

FeCl₃·6H₂O 催化合成对羟基苯甲酸丙酯

王明星^{1,2} 宋溪明^{2*} 张淑芬¹ 杨锦宗¹

(¹大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 116012 ²辽宁大学化学科学与工程学院 沈阳 110036)

摘 要 以 FeCl₃·6H₂O 为催化剂, 以既作反应物又作溶剂的丙醇和对羟基苯甲酸为原料, 回流脱水直接酯化合成了对羟基苯甲酸丙酯, 讨论了该催化酯化的各种影响因素。得到的反应最佳条件为: $n(\text{丙醇}):n(\text{对羟基苯甲酸})=3:1$, $n(\text{催化剂}):n(\text{对羟基苯甲酸})=0.06:1$ 回流反应 3h, 该条件下酯化率达到 95% 以上, 酯含量达 98% 以上。

关键词 对羟基苯甲酸丙酯 三氯化铁 催化剂 合成

Synthesis of Propyl *p*-hydroxybenzoate with FeCl₃·6H₂O as a catalyst

Wang Mingxing^{1,2}, Song Ximing², Zhang Shufen¹, Yang Jinzong¹

(¹The State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Science and Technology, Dalian 116012)

(²Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

Abstract Propyl *p*-hydroxybenzoate was prepared from *p*-hydroxybenzoic acid and propanol, in which FeCl₃·6H₂O was used as a catalyst, propanol as both a reactant and a solvent. The effects of reaction time, the amount of FeCl₃·6H₂O and reactants on the esterification yield were investigated. Under the optimum reaction conditions of $n(\text{propanol})/n(\text{p-hydroxybenzoic acid})=3$, $n(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/n(\text{p-hydroxybenzoic acid})=0.06$, and reflux time 3h, the product with purity over 98% and yield higher 95% was obtained.

Key words Propyl *p*-hydroxybenzoate, Ferric chloride, Catalyst, Preparation

对羟基苯甲酸酯(尼泊金酯)类防腐剂广泛地应用于食品、化妆品及医药工业中^[1], 是我国重点开发的替代苯甲酸钠等食品防腐剂的产品之一, 也是合成性能优越的线性苯(联苯)甲酸酯类液晶的主要中间体。对羟基苯甲酸酯类的传统合成方法是采用对羟基苯甲酸与醇在浓硫酸作用下反应而制备^[2,3], 该方法的缺点是催化剂用量大, 硫酸具有严重的腐蚀性, 且易发生副反应及污染环境等, 因此人们在一直在致力于新工艺的开发研究。近年来文献中相继报道了固体杂多酸催化法^[4]、微波辐照催化法^[5]、氧化钙脱水法^[6]、对甲苯磺酸催化法^[7]和 Fe₂(SO₄)₃·xH₂O 催化法^[8]等。固体杂多酸催化法催化剂制备工艺复杂, 造价较高, 且酯化率较低; 微波辐照催化法缩短了反应时间, 但需要特殊的实验设备和浓硫酸催化剂, 酯化率也不高; 氧化钙脱水法和对甲苯磺酸催化法等也存在收率低、工艺复杂和不易推广等缺点。鉴于三氯化铁对脂肪酸的

王明星 男, 34 岁, 讲师, 博士生, 现从事有机合成化学、精细化学品化学的教学和科研工作。*联系人
辽宁省优秀青年科技人才培养基金(973007)和大连理工大学精细化工国家重点实验室资助项目
2002-01-05 收稿, 2002-03-05 修回

酯化等反应具有良好的催化活性^[9], 本文采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 以既作反应物又作溶剂的丙醇和对羟基苯甲酸为原料, 合成了标题化合物, 确定了最佳工艺条件。该方法操作简单, 原料易得, 产率高。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

对羟基苯甲酸、丙醇和六水三氯化铁均为化学纯试剂。主要仪器为瑞士 METTLER FP62 熔点仪(温度计未经校正)、美国 PE-983G 型红外光谱仪、BRUKER AC-250E 型超导核磁共振波谱仪、英国 VG-70SE 型质谱仪、意大利 CARLO ERBA1160R 型元素分析仪、日本 SHIMADZU GC-16A 及 LC-6A 型高效液相色谱仪和常规有机合成玻璃仪器。

1.2 酯的合成

将对羟基苯甲酸、丙酯和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按一定的比例依次投入反应器中, 回流脱水, 酯化完毕后蒸出未反应的醇(可重复使用), 然后加入一定量的水形成油水两相, 而后油层固化, 搅拌分散水洗至中性, 得米黄色粉末, 用乙醇重结晶得白色精品。熔点 $96 \sim 98^\circ\text{C}$ (文献值^[10] $95 \sim 98^\circ\text{C}$), 酯含量 $\geq 98\%$ 。

1.3 酯化率的计算

取样分析对羟基苯甲酸的浓度, 酯化率按下式计算:

$$\text{酯化率} = \frac{\text{反应前对羟基苯甲酸的量} - \text{反应后对羟基苯甲酸的量}}{\text{反应前对羟基苯甲酸的量}} \times 100\%$$

1.4 结构鉴定

IR(KBr 压片), u/cm^{-1} : 主要特征峰为 1159, 1245, 1298, 1600, 1680, 2860, 2980; ^1H NMR(CDCl_3), δ : 0.93~1.11(t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.74~1.87(m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.18-4.34(t, 2H, $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.16(s, 1H, $-\text{OH}$), 6.82~6.93(d, 2H, Ar), 7.91~8.02(d, 2H, Ar)。

2 结果与讨论

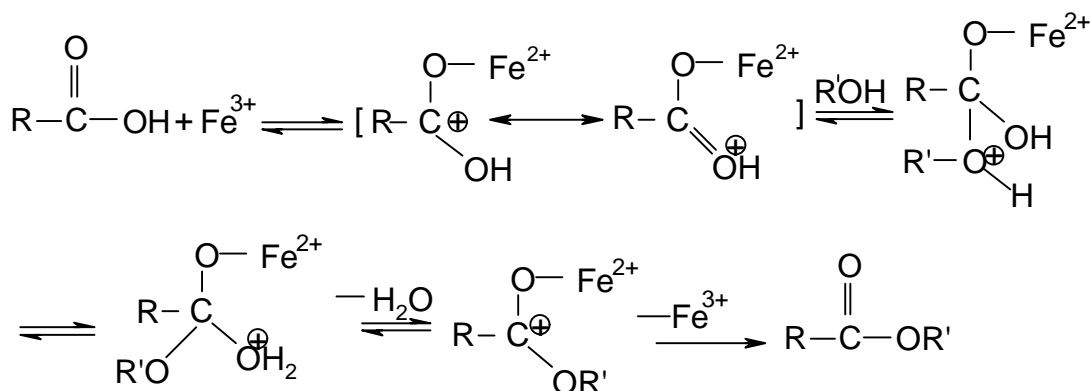
2.1 醇酸摩尔比对酯化率的影响

从化学平衡角度考虑, 增大醇酸摩尔比有利于提高酯化率。从两者的造价看, 选取丙醇过量比较合适。本文固定对羟基苯甲酸用量为 0.05mol, $n(\text{催化剂}):n(\text{对羟基苯甲酸})=0.06:1.00$, 回流反应 3h, 结果见表 1。

表 1 醇酸摩尔比对酯化率的影响

编号	1	2	3	4	5	6
$n(\text{对羟基苯甲酸}):n(\text{丙醇})$	1.0:1.0	1.0:1.5	1.0:2.0	1.0:2.5	1.0:3.0	1.0:3.5
酯化率/%	74.7	82.3	89.1	92.9	94.8	95.1

从表 1 可以看出, 随醇用量的增加, 酯化率有所提高, 当 $n(\text{丙醇}):n(\text{对羟基苯甲酸})=3.0:1.0$ 以上时酯化率提高效果不明显, 这与反应机理有关。笔者推测可能的机理如下:



Fe^{3+} 是一种 Lewis 酸, 反应过程中首先是三价铁离子利用外层空轨道与对羟基苯甲酸的羰基形成了稳定的复合物^[11], 然后再与醇反应。醇用量过多时, 一方面可能会影响对羟基苯甲酸- Fe^{3+} 复合物的形成, 另一方面醇酸结合后的脱水可能成为反应控制步骤, 从而导致酯化率增加效果不明显, 故选择 $n(\text{对羟基苯甲酸}):n(\text{丙醇}) = 1.0:3.0$ 较为合适。

2.2 催化剂用量对酯化率的影响

采用 $n(\text{对羟基苯甲酸}):n(\text{丙醇}) = 1.0:3.0$, 回流反应 3h, 结果见表 2。

表 2 催化剂用量对酯化率的影响

编号	7	8	9	10	11
$n(\text{对羟基苯甲酸}):n(\text{丙醇})$	0.02:1.00	0.04:1.00	0.06:1.00	0.08:1.00	0.12:1.00
酯化率/%	82.1	87.4	93.7	94.3	94.7

从表 2 看出, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 对反应有明显的催化作用, 催化剂用量较少时随催化剂用量的增加酯化率有较大提高, 当催化剂用量增加到一定程度时, 酯化率提高不明显。这主要是由于催化剂量过多给产品的洗涤、分离带来困难, 从而造成产品的损失。因此比较理想的催化剂用量为 $n(\text{催化剂}):n(\text{对羟基苯甲酸}) = 0.06:1.00$ 。

表 3 反应时间对对酯化率的影响

编号	12	13	14	15	16
反应时间/h	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
酯化率/%	69.8	83.7	93.5	95.6	96.3

2.3 反应时间对酯化率的影响

采用 $n(\text{对羟基苯甲酸}):n(\text{丙醇}) = 1.0:3.0$, $n(\text{催化剂}):n(\text{对羟基苯甲酸}) = 0.06:1.00$, 改变反应时间进行实验, 结果见表 3。

从表 3 可以看出, 增加反应时间有利于提高酯化率。这可能是由于对羟基苯甲酸有较大的共轭体系, 其羰基与三价铁离子的外层空轨道形成复合物较脂肪族酸困难, 因此延长反应时间对本反应有利, 但时间过长会增加生产成本, 在保证充分反应的前提下应尽量缩短反应时间, 因此最佳时间应为 3h。

2.4 最佳实验条件

采用 $n(\text{对羟基苯甲酸}):n(\text{丙醇}) = 1.0:3.0$, $n(\text{催化剂}):n(\text{对羟基苯甲酸}) = 0.06:1.00$, 回流 3h 进

行实验。结果见表 4。由表 4 可见, 最佳反应条件下的平均酯化产率高于 95%。

表 4 最佳反应条件下的实验结果

编号	17	18	19	20	21
酯化率/%	94.3	95.4	94.9	95.6	96.0
平均值/%					95.2

2.5 各种合成方法的比较

表 5 列出了文献报道及笔者参考相关文献所做的各种方法合成对羟基苯甲酸丙酯的实验结果。由表 5 看出, 与已报道的其它方法相比, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化合成法反应条件温和, 反应时间短, 产率高, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是一种可用于合成对羟基苯甲酸酯类的低温高效型催化剂。

表 5 各种合成方法的比较

催化剂	$n(\text{对羟基苯甲酸}):n(\text{丙醇})$	反应时间/h	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	酯化率/%
$\text{H}_2\text{SO}_4^{[10]}$	1.0:4.0	5~8	回流	83
$\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2^{[12]}$	1.0:4.0	2	90	89.2
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}^{[8]}$	1.0:4.0	4	回流	80
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{[13]}$	1.0:4.0	3.5	125	26
微波/ $\text{H}_2\text{SO}_4^{[5]}$	1.0:4.0	0.5	回流	85.6
p-TsOH/ $\text{C}_6\text{H}_6^{[7]}$	1.0:4.0	8~9	回流	93
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.0:3.0	3	回流	95.2

3 结论

(1) 以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂合成对羟基苯甲酸丙酯的最佳反应条件为: $n(\text{对羟基苯甲酸}):n(\text{丙醇})=1.0:3.0$, $n(\text{催化剂}):n(\text{对羟基苯甲酸})=0.06:1.00$, 保持回流状态 3h, 酯化率达 95% 以上。

(2) 本方法中的丙醇既作反应物又作溶剂, 利用醇水共沸脱水取消了常用的苯等共沸脱水剂, 多余的醇可以重复使用, 降低了成本, 提高了经济效率。

(3) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 代替浓硫酸等催化剂减少了污染。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 来源广泛, 价格低廉, 性质稳定, 不溶于反应体系, 反应后处理简便, 是一种有应用前景的酯化反应催化剂。

(4) 本文所采用的方法工艺简单, 收率高, 便于工业化, 具有实用前景。

参考文献

- [1] 嵇兆武. 精细石油化工, 1986,(3):3~5.
- [2] 李玲珍. 化学通报, 1989,(2):38~39.
- [3] [苏]勃拉图斯 N. H. 著. 刘树文 译. 香料化学. 北京:中国轻工业出版社, 1984:136~137.
- [4] 刘琳, 沈德芬. 抚顺石油学院学报, 1998, 18(4):20~22.
- [5] 刘钟栋, 毛陆原, 李永红 等. 化学反应工程与工艺, 1998, 14(4):436~440.
- [6] 范闽光, 蒋月秀. 化学世界, 1999, 5:248~251.
- [7] 曾汉维, 李坤志, 郑华君 等. 化学试剂, 1996, 18(6):368~369.
- [8] 刘勇, 成本诚, 易伦. 精细化工, 1994, 11(1):7~10.
- [9] 愈善信. 化学试剂, 1994, 16(5):257~260.
- [10] 黄可龙. 精细化学品技术手册. 长沙:中南工业大学出版社, 1994:789~790.
- [11] 何子乐. 有机化学中的软硬酸碱原理. 北京:科学出版社, 1987:10~13.
- [12] 杨水金, 梁永光, 白爱民 等. 辽宁化工, 2000, 29(1):14~15.
- [13] 张晋芬, 陈铜, 安晓方 等. 精细石油化工, 1996,(1):21~24.