

马来松香酸制备新方法的研究



LENG Fang

冷芳, 段文贵*, 许雪棠, 韦婷婷, 王伟昆, 曾艳萍

(广西大学化学化工学院, 广西南宁530004)

摘要: 以松香和马来酸酐为原料制备马来松香酸。采用单因素试验法考察了不同反应条件对马来松香制备反应的影响, 得出最佳反应条件为: 马来酸酐与松香的物质的量比为1.1:1, 反应温度190 °C, 反应时间4 h, 通过IR和单晶X射线衍射对马来松香酸酐结构进行表征, 其构型为经典的二萜类化合物类型。用钾盐法对所制备的马来松香进行水解和纯化, 得到纯度为95.3%的马来松香酸, 得率81.5%, 并利用IR、¹H NMR、¹³C NMR和MS对其结构进行确认。

关键词: 马来松香酸; 制备; 钾盐法

中图分类号: TQ351

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2011)05-0065-06

A New Method for Preparation of Maleic Rosin Acid

LENG Fang, DUAN Wen-gui, XU Xue-tang, WEI Ting-ting,
WANG Wei-kun, ZENG Yan-ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Maleic rosin acid was prepared using rosin and maleic anhydride as raw materials. Effects of different reaction conditions on the reaction were investigated by single factor experimentation, and the optimum conditions were found to be as follows: mole ratio of maleic anhydride to rosin 1.1:1, reaction temperature 190 °C, reaction time 4 h. The structure of maleopimaric acid anhydride was characterized by IR and single crystal X-ray diffraction. It was found that the configuration of maleopimaric acid anhydride was the classical type of diterpene compounds. The prepared maleic rosin was hydrolyzed and purified by potassium salt method to obtain maleic rosin acid with purity of 95.3% and yield of 81.5%. The structure of maleic rosin acid was verified by means of IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and MS.

Key words: maleic rosin acid; preparation; potassium salt method

马来松香是松香和马来酸酐起Diels-Alder反应合成的一种重要的改性松香。它是目前产量最大、用途最广的改性松香产品之一, 广泛应用于油墨、油漆、涂料、胶黏剂和印染等领域^[1]。马来松香水解后得到具有多环、三羧基的马来松香酸。马来松香酸作为一种三元脂环型多元酸, 不仅合成工艺简单, 价格低廉, 而且由于环的存在可提高相应产品的硬度、耐候性及其某些特殊性能, 因而成为用途非常广泛的有机合成原料。现阶段, 特别是在国内涂料行业中, 马来松香酸有取代用于有机合成的多元酸——偏苯三酸酐的趋势^[2], 而对其结构进行改造可以合成多种新型松香基功能性衍生物^[3-5]。因此, 马来松香酸具有极大的开发和应用价值。目前, 高纯度的马来松香酸还没有很好的制备方法。尹红梅等^[2]根据酸酐、松香和马来松香酸在四氯化碳中溶解度的不同, 经反复萃取分离, 得到马来松香酸, 但是操作复杂且溶剂毒性大; 刘治猛等^[6]曾用二甲苯和 α -蒎烯混合溶剂对马来松香重结晶来提纯马来松香酸, 但是得率很低; Aldrich^[7]曾利用松香加成物与非加成物分别在极性与非极性中溶解度的差异, 用极性与

收稿日期: 2011-01-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31060100); 广西自然科学基金重点资助项目(2010GXNSFD013013); 广西自然科学基金资助项目(2010GXNSFA013040); 广西大学科研基金资助项目(XBZ090120); 广西大学国家大学生创新性实验计划资助项目(101059314)

作者简介: 冷芳(1985-), 女, 江西高安人, 硕士生, 从事天然产物改性及有机合成方面的研究

* 通讯作者: 段文贵(1964-), 广西资源人, 教授, 博士生导师, 主要从事天然资源化学和有机合成研究; E-mail: wgduan@gxu.edu.cn。

非极性溶剂反复萃取分离富马海松酸,但是效果差且溶剂消耗大。事实上,目前大部分关于马来松香酸衍生物的合成研究中所用的原料马来松香酸都没有进行纯化从而影响实验^[8-9,4]。作者采用单因素试验法研究不同条件对马来松香制备的影响,并使用钾盐法制备马来松香酸^[10],以期为松香基三元酸——马来松香酸的开发利用提供基础。

1 实验

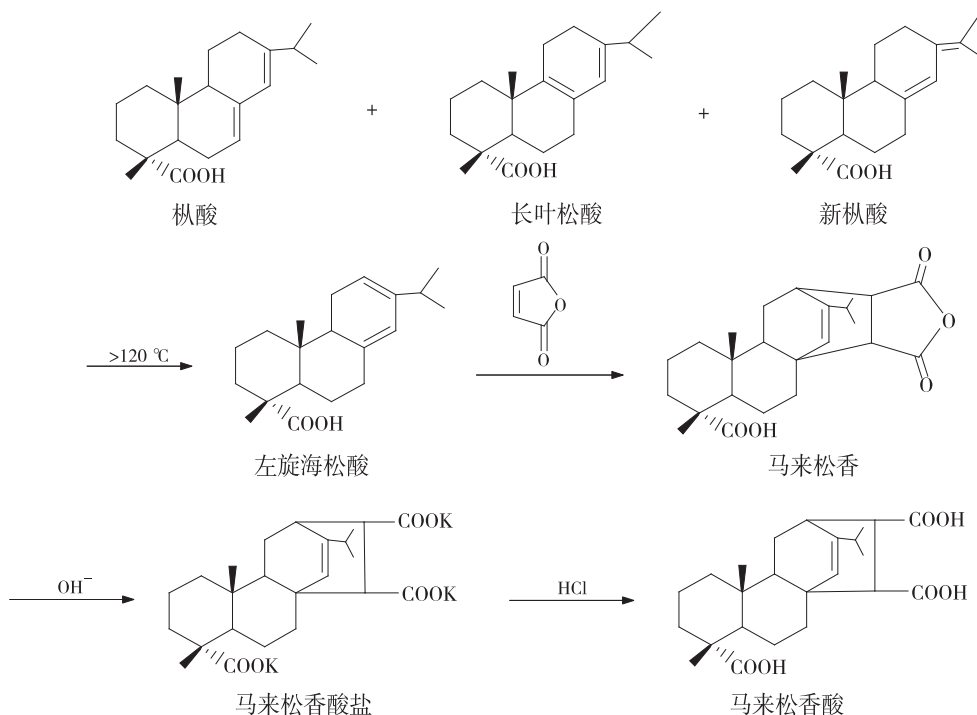
1.1 主要仪器及试剂

Nicolet Nexus 470 FT-IR 红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;GCMS-QP5050A 型气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司;AVANCE AV 600 MHz 超导核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司;CCD Area Detector 单晶衍射仪,德国 Bruker 公司;X-4 数字显示显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司。

马尾松松香,特级,广西梧州松脂股份有限公司;马来酸酐、冰乙酸、氢氧化钾、丙酮、无水乙醇等均均为市售分析纯试剂。

1.2 马来松香酸的制备路线

马来松香酸的制备路线如下:



1.3 马来松香的制备

将 60 g 刮去表层且磨碎的特级松香置于带有搅拌器、温度计、冷凝管、导气管的四口瓶中,在电热套加热和氮气保护下熔化松香后加入约 22 g 马来酸酐,在一定温度下反应一定的时间后,降温到 70~80 °C,加入 120 mL 冰乙酸,保持内部温度 120 °C 左右,加热回流 1 h,得到马来松香晶体^[11],并用冰乙酸重结晶培养成单晶,以测定其构型。

1.4 马来松香酸的制备

将 50 g 以上制备的马来海松酸酐晶体加热溶于乙醇中,搅拌下滴加适量的氢氧化钾乙醇溶液直至 pH 值 8~9,冷却,降至室温,继续搅拌,直至白色沉淀不再析出,然后真空抽滤,烘干,得马来松香酸钾盐,用 90% 的丙酮溶液重结晶一次。取上述盐 10 g 溶于 100 mL 70% 丙酮溶液中,常温下用 6% (质量分数) 的稀盐酸中和至酸性,搅拌并缓慢加入 200 mL 去离子水直至白色沉淀不再增加,真空抽滤,用

热的去离子水洗涤,烘干,得细粒状的马来松香酸。将此马来松香酸用75%乙醇溶液重结晶,真空烘干,得到白色的马来松香酸晶体,GC-MS测定其纯度为95.3%。

1.5 GC-MS分析

GC分析条件:使用DB-1毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),高纯氦气为载气,汽化室温度260 °C;程序升温:起始温度100 °C,按4 °C/min升至200 °C,再按2 °C/min升至260 °C;柱前压50 kPa;分流比50:1;进样量0.6 μL。

MS分析条件:电子轰击源(EI);电子能量70 eV;界面温度250 °C;倍增电压1.2 kV;质量扫描范围35~600 u;扫描间隔0.5 s。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对马来松香产率的影响

2.1.1 马来酸酐与松香物质的量比 马来松香是左旋海松酸与马来酸酐通过D-A加成反应得到的产物,而松香的主要成分是枞酸、长叶松酸和新枞酸^[1],它们在120 °C以上可异构为左旋海松酸,从而不断与马来酸酐发生加成反应。显然,马来酸酐与松香的物质的量比会影响该加成反应的效率。在反应温度200 °C,反应时间3 h的条件下,选择马来酸酐和松香不同的物质的量比进行反应,其对反应影响结果见图1(a)。随着马来酸酐与松香物质的量比的增加,产率相应地明显增加,当物质的量比达到1.1:1时产率达到最大,再增大物质的量比时产率变化不大。所以,确定马来酸酐与松香的物质的量比为1.1:1。

2.1.2 反应温度 在马来酸酐与松香的物质的量比为1.1:1,反应时间3 h条件下,改变反应温度,其对反应影响结果见图1(b),确定该反应的最佳温度为190 °C。

2.1.3 反应时间 在马来酸酐与松香的物质的量比为1.1:1,反应温度190 °C条件下,改变反应时间,其对反应影响结果见图1(c)。反应时间超过4 h之后,产率变化不大,这是因为反应到一定时间后,反应已经达到平衡状态。所以,确定最佳反应时间为4 h。

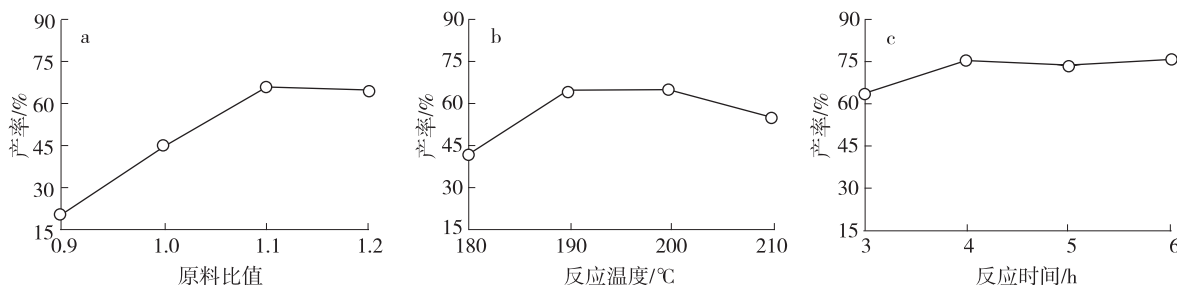


图1 马来酸酐与松香的物质的量比(a)、反应温度(b)及反应时间(c)对产率的影响

Fig. 1 Effects of substance ratio of maleic anhydride to rosin (a), reaction temperature (b) and reaction time (c) on the yield

综上所述,马来松香的反应最佳条件为:马来酸酐与松香的物质的量比为1.1:1,反应温度190 °C,反应时间4 h。

2.2 马来松香的表征

马来松香 IR (KBr): 3495.64、1694.29 和 1237.04 cm^{-1} 处的峰为羧基特征峰; 1830.23、1762.90、1222.37 和 1089.07 cm^{-1} 处的强的尖峰是酸酐的特征吸收峰; 1635.15 cm^{-1} 为 C=C 的振动吸收峰。该 IR 图与其标准谱图相符,从而证实了马来松香的结构。

为了确定马来松香酸酐分子的绝对构型,对其进行了单晶培养,并作了单晶 X-射线衍射测定,得到如下的晶体结构和数据,包括乙酸溶剂分子,详见图2、图3、表1及表2。

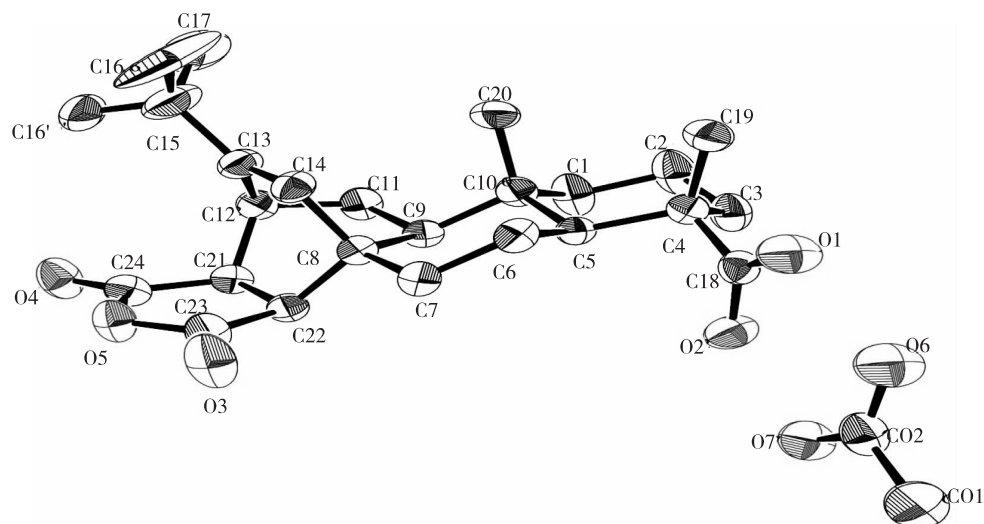


图2 马来海松酸酐的晶体结构图

Fig. 2 Crystal structure of maleopimaric acid anhydride

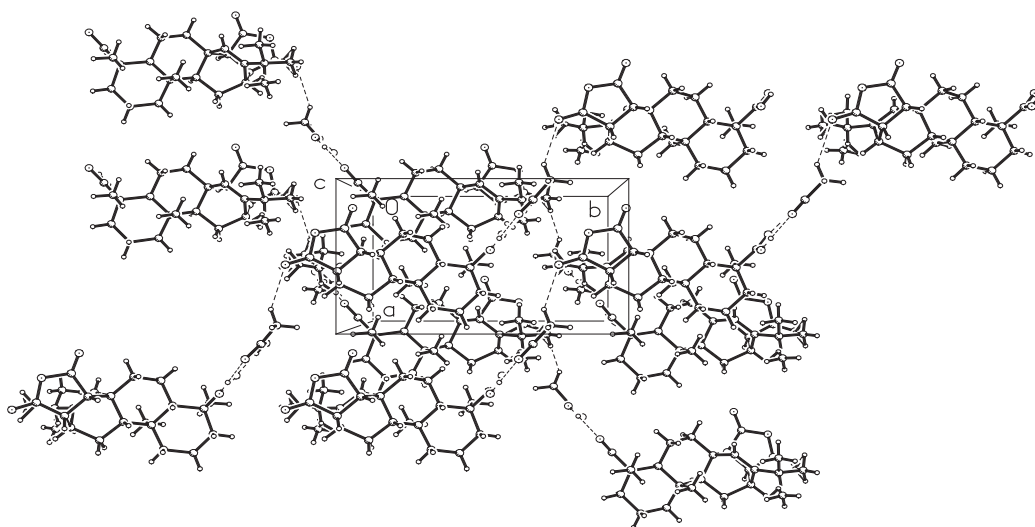


图3 马来海松酸酐的晶胞堆积图

Fig. 3 The packing diagram of maleopimaric acid anhydride

由图表可知,马来海松酸酐的分子式是 $C_{24}H_{32}O_5$,晶体结构是正交晶体体系,空间群是 $P2(1)2(1)2(1)$,由4个晶胞组成。其晶体显示了经典的二萜类化合物的结构类型,三个环展示了椅式和半椅式结构,五元酸酐环和五元环是通过 $C(17)$, $C(18)$ 连接在一起,两个甲基在六元环的轴向位置。

2.3 马来松香酸的制备及结构分析

以往制备马来松香酸所用的方法大都是用有机溶剂苯、氯仿、二甲苯等来提纯马来松香酸,该方法具有操作复杂、毒性大,得率和纯度不高等缺点,而本研究采用的钾盐法经过实验证明具有操作简单、毒性小,得率和纯度都比较高的特点。

以最佳反应条件下制备的马来松香为原料,采用钾盐法纯化后得到白色针状晶体的马来松香酸,纯度为 95.3%,得率为 81.5%。据文献检索,目前尚无制备高纯度马来松香酸的研究报道。大部分文献中关于马来松香酸的制备都没有进一步纯化,所得的马来松香酸不纯,明显还有酸酐的存在。本研究的马来松香酸纯化难点在于钾盐的重结晶和酸化时温度的控制,温度高时相邻的二酸很容易脱水成为酸酐。此外,酸化后的马来松香酸重结晶所用溶剂也非常关键,如用冰乙酸重结晶,则结果显示马来松香酸又转变为马来松香,因为冰乙酸是脱水剂。

表1 马来海松酸酐的晶体数据¹⁾

Table 1 Crystal data of maleopimaric acid anhydride

项目 items	参数 parameter
分子式 molecular formula	C ₂₄ H ₃₂ O ₅ · C ₂ H ₄ O ₂
相对分子质量(M _r) relative molecular mass	460.55
温度 temperature/K	273
晶体大小 diffraction crystal size/mm	0.29 × 0.24 × 0.22
晶系 crystal system	正交 orthorhombic
晶体群 space group	P2(1)2(1)2(1)
a/nm	0.79357(16)
b/nm	1.2762(3)
c/nm	2.4854(5)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
V/nm ³	2.5171(9)
Z	4
D _c /(g·cm ⁻³)	1.215
F(000)	992
θ/°	1.64 ~ 28.34
独立衍射点数 No. of independent diffractions	5934
观察到的衍射点数 No. of observed diffractions	3637
变化点数 No. of variables	311
衍射指标范围 diffraction index ranges	-10 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 16, 32 ≤ l ≤ 33
精修方法 modification method	基于 F ² 的结构精修 full-matrix least-squares on F ²
可观测衍射点的 R* final R of observable diffractions	R = 0.054 6, wR = 0.146 2
可观测衍射点的 GOF final GOF of observable diffractions	1.031
不同傅立叶图中的最大不同峰 Largest diff. peak (hole) in different Fourier map/(e ^Å ⁻³)	0.337 (-0.267)

1) * : $R = \sum || F_0 | - | F_c || / \sum | F_0 |$; $WR = \{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)]^2 / [\sum w(F_0^2)] \}^{1/2}$

表2 马来海松酸酐的氢键数据

Table 2 Hydrogen-bond data of maleopimaric acid anhydride

D-H	d(D-H)	d(H...A)	<DHA	d(D...A)	A
O2-H2C	0.820	1.805	172.66	2.620	O7
O6-H6C	0.820	1.857	175.57	2.675	O1

本研究所得马来松香酸的酸值为 419.8 mg/g, 与文献值 (400~420 mg/g)^[2] 一致。IR (KBr): 1711.53 cm⁻¹ 为羧基中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 3437.46 cm⁻¹ 为羧基中游离—OH 的伸缩振动吸收峰, 3200~2500 cm⁻¹ 为缔合的宽而散的羧基特征吸收峰, 2957.18、2942.19 和 2870.56 cm⁻¹ 为甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰。¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 5.54 (s, 1H) 为反应生成的不饱和 C=CH 质子的峰; δ 3.1 (2H) 为与羧基相连 CH 上的质子的峰; δ 2.7 (1H) 为—CH(CH₃)₂ 中 CH 的质子的峰; δ 2.5~2.6 (27H) 为松香环和甲基质子的峰。¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ 185.55、172.71、171.01 为 3 个—COOH 碳上的吸收峰; δ 148.19、125.37 为 C=C 碳上的吸收峰; δ 76.82、53.55、48.94、46.49、45.68、40.69、37.77、36.01、34.82、32.80、27.39、22.00、19.99、16.96、15.34 为松香环和甲基碳上的吸收峰。MS (m/z, %): 460 (M⁺, 1.29), 400 (20.40), 385 (11.16), 315 (14.36), 255 (7.60), 187 (13.65), 159 (17.27), 146 (100), 133 (44.99), 121 (59.01), 91 (53.51), 55 (40.84), 43 (63.77)。

3 结论

3.1 制备马来松香的最合适条件为:马来酸酐与松香的物质的量比为 1.1:1,反应温度 190 ℃,反应时间 4 h,并用乙酸培养了马来海松酸酐单晶,通过单晶 X 射线衍射确定了该化合物的构型,为经典的二萜类化合物类型。

3.2 采用钾盐法制得高纯度马来松香酸,纯度为 95.3%,得率为 81.5%,并通过 IR、¹H NMR、¹³C NMR 及 MS 对马来松香酸进行了结构表征。

参考文献:

- [1] 程芝. 天然树脂生产工艺学[M]. 2版. 北京:中国林业出版社,1996:260-264.
- [2] 尹红梅,郭虹,徐峰,等. 马来海松酸的合成及应用研究[J]. 沈阳化工学院学报,1998,12(2):92-98.
- [3] MARCO A D, OWCZAREK M, FERRI T, et al. Carboxymethylcellulose improves the antimutagenic activity of sodium selenite against maleic hydrazide in vicia faba seedlings[J]. Environmental Research Section A, 2002, 90:152-156.
- [4] 王恒山,谢建武,潘英明,等. 马来海松酸系列衍生物的合成[J]. 精细化工,2005,22(11):878-880.
- [5] LIU X Q, XIN W B, ZHANG J W. Rosin-derived imide-diacids as epoxy curing agents for enhanced performance[J]. Bioresource Technology, 2010, 101:2520-2524.
- [6] 刘治猛,蒋欣,李悦,等. 马尾松脂松香合成马来海松酸的研究[J]. 东莞理工学院学报,1997,4(2):19-21.
- [7] ALDRICH P H. Process for separation of rosin adducts from mixture with rosin:US,3562243[P]. 1971-02-09.
- [8] 左振宇,雷福厚,段文贵. 马来松香丙烯醇聚合物的制备与表征[J]. 广西民族大学学报:自然科学版,2007,13(1):88-92,103.
- [9] LEE J S, HONG S I. Synthesis of acrylic rosin derivatives and application as negative photoresist[J]. European Polymer Journal, 2002, 38:387-392.
- [10] 徐徐,宋湛谦,商士斌,等. 富马海松酸的制备与纯化[J]. 林产化学与工业,2009,29(增刊):69-72.
- [11] SHANG S B, ZHANG Y D, WANG D X. Study on the synthesis of polyhydroxyl esters with maleopimaric anhydride[J]. Chemistry & Industry of Forest Products, 1995, 15(2):1-6.

欢迎订阅 2012 年《中国农业科学》

《中国农业科学》(中、英文版)由农业部主管、中国农业科学院主办。主要刊登农牧业基础科学和应用基础科学研究论文、综述、简报等。设有作物遗传育种;耕作栽培·生理生化;植物保护;土壤肥料·节水灌溉·农业生态环境;园艺;园林;贮藏·保鲜·加工;畜牧·兽医等栏目。读者对象是国内外农业科研院(所)、农业大专院校的科研、教学人员。

《中国农业科学》中文版影响因子、总被引频次连续多年居全国农业科技期刊最前列或前列位次。1999年起连续10年获“国家自然科学基金重点学术期刊专项基金”资助;2001年入选中国期刊方阵双高期刊;1999年获“首届国家期刊奖”,2003、2005年获“第二、三届全国期刊奖提名奖”;2004-2006年连续荣获第四、五届全国农业优秀期刊特等奖;2002年起7次被中信所授予“百种中国杰出学术期刊”称号;2008年获中国科技信息研究所“精品科技期刊”称号,及武汉大学中国科学评价中心“权威期刊”称号;2010年荣获“第二届中国出版政府奖期刊提名奖”。在北京大学《中文核心期刊要目总览(2008年版)》中位居“农业综合类核心期刊表”首位。2010年1月起中文版改为半月刊,将有更多最新农业科研成果通过《中国农业科学》及时报道。

《中国农业科学》英文版(Agricultural Sciences in China)2002年创刊,2006年1月起正式与国际著名出版集团 Elsevier 合作,海外发行由 Elsevier 全面代理,全文数据在 ScienceDirect 平台面向世界发行。2010年1月起英文版页码增至160页。2010年 Agricultural Sciences in China 被 SCIE 收录,拟于2012年1月更名为 Journal of Integrative Agriculture。

中文版大16开,每月1、16日出版,国内外公开发售。每期224页,定价49.50元,全年定价1188.00元,国内统一刊号:CN11-1328/S,国际标准刊号:ISSN0578-1752,邮发代号:2-138,国外代号:BM43。

英文版大16开,每月20日出版,国内外公开发售。每期160页,国内订价36.00元,全年432.00元,国内统一刊号:CN11-4720/S,国际标准刊号:ISSN1671-2927,邮发代号:2-851,国外代号:1591M。

地址:100081 北京中关村南大街12号《中国农业科学》编辑部;电话:010-82109808,82106280,82106281,82106282;传真:010-82106247;网址:www.ChinaAgriSci.com;E-mail:zgnkx@mail.caas.net.cn。