维普资讯 http://www.cqvip.com

研究简报

甲烷磺酸盐的合成、表征及其催化酯化反应的性能

王 敏 田建军 刘立军 姜 恒* 宫 红 苏婷婷

(辽宁石油化工大学石油化工学院,抚顺 113001)

关键词: 氯乙酸异丙酯 甲烷磺酸盐 酯化反应 催化活性

分类号: O611.4 TQ614.33

氯乙酸异丙酯是合成非甾体类消炎解热镇痛药物萘普生和布洛芬的原料，需求量较大。氯乙酸异丙酯的传统生产方法采用硫酸作催化剂，但硫酸对设备腐蚀严重，副反应多；用金属氯化物 $FeCl_3$[1]、$SnCl_4$[2]作催化剂，催化剂易水解，反应活性低。近年来，具有优良耐水性能的 Lewis 酸日益受到人们的关注。如三氟甲烷磺酸镧在 Diels-Alder 反应和羟醛缩合反应[3]、Friedei-Crafts 反应[4]中具有良好的催化效果，但三氟甲烷磺酸镧价格昂贵，制备困难。用甲烷磺酸盐作催化剂，克服了上述催化剂的缺点。甲烷磺酸盐具有较好的耐水解性能，如甲烷磺酸镧在水中回流 3h 也不水解。采用甲烷磺酸镧作催化剂合成氯乙酸异丙酯，可获得较高的酯化率，该法在国内外尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

氯乙酸(分析纯，天津市博迪化工有限公司)；异丙醇(分析纯，北京化工厂)；苯(分析纯，沈阳新兴试剂厂)；甲烷磺酸(化学纯，中国医药上海化学试剂公司)；氧化镧(国产分装，上海化学试剂分装厂)，其它试剂均为分析纯。

1.2 甲烷磺酸盐的制备

参照文献中三氟甲烷磺酸镧 [$La(OTf)_3$] 的合成方法[5]，合成甲烷磺酸镧。称取 18.0g(187.7mmol) 甲烷磺酸，将其与水按 1∶1 体积比混合加入反应瓶内，缓慢加入 10.0g(30.7mmol) La_2O_3，在搅拌下加热回流 1h。趁热过滤，洗涤，合并滤液，蒸干，在真空 100℃ 下干燥 3h。甲烷磺酸镧重量 24.3g(收率 93.4%)。其它甲烷磺酸盐的制备方法同上。

1.3 热重分析

采用美国 PERKIN ELMER 公司的 Pyris I TGA 热重分析仪对甲烷磺酸盐进行测定。程序升温速度 20℃ · min^{-1}，温度范围 30～850℃，气氛为流速 30mL · min^{-1} 的高纯氮气。分析结果见表 1。

1.4 红外光谱分析

仪器设备：傅里叶变换红外光谱仪为 Perkin Elmer 公司的 Spectrum GX 型光谱仪。中红外 DTGS 检测器；测试条件：溴化钾压片法测定，光谱分辨率 4cm^{-1}，测量范围 4000～400cm^{-1}，扫描信号累加 64 次，OPD 速度 0.2cm · s^{-1}，增益为 1。甲烷磺酸盐的红外谱图分析数据见表 2 。

1.5 酯化反应

在 100mL 反应瓶中依次加入 15.8g (166.7mmol) 氯乙酸，一定量的异丙醇、催化剂以及带水剂苯，摇匀后，测酸值。在分水器中加入一定量的饱和食盐水 (饱和食盐水可以破坏异丙醇与水形成的氢键，阻止异丙醇溶解在水中，减少异丙醇损失)，再在分水器上端安装冷凝管，在磁力加热搅拌器上加热，保持反应温度 80～85℃，回流 1.5～3.0h。反应结束后，冷却反应体系至室温，回收分水器中的油层到反应器中，测定其酸值。滤出催化剂。

1.6 酯化率的测定

按 GB/T1668-95 方法测定反应体系的酸值，按

收稿日期：2003-01-02。收修改稿日期：2003-03-31。

国家自然科学基金资助项目(No. 20273028)。

* 通讯联系人。E-mail: hjiang78@hotmail.com

第一作者：王 敏，女，25 岁，硕士研究生；研究方向：绿色化学与催化。

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 1 甲烷磺酸盐的热重分析

Table 1 TG Analysis of Methane-sulfonate

$M(CH_3SO_3)_z \cdot aH_2O$	crystal water's eight lossing ratio/%	number of crystal water	starting decomp. temp. /℃	product of decomp.	content of oxides/%	
					calculated value	measured value
$Nd(CH_3SO_3)_3 \cdot xH_2O$	7.88	2	~400	Nd_2O_3	36.13	37.63
$La(CH_3SO_3)_3 \cdot xH_2O$	14.98	4	~420	La_2O_3	32.83	33.65
$Pr(CH_3SO_3)_3 \cdot xH_2O$	9.03	2	~300	Pr_2O_3	35.67	36.90
$Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot xH_2O$	18.33	3	~390	ZnO	26.32	26.64
$Cu(CH_3SO_3)_2 \cdot xH_2O$	22.13	4	~360	Cu_2O	21.97	21.21
$Co(CH_3SO_3)_2 \cdot xH_2O$	10.02	2	~440	Co_3O_4	28.15	28.05

表 2 甲烷磺酸盐的红外谱峰归属

Table 2 Attribution of Some IR Absorption Frequencies for Methane-sulfonate

$M(CH_3SO_3)_z \cdot aH_2O$	ν_{SO_3}	ν_{SO_3}	ν_{CH_3}	δ_{CH_3}
$Cu(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1194	1050	2941	1384
$Co(CH_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$	1189	1061	2941	1384
$Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 3H_2O$	1198	1044	2930	1384
$La(CH_3SO_3)_3 \cdot 4H_2O$	1207	1059(main); 1077(sub.)	2956	1384
$Pr(CH_3SO_3)_3 \cdot 2H_2O$	1159(main); 1199(sub.)	1078(main); 1057(sub.)	2942	1384
$Nd(CH_3SO_3)_3 \cdot 2H_2O$	1161(main); 1197(sub.)	1080(main); 1057(sub.)	2943	1384

下式计算氯乙酸的酯化率:

$$\text{酯化率} = (1 - \frac{\text{反应后体系酸值}}{\text{反应前体系酸值}}) \times 100\%$$

为确定在甲烷磺酸盐的催化下，是否有副反应发生，反应结束后从有机相中取出一部分，用 Autosystem XL 型气相色谱仪 (Perkin-Elmer) 进行定性分析，证明无任何副产品。通过气相色谱验证，采用上述方法误差不大于 1.0%。

2 结果与讨论

2.1 醇酸物质的量之比对酯化率的影响

以甲烷磺酸镧为例，取催化剂 1.0% (以酸的物质的量计量)，苯 33.0 mL，改变异丙醇用量，回流反应 2.5 h。考察不同物质的量之比对酯化率的影响，结果见图 1。由图 1 可知，醇酸比对酯化率的影响较大，随着醇酸比的增加，酯化率逐渐增大。从化学平衡角度讲，增大异丙醇用量有利于反应向生成酯的方向进行，从而提高了酯化率。当醇酸比超过 1.2:1 后，酯化率增幅较小，而增加醇的用量生产成本提高，后处理工艺困难，因此醇酸物质的量之比为 1.2:1 最为理想。

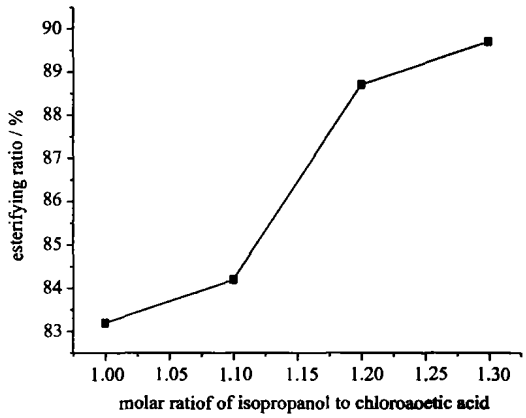


图 1 不同醇酸物质的量之比对酯化率的影响

Fig. 1 Effect of different molar ratio of isopropanol to chloroacetic acid on the esterification yield

2.2 甲烷磺酸盐的酯化催化活性比较

首先对氯乙酸和异丙醇反应体系做空白试验，具体反应条件如下：异丙醇与氯乙酸的物质的量比 1.2:1，苯 33.0mL，反应时间 2.5h。然后在相同反应条件下分别用 6 种甲烷磺酸盐作催化剂，对它们的催化活性进行比较，催化剂用量为 1.0% (以酸的物质的量计量)，具体实验结果见表 3。从表 3 的数据可看出，无催化剂存在时，在回流温度 (80 ~ 85℃) 下，酯化反应也能进行，这是因为氯乙酸具有一定的酸性，但酸性较弱，所以酯化率低。用甲烷磺酸盐作催化剂时，酯化率有了很大提高，效果最好的是甲烷磺酸镧，酯化率达到 88.7%。

2.3 甲烷磺酸镧与其它 Lewis 酸酯化催化活性的比较

对于氯乙酸异丙酯的合成，选用文献中报道的酯化催化效果较好的几种无机盐作催化剂 [6]，在与

维普资讯 http://www.cqvip.com

2.2 同样的反应条件下, 与甲烷磺酸镧进行比较, 具体实验结果见表 3。从表 3 的数据可以看出, 在相同反应条件下, 甲烷磺酸镧的酯化催化活性远远高于其它几种无机盐。这是因为它是一种对水稳定的 Lewis 酸, 酸性强于其它 4 种无机盐。而酯化反应是典型的酸催化反应过程。一般认为, 首先是质子加成到羰基上, 羰基碳呈电正性而易受醇羟基进攻。因此, 溶液中的酸浓度或固体酸表面的酸强度和酸量与其酯化速度紧密相关。我们认为由于镧离子的强路易斯酸性而与作为路易斯碱的氯乙酸羰基配位, 同时与羧酸羰基上的质子发生交换, 形成稳定的中间过渡态配合物, 并放出质子。此时羰基碳的正电性增强, 有利于醇羟基进攻, 经过加成 - 消去过程而形成酯。酯羰基的配位能力较弱, 镧离子又游离出来, 继续与其它氯乙酸络合而产生下一轮的催化过程。

表 3　甲烷磺酸盐与其它 Lewis 酸催化剂的酯化催化活性比较

Table 3　Catalytic Activity of Methane-sulfonate and Other Lewis Acids

catalyst	esterifying ratio/%
—	21.6
$La(CH_3SO_3)_3 \cdot 4H_2O$	88.7
$Cu(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$	75.3
$Pr(CH_3SO_3)_3 \cdot 2H_2O$	56.2
$Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 3H_2O$	54.8
$Nd(CH_3SO_3)_3 \cdot 2H_2O$	45.7
$Co(CH_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$	34.2
$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	81.6
$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	67.6
$LaCl_3 \cdot xH_2O$	35.5
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	70.2

2.4　甲烷磺酸盐作为酯化反应催化剂的重复使用

甲烷磺酸盐是一种耐水性 Lewis 酸, 反应过程中几乎不溶于反应物, 反应后催化剂呈固体粉末存在, 仍保持很高的催化活性。以甲烷磺酸铜为例, 对它进行重复实验。当 2.2 步骤中甲烷磺酸铜催化反应结束后, 滤出反应液, 催化剂留在反应瓶中, 再加入反应物与带水剂重复试验。同一催化剂经 3 次重复催化合成氯乙酸异丙酯, 实验结果如表 4。由表 4 可见重复使用 3 次后催化活性仍很高, 说明甲烷磺酸铜作为酯化反应催化剂有重复使用的价值。

表 4　甲烷磺酸铜重复使用对酯化率的影响

Table 4　Influences of Copper Methane-sulfonate Reuse on the Esterfiaction Yield

reusing times	1	2	3	4
esterifying ratio/%	75.3	72.7	70.4	70.0

3　结　论

(1) 用甲烷磺酸盐做催化剂, 催化合成氯乙酸异丙酯, 反应条件为: 醇酸物质的量比 1.2∶1, 催化剂用量 1.0% (以酸的物质的量计量), 反应时间 2.5h, 反应温度为 80 ~ 85℃, 苯作为带水剂。甲烷磺酸镧的酯化催化活性最好, 酯化率可达 88.7%。

(2) 与其它 Lewis 酸催化剂比较, 甲烷磺酸盐具有不水解、无腐蚀、用量少、反应时间短、转化率高、可重复使用等优点, 具有良好的工业应用前景。

参　考　文　献

[1] ZHANG Guo-Hua(张国华), ZHENG Chun-Zhi(郑纯智), LI Yong-Mei(李咏梅) *Huaihai Gongxueyuan Xuebao*(*J. Huaihai Inst. Tech.*), **1999**, **8**(4), 42.

[2] WU Dong-Hui(吴东辉), LUO Jun(罗　军), YANG Xu-Jie(杨绪杰) *Hecheng Huaxue*(*Chinese J. Synth. Chem.*), **2001**, **9**(4), 347.

[3] LUO San-Zhong(罗三中), ZHANG Bao-Lian(张宝莲), XIAN Ming(鲜　明) *Kexue Tongbao*(*Chinese Sci. Bull.*), **2001**, **46**(13), 1059.

[4] LIU Yang(刘　杨), DI Jin-Zhong(邸进中) *Jingxi Shiyou Huagong*(*Fine Petrochemicals*), **2001**, (6), 19.

[5] Kobayashi S., Hachiya I. *J. Org. Chem.*, **1994**, **59**, 3590.

[6] YANG Liang-Wei(杨良维), ZHU Lian-Feng(褚联峰), LI Feng(李　凤), ZHANG Dong-Hong(张东红) *Jingxi Shiyou Huagong*(*Fine Petrochemicals*), **2002**, (3), 27.

维普资讯 http://www.cqvip.com

Synthesis and Characterization of Methane-Sulfonates and Their Catalytic Activities for Esterification

WANG Min TIAN Jian-Jun LIU Li-Jun JIANG Heng* GONG Hong SU Ting-Ting

(*Institute of Petrochemical, Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun* 113001)

Methane-sulfonate of copper, cobalt, zinc, lanthanide, praseodymium and neodymium are synthesized and characterized by FTIR and TGA. Methane-sulfonates are used as the catalysts in the esterification of chloroacetic acid with isopropanol. Catalytic activity of methane-sulfonates is studied and compared with other Lewis acids. Under the condition of 1.2/1 molar ratio of isopropanol to chloroacetic acid, 1% catalyst (molar percent of chloroacetic acid), 2.5h reaction time, 80 ~ 85℃ temperature and benzene as water-carrying agent. The experimental results showed that catalytic activity of Lanthanide methane-sulfonate was the best, the yield of isopropyl chloroacetate reaches 88.7%. Copper methane-sulfonate can be reused for three times without distinct loss of catalytic activity.

Keywords: **isopropyl chloroacetate** **methane-sulfonate** **esterification** **catalytic activity**