

亚油酸甲酯烯烃复分解制备长链终端烯烃化合物

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

(1. 西南林业大学材料科学与工程学院, 昆明 650224; 2. 西南林业大学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, 昆明 650224; 3. 厦门大学能源学院, 厦门市现代农业生物质高值化技术重点实验室, 福建省生物质高值化技术工程研究中心, 福建 厦门 361102; 4. 集美大学机械与能源工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要:对亚油酸甲酯通过烯烃交叉复分解反应制备长链终端烯烃化合物 1-庚烯和 9-癸烯酸甲酯进行反应路线探究和工艺优化。通过对比 10 种底物分别与油酸甲酯和亚油酸甲酯的反应, 以及以亚油酸甲酯为原料 4 种典型的商业烯烃复分解反应催化剂催化效果的对比, 确定了反应底物和催化剂。采用单因素实验探究了反应温度、反应时间、催化剂用量和底物比对亚油酸甲酯烯烃复分解反应的影响, 并通过正交实验对工艺条件进行了优化。结果表明:丁香酚是最佳的反应底物, 原料转化率均达到 95% 以上; 在 4 种典型的商业烯烃复分解反应催化剂中, 第二代 Grubbs 催化剂能高效稳定地催化反应; 亚油酸甲酯烯烃复分解制备长链终端烯烃化合物的最佳工艺条件为反应温度 0℃、反应时间 60 min、催化剂用量 3% (以原料物质的量计)、底物比 1:20 (原料与底物物质的量比), 在此条件下亚油酸甲酯转化率、1-庚烯产率和 9-癸烯酸甲酯产率分别为 99%、74% 和 43%。

关键词:亚油酸甲酯; 烯烃交叉复分解反应; 长链终端烯烃化合物

中图分类号: TQ221.2; TQ225.24 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)10-0051-07

Preparation of long-chain terminal olefin compounds by olefin metathesis of methyl linoleate

SHU Hengyi^{1,2}, ZHENG Zhifeng^{2,3}, LIU Shouqing^{1,2}, MA Hailong⁴, LI Hao⁴, HUANG Yuanbo^{2,4}

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

Abstract: The long-chain terminal olefin compounds 1-heptene and methyl 9-decanoate were prepared by methyl linoleate through the cross metathesis reaction of olefins, and the reaction route was explored and the process was optimized. The reactions of 10 substrates with methyl oleate and methyl linoleate respectively, and the 4 typical commercial olefin metathesis catalysts with methyl linoleate as raw material were compared so as to determine the substrate and catalyst. The effects of reaction temperature,

收稿日期: 2020-11-20; 修回日期: 2021-05-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(31860190, 31670599); 国家重点研发计划项目(2016YFD0600802); 云南省研发经费投入补助项目(2017YB236); 云南省重大科技专项计划项目(2018ZG003); 云南省可再生能源发展专项基金项目(云财产业[2015]86号)

作者简介: 舒恒毅(1994), 男, 在读硕士, 研究方向为生物质能源与化学转化(E-mail) shuhengyi45@163.com。

通信作者: 黄元波, 副教授, 硕士生导师(E-mail) youthshow@163.com。

reaction time, catalyst dosage and substrate ratio on the reaction were explored by single factor experiment, and the process conditions were optimized through orthogonal experiment. The results showed that eugenol was the best reaction substrate, and the conversion rate of raw materials reached more than 95%. Among the 4 typical commercial olefin metathesis catalysts, the second-generation Grubbs catalyst could efficiently and stably catalyze the reaction. The optimal reaction conditions were obtained as follows: reaction temperature 0 °C, reaction time 60 min, catalyst dosage 3% (based on the molar weight), substrate ratio 1:20 (molar ratio of raw material to substrate). Under these conditions, the conversion rate of methyl linoleate and the yields of methyl 1-heptene and methyl 9-decenoate were 99%, 74% and 43%, respectively.

Key words: methyl linoleate; olefin cross-metathesis reaction; long-chain terminal olefin compound

线性低密度聚乙烯材料具有优异的力学性能,已广泛应用于工业、农业、医药等领域^[1-4]。功能化的石墨纳米片作为线性低密度聚乙烯材料的添加剂能进一步提升其物理性能^[5],具有终端烯烃的中长链化合物1-庚烯(α -heptene, CM1)和9-癸烯酸甲酯(methyl 9-decenoate, CM2)是功能化石墨纳米片的理想原料。当前,1-庚烯主要从石油加工馏分中获取,9-癸烯酸甲酯主要从油脂热解的产物中提取,二者技术路线分别存在原料不可再生和工艺苛刻的缺点。烯烃复分解反应主要有烯烃开环复分解反应、闭环复分解反应、开环聚合复分解反应以及交叉复分解反应4种类型,其中交叉复分解反应可令反应物双键两端的基团进行互换,是一种重要的有机合成方法。近年来,以Grubbs催化剂为代表的烯烃复分解催化剂逐渐在含水含氧的体系中表现出活性^[6-8],拓展了其在油脂化学中的应用,有学者将目光聚焦于对油酸甲酯(methyl oleate, MO)的改性。Lee等^[9]利用高纯度乙烯与MO进行烯烃交叉复分解反应,在反应温度45 °C、气体压力1 MPa、反应时间5 h条件下,原料MO转化率、产物1-庚烯和9-癸烯酸甲酯产率分别达到89%、51%和40%,该实验表明,利用烯烃交叉复分解改性来源于植物油脂的油酸甲酯制取结构特殊的化合物,这一路线具有环境友好、符合绿色化学等优点,为油脂化学的研究提供了新思路。然而该研究所采用的原料仅局限于含单一碳碳双键的油酸甲酯,植物油脂中含量丰富的亚油酸未得到足够重视,其原因是亚油酸含有两个碳碳双键导致副产物增多,然而亚油酸独有的12号位碳碳双键决定了植物油脂资源可通过烯烃交叉复分解反应同时制取1-庚烯与9-癸烯酸甲酯。因此,本研究选取亚油酸甲酯(methyl linoleate, ML)为原料,考察底物和催化剂种类、反应条件以及脂肪酸酯中双键个数对该应用的影响,为烯烃复分解反应应用于油脂化学的研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

油酸甲酯(纯度99%)、亚油酸甲酯(纯度97%)、氯丙烯(纯度99%)、丙烯醇(纯度99%)、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%)、烯丙基缩水甘油醚(纯度99%)、苯乙烯(纯度99%)、乙酸丙酯(纯度99%)、丙烯腈(纯度99%)、丙烯酸甲酯(纯度99%)、丁香酚(纯度99%)、十四烷(纯度99%),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),百灵威科技有限公司。油酸甲酯和亚油酸甲酯储存于-18 °C,催化剂和烯烃底物储存于5 °C。

1.1.2 仪器与设备

ZNCL-GS智能加热磁力搅拌器,重庆东俊仪器有限公司;SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵、RE-2000A型旋转蒸发仪,巩义市予华仪器有限公司;GC7090Plus气相色谱仪,中国浙江福立公司;V3491双排管,芯硅谷有限责任公司。

1.2 实验方法

1.2.1 烯烃复分解反应

通过双排管技术在氮气保护下进行反应,反应溶液均在手套箱中配制。称取一定量催化剂至史莱克试管,随后加入0.0588 g(0.2 mmol)亚油酸甲酯、一定量的烯烃底物和含有0.01 g十四烷的3 mL二氯甲烷,将试管从手套箱中取出连接至双排管,在一定温度下搅拌反应一定时间,针管收集产物并用滤膜过滤后使用气相色谱仪进行分析。

1.2.2 气相色谱条件

RB-5毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m),氢火焰离子化检测器(FID);进样口温度250 °C,检测器温度270 °C;柱箱升温程序为初始温

度 60℃,保持 5 min,以 10℃/min 升温至 220℃并
保持 10 min;分流比 30:1,载气为氮气。根据气相
色谱图,目标产物 1-庚烯、9-癸烯酸甲酯,内标物
十四烷和原料亚油酸甲酯的出峰时间分别确定为
3.336、12.988、13.780、22.221 min;用面积归一化
法及校正因子对产物及原料进行定量。

1.2.3 校正因子及产率计算

通过查阅各物质的有效碳数表计算目标产物
1-庚烯、9-癸烯酸甲酯与原料亚油酸甲酯相对于
内标物十四烷的校正因子(f),通过面积归一化法得
到产物产率和原料转化率。

由气相色谱仪计算得到亚油酸甲酯转化率和
1-庚烯、9-癸烯酸甲酯产率,计算公式如下:

$$C = \left(1 - \frac{S_1 \times f_1 \times m_i}{S_i \times m_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_1 = \frac{S_2 \times f_2 \times m_i}{M_2 \times n_1 \times S_i} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_2 = \frac{S_3 \times f_3 \times m_i}{M_3 \times n_1 \times S_i} \times 100\% \quad (3)$$

式中: C 为亚油酸甲酯的转化率; Y_1 为1-庚烯

的产率; Y_2 为9-癸烯酸甲酯的产率; S_1 为亚油酸
甲酯的峰面积; S_2 为1-庚烯的峰面积; S_3 为9-癸
烯酸甲酯的峰面积; S_i 为内标物十四烷的峰面积;
 m_0 为初始加入的亚油酸甲酯质量,g; m_i 为初始加入
的十四烷质量,0.01 g; f_1 为亚油酸甲酯的校正因
子; f_2 为1-庚烯的校正因子; f_3 为9-癸烯酸甲酯
的校正因子; M_2 为1-庚烯的摩尔质量,98 g/mol;
 M_3 为9-癸烯酸甲酯的摩尔质量,184 g/mol; n_1 为
初始加入的亚油酸甲酯物质的量,mol。

2 结果与讨论

2.1 亚油酸甲酯烯烃交叉复分解反应的初探

2.1.1 双键个数及底物种类对反应的影响

相较于含有单个碳碳双键的油酸甲酯,亚油酸
甲酯由于具有两个碳碳双键,目标产物产率会受到
影响,为探索碳碳双键个数对目标产物的影响程度,
本研究选取 10 种底物分别与油酸甲酯和亚油酸甲
酯反应并对比结果。在第二代 Grubbs 催化剂 C2 催
化下,于反应温度 50℃、催化剂用量 1% (以原料物
质的量计,下同)、底物比(原料与底物物质的量比,
下同)1:10 条件下反应 30 min,结果如表 1 所示。

表 1 10 种烯烃底物与 2 种原料的反应结果

底物	油酸甲酯			亚油酸甲酯		
	转化率/%	1-庚烯 产率/%	9-癸烯酸甲酯 产率/%	转化率/%	1-庚烯 产率/%	9-癸烯酸甲酯 产率/%
2-甲氧基丙烯	62	4	0	50	0	0
氯丙烯	44	12	16	59	11	11
丙烯酸甲酯	93	16	0	97	1	1
乙酸烯丙酯	27	8	7	56	5	7
烯丙基缩水甘油醚	28	2	2	9	1	1
丙烯醇	0	0	0	0	0	0
苯乙烯	52	7	3	52	24	7
丁香酚	96	78	76	99	49	72
烯丙基三甲基硅烷	96	17	30	27	3	4
丙烯腈	53	6	1	41	3	2

由表 1 可知,丙烯醇为底物时,2 种原料的转化
率均为 0,这是因为丙烯醇中的羟基破坏催化剂的
结构,使其丧失催化能力^[10]。当底物为丁香酚时,
油酸甲酯和亚油酸甲酯转化率分别达到 96% 和
99%,亚油酸甲酯的 1-庚烯和 9-癸烯酸甲酯产率
分别为 49% 和 72%,均为底物中最大值。对比不同
底物结果发现,同一种原料下,不同底物与之反应得
到的结果不同,而同一底物下,2 种原料的反应结果
则相似,说明底物种类决定反应是否向生成目标产
物的方向进行。比较 2 种原料转化率发现,有 4 种
底物存在油酸甲酯转化率高于亚油酸甲酯;对比目
标产物产率发现,8 种底物下亚油酸甲酯的目标产

物产率均低于油酸甲酯。当原料为油酸甲酯时,6
种底物存在 1-庚烯产率大于 9-癸烯酸甲酯,而亚
油酸甲酯只有 2 种,原料为亚油酸甲酯时有 5 种底
物存在 1-庚烯产率与 9-癸烯酸甲酯相等。因此,
本研究推测反应产物形成路线按图 1a 进行,除了从
远端碳碳双键砍断直接获得 1-庚烯外,内侧的碳
碳双键被砍断后获得 9-癸烯酸甲酯与另一分子双
烯化合物仍可能继续与底物反应得到 1-庚烯;对
于催化循环而言,以底物苯乙烯为例(图 1b),催化
剂失去配体后与苯乙烯螯合,再与原料碳碳双键的
 π 键形成络合,经过[2+2]环加成后再消除,途中
生成目标产物并完成催化循环,在与原料络合一步

中,油酸甲酯只形成中间体IV,而亚油酸甲酯则形成II和III 2种中间体,因此产物增多,选择性下降。

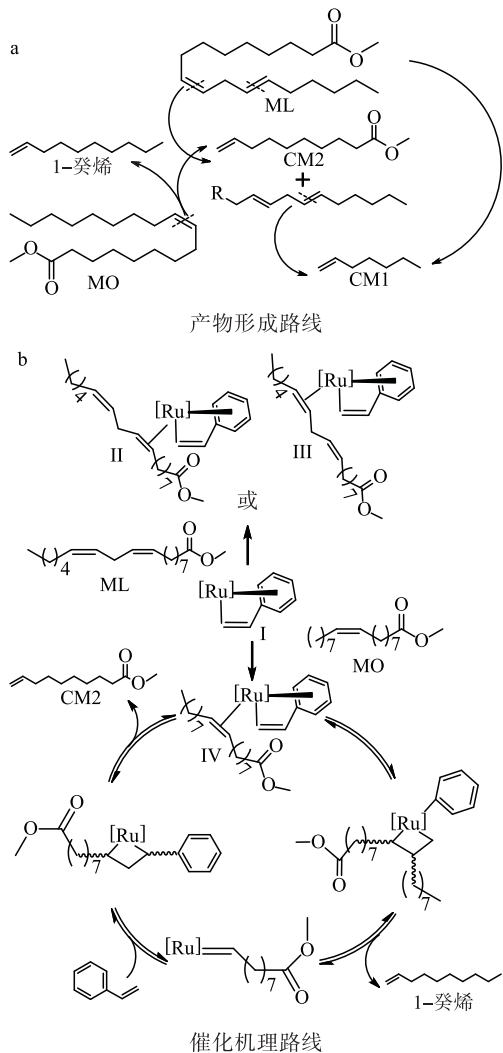


图1 烯烃复分解反应催化路线图

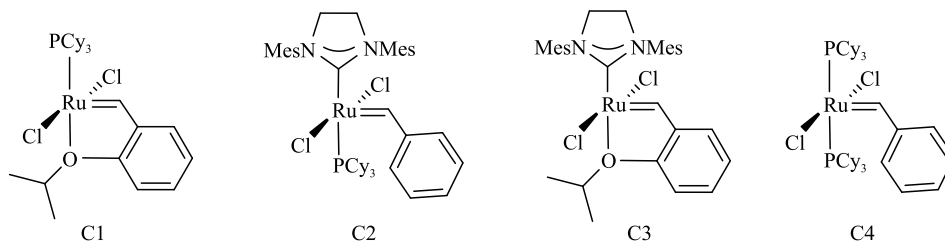


图2 4种常用高效烯烃复分解反应的催化剂

表2 催化剂对比结果

催化剂	亚油酸甲酯转化率	1-庚烯产率	9-癸烯酸甲酯产率
C1	7	4	4
C2	97	66	34
C3	83	69	40
C4	8	5	4

2.2 烯烃复分解反应的单因素实验

2.2.1 反应温度对烯烃复分解反应的影响

在反应时间 30 min、催化剂用量 1%、底物比 1:10 条件下,考察反应温度对烯烃复分解反应的影响,结果见图 3。

总之,通过 2 种原料的对比探索,表明底物种类会对反应造成影响,而对 2 种不同底物的影响程度相似。对于多一个碳碳双键的亚油酸甲酯,在 8 种底物下,其获得目标产物的产率均较油酸甲酯低,在底物为丁香酚时获得最高的 1-庚烯和 9-癸烯酸甲酯产率,分别是 49% 和 72%,证明亚油酸甲酯制备长链终端烯烃化合物具有可行性,本研究将采用丁香酚为底物、亚油酸甲酯为原料,继续对催化剂种类及反应条件进行考察。

2.1.2 催化剂的比较

以亚油酸甲酯为原料、丁香酚为底物,在反应时间 20 min、反应温度室温、催化剂用量 0.5%、底物比 1:10 条件下,对 4 种烯烃复分解反应常用的商业催化剂(见图 2)进行比较,结果见表 2。

由表 2 可知,催化剂 C1 与 C4 催化性能较低,分别得到 7%、8% 的原料转化率和微量的目标产物产率,这是因为催化剂 C1 和 C4 不具有 C2 和 C3 的氮杂环(N-heterocycle, NHC)配体,在三环己基磷或氧异丙烷氧基配体解离后,中心金属络合空位未能得到保护,受到氧原子等亲核基团进攻,导致催化剂结构被破坏,失去催化能力^[11-12]。催化剂为 C2 和 C3 时,亚油酸甲酯转化率分别为 97% 和 83%,1-庚烯产率分别为 66% 和 69%,9-癸烯酸甲酯产率分别为 34% 和 40%,二者的转化率差异是异丙烷氧基和三环己基磷配体解离常数不同导致的,异丙烷氧基的解离速度慢于三环己基磷^[13],因此在 20 min 内催化剂 C3 的转化率低于 C2,故本研究选取催化剂 C2 进行工艺探究。

响,结果见图 3。

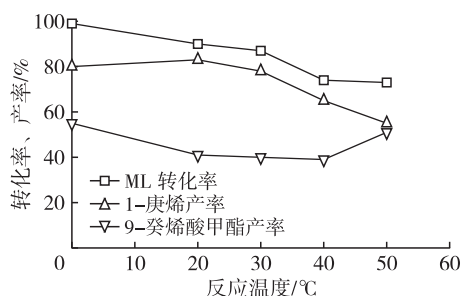


图3 反应温度对亚油酸甲酯转化率和 1-庚烯、9-癸烯酸甲酯产率的影响

由图3可知,反应温度从0℃升至20℃时,1-庚烯产率从80%上升至82%,40~50℃时,9-癸烯酸甲酯产率从40%上升至52%,此外亚油酸甲酯转化率(0~50℃)和1-庚烯(20~50℃)、9-癸烯酸甲酯产率(0~40℃)均随反应温度升高呈下降趋势,分别从99%、84%和53%下降至77%、66%和40%,导致该结果的原因可能是催化剂高温下不稳定,加速解构^[14],同时,1-庚烯能在低温下保持相对稳定,高温下则不如9-癸烯酸甲酯稳定,因此随着反应温度升高,1-庚烯由于不稳定而继续发生反应导致产率不断下降,而9-癸烯酸甲酯产率下降幅度较小,并在40℃以后开始出现上升。比较1-庚烯和9-癸烯酸甲酯的产率,发现1-庚烯产率始终高于9-癸烯酸甲酯,表明该反应可能在低温下优先断裂亚油酸甲酯的远端碳碳双键(图1a),该推测符合催化循环开始阶段的中间体选择(图1b),内侧碳碳双键与催化剂络合形成中间体Ⅱ,酯基由于离内侧碳碳双键较近会与螯合的基团出现排斥现象,因此较中间体Ⅲ较难生成,而高温下分子能量高,更活跃,反应易发生,所以出现随着反应温度上升,9-癸烯酸甲酯产率有超越1-庚烯产率的趋势。

2.2.2 反应时间对烯烃复分解反应的影响

在反应温度0℃、催化剂用量1%、底物比1:10条件下,考察反应时间对烯烃复分解反应的影响,结果见图4。

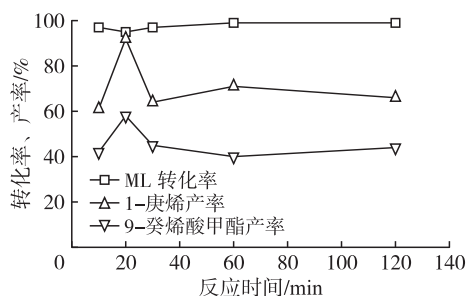


图4 反应时间对亚油酸甲酯转化率和1-庚烯、9-癸烯酸甲酯产率的影响

由图4可知,1-庚烯和9-癸烯酸甲酯在20 min内迅速生成,产率分别达到最高值92%和58%,到30 min时下降至约60%和40%,之后随反应时间延长变化较小,亚油酸甲酯转化率始终保持在97%以上,推测导致以上结果的原因:①催化剂在30 min以后全部解构失效,不再催化反应进行;②在20 min内迅速生成大量目标产物(图1a),体系中浓度过高,出现多种包括逆反应的副反应,这一推断符合20 min时亚油酸甲酯转化率轻微下降的

现象;③随着反应时间延长,较不稳定的1-庚烯继续反应生成更稳定的物质,较稳定的9-癸烯酸甲酯逐渐累积,同样符合120 min时二者产率出现一升一降的结果。

2.2.3 催化剂用量对烯烃复分解反应的影响

在反应温度为室温、反应时间40 min、底物比1:10条件下,考察催化剂用量对烯烃复分解反应的影响,结果见图5。

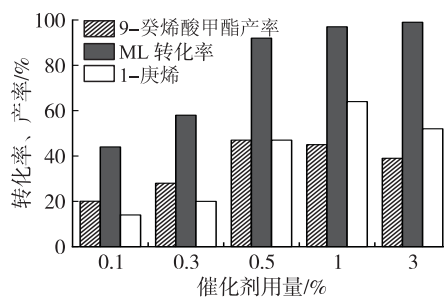


图5 催化剂用量对亚油酸甲酯转化率和1-庚烯、9-癸烯酸甲酯产率的影响

由图5可知,催化剂用量是重要影响因素,亚油酸甲酯转化率随催化剂用量增加而上升,从42%上升至99%,1-庚烯和9-癸烯酸甲酯产率分别从17%和20%上升至最高时的62%和43%。1-庚烯和9-癸烯酸甲酯产率分别在催化剂用量为1%和0.5%后出现下降,在催化剂用量小于0.5%时,9-癸烯酸甲酯产率高于1-庚烯,催化剂用量为0.5%时1-庚烯和9-癸烯酸甲酯产率均为43%,之后1-庚烯产率超过9-癸烯酸甲酯产率。以上现象表明,催化剂在该体系下结构容易被破坏从而丧失催化能力,因此需要一定的用量满足原料和产物的充分转化,但随着催化剂用量继续增加,副反应增多,产物更复杂,目标产物的产率随之下降。

2.2.4 底物比对烯烃复分解反应的影响

在反应温度为室温、反应时间40 min、催化剂用量1%条件下,考察底物比对烯烃复分解反应的影响,结果见图6。

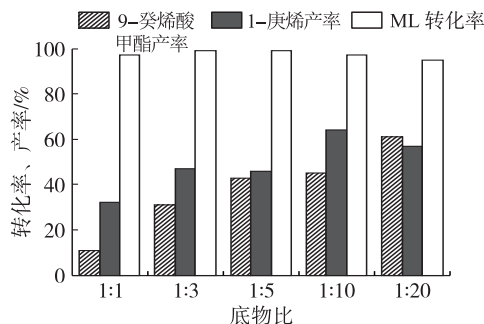


图6 底物比对亚油酸甲酯转化率和1-庚烯、9-癸烯酸甲酯产率的影响

由图 6 可知,底物比对目标产物产率影响较大,原料亚油酸甲酯的转化率始终保持在 97% 以上,1-庚烯产率从底物比为 1:1 时的 32% 上升至底物比为 1:10 时的 66%,在底物比为 1:20 时下降至 57%,而 9-癸烯酸甲酯从底物比为 1:1 时的 11% 一直上升至底物比为 1:20 时的 61%。以上实验结果符合推测的反应流程及催化路线(图 1a,图 1b),即中间体 II 的生成在空间位阻上较中间体 III 有优势,因此 1-庚烯产率较 9-癸烯酸甲酯的高,同时烯烃交叉复分解反应由于自身性质特殊^[15-17],增加底物用量可以压制原料的自分解反应,从而有利于提升目标产物产率,但继续增加底物用量,可能会与催化剂络合生成其他中间体(而非图 1 所示中间体 I),导致产物 1-庚烯产率下降。

2.3 烯烃复分解反应的正交实验

根据单因素实验结果,选取反应温度(A)、反应时间(B)、催化剂用量(C)、底物比(D)为考察因素,以亚油酸甲酯转化率、目标产物 1-庚烯产率和 9-癸烯酸甲酯产率为指标,采用四因素三水平正交实验 $L_9(3^4)$,优化亚油酸甲酯烯烃复分解反应制备长链终端烯烃化合物的工艺条件。正交实验因素水平见表 3,正交实验方案及结果见表 4。

表 3 正交实验因素水平

水平	A 反应温度/℃	B 反应时间/min	C 催化剂用量/%	D 底物比
1	0	20	0.5	1:3
2	20	40	1.0	1:10
3	40	60	3.0	1:20

表 4 正交实验方案及结果

实验号	A	B	C	D	亚油酸甲酯转化率/%	1-庚烯产率/%	9-癸烯酸甲酯产率/%
1	1	1	1	1	96	49	28
2	1	2	2	2	99	71	40
3	1	3	3	3	99	74	43
4	2	1	2	3	82	34	35
5	2	2	3	1	75	58	39
6	2	3	1	2	86	30	30
7	3	1	3	2	99	72	48
8	3	2	1	3	99	55	57
9	3	3	2	1	78	37	29
K_1	209.1	190.6	187.1	171.6			
K_2	165.0	205.2	177.4	200.9			
K_3	199.8	178.1	209.4	201.4			
R	44.1	27.1	32.0	29.8			

注:亚油酸甲酯转化率、1-庚烯产率和 9-癸烯酸甲酯产率的权重分别为 4、3、3。

由表 4 可知,各因素影响亚油酸甲酯转化率和 1-庚烯、9-癸烯酸甲酯产率因素大小顺序为 $A > C > D > B$,即反应温度 > 催化剂用量 > 底物比 > 反应时间,最优水平组合为 $A_1B_2C_3D_3$ 。考虑到单因素实验结果以及反应时间(B)对结果影响最小,反应时间(B)定为 3 水平,即 60 min,最佳工艺条件确定为 $A_1B_3C_3D_3$ 。在最佳工艺条件下,即在反应温度 0℃、反应时间 60 min、催化剂用量 3%、底物比 1:20 条件下,亚油酸甲酯转化率和 1-庚烯、9-癸烯酸甲酯产率分别为 99%、74% 和 43%。

3 结论

(1)对比了含单一碳碳双键的油酸甲酯和两个碳碳双键的亚油酸甲酯分别与 10 种烯烃底物的烯烃交叉复分解反应,结果发现,不同底物间的结果差距较大,丙烯醇为底物时,原料转化率均为 0%,使

用最佳的底物丁香酚时,油酸甲酯和亚油酸甲酯的转化率均在 95% 以上。对产物的形成路线作了推测,符合多个双键会降低目标产物产率的结果,在丁香酚为底物时,亚油酸甲酯的烯烃产物 1-庚烯产率为 49%,低于油酸甲酯的烯烃产物 1-癸烯产率(78%)。

(2)对比了 4 种典型的商业烯烃复分解反应催化剂,具有富电子大位阻氮杂环卡宾配体的第二代 Grubbs 催化剂和第二代 Hoveyda-Grubbs 催化剂有较好的活性,亚油酸甲酯转化率达到 80% 以上,1-庚烯和 9-癸烯酸甲酯产率分别达到 65% 及 30% 以上,从实验结果和成本考虑,第二代 Grubbs 催化剂更有利于该应用。

(3)选取丁香酚为底物,在第二代 Grubbs 催化剂催化下,通过单因素实验和正交实验对亚油酸甲

酯制备1-庚烯和9-癸烯酸甲酯的工艺条件进行优化。结果表明,最佳工艺条件为反应温度0℃,反应时间60 min,催化剂用量3%,底物比1:20。在最佳工艺条件下,亚油酸甲酯转化率、1-庚烯产率和9-癸烯酸甲酯产率分别为99%、74%和43%。

参考文献:

- [1] 孙耀星,刘宇,王瀚文,等. 低密度聚乙烯膜胶合板制备工艺研究[J]. 林产工业, 2020, 57(9): 24-26, 36.
- [2] WEISE D R, JUNG H, ALBALADEJO J P, et al. Compositional data analysis of smoke emissions from debris piles with low-density polyethylene [J]. J Air Waste Manage Assoc, 2020, 70(8): 834-845.
- [3] MUBARAK Y, ABDULSAMAD R T. Effects of microcrystalline cellulose on the mechanical properties of low-density polyethylene composites [J]. J Thermoplast Compos Mater, 2019, 32(3): 297-311.
- [4] PHAM T H N, LE T M H, ZHANG X W. Effect of ethylene vinyl acetate (EVA) on the mechanical properties of low-density polyethylene/EVA blends [J]. Appl Mech Mater, 2019, 889: 223-230.
- [5] SONG H D, IM Y K, BAEK J B, et al. Heptene-functionalized graphitic nanoplatelets for high-performance composites of linear low-density polyethylene [J/OL]. Compos Sci Technol, 2020, 199: 108380 [2020-11-20]. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108380>.
- [6] XIA L, PENG T, WANG G, et al. One-pot synthesis of 2nd ruthenium Grubbs catalyst for preparation of one stapled peptide [J]. Chem Nat Comp, 2019, 55(3): 525-527.
- [7] LYAPKOV A A, SOROKA L S, ASHIROV R V, et al. Kinetics of dicyclopentadiene polymerization in the presence of the second generation Hoveyda-Grubbs catalyst with N-chelating ligand [J]. Polym Sci Ser C, 2019, 61(1): 41-48.
- [8] PAULY J, GRGER H, PATEL A V. Metathesis in water conducted by tailor-made encapsulated Grubbs' catalyst [J]. Green Chem, 2018, 20(22): 5179-5187.
- [9] LEE M, HAN Y H, HWANG D W. Cross-metathesis of methyl oleate with ethylene over methyltrioxorhenium supported on ZnAl₂O₄ as a heterogeneous catalyst [J/OL]. Catal Commun, 2020, 144: 106088 [2020-11-20]. <https://doi.org/10.1016/j.com.2020.106088>.
- [10] DINGER M B, MOL J C. Degradation of the first-generation Grubbs metathesis catalyst with primary alcohols, water, and oxygen. Formation and catalytic activity of ruthenium (II) monocarbonyl species [J]. Organometallics, 2003, 22(5): 1089-1095.
- [11] JAWICZUK M, MODZIKOWSKA K, TRZASKOWSKI B. Impact of the olefin structure on the catalytic cycle and decomposition rates of Hoveyda-Grubbs metathesis catalyst [J]. Phys Chem Chem Phys, 2020, 22(23): 13062-13069.
- [12] JAWICZUK M, MODZIKOWSKA - PIEŃKO K, OSELLA S, et al. Molecular modeling of mechanisms of decomposition of ruthenium metathesis catalysts by acrylonitrile [J]. Organometallics, 2020, 39(2): 239-246.
- [13] HONG S H, CHLENOV A, DAY M W, et al. Double C-H activation of an N-heterocyclic carbene ligand in a ruthenium olefin metathesis catalyst [J]. Angew Chem, 2010, 46(27): 5148-5151.
- [14] TON S J, FOGG D E. The impact of oxygen on leading and emerging Ru-Carbene catalysts for olefin metathesis: an unanticipated correlation between robustness and metathesis activity [J]. ACS Catal, 2019, 9(12): 11329-11334.
- [15] CONNON S J, BLECHERT S. Recent developments in olefin cross-metathesis [J]. Angew Chem Int Edit, 2010, 42(17): 1900-1923.
- [16] LIU Z X, XU C F, DEL POZO J, et al. Ru-based catechthiolate complexes bearing an unsaturated NHC ligand: effective cross-metathesis catalysts for synthesis of (Z)- α,β -unsaturated esters, carboxylic acids, and primary, secondary, and weinreb amides [J]. J Am Oil Chem Soc, 2019, 141(17): 7137-7146.
- [17] SAPKOTA R R, JARVIS J M, SCHAUB T M, et al. Bimolecular cross-metathesis of a tetrasubstituted alkene with allylic sulfones [J]. Chemistryopen, 2019, 8(2): 201-205.