

FeCl₃ 漆酚树脂催化合成酯、缩醛和缩酮的研究^{*}



但悠梦, 李佳凤, 米远祝, 段正超

(湖北民族学院化工系, 湖北 恩施 445000)

DAN Y. M.

摘 要: 用 FeCl₃ 漆酚树脂作催化剂合成了香料丁酸乙酯、苯甲醛 1, 2-丙二醇缩醛、环己酮 1, 2-丙二醇缩酮、苹果酯和草莓酯, 产物收率分别达 93.7%、78.5%、91.6%、89.1% 和 90.2%, 产物经 IR 证实。

关键词: FeCl₃ 漆酚树脂; 催化合成; 酯; 缩醛; 缩酮; 香料

中图分类号: TQ 426; TQ 655 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2000)02-0055-04

生漆是我国特有的天然资源, 用生漆中的主要成分漆酚经聚合制成的漆酚树脂与某些金属离子结合后具有良好的催化性能^[1], 作者使用 FeCl₃ 漆酚树脂成功地催化合成了 5 种香料, 其中苹果酯和草莓酯是国内正在开发的新型香料^[2-5]。

酯类、缩醛类、缩酮类香料在合成香料中占有非常重要的地位, 在文献[6]中介绍的 1052 种合成香料中, 酯(含内酯)、缩醛、缩酮占 477 种, 占被介绍总数中的 45.3%。因此, 本研究工作对于拓展生漆资源的应用领域和促进精细化工的发展具有重要意义。

1 实验部分

1.1 主要试剂

正丁酸、无水乙醇、苯甲醛、1, 2-丙二醇、环己酮、乙酰乙酸乙酯、乙二醇、苯、无水硫酸镁均为分析醇。

催化剂 FeCl₃ 漆酚树脂自制(参考文献[1]中的制法)。

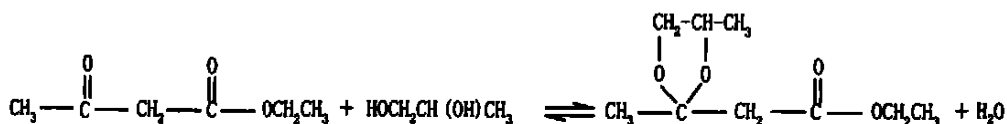
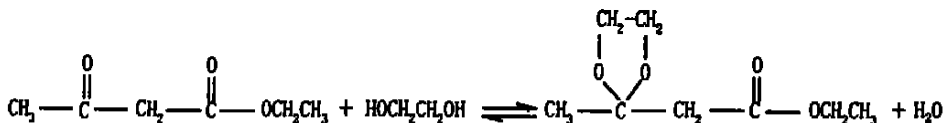
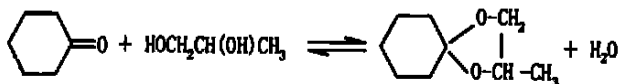
1.2 合成原理

合成 5 个目标物的化学反应式分别为:

* 收稿日期: 1999-05-11

基金项目: 湖北省教委青年基金资助项目(94B0018)。

作者简介: 但悠梦(1965-), 男, 湖北鹤峰县人, 讲师, 学士, 从事天然产物开发利用和精细化学品合成研究。



5个反应的共同特点都具有可逆性,产物中有水生成,因而可以通过加入带水剂(本实验中是苯)的方法带走体系中生成的水,有利于提高产物的收率。

1.3 实验操作

在装有带冷凝管的分水器、电动搅拌器和温度计的三颈烧瓶中,加入0.2 mol 主反应物(丁酸、苯甲醛、环己酮、乙酰乙酸乙酯)和0.3 mol 醇(乙醇、乙二醇、1,2-丙二醇),再加入定量催化剂和50 mL 苯,加热回流至分水器中无水滴生成。稍冷,滤去催化剂(用少许苯洗涤),反应物用饱和 NaHCO_3 洗涤,无水 MgSO_4 干燥、过滤(用少许苯洗涤),常压蒸馏回收苯,减压收集产物馏分(丁酸乙酯 79~ 81 °C/26.7 kPa 或常压 120~ 124 °C; 苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛 95~ 105 °C/1.33 kPa; 环己酮 1,2-丙二醇缩酮 81~ 84 °C/3.2 kPa; 苹果酯 116~ 118 °C/3.0 kPa; 草莓酯 126~ 129 °C/6.7 kPa),产品经 IR 验证。

2 结果与讨论

2.1 FeCl_3 -漆酚树脂催化合成实验

结果见表1。

表1 实验结果

Table 1 Experimental results

产物 products	原料比 ^a (mol) ratio of raw materials	催化剂用量 (g) weight of catalyst	反应时间 (h) reaction time	反应温度 (°C) reaction temp.	产物收率 (%) yield of products
丁酸乙酯 ethyl butyrate	1 1.5	3.0	2.0	83~ 90	93.7
苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛 benzaldehyde propylene glycol acetal	1 1.5	3.0	2.0	83~ 90	78.5
环己酮 1,2-丙二醇缩酮 cyclohexanone propylene glycol ketal	1 1.5	3.0	2.0	90~ 95	91.6
苹果酯 fructose	1 1.5	4.0	2.0	88~ 95	89.1
草莓酯 fraistone	1 1.5	4.0	2.0	88~ 95	90.2

注:原料比指主反应物(丁酸、苯甲醛、环己酮、乙酰乙酸乙酯)与醇(乙醇、乙二醇、1,2-丙二醇)的摩尔比。

2.2 FeCl_3 -漆酚树脂与其它催化剂对比实验

对比实验以合成草莓酯为例, 实验操作同 1.3, 结果见表 2。

表 2 对比实验结果

Table 2 Comparison of experimental results

催化剂种类 kinds of catalyst	H_2SO_4	FeCl_3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	FeCl_3 漆酚树脂 unushiol resin
产物收率 yield of products (%)	65.3	76.5	78.5	90.2
产物颜色 colour of products	浅黄色 light yellow		无色 colorless	

2.3 FeCl_3 -漆酚树脂重复使用实验

以合成丁酸乙酯为例, 实验操作同 1.3, 其结果: 使用次数为 1、2、3、4、5 次, 产物得率分别为 93.7%、91.4%、88.2%、85.3% 和 83.6%。

2.4 讨论

通过表 1、表 2 等可以看出, FeCl_3 -漆酚树脂对酯化反应、缩醛、缩酮反应具有良好的催化性能。其原因是 FeCl_3 是一个强路易斯酸, 对酯化反应、缩醛、缩酮反应有较好地催化作用^[7~8]。而漆酚树脂为含邻苯二酚型结构单元的高分子树脂, 对 Fe^{3+} 有一定的络合吸附和稳定作用。 Fe^{3+} 与漆酚树脂形成的络合物具有类似模拟酶的结构和功能^[9], 因而 FeCl_3 与漆酚树脂结合后的催化性能比单独的 FeCl_3 更加优异, 同样也优于 H_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等催化剂, 而且还具有良好的重复使用性, 因而有一定实用价值。由于 FeCl_3 -漆酚树脂的催化活性高, 催化剂用量要适宜, 不能太多, 反应时间不能太长, 反应温度不能太高。否则会导致产品收率下降, 色泽变差, 催化剂重复使用性能下降。

FeCl_3 -漆酚树脂催化性能的好坏与制备方法关系很大, 还有许多值得研究和改进的地方, 使其最终能够达到工业化应用水平。

3 结论

本研究工作证实了 FeCl_3 -漆酚树脂对酯化、缩醛、缩酮反应有良好的催化性能。用该催化剂成功地合成了香料丁酸乙酯、苯甲醛 1,2-丙二醇缩醛、环己酮 1,2-丙二醇缩酮、苹果酯和草莓酯, 产物收率达 78.5%~93.7%。实验证明: 该催化剂不仅活性高, 而且重复使用性好, 因而具有一定的应用价值。

致 谢: 本实验工作得到了本院化工系雷福厚副教授(现已调往广西民族学院化学化工系)的大力支持和帮助, 在此表示感谢!

参 考 文 献

- [1] 雷福厚, 等. 漆酚金属盐高分子复合催化剂催化酯化反应[J]. 林产化学与工业, 1998, 18(4): 35~38.
- [2] 何 坚, 孙宝国. 香料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995: 256~257.
- [3] 孙宝国, 何 坚. 香料概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 171.
- [4] 但悠梦, 等. 催化合成苹果酯的研究[J]. 香料香精化妆品, 1999, 56(1): 4~6.
- [5] 李和平, 等. 新型香料草莓酯的合成[J]. 精细化工, 1998, 15(6), 21~24.
- [6] 朱瑞鸿, 等编译. 合成食用香料手册[M]. 北京: 轻工业出版社, 1993.
- [7] 俞善信, 等. 三氯化铁催化合成缩醛(酮)[J]. 现代化工, 1994, (12): 29~30.
- [8] 刘守信, 等. 路易斯酸催化缩酮的合成[J]. 精细化工, 1996, (5): 42~43.
- [9] 雷福厚, 等. Fe^{3+} 和漆酚树脂催化 H_2O_2 氧化苯成苯酚[J]. 林产化学与工业, 1992, 12(4): 327~332.

FeCl₃-URUSHIOL RESIN CATALYZED SYNTHESIS OF ESTER, ACETAL AND KETALS

DAN You-meng, LI Jia-feng, MI Yuan-zhu, DUAN Zheng-chao

(Hubei Institute for Nationalities, Enshi 445000, China)

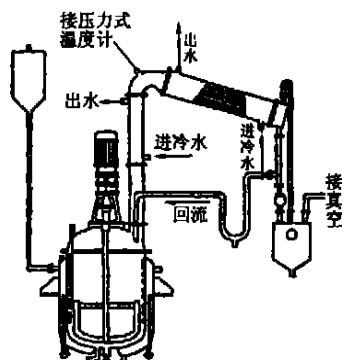
Abstract: Experiments on FeCl₃/urushiol resin-catalyzed syntheses of ethyl butyrate, benzaldehyde properlene glycol acetal, cyclohexanone glycol ketal, fructone and fraistone were carried out at the yield of 93.7%, 78.5%, 91.6%, 89.1% and 90.2% respectively. The products, which can be used as perfume, were confirmed by IR spectra.

Key words: FeCl₃/urushiol resin; catalytic synthesis; ester; acetal; ketal; perfume.

江苏锡山市雪达化工装备厂

专业生产

反应锅	竖式分馏柱		卧式冷凝器		贮水器		
规格 (L)	分馏柱规格 (mm)	填料容积 (m ³)	冷却面积 (m ²)	规格 (mm)	冷凝面积 (m ²)	规格 (mm)	容量 (m ³)
50	Ø76 × 460	0.002	0.10	Ø108 × 750	0.29	Ø200 × 250	0.108
100	Ø108 × 500	0.0046	0.19	Ø159 × 750	0.58	Ø300 × 320	0.33
300	Ø159 × 560	0.010	0.22	Ø220 × 1000	1.49	Ø400 × 420	0.53
500	Ø159 × 750	0.015	0.29	Ø220 × 1400	2.08	Ø410 × 450	0.60
1000	Ø198 × 800	0.025	0.62	Ø300 × 1500	3.17	Ø410 × 450	0.60
2000	Ø220 × 1000	0.035	1.00	Ø300 × 1800	5.00	Ø500 × 500	0.98



聚酯全套流程图

“不饱和聚酯树脂”生产的主要设备有：1. 反应锅；2. 竖式分馏柱；3. 冷凝器；4. 贮水器；5. 溢油槽

主要产品

- 50~10000 L 电加热、蒸汽加热、明火加热、油加热、远红外加热反应锅；
- 1~15 t 不锈钢、碳钢、铝槽车；
- 1~100 m³ 不锈钢、碳钢、铝贮槽；
- 2~120 m² 不锈钢、碳钢、铝管、列管、螺管、冷凝器、螺旋板换热器；
- 100~3000 L 全套树脂设备；
- 全套造漆设备、球磨机、切片机；
- 酒精回收塔、蒸馏塔、种子罐、发酵罐、真空减压浓缩锅；
- 冷冻锅、多功能提取罐、双效薄膜蒸发器、精馏塔、塔用波纹填料、散装填料。

厂址：江苏省锡山市雪浪镇进溪桥向南 300 米(无锡火车站乘 8 路中巴车至雪浪进溪桥农贸市场下车即到)

厂长：朱大磊 厂电：(0510)5182574 宅电：(0510)5181677 传真：(0510)5180745 手机：013706197892

邮政编码：214126