

苯甲酸甲酯微波合成法研究

蔡藩 卢立泓 陶建伟 张婷 江美 (上海应用技术学院化工系, 上海 200235)

王顺风 (上海新仪微波化学科技有限公司, 上海200235)

摘要

本文研究了微波辐射下苯甲酸甲酯的合成新方法。考察了微波辐射温度、微波辐射时间、酸醇摩尔比、催化剂用量对反应的影响。经正交实验设计得到最佳反应条件: 微波辐射温度为 70 °C, 微波辐射时间为 15min, 酸醇摩尔比为 1:3, 催化剂用量为 3mL。产率可达 93%以上。结果表明, 微波技术用于苯甲酸甲酯的合成, 操作简便、反应时间短、产率高, 具有一定的实用价值。

关键词 微波合成, 苯甲酸甲酯, 正交试验

Synthesis of Methyl Benzoate under Microwave Irradiation

Cai-yu LuLi-hong Taojian-wei zhangting jiangmei (Chemical engineering department, Shanghai institute of technology, 200235, China)

WangShun-feng (Shanghai SINEO microwave chemical technology Co., Ltd., 200235, China)

Abstract

Microwave irradiation was used to the synthesis of methyl benzoate from benzoic acid and methanol using oil of vitriol as a catalyst. The influence of the mol ratio of benzoic acid to methanol, the microwave temperature, the time of the reaction and the dosage of the catalyst was investigated. The optimum reaction condition was determined through orthogonal design as follows: the mol ratio of benzoic acid to methanol was 1:3, the microwave temperature was 70 °C, the time of the reaction was 15 minutes and the dosage of the catalyst was 3ml. Under the optimum reaction condition the yield of methyl benzoate was above 93%. In summary, the microwave technique promotes the synthesis of the methyl benzoate with high yield and convenient operation and has extensive utilization.

Keywords microwave synthesis, methyl benzoate, orthogonal design

微波化学作为化学领域中一门新兴的边缘学科, 从 1986 年 Gedye R^[1]及其合作者发现微波照射可以促进有机反应以来, 正在逐步地引起化学家们的广泛关注。微波加热的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, 这就使得微波能可以被极性分子迅速吸收, 从而与平动能发生自由交换, 使反应活化能降低, 进而使反应活性大为提高。在化学合成领域, Dayal B^[2]、Abramovitch^[3]、Puciova^[4]、栗云天^[5]等已经成功地利用微波加热促进合成反应。

苯甲酸甲酯是一种重要的化工原料, 除了用于有机合成外, 还可用于香料、涂料、塑料和黏合剂等, 具有很高的经济价值。其合成方法有许多相关报道^[6-7], 传统的合成方法是以浓硫酸为催化剂, 由苯甲酸和甲醇酯化而得^[8], 此法由于采用常规加热致使反应时间较长, 操作复杂, 且产率不高。本文采用微波辐射在常温常压下, 催化合成了苯甲酸甲酯, 优化了微波合成条件, 并与常规方法进行了比较。实验结果表明, 微波辐射酯化反应, 反应速度快, 产率高, 反应操作简便, 合成条件易于稳定控制。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

MAS-I 型常压微波辅助合成/萃取反应仪（微波功率随温度自动变频控制，非脉冲微波连续加热，功率自动，变化范围：0~1000W），上海新仪微波化学科技有限公司

Agilent 1100 高效液相色谱

傅立叶变换 AVATAR 360 红外光谱仪，Nicolet 公司

WAY 阿贝折光仪，上海物光仪器厂

苯甲酸：分析纯，中国医药集团上海化学试剂公司

甲醇：分析纯，国药集团化学试剂有限公司

甲醇：HPLC 级，上海吴泾化工总厂

浓硫酸：分析纯，国药集团化学试剂有限公司

无水碳酸钠：分析纯，上海虹光化工厂

苯甲酸甲酯标准溶液：称取苯甲酸甲酯 0.0500g 于 50ml 干燥的容量瓶中，用所配制的流动相溶解，并稀释至刻度，摇匀。该溶液浓度为 1.00mg/ml。

斯柏克林蒸馏水

1.2 苯甲酸甲酯的微波合成

在单口烧瓶中，加入 12.2g 苯甲酸、12mL 甲醇和 3mL 浓硫酸及少许沸石。放入微波反应仪内，接上回流装置，在 70℃ 下辐射 15 分钟。然后将回流装置换为蒸馏装置，设置温度为 100℃，蒸馏 5min，除去多余甲醇。取出冷却。用 10%碳酸钠和水洗涤，直至溶液呈中性，得到苯甲酸甲酯粗产品。将粗产品进行减压蒸馏，得到淡黄色透明液体的精品。

1.3 产品分析

对所制得的产品进行折光率测定和红外光谱测定。结果如下：产品折光率 $n_D^{20}=1.5160$ ，与文献^[9]相一致，其 IR 谱图在 1723cm^{-1} 和 1277cm^{-1} 处分别出现酯的 C=O 和 C-O 的伸缩振动吸收峰；在 $3100\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 处出现芳环上的 C-H 的伸缩振动；在 1601cm^{-1} 、 1582cm^{-1} 、 1492cm^{-1} 、 1452cm^{-1} 处出现芳环的骨架振动。样品的红外光谱图与标准谱图^[10]一致。

用 HPLC 对合成产物以外标法进行定量分析。色谱条件为：

色谱柱固定相：Diamonsil（钻石） $5\mu\text{m}$ C18（ $250\times 4.6\text{mm}$ ）

流动相：水:甲醇=20:80

流速： $0.5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$

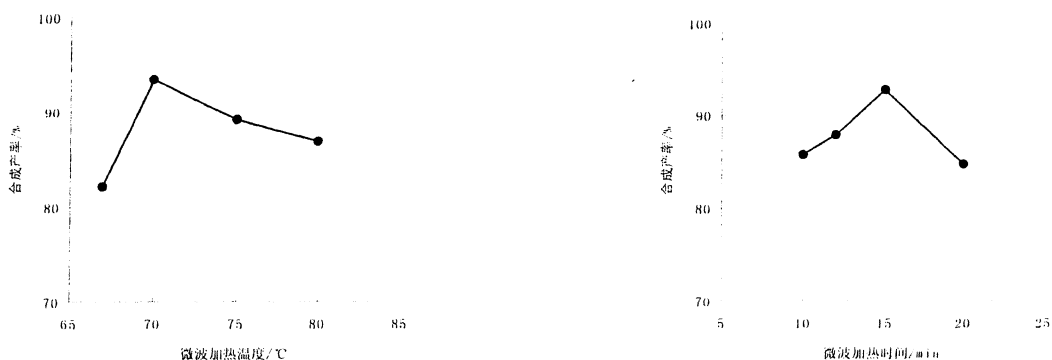
检测波长：230nm

进样体积： $20\mu\text{L}$ （定量进样管）

2 结果与讨论

2.1 影响微波合成的因素

影响苯甲酸甲酯微波合成的因素主要有：微波辐射温度、微波辐射时间、苯甲酸和甲醇的摩尔比及催化剂用量。为此分别对这些因素进行了影响试验，结果见图 1。



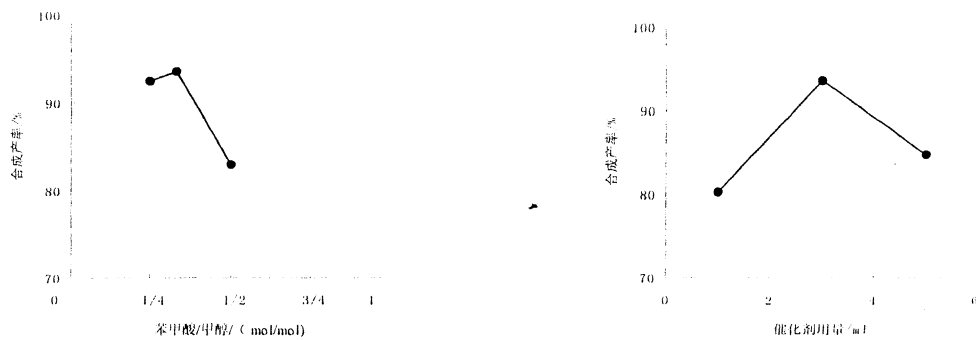


图1 各因素对合成产率的影响

从图1可以看出,各因素对产率都存在不同程度的影响,且均存在最大值。同时,由图上还可得出最佳的合成条件,即:微波加热温度70℃,时间15min,苯甲酸:甲醇(摩尔比)为1:3,催化剂浓硫酸的用量3ml。

2.2 正交试验设计

为了进一步确定该酯化反应的最佳条件,以0.1mol苯甲酸为基准,采用 $L_9(3^4)$ 正交试验表设计实验方案,因素水平见表1,结果见表2。

表1 正交试验因素水平表

水平	A (温度)	B (时间)	C (苯甲酸:甲醇)	D (催化剂用量)
	℃	min	mol: mol	mL
1	65	10	1:2	1
2	70	15	1:3	3
3	75	20	1:4	5

表2 正交试验方案及结果分析表

序号	A (温度)	B (时间)	C (苯甲酸:甲醇)	D (催化剂用量)	产率 %
	℃	min	mol: mol	mL	
1	1 (65)	1 (10)	1 (1:2)	1 (1)	74.57
2	2 (70)	2 (15)	2 (1:3)	1	83.75
3	3 (75)	3 (20)	3 (1:4)	1	83.38
4	1	2	3	2 (3)	90.76
5	2	3	1	2	90.67
6	3	1	2	2	92.34
7	1	3	2	3 (5)	85.85
8	2	1	3	3	88.66
9	3	2	1	3	84.10
$T_1(j)$	251.18	255.57	249.34	241.70	
$T_2(j)$	263.08	258.61	261.94	273.77	
$T_3(j)$	259.82	259.90	262.80	258.61	
$t_1(j)$	83.73	85.19	83.11	80.57	
$t_2(j)$	87.69	86.50	87.61	91.26	
$t_3(j)$	86.61	86.63	87.60	86.20	
$R(j)$	3.96	1.44	4.49	10.69	

根据正交分析可知,影响反应因素的主次关系为催化剂用量>醇酸原料比>微波加热温度>微波加热时间,故因素D必须控制在最好水平D₂上;因素C在C₂和C₃水平时所得产率几乎相等,从节省原料角度来看,因此选C₂;因素A取A₂为最佳。因素B极差居最后,15min和20min所得产率两者相差很少,考虑到提高合成效率,选B₂最佳。

因此得到最佳条件为A₂B₂C₂D₂,与图1所得结果相符,即:微波加热温度70℃,时间15min,苯甲酸:甲醇(摩尔比)为1:3,催化剂用量3ml。

2.3 微波合成法的重复性及与常规法的比较

在最佳的微波合成条件下,进行五次重复试验,并与常规法进行了比较,结果见表3。

表3 微波合成法与常规合成法的比较结果

方法	回流时间 (min)	反应温度 (℃)	产率 (%)					平均产率 (%)	RSD (%)
			1	2	3	4	5		
常规法	75	70~95	72	75.2	80.55	74.26	76.8	75.76	3.19
微波法	15	70	92.66	91.58	93.57	93.74	93.65	93.04	0.92

由表3中可知,微波加热的方法较之常规加热大大缩短了回流时间,提高了苯甲酸甲酯的产率,并且,微波加热合成的方法重复性好,受干扰因素影响小,在一定的合成条件下能得到稳定的结果。由于常规法用煤气灯加热,回流时温度上下波动很大,有时上升至95℃,这样导致了甲醇的损失,使苯甲酸反应不完全,得到苯甲酸甲酯的产率就不高。本文使用的MAS-I型微波合成仪是通过高精度的非接触红外温度传感器实时监测和控制反应容器内的温度,将温度始终控制在70±2℃,使甲醇的损失降到最低,得到了高产率的苯甲酸甲酯。

3 结论

利用微波辐射合成苯甲酸甲酯,以浓硫酸作为催化剂,得到最佳微波合成条件为:微波辐射温度70℃,回流时间15min,苯甲酸:甲醇(摩尔比)为1:3,浓硫酸的用量3mL。在相同条件下,微波辐射法比常规法反应速度快,并且产率也远远超过常规法,达到90%以上,结果稳定,重复性好。

参考文献

- [1] Gedye R, Smith F, Westaway K, Ali H. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. [J]. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27 (3); 279-282
- [2] Dayal B, Rapole K R, Salen G et al. *Synlett*, 1995, 86; 1-862
- [3] Abramovitch Rudolph A, et al. Decomposition of PCB's and other polychlorinated aromatics in soil using microwave energy [J]. *Chemosphere*, 1998, 37; 1427 - 1436
- [4] M Puciova, P Ertl, S Toma., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1994, 59; 175
- [5] 栗云天, 尹应武.微波合成水杨酸异丙酯. *有机化学*. 2002, 22 (10); 750-753
- [6] 李晓娟.己内酰胺01单元重副产物合成苯甲酸甲酯的研究河北化工. 2002, (3); 26~27
- [7] 俞继华.壳聚糖硫酸盐催化合成苯甲酸甲酯. *化工科技*. 2000, 8 (6); 15-16
- [8] 周科衍, 高占先. *有机化学实验*. 第三版, 高等教育出版社, 139~140
- [9] 魏文德主编. *有机化学原料大全*. 第二版, 下卷, 化学工业出版社
- [10] *standard infrared grating spectra*, 第15~16卷, 15510k