

TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂ 催化合成肉桂酸甲酯

Catalytic Synthesis of Methyl Cinnamate with TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂

陆丹梅¹, 凌绍明²

Lu Danmei¹, Ling Shaoming²

(1. 广西广播电视大学理工教学部, 广西南宁 530022;

2. 广西右江民族师范高等专科学校化学系, 广西百色 533000)

(1. Teaching Dept., Sci. & Tech. of Television Univ. of Guangxi, Nanning, Guangxi, 530022, China; 2. Chemical Department, Guangxi Youjiang Teacher's College for Nationalities, Baise, Guangxi, 533000, China)

摘要:采用高压微波辐射技术,以固载杂多酸盐 TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂ 为多相催化剂,通过甲醇和肉桂酸反应合成肉桂酸甲酯。实验结果表明, TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂ 是合成肉桂酸甲酯的良好催化剂,最佳反应条件为: n(醇): n(酸)=5:1, 催化剂用量为反应物料总质量的 2.0%, 微波功率 729 W, 辐射时间 3 min。产品平均收率 97.4%。

关键词:肉桂酸甲酯 酯化反应 催化 高压 微波辐射 TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂

中图分类号:O621.3; TQ225.24

Abstract: The methyl cinnamate was synthesized by using high pressure microwave, and TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂ is used as catalyst. The optimum reaction conditions were determined as follows. The mole ratio of methyl alcohol to cinnamic acid is 5:1. The quantity of catalyst is 2.0% of feed stock. The power of microwave is 729 W. The radiating time of microwave is 3 min. The average yield is 97.4%.

Key words: methyl cinnamate, esterification, catalysis, high pressure, microwave irradiation, TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂

肉桂酸甲酯又称 β-苯基丙烯酸甲酯,具有可香味,主要用于日化和食品工业,是常用的定香剂或食用香精,同时也是重要的有机合成原料^[1]。常用的合成方法为无机酸(如盐酸、硫酸)催化酯化法^[1],但该方法存在副反应多,产品收率低,设备腐蚀严重,后处理产生的废水污染环境等缺点。新型环保酯化反应催化剂杂多酸及其盐类在催化领域倍受人们的关注^[2~8]。微波加热加压具有快速均匀等特点而广泛用于有机合成研究^[9~12]。目前,对肉桂酸甲酯的合成研究重点在寻求新型催化剂及其新的催化工艺上^[13,14],而探讨新型催化剂则主要集中在固体超强酸、路易斯酸和取代苯磺酸等方面,而且它们均采用常规的加热回流方法^[15~17]。这些方法虽然能克服无机酸催化法的缺点,但是它们的反应时间长(3~4 h),醇酸物质的量比较高(6:1~10:1),催化剂用量较高(占反应物料总质量的 4%以上),产品收率不够高(72%~87.5%)。因此,不可避免地存在原料

利用率低和能耗高等不良因素。本研究是在高压微波条件下以 TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂ 为催化剂,由肉桂酸和甲醇合成肉桂酸甲酯,取得较理想的结果。

1 实验

1.1 仪器与试剂

肉桂酸和甲醇为化学纯, TiCl₄、Na₂WO₄·2H₂O、Na₂SiO₃·9H₂O、浓氨水为分析纯,仪器主要有:显微熔点测定仪、PE-2400CHN 元素分析仪(美国 PE 公司)、Pekin-Elmer 983E 型红外光谱仪(美国 PE 公司)、FR-1 型全聚四氟乙烯密封增压微波消化罐(70 ml, 在 1.2 MPa 时自动泄压,四川省分析测试研究所生产)、格兰士微波炉(中国顺德市格兰仕电器实业有限公司, 900 W, 2450 MHz)。

1.2 催化剂的制备

催化剂 TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂ 的制备参照文献^[6]的方法进行。(1)取一定量的 TiCl₄, 加入 12% NH₃·H₂O 调 pH 值至 7~8。沉淀经抽滤和洗涤至用 0.1 mol·L⁻¹ AgNO₃ 检查无 Cl⁻ 为止, 烘干, 备用。(2)

将上述原料与一定量的经过预处理的 $H_2SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 反应 1.5 h, 整个过程溶液保持近沸状态, 缓慢蒸除水分, 烘干, 得到组成为 $TiSiW_{12}O_{40}/TiO_2$ 的催化剂。

1.3 肉桂酸甲酯的合成

在 70 ml 聚四氟乙烯反应罐中, 加入一定量的肉桂酸和催化剂 $TiSiW_{12}O_{40}/TiO_2$, 搅匀后加入一定量的甲醇, 扭紧罐盖, 置于微波炉中, 在一定微波功率下辐射一定时间, 取出冷却。加入乙醚溶解反应物和产物, 再依次用水、10% 碳酸钠和水进行洗涤, 醚层经无水氯化钙干燥后水浴回收乙醚, 残留物冷却得产品, 称重, 计算产率。

2 结果与分析

2.1 醇酸物质的量比对产品收率的影响

根据化学平衡原理, 增大醇酸物质的量比有利于提高产品收率, 但必然会导致甲醇的浪费。本实验固定肉桂酸用量为 3.0 g, 微波功率为 522 W, 辐射时间为 4 min, 催化剂用量为反应物总质量的 2.0%, 改变甲醇用量, 结果(表 1)可见, 增加甲醇用量有利于提高产品收率, 但是当醇酸物质的量比大于 5:1 时, 产品收率反而下降, 这可能是由于甲醇用量增加而导致催化剂用量相对减小所致。所以选择醇酸物质的量比为 5:1 适宜。

表 1 醇酸物质的量比对产品收率的影响

醇酸物质的量比(mol/mol)	产品收率(%)
1:1	40.6
2:1	52.8
4:1	76.4
5:1	82.3
6:1	78.6
7:1	77.4
8:1	76.0

2.2 催化剂用量对产品收率的影响

采用最佳醇酸物质的量比为 5:1, 微波功率为 522 W, 辐射时间为 4 min, 改变催化剂用量, 结果(表 2)可见, 催化剂用量占反应物总质量的 2.0% 时, 产品收率最高, 说明催化剂用量增加有利于提高产品收率, 但是当催化剂用量达到一定程度时, 再增加催化剂用量产品收率反而下降。

2.3 辐射时间对产品收率的影响

在已确定的最佳醇酸物质的量比和最佳催化剂用量的条件下, 控制辐射功率为 522 W, 进行不同辐射时间实验, 结果(表 3)可见, 辐射时间为 3 min 时, 产品收率达到最大值。其后, 随着辐射时间的延长,

产品收率反而减少。这是辐射时间过长, 副反应增多所致。

表 2 催化剂用量对产品收率的影响

催化剂用量(%)	产品收率(%)
1.0	61.5
1.5	70.1
2.0	81.9
2.5	71.6
3.0	68.8

表 3 辐射时间对产品收率的影响

辐射时间(min)	产品收率(%)
1	63.5
2	75.2
3	92.6
4	81.3
5	78.4

2.4 微波功率对产品收率的影响

在醇酸物质的量比为 5:1, 催化剂用量为反应物总质量的 2.0%, 辐射时间为 3min, 改变辐射功率进行实验, 结果(表 4)可见, 在最佳醇酸物质的量比、催化剂用量和辐射时间的条件下, 随着辐射功率增大产品收率随之增大, 当微波功率大于 729 W 时, 产品收率随着辐射功率的增大而减小。这是因为微波功率增大, 副反应增多, 而导致产品收率降低。

表 4 微波功率对产品收率的影响

微波功率(W)	产品收率(%)
162	0
324	55.8
522	81.4
729	97.3
900	88.6

2.5 最佳反应条件下的重复实验

综上实验结果, 高压微波催化合成肉桂酸甲酯的最佳反应条件为: 醇酸物质的量比为 5:1, 催化剂用量为反应物总质量的 2.0%, 微波功率为 729W, 辐射时间为 3min。在此条件下重复实验的结果见表 5。表 5 结果表明最佳反应条件重复性较好。

表 5 最佳条件下的重复实验结果

实验号	产品收率(%)
1	98.0
2	96.9
3	97.0
4	97.6
平均	97.4

2.6 催化剂的重复使用性能

在最佳条件下待第一次反应结束后,过滤、分离出催化剂,于 350℃ 温度下活化 3 h,然后又在最佳反应条件下用于催化酯化反应,结果见表 6。

表 6 催化剂的重复使用性能

催化剂重复使用次数	产品收率(%)
1	97.6
2	97.0
3	95.5
4	95.0
5	95.1

表 6 结果表明,经再生后的催化剂重复使用,对产品收率影响不大,说明该多相催化剂重复使用性能较好。

2.7 高压微波法与常规加热回流法的比较

由表 7 可知,高压微波合成法与常规加热回流法相比,具有醇酸物质的量比小,反应时间大大缩短(仅为 3 min),催化剂用量少,产品收率高等诸多优点。因此,高压微波催化合成肉桂酸甲酯是一种原料利用率高、能耗低的快速有效合成方法。

表 7 高压微波法与常规加热回流法最佳条件比较

实验方法	醇酸物质的量比(mol/mol)	反应时间(min)	催化剂用量(%)	产品收率(%)
高压微波法	5:1	3	2.0	97.4
常规加热法				
杂多酸 ^[8]	6:1	300	3.5	72.31
硫酸铁铵 ^[9]	10:1	420	52.6	87.5
对甲苯磺酸 ^[15]	6:1	180	7.2	92.6

2.8 产品分析

高压微波合成的肉桂酸甲酯为浅白色晶体,熔点 34.5~35.5℃(文献 36℃)^[1],易溶于醇、醚,不溶于水,可用乙醇-水重结晶。元素分析(C₁₀H₁₀O₂):C 74.13%,H 6.28%,(计算值分别为 74.0%和 6.21%)。红外光谱图(IR,KBr)主要吸收峰为:δ_{C=O} 1718.6 cm⁻¹, δ_{C=C} 1637.4 cm⁻¹, δ_{C-O} 1315.4 cm⁻¹、1171.8 cm⁻¹, δ_{C-H}(芳环骨架)1578.1 cm⁻¹, 1496.3 cm⁻¹, 无羟基吸收峰(3441.0 cm⁻¹ 为水吸收峰),与文献^[18]报道的结果一致。

3 结束语

采用微波辐射技术,以 TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂ 为催化剂,可以快速地合成肉桂酸甲酯,其最佳反应条件为:醇酸物质的量比为 5:1,催化剂用量为反应物总质量的 2.0%,微波功率为 729 W,辐射时间为 3

min,产品平均收率为 97.4%。与传统的方法相比,该方法大大缩短反应时间,催化剂用量少,醇酸物质的量比低,是快速合成肉桂酸甲酯的有效方法。

参考文献:

- 刘树文. 合成香料技术手册. 北京:中国轻工业出版社, 2000. 401~403.
- Misono M. Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of Molybdenum and Tungsten. Catal Rev, 1987, 29:269~272.
- 王恩波,赵世良,郑汝驊. 杂多酸盐催化剂. 石油化工, 1985, 14(10):615~625.
- 胥勃,吴越. 杂多酸(盐)——一种多用途催化剂. 化学通报, 1985, (4):34~40.
- 杨水金,梁永光. TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂ 催化合成葡萄糖酯的研究. 精细化工, 2001, 18(7):408~410.
- 余新武,张继余,张淑云. TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂ 催化合成邻苯二甲酸二辛酯. 东北师大学报, 1995, (2):59~61.
- 王恩波,胡长文,许林,等. 多酸化学讨论. 北京:化学工业出版社, 1998. 48.
- 杨水金,余协卿,梁永光. TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂ 催化合成苯甲酸酯. 分子催化, 2001, 15(6):471~474.
- Gedye R, Smith F, Westaway K, et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. Tetrahedron Lett, 1986, 27:279.
- Giguere R, Bray T, Duncan K. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. Tetrahedron Lett, 1986, 27:4945.
- 樊兴君,尤进茂,谭干祖,等. 微波促进有机化学反应研究进展. 化学进展, 1998, 3:285.
- Gedye R, Rank W, Westaway K. The rapid Synthesis of organic compounds in microwave ovens. Can J Chem, 1988, 66:117.
- 文瑞明,罗新湘,俞善信,等. 硫酸铁铵催化合成肉桂酸酯. 合成化学, 2001, 9(3):269~271.
- 邓祥贵,李兆基,吴梭. 苯乙烯、一氧化碳和氧催化合成肉桂酸甲酯. 精细化工, 1995, 12(3):44~46.
- 王微宏,范俊源,程新圆,等. 对甲苯磺酸催化合成肉桂酸酯. 湖南化工, 2000, 30(6):28~29.
- 丁亮中,俞善信,文瑞明. 聚氯乙稀三氯化铁催化合成肉桂酸酯. 山西大学学报(自然科学版), 2001, 24(2):133~135.
- 赵银,李俊梅. 磺酸型阳离子交换树脂催化合成肉桂酸甲酯. 离子交换与吸附, 1995, 11(5):445~448.
- 张秀媚,王为清,吴艳霞. 杂多酸催化合成肉桂酸甲酯. 应用科技, 1996, 1:8~10.