

甲烷磺酸铜催化合成丁酸酯的性能

王 敏 姜 恒* 官 红 王 锐

(辽宁石油化工大学石油化工学院 抚顺 113001)

摘 要 合成了甲烷磺酸铜,研究了其催化丁酸与异戊醇的酯化反应。反应条件为醇酸摩尔比 1.2:1.0, 催化剂量 0.5% (以酸的摩尔数计), 反应时间 2.5 h, 不加带水剂, 回流反应温度在 130~135 °C 条件下, 酯化率可达 95.8%。反应后甲烷磺酸铜经过简单的相分离就可重复使用, 无需再生, 兼有均相与多相催化剂的优点。并与不同 Lewis 酸催化剂作了比较。

关键词 甲烷磺酸铜, 丁酸异戊酯, 酯化反应, 催化活性

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)06-0617-04

工业上酯化反应常用的催化剂是硫酸, 但硫酸不符合绿色环保要求。一般的 Lewis 酸催化剂如 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[1]、 SnCl_4 ^[2] 等无机盐, 易水解, 使活性降低, 回收困难。近年来发现稀土三氟甲烷磺酸盐 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ^[3] 和 $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ ^[4] 等在有水参加的有机反应中很稳定, 在 Diels-Alder 合环反应、羟醛缩合反应^[5] 和 Friedel-Crafts 酰基化反应^[6] 中具有良好的催化效果, 但价格昂贵, 制备困难。本文合成了耐水性 Lewis 酸甲烷磺酸铜, 并在丁酸和异戊醇的酯化反应上, 考察了它的催化效果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丁酸、异戊醇、氧化铜及其它试剂均为市售分析纯, 甲烷磺酸(化学纯)。Perkin Elmer 公司的 Pyris 1 TGA 热重分析仪, 程序升温速率 20 °C/min, 温度范围 30~850 °C, 气氛为流速 20 mL/min 的高纯 N_2 气; Perkin Elmer 公司的 Spectrum GX 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片法, 中红外 DTGS 检测器, 光谱分辨率 4 cm^{-1} , 测量范围 4 000~400 cm^{-1} , 扫描信号累加 64 次, OPD 速度 0.2 cm/s , 增益为 1; Perkin Elmer 公司的 Autosystem XL 型气相色谱仪。

1.2 甲烷磺酸铜的制备

称取甲烷磺酸 18.0 g (0.2 mol), 加入等体积的水, 置于反应瓶内, 缓慢加入 8.4 g (0.1 mol) CuO , 搅拌下加热回流 1.0 h。趁热过滤, 洗涤, 合并滤液, 蒸干, 在真空 100 °C 下干燥 3.0 h。制得甲烷磺酸铜质量为 26.7 g (收率为 87.4%)。

1.3 酯化反应

在 100 mL 反应瓶中依次加入 14.8 g (0.167 mol) 丁酸、一定量的异戊醇、催化剂(用量以酸的摩尔数计)以及带水剂, 摇匀后, 测酸值。在分水器中加入一定量的饱和食盐水(饱和食盐水可以与水形成的氢键, 阻止异丙醇溶解在水中, 减少异丙醇损失), 控温 130~135 °C 反应 1.5~3.0 h。反应结束后, 冷却反应体系至室温, 回收分水器中的油层到反应器中, 测定其酸值。滤出催化剂。

1.4 酯化率的测定

按 GB/T 1668-95 方法测定反应体系的酸值, 按下式计算丁酸的酯化率($Y\%$):

$$\text{酯化率}(Y\%) = \left(1 - \frac{\text{反应后体系酸值}}{\text{反应前体系酸值}}\right) \times 100\%$$

为确定在甲烷磺酸铜的催化下, 是否有副反应发生, 反应结束后从有机相中取出一部分, 用气相色谱

谱仪进行定性分析,证明无任何副产品。通过气相色谱验证,采用上述方法误差不大于 1.0%。

2 结果与讨论

2.1 热重分析

甲烷磺酸铜在 40 ~ 300 °C 失去结晶水,结晶水质量损失为 22.1%,计算结晶水个数为 4, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ 起始分解温度 ~360 °C, 800 °C 时剩余 CuO 质量分数为 21.12%, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中 CuO 含量的计算值为 21.97%。

2.2 红外光谱分析

$\nu_{\text{S-O}}^{\text{as}}$ 1 194 cm^{-1} 、 $\nu_{\text{S-O}}^{\text{a}}$ 1 050 cm^{-1} 、779 cm^{-1} 处的吸收峰是 C—S 键的伸缩振动吸收,说明化合物分子中含有一 SO_3 ; $\nu_{\text{CH}_3}^{\text{as}}$ 2 941 cm^{-1} 、 δ_{CH_3} 1 384 cm^{-1} 处的吸收峰,表明分子中有一 CH_3 存在。

2.3 醇酸摩尔比对酯化率的影响

在本反应中,醇既是反应物也是溶剂,而且共沸脱水也要消耗少量的醇,因此,异戊醇的用量应大于理论用量;但不应过量太多,否则会增加后处理难度。图 1 的结果表明,随着异戊醇用量的增加,酯化率逐渐提高,但增幅不大。从节约原料的角度考虑选择醇酸摩尔比为 1.2:0。

2.4 带水剂对酯化率的影响

酯化反应是一个可逆的失水反应,加入带水剂能及时将反应生成的水带出反应体系,使平衡向生成酯的方向进行。但本反应使用的原料异戊醇本身可与水形成共沸物,是一种良好的带水剂。实验结果表明,不加带水剂时酯化率最高,达 95.8%;而加入带水剂后酯化率降低,如加入苯、甲苯、二甲苯和环己烷等带水剂后,酯化率分别为 91.8%、93.3%、94.3% 和 92.4%,这是因为加入带水剂降低了反应体系温度。

2.5 催化剂用量和反应时间对酯化率的影响

图 2 结果表明,甲烷磺酸铜用量在质量分数为

0.1% 以前酯化率急速升高,至 0.5% 时达 95.8% 最高值,继续增加,酯化率变化不大。由图 3 可看出,随着反应时间的延长,酯化率逐渐升高,当反应时间为 2.5 h 时,酯化率最高达 95.8%。反应时间过长,酯化率下降。

2.6 甲烷磺酸铜的重复使用

甲烷磺酸铜是 Lewis 酸催化剂,水溶性很好,刚开始反应未回流时,整个体系是蓝色透明溶液,随着反应生成的水被带出反应体系,溶液逐渐变混浊,整个反应体系为均相催化。由于甲烷磺酸铜不溶于醇、酸和酯,所以反应停止后甲烷磺酸铜从溶液中析出,只要通过简单的相分离即可滤出催化剂,不经任何后处理直接加入反应原料,就可进行下一轮催化反应,无需再生,这一特性兼有均相与多相催化剂的优点。在醇酸摩尔比 1.2:0,反应时间 2.5 h,无带水剂的条件下,用甲烷磺酸铜催化合成丁酸异戊酯,按上述方法重复使用 5 次,酯化率依次为 95.8%、96.7%、95.9%、95.8% 和 96.0%,并无明显下降。

2.7 不同 Lewis 酸催化剂对酯化反应的影响

在最佳反应条件下,用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及其它 Lewis 酸作催化剂合成丁酸异戊酯。从表 1 可以看出,其它 Lewis 酸的酯化催化活性没有甲烷磺酸铜好,而且 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等在反应过程中水解,不能重复使用,只有甲烷磺酸铜的酯化催化活性最高。最近王丽琼等^[7]用三(双(三氟甲基磺酰亚胺))镱—— $\text{Yb}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)_3$ 催化苯甲酸酯化反应

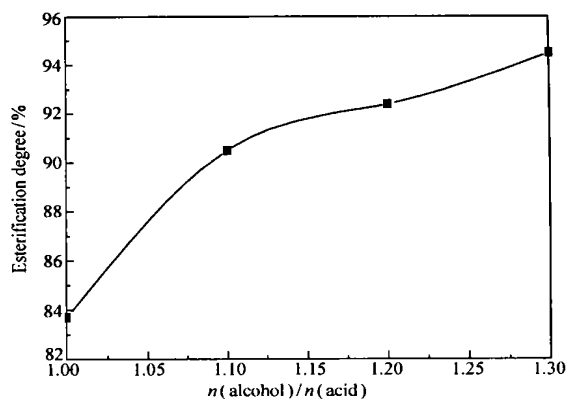


图 1 醇酸摩尔比对酯化率的影响

Fig. 1 Effect of molar ratio of isoamyl alcohol to *n*-butyl acid on the esterification degree

Reaction conditions: $\omega(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0.5\%$;

5.0 mL cyclohexane; reflux 2.5 h

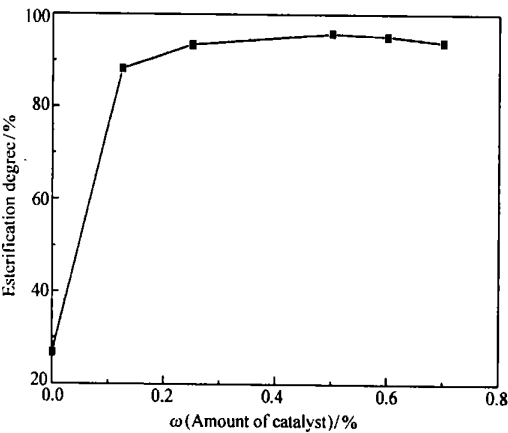


图 2 催化剂用量对酯化率的影响

Fig. 2 Effect of amount of catalyst on the esterification degree

Reaction conditions:
 $n(\text{iso-amyl alcohol}):n(n\text{-butyric acid}) = 1.2:1.0$,
reflux 2.5 h, no water-carrying agent

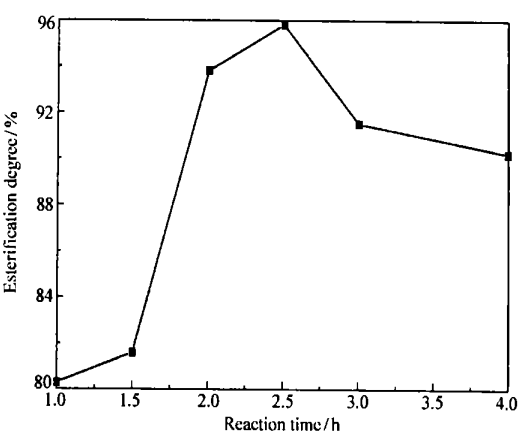


图 3 反应时间对酯化率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the esterification degree

Reaction conditions:
 $n(\text{isoamyl alcohol}):n(n\text{-butyric acid}) = 1.2:1.0$,
 $\omega(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0.5\%$, no water-carrying agent

取得了很好的效果, 其原因是由于 CF_3SO_2 —基团属于“大体积、弱配位有机阴离子”, 在该基团的强拉电子作用下, 使 Yb^{3+} 表现出更强的 Lewis 酸催化性能。对甲烷磺酸铜来说, 阴离子部分体积较大, 铜离子与甲烷磺酸基中的硫氧键有协同配位作用, 使电荷离域更充分, 稳定性增强, 从而使 Cu^{2+} 的 Lewis 酸酸性增强。反应过程中醇羟基可能与 $\text{S}=\text{O}$ 双键形成配体, 由于配体的形成, 在一定温度下, OH^- 与 H^+ 极易结合生成水离去, 最终被带水剂转移出反应体系。脱去羟基的酸和烷氧基结合生成酯。

表 1 不同 Lewis 酸催化剂对酯化反应的影响

Table 1 Comparison of different Lewis acids used for the esterification

Catalyst	Product	Esterification degree/%	
		No water-carrying agent	with 5 mL of water-carrying agent
—	Isoamyl butyrate	26.8	—
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Isoamyl butyrate	78.6	—
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Isoamyl butyrate	30.5	—
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Isoamyl butyrate	65.0	—
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Isoamyl butyrate	88.7	—
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Isoamyl butyrate	82.8	—
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Isoamyl butyrate	79.8	—
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Isoamyl butyrate	24.1	—
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Isoamyl butyrate	50.5	—
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Isoamyl butyrate	11.6	—
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Isoamyl butyrate	95.8	92.4
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Butyl butyrate	92.7	89.9
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Isobutyl butyrate	87.6	83.3
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Benzyl butyrate	89.6	93.4
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cyclohexyl butyrate	78.2	93.2

Reaction conditions: 0.167 mol *n*-butyric acid, $n(\text{alcohol}):n(\text{acid}) = 1.2:1.0$, 0.5% catalyst, reflux 2.5 h.

表 1 的数据列出了不同反应条件下甲烷磺酸铜对丁酸酯的催化效果, 一种是不加带水剂, 一种是加 5 mL 环己烷作带水剂。从总体上看, 催化效果较好, 酯化率较高。但对于不同产物, 适宜的条件并不同。对于丁酸苯甲酯和丁酸环己酯, 加带水剂的酯化率比不加带水剂要高, 这是因为苯甲醇和环己醇的沸点较高, 本身不具备带水剂功能, 加入带水剂能更好的把反应体系生成的水带出, 有利于酯化反应的进行; 而对于丁酸异戊酯、丁酸正丁酯和丁酸异丁酯来说, 加入环己烷比不加带水剂的反应体系温度低, 因环己烷的沸点只有 80.7 °C, 不利于反应进行。因此, 不加带水剂的效果更好。

以上实验结果表明,在同样反应条件下,与其它常用 Lewis 酸比较,甲烷磺酸铜催化合成丁酸异戊酯的活性最高,后处理简单,重复使用稳定性好,而且甲烷磺酸铜还可催化合成其它丁酸酯,是一种颇有应用前景的绿色酯化催化剂。

参 考 文 献

- 1 LIAO De-Zhong(廖德仲), XU Ling(许凌). *Special Petrochem* (精细石油化工)[J], 1996 (5): 43
- 2 WU Dong-Hui(吴东辉), LUO Jun(罗军), YANG Xu-Jie(杨绪杰). *Synth Chem* (合成化学)[J], 2001, 9(4): 347
- 3 Manabe K, Kobayashi S. *Synlett*[J], 1999, 5: 547
- 4 Kobayashi S, Hachiya I. *J Org Chem*[J], 1994, 59: 3 590
- 5 LUO San-Zhong(罗三中), ZHANG Bao-Lian(张宝莲), XIAN Ming(鲜明), *et al.* *Chin Sci Bull* (科学通报)[J], 2001, 46(13): 1 059
- 6 LIU Yang(刘杨), DI Jin-Zhong(邸进中). *Special Petrochem* (精细石油化工)[J], 2001, (6): 19
- 7 WANG Li-Qiong(王丽琼), ZHANG Zheng-Bo(张正波), LI Xiao-Yong(李小永), *et al.* *Chin J Appl Chem* (应用化学)[J], 2003, 20(3): 219

Catalytic Activity of Copper Methanesulfonate in Synthesis of Butyrate

WANG Min, JIANG Heng^{*}, GONG Hong, WANG Rui

(*Institute of Petrochemical, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001*)

Abstract Copper methanesulfonate was synthesized and used as a catalyst in the esterification of *n*-butyric acid with isoamyl alcohol. The results showed that at the condition of 1. 21[#] molar ratio of isoamyl alcohol to *n*-butyric acid, 0. 5% catalyst (molar percent of *n*-butyric acid), 2. 5 h, no water-carrying agent, at reflux temperature, the esterification degree achieved 95. 8%. Copper methanesulfonate can be reused by simple phase-separation, no need of regeneration. It has merits of both homogeneous and heterogeneous catalyst. The catalytic activities of different Lewis acids were compared with it.

Keywords copper methanesulfonate, isoamyl butyrate, esterification, catalytic activity