

## 漆酚金属聚合物催化合成醋酸异戊酯的研究



LI G X

李国祥<sup>1,2</sup>, 但悠梦<sup>1</sup>, 杨春海<sup>1</sup>, 史伯安<sup>1</sup>

(1. 湖北民族学院化学与环境工程学院, 湖北 恩施 445000;

2. 云南师范大学生命科学院, 云南 昆明 650092)

**摘 要:** 合成了 5 种漆酚金属聚合物, 对它们依次进行红外光谱分析, 并用这一系列聚合物作为催化剂合成醋酸异戊酯, 筛选出了最佳漆酚金属聚合物催化剂 UR-Fe-C。考察了原料配比、反应时间等因素对酯化反应的影响。确定了以 UR-Fe-C 为催化剂合成醋酸异戊酯(IA)的最佳反应条件:

醇酸摩尔比为 0.6 : 1, 催化剂用量为醇质量的 2.3 % ~ 3.4 %, 反应时间 3 h, 酯化得率达 88 %, 产品纯度达 99.5 %。且该催化剂具有腐蚀性小, 可以重复使用等优点。

**关键词:** 漆酚金属聚合物; 醋酸异戊酯; 催化合成

中图分类号: TQ633

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 2417(2006)01 - 0015 - 04

## Study on Application of Urushiol-metal Polymer for Catalytic Synthesis of Isoamyl Acetate

LI Guo-xiang<sup>1,2</sup>, DAN You-meng<sup>1</sup>, YANG Chun-hai<sup>1</sup>, SHI Bo-an<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Institute for Nationalities, Enshi 445000, China;

2. School of life, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China )

**Abstract:** A series of urushiol-metal polymers were synthesized and their properties were characterized by IR method, in which urushiol-Fe-C polymer was used as catalyst to synthesize isoamyl acetate. Factors affecting esterification yield such as material ratio, time of reaction and catalyst have been studied. The optimum conditions are as follows: material ratio of isoamyl alcohol to glacial acetic 0.6 : 1; dosage of catalyst 2.3 % - 3.4 % of isoamyl alcohol; reaction time 3 h; yield of isoamyl acetate(IA) 88 %. The purity of product is 99.5 %. This catalyst has the advantage of less corrosion and can be reused.

**Key words:** urushiol-metal polymer; isoamyl acetate; catalytic synthesis

醋酸异戊酯是一种无色透明液体, 有香蕉水气味, 是一种良好的溶剂, 广泛用于机械设备、金属家具、油墨、木材着色及织物染色等化工生产中, 也用于香料香精及食品添加剂的制备, 其传统的工业制法是采用硫酸作催化剂的直接酯化法。硫酸催化剂具有价格低廉、活性高等优点, 但浓硫酸有易使有机物碳化、氧化, 副反应多, 选择性不高, 且对设备腐蚀严重, 废液污染环境等缺陷。因此, 近些年来国内外在探索替代浓硫酸催化剂方面的研究十分活跃<sup>[1-6]</sup>, 它们都在一定程度上弥补了浓硫酸催化剂的缺点。但用漆酚金属聚合物作催化剂的研究鲜见报道。

漆酚是生漆的主要成分, 它是带有不饱和直链烃侧基的邻苯二酚。漆酚聚合物是由天然产物漆酚聚合而成的一种功能性高分子, 将金属元素引入漆酚聚合物中而形成的漆酚金属聚合物化学稳定性强, 具有良好的催化性能: 活性高, 反应速度快, 选择性高, 腐蚀性小, 能多次重复使用, 且原料易得, 制备简单, 成本低廉。用漆酚金属聚合物作催化剂进行酯化反应, 作者所在课题组已有相关报道<sup>[7-10]</sup>, 本研究以合成醋酸异戊酯为目标, 对 5 种漆酚金属聚合物催化剂进行优化、比较, 并对影响酯化的诸多因素进行了探讨, 旨在克服传统催化剂的部分缺陷。

收稿日期: 2004 - 09 - 13

作者简介: 李国祥(1975 -), 男, 湖北仙桃人, 硕士生, 主要从事天然产物与环境化学方面的研究。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

生漆为湖北利川产;冰醋酸、异戊醇、氯化钠、碳酸氢钠、无水硫酸镁及其它试剂均为分析纯;WZS-1阿贝折光仪(上海),美国 PE2400 型元素分析仪,美国 Thermo 集团 Nicolet 公司 AVATAR 370 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)。

### 1.2 催化剂的合成及 IR 表征

定量取用石油醚萃取的漆酚溶液置于反应瓶,加入适量石油醚作溶剂,定量加入聚合催化剂,室温下搅拌反应,待预聚后,定量加入研细的  $\text{FeCl}_3$ -活性炭,继续室温下搅拌反应,聚合反应完成后,蒸出溶剂,将聚合物装柱,用苯回流洗涤,然后于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中干燥,得到黑色粉末漆酚金属聚合物:UR-Fe-C。

按上述类似方法分别制备漆酚金属聚合物:UR-Fe-Al-Si(II)、UR-Fe-Al-Si(I)、UR-Fe-Al-C、UR-Fe- $\text{D}_{101}$ ( $\text{D}_{101}$ 为大孔树脂),并将所合成的催化剂分别用 KBr 压片后用红外光谱仪进行红外光谱表征。

### 1.3 漆酚树脂催化合成醋酸异戊酯

在三颈瓶中加入定量冰醋酸、异戊醇,再定量加入漆酚树脂催化剂,装上温度计、分水器和回流冷凝管,加热回流反应分水。反应完毕,停止加热,稍冷,过滤,将滤液分别先后经水洗、饱和碳酸氢钠溶液和饱和食盐水洗,再经无水硫酸镁干燥后进行蒸馏,先蒸出初馏分,再精馏,收集  $140\sim 143\text{ }^\circ\text{C}$  的馏分。将所得馏分进行称量,按下式计算酯化得率:得率 = (所得馏分质量/理论产量)  $\times 100\%$ 。然后采用阿贝折光仪测定折光率,采用元素分析仪分析产品的元素质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

将漆酚及 5 种漆酚金属聚合物分别用 KBr 压片后作红外分析。其红外光谱如图 1 所示。

比较图 1 谱图可知,漆酚金属聚合物在  $3400\text{ cm}^{-1}$  处的一OH 的伸缩振动吸收峰减弱并向低波数方向有所移动;在  $3080\text{ cm}^{-1}$  及  $1650\sim 1680\text{ cm}^{-1}$  处的 C=C 的伸缩振动的吸收峰消失;而在  $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$  范围内均出现了新的吸收峰,这是“金属—氧”键(M—O)的特征吸收峰,说明在这些聚合物中均存在 M—O 键(Fe—O、Al—O 键),也表明了漆酚聚合物上的固载化不仅仅是物理吸附作用,而主要是化学作用。

### 2.2 五种漆酚树脂催化剂反应性能

在  $0.5\text{ mol}$  冰醋酸、 $0.3\text{ mol}$  异戊醇、 $3.0\text{ g}$  漆酚金属聚合物催化剂的体系中,保持回流时间  $3\text{ h}$ ,考察不同漆酚金属聚合物合成醋酸异戊酯(IA)的催化效果,结果如表 1。表 1 显示,5 种聚合物对醋酸和异戊醇直接酯化合成 IA 均有显著的催化作用,而 UR 对该酯化反应无催化作用,说明漆酚金属聚

合物中,UR 只起载体作用,聚合物催化剂中的催化活性中心是金属离子  $\text{M}^{n+}$ 。比较各种催化剂对酯化反应的催化结果可知,UR-Fe-C 的催化效果最佳,反应速率快,转化率高。聚合物 UR-Fe-Al-Si(II) 的

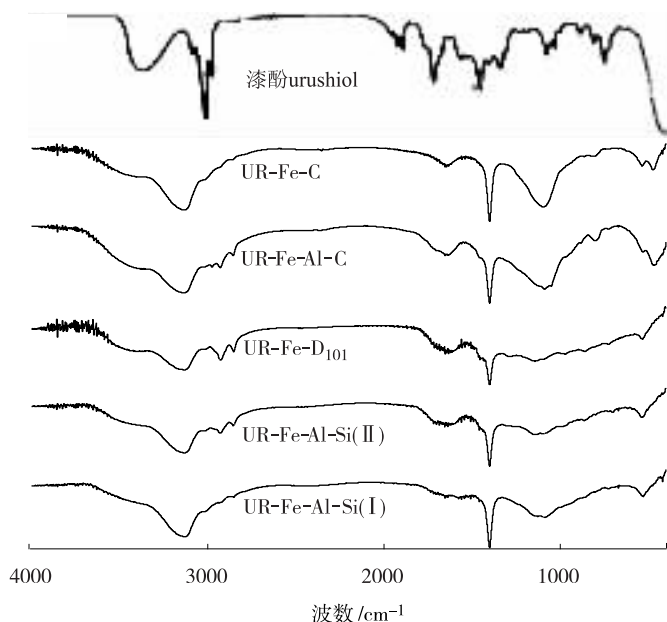


图 1 漆酚和 5 种漆酚金属聚合物的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of urushiol and five urushiol metal polymers

催化效果较差。因此,作者选择聚合物 UR-Fe-C 为合成 IA 的首选催化剂,研究它对合成 IA 酯化反应的催化效果,并选择建立最佳催化反应条件。

### 2.3 反应物的摩尔比对酯化反应的影响

在 0.3 mol 异戊醇、3.0 g UR-Fe-C 催化剂的体系中,改变冰醋酸(GAA)的用量,保持回流时间 3 h,考察反应物质的量对酯化反应的影响,结果亦列入表 1。由表 1 看出,随着冰醋酸用量的增加,IA 产率逐渐增大,选择性略有增加。当冰醋酸与异戊醇摩尔比达到 1:0.6(即冰醋酸 0.5 mol)以后,再增加冰醋酸的比例,冰醋酸转化率和 IA 的产率增加不多,所以反应物醇酸摩尔之比控制在 0.5~0.6:1 较为适宜。

### 2.4 反应时间对酯化反应的影响

在 0.5 mol 冰醋酸、0.3 mol 异戊醇、3.0 g UR-Fe-C 催化剂的体系中,考察反应时间对 IA 产率的影响,结果亦见表 1。由表 1 数据可看出,随着反应回流时间的延长,酯化率呈增大趋势,且回流时间在 3 h 后,酯化率增长趋势较缓慢,表明当反应进行到 3 h 时反应已基本完成,这时再延长反应时间,对酯化率影响不大,反而会消耗过多的能源和资源,故反应时间以 3~3.5 h 为宜。

### 2.5 催化剂用量对酯化反应的影响

在 0.5 mol 冰醋酸、0.3 mol 异戊醇的体系中,保持回流时间 3 h,考察催化剂用量对 IA 产率的影响,结果亦见表 1。由表 1 可看出,随着催化剂用量的增加,异戊醇的转化率、IA 的产率逐渐增大,IA 的酯化得率几乎稳定地保持在 80% 以上。且在实验条件下,当催化剂的量超过 2 g 后,异戊醇的转化率及 IA 的产率均增加不多,表明此时催化反应已达到较好的效果,反应速率快,转化率和产率较高。因此,催化剂用量应以 2~3 g 为宜,即只需醇用量的 2.3%~3.4%。

### 2.6 最优化条件下的重复性

在 0.5 mol 冰醋酸、0.3 mol 异戊醇、2.0 g UR-Fe-C 催化剂的体系中,保持回流时间 3 h。在该条件下重复 3 次实验,IA 的产率分别为 89.4%、88.7%、88.9%。3 次实验结果表明,在最优化条件下,酯化反应得率均保持在 88% 以上,选择性较好,有很好的稳定性和重复性。

### 2.7 UR-Fe-C 催化剂重复使用效果

在 0.5 mol 冰醋酸、0.3 mol 异戊醇、2.0 g UR-Fe-C 催化剂的体系中,保持回流时间 3 h,考察回收的 UR-Fe-C 催化剂使用性能,结果如表 2。

表 2 显示,催化剂对酯化反应具有较好的重复催化效果,催化剂在循环使用 5 次以后,浸泡在一定浓度的氯化铁溶液中进行活化,然后经过滤、干燥后使用,酯化得率能保持在 80% 以上,酯化率较高,且催化活性能够再生,说明该催化剂在重复使用过程中催化活性中心的失活率很低,选择性好,副反应少,催化性能稳定。

表 1 不同反应条件对酯化反应的影响

Table 1 Effects of different reaction conditions on esterification

条件 conditions	反应温度/°C reaction temp.	IA 得率/% IA yield
UR	112~118	0
UR-Fe-Al-Si(II)	116~122	54.8
UR-Fe-Al-C	122~125	69.5
UR-Fe-D <sub>101</sub>	117~120	71.7
UR-Fe-Al-Si(I)	117~121	74.4
UR-Fe-C	114~122	86.2
冰醋酸用量/mol dosage of GAA	0.30	122~125
	0.38	118~123
	0.43	117~122
	0.50	111~114
	0.60	118~120
反应时间/h reaction time	2.0	117~124
	2.5	112~123
	3.0	114~122
	3.5	116~122
	4.0	118~120
催化剂用量/g dosage of catalyst	1.0	116~121
	1.5	115~119
	2.0	116~120
	3.0	114~122

表 2 催化剂重复使用对产物得率的影响

Table 2 Effects of reused catalyst on yield of isoamyl acetate

重复次数 reused times	反应温度/°C reaction temp.	IA 得率/% IA yield
1	114~122	89.2
2	117~125	86.7
3	116~123	84.1
4	116~124	82.4
5	115~123	80.8
6 <sup>1)</sup>	112~120	88.4
7	116~123	85.9

1) 使用 5 次以后催化剂被活化一次 Catalysts are reactivated after used five times.

## 2.8 催化反应机理探讨

前已述及, UR 本身对酯化反应无催化作用, UR-FeCl<sub>3</sub>-C 高分子的催化活性中心应为金属离子 Fe<sup>3+</sup>, UR 只起载体作用。该催化剂实质是固体 Lewis 酸, 根据 Lewis 酸催化剂催化有机反应的机理, 该催化剂催化酯化反应机理可能是金属离子 Fe<sup>3+</sup> 外层的空轨道与羰基 π 电子配位, 增加了羰基碳原子的正电荷, 有利于醇羟基中亲核性的富电子氧的进攻, 形成中间过渡状态, 从而降低反应活化能, 使反应速率增加。

## 2.9 聚合物 UR-Fe-C 催化合成醋酸异戊酯 (IA) 的放大实验

醇与酸的摩尔比采用

0.6 : 1, 催化剂 UR-Fe-C

的用量控制在醇质量的

2.3 % ~ 3.4 %, 增大原料

总投料量, 进行放大实验,

反应结果如表 3。

表 3 UR-Fe-C 催化合成醋酸异戊酯放大实验结果

Table 3 Results of enlarged experiments on synthesis of isoamyl acetate catalysed by UR-Fe-C

物料量/mol material amount	催化剂重复次数 catalyst reused times	反应温度/℃ reaction temp.	时间/h time	IA 得率/% IA yield
8	1	116 ~ 124	5.5	85.2
40	1	115 ~ 122	5.5	88.7
40	2	116 ~ 123	5.5	82.5

由表 3 可知, 酸醇投

料量扩大后, 催化剂只需醇质量的 2.3 % ~ 3.4 %, 酯化得率可达到 85 % 以上, 但反应速率明显减慢, 反应时间延长较多。随着酸醇总投量的增加, 酯得率有所提高, 在投料增加至小样实验的 50 倍后, 酯得率为 88 %, 由于副产物少, 后处理容易, 粗酯精馏后, 产品为无色透明液体, 有浓烈香蕉水气味, 纯度达 99.5 % 以上。实验表明, UR-Fe-C 聚合物催化剂仍然可以重复使用, 活性较稳定, 虽然酯得率有所下降, 但对酯产品的质量无影响, 而且重复生产时, 催化剂不须装卸, 反应器无须清洗, 既可节省时间, 又可减少劳动强度。

## 3 产品性质

经蒸馏提纯后的馏分为具有香蕉气味的无色液体, 不溶于水, 常压下沸程为 138 ~ 143 °C, 经测定折光率为  $n_D^{20} = 1.4008$  (理论值  $n_D^{20} = 1.4007$ ), 元素分析为: C 64.47 %, H 10.79 %, O 24.59 % (理论值为 C 64.52 %, H 10.75 %, O 24.58 %)。可见实测值与理论值基本一致, 其误差在仪器的测定误差范围之内。经红外检测, 产品在 2965.65、1745.75 和 1239.14 cm<sup>-1</sup> 处有强的吸收峰, 且无羟基吸收峰。从以上分析可以确定产品为醋酸异戊酯——C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>。

## 4 结论

以聚合物 UR-Fe-C 作为催化剂代替硫酸催化剂应用于催化合成醋酸异戊酯, 最佳醇酸投料比为 0.6 : 1, 催化剂用量为醇用量的 2.3 % ~ 3.4 %, 酯得率 88 %, 操作工艺简单, 产品色泽好, 纯度高。且催化剂原料易得, 制备简单, 成本低廉, 无毒, 腐蚀性小, 废液污染较轻, 很有开发应用前景。

### 参考文献:

- [1] 李景林, 许雪棠, 李兵, 等. LaZS-5 分子筛催化合成松香甘油酯[J]. 化学通报, 2001, (4): 245-246.
- [2] 崔秀兰, 林明丽, 郭海福, 等. 稀土固体超强酸催化合成乙酸异戊酯的研究[J]. 化学世界, 2003, 42(1): 27-30.
- [3] 许胜先, 胡国强. 杂多酸催化合成戊二酸二异辛酯的研究[J]. 化工科技, 2000, 8(1): 22-25.
- [4] 许绍红. 氨基磺酸催化合成乙酸环己酯[J]. 应用化工, 2002, 31(1): 27-31.
- [5] 文瑞明, 游沛清, 罗新湘, 等. 四氯化锡催化合成己二酸二丁酯[J]. 合成化学, 2003, 11(2): 183-185.
- [6] 朱志庆, 周聪颖. 离子交换树脂催化对羟基苯甲酸酯化反应的研究[J]. 离子交换与吸附, 2000, 16(4): 362-366.
- [7] 史伯安, 杨春海, 瞿万云. 漆酚金属聚合物催化合成乙二醇单乙醚醋酸酯[J]. 林产化学与工业, 2003, 23(1): 71-74.
- [8] 杨春海. 漆酚-路易斯酸聚合物固体催化剂在合成醋酸正丁酯中的应用[J]. 化工科技, 2003, 11(3): 17-20.
- [9] 史伯安, 杨春海, 瞿万云. 漆酚铁锡聚合物催化剂的合成及应用[J]. 中国生漆, 2002, (2): 9-13.
- [10] 史伯安, 杨春海, 范力. 漆酚金属盐聚合物催化合成丙烯酸正丁酯[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2002, 20(4): 50-53.