

文章编号:1000-5013(2014)04-0409-04

doi:10.11830/ISSN.1000-5013.2014.04.0409

微波辐射 SnCl_4/C 催化 对羟基苯甲酸乙酯的合成与表征

陈会新, 唐忠科, 熊兴泉

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 在微波辐射条件下,以对羟基苯甲酸与乙醇为原料, SnCl_4/C 为异相催化剂,高效、绿色地合成对羟基苯甲酸乙酯. 分别研究催化剂用量、醇酸摩尔比、反应时间、反应温度、微波辐射功率等对收率的影响,并采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(^1H NMR)和质谱(MS)确定产物的结构. 结果表明:合成对羟基苯甲酸乙酯最佳条件为 $n(\text{对羟基苯甲酸}):n(\text{乙醇})=1:4$,反应时间为 25 min,催化剂的质量分数为 10%,反应温度为 120 $^{\circ}\text{C}$,微波辐射功率为 640 W,产品收率为 95%; SnCl_4/C 催化剂循环使用 4 次后,仍然显示出良好的催化活性,产率可达 89%.

关键词: 对羟基苯甲酸乙酯;微波合成; SnCl_4/C ;异相催化剂

中图分类号: O 625.54

文献标志码: A

对羟基苯甲酸乙酯,又名尼泊金乙酯,由于具有高效、低毒、广谱以及易配伍等优点,被广泛应用于食品、日化、医药、饲料及各种工业防腐化妆品、药品的防腐剂等方面. 目前为止,它是世界上用途最广、用量最大、应用频率最高的防腐剂之一,也是我国重点发展的替代苯甲酸钠等食品防腐剂的产品之一^[1]. 工业上生产对羟基苯甲酸乙酯的方法很多,最常见的是以硫酸、固体超强酸、对甲苯磺酸、离子液体等作为催化剂^[2-10],以有机溶剂作为带水剂,使对羟基苯甲酸与相应的醇反应. 然而,已报道的固体超强酸及其离子液体等催化剂具有制备工业复杂、生产成本低,或反应时间长等缺点. 近年来,以 SnCl_4 作为对羟基苯甲酸酯化反应的催化剂已取得了较好的结果,无副反应发生,后处理简单^[11]. 但是,该催化剂催化活性不高(一般要 5 h 以上)、容易吸潮、较易溶于很多有机溶剂导致很难对产物进行有效分离. 微波辐射是近十几年来开发的一种新兴的绿色合成技术,已广泛应用于有机合成反应. 与传统的合成方法相比较,微波技术能极大地加快反应速率,节省反应时间,从而显著提高经济效益. 为了克服 SnCl_4 均相催化酯化反应的缺点,本文结合微波辐射技术和异相催化剂两方面的优点,以价廉、易得的负载型 SnCl_4/C 为异相催化剂,以对羟基苯甲酸与乙醇为原料合成对羟基苯甲酸乙酯,系统研究其合成工艺、优化反应条件,探索一条绿色环保的合成新途径.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1) 仪器: MCR-3 型微波化学反应器(河南省巩义市予华仪器公司); Nicolet Magna IR560 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司,液膜法); X-4 型数字显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); Bruker DMX-400NMR 型核磁共振仪(TMS 为内标).

收稿日期: 2013-12-03

通信作者: 熊兴泉(1980-),男,副教授,主要从事结构可控聚合物的合成、性能研究以及精细化学品绿色合成的研究. E-mail: xxqluli@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省教育厅 A 类科技基金资助项目(JA12007); 华侨大学实验改革与建设基金资助项目(2009 年度)

2) 试剂: 乙醇, 对羟基苯甲酸, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 均为分析纯; 颗粒状活性炭为市售。

1.2 负载型固体催化剂 SnCl_4/C 的制备

用质量分数为 10% 的稀硝酸浸泡颗粒状活性炭 24 h, 用去离子水洗尽并抽干, 于 120 °C 下干燥 2 h, 冷却。称取一定量的经过预处理的活性炭和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m(\text{活性炭}) : m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$), 溶于适量乙醇中回流 0.5 h, 在旋转蒸发器上减压蒸干乙醇, 在 110 °C 烘箱干燥备用。

1.3 对羟基苯甲酸乙酯的合成

对羟基苯甲酸乙酯的合成路线, 如图 1 所示。以对羟基苯甲酸和乙醇为原料, 以 SnCl_4/C 为催化剂, 按照一定的比例加入到 100 mL 的圆底烧瓶中。将烧瓶置于 MCR-3 型微波化学反应器中, 设定一定功率、温度及反应时间, 开启搅拌器, 待温度升到设定温度后, 开始计时。采用薄层色谱 (TLC) 对酯化反应进行跟踪, 待酯化反应完全结束后, 关闭微波反应器, 趁热过滤回收催化剂, 将滤液倒入适量冷水中, 有白色晶体析出, 过滤, 用质量分数为 10% 碳酸氢钠溶液洗涤后再用水洗, 得白色晶体。称量计算收率, 并对产品进行表征。

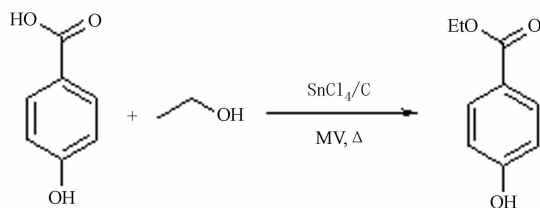


图 1 对羟基苯甲酸乙酯的绿色合成途径

Fig. 1 Green synthesis of ethyl *p*-hydroxybenzoate

2 结果与讨论

2.1 催化剂用量对产率的影响

以 7.25 mmol 对羟基苯甲酸, 29.0 mmol 乙醇为原料, 在反应时间为 25 min, 微波辐射功率为 640 W, 反应温度为 120 °C 的条件下, 改变催化剂的用量。当催化剂的质量分数分别为 6%, 8%, 10%, 12% 时, 产率分别为 89%, 90%, 94%, 94%。由实验结果可知: 随着催化剂用量的增加, 产率随之增加。当催化剂的用量为反应物质的总质量的 10% 时, 产率达到 94%, 再增加催化剂的用量, 产率没有继续增加。因此, 在本实验条件下, 催化剂用量为底物质量的 10% 最适宜, 产率可达 94%。

2.2 醇酸摩尔比对产率的影响

以 7.25 mmol 对羟基苯甲酸, 质量分数为 10% 的 SnCl_4/C 为原料, 在反应时间为 25 min, 微波辐射功率为 640 W, 反应温度为 120 °C 的条件下, 改变乙醇的用量。当对羟基苯甲酸和乙醇的物质的量之比分别为 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5 时, 产率分别为 80%, 89%, 94%, 94%。由实验结果可知: 产率随醇酸摩尔比增加而增加, 当达到 1 : 4 时, 产率最高, 再增大比例, 产率反而下降。这是因为在反应开始阶段, 随着醇的用量的增加, 有利于酸的转化; 但转化达到最大时, 再增加乙醇的用量则降低了对羟基苯甲酸的质量浓度, 不利于反应进行。因此, 实验采用 $n(\text{对羟基苯甲酸}) : n(\text{乙醇}) = 1 : 4$ 。

2.3 反应时间对产率的影响

以 7.25 mmol 对羟基苯甲酸, 29.0 mmol 乙醇, 质量分数为 10% 的 SnCl_4/C 为原料, 微波辐射功率为 640 W, 反应温度为 120 °C 的条件下, 改变反应时间。当反应时间分别为 15, 20, 25, 30 min 时, 产率分别为 88%, 94%, 95%, 94%。由实验结果可知: 随着反应时间的增加, 产率逐渐增高, 当反应 25 min 时, 产率达到 95%, 继续延长反应时间, 产率有所下降至 94%, 且颜色加深。这主要是由于随着反应时间的延长, 副反应增多, 产品质量下降。

2.4 反应温度对产率的影响

以 7.25 mmol 对羟基苯甲酸, 29.0 mmol 乙醇, 质量分数为 10% 的 SnCl_4/C 为原料, 在反应时间为 25 min, 微波辐射功率为 640 W 的条件下, 改变反应温度, 研究温度对产率的影响。当反应温度分别为 100, 110, 120, 130 °C 时, 产率分别为 60%, 70%, 95%, 94%。由实验结果可知: 产率随着反应温度的升高而增大, 当反应温度达到 120 °C 时, 产率可达 96%, 再将反应温度增加至 130 °C 时, 反应体系由于反应过于激烈, 且容易增加副产物的生成, 从而导致产率稍有下降。

2.5 催化剂 SnCl_4/C 重复使用次数

为评估 SnCl_4/C 催化剂的重复使用性能, 每次实验后, 将过滤洗涤所得的催化剂置于 110 °C 干燥 1 h 后, 再重复使用。在最佳反应条件下, 即 $n(\text{无水乙醇}) : n(\text{对羟基苯甲酸}) = 4 : 1$, 反应温度为 120 °C,

微波功率为 640 W,反应时间为 25 min,催化剂用量为醇酸总质量的 10%,重复进行一系列的实验. 结果表明:在最佳条件下, SnCl_4/C 催化剂可重复使用 4 次以上,使用 1~4 次时的产率分别为 95%,92%,90%,89%. 随着使用次数的增加,产率缓慢降低,其主要原因是随着反应的进行,负载在炭粉上的 SnCl_4 催化剂会发生流失. 另外,在反应过程中,异相催化剂活性中心通道可能被堵塞,导致其与反应底物接触机会减少,从而造成催化效果慢慢变差.

3 产品鉴定

3.1 熔点鉴定

经鉴定,产物熔点为 115.5~116.5 ℃,外观为白色晶体,与文献报道相符.

3.2 红外光谱、核磁共振氢谱以及质谱的测定

产品和原料的红外光谱图,如图 2 所示. 由图 2 可知:苯甲酸由羧基中的 O—H 的伸缩振动吸收峰出现在 3 385 cm^{-1} 处,几乎将酚羟基的 O—H 的伸缩振动吸收峰全部覆盖. 而苯甲酸乙酯的这个峰消失,酚羟基的 O—H 的伸缩振动吸收峰出现在 3 219 cm^{-1} 处,说明羧基中的 —OH 基团消失;苯甲酸乙酯中在 2 980 cm^{-1} 处出现一系列新峰,是甲基和亚甲基的 C—H 的伸缩振动吸收峰,在 1 475,1 372 cm^{-1} 处的新峰则是甲基和亚甲基中 C—H 的面内弯曲振动吸收峰,说明完好地引入乙基,酯化成功进行;羧基中的 C=O 的伸缩振动吸收峰位置一般高于 1 700 cm^{-1} 处,但连接苯环后,由于与碳碳双键的共轭效应,使吸收峰向低频方向移动. 由图 2 可知:羧基中 C=O 的伸缩振动吸收峰出现在 1 676 cm^{-1} 处,苯甲酸乙酯相应的峰由于共轭效应大于酯化所带来的影响,C=O 的伸缩振动峰只发生少量移动,出现在 1 674 cm^{-1} 处;苯甲酸乙酯中 1 238,1 016 cm^{-1} 处出现了特征的对应于 C—O—C 的反对称和对称伸缩振动吸收峰,进一步证明酯化反应的进行. 同时,其他的峰只发生了少量移动,强度变化不大.

产品的核磁共振氢谱,如图 3 所示. 由图 3 可知:由于处于芳环体系,受到化学各向异性效应的影响,化学位移值向高场移动,即苯环上的氢(H—a 和 H—b),又由于对羟基苯甲酸乙酯中羰基的吸电子作用使得距离它较近的氢的化学位移向低场移动,所以 H—a 在 6.91,H—b 在 8.13~7.91 分别有 2 个氢;由于酚羟基中的氢只连接在氧上,导致 H 出现在较高场,在 6.76~6.18 和 H—b 相比,H—a 的化学位移出现在 6.91,在 6.76~6.18 处 1 个小钝峰,对应与酚羟基 H—c,H—d 由于受到酯中氧原子的影响,吸电子作用相比酚羟基则小得多,所以受氧原子的影响,在 4.38 处出现 1 个四重峰;e 处的氢 H—e 受氧原子的影响较小,在 1.34 处出现 1 个三重峰. 即对羟基苯甲酸乙酯的 ^1H NMR 谱图(400 MHz, CDCl_3)的 δ 值:8.13~7.91(m,2H,H—b),6.91(d,2H,H—a),6.76~6.18(m,1H,H—c),4.38(q,2H,H—d),1.34(dd,3H,H—e);质谱(MS):166 (M^+ ,20%),138 (M^+-28 ,23%),121 (M^+-45 ,100%),与对羟基苯甲酸乙酯所对应的标准质谱数据一致. 综上所述,数据符合对羟基苯甲酸乙酯的结构,证明了产物为对羟基苯甲酸乙酯.

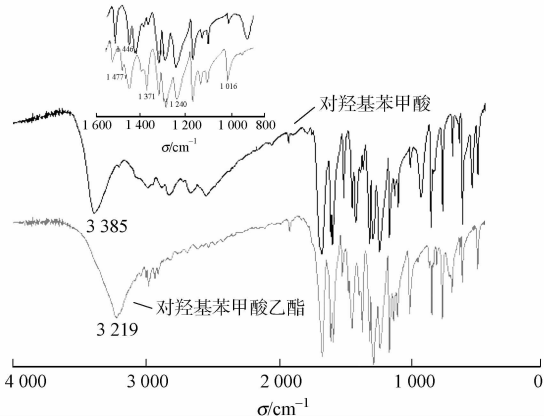


图 2 产品和原料的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of reagent and the raw material and obtained product

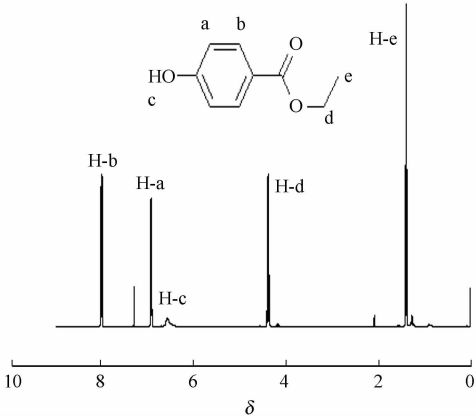


图 3 对羟基苯甲酸乙酯的 ^1H NMR 谱图

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of ethyl *p*-hydroxybenzoate

4 结 论

以对羟基苯甲酸和乙醇为反应原料,SnCl₄/C 为负载型异相催化剂,高效、绿色合成了对羟基苯甲酸乙酯.其最佳实验条件为 $n(\text{对羟基苯甲酸}):n(\text{乙醇})=1:4$,催化剂用量为 10%,反应温度为 120 ℃,微波辐射功率为 640 W,反应时间为 25 min.同时,研究了该种异相催化剂的重复使用情况.研究表明:该催化剂可循环使用 4 次,仍保持良好的催化活性,第 4 次酯化率仍可达 89%.与其他已报道的合成方法相比,该方法具有反应产率高、反应时间短、后处理简单,以及对设备的腐蚀小等突出的优点.本实验为将来绿色、高效,以及低成本工业化合成对羟基苯甲酸乙酯进行了有益的前期探索.

参考文献:

[1] 张殿义. 化妆品原料规格使用手册[M]. 北京:中国标准出版社,2002:112.

[2] 李玲珍,赵淑桂,易杨柳. 对羟基苯甲酸乙酯合成方法的改进[J]. 化学通报,1988(4):33.

[3] 周建平,田志高,李淑琴. 特殊固体超强酸 SO₄²⁻/α-Fe₂O₃ 催化合成对羟基苯甲酸乙酯的研究[J]. 广州化工,2005, 33(2):21-22.

[4] 秦正龙,孟庆华,梁燕波. 固体超强酸催化合成对羟基苯甲酸乙酯的研究[J]. 精细化工,1997,14(6):23-25.

[5] 高文艺,任立国,张晓丽. 固体超强酸 S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 催化合成对羟基苯甲酸乙酯[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2006,26(3):34-37.

[6] 林棋,吕吓强,柯志超,等. 固体超强酸 S₂O₈²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ 催化合成对羟基苯甲酸乙酯[J]. 湖北民族学院学报, 2001,19(3):60-62.

[7] 叶天旭,刘京燕,张斌,等. 磷钨酸-拟薄水铝石负载催化剂合成对羟基苯甲酸乙酯[J]. 应用化学,2009,26(9):1114-1116.

[8] 唐明明,刘葵,梁敏. 对甲苯磺酸催化合成对羟基苯甲酸乙酯的研究[J]. 天津化工,2003,17(5):22-23.

[9] 谭丰,胡蓉,杨学军,等. 新型酸功能化离子液体中合成对羟基苯甲酸乙酯的研究[J]. 西南民族大学学报:自然科学版,2008,34(2):330-332.

[10] 谢辉,陈卓,何树林,等. 离子液体催化合成对羟基苯甲酸乙酯[J]. 化学研究与应用,2011,23(8):1048-1050.

[11] 张玉霞,薛灵芬. 氯化高锡催化尼泊金乙酯的合成[J]. 化学世界,2001(9):482-483.

Synthesis and Characterization of Ethyl *p*-Hydroxybenzoate
Catalyzed by SnCl₄/C under Microwave-Assisted Condition

CHEN Hui-xin, TANG Zhong-ke, XIONG Xing-quan

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Ethyl *p*-hydroxybenzoate was produced from *p*-hydroxy benzoic acid and ethanol as starting materials by using SnCl₄/C as efficient and green heterogeneous catalyst under microwave-assisted condition. The influences of the quantity of SnCl₄/C, the ratio of acid and ethanol, and reaction time and temperature factors on the esterification yield are discussed. The structure of ethyl *p*-hydroxybenzoate was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR) and mass spectroscopy (MS). The results showed that the optimal reactive conditions were as following: 10% catalyst, the ration of acid and ethanol 1 : 4, the radiation time 25 minutes, the reaction temperature 120 ℃, the microwave power 640 W. Under the optimal reactive conditions, the yield of ethyl *p*-hydroxybenzoate was up to 95%. Moreover, SnCl₄/C catalyst can be recycled and reused at least 4 consecutive runs without a noticeable drop in the product yield (89%).

Keywords: ethyl *p*-hydroxybenzoate; microwave synthesis; SnCl₄/C; heterogeneous catalyst