

硫酸氢钾催化合成肉桂酸正丙酯*

Catalytic Synthesis of Normal Propyl Cinnamate with Potassium Bisulfate

黄锁义, 罗燕, 张婧萱

HUANG Suo-yi, LUO Yan, ZHANG Jing-xuan

(右江民族医学院化学教研室, 广西百色 533000)

(Department of Chemistry, Youjiang Medical College for Nationalities, Baise, Guangxi, 533000, China)

摘要: 应用硫酸氢钾催化肉桂酸与正丙醇的酯化反应合成肉桂酸正丙酯。硫酸氢钾具有较高的催化活性, 可以快速地合成肉桂酸正丙酯, 反应的最佳条件为: 肉桂酸、正丙醇、硫酸氢钾的摩尔比 = 1: 7.5: 0.55, 反应时间 4h, 所得肉桂酸正丙酯的产率为 96.1%。该催化剂用量少, 易于回收, 并且可以重复使用。

关键词: 肉桂酸正丙酯 肉桂酸 正丙醇 硫酸氢钾 酯化

中图分类号: O625.5 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2008)01-0055-03

Abstract Normal propyl cinnamate was synthesized by the esterification of normal propyl alcohol with cinnamic acid in the presence of potassium bisulfate monohydrate. The results obtained showed that the potassium bisulfate monohydrate consisted of a fairly high catalytic activity of the esterification reaction. The effects of cinnamic acid and normal propyl alcohol molar ratio, the amount of potassium bisulfate monohydrate catalyst applied, and the time of reaction on the yield of normal propyl alcohol and catalysis activity of catalysts reused have been surveyed. In the chemical reaction of the typical condition, the ester yield reached 96.1% (the molar ratio of cinnamic acid/normal propyl alcohol/potassium bisulfate = 1: 7.5: 0.55, refluxing 4h). Bisulfate monohydrate catalyst can be easily recovered and reused.

Key words normal propyl cinnamate, cinnamic acid, normal propyl alcohol, potassium bisulfate, esterification

肉桂酸正丙酯又名 β -苯基丙烯酸正丙酯, 具有特有的桃杏风味、酒样的香气, 是一种重要的合成香料, 存在于天然苏合精、皂用香精、东方型花香香精, 常作香精的定香剂, 用于食用香精和日化香精的配料中, 用于调合香紫苏油、柑桔精^[1-4]。香料工业上采用肉桂酸与正丙醇在浓 H_2SO_4 存在下直接酯化制备肉桂酸正丙酯^[3,4]。但硫酸具有严重的腐蚀性, 容易发生副反应, 并污染环境等, 因此, 国内外都在探索代替浓硫酸的新型催化剂。文献[5-11]分别用三氯化铁、十二

水硫酸铁铵、 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 、 $TiSiW_{12}O_{40}/TiO_2$ 、硫酸氢钠和微波辐射磷钨酸等催化合成肉桂酸正丙酯, 取得良好效果。根据硫酸氢钾对脂肪酸的酯化等反应具有良好的催化活性^[12], 我们用硫酸氢钾对肉桂酸和正丙醇的催化酯化作用合成肉桂酸正丙酯。实验结果表明, 硫酸氢钾是催化合成肉桂酸正丙酯的良好催化剂, 而且工艺简单。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

肉桂酸等试剂均为分析纯。显微熔点测定仪(四川大学科仪厂出品, 温度计未经校正); PerkinElmer Spectrum One FI-IR Spectrometer 红外光谱仪(美国珀金埃尔默公司出品); 阿贝折光仪(上海光学仪器五厂出品)。

收稿日期: 2006-12-22

修回日期: 2007-01-12

作者简介: 黄锁义(1964-), 男, 教授, 主要从事医用化学的教学和科研工作。

* 广西壮族自治区教育厅课题(桂教科研[2004]20号)、广西百色市科学研究与技术开发第一批立项项目(百科计字[2005]6号)资助。

1.2 肉桂酸正丙酯的合成

在圆底烧瓶中加入 3.0g(0.02mol)肉桂酸,再加入一定量的正丙醇和硫酸氢钾,加热回流一定时间,再蒸出未反应的正丙醇(可重复使用),然后加入一定量的水,并用乙醚萃取酯(2~3次),醚层用饱和碳酸钠溶液洗去未反应的肉桂酸,醚层经干燥后在水浴上蒸出乙醚(回收),得终产品,称量并计算肉桂酸正丙酯收率,必要时可减压蒸馏提纯。

碳酸钠洗涤液经酸化析出未反应的肉桂酸,经重结晶可以重复使用。

2 结果与分析

2.1 催化剂用量对产品收率的影响

当酯化反应中肉桂酸用量为 3.0g(0.02mol),正丙醇用量为 11.2ml(0.15mol),反应时间为 4h时,改变催化剂用量,产品的收率见表 1

表 1 催化剂用量对产品收率的影响

Table 1 The effects of amount of potassium bisulfate monohydrate catalyst applied on the yield

KHSO ₄ (g)	肉桂酸正丙酯 Normal propyl cinnamate(g)	收率 Yield(%)
0	0	0
0.5	3.0	78.1
1.0	3.4	88.3
1.5	3.7	96.1
2.00	3.2	83.1

由表 1 结果可以看出, KHSO₄对本反应有明显的催化作用,增加催化剂用量对提高产品收率有利,但是当催化剂用量为 1.50g时,产品收率最大,其后,随着催化剂用量的增加,产品收率有下降趋势。

2.2 酸醇摩尔比对产品收率的影响

当酯化反应中肉桂酸用量为 3.0g(0.02mol),催化剂用量为 1.5g,反应时间为 4h时,改变酸醇摩尔比,产品的收率见表 2

表 2 酸醇摩尔比对产品收率的影响

Table 2 The effects of cinnamic acid and normal propyl alcohol molar ratio on the yield

正丙醇 Normal propyl alcohol(ml)	酸:正丙醇 Acid: normal propyl alcohol	肉桂酸正丙酯 Normal propyl cinnamate(g)	收率 Yield(%)
5.6	0.02:0.075	2.94	76.4
11.2	0.02:0.15	3.70	96.1
16.8	0.02:0.20	3.44	89.4
22.4	0.02:0.30	3.40	88.3
28.0	0.02:0.375	3.36	87.3
33.6	0.02:0.45	3.12	81.0

由表 2 结果可以看出,当酸醇摩尔比较大(即正丙醇用量少)时,反应体系混合不充分,产品收率较低;

若酸醇摩尔比较小(即正丙醇用量过多)时,对提高反应体系的温度不利,导致收率偏低,当酸醇摩尔比为 0.02:0.15时收率最高,可见,最佳反应条件为酸:醇:催化剂 = 0.02:0.15:0.011 = 1:7.5:0.55

2.3 反应时间对产品收率的影响

当酯化反应中肉桂酸用量为 3.0g(0.02mol),正丙醇用量为 11.2ml,催化剂用量为 1.5g时,改变反应时间,产品的收率见表 3

表 3 反应时间对产品收率的影响

Table 3 The effects of the time of reaction on the yield

时间 Time(h)	肉桂酸正丙酯 Normal propyl cinnamate(g)	收率 Yield(%)
2	2.2	57.1
3	2.6	68.0
4	3.7	96.1
5	3.5	90.9

由表 3 结果可以看出,反应时间为 4h时,产品收率达到最大值,其后,随着反应时间的延长,产品收率反而减少,这是反应时间过长,副反应增多所致

2.4 催化剂的重复使用性能

由于 KHSO₄难溶于反应体系中(稍溶于正丙醇,难溶于醚),直接用它进行重复催化酯化试验(在最佳反应条件下进行)第 1次产品收率为 92.5%,第 2次明显下降至 82.3%,第 3次仅为 56.6%。硫酸氢钾具有一定的重复催化性能,但是,由于硫酸氢钾在正丙醇中有一定的溶解度,所以,在使用过程中会逐步流失,以及催化剂表面酸性中心被有机物污染,造成重复使用过程中产品收率逐渐下降,只要其后稍补加硫酸氢钾,就会使产品收率进一步提高

2.5 产品分析

本方法合成的肉桂酸正丙酯为无色粘稠状液体,微带桃杏风味,折光率 n_D^{20} 1.5503(文献值 1.5510^[1]),产品的红外光谱吸收峰(cm^{-1})归属为: 2968.75-2879.71(S, -CH₂), 1450.16(S, -ph), 1713.84(S, C=O), 1638.92(S, C=C), 1311.86, 1281.45, 1172.75(S, C-O-C), 980.46(S, =C-H), 767.71, 711.29, 684.71(S, =C-H-ph), 2879.71(S, -CH₂-), 分析结果表明该产品是肉桂酸正丙酯。

3 结论

以硫酸氢钾为催化剂,可以快速地合成肉桂酸正丙酯,其最佳反应条件为:肉桂酸:正丙醇:硫酸氢钾的摩尔比为 1:7.5:0.55,反应时间 4h,产品收率为 96.1%。与传统方法相比,催化剂用量少,是快速合成

参考文献:

[1] 许戈文,李布青.合成香料产品技术手册[M].北京:中国商业出版社,1996 86.

[2] 济南市轻工业研究所.合成食用香料手册[M].北京:轻工业出版社,1985 35.

[3] 何坚,季儒英.香料概论[M].北京:中国石化出版社,1993 239.

[4] 勃拉图斯 NH.香料化学[M].刘树文,译.北京:轻工业出版社,1984 136.

[5] 俞善信,张鲁西,曾盈.氯化铁催化合成肉桂酸正丙酯[J].佛山科学技术学院学报:自然科学版,1999,17(3): 43-45.

[6] 曾佑林,俞善信.硫酸铁铵催化合成肉桂酸正丙酯[J].

湖南轻工业高等专科学校学报,2000,2(2): 23-24

[7] 孟宪昌. SnCl₄·5H₂O催化合成肉桂酸正丙酯[J].上海化工,2001,26(5): 14-15, 18.

[8] 杨水金,蔡逢春,梁永光,等. TiSiW₁₂O₄₀/TiO₂催化合成肉桂酸正丙酯[J].稀有金属,2003,27(2): 262-264.

[9] 钟桐生,文瑞明,俞善信.硫酸氢钠催化合成肉桂酸正丙酯[J].化学研究,2003,14(4): 45-46.

[10] 李静,王淑敏.微波辐射磷钨酸催化合成肉桂酸正丙酯[J].许昌学院学报,2003,22(5): 94-96.

[11] 马永梅,固旭.硫酸氢钠催化合成肉桂酸正丙酯[J].四川化工与腐蚀控制,2003,6(6): 12-15.

[12] 凌绍明,陆丹梅.硫酸氢钾催化合成肉桂酸甲酯[J].广东化工,2003,30(2): 12-14.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 54 页 Continue from page 54)

应力强度因子呈增长的趋势.当裂纹深度超过 35.0mm 后,应力强度因子增加较快,所以当中存在裂纹要引起注意,以防在点火发射时裂纹失稳扩展,而且,高温较低温更为危险

3 结束语

通过计算固体火箭发动机在环境温度、燃气内压与轴向过载的作用下,药柱伞盘和圆柱段表面裂纹的各类应力强度因子,得到应力强度因子随裂纹深度的变化规律.结果表明:尽管燃气内压窜入裂纹腔内,但伞盘顶端和圆柱段表面裂纹的第一类应力强度因子始终为零,说明药柱表面裂纹在这些部位不会以张开方式扩展,这与药柱处于三向受压状态相吻合.

伞盘顶端裂纹不会以滑开方式扩展;圆柱段中段表面裂纹除低温外,在高温和常温点火发射时均自动止裂

伞盘裂纹若扩展将以撕开方式失稳扩展,低温较高温点火发射危险;中段表面裂纹可能以撕开方式扩展,高温较低温更为危险

本文根据固体火箭发动机的实际构型探讨发动机在不同环境温度点火发射时药柱表面裂纹的稳定性问题,其分析方法与结论对工程界评估含裂纹发动机的结构完整性具有一定的参考价值.

参考文献:

[1] 陈凤明,何国强,马泽恩,等.燃烧固体药柱内腔表面的典型裂纹及其力学行为[J].推进技术,1999,20(5): 21-24.

[2] 屈文忠.国产 HTPB 复合推进剂裂纹扩展特性的实验研究[J].推进技术,1994,6: 88-9.

[3] 蒙上阳,唐国金,雷勇军.固体火箭发动机药柱的裂纹稳定性分析[J].推进技术,2002,23(4): 335-338.

[4] 袁端才,唐国金,蒙上阳,等.固体火箭发动机药柱表面裂纹的处理[J].固体火箭技术,2005,28(4): 260-264.

[5] 蒙上阳,唐国金,雷勇军.固体火箭发动机包覆层与推进剂界面脱粘裂纹稳定性分析[J].固体火箭技术,2004,27(1): 46-49.

[6] 王明鉴,谢丽宽,邢耀国,等.固体火箭发动机药柱裂纹灌浆修补技术研究[J].固体火箭技术,2006,29(6): 412-415, 421.

[7] 沈成康.断裂力学[M].上海:同济大学出版社,1996.

[8] Thomas J R Hughes, J E Akin. Techniques for developing special finite shape function with particular reference to singularities[J]. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 1980(15): 733-751.

(责任编辑: 尹 闯 邓大玉)