上获得目标产物 CM2 和 CM3。GC-FID 结果如图 3 所示,目标产物 CM1、CM2、CM3 以及内标物十四烷和原料 MO、ML 的出峰时间分别为 9.382、3.238、12.988、13.806、21.813 和 22.232 min,其中,亚油酸甲酯的含量过低导致峰的强度很低,在图中不易看出。结果表明:反应物与产物互不干扰,GC 分析可定量和定性分析油酸甲酯和亚油酸甲酯与烯烃交叉复分解反应。

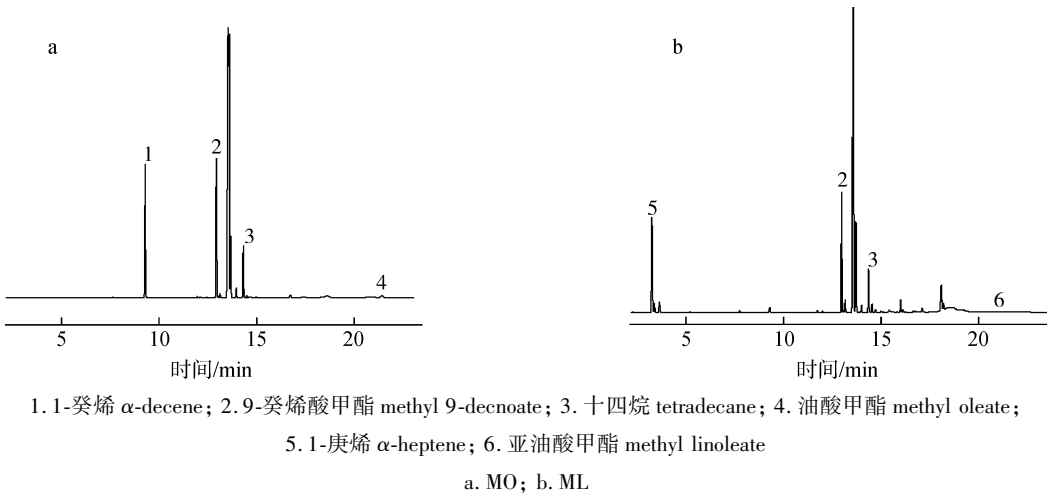


图 3 不同原料的产物气相色谱图

Fig.3 GC-FID graph of products of different raw materials

2.3 不同条件对 2 种脂肪酸甲酯烯烃交叉复分解反应的影响

2.3.1 烯烃底物与催化剂类型 具有不同化学基团的短链液体烯烃化合物成本较低、易获取,是本反应中理想的底物。不同短链烯烃底物对反应的影响效果差异较大,为寻找有利的底物,本研究选取 10 种不同基团的短链烯烃,它们分别与重要的化学基团(卤素、羟基、氰基、羧基、醚、苯环等)相连而成。采用 C3 为催化剂,摩尔分数 1%,按 1.2 节操作,分别催化 0.2 mmol MO、ML 与 2 mmol 烯烃底物进行的烯烃交叉复分解反应,在 0 ℃下反应 20 min,结果见表 1。

表 1 不同底物对 2 种脂肪酸甲酯烯烃交叉复分解的影响(C3 为催化剂)

底物 substrate	MO			ML		
	转化率/%	CM1 产率/%	CM3 产率/%	转化率/%	CM2 产率/%	CM3 产率/%
	conversion	CM1 yield	CM3 yield	conversion	CM2 yield	CM3 yield
2-甲氧基丙烯 2-methoxypropylene	43	0	0	62	0	0
氯丙烯 allyl chloride	58	14	14	49	4	6
丙烯酸甲酯 methyl acrylate	79	2	1	95	3	2
乙酸烯丙酯 allyl acetate	48	12	12	96	10	13
烯丙基缩水甘油醚 allyl glycidyl ether	28	2	2	51	2	2
丙烯醇 allyl alcohol	24	1	2	36	1	2
苯乙烯 styrene	59	40	37	72	19	23
丁香酚 eugenol	96	78	76	99	49	72
烯丙基三甲基硅烷 allyltrimethylsilane	89	34	34	93	19	28
丙烯腈 acrylonitrile	44	3	2	45	1	1

由表 1 可知,除了底物为氯丙烯时,MO 转化率(58%)高于 ML(49%),其余 9 种底物的结果均为 ML 的转化率高于 MO,乙酸烯丙酯为底物时两者转化率相差最大,ML 转化率为 96%,MO 为 48%,这是因为 ML 生成的产物更多,反应易向右进行,转化率更高。对比目标产物产率发现,以

2-甲氧基丙烯为例,尽管 MO 转化率为 43%,ML 转化率为 62%,但未观察到目标产物产率,类似底物共有 5 种(2-甲氧基丙烯、丙烯酸甲酯、烯丙基缩水甘油醚、丙烯醇和丙烯腈),推测该 5 种底物使反应向副反应方向进行从而不利于目标产物的生成;其余 5 种底物均观察到 MO 的目标产物产率高于 ML,以氯丙烯为例,原料 MO 的 CM1 和 CM3 产率均为 14%,ML 的 CM2 和 CM3 产率分别为 4% 和 6%。从各自原料来看,以获得产率最高的底物丁香酚为例,发现 CM1 产率均略高于 CM3,而 CM2 均低于 CM3,除丙烯酸甲酯(产率相差 1 个百分点)外,其他 9 种底物均满足这一规律。对比不同底物结果,除了丁香酚、苯乙烯外,其余底物获得的目标产物产率并不理想。由上可知,底物对反应的进行方向有显著影响^[15],而催化剂种类对反应是否发生有决定作用。因此,本研究继续采用高效的催化剂 C2 催化反应以考察催化剂种类对反应的影响程度和差异。

在与催化剂 C3 相同的催化条件,以 C2 为催化剂探究烯烃底物对烯烃交叉复分解反应的影响,结果见表 2。由表 2 可知,对于原料转化率,10 种底物都满足 ML 转化率高于 MO 的规律,相差最大的是烯丙基缩水甘油醚,ML 和 MO 转化率分别为 42% 和 22%,最小的是丁香酚分别为 97% 和 99%,造成以上差距是两种原料的结构差异导致的。对于目标产物产率,以 2-甲氧基丙烯为例,MO 和 ML 的转化率分别为 60% 和 76%,目标产物产率仍不超过 5%,在产率同样未超过 5% 的其它底物中(同 C3)均观察到相似结果;对有利于目标产物生成的底物,以丁香酚为例,MO 的 CM1 和 CM3 产率分别为 58% 和 66%,低于 ML 的 CM2(78%)和 CM3(68%),该结果与 C3 为催化剂时相反,这表明不同催化剂种类适用于不同的原料,即催化剂 C3 较适于原料 MO,而 C2 适于 ML。

表 2 不同底物对 2 种脂肪酸甲酯烯烃交叉复分解的影响(C2 为催化剂)

Table 2 Influence of olefin substracts on olefin cross-metathesis catalyzed by C2 catalyst

底物 substrate	MO			ML		
	转化率/% conversion	CM1 产率/% CM1 yield	CM3 产率/% CM3 yield	转化率/% conversion	CM2 产率/% CM2 yield	CM3 产率/% CM3 yield
2-甲氧基丙烯 2-methoxypropylene	60	5	4	76	1	1
氯丙烯 allyl chloride	43	10	12	51	6	5
丙烯酸甲酯 methyl acrylate	89	5	7	94	7	3
乙酸烯丙酯 allyl acetate	38	5	6	55	4	4
烯丙基缩水甘油醚 allyl glycidyl ether	22	1	1	42	5	5
丙烯醇 allyl alcohol	40	10	6	46	6	6
苯乙烯 styrene	56	34	37	68	41	23
丁香酚 eugenol	97	58	66	99	78	68
烯丙基三甲基硅烷 allyltrimethylsilane	44	5	8	74	12	8
丙烯腈 acrylonitrile	62	5	4	77	5	3

以上分析说明,原料转化率的差异主要取决于原料 MO 与 ML 的结构,底物烯烃是影响反应方向的主要因素,丁香酚较有利于目标产物生成,催化剂 C2 较适于原料 ML 而 C3 适于 MO。在较适宜的条件下,原料转化率和目标产物产率分别可达到 95% 及 65% 以上。为获得较高 MO 转化率和目标产物产率,选用丁香酚和较优的催化剂进行后续考察(即 MO 选用 C3 催化剂,ML 选用 C2 催化剂)。

2.3.2 反应温度 在催化剂摩尔分数 1%,0.2 mmol 脂肪酸甲酯,*n*(脂肪酸甲酯):*n*(丁香酚)=1:10,反应时间 20 min 下,考察反应温度对烯烃交叉复分解反应的影响,结果见表 3。由表可知,当原料为 MO 时,温度影响较小,MO 转化率始终保持在 97% 以上;当原料为 ML 时,ML 转化率随温度上升而下降,从 0℃时的 99% 下降至 50℃时的 73%,这是因为 ML 的产物复杂,一些小分子产物在温度升高后,反应活性增加,与具有络合空位的催化剂中间体发生反应,破坏催化剂结构,使其失去催化能力,因此表现为高温下转化率下降。对于两类原料的目标产物产率,随着温度上升均有明显的下降趋势(ML 为原料,50℃时产物 CM3 除外),底物为 MO 时,CM1 和 CM3 的产率分别从 0℃时的 58% 和 60% 下降至 50℃时的 7% 和 11%,原因是终端烯烃化合物不稳定,温度升高后会继续反应生成更稳定的长链化合

物,导致目标产物产率下降^[16]。原料为 ML 时的下降现象较 MO 的幅度小,可能的原因是催化剂失去催化能力,反应停止,以及原料 ML 的小分子产物更易发生副反应,阻止了目标产物产率下降,因此 0 ℃ 为较合适的反应温度。

2.3.3 反应时间 在反应温度 0 ℃ 下,其他条件同 2.3.2 节,考察时间对烯烃交叉复分解反应的影响,结果见表 3。由表可知,MO 和 ML 转化率在 60 min 后均达到 97%,之后不再随时间变化。当原料为 MO 时,CM1 产率在 20 min 内达到最高为 80%,然后随时间增加不断下降至 60 min 时的 58%,而 CM3 产率则从 20 min 时的 44% 增长至 120 min 时的 71%,该现象说明在 MO 为原料的反应体系中,CM3 较 CM1 稳定,因此在延长反应时间后部分 CM1 转化为 CM3;当原料为 ML 时,CM2 和 CM3 产率均在 20 min 时达到最高,分别为 92%、58%,这可能是因为在以 ML 为原料的反应体系中,CM2 和 CM3 均参与到众多副反应中,因此 20~60 min 为较合适的反应时间。

2.3.4 催化剂用量 在反应温度 0 ℃ 下,其他条件同 2.3.2 节,考察催化剂用量对烯烃交叉复分解反应的影响,结果见表 3。

表 3 不同反应条件对 2 种脂肪酸甲酯烯烃交叉复分解的影响

反应条件 reaction condition		MO			ML		
		转化率/%	CM1 产率/%	CM3 产率/%	转化率/%	CM2 产率/%	CM3 产率/%
		conversion	CM1 yield	CM3 yield	conversion	CM2 yield	CM3 yield
反应温度 reaction temperature	0 ℃	97	58	60	99	80	55
	20 ℃	97	58	58	90	83	41
	30 ℃	97	34	33	87	78	40
	40 ℃	98	16	12	74	65	39
	50 ℃	98	7	11	73	55	51
反应时间 reaction time	10 min	84	63	47	97	61	42
	20 min	90	80	44	95	92	58
	30 min	94	68	59	97	64	45
	60 min	97	58	67	99	71	40
	120 min	97	59	71	99	66	44
催化剂用量 catalyst dosage	0.1%	25	24	20	44	14	19
	0.3%	53	41	44	58	20	28
	0.5%	76	58	73	92	46	47
	1%	94	76	54	97	64	45
	3%	94	75	69	99	52	39
n (脂肪酸甲酯): n (丁香酚) n (fatty acid ester): n (eugenol)	1:1	90	15	15	97	32	11
	1:3	98	33	53	99	47	31
	1:5	99	27	60	99	46	43
	1:10	97	70	73	97	64	45
	1:20	96	59	62	95	57	61

由表 3 中数据可知,催化剂用量对反应影响较大,MO 与 ML 受影响趋势较一致,随着催化剂用量从 0.1% 提升至 1%,原料转化率和目标产物产率均随催化剂用量增加而上升。当原料为 ML 时,转化率和 CM2、CM3 产率分别从催化剂用量 0.1% 时的 44%,14% 和 19% 上升至用量 1% 时的 97%,64% 和 45%;原料为 MO 时,转化率和 CM1、CM3 产率分别从催化剂用量 0.1% 时的 25%,24% 和 20% 上升至用量 1% 时的 94%,76% 和 54%。催化剂用量继续增加至 3% 时,除原料为 MO 时 CM3 产率出现上升,其余转化率和目标产物产率均保持不变或略有下降,导致该现象的原因是催化剂用量过多,大量的催化剂同时解离配体,整个反应体系活化能迅速下降,多种产物生成导致目标产物选择性下降^[17-18],故催化剂用量较佳范围为 0.5%~1%。

2.3.5 脂肪酸甲酯与丁香酚物质的量比 在反应温度 0 ℃ 下,其他条件同 2.3.2 节,考察脂肪酸甲酯与丁香酚物质的量之比(底物比)对烯烃交叉复分解反应的影响,结果见表 3。由表可知,底物比对目标产物选择性有显著影响,而对原料转化率影响较小,两种原料转化率均保持在 90% 以上。在底物比为 1:1 ~ 1:10 阶段,目标产物产率随底物比增加而上升,当原料为 MO 时,CM1 和 CM3 产率分别从 15% 和 15% 上升至 70% 和 73%;原料为 ML 时,CM2 和 CM3 产率从 32% 和 11% 上升至 64% 和 45%。当底物比继续上升至 1:20 时,除原料为 ML 时的 CM3 产率略有上升外,其余产率都出现下降。底物结构和烯烃交叉复分解的特性决定目标产物的高选择性需要较高的底物比(1:10)^[19-20],原因是受底物双键所连基团的影响,不同底物参与反应难易程度不同,丁香酚的大位阻基团可能阻碍了催化剂与底物的络合,导致反应更多地向自复分解方向进行,因而需要加入更多的底物参与反应。然而当底物加入过多,丁香酚自复分解的产物使其发生异构,生成的产物不再是终端烯烃,进而导致目标产物产率下降。

总体来看,原料 MO 和 ML 的转化率和相应的目标产物产率受各反应条件影响的趋势大体一致。在较优条件下,二者转化率均在 95% 左右,目标产物属于动力学控制产物,因此需要在短时间范围内(20 ~ 60 min)及较低温度(0 ℃)下才可以获取高选择性,同时,最佳催化剂用量为 0.5% ~ 1%,底物比范围为 1:10 ~ 1:20。

3 结论

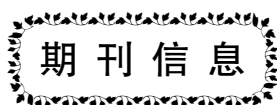
3.1 将油酸甲酯(MO)和亚油酸甲酯(ML)这两种脂肪酸甲酯与选取的 10 种短链烯烃底物通过烯烃交叉复分解反应制得终端烯烃化合物 1-癸烯(CM1)、1-庚烯(CM2)及 9-癸烯酸甲酯(CM3),实验考察了底物和催化剂类型对反应的影响。结果表明:10 种底物中,丁香酚有利于目标产物生成;4 种典型的烯烃复分解催化剂中,第二代 Hoveyda-Grubbs 催化剂(C3)较适合于 MO,而第二代 Grubbs 催化剂(C2)适合于 ML。

3.2 常规反应条件(反应温度、反应时间、催化剂用量和脂肪酸甲酯与烯烃底物物质的量之比)对两种原料的影响趋势几乎一致,获取较佳目标产物产率的反应条件为:反应温度 0 ℃、反应时间 20 ~ 60 min、催化剂用量 0.5% ~ 1%、 $n(\text{脂肪酸甲酯}):n(\text{丁香酚})$ 为 1:10 ~ 1:20,在该条件下 MO 和 ML 转化率均可达 90%,目标产物 CM1、CM2 和 CM3 产率均在 60% 左右。

参考文献:

- [1] 魏静,阎杰,冯晓萌,等.无溶剂体系中废弃油脂的环氧化改性[J].粮食与油脂,2019,32(1):69-72.
- [2] 张飞,胡云,刘承果,等.羟基化木本油脂的合成及其结构表征[J].林产化学与工业,2018,38(6):27-32.
- [3] 谷婷婷,宋焕玲,丑凌军.油脂加氢催化剂研究进展[J].分子催化,2020,34(3):242-251.
- [4] KEITZ B K, ENDO K, PATEL P R, et al. Improved ruthenium catalysts for Z-selective olefin metathesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(1):693-699.
- [5] GESSLER S, RANDL S, BLECHERT S. Synthesis and metathesis reactions of a phosphine-free dihydroimidazole carbene ruthenium complex[J]. Tetrahedron Letters, 2000, 41(51):9973-9976.
- [6] KUHN K M, CHAMPAGNE T M, HONG S H, et al. Low catalyst loadings in olefin metathesis: Synthesis of nitrogen heterocycles by ring-closing metathesis[J]. Organic Letters, 2010, 12(5):984-987.
- [7] SCHWAB P, FRANCE M B, ZILLER J W, et al. A series of well-defined metathesis catalysts-synthesis of $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}_3)_2]$ and its reactions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1995, 34(18):2039-2041.
- [8] THOMAS R M, KEITZ B K, CHAMPAGNE T M, et al. Highly selective ruthenium metathesis catalysts for ethenolysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(19):7490-7496.
- [9] PARK C P, VAN WINGERDEN M M, HAN S, et al. Low pressure ethenolysis of renewable methyl oleate in a microchemical system[J]. Organic Letters, 2011, 13(9):2398-2401.
- [10] RYBAK A, MEIER M A R. Cross-metathesis of fatty acid derivatives with methyl acrylate: Renewable raw materials for the chemical industry[J]. Green Chemistry, 2007, 9(12):1356-1361.
- [11] JACOBS T, RYBAK A, MEIER M A R. Cross-metathesis reactions of allyl chloride with fatty acid methyl esters: Efficient synthesis of α, ω -difunctional chemical intermediates from renewable raw materials[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 353(1):32-35.

- [12] 舒恒毅,郑志锋,刘守庆,等. 油酸甲酯烯烃交叉复分解制备烯烃化学品中底物影响机制探究[J]. 林产化学与工业,2021,41(3): 11-18.
- [13] NASCIMENTO D L, FOGG D E. Origin of the breakthrough productivity of ruthenium-cyclic alkyl amino carbene catalysts in olefin metathesis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(49): 19236-19240.
- [14] HONG S H, DAY M W, GRUBBS R H. Decomposition of a key intermediate in ruthenium-catalyzed olefin metathesis reactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(24): 7414-7415.
- [15] CHATTERJEE A K, CHOI T L, SANDERS D P, et al. A general model for selectivity in olefin cross metathesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(37): 11360-11370.
- [16] DESHMUKH P H, BLECHERT S. Alkene metathesis: The search for better catalysts[J]. Dalton Transactions, 2007(24): 2479-2491.
- [17] JAWICZUK M, MODZIKOWSKA K, TRZASKOWSKI B. Impact of the olefin structure on the catalytic cycle and decomposition rates of Hoveyda-Grubbs metathesis catalyst[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(23): 13062-13069.
- [18] JAWICZUK M, MARCZYK A, TRZASKOWSKI B. Decomposition of ruthenium olefin metathesis catalyst[J]. Catalysts, 2020, 10(8): 887-942.
- [19] DUY L, CHANATIP S, KEN T, et al. Efficient conversion of renewable unsaturated fatty acid methyl esters by cross-metathesis with eugenol [J]. ACS Omega, 2018, 3(9): 11041-11049.
- [20] OGBA O M, WARNER N C, O'LEARY D J, et al. Recent advances in ruthenium-based olefin metathesis[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(12): 4510-4544.



《生物质化学工程》征订启事

《**生物质化学工程**》是由国家林业和草原局主管,中国林业科学研究院林产化学工业研究所主办的面向国内外公开发行的全国生物质化工行业的技术类刊物。主编周永红博士,名誉主编宋湛谦院士,蒋剑春院士。双月刊,A4开本,66页,订价10.00元/期,全年60元,邮发代号28-205,中国标准连续出版物号CN 32-1768/S,国际标准连续出版物号ISSN 1673-5854。

办刊宗旨 认真执行国家的有关方针政策,及时反映生物质化工科学技术成就,报道重要科学实验和学术研究成果,评述国际国内发展动向,促进学术交流。

办刊方针 理论与实践相结合,普及和提高相结合,引导技术潮流,促进行业发展。

主要栏目 研究报告、综述评论、简讯等。

报道内容 可再生的木质和非木质生物质资源的化学加工与利用,包括生物质能源、生物质化学品、生物质新材料、生物质天然活性成分和制浆造纸等。主要报道内容为松脂化学、生物质能源化学、生物质炭材料、生物基功能高分子材料、胶黏剂化学、森林植物资源提取物化学利用、环境保护工程、木材制浆造纸为主的林纸一体化和林产化学工程设备研究设计等方面的最新研究成果。

读者对象 适于从事生物质化学工业、林产化学工业、林业、农业、森工、能源、轻工、化工、环保、医药、食品、土产、商检、外贸等行业从事科研、教学、生产、经营、设计工作等相关人士阅读。

地址:210042 南京市玄武区锁金五村16号 中国林科院林化所内《生物质化学工程》编辑部

电话:025-85482492

E-mail:bce@vip.163.com

http://www.bce.ac.cn