

低聚壳聚糖磷钨酸盐催化合成丙烯酸十四酯*

尹波 王科军

(赣南师范学院化学与生命科学系,赣州 341000)

摘要 采用微波辐射技术,以低聚壳聚糖磷钨酸盐为酯化反应催化剂合成了丙烯酸十四酯。通过正交试验考察了反应条件对酯化反应的影响,确定了反应的最佳工艺条件:微波输出功率260 W,辐射时间15 min,催化剂用量(以反应物质量计)1.0%,反应物十四醇与丙烯酸的摩尔比1:1.3,在此条件下,酯化率可达96%以上。试验结果表明,低聚壳聚糖磷钨酸盐催化剂在丙烯酸十四酯的合成中显示出较好的催化性能,而且该法具有操作简便、反应速率快、节约能源等优点。

关键词 丙烯酸十四酯 低聚壳聚糖磷钨酸盐 催化剂 微波辐射 正交试验

丙烯酸十四酯是重要的化工原料,广泛用于成品油的流动改进剂、原油降凝剂、胶粘剂、增塑剂、水处理阻垢剂、乳化剂、涂料增稠剂、减摩减阻剂等^[1-4]。丙烯酸十四酯的合成通常采用热力加热给予反应体系能量,反应时间较长,一般需4~8 h,且催化剂难以从产物中分离出来回收使用。

苏秋芳^[5]用高相对分子质量的壳聚糖与磷钨酸反应生成壳聚糖磷钨酸盐,并用此作为催化合成醋酸丁酯的催化剂,虽然该催化剂可以与反应混合物分离而重复使用,但其酯化率不到70%。

本研究利用活性更大的低相对分子质量的壳聚糖与磷钨酸反应生成低聚壳聚糖磷钨酸盐作为催化剂,采用高效率、低能耗、清洁环保的微波加热方式^[6],催化合成了丙烯酸十四酯,通过正交试验优化了合成条件。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

微波反应器,三乐牌 W-650 型,南京陵江科技开发公司;红外光谱(FTIR)仪, Nicolet 10DX, 美国 Nicolet 公司;核磁共振仪, Bruker-400 型, 德国 Bruker 公司;元素分析仪, CHNS-O 型, 德国 Vario 公司。

十四醇,化学纯,上海五联试剂厂;丙烯酸,对甲苯磺酸,磷钨酸,均为分析纯,天津试剂一厂;低聚壳聚糖,自制,粘均相对分子质量 4.25×10^4 , 脱乙酰度 94.2%。

1.2 低聚壳聚糖磷钨酸盐催化剂的制备

将 10 g 低聚壳聚糖置于 300 mL 2% 的醋酸溶液中充分溶解,另将 25 g 磷钨酸溶于 200 mL 2% 的醋酸溶液中,搅拌下将低聚壳聚糖溶液逐滴加入

到磷钨酸溶液中,有透明状固体物析出。滴加完后,抽滤,用蒸馏水洗涤至中性,用丙酮脱水。固体产物在 60 °C 下真空干燥至恒重,粉碎,备用。

1.3 丙烯酸十四酯的合成

在装有搅拌器、冷凝管和油水分离器的 50 mL 微波专用反应容器中,依次加入丙烯酸、十四醇、催化剂和适量的阻聚剂,在设定的微波功率和辐射时间下进行熔融酯化反应。反应结束后,将混合液过滤分离催化剂,另将粗酯倒入蒸馏瓶中进行减压蒸馏,收集 20 Pa、132~135 °C 的馏分,即为高纯度丙烯酸十四酯。

1.4 产物的分析测试

熔点、沸点、酸值、折光率按文献[7]方法测定。

元素分析在 CHNS-O 型元素分析仪上测定。

FTIR 采用涂膜法测试,波数 400~4 000 cm^{-1} 。

¹HNMR 采用 Bruker-400 型超导核磁共振仪测定,内标:TMS,溶剂:CDCl₃。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果与分析

在多个影响丙烯酸十四酯合成的因素中,选择催化剂用量(A)、微波辐射时间(B)、微波辐射功率(C)和十四醇与丙烯酸的摩尔比(D)作为考察因素,用 L₉(3⁴)安排正交试验。正交试验设计如表 1 所示,正交试验结果与分析见表 2。

收稿日期:2005-07-19。

作者简介:尹波,助理试验师,研究方向为精细品化学。

*江西省教育厅自然科学基金资助项目

表1 $L_9(3^4)$ 正交试验因素与水平

因素	水平		
	1	2	3
A(催化剂用量),%	0.5	1.0	1.5
B(辐射时间)/min	10	15	20
C(微波功率)/W	130	195	260
D(醇酸摩尔比)	1:1.3	1:1.4	1:1.5

表2 正交试验结果与分析

试验编号	A	B	C	D	酯化率, %
1	1	1	1	1	57.1
2	1	2	2	2	69.3
3	1	3	3	3	65.6
4	2	1	2	3	84.7
5	2	2	3	1	96.5
6	2	3	1	2	81.9
7	3	1	3	2	87.1
8	3	2	1	3	73.8
9	3	3	2	1	72.2
K_1	192.0	228.9	232.8	225.8	
K_2	263.1	239.6	226.2	238.3	
K_3	253.1	219.7	249.2	223.1	
k_1	64.0	76.3	77.6	75.3	
k_2	87.7	79.9	75.4	79.4	
k_3	84.4	73.2	83.1	74.4	
R	23.7	6.5	8.7	5.0	

从表2的极差分析可看出, $R_A > R_C > R_B > R_D$, 即4因素对该反应的影响大小顺序依次为: 催化剂用量、微波辐射功率、微波辐射时间、反应物摩尔比。由表2结果可看出, 最佳的因素水平为 $A_2 B_2 C_3 D_1$, 即优化的工艺条件是: 催化剂用量1.0%、微波辐射时间15 min、微波辐射功率为260 W、十四醇与丙烯酸的摩尔比1:1.3, 在此条件下, 反应的酯化率可达96.5%。

在优化条件下进行多次验证试验, 验证结果见表3。从表3可知, 试验的重现性很好。

表3 优化工艺条件的验证试验结果

项目	试验编号				平均值
	1	2	3	4	
酯化率, %	96.2	96.7	96.5	95.8	96.3

2.2 催化剂重复使用性能考察

每次反应完毕后将催化剂滤出, 用乙醇和丙酮洗涤脱水, 在60 °C下真空恒温干燥活化后直接用于下次试验。在优化的工艺条件下, 即催化剂用量1.0%、微波辐射时间15 min、微波辐射功率260 W、十四醇与丙烯酸的摩尔比1:1.3, 对低聚壳聚糖磷钨酸盐催化剂的重复使用性能进行了考

察, 结果见表4。从表4可以看出, 低聚壳聚糖磷钨酸盐催化剂连续使用5次后, 酯化率仍然在90%以上。说明该催化剂经简单活化后催化性能较高, 重复使用性能较好。

表4 催化剂重复使用性能考察结果

项目	试验编号				
	1	2	3	4	5
酯化率, %	96.5	95.4	93.9	92.6	90.1

2.3 合成产物的物理性质及元素组成

表5、表6分别列举了本研究方法制备的丙烯酸十四酯的物理性质及元素组成分析结果。由表5、表6可知, 该工艺制备的丙烯酸十四酯的物理性质与传统工艺制备的丙烯酸十四酯的物理性质基本相同, 元素分析的实测值与理论值基本一致。

表5 产物丙烯酸十四酯的物理性质

项目	微波工艺	传统工艺
外观(25 °C)	无色透明液体	无色透明液体
熔点/°C	4.7 ~ 6.0	
沸点/°C	132 ~ 135(20 Pa)	136 ~ 139(53 Pa) ⁽¹⁾
折光率	1.445 0(35 °C)	1.446 6(25 °C) ⁽¹⁾
酸值/mgKOH·g ⁻¹	4.02	

表6 产物丙烯酸十四酯的元素组成

元素	实测值, %	理论值, %
C	76.03	76.12
H	12.01	11.94
O	11.96	11.94

2.4 合成产物的结构表征

2.4.1 FTIR 分析

图1为本工艺合成的丙烯酸十四酯的 FTIR 谱图。

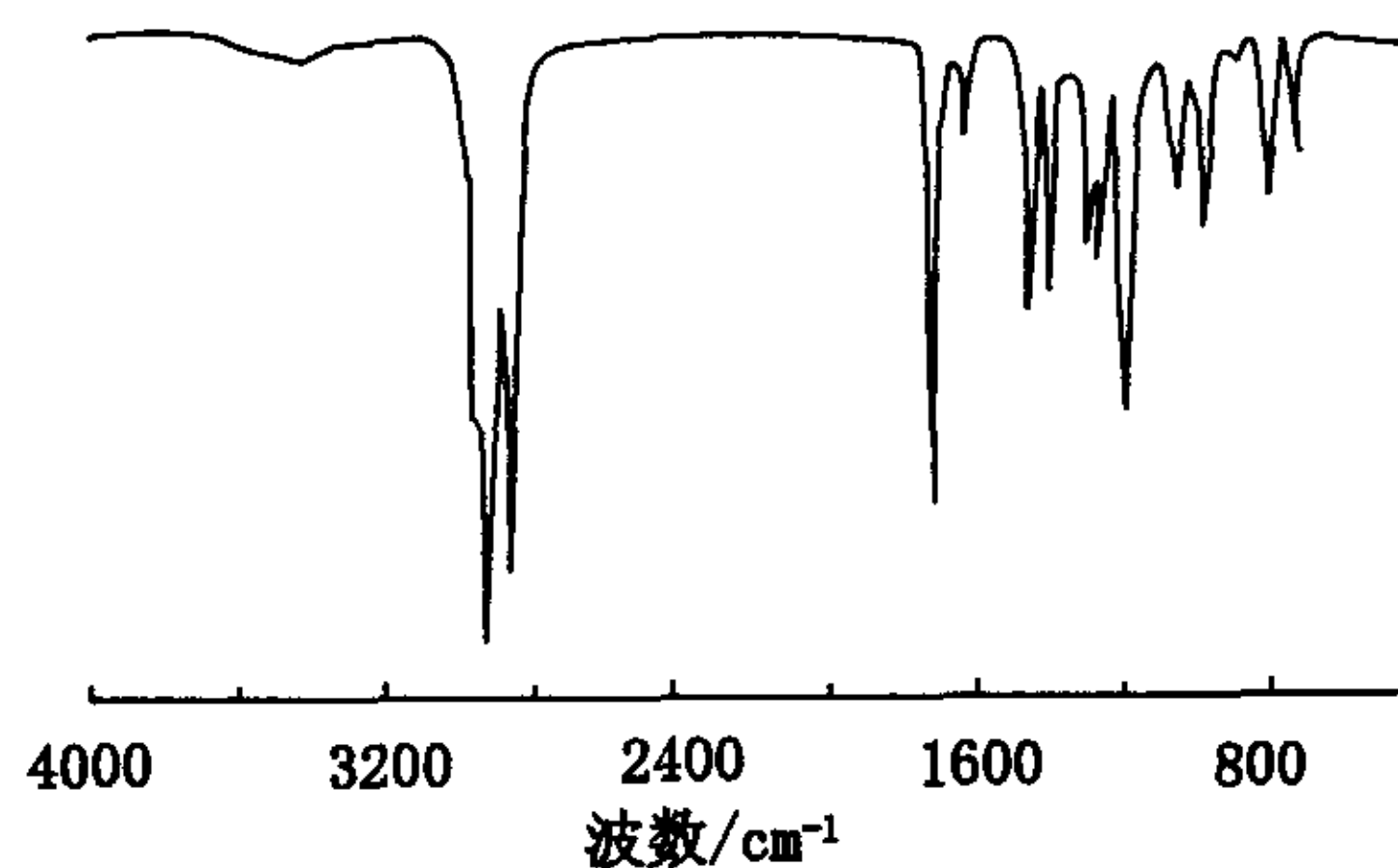


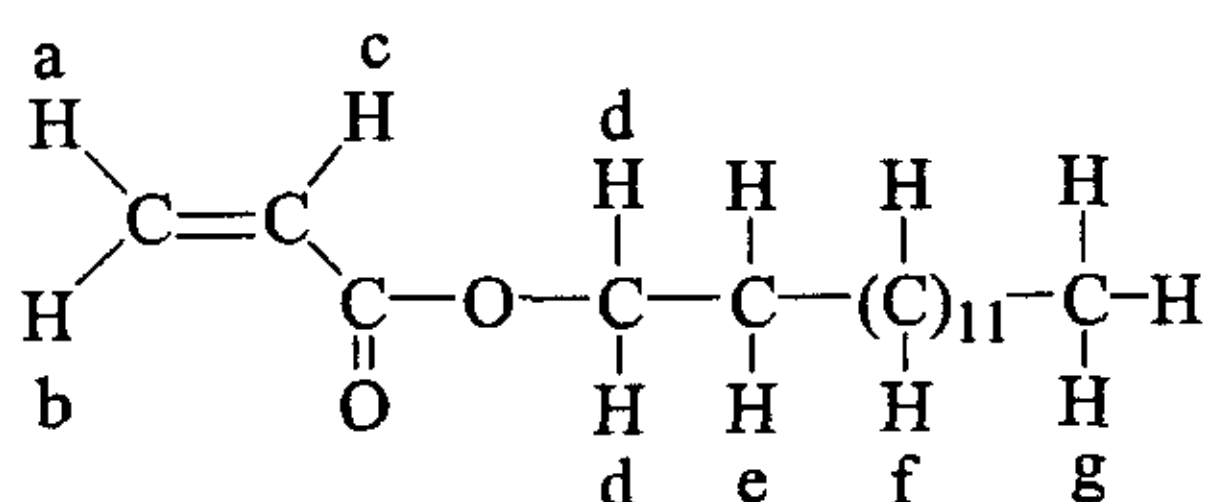
图1 产物丙烯酸十四酯的红外光谱图

在1730 cm⁻¹处为 C=O 的特征峰, 1640 cm⁻¹处为 C=C 的特征峰, 1273 cm⁻¹和

1 191 cm^{-1} 处为C—O—C的特征峰,985 cm^{-1} 和810 cm^{-1} 处观察到 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{H}$ 结构的特征峰,722 cm^{-1} 处观察到 $-(\text{CH}_2)_n-$ 结构中当 $n \geq 4$ 时的摇摆振动特征峰。这些特征结构与文献[4]报道的丙烯酸十四酯的谱图基本吻合。同时在3 600~3 300 cm^{-1} 处无强的吸收峰,表明产物中没有残余的醇和酸存在。

2.4.2 ^1H NMR 分析

丙烯酸十四酯的结构式如下:



该结构中有7类化学环境不同的质子,其对应的化学位移(δ)见图2,分析结果见表7。

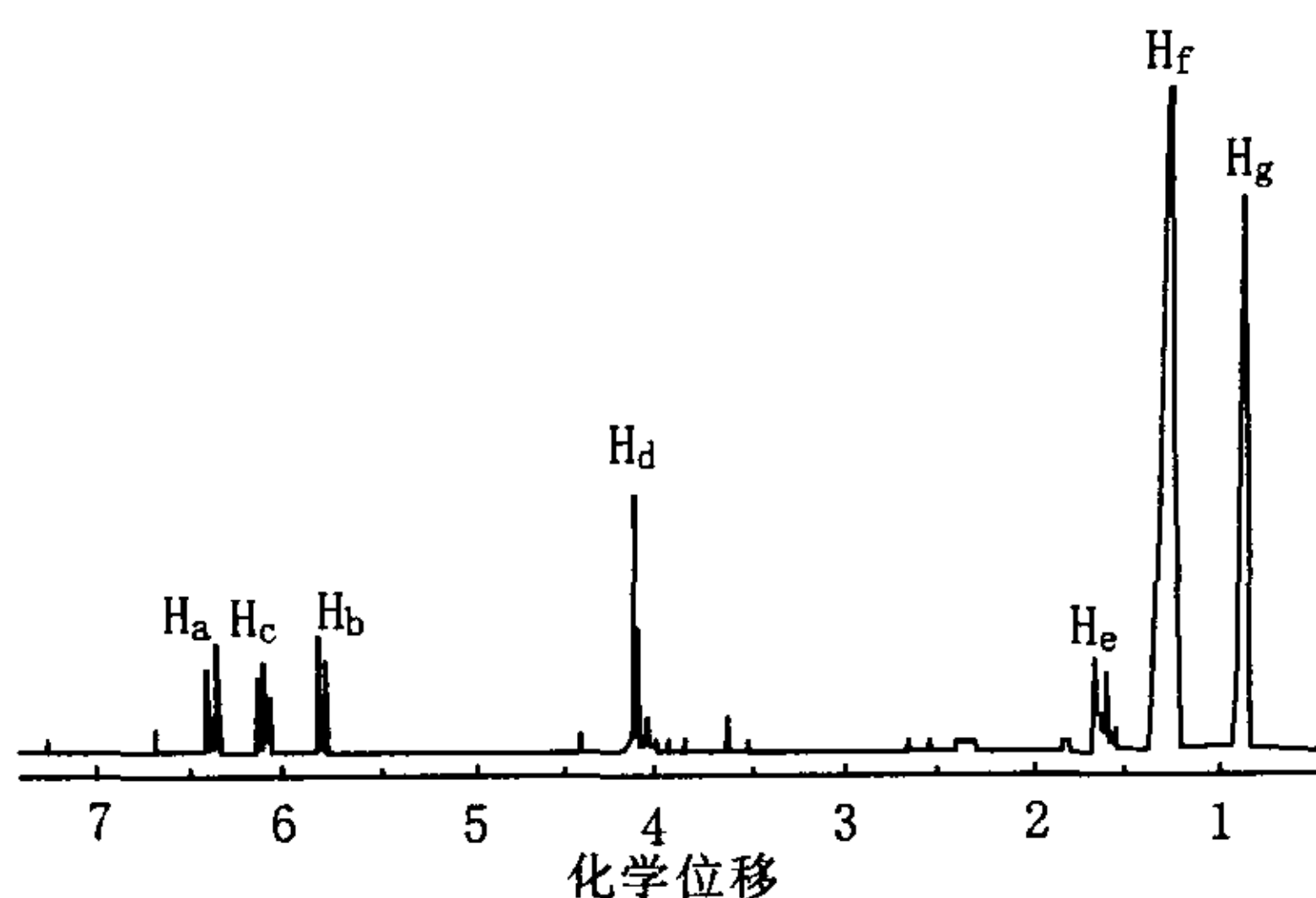


图2 产物丙烯酸十四酯的 ^1H NMR谱图

表7 产物丙烯酸十四酯的 ^1H NMR谱图分析

质子	化学位移		积分面积	质子数比
	试验值	文献值 ^[4]		
H _a	6.385	6.3	0.51	1
H _b	5.832	5.8	0.50	1
H _c	6.139	6.1	0.51	1
H _d	4.160	4.1	1.00	2
H _e	1.676	1.6	1.03	2
H _f	1.270	1.1	11.4	22
H _g	0.908	0.9	1.54	3

从表7可见,这7种质子的化学位移与文献[4]报道的丙烯酸十四酯的7种质子的化学位移基本一致,而且从H_a~H_g这7种质子的积分面积比为1:1:1:2:2:22:3,与丙烯酸十四酯的结构相符。

3 结论

(1)以自制的低聚壳聚糖磷钨酸盐为催化剂,采用微波合成技术制备了丙烯酸十四酯。通过正交试验优化的最佳合成条件为:微波功率260 W,辐射时间15 min,催化剂用量(以反应物质量计)1.0%,反应物十四醇与丙烯酸的摩尔比1:1.3,在此条件下,酯化率可达96%以上。

(2)用微波合成丙烯酸十四酯具有反应速率快、节约能源等优点。低聚壳聚糖磷钨酸盐催化剂与其它催化剂相比,具有制备简便、容易分离、催化活性和稳定性高、清洁环保等优点。

(3)通过正交设计实施试验不仅可以在多个影响因素中快捷地找到主要因素,而且能够减少试验次数,节约试剂用量。

参考文献

- 张维邦,曾晖扬,李卓美.聚丙烯酸酯类的合成、表征及其对油品的降凝作用.高分子材料科学与工程,1989,(5):24~29
- 吴本芳,范雪娥,张敏涛等.原油降粘剂SL的合成工艺条件.精细石油化工,2003,(5):8~10
- Rehberg C E, Fisher C H. Preparation and Properties of the *n*-Alkyl Acrylates. *Journal of the American Chemical Society*, 1944, 66(7): 1203~1207
- 宋昭峥,葛际江,蒋庆哲.丙烯酸十四酯的合成.精细化工中间体,2004,34(2):28~30
- 苏秋芳.壳聚糖磷钨酸盐的酯化催化活性.化学研究与应用,2004,16(4):515~516
- 王科军,薛璐,李凤仪等.微波辐射壳聚糖硫酸盐催化合成乙酸正丁酯.石油化工,2005,34(4):364~367
- 徐宝财,郑福平编.日用化学品与原材料分析手册.北京:化学工业出版社,2002.592~612

Synthesis of Tetradecyl Acrylate Catalyzed by Low-molecular-weight Chitosan Phosphotungstate

Yin Bo Wang Kejun

(Department of Chemistry and Life Science, Gannan Normal College, Ganzhou, 341000)

(下转第28页)

参考文献

- 1 Rovnyak G C, Atwal K S, Hedberg A, et al. Dihydropyrimidine Calcium Channel Blockers. 4 Basic 3 - Substituted - 4 - aryl - 1,4 - dihydropyrimidine - 5 - carboxylic Acid Esters. Potent Antihypertensive Agents. *J Med Chem*, 1992, 35: 3254 ~ 3263
- 2 Rovnyak G C, Kimball S D, Beyer B, et al. Calcium Entry Blockers and Activators: Conformational and Structural Determinants of Dihydropyrimidine Calcium Channel Modulators. *J Med Chem*, 1995, 38(1): 119 ~ 129
- 3 Cho H, Ueda M, Shima K, et al. Dihydropyrimidines: Novel Calcium Antagonists with Potent and Long - lasting Vasodilative and Antihypertensive Activity. *J Med Chem*, 1989, 32: 2399 ~ 2406
- 4 Wipf P, Cunningham A. A Solid Phase Protocol of the Biginelli Dihydropyrimidine Synthesis Suitable for Combinatorial Chemistry. *Tetrahedron Letters*, 1995, 35: 7819 ~ 7822
- 5 王宏社, 赵立芳, 苗建英. n -Bu₂SnO 催化一锅法合成 3,4 - 二氢嘧啶 - 2 - 酮. 化学试剂, 2005, 27(3): 171 ~ 172
- 6 路军, 马怀让. 三氯化铁催化的一锅法合成 3,4 - 二氢嘧啶 - 2 - 酮. 有机化学, 2000, 20(5): 815 ~ 818
- 7 彭家建, 邓友全. 室温离子液体催化“一锅法”合成 3,4 - 二氢嘧啶 - 2 - 酮. 有机化学, 2002, 22(1): 71 ~ 73
- 8 陈维一, 陆军. 高氯酸镁催化合成 1,2,3,4 - 四氢嘧啶 - 2 - 酮. 有机化学, 2004, 24(9): 1111 ~ 1113
- 9 傅南雁, 袁耀锋, 庞美丽等. 利用三溴化铟催化的 Biginelli 反应原位合成 3,4 - 二氢嘧啶 - 2 - 酮. 高等学校化学学报, 2003, 24(1): 79 ~ 81
- 10 杨玲, 郭延红, 路军等. CoCl₂·H₂O 催化合成 3,4 - 二氢嘧啶 - 2 - 酮衍生物. 化学研究与应用, 2002, 14(6): 710 ~ 711
- 11 李万华, 路军, 马怀让等. 三氯化铟催化一锅法合成 3,4 - 二氢嘧啶 - 2 - 酮. 应用化学, 2001, 18(7): 566 ~ 567
- 12 Xu H, Wang Y G. One - pot Construction 3,4 - Dihydropyrimidin - 2(1H) - ones Catalysed by Samarium(III). *J Chem Rev(s)*, 2003, (6): 377 ~ 379

Synthesis of 4 - Phenyl - 6 - methyl - 5 - ethoxycarbonyl - 3,4 - dihydropyrimidin - 2(H) - one Catalyzed by Sulfamic Acid

Ding Xinyu Shi Lei Jing Xiaohui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226007)

Abstract 4 - Phenyl - 6 - methyl - 5 - ethoxycarbonyl - 3,4 - dihydropyrimidin - 2(H) - one was synthesized from benzaldehyde, ethyl acetoacetate, and urea using sulfamic acid as catalyst and anhydrous ethanol as solvent. The effects of reaction conditions on the yield of the product were investigated and the optimum conditions were determined as follows: $n(\text{benzaldehyde}) : n(\text{ethyl acetoacetate}) : n(\text{urea } 37.5 \text{ mmol}) = 1.0 : 1.2 : 1.5$, amount of sulfamic acid 0.6 g, reaction temperature 60 °C, reaction time 45 min. The yield of the product was up to 91.2% under above conditions.

Key Words 3,4 - dihydropyrimidin - 2(H) - one, sulfamic acid, Biginelli reaction, catalyst

(上接第 25 页)

Abstract Tetradecyl acrylate was synthesized using low - molecular - weight chitosan phosphotungstate as catalyst by microwave irradiation. The effects of reaction conditions on esterification reaction were investigated utilizing orthogonal experimentation and the optimum reaction conditions were determined as follows: microwave power 260 W, irradiation time 15 min, amount of catalyst 1.0% (based on total quantity of reactants), and molar ratio of tetradecyl alcohol to acrylic acid 1:1.3. The yield of tetradecyl acrylate was over 96%. The experimental result showed that the low - molecular - weight chitosan phosphotungstate had good catalytic effect for preparation of tetradecyl acrylate. This method had advantages of easy operation, high reaction rate and low energy consumption.

Key Words tetradecyl acrylate, low - molecular - weight chitosan phosphotungstate, catalyst, microwave irradiation, orthogonal experimental design