

溶解-沉淀法分离纯化去氢枞酸丙烯酸乙二醇酯* Separation and Purification of Dehydroabietic Ethyl Acrylate by Dissolving-precipitating Method

常艳红,赵治巨,韩海威,覃柳妹,李光华**,段文贵

CHANG Yanhong, ZHAO Zhiju, HAN Haiwei, QIN Liumei, LI Guanghua, DUAN Wengui

(广西大学化学化工学院,广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室,广西南宁 530004)
(Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing & Process Intensification Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】考察溶解-沉淀法分离纯化去氢枞酸丙烯酸乙二醇酯(DAEA)的可行性。【方法】从歧化松香中提取去氢枞酸(dehydroabietic acid, DHAA),经酰氯化、与丙烯酸(2-羟基)乙酯(HEA)反应得到 DAEA 粗产物,再分别通过硅胶柱层析法和溶解-沉淀法进行分离纯化,并利用¹H-NMR、熔点仪、GC-MS 和元素分析法对所得产物进行表征和测试。【结果】硅胶柱层析法和溶解-沉淀法得到的 DAEA 的纯度分别为 97.19% 和 98.73%,收率分别为 48.37% 和 46.18%。【结论】与硅胶柱层析法比较,溶解-沉淀法减少洗脱剂的使用量,缩短处理时间,为松香乙烯基单体的分离纯化提供一个更简便的方法。

关键词:去氢枞酸丙烯酸乙二醇酯 溶解-沉淀法 柱层析法 纯化

中图分类号:O652.61 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2016)01-0047-04

Abstract:【Objective】The feasibility of dissolving-precipitating method was examined in the purification of dehydroabietic ethyl acrylate (DAEA).【Methods】DAEA crude product was obtained by the reaction of 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) and dehydroabietic acid chloride starting from dehydroabietic acid (DHAA), which extracted from disproportionated rosin. The obtained crude product was purified by silica gel column chromatography and dissolving-precipitating method, respectively, and then DAEA product was characterized and examined by ¹H-NMR, melting point instrument, GC-MS and element analysis.【Results】The purity of DAEA was 97.19% and 98.73%, and the yield was 48.37% and 46.18%, by means of silica gel column chromatography and dissolving-precipitating method, respectively.【Conclusion】Compared

with silica gel column chromatography, dissolving-precipitating method reduced the amount of eluent, and shortened the processing time, and therefore it provided a more convenient method for the separation and purification of rosin vinyl monomers.

Key words: DAEA, column chromatography, dissolving-precipitating, purification

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20160315.002

收稿日期:2015-12-03

修回日期:2015-12-21

作者简介:常艳红(1988-),女,硕士研究生,主要从事功能高分子的合成及性能研究。

*国家自然科学基金项目(21064001)和广西自然科学基金项目(2014GXNSFAA118042)资助。

**通讯作者:李光华(1965-),男,博士,教授,主要从事活性自由基聚合、共聚物的合成及其自组装行为研究, E-mail: lighuas@gxu.edu.cn.

0 引言

【研究意义】近年来,随着石油资源越来越紧张,世界各国都在研究和探索可替代石油作为聚合物合成材料的可再生资源。松香树脂酸以其特有的结构,已开始成为聚合单体的来源^[1-3]。去氢枞酸(dehydroabietic acid, DHAA)主要由松香通过歧化反应得到,由于其氢化菲环中含有芳香环,性质稳定,且来源于天然产物,具有生物相容性和生物可降解性^[4]。因此,通过 DHAA 的结构改性,引入乙烯基基团,合成可自由基聚合的功能单体已逐渐引起人们的关注^[2-3, 5-8]。【前人研究进展】DHAA 通过羧基的反应性,可合成去氢枞酸乙烯酯(VDA)、去氢枞酸丙烯酸乙二醇酯(DAEA)、去氢枞酸丙烯基酯(ADA)等自由基聚合单体^[2-3],其中以 DAEA 的合成及其聚合的研究居多^[2-3, 7, 9-12]。DAEA 主要通过酰氯化(氯化剂:氯化亚砷或草酰氯)、再与丙烯酸(2-羟基)乙酯(HEA)反应获得。得到的 DAEA 粗产物以及 DHAA 的其它衍生物分离纯化均采用柱层析法^[9-11, 13]。溶解-沉淀法是先利用溶剂溶解粗产物得到溶液,然后把溶液滴加到过量的沉淀剂中或把沉淀剂滴加到溶液中,使所需的产物沉淀析出,此过程反复几次后可得到纯化的产物,这种方法主要用于聚合物的分离与纯化^[14-15]。【本研究切入点】柱层析法分离纯化需要大量的洗脱剂,且费时、费工,使得制备单体的成本较高,而相对于柱层析法,溶解-沉淀法使用的溶剂量少,可缩短提纯时间,降低劳动强度,但目前还未见将溶解-沉淀法用于 DAEA 及其衍生物提纯的报道。【拟解决的关键问题】以歧化松香中提取的 DHAA 为原料,经氯化亚砷酰氯化、再与丙烯酸(2-羟基)乙酯反应得到 DAEA 粗产物,然后分别通过常压硅胶(200~300 目)柱层析和溶解-沉淀法进行分离纯化 DAEA,考察溶解-沉淀法用于 DAEA 提纯的可行性。

1 材料与实验方法

1.1 主要原料和试剂

歧化松香(特级,广西梧州松脂股份有限公司);二氯亚砷(AR,汕头市西陇化工有限公司);丙烯酸(2-羟基)乙酯(HEA, AR, 上海晶纯化学试剂公司);二氯甲烷和乙酸乙酯(AR, 广东光华科技股份有限公司);吡啶(AR, 上海化学试剂有限公司)常压蒸馏后备用;四氢呋喃(THF, AR, 上海四赫维化工有限公司)用 CaH₂ 处理后,常压蒸馏备用;石油醚(AR, 沸程 60~90℃)和甲醇(AR)均购自西陇化工股份有限

公司;200~300 目柱层析硅胶(精致型)和硅胶板 GF254 均购自青岛海洋化工厂分厂;去离子水(自制)。

1.2 制备 DAEA 的粗产物

从歧化松香中提取去氢枞酸作为原料,参照文献^[10-11],在二氯甲烷中与氯化亚砷反应使其酰氯化,接着在吡啶的存在下,在 THF 中与 HEA 反应,再除去 THF,剩余物用乙酸乙酯溶解,然后用去离子水萃取,最后减压浓缩除去有机层的溶剂,得到黄色粘稠液体 DAEA 粗产物。

1.3 DAEA 的分离纯化

1.3.1 柱层析法

以 200~300 目硅胶为层析柱,1:5(V/V)的乙酸乙酯/石油醚为洗脱剂,通过 TLC 薄层色谱检测并收集产物溶液,减压浓缩除去洗脱剂,得白色结晶,真空干燥至恒重,并采用式(1)计算 DAEA 收率:

$$\text{DAEA 收率}(\%) = \frac{\text{纯化后的 DAEA 质量}}{\text{纯化前的 DAEA 质量}} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.2 溶解-沉淀法

搅拌下把粗产物溶于甲醇中,过滤除去不溶物,滴加水至不再出现淡黄色沉淀,静置,移除上层清液和白色悬浮物。然后加甲醇溶解,再滴加水,移除上层清液和白色悬浮物,反复 3 次,即可得到析出的白色结晶,真空干燥至恒重,并采用式(1)计算 DAEA 收率。

1.4 分析与表征

¹H-NMR 谱以 CDCl₃ 为溶剂,用 ADVANCE AV 500 MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司)测定。TLC 分析用 ZF-I 三用紫外分析仪(上海宝山顾村电光仪器厂)在 λ=254 nm 紫外光下显色;元素分析用 PE 2400 II 型元素分析仪(美国 Perkin Elmer 公司)测定,误差范围±0.3%;熔点用 X-4 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司)测定;GC-MS 分析用 GC-MS-QP5050 A 型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司)测定,毛细管柱为 DB-1,程序升温 100~270℃(8℃/min)。

2 结果与分析

2.1 ¹H-NMR 谱图

从图 1 可以看到,两种方法得到的 DAEA 的谱图一致。其中 6.85~7.28 ppm 的峰为苯环上 3 个氢的峰,5.8~6.44 ppm 的峰是丙烯酸酯双键碳上 3 个氢的峰,4.26~4.45 ppm 的峰为两个酯基间的亚乙基上 4 个氢的峰,2.78~2.96 ppm 的峰是与苯环

相连亚甲基和次甲基的 3 个氢的峰, 2.24~2.36 ppm 的峰是连在三元环上的酯羰基 β 位碳上的 3 个氢的峰, 1.40~1.90 ppm 的峰为菲环中饱和环上剩下部分亚甲基上氢的峰, 1.15~1.40 ppm 的峰为甲基上氢的峰。以上 DAEA 的 $^1\text{H-NMR}$ 结果与文献 [16] 报道一致。

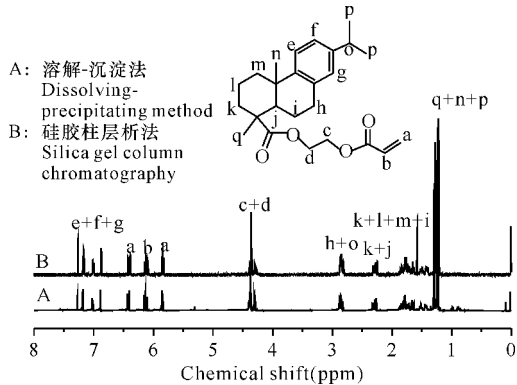


图 1 两种分离纯化法获得的 DAEA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图
Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy of DAEA purified by two methods

2.2 GC-MS 分析

从图 2 可以看出, 两个样品的分子离子峰的质荷比 m/z 都为 398, 且碎片峰有 254, 239, 173, 99 和 55, 这与文献 [16] 的报道一致。

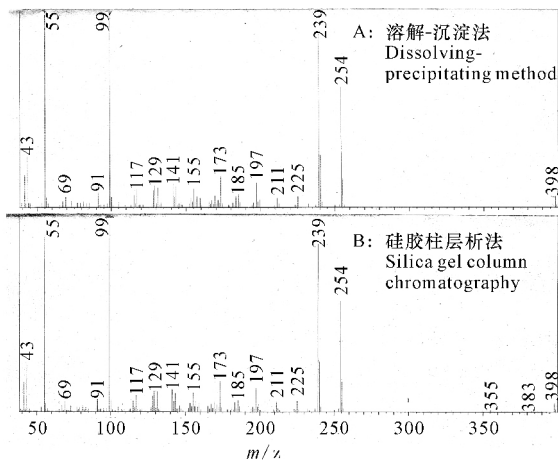


图 2 两种分离纯化法获得的 DAEA 的 MS 谱图
Fig. 2 Mass Spectra of DAEA purified by two methods

从图 3 可以看出, 溶解-沉淀法分离纯化的 DAEA 纯度 (98.73%) 比硅胶柱层析法的纯度 (97.19%) 稍高, 但相差较小。这可能是由于两种分离方法的原理不同: 硅胶柱层析法是利用不同物质极性的差异, 而溶解-沉淀法是利用各物质在沉淀剂中的溶解度不同而被分离。在粗产物中, 含有去氢枞酸或去氢枞酸酐和丙烯酸 (2-羟基) 乙酯等杂质, DAEA 与去氢枞酸或去氢枞酸酐极性相差较小, 使得少部分与 DAEA 一起分离出来, 从而导致 DAEA 的纯度稍低; 而 DAEA 与去氢枞酸或去氢枞

酸酐、丙烯酸 (2-羟基) 乙酯等杂质在甲醇中的溶解度相差较大, 使得很少部分与 DAEA 一起分离出来, 从而导致 DAEA 的纯度略高。

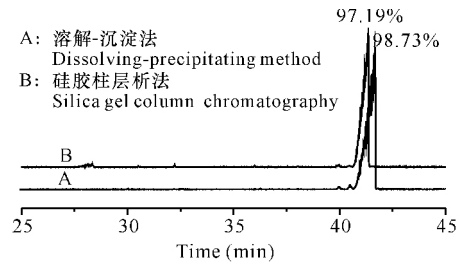


图 3 两种分离纯化法获得的 DAEA 的 GC 谱图
Fig. 3 GC chromatograms of DAEA purified by two methods

2.3 元素分析

DAEA 的分子式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_4$, 根据表 1 的元素分析结果, 并综合考虑仪器误差 ($\pm 0.3\%$), 两种分离纯化方法得到的 DAEA 的理论值与测定值基本一致。

表 1 两种分离纯化法得到的 DAEA 的元素分析结果

Table 1 Element Analysis results of DAEA purified by two methods

方法 Method	元素 Element	百分含量 Percentage (%)		相对误差 Relative error (%)
		理论值 Theoretical value	实际值 Practical value	
硅胶柱层析法 Silica gel column chromatography	C	75.38	75.27	-0.15
	H	8.54	8.61	0.82
	O	16.08	16.12	0.25
溶解-沉淀法 Dissolving-precipitating method	C	75.38	75.00	-0.50
	H	8.54	8.60	0.70
	O	16.08	16.40	2.00

2.4 熔点测定

从表 2 可以看到, 两种分离纯化方法得到的 DAEA 的熔点基本一致, 但比文献 [16] 报道的 DAEA 晶体的熔点 ($51\sim 52^\circ\text{C}$) 略高, 这可能是由于熔点测定时升温速率略快或者测定者之间观察初熔和全熔的差异所致。

表 2 两种分离纯化法得到的 DAEA 的熔点

Table 2 Melt Point of DAEA purified by two methods

方法 Method	熔点 Melting Point ($^\circ\text{C}$)		
	T_1	T_2	T_3
硅胶柱层析法 Silica gel column chromatography	54~56	54~56	55~57
溶解-沉淀法 Dissolving-precipitating method	54~55	53~55	53~54

2.5 两种分离纯化方法的比较

两种分离纯化方法得到的 DAEA 的 $^1\text{H-NMR}$

谱和 MS 谱分子离子峰的质荷比 m/z 一致,元素分析和熔点也基本一致,但在纯度和收率上略有差异,采用溶解-沉淀法和硅胶柱层析法分离纯化 DAEA,所得 DAEA 的收率分别为 46.18%和 48.37% (EIMS m/z :398($[M]^+$)),溶解-沉淀法的比硅胶柱层析法低 1.19%。这是由于两种方法的原理不同,如果提高纯度势必带来收率的减少。两种方法得到的 DAEA,在甲苯溶液中偶氮=异丁腈(AIBN)引发下都能顺利发生自由基聚合,说明两种分离纯化方法都能用于 DAEA 纯化。但是与硅胶柱层析法比较,溶解-沉淀法不仅工艺简单、节省溶剂、缩短处理时间,有利于快速地制备大量单体,而且降低了成本,为松香乙烯基单体的分离纯化提供了一个更简便的方法。

3 结论

以从歧化松香中提取的 DHAA 出发,经酰氯化、再与丙烯酸(2-羟基)乙酯反应得到 DAEA 粗产物,再分别通过硅胶柱层析法和溶解-沉淀法进行分离纯化。两种方法得到的 DAEA 的分子量、组成和结构一致,只在纯度和收率上稍有差异,但不影响作为自由基聚合单体来使用。溶解-沉淀法具有操作简单、省时、减少费用等优点,可以取代纯化过程复杂、耗时长和成本较高的硅胶柱层析法,同时也为其它松香基乙烯基单体的分离纯化提供一条新途径。

参考文献:

[1] MAITI S,ROY S S,KUNDU A K. Rosin: A renewable resource for polymers and polymer chemicals[J]. Prog Polym Sci,1989,14(3):297-338.

[2] WILBON P A,CHU F X,TANG C B. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin[J]. Macromol Rapid Commun,2013,34(1):8-37.

[3] 王基夫,储富祥,王春鹏,等. 可自由基聚合松香基高分子单体及其聚合物的研究进展[J]. 材料导报,2010,24(7):71-74.
WANG J F,CHU F X,WANG C P, et al. Development of polymerizable rosin-based monomer used for free radical polymerization and its polymer[J]. Mater Rev,2010,24(7):71-74.

[4] 韩春蕊,宋湛谦,商士斌. 枞酸和去氢枞酸生物活性衍生物研究进展[J]. 化工进展,2007,26(490):490-495.
HAN C R,SONG Z Q,SHANG S B. Research progress on abietic acid, dehydroabietic acid and their bioactive derivatives[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2007,26(490):490-495.

[5] 李仁焕,陈远霞,黄科润,等. 松香羧基的改性研究及应用概述[J]. 化工技术与开发,2011,40(3):17-22.
LI R H,CHEN Y X,HUANG K R, et al. Modification study and application review of rosin carboxyl [J]. Technology & Development of Chemical Industry,2011,

40(3):17-22.

[6] LEE J S,HONG S I. Synthesis of acrylic rosin derivatives and application as negative photoresist[J]. Eur Polym J,2002,38(2):387-392.

[7] WANG J F,LIN M T,WANG C P, et al. Study on the synthesis, characterization, and kinetic of bulk polymerization of disproportionated rosin (β -acryloyl ethyl) ester[J]. Journal of Applied Polymer Science,2009,113(6):3757-3765.

[8] DO H S,PARK J H,KIM H J. Synthesis and characteristics of photoactive-hydrogenated rosin epoxy methacrylate for pressure sensitive adhesives[J]. Journal of Applied Polymer Science,2009,111(3):1172-1176.

[9] ZHENG Y J,YAO K J,LEE J, et al. Well-defined renewable polymers derived from gum rosin[J]. Macromolecules,2010,43(14):5922-5924.

[10] 辛懋,段文贵,陈春红,等. 松香丙烯酸乙二醇酯的合成研究[J]. 化学试剂,2008,30(4):255-258.
XIN M,DUAN W G,CHEN C H, et al. Synthesis of rosin-[(2-acryloyloxy) ethyl] ester[J]. Chemical Reagents,2008,30(4):255-258.

[11] 李光华,覃柳妹,刘慧,等. ATRP 法合成聚去氢枞酸丙烯酸乙二醇酯的研究[J]. 化学研究与应用,2009,21(5):670-674.
LI G H,QIN L M,LIU H, et al. Study on the synthesis of poly (dehydroabietic acid acrylic glycol ester) by ATRP[J]. Chemical Research and Application,2009,21(5):670-674.

[12] 李光华,赵治巨,覃柳妹,等. 聚去氢枞酸丙烯酸乙二醇酯的合成与表征[J]. 化学研究与应用,2010,22(8):999-1003.
LI G H,ZHAO Z J,QIN L M, et al. Synthesis and characterization of poly(dehydroabietic acid acrylic glycol ester) [J]. Chemical Research and Application,2010,22(8):999-1003.

[13] HUANG X C,JIN L,WANG M, et al. Design, synthesis and *in vitro* evaluation of novel dehydroabietic acid derivatives containing a dipeptide moiety as potential anticancer agents[J]. Eur J Med Chem,2015,89:370-385.

[14] 董炎明. 高分子分析手册[M]. 北京:中国石化出版社,2004:60-64.
DONG Y M. Handbook of Polymer Analysis [M]. Beijing:China Petrochemical Press,2004:60-64.

[15] 徐晓鹤,陈卫航,张婕,等. 溶解-沉淀法回收废弃聚砜膜的工艺[J]. 化工进展,2011(S1):352-355.
XU X H,CHEN W H,ZHANG J, et al. Research on the process of recovering discarded polysulfone membranes by means of dissolution-precipitation method [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2011(S1):352-355.

[16] XU X T,DUAN W G,PENG Q H, et al. Synthesis of dehydroabietic acid (2-acryloyloxy) ethyl ester in ionic liquids[J]. Synthetic Communications,2009,39(13):2321-2328.

(责任编辑:陆 雁)