

超声辅助 AlCl_3 改性阳离子交换树脂 催化合成乙酰水杨酸

向柏霖^{1,2}, 池强¹, 李维¹, 肖雅婷¹, 陈桂^{1*}

(1. 怀化学院化学与材料工程学院, 湖南 怀化 418000; 2. 湘潭大学化工学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要:以乙酸酐和水杨酸为原料, AlCl_3 改性 732[#] 阳离子交换树脂为催化剂, 通过超声辅助合成乙酰水杨酸。利用红外光谱和热重分析对改性 732[#] 阳离子交换树脂催化剂进行表征, 在最佳反应条件乙酸酐与水杨酸摩尔比为 2.5、反应时间为 20 min、反应温度为 75℃、催化剂质量为水杨酸质量的 8%、超声功率为 50 W、析晶时间为 2 h 下, 乙酰水杨酸产率可达 84.4%, 催化剂重复使用 5 次后仍有较高催化活性。该法较传统方法催化效果好, 无腐酸排放, 易分离且后处理工艺简单, 催化剂重复利用率高。

关键词: 乙酰水杨酸; 三氯化铝; 阳离子交换树脂; 催化; 合成

中图分类号: TQ463.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0119-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.05.027

Synthesis of acetosalicylic acid over ultrasound-assisted AlCl_3 modified cation exchange resin

XIANG Bai-lin^{1,2}, CHI Qiang¹, LI Wei¹, XIAO Ya-ting¹, CHEN Gui^{1*}

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Huaihua University, Huaihua 418000, China;

2. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Acetosalicylic acid is synthesized by using salicylic acid and acetic anhydride as raw materials, alchlor modified cation exchange resin as catalyst assisted by ultrasound irradiation. As is shown in the results of characterization by means of Fourier transform infrared spectrum and thermogravimetric, the skeleton structure of the resin has experienced little changes after it is modified by AlCl_3 with complexation reaction. The maximum yield of acetosalicylic acid can reach 84.4% under the following optimal reaction conditions that the molar ratio of acetic anhydride to salicylic acid is 2.5:1, reaction lasts for 20 minute, reaction temperature is set at 75℃, the mass amount of catalyst is 8% that of salicylic acid, ultrasonic power is 50 W and crystallization time spends 2 h. The catalyst can be reused for five times and still remains high catalytic activity. This method exhibits better catalytic performance than traditional methods, which has no humic acid emissions. The product is easy to separate, the post-treatment process is simple, and the recycling rate of catalyst stays high.

Key words: acetosalicylic acid; alchlor; cation exchange resin; catalytic; synthesis

乙酰水杨酸是用于治疗感冒、头痛、发热、风湿病、关节痛等的一种解热镇痛药。近些年,其新的用途不断被发现,如具有抗血小板凝聚作用,用于直肠癌、乳腺癌等多种癌症的防治,还对农作物有良好的增产和抗旱功效,其需求量日益增加^[1-5]。传统乙酰水杨酸的生产是以浓硫酸为催化剂,产率一般在60%左右,设备易腐蚀老化,溶剂、催化剂等回收麻烦,能耗大,易污染环境等^[6]。因此,寻找新型、环保、高催化活性催化剂以替代传统工艺已成为研究的新课题。有文献报道固体酸、酸性离子液体等可用于乙酰水杨酸的合成^[7-11],但仍存在制备过程较为繁琐、成本较高或催化剂难于回收再利用等问题;也有用 732[#] 阳离子交换树脂未改性而直接用于有

机合成的报导^[12-13]。超声辅助可加快反应速率,金属离子与阳离子交换树脂磺酸基络合可提高树脂的酸催化活性^[14-20],故笔者以 Lewis 酸无水 AlCl_3 改性 732[#] 阳离子交换树脂为催化剂,超声辅助催化合成乙酰水杨酸,国内这方面的文献报导较少。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

试剂:732[#] 阳离子交换树脂,含水 45%~55%,天津科密欧化学试剂公司生产;乙酸酐,衡阳凯信化工试剂有限公司生产;水杨酸,天津光复精细化工研究所生产;无水三氯化铝,天津大茂化学试剂厂生产;无水乙醇,天津富宇精细化工公司生产;所有试

收稿日期:2017-10-13;修回日期:2018-03-13

基金项目:湖南省教育厅科研项目基金(17CJ261);怀化学院科研项目(HHUY2017-07);怀化学院“材料学”重点学科

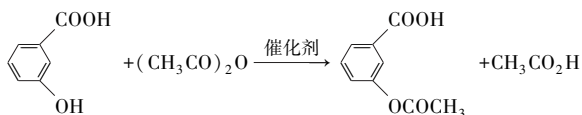
作者简介:向柏霖(1983-),男,硕士,讲师,研究方向为工业催化,10253007@qq.com;陈桂(1986-),男,硕士,讲师,主要从事高分子化工方面的研究,通讯联系人,chenguihn@163.com。

剂均为分析纯。

仪器: FTIR-300 傅里叶红外光谱仪, 日本岛津公司生产; DW-3 电动搅拌器, 巩义英峪予华仪器厂生产; D/MAX-2500 型 X 射线粉末衍射仪, 日本理学会社生产; DZF-6050 真空干燥箱, 上海三发仪器公司生产; KQ-100DB 超声波清洗器, 昆山超声仪器公司生产。

1.2 乙酰水杨酸合成原理

在催化剂催化下, 以水杨酸为原料, 用醋酐乙酰化得到乙酰水杨酸。反应式如下:



1.3 树脂的预处理及改性

树脂预处理: 用 NaCl 溶液浸泡 732# 阳离子交换树脂 18~20 h, 再用去离子水漂洗至去离子水不带黄色; 用稀 NaOH 溶液浸泡树脂 2~4 h, 再用去离子水冲洗树脂直至排出水接近中性; 用稀 HCl 溶液浸泡树脂 4~8 h 后水洗至中性。抽滤, 干燥, 备用。

树脂改性: 将预处理后的树脂、无水 AlCl_3 -无水乙醇混合溶液加入三口瓶, 水浴温度为 80°C , 回流, 浸渍改性 10 h, 冷却后加入去离子水使过剩 AlCl_3 水解, 抽滤后洗涤至树脂无 Cl^- (稀 AgNO_3 溶液检测), 干燥, 备用。

1.4 乙酰水杨酸的合成与提纯

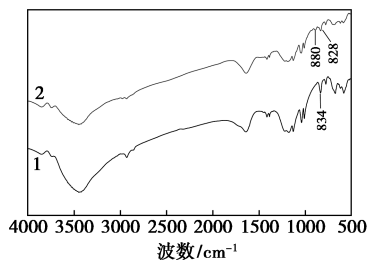
向配有冷凝管和电磁搅拌器的三口瓶中加入一定比例的水杨酸、乙酸酐和改性树脂催化剂, 超声辅助反应一段时间后, 自然冷却至室温, 缓慢加入冰水, 待反应体系稳定后加入去离子水, 将反应装冰水浴冷却结晶, 抽滤后得到乙酰水杨酸粗品, 经饱和 NaHCO_3 溶液重结晶后得白色结晶产品, 真空干燥, 称重, 计算产率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的分析表征

2.1.1 改性前后树脂红外光谱分析

利用傅里叶红外光谱仪对改性前后的阳离子交换树脂进行对比分析, 结果如图 1 所示。



1—未改性阳离子交换树脂; 2— AlCl_3 改性后阳离子交换树脂

图 1 AlCl_3 改性阳离子交换树脂前后红外谱图

从图 1 可以看出, 未改性的阳离子交换树脂在 834 cm^{-1} 处的 $\text{S}=\text{O}$ 吸收峰经三氯化铝改性后发生偏移, 分别在 828 cm^{-1} 和 880 cm^{-1} 处出现 2 个吸收峰。说明改性后引入的 Al^{3+} 与树脂磺酸基团发生了络合反应, 造成改性阳离子交换树脂的 $\text{S}=\text{O}$ 振动吸收峰偏移, 达到了改性效果。

2.1.2 改性前后树脂热重分析

在氮气保护, 升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 最高升温至 700°C 条件下, 对三氯化铝改性前后的阳离子交换树脂进行热重分析, 结果如图 2 所示。

从图 2(a) 可以看出, AlCl_3 改性树脂在 342°C 左右开始明显失重, 370°C 失重速率最大。未改性树脂在 375°C 左右开始失重, 387°C 失重速率最大。此后, 2 种树脂失重速率均变缓。未改性树脂和改性树脂失重率分别为 65% 和 55%, 改性树脂失重率相对未改性树脂低, 说明 AlCl_3 与阳离子交换树脂磺酸基的结合阻止了树脂中磺酸基的流失。从图 2(b)

(上接第 118 页)

[3] Oshima Y, Ueno Y, Ampelopsins D F H, et al. oligostil benes from Ampelopsis brevipedunculata var. hancei root [J]. Phytochemistry, 1993, 33(1): 179-182.

[4] Yabe N, Tanaka K, Matsui H. An ethanol-extract of ampelopsis brevipedunculata (vitaceae) berries decreases ferrous ironstimulated hepatocyte injury in Culture [J]. Journal of Ethnopharmacology, 1998, 59(3): 147-159.

[5] Yang L L, Yen K Y, Kiso Y, et al. Antihepatotoxic actions of formosan plant drugs [J]. Journal of Ethnopharmacology, 1987, 19(1): 103-110.

[6] Zhang Q, Liu J, Liu B, et al. Dihydromyricetin promotes hepatocellular carcinoma regression via a p53 activationdependent mechanism [J]. Sci Rep, 2014, 4(4): 4628-

[7] Shen Y, Lindemeyer A K, Gonzalez C, et al. Dihydromyricetin as a novel anti-alcohol intoxication medication [J]. J Neurosci: Official J Soc Neurosci, 2012, 32(1): 390-401.

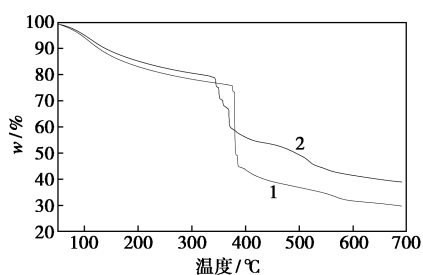
[8] Qi S, Xin Y, Guo Y, et al. Ampelopsin reduces endotoxic inflammation via repressing ros-mediated activation of pi3k/akt/nf-kappa B signaling pathways [J]. Int Immunopharmacol, 2012, 12(1): 278-287.

[9] 郑秋闯, 范晶晶, 陈鸣才, 等. 二氢杨梅素对油脂中叔氢的保护作用研究 [J]. 实验技术与管理, 2014, 31(01): 49-51.

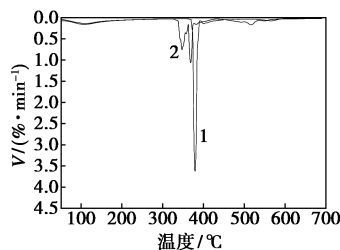
[10] 郑秋闯, 范晶晶, 李帅, 等. 二氢杨梅素对冷鲜肉的保鲜效果. 上海交通大学学报 (农业科学版), 2016, 34(3): 74-78.

[11] 杨书珍, 宁正祥, 张友胜. 油溶性二氢杨梅素对油脂的抗氧化作用 [J]. 中国油脂, 2003, 28(1): 44-46.

[12] 郑秋闯, 范晶晶, 王林同, 等. 二氢杨梅素对高分子材料的抗氧化作用. 化学通报, 2015, 78(03): 254-258. ■



(a) TGA 谱图



(b) DTG 谱图

1—未改性阳离子交换树脂; 2— AlCl_3 改性后阳离子交换树脂

图 2 AlCl_3 改性阳离子交换树脂前后谱图

可以看出, AlCl_3 改性树脂在燃烧时, 质量损失速率曲线有 2 个峰: 第 1 个峰表示三氯化铝与树脂磺酸基络合部分较未改性树脂先热分解; 第 2 个峰表示树脂基体的热分解。未改性树脂与改性树脂质量损失速率有较大差异, 未改性树脂 380°C 的质量损失速率为 3.6% , 改性树脂 370°C 质量损失速率为 1.1% , 改性树脂质量损失速率相对未改性树脂低, 说明其价键结合力明显好于未改性树脂。

2.2 AlCl_3 改性树脂催化合成乙酰水杨酸

2.2.1 反应物摩尔比的影响

在反应时间为 20 min , 反应温度为 75°C , 超声功率为 50 W , 析晶时间为 2 h , 催化剂改性树脂质量为水杨酸质量 8% 的条件下, 乙酸酐与水杨酸的摩尔比对合成乙酰水杨酸的影响如图 3 所示。

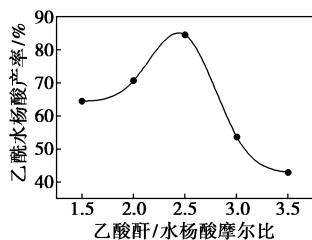


图 3 乙酸酐与水杨酸摩尔比对乙酰水杨酸产率的影响

由图 3 可以看出, 乙酰水杨酸产率随乙酸酐与水杨酸的摩尔比增加而增加, 直到摩尔比为 2.5 时乙酰水杨酸产率达到最大, 为 84.4% , 之后随摩尔比增加乙酰水杨酸产率反而大幅度降低, 原因是过

量乙酸酐会与产物发生副反应, 故最佳乙酸酐与水杨酸的物料摩尔比为 2.5 。

2.2.2 反应时间的影响

在水杨酸与乙酸酐摩尔比为 2.5 , 反应温度为 75°C , 超声功率为 50 W , 改性树脂质量为水杨酸质量的 8% , 析晶时间为 2 h 的条件下, 反应时间对合成乙酰水杨酸的影响如图 4 所示。

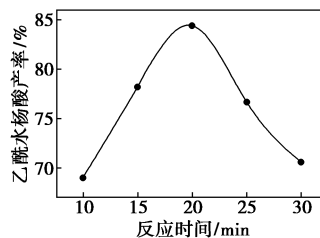


图 4 反应时间对乙酰水杨酸产率的影响

由图 4 可以看出, 反应时间在 $10\sim 20\text{ min}$ 之间时, 随着反应时间的增加, 乙酰水杨酸产率增高, 反应 20 min 达到最大, 为 84.4% , 之后随着反应时间的增加乙酰水杨酸产率反而下降, 原因是反应产物随反应时间的增加导致副产物形成, 故 20 min 为最佳反应时间。

2.2.3 反应温度的影响

在水杨酸与乙酸酐摩尔比为 2.5 , 反应时间为 20 min , 超声功率为 50 W , 改性树脂质量为水杨酸质量的 8% , 析晶时间为 2 h 的条件下, 反应温度对合成乙酰水杨酸的影响如图 5 所示。

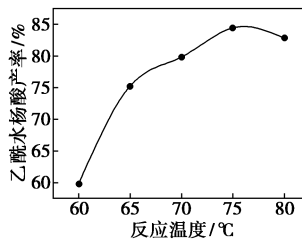


图 5 反应温度对乙酰水杨酸产率的影响

由图 5 可以看出, 乙酰水杨酸产率随着反应温度增加而增加, 在 75°C 时达到最大, 为 84.4% , 之后随着温度的升高略有下降, 原因是副产物增多或自身发生缩聚反应所致, 故最佳反应温度为 75°C 。

2.2.4 催化剂质量分数的影响

在水杨酸与乙酸酐摩尔比为 2.5 , 反应时间为 20 min , 超声功率为 50 W , 析晶时间为 2 h , 反应温度为 75°C 的条件下, 改性树脂催化剂质量分数对合成乙酰水杨酸的影响如图 6 所示。

由图 6 可以看出, 在催化剂改性树脂质量分数为 $4\%\sim 8\%$ 之间时, 乙酰水杨酸产率随着催化剂质

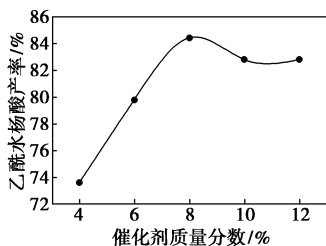


图 6 催化剂质量分数对乙酰水杨酸产率的影响

量分数的增加而增加,当改性树脂质量分数为 8% 时,乙酰水杨酸产率最大,为 84.4%,当其质量分数大于 8% 时,乙酰水杨酸产率随催化剂质量分数的增加有所下降,原因是催化剂活性达到最大后,随着产物量的增多反而发生副反应,由此可得最佳催化剂改性树脂的质量分数为 8%。

2.2.5 超声功率的影响

在水杨酸与乙酸酐摩尔比为 2.5,反应时间为 20 min,析晶时间为 2 h,反应温度为 75℃,改性树脂催化剂质量分数为 8% 时,超声功率对合成乙酰水杨酸的影响如图 7 所示。

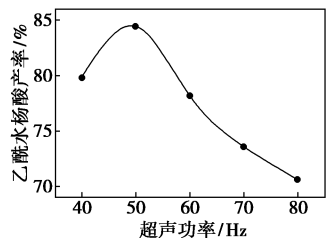


图 7 超声功率对乙酰水杨酸产率的影响

由图 7 可以看出,超声功率在 40~50 W 之间时,随着超声功率增大,乙酰水杨酸的产率也随之增加,在超声功率为 50 W 时达到最大,为 84.4%,之后随着超声功率的增大乙酰水杨酸产率反而急剧变小。这是因为超声功率在 40~50 W 之间时,功率和振幅增大,原料分子之间碰撞加剧,反应效果好,当超声过强时产生气泡,形成屏障影响反应进行。由此可得最佳超声功率为 50 W。

2.2.6 析晶时间的影响

在上述优化的反应条件下,将同一反应结束后的反应液等量分为 5 份,析晶时间对乙酰水杨酸的产率的影响如图 8 所示。

由图 8 可以看出,当析晶时间为 2 h 时,乙酰水杨酸产率达到最大,为 84.4%,之后析晶增长缓慢,增加析晶时间对乙酰水杨酸产率影响很小,故析晶时间选为 2 h。

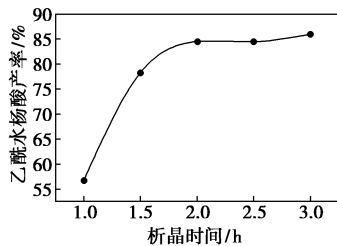


图 8 析晶时间对乙酰水杨酸产率的影响

2.3 产品分析

利用 X 射线粉末衍射仪对合成产物晶体结构进行测试,测试条件为 Cu-K α 射线,扫描速率为 10(°)/min,扫描角度为 5~80°, λ 为 0.154 06 nm,结果如图 9、图 10 所示。

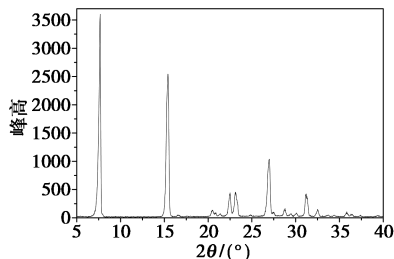


图 9 合成产物 XRD 谱图

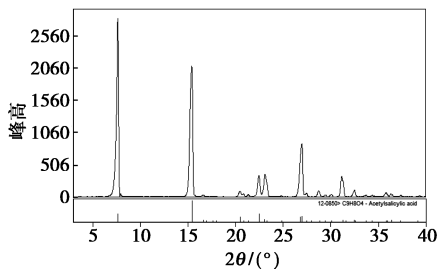


图 10 乙酰水杨酸 XRD-PDF 标准谱图

由图 9、图 10 可以看出,两者衍射角度相同,但峰高有所差别,说明除乙酰水杨酸晶体外还含有其他杂相,原因是提纯重结晶过程中含有其他杂质,可初步判断制得产物为乙酰水杨酸。

采用傅里叶红外光谱仪对合成产物进行分析,结果如图 11 所示。

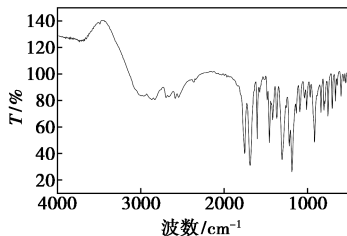


图 11 合成产物红外谱图

由图 11 可以看出, $3\ 300\sim 2\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 为羧基特征宽带吸收, $1\ 754\ \text{cm}^{-1}$ 为羧基中 C—O 伸缩振动吸收峰, $1\ 693\ \text{cm}^{-1}$ 为酯基中 C—O 吸收峰, $1\ 600\sim 1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 为苯环中 C—C 的特征吸收峰, $1\ 308\ \text{cm}^{-1}$ 为羧酸 C—O 特征吸收峰, $1\ 188\ \text{cm}^{-1}$ 为酯的 C—O 特征吸收峰, 说明合成产物中存在羧基、苯环和酯基, 结合 XRD 分析表明产物即为乙酰水杨酸。

2.4 催化剂的重复使用

在上述优化反应条件下, 催化剂重复使用 5 次乙酰水杨酸产率如图 12 表示。

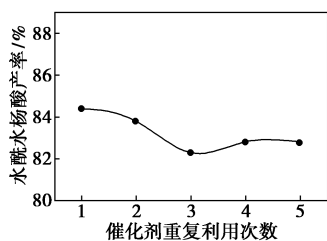


图 12 催化剂重复利用次数对乙酰水杨酸产率的影响

由图 12 可以看出, 在最佳条件下催化剂重复使用 5 次后乙酰水杨酸产率为 82.8%, 略低于最高产率 84.4%, 具有较高催化活性。

3 结论

(1) 以水杨酸和乙酸酐为原料, AlCl_3 改性树脂为催化剂合成乙酰水杨酸, 最佳合成工艺条件为: 乙酸酐与水杨酸摩尔比为 2.5, 反应时间为 20 min, 反应温度为 75°C , 催化剂质量为水杨酸质量的 8%, 超声功率为 50 W, 析晶时间为 2 h, 所得乙酰水杨酸的产率为 84.4%。

(2) 通过红外光谱和热重分析对未改性和 AlCl_3 改性树脂催化剂进行对比分析, 结果表明, 改性后引入的 Al^{3+} 与树脂磺酸基团发生了络合反应, 造成改性阳离子交换树脂 S=O 振动吸收峰偏移, 且改性树脂失重率也相对较低, 其价键结合力明显好于未改性树脂。说明改性达到目的。通过 XRD 和 FT-IR 的分析表征说明, 所合成产物为目的产物乙酰水杨酸。

(3) 无水 AlCl_3 改性阳离子交换树脂作为合成乙酰水杨酸的催化剂, 其催化效果较传统硫酸法高, 无腐酸排放, 对环境污染小, 易分离且后处理工艺简单。催化剂重复利用 5 次后乙酰水杨酸收率仍有 82.8%, 是一种合成乙酰水杨酸的环境友好的高效催化剂。

参考文献

- [1] 张凯龙, 沈婷婷, 谭志文, 等. 乙酰水杨酸水解动力学研究[J]. 实验室研究与探索, 2017, 36(5): 32-35.
- [2] Jan Vojacek, Hana Sevcikova, Robert Sevcik, *et al.* Increased platelet residual activity in patients treated with acetosalicylic acid is associated with increased tissue factor and decreased tissue factor pathway inhibitor plasma levels[J]. International Journal of Cardiology, 2011, 146(3): 479-481.
- [3] Christopher Coyle, Fay H Cafferty, Samuel Rowley, *et al.* ADD-ASPIRIN: A phase III, double-blind, placebo controlled, randomised trial assessing the effects of aspirin on disease recurrence and survival after primary therapy in common non-metastatic solid tumours [J]. Contemporary Clinical Trials, 2016, 51(11): 56-64.
- [4] 叶青, 孙晓锋, 景占鑫, 等. pH 敏感型半纤维素水凝胶的制备及释药性能研究[J]. 现代化工, 2012, (5): 62-66.
- [5] 贾喜乐, 吕辉, 宋益民. 乙酰水杨酸/氨基多糖复合物纳米粒子的制备与表征及抗血栓形成的作用[J]. 沈阳药科大学学报, 2017, 34(3): 201-206.
- [6] Tyagi B, Mishra M K, Jasra R V. Solvent free synthesis of acetyl salicylic acid over nano-crystalline sulfated zirconia solid acid catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 317(1-2): 41-45.
- [7] 陈盛余, 赵丹丹, 史兵方, 等. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化合成乙酰水杨酸[J]. 应用化工, 2016, 45(7): 1293-1295.
- [8] 占昌朝, 曹小华, 严平, 等. 碳基固体酸催化合成乙酰水杨酸[J]. 化工进展, 2012, 31(5): 1121-1125.
- [9] 王晓丹. 氨基酸离子液体清洁催化合成阿司匹林[J]. 材料导报, 2012, 26(9): 81-82, 96.
- [10] 张存, 吴过, 潘小玉, 等. 改性 WO_3/ZrO_2 固体酸催化合成乙酰水杨酸[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2013, 45(2): 136-141.
- [11] 曾小君, 陈莫宇, 杨高文, 等. 微波辐射明矾催化合成阿司匹林的研究[J]. 实验科学与技术, 2014, 12(5): 28-30, 44.
- [12] 赵志刚, 邵太丽, 秦国正. H-732 阳离子交换树脂催化酯化反应[J]. 化工进展, 2012, 31(7): 1592-1596.
- [13] 汤吉海, 许燕, 周峰, 等. 阳离子交换树脂催化合成丙烯酸环己酯[J]. 现代化工, 2011, (8): 57-59.
- [14] 陈桂, 王庆, 李勇飞, 等. 改性阳离子交换树脂的制备、表征及催化合成双酚 F[J]. 离子交换与吸附, 2014, 30: 397-405.
- [15] Faranak Sadegh, Omid Bagheri, Majid Moghadam, *et al.* Palladium (II) tetrakis (4-N, N, N-trimethylammoniumphenylene) porphyrin supported on ion-exchange resins as efficient and reusable catalysts for C—C coupling reactions[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2014, 759: 46-57.
- [16] 周洁, 任庆功, 潘晶晶, 等. Ce^{4+} 改性阳离子交换树脂催化环氧化反应的研究[J]. 离子交换与吸附, 2015, 31(4): 359-369.
- [17] 于海深. 改性树脂催化剂催化浆态鼓泡床合成乙酸正丁酯[J]. 过程工程学报, 2013, 13(5): 851-854.
- [18] Martín S. Gross, Bárbara S. Sánchez, Carlos A. Querini glycerol oxidation in liquid phase: Highly stable Pt catalysts supported on ion exchange resins[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 501: 1-9.
- [19] 李巧宁. 改性阳离子交换树脂催化合成乙酸甲酯[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [20] 陈桂, 向柏霖, 袁叶. 阳离子交换树脂改性研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(5): 1476-1481. ■