

微波辐射 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 催化合成乙酸正丁酯

Synthesis of Butyl Acetate Catalyzed by $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ under Microwave Irradiation

李芳良 李月珍

Li Fangliang Li Yuezhen

(南宁地区教育学院化学系 南宁市北湖路 530001)

(Department of Chemistry, Guangxi Nanning Prefecture

Education College, Beihulu, Nanning, Guangxi, 530001, China)

摘要 采用微波辐射技术,以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂催化合成了乙酸正丁酯。最佳反应条件:醇酸配比为 1:1.2, 催化剂用量为 1.4 g, 微波功率为 450 W, 微波辐射时间为 15 min, 产率 95%。实验结果表明适当的微波辐射可以加速乙酸正丁酯的合成反应,而且产率高,操作简便,腐蚀性小。

关键词 乙酸正丁酯 微波辐射 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 合成

中图法分类号 O623.624

Abstract The synthesis of butyl acetate is studied under microwave irradiation. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ is used as catalyst. The yield of butyl acetate could reach 95% under following conditions: 1:1.2 (mol/mol) of alcohol to acid, and 1.4 g catalyst and 450 W microwave power last for 15 min. The experimental results show that the proper microwave irradiation could speed up the reaction of butyl acetate and obtain high yield with simple operation, and lower corrosion.

Key words butyl acetate, microwave irradiation, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, synthesis

乙酸正丁酯是良好的有机溶剂,有机合成原料和色谱分析溶剂。它的合成方法通常是以浓硫酸作催化剂,由乙酸和正丁醇直接酯化制得,亦有研究用 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KHSO_4 ^[1,2] 催化合成的,这些方法虽具有催化效率和酯化率较高等优点,但反应时间长(1~2 h),影响经济效益。本实验以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,采用微波辐射技术合成了乙酸正丁酯。实验结果发现,微波诱导酯化反应,反应速度快,产率高,反应操作简便,反应成本降低。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

冰乙酸,正丁醇, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等均为分析纯试剂。

Galanz WB900B 微波炉(改装),频率 2 450 MHz,功率 0~900 W 可调;三口连接管,回流冷凝管,分水器,平底烧瓶,2 W A 阿贝折射仪,IR-435

型红外光谱仪,SP-6 800 A 型气相色谱仪,计算机,SPSS 10.0 统计软件等。

1.2 试验方法

在平底烧瓶中,按表 1 组合分别加入规定量的冰乙酸、正丁醇、催化剂,摇匀,将烧瓶置于微波炉腔中。烧瓶通过置于微波炉顶端打孔处的三口连接管与外界的搅拌及分水冷凝装置相连。微波辐射回流,分水器中出现馏出液(为原料与产物的多元共沸物冷凝液,呈水和有机两相,水中溶有一定量的乙酸)时开始计时,辐射至规定时间后停止辐射,冷却反应物。

1.3 转化率的测定

反应结束后直接取母液进行气相色谱分析,得如图 1 所示的气相色谱。

图 1 表明反应体系中没有副产物存在,故可以用酸的转化率表示产率。转化率的测定方法参照文献[1,3]用碱滴定,即用氢氧化钠标准溶液 N mol/L 分别滴定加入的酸。反应后的混合物 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分水器中的水(包括从分水器中放出的那部分水)以及乙酸过量部分。所消耗的碱的体积分别为 V_1 , V_2 , V_3 。

V_4, V_5 表示 (单位 ml) 则产率用下式计算:

$$Y = \frac{V_1 - V_2 + V_3 - V_4}{V_1 - V_5} \times 100\%$$

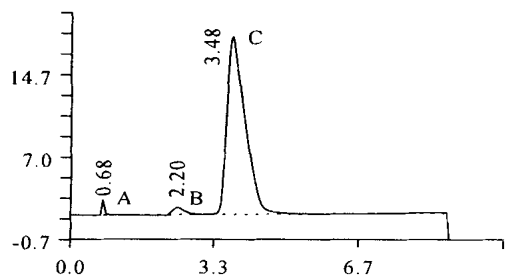


图 1 母液的气相色谱

Fig. 1 Gas chromatogram of mother liquid

A: 水; B 正丁醇; C: 乙酸正丁酯

A Water, B (*n*-) Butanol, C Butyl acetate

2 结果与讨论

2.1 实验方案及结果

预实验表明, 微波输出功率对反应有较大影响。微波输出功率过大、过小均不利反应的进行: 输出功率大, 一方面反应物易炭化, 产物色泽深, 另一方面回流速度过快, 大量乙酸被带出而溶入分水器的水中, 使反应器中酸浓度大大降低, 造成转化率低; 输出功率小, 反应慢, 回流分水不明显, 转化率低。实验表明, 微波输出功率宜控制在 450 W。

在微波输出功率不变 (保持在 450 W) 的情况下, 以 0.2 mol 正丁醇为基准, 采用 U_7 (7^3) 均匀设计表安排实验, 探讨醇酸配比即正丁醇与乙酸的摩尔比 (A), 催化剂用量 (B /g), 微波辐射时间 (C /min) 对正丁醇转化率的影响。结果见表 2, 表 1 为因素水平。

2.2 实验数据的处理

使用多元线性回归法^[4], 利用 SPSS10.0 软件对实验数据 (表 2) 进行逐步回归处理, 得如下回归结果, 表 3 为方差分析, 表 4 为回归方程的回归系数分析。

由表 4 可得回归方程:

$$\hat{Y} = 30.53 + 24.92X_B + 2.06X_C \quad (n = 7, r = 0.946, s = 1.1)$$

式中: \hat{Y} 为产率, X_B 为催化剂用量 (g), X_C 为反应时间 (min)。

2.3 最佳条件的预测与选择

由所得的回归方程可知, 增加催化剂用量 B 和微波辐射时间 C , 均有利于提高产率, 但提高程度不一样。标准回归系数是衡量因素对试验结果的贡献大

表 1 因素水平

Table 1 Factor level

| 水平 Level | 因素 Factors | | |
|-------------|--|---|--|
| | 醇酸摩尔比 A Molar ratio of acid to alcohol | 催化剂用量 B Amount of catalyst (g) | 反应时间 C Time of reaction (min) |
| 1 | 1: 1.00 | 0.2 | 3 |
| 2 | 1: 1.05 | 0.4 | 5 |
| 3 | 1: 1.10 | 0.6 | 7 |
| 4 | 1: 1.15 | 0.8 | 9 |
| 5 | 1: 1.20 | 1.0 | 11 |
| 6 | 1: 1.25 | 1.2 | 13 |
| 7 | 1: 1.30 | 1.4 | 15 |

表 2 U_7 (7^3) 实验设计方案及实验结果

Table 2 U_7 (7^3) Experimental design and results

| 实验号 No. ex- periments | 醇酸摩尔比 Molar ratio of acid to alcohol | 催化剂用量 Amount of catalyst (g) | 反应时间 Time of reaction (min) | 产 率 Yield (%) |
|-----------------------------|---|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| 1 | 1 (1: 1.00) | 2 (0.4) | 3 (7) | 54.85 |
| 2 | 2 (1: 1.05) | 4 (0.8) | 6 (13) | 77.89 |
| 3 | 3 (1: 1.10) | 6 (1.2) | 2 (5) | 65.46 |
| 4 | 4 (1: 1.15) | 1 (0.2) | 5 (11) | 55.33 |
| 5 | 5 (1: 1.20) | 3 (0.6) | 1 (3) | 51.48 |
| 6 | 6 (1: 1.25) | 5 (1.0) | 4 (9) | 85.11 |
| 7 | 7 (1: 1.30) | 7 (1.4) | 7 (15) | 93.15 |

表 3 方差分析

Table 3 Analysis of variance

| | 平方和 Sum of square | 自由度 df | 均方和 Mean square | F |
|------------------|-------------------------|-----------|-----------------------|------------------------------|
| 回归 Regression | 1 460.45 | 2 | 730.125 | $F = 17.19 >$ |
| 剩余 Residual | 169.92 | 4 | 42.479 | $F_{0.05}(2, 4)$ $= 6.94$ |
| 总和 Total | 1 630.17 | 6 | | |

表 4 回归系数分析

Table 4 Regression coefficient analysis

| | 非标准化偏回归系数 Unstandardized coefficients (B) | 标准化偏回归系数 Standardized coefficients (\hat{U}) |
|----------------|---|--|
| 常数 Constant | 30.53 | |
| X_B | 24.92 | 0.653 |
| X_C | 2.063 | 0.541 |

小的尺度, 表 4 中各因素的标准回归系数不一样, 但均为正值, 说明它们对产品的产率均有正效应, 即在所考察的实验范围内, 催化剂用量越多, 微波辐射

时间越长,产率越高,其中以催化剂用量 B 的影响最为显著,其次是微波辐射时间 C ,醇酸配比 A 没有出现在回归方程中,它的影响最小,从理论上讲,在 1:1.0~1.3 的范围内任取一值,对转化率都不会有大的影响,从节省原料考虑,应选 1:1.0 这一配比,但由于乙酸在反应过程中会有一部分被带出,并溶于分水器的水中而损耗掉,要保证有足够的乙酸与正丁醇反应,必须使乙酸稍有过量,本实验采用醇酸配比为 1:1.20 故最佳反应条件: $A = 1:1.20$, $B = 1.4$ (g), $C = 15$ min, 代入回归方程,得 $\hat{Y}_{\max} = 96.32$

在 $\alpha = 0.05$, 即在可信度为 95% 时, \hat{Y} 的置信区间 (预测区间) 近似为^[4]:

$$(\hat{Y}_{\max} \pm t_{F/2S}, \hat{Y}_{\max} - t_{F/2S}), \text{ 即}$$

$$(96.32 \pm 3.05, 96.32 - 3.05)$$

2.4 优化结果验证

在最佳实验条件下安排实验,进行优化验证,分别进行了 3 次实验,结果如表 5

表 5 优化结果验证实验

Table 5 Test experiment of optimum result

| 实验号 No. ex- periments | X_A (mol: mol) | X_B (g) | X_C (min) | Y (%) |
|-----------------------------|---------------------|--------------|----------------|------------|
| 1 | 1: 1.20 | 1.4 | 15 | 93.40 |
| 2 | 1: 1.20 | 1.4 | 15 | 94.06 |
| 3 | 1: 1.20 | 1.4 | 15 | 96.51 |

表 5 数据表明,优化试验结果均落在产率预测区间的范围内,说明回归方程是可信的。

3 产品折光率和红外光谱的测定

按优化条件进行酯化后,经洗涤、干燥、蒸馏等

操作制得的产品为无色透明液体,具有浓烈的果香味,测其折光率为 1.3945,与文献 [5] 相符。IR 谱图与标准谱图一致。

4 结论

以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,采用微波辐射技术合成乙酸正丁酯的最佳工艺条件是:以 0.2 mol 正丁醇为基准,醇酸配比为 1:1.2,催化剂用量为 1.4 g,微波辐射时间为 15 min,微波功率为 450 W。在最佳条件下产率与文献 [1, 2] 相一致。本实验反应速度快,产率高,反应操作简便,催化剂价廉易得,腐蚀性小,具有潜在的应用前景。

参考文献

- 1 曾庆乐. 氯化高锡催化合成乙酸丁酯的研究. 化学通报, 2000, (1): 45~47.
- 2 张慧玲, 江丽等. 硫酸氢钾催化合成乙酸酯的研究. 广西大学学报 (自然版), 1999, 24 (4): 287~289.
- 3 翁文, 许丽华, 李国平等. 四氯化锡催化乙酸异戊酯的合成. 应用化学, 2001, 18 (3): 244~245.
- 4 朱伟勇, 唐明等. 最优设计在工业中的应用. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1993. 213.
- 5 《常用化学手册》编写组. 常用化学手册. 北京: 地质出版社, 1997. 243.

(责任编辑: 蒋汉明)

中日学者从雷公藤中分离出消炎物质

日本德岛大学高石喜久教授同中国学者合作,分离出雷公藤根中含有的消炎物质。高石喜久认为,新发现的消炎物质有望用于开发新的治疗慢性关节炎的药物。

高石喜久把雷公藤的根剥皮后,对其木质的萃取物总多糖苷进行临床试验,结果发现其具有消炎作用。高石教授又与中国天津大学段宏泉和上海医科大学李端两位中国科学家合作,于 2001 年底,从 T2 这种混合物里分离出 112 种化合物,其中有 47 种是新的物质。他们确定了这些物质的化学结构,并确认其中的 3 种醌型二萜具有强大的消炎活性。

(据科学时报)