

Catalytic Synthesis of Ethyl Cinnamate with NKC-9 Dry hydrogen resin

Yuling Ji Haowen Ding Chen Wang Xiwen Zheng Yangyuan Zhang

Taizhou Institute of Science and Technology, NJUST, Taizhou, Jiangsu, 225300, China

Abstract

Ethyl cinnamate is one of the commonly used spices, which can be used in the fields of essence preparation, flavor fixative, and food flavor. In this paper, the synthesis of ethyl cinnamate using cinnamic acid and anhydrous ethanol as raw materials, catalyzed by strong acidic cation exchange resin NKC-9 macroporous dry hydrogen resin, the effects of NKC-9 resin amount, molar ratio of anhydrous ethanol and cinnamic acid, reaction time on the reaction results were investigated. The experiment results showed that the total yield of the product can reach 91.3% under 3g(0.02mol) of cinnamic acid, 18mL(3mol) of anhydrous ethanol, 0.2g of catalyst, and 4.5 hours of reflux reaction. The catalyst has high activity, low environmental pollution, and can be reused 5 times with high catalytic activity.

Keywords

Ethyl cinnamate; Cinnamic acid; ethanol; catalysis; synthesis

NKC-9 干氢树脂催化合成肉桂酸乙酯

纪玉玲 丁浩文 王晨 郑熙文 张烱源

南京理工大学泰州科技学院, 中国 · 江苏 泰州 225300

摘 要

肉桂酸乙酯是常用的香料之一, 可用于调配香精、作定香剂、食用香料等领域。本文以肉桂酸和无水乙醇为原料、强酸性阳离子交换树脂 NKC-9 大孔干氢树脂催化合成肉桂酸乙酯, 考察了 NKC-9 树脂用量、无水乙醇与肉桂酸摩尔比反应时间等对反应结果的影响。实验表明: 肉桂酸 3g(0.02mol)、无水乙醇 18mL(3mol)、催化剂用量 0.2g、回流反应 4.5h 时, 产物总收率可达到 91.3%。该催化剂活性高, 环境污染小, 且可重复使用 5 次仍具有较高的催化活性。

关键词

肉桂酸乙酯; 肉桂酸; 乙醇; 催化; 合成

1 引言

肉桂酸乙酯又叫 3-苯基-2-丙烯酸乙酯, 为无色透明的非挥发性油状液体, 其广泛存在于天然苏合香等中, 具有优雅的果香气^[1-2]。在食品、医药、化妆品等领域行业中应用广泛, 常用作化妆品行业的定香剂和食品等加工行业的香料, 其是 GB 2760-96 和美国食品和药物管理局 FDA 批准的可食用的香料^[3]。工业生产一般采浓硫酸直接催化酯化反应生成肉桂酸乙酯, 该法对设备和环境均不友好, 且副反应多后处理复杂。因此寻找环境友好催化剂代替浓硫酸, 减少环境的污染, 实现酯化反应实验的绿色合成是一项重要课题^[4-7]。文献已报道过以四氯化锡、对甲苯磺酸、氨基磺酸、固体超强

酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 、磷钨酸等固体酸为催化剂催化合成肉桂酸乙酯, 取得了一定的研究成果。

固体酸催化剂是一类以固态酸性复合物作为催化剂在有机合成反应中使用, 具有酸性强、反应选择性好、环境友好、可循环使用等优点。大孔树脂催化合成有机反应具有价廉易得、可循环利用、对环境友好等优点, NKC-9 干氢树脂属于强酸性苯乙烯系阳离子交换大孔树脂, 其内部的大孔网状结构使催化剂内部具有较大的网状空间和比表面积、良好的氢离子浓度分布, 从而可提供高催化活性; 同时, 由于其独特的内部结构, 有利于反应物顺利进入催化剂内部空间与起酸催化作用的氢离子充分接触, 能够有效提高反应效率, 并具有具有良好的反应选择性; NKC-9 树脂还具有良好的稳定性, 如耐磨性和耐氧化性明显比传统强酸树脂要好, 使其具备优异的高负载、长时间使用后仍可保持稳定的催化性能。其催化活性较好可有效催化促进多种有机反应, 如酯化、烯烃水合和醇脱水等反应。

随着有机合成技术的不断提高, 国家对环保要求越来越

【基金项目】2024 年江苏省高等学校大学生创新创业训练计划(项目编号: 202413842015Y)。

【作者简介】纪玉玲(2004-), 女, 中国江苏盐城人, 在读本科生, 从事有机合成与催化研究。

越高，寻求绿色高效的新型催化合成方法和工艺已成为当代有机合成化学的研究热点之一。本文采用 NKC-9 干氢树脂为催化剂，肉桂酸与无水乙醇直接酯化反应得到肉桂酸乙酯，NKC-9 干氢树脂催化剂可连续循环使用，对环境友好，并对产物制备的催化合成条件进行了初步优化。

2 实验部分

2.1 实验主要试剂与仪器

主要试剂和仪器：肉桂酸、无水乙醇、无水乙醚、碳酸钾等均为分析纯，NKC-9 大孔树脂，WAY-1 型阿贝折光仪、JJ-1 精密电动搅拌器、HH-2 数显恒温水浴锅等。

2.2 肉桂酸乙酯的催化合成

称取 3.0g(0.02mol) 肉桂酸 和 10mL 无水乙醇 (0.17mol) 混合后倒入三口烧瓶中，然后加入 0.2gNKC-9 大孔树脂，水浴加热回流反应 4.5 小时，反应完毕后，将三口烧瓶中的混合物倒入烧杯，向烧杯中滴加少量配好的 5% 碳酸钾溶液，直至没有气泡产生。过滤回收 NKC-9 大孔树脂循环利用，收集的滤液倒入分液漏斗分液，上层液体用蒸馏水洗两到三次除去多余的碳酸钾，洗涤完之后，将有机相倒入烧瓶中加入乙醚溶解有机物，分出的醚层经干燥后旋蒸出大部分乙醚，经减压蒸馏得淡黄色液体。产物称重计算收率，并测定其折光率 $n_D^{25}=1.5584$ (文献值 1.5598-1.5600^[1])。

3 结果与讨论

酯化反应的热效应一般较小，因此酯化反应温度对平衡常数 K 值的影响也较小，但反应底物有机酸和醇的结构对酯化反应速率和平衡常数 K 值有较大的影响。乙醇属于无支链伯醇，从结构上看有利于酯化反应，但由于肉桂酸的双键与苯环产生共轭体系，对制备肉桂酸乙酯的酯化反应有较大的阻碍作用，故直接酸醇酯化反应速率较慢。同时，对于很多酯化反应，根据阿伦尼乌斯定律可知温度每升高大约 10℃，酯化反应速率约大可增加一倍。因此，提高反应温度可以增加酯化速率^[8]，为加快反应速率本实验直接采用回流温度下进行酯化反应，反应温度不作为影响实验结果的讨论因素。

3.1 物料比对产物收率的影响

肉桂酸乙酯的制备反应是典型的可逆酯化反应，且化学平衡常数一般都较小，根据平衡移动原理可采用加入过量反应物低碳醇、从酯化反应体系中蒸出生成的酯化产物及从酯化反应体系中直接（或加入带水剂与水形成共沸物）蒸出生成的水，促进反应向酯化反应方向进行。本实验采用加入过量无水乙醇的方式来提高产物收率，将其作为讨论因素之一。按照实验部分 1.2 的实验操作方法，固定肉桂酸用量、催化剂 NKC-9 树脂用量仅改变无水乙醇的加入量回流反应一定时间，实验结果和讨论见表 1：

表 1 物料比对酯收率的影响

Table 1 The effect of molar ratio of cinnamic acid to ethanol on the yield of ester

醇酸配比 / 摩尔比	5:1	10:1	15:1	20:1	25:1
收率 /%	61.2	78.9	91.3	89.6	88.2

由表 1 可知，肉桂酸乙酯收率随着摩尔配比（无水乙醇：肉桂酸，下同）的增大呈现先升高后缓慢降低的趋势，当摩尔配比 15:1 时收率最高达 91.3%。原因是增加无水乙醇的用量会使得可逆酯化反应向正方向进行有利于正反应，但无水乙醇加入量过高反而降低了反应物浓度导致酯化反应平衡逆向移动及反应速率下降。同时，无水乙醇加入量过多导致原料浪费及回收损失，因此无水乙醇过少或过多时都会导致收率降低。因此，最佳醇酸摩尔配比为 15:1。

3.2 NKC-9 树脂用量对产物收率的影响

酸催化剂能够降低酯化反应的活化能从而提高反应速率，缩短反应时间，提高反应效率。强质子酸在不影响平衡常数的条件下能有效加速酯化反应速率，如 NKC-9 强酸性阳离子交换树脂。本实验只考察 NKC-9 树脂用量对实验结果的影响，催化剂种类的影响不作为影响因素进行讨论。按照实验部分 1.2 的实验操作方法，固定醇酸摩尔比仅改变 NKC-9 树脂用量回流反应一定时间，实验结果和讨论见表 2：

表 2 NKC-9 树脂用量对酯收率的影响

Table 2 The effect of NKC-9 resin amount on the yield of ester

NKC-9 树脂用量 /g	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
收率 /%	51.2	71.5	91.3	89.3	88.6

由表 2 可看出，加入催化剂可明显增加产物收率，催化剂加入量较少时酯化产物的收率较低，随着催化剂用量逐渐增加后，产物收率增加较快，当催化剂用量超过 0.3g 时酯收率变化不大，由于催化剂用量过多浪费原料，且 NKC-9 大孔树脂会吸附部分产物造成后处理困难且造成产品损失。因此，最佳反应催化剂 NKC-9 树脂用量选取 0.3g。

3.3 反应时间对产物收率的影响

酯化反应属于热力学可逆反应，虽然平衡常数一般不大但在特定的催化条件下仍然需要一定的反应时间才能获得较高的产量。本实验将酯化反应时间作为影响反应结果的讨论因素之一。按照实验部分 1.2 的实验操作方法，固定醇酸摩尔比、催化剂 NKC-9 树脂用量仅改变反应时间回流反应，实验结果和讨论见表 3：

表 3 反应时间对酯收率的影响

Table 3 The effect of reaction time on the yield of ester

反应时间 /h	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5
收率 /%	68.2	81.6	91.3	90.2	89.2

由表 3 可知，在特定的催化反应条件下，产物收率随着时间的延长先增加后缓慢降低，在 4.5 h 时收率最高达到

91.3%。可能原因是 NKC-9 催化时可能会经过吸附 - 反应 - 脱附等阶段,加之肉桂酸的双键与苯环的共轭体系导致酯化反应速率本身较慢,需要一定的反应时间才能获得较高的产率,因此反应时间太短则催化反应不充分。随着时间的延长可逆反应逐步接近化学反应平衡,收率呈现先增加后基本不变的趋势,同时由于乙醇易挥发,若反应时间过长会造成反应原料浪费且污染环境。因此,最佳酯化反应时间为 4.5 h。

3.4 NKC-9 树脂循环利用次数对产物收率的影响

按照实验部分 1.2 的实验操作方法,结合上述最佳合成条件醇酸摩尔配比 15:1、酯化回流反应时间 4.5 h、催化剂用量 0.3g,将催化合成反应结束后分离收集的催化剂 NKC-9 树脂烘干后循环利用,探讨催化剂循环利用次数对实验结果的影响,实验结果见表 4:

表 4 NKC-9 树脂循环利用次数对酯收率的影响

Table 4 The effect of reused times of NKC-9 resin on the yield of ester

催化剂使用次数	1	2	3	4	5
收率 /%	91.3	90.6	89.4	87.3	86.2

由表 4 可见, NKC-9 树脂催化该反应的活性较高,回收的催化剂经干燥简单处理后可直接循环使用。由于催化剂表面的酸活性中心遭有机物污染,致使催化剂活性有所下降,反应收率虽然有所降低但仍有较好的催化活性,因此该方法操作简单,一定程度上降低了成本,同时有助于减小对环境的污染。

3.5 酯化产物分析

按照实验部分 1.2 的实验操作方法制得的肉桂酸乙酯为略带淡黄色油状液体,具有果香味,微溶于水,易溶于甲醇、乙醇,能与乙醚等有机溶剂任意比例混溶。经测定产物的折光率 $n_D^{25}=1.5584$ (文献值 1.5598-1.5600^[1])。

4 结论

(1) 以肉桂酸和无水乙醇为原料、NKC-9 树脂作为制备肉桂酸乙酯的催化剂,催化合成了肉桂酸乙酯,最佳反应条件为:无水乙醇:肉桂酸摩尔配比 15:1、酯化回流反应时间 4.5 h、催化剂 NKC-9 树脂用量 0.3g,产物最高收率为 91.3%。

(2) NKC-9 树脂对该酯化反应具有较高的催化反应活性,具备催化剂用量少、反应温度易控制、环保无污染、对设备无腐蚀性等优点,且可回收利用,适合规模化固定床连续酯化操作,可作为合成肉桂酸乙酯的高效催化剂。此法具有反应时间较短、收率较高、催化剂效果较好等特点,可为催化合成肉桂酸乙酯提供一定的参考依据。

参考文献

- [1] 刘可.磷酸催化脱水法合成肉桂酸乙酯[J].广东化工,2016,43(05):95-96+92.
- [2] 李凌云,胡汪焱,钟光祥.肉桂酸乙酯的合成工艺研究[J].浙江化工,2013,44(03):23-25.
- [3] 李娟.肉桂酸乙酯的合成及热力学研究[D].华东理工大学,2016.
- [4] 黄艳仙,曾霞,黄敏,等.室温离子液体催化合成肉桂酸乙酯[J].化学与生物工程,2011,28(10):39-42.
- [5] 郝利娜,张立光.硫酸钙催化合成肉桂酸乙酯工艺研究[J].当代化工,2019,48(10):2223-2226.
- [6] 骆雪萍,薛萍,曹快乐,等.基于大孔树脂催化的肉桂酸乙酯绿色合成新工艺[J].中药材,2008,31(12):1901-1902.
- [7] 李恩博,姬永丰,毛微曦.以硫酸镓/凹凸棒固体酸为催化剂的肉桂酸乙酯合成综合制备实验设计[J].化学教育,2015,36(16):26-29.
- [8] 冯亚青,王世荣,张宝.精细有机合成(第三版)[M].北京:化学工业出版社,2018.