

# 乙酸香茅酯的绿色合成与结构表征

江云兵, 熊兴泉

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 以香茅醇与乙酸酐为原料, 以  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  为负载型固体催化剂, 采用微波辐射的方式绿色合成乙酸香茅酯. 分别考察催化剂中  $\text{NaHSO}_4$  的质量分数、反应时间、原料用量比、催化剂用量、反应温度、微波辐射功率等因素对酯收率的影响, 并采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和核磁共振氢谱( $^1\text{H}$  NMR)确定产物的结构. 结果表明: 合成乙酸香茅酯的最佳条件为  $\text{NaHSO}_4$  质量分数为 40%,  $n(\text{酸酐}) : n(\text{醇}) = 1.4 : 1$ , 反应时间为 9 min, 催化剂用量为底物的 20%, 反应温度为 70  $^\circ\text{C}$ , 微波辐射功率为 480 W, 产品收率为 98.3%. 此外, 研究表明  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  催化剂循环使用 4 次, 仍然显示出一定的催化活性.

**关键词:** 乙酸香茅酯; 微波辐射;  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ ; 绿色合成

**中图分类号:** O 623.624.1

**文献标志码:** A

乙酸香茅酯天然存在于玫瑰精油、辛夷挥发油中<sup>[1-2]</sup>, 由于其明显的香气特征, 已被广泛应用于食用香料、饮食及化妆品等领域<sup>[3]</sup>. 乙酸香茅酯主要从天然植物中直接提取, 但从天然植物中提取乙酸香茅酯的量非常有限且成本昂贵, 难以满足人们的需求<sup>[4]</sup>. 因此, 探索高效率、低成本、适于工业化生产的绿色合成途径就显得非常重要. 微波辅助有机合成技术是近几年新兴的绿色合成技术, 与传统的合成方法相比较, 其具有反应选择性强、反应时间短、产率高以及绿色环保等优点<sup>[5]</sup>. 近年来, 高效酸性催化剂得到很大的发展, 出现了固体超强酸<sup>[6]</sup>、对甲苯磺酸<sup>[7-8]</sup>、离子交换树脂<sup>[9]</sup>、酸性离子液体<sup>[10]</sup>等新型催化剂, 然而这些催化剂有制备复杂、价格偏贵、反应时间长等缺点. 负载型催化剂  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  具有原料价廉易得、制备简单、产率高、后处理方便, 以及可重复使用等优点<sup>[11]</sup>. 本文结合微波辐射技术和  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  催化剂两方面的优点, 以香茅醇与乙酸酐为原料合成乙酸香茅酯, 并研究其合成工艺, 优化了反应条件.

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

1) 仪器: 微波反应器(河南巩义市予华仪器公司); Nicolet Magna IR 560 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司, 液膜法); Bruker DMX-400NMR 型核磁共振仪(TMS 为内标). 2) 试剂: 香茅醇, 乙酸酐, 硅胶粉(200~300 目), 所用试剂均为分析纯或者化学纯.

### 1.2 负载型固体催化剂 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ 的制备<sup>[11]</sup>

分别称取一定量的硫酸氢钠置于 250 mL 烧杯中, 加入 15.0 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 使其完全溶解; 然后, 分别放入 5.0 g 硅胶粉, 机械搅拌 10 min, 再置于 90  $^\circ\text{C}$  油浴中, 机械搅拌直至水分基本蒸干; 最后, 在 120  $^\circ\text{C}$  烘箱干燥备用.

### 1.3 乙酸香茅酯的合成

以香茅醇和乙酸酐为原料,  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  为催化剂, 按照一定的比例加入到 100 mL 圆底烧瓶

**收稿日期:** 2013-05-02

**通信作者:** 熊兴泉(1980-), 男, 副教授, 主要从事结构可控聚合物的合成、性能及绿色有机合成的研究. E-mail: xxq-luli@hqu.edu.cn.

**基金项目:** 福建省教育厅 A 类科研基金资助项目(JA12007); 华侨大学实验改革与建设基金资助项目(2009 年度)

中,将烧瓶置于微波炉中,设定微波功率和反应温度后,开启搅拌器,待温度升到设定温度后,开始计时.采用薄层色谱(TLC)对反应进行跟踪,待反应完全后,关闭微波反应器,混合液冷却,过滤,固体催化剂用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  进行洗涤;然后,将滤液进行减压蒸馏,得粗产品,使用柱色谱对产物进行提纯,可得具有柠檬香味的纯产品乙酸香茅酯.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ 对酯收率的影响

在香茅醇 0.5 g、乙酸酐 0.5 g、负载型固体催化剂  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  为 20%、微波辐射功率为 480 W、反应时间为 10 min、反应温度为 80  $^\circ\text{C}$  的条件下,考察  $\text{NaHSO}_4$  质量分数 ( $w(\text{NaHSO}_4)$ ) 不同的催化剂对酯收率 ( $\eta$ ) 的影响,如图 1 所示.

由图 1 可知:当  $\text{NaHSO}_4$  质量分数在 40% 以内增加时,酯收率增加显著,这是由于  $\text{NaHSO}_4$  质量分数的增加,使得多孔  $\text{SiO}_2$  负载的  $\text{NaHSO}_4$  量也增加,反应的活性中心增多,反应效率高,酯收率升高;但当  $\text{NaHSO}_4$  质量分数超过 40% 时,酯收率反而有所下降,这主要是由于  $\text{NaHSO}_4$  质量分数的增加,对原料乙酸酐的分解作用增强,降低了酸酐/醇的摩尔比,降低了催化效果.因此, $\text{NaHSO}_4$  质量分数的最佳值在 40% 左右,酯收率可达 98.6%.

### 2.2 反应时间对酯收率的影响

在香茅醇 0.5 g、乙酸酐 0.5 g、 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  催化剂( $\text{NaHSO}_4$  质量分数为 40%)为 20%、微波辐射功率为 480 W、反应温度为 80  $^\circ\text{C}$  的条件下,考察反应时间( $t$ )对酯收率( $\eta$ )的影响,如图 2 所示.

由图 2 可知:在一定反应时间内,随着反应时间的延长,酯收率显著增加;当反应时间在 9 min 左右时,酯收率达到最大值 98.3%;继续延长反应时间,收率有所下降,并且颜色变深.因为随着反应时间的延长,副反应增多,产品质量下降.

### 2.3 酸酐/醇摩尔比对酯收率的影响

在香茅醇 0.5 g、 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  催化剂( $\text{NaHSO}_4$  质量分数为 40%)为 20%、微波辐射功率为 480 W、反应时间为 10 min、反应温度为 80  $^\circ\text{C}$  的条件下,考察酸酐/醇的摩尔比( $n(\text{酸酐}) : n(\text{醇})$ )对酯收率 ( $\eta$ ) 的影响,如图 3 所示.

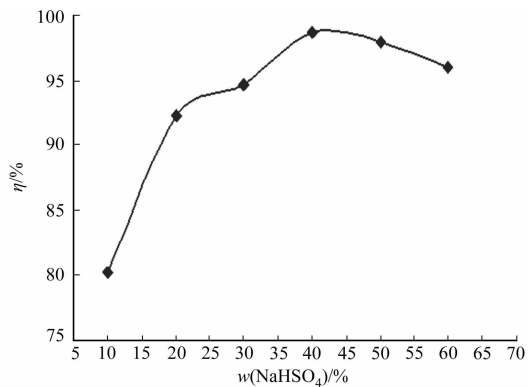


图 1  $\text{NaHSO}_4$  质量分数不同的催化剂对酯收率的影响

Fig. 1 Influence of different load of  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  on esterification rate

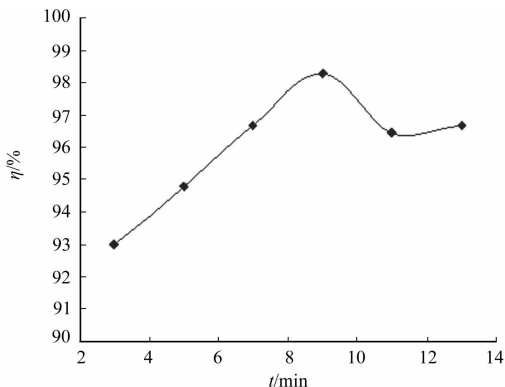


图 2 反应时间对酯收率的影响

Fig. 2 Influence of the reaction time on esterification rate

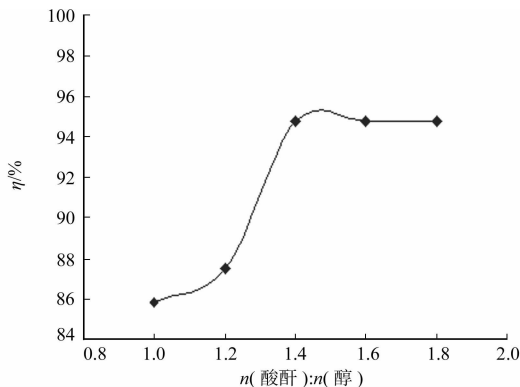


图 3 酸酐/醇的摩尔比对酯收率的影响

Fig. 3 Influence of anhydride to alcohol ratio on esterification rate

由图 3 可知:酸酐/醇的摩尔比对酯收率的影响较大,随着摩尔比的增加,酯收率在一定范围内增加明显,这主要是由于增加酸酐/醇的摩尔比可使平衡向生成酯的方向移动,提高了转化率.当酸酐/醇的摩尔比达到 1.4 : 1 时,酯收率达到最高值 94.8%;若再增加酸酐量时,则转化率增加不明显.因此,实

验采用  $n(\text{酸酐}) : n(\text{醇}) = 1.4 : 1$ .

2.4 催化剂用量对酯收率的影响

在香茅醇 0.50 g、乙酸酐 0.5 g、反应时间为 10 min、微波辐射功率为 480 W、反应温度为 80 ℃的条件下,考察催化剂用量( $w(\text{催化剂})$ )对酯收率( $\eta$ )的影响,如图 4 所示.

由图 4 可知:随着催化剂用量的增加,酯收率明显增加;当催化剂用量大于 20%时,酯收率反而下降,同时产物颜色变深.这主要是因为催化剂用量增加,催化剂所提供的活性中心数目变多,反应速度快,酯收率提高,但与此同时催化剂吸附作用和酸性增强,乙酸酐部分被分解,副反应也增多,导致产品质量下降.实验条件下,催化剂用量为底物的 20%最适宜,酯收率可达 98.6%.

2.5 反应温度对酯收率的影响

在香茅醇 0.5 g、乙酸酐 0.5 g、 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  催化剂 ( $\text{NaHSO}_4$  质量分数为 40%)为 20%、反应时间为 10 min、微波功率为 480 W 的条件下,考察反应温度( $\theta$ )对酯收率的影响( $\eta$ ),如图 5 所示.

由图 5 可知:随着反应温度的增加,乙酸香茅酯收率呈现上升趋势;当反应温度到达 70 ℃时,酯收率达到 97.9%;继续升温,酯收率并无显著变化,当升温至 80 ℃时,酯收率可达到 98.6%,与 70 ℃时酯收率相比并无太大变化.在本实验条件下,选择反应温度为 70 ℃.

2.6 微波辐射功率对酯收率的影响

在香茅醇 0.5 g、乙酸酐 0.5 g、 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  催化剂 ( $\text{NaHSO}_4$  质量分数为 40%)为 20%、反应时间为 10 min、反应温度为 70 ℃的条件下,考察微波辐射功率( $P$ )对酯收率( $\eta$ )的影响,如图 6 所示.

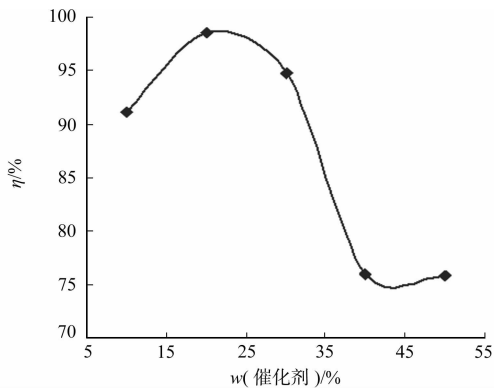


图 4 催化剂用量对酯收率的影响

Fig. 4 Influence of the catalyst weight on esterification rate

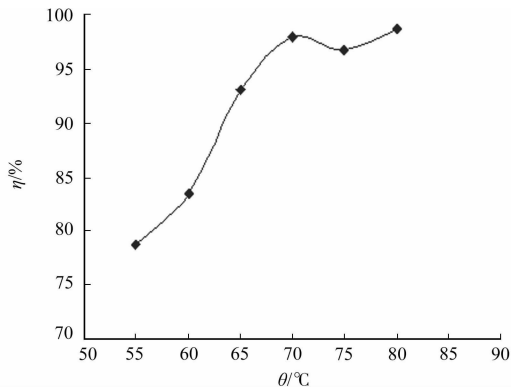


图 5 反应温度对酯收率的影响

Fig. 5 Influence of the reaction temperature on esterification ration

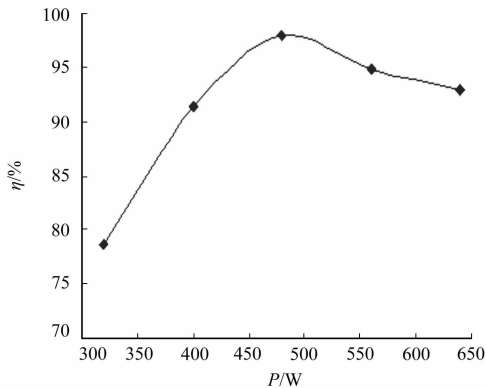


图 6 微波辐射功率对酯收率的影响

Fig. 6 Influence of the power of the microwave radiation on esterification rate

由图 6 可知:随着微波辐射功率的增大,酯收率显著增加;当微波辐射功率达到 480 W 时,酯收率达到了最佳值 97.9%;继续增大微波辐射功率,酯收率反而下降,故选用微波辐射功率 480 W 最适宜.究其原因,可能是反应底物分子的偶极振动频率与特定微波辐射振动频率有一定的联系,为了达到两者相匹配,底物分子会吸收一定的微波辐射能来加速分子的振动,以达到分子内加热的效果,从而提高了分子之间的碰撞,提高了反应效率.然而,当微波辐射功率大于 480 W 时,副反应也会相应增加,从而导致产率下降.

2.7 催化剂使用次数对酯收率的影响

为检测  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  催化剂的重复使用性能,每次实验完毕,将过滤洗涤所得的催化剂置于 120 ℃下干燥 2 h,冷却,重复使用.在上述实验优化的最佳条件下,对催化剂的使用性能进行实验,结果如图 7 所示.图 7 中: $n$  为催化剂的使用次数.

由图 7 可知:随着使用次数的增加,酯收率呈递减趋势,这主要是因为催化剂活性中心通道被堵塞,与原料接触机会减少,活性中心相比变小,使催化效果变差.用此方法对负载型催化剂  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  使用 4 次时,其产物的收率分别为 98.3%,82.7%,77.4%,52.1%.由此可见, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  使用 4 次仍具有一定的活性,但在实际应用中需要兼顾产率与生产成本,因此建议该催化剂循环使用 3 次即可.

### 3 乙酸香茅酯的结构表征

乙酸香茅酯的 FT-IR 谱,如图 8 所示.由图 8 可知:乙酸香茅酯在  $2961, 2921, 2863 \text{ cm}^{-1}$  处出现强峰,是  $-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$  的  $\text{C}-\text{H}$  键的伸缩振动;与谱图 a 相比较,谱图 b 在  $3342 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰消失,说明  $-\text{OH}$  基团消失,原料香茅醇已反应完全;在  $1741 \text{ cm}^{-1}$  出现一强吸收峰,是酰基  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动;在  $1051 \sim 1240 \text{ cm}^{-1}$  出现强吸收带,对应  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的反对称和对称伸缩振动,这些都表明酯结构的存在;在  $1673 \text{ cm}^{-1}$  处与谱图 a 的  $1670 \text{ cm}^{-1}$  处出现吸收峰,是  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动;而在  $829 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰是  $=\text{C}-\text{H}$  的面外弯曲振动.

图 9 为乙酸香茅酯的  $^1\text{H}$  NMR 谱.由图 9 可知:化学位移( $\delta$ )为 0.87 是  $\text{C}_\text{E}-\text{CH}_3$  中甲基的质子吸收峰,而 1.57 和 1.65 分别为  $\text{C}_\text{F}-\text{H}$  和  $\text{C}_\text{G}-\text{H}$  两个甲基的质子吸收峰,在单峰 1.99 处是  $\text{C}_\text{C}-\text{H}$  的 3 个氢的质子吸收峰,1.97~1.87 为  $\text{C}_\text{D}-\text{H}$  两个氢的多重峰,4.08~3.97 为  $\text{C}_\text{B}-\text{H}$  的质子吸收峰,5.08 为  $-\text{C}=\text{CH}(\text{R})$  中氢的的多重峰.

由以上可知,所得的产品为乙酸香茅酯.其  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO) 谱的化学位移( $\delta$ ): 5.08 (dddd,  $J=7.1, 5.8, 2.8, 1.4 \text{ Hz}$ , 1H), 4.08~3.97 (m, 2H), 1.99 (s, 3H), 1.97~1.87 (m, 2H), 1.65 (d,  $J=0.9 \text{ Hz}$ , 3H), 1.57 (s, 3H), 1.55~1.06 (m, 5H), 0.87 (d,  $J=6.6 \text{ Hz}$ , 3H).

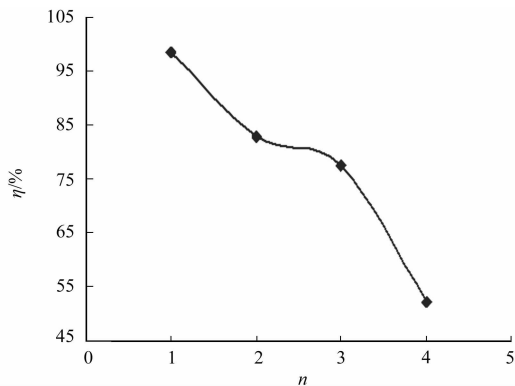


图 7 催化剂的使用次数对酯收率的影响

Fig. 7 Influence of repeated use on esterification rate

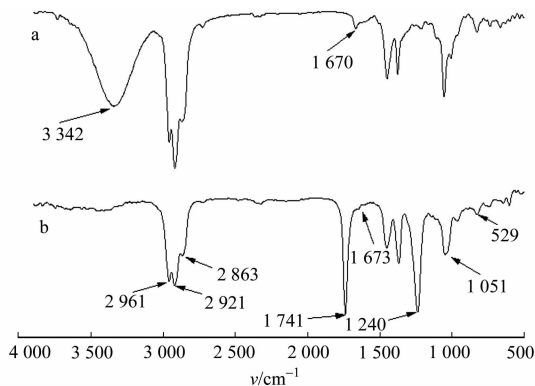


图 8 乙酸香茅酯的 FT-IR 谱图

Fig. 8 FT-IR spectra of citronellyl acetate

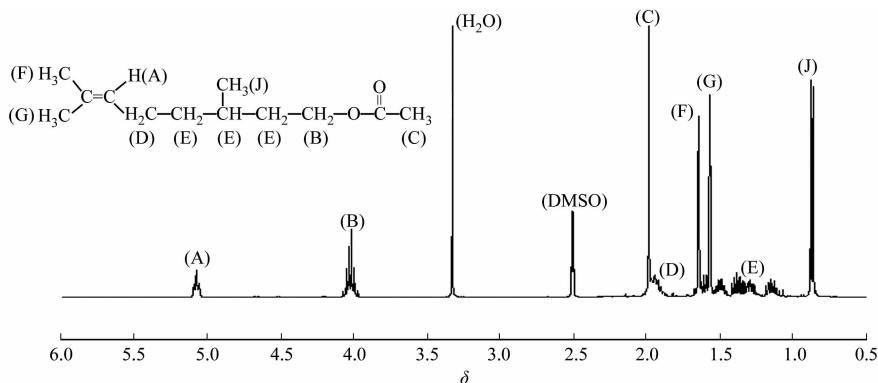


图 9 乙酸香茅酯的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

Fig. 9  $^1\text{H}$  NMR spectrum of citronellyl acetate

### 4 结论

以香茅醇和乙酸酐为初始原料,采用负载型固体催化剂  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  合成了乙酸香茅酯,并对

该实验的条件进行优化条件.

在  $n(\text{酸酐}) : n(\text{醇}) = 1.4 : 1$ 、催化剂  $\text{NaHSO}_4$  的质量分数为 40%、催化剂用量为底物的 20%、反应温度为 70 °C、微波辐射功率为 480 W、反应时间为 9 min 的最优条件下, 酯回收率为 98.3%.

对催化剂的重复使用性能研究结果表明, 该催化剂再生使用 4 次仍保持一定的活性, 但在实际应用中需要兼顾产率与生产成本, 因此在使用过程中将该催化剂循环使用 3 次可达到理想效果.

与传统的合成方法相比, 该方法具有催化剂价廉易得、反应条件温和、操作简单、反应时间短、产品收率高及催化剂能重复使用等优点.

#### 参考文献:

- [1] 朱岳麟, 王文广, 熊常健. 玫瑰精油化学成分分析[J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(9): 1253-1257.
- [2] 杨建, 徐植灵, 潘炯火, 等. 辛夷挥发油的成分分析[J]. 中国中药杂志, 1998, 23(5): 295-298.
- [3] MUHAMAD S K, RADZI S M, OTHMAN S S, et al. Optimization of lipase-catalyzed synthesis of flavor esters in solvent free system[J]. Journal of Fundamental Sciences, 2010, 6(1): 31-36.
- [4] MELO L L M M, PASTORE G M, MACEDO G A. Optimized synthesis of citronellyl flavour esters using free and immobilized lipase from *Rhizopus* sp. [J]. Process Biochemistry, 2005, 40(10): 3181-3185.
- [5] 罗军, 蔡春, 吕春绪. 微波有机合成化学最新进展[J]. 合成化学, 2002, 10(1): 17-24.
- [6] 李德江, 付和清. 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  催化合成没食子酸丙酯[J]. 应用化工, 2003, 32(4): 42-44.
- [7] 李宝容, 易健民, 黄可龙, 等. 没食子酸正己酯的合成[J]. 合成化学, 2006, 14(2): 178-180.
- [8] 李科, 李翔宇, 聂小安, 等. 对甲苯磺酸催化原位法合成环氧脂肪酸甲酯[J]. 化工进展, 2010, 29(S2): 251-254.
- [9] 杨高文, 曾子君, 周金鑫. 强酸性阳离子交换树脂催化合成没食子酸丙酯[J]. 精细石油化工进展, 2003, 4(7): 7-9.
- [10] 张旋, 易封萍, 孙海洋. 酸性离子液体催化合成食用香料丙酸香茅酯[J]. 上海应用技术学院学报: 自然科学版, 2011, 1(11): 21-29.
- [11] BRETON G W. Selective monoacetylation of unsymmetrical diols catalyzed by silica gel-supported sodium hydrogen sulfate[J]. Journal of Organic Chemistry, 1997, 62(25): 8952-8954.

## Green Synthesis and Structure Characterization of Citronellyl Acetate

JIANG Yun-bing, XIONG Xing-quan

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Citronellyl acetate was synthesized from citronellol and acetic anhydride by using  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  as supported catalyst and under microwave radiation condition. And the optimum reaction conditions such as the loading of  $\text{NaHSO}_4$  on  $\text{SiO}_2$ , the time of microwave radiation, the ratio of the feeds, the quantity of the catalyst, the reaction temperature and the power of microwave radiation were studied. The results showed that the optimum technological conditions were as following: the loading of  $\text{NaHSO}_4$  40%, the ration of acetic anhydride and citronellyl 1.4 : 1, the radiation time 9 minutes, the quantity of catalyst 20%, the reaction temperature 70 °C, the microwave power 480 W. Under the optimum conditions, the yield of the citronellyl acetate was up to 98.3%. The structure of citronellyl acetate was characterized by FT-IR and  $^1\text{H}$  NMR spectra. Furthermore,  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$  could be recycled and reused at least 4 times and still displayed satisfied catalytic activity.

**Keywords:** citronellyl acetate; microwave radiation;  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ ; green synthesis

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 熊兴泉)