

# 微波催化合成巴豆酸乙酯

邵仕香 张婷婷 陈焕欣 范金岩 孟 晴

(天津理工学院生物与化学工程学院 天津 300191)

**摘 要** 在微波系统中, 由巴豆酸和乙醇进行酯化反应制备巴豆酸乙酯, 并且由正交实验法确定了微波催化的最佳反应条件。结果表明, 微波可明显加速该酯化反应的速率。

**关键词** 微波化学 巴豆酸乙酯 酯化反应

## Synthesis of Ethyl Crotonate by Microwave Catalysis

Shao Shixiang, Zhang Tingting, Chen Huanxin, Fan Jinyan, Meng Qing

(Department of Biotechnology and Chemical Engineering, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 30019)

**Abstract** Ethyl crotonate was synthesized by esterification of crotonic acid with alcohol in the presence of microwave system. The optimal conditions of the microwave catalysis were determined by means of orthogonal experimental design. Several experimental factors such as reaction time, alcohol-acid ratio, were discussed. The result showed that the reaction rate could be accelerated by microwave impulse.

**Key words** Microwave chemistry, Esterification, Ethyl crotonate

微波化学是将微波技术引入化学合成的一门交叉科学, 作为化学领域中一门边缘学科近来在国内外的研究十分活跃<sup>[1]</sup>。微波具有比激光更低的能级, 却能在室温, 甚至更低的温度下, 产生较高的热效率和分子活化效应, 从而使反应活性显著提高<sup>[2~4]</sup>。Giguere 等对微波环境下的分子间 Diels-Alder 反应进行了研究<sup>[5]</sup>; 赵奇飞等合成了 *p*-硝基苯基苄基醚<sup>[6]</sup>。本课题组亦研究了微波催化合成 2-正戊基环戊-2-烯酮<sup>[7]</sup>。

本论文涉及利用微波来加速巴豆酸乙酯的合成。由于酯化反应为平衡常数较低的可逆反应。在常温常压下, 巴豆酸乙酯的酯化反应在 12h 的转化率仅为 37%<sup>[8]</sup>。通过微波对体系的内加热和分子的激活作用, 可提高酯的收率, 缩短反应时间。

### 1 实验

在 100mL 烧瓶中依次装入 8.61g 巴豆酸、11.6mL 乙醇、5mL 四氯化碳及少量的对甲苯磺酸。将烧瓶置于带有回流装置的微波炉中, 调节功率与辐射时间。反应完毕后, 依次用 5% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液、饱和  $\text{NaCl}$  水溶液洗涤至中性, 并用无水  $\text{CaCl}_2$  干燥。蒸馏, 收集 136~137°C 的馏分, 得到产物为无色液体, 产率 71%, b.p.:136~137°C。由 Nicolet 205 型红外分光光度计和 ZW-2 阿贝折光仪测定产物的红外吸收光谱和折光率, 结果分别为:  $n_D$ :1.4243。IR,  $\mu\text{m}^{-1}$ :3010

(C=C-H), 2950 (C-H), 1730 (C=O), 1680 (C=C), 1200 (C-O)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交试验结果与分析

选用  $L_9(3^3)$  正交试验表来优化反应时间、微波功率及醇酸摩尔比对反应结果的影响, 实验因素及结果见表 1, 实验结果的极差分析见表 2。

表 1 实验因素及实验结果

Tab.1 The analysis to the orthogonal experimental design

序号	反应时间/min	微波功率/W	$n(\text{醇}):n(\text{酸})$	产量/g	转化率/%
1	8	700	0.10 : 0.1	7.58	66.4
2	8	620	0.15 : 0.1	7.70	67.5
3	8	540	0.20 : 0.1	7.49	64.8
4	10	700	0.15 : 0.1	8.09	70.9
5	10	620	0.20 : 0.1	7.98	69.9
6	10	540	0.10 : 0.1	7.50	65.7
7	12	700	0.20 : 0.1	8.10	71.0
8	12	620	0.10 : 0.1	8.05	70.5
9	12	540	0.15 : 0.1	7.60	66.6

表 2 极差分析表

Tab.2 The analysis to the extreme difference

	反应时间/min	微波功率/W	$n(\text{醇}):n(\text{酸})$
K1	22.77	23.77	23.13
K2	23.57	23.73	23.39
K3	23.75	22.59	23.57
k1	7.59	7.92	7.71
k2	7.86	7.91	7.80
k3	7.92	7.53	7.86
极差 R	0.33	0.39	0.15
因素主次	II	I	III
较优水平	7.92	7.92	7.86

### 2.2 微波功率对反应的影响

微波的频率范围一般在  $300 \sim 3 \times 10^5$  Hz 之间(与远红外光谱相近)。其催化机制在于微波的能级恰好与极性分子的转动能级相匹配, 这使微波的能量易于被反应物分子所吸收, 从而使更多的分子得以越过活化能垒<sup>[5]</sup>。分子一旦获得外界的能量而跃迁就会成为一种亚稳态状态, 分子间的有效碰撞频率增加。由此, 可以认为微波对分子具有活化作用。从表 3 可以看出, 产物的产量与微波功率呈正相关。

表 3 微波功率对反应的影响

Tab.3 The affect of the yield on the microwave power

序号	1	2	3
微波功率/W	700	620	540
产量/g	7.92	7.91	7.53

### 2.3 醇酸摩尔比对反应的影响

表 4 所示, 醇的含量大, 则产率越高。这可用一般酯化反应平衡机理来解释。

表 4 醇酸摩尔比对反应的影响

Tab.4 The affect of the yield on the molar ratio between alcohol and acid

序 号	1	2	3
$n(\text{醇}):n(\text{酸})$	1 : 1	1.5 : 1	2 : 1
产 量/g	7.71	7.80	7.86

## 2.4 反应时间对收率的影响

由表 5 可见, 反应时间对反应具有一定的影响的。当反应时间为 12 min 时, 产物收率较高。

表 5 反应时间对收率的影响

Tab.5 The affect of the yield on reaction time

序 号	1	2	3
反应时间/min	8	10	12
产 量/g	7.59	7.86	7.92

## 3 结论

微波是一种高频电磁波。除内加热效应之外, 其加速反应的机制在于微波的能级可与极性分子的转动能级相匹配, 使微波的能量易被分子吸收, 致使分子活化<sup>[1]</sup>。本论文利用改装的微波装置使巴豆酸乙酯的反应速率显著提高。其酯化的最佳反应条件为: 微波功率 700 W, 反应时间 12 min, 醇酸摩尔比 2:1。

用传统的方法进行该酯化反应, 需要 12h<sup>[8]</sup>, 而利用微波加热可缩短近 1/60 的反应时间, 收率也由 37%提高到 71%。

## 参考文献

- [1] 胡文祥, 王建营. 中国药物化学杂志, 1999, 1 (9): 70.
- [2] Gedye R N, Smith F E, Westaway K C. J. Microuave Power Electromagnetic Energy, 1991, 26 (1): 3.
- [3] Dayl B, Rapole K R, Sallen G. Syn. Lett., 1995, 8: 861.
- [4] Caddick S. Tetrahedron, 1995, 51 (38): 10403.
- [5] Giguere R J. Tetrahedron Lett., 1986, 27 (41): 4945.
- [6] 赵奇飞, 梁兴俭, 张 伟. 天津理工学院学报, 2000, 16 (1): 83.
- [7] 邵仕香, 刘 珂, 孙宝红. 天津理工学院学报, 2001, 19 (3): 101.
- [8] 实用精细化学品手册有机卷上册. 北京: 化学工业出版社, 1996.