

用 Py- GC/ MS 对金银花提取物热裂解产物的分析

作者

1. 昆明理工大学 化学工程学院, 昆明 650224;
2. 红塔烟草集团有限责任公司 技术中心, 玉溪 653100;
3. 云南大学 化学科学与工程学院, 昆明 650091
..... 高 茜^{1,2} 向能军² 许 永^{1,2} 沈宏林^{1,2}
李 春^{2,3} 缪明明²

作者简介

高茜(1982~), 女, 汉族, 昆明理工大学在读硕士。
联系方式: 0877 - 2968271
E-mail: zyqqq@126.com

摘要

采用在线热裂解气相色谱-质谱法(Py- GC/ MS)研究了金银花提取物热裂解行为。在氦气氛围中, 将金银花提取物分别在 300、420、500、600 和 800 下进行热裂解, 并以 GC/ MS 对其裂解产物进行定性和半定量分析, 并用金银花提取物进行了卷烟加香试验。结果表明: 金银花提取物在这一系列裂解温度下检测到的挥发性热裂解产物分别为 33 种、41 种、50 种、49 种、23 种; 金银花提取物裂解后产生大量醛类、酮类、酯类和呋喃类物质, 这些物质是构成卷烟香味的重要物质, 能改善卷烟吸味、减轻刺激性。该研究为香味物质在卷烟燃烧过程的转移行为提供了例证。

关键词

金银花提取物 卷烟 热裂解产物 加香

Analysis of Pyrolysis Products of Honeysuckle Extract by Py- GC- MS

GAO Qian^{1,2} XIANG Nengjun² XU Yong^{1,2} SHEN Honglin^{1,2} LI Chun^{2,3} MIAO Mingming²

(1. KunMing University of Science and Technology, Kunming 650224, China; 2. R & D Center of Hongta Tobacco Group Co., Ltd., Yuxi 653100, China; 3. School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract The pyrolysis behavior of the Honeysuckle extract was investigated by thermogravimetric analysis and on-line pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry(Py- GC/ MS). In helium atmosphere, the extract was pyrolyzed at 300, 420, 500, 600, and 800, separately. The pyrolysis products were directly introduced into GC/ MS and qualitatively and semi-qualitatively analyzed. The extract was added into cigarettes as a flavor. The results showed that 1) There are 33 kinds of pyrolysates at 300, 42 kinds at 420, 50 kinds at 500, 49 kinds at 600 and 23 kinds at 800; 2) Under different conditions, the pyrolysates from the extraction of Honeysuckle are aldehydes, ketones, esters and furans. Most of the pyrolysates are the important components in cigarette smoke. It offers a possibility of the quality control on the extraction of Honeysuckle by using its fingerprint. This investigation provided an exemplification for the transfer behavior of tobacco essence in the cigarette burning process.

Key words Honeysuckle extract cigarette pyrolysis products flavoring

金银花(Honeysuckle)为忍冬科(Caprifoliaceae)忍冬属(Lonicera L.)植物的花蕾或初开的花^[1], 生长于山坡、路旁灌木丛或疏林中。金银花提取物作为一种烟用添加剂, 能够改善和修饰卷烟烟气, 有效降低卷烟的杂气、柔和烟香、改善余味、减

少刺激感, 能赋予烟丝一种特殊的自然风味^[2]。国内卷烟行业在对添加剂的应用考察中, 一般是把添加剂按一定量加入卷烟, 通过抽吸进行评价, 具有一定的主观性。

卷烟的品质需要通过烟支燃烧后所产生的烟气来体现, 卷烟抽吸过程中, 卷烟中的添加剂和烟丝化学成分经历了蒸馏、裂解、合成、聚合、冷凝等

收稿日期: 2008-11-08

过程^[3],为更客观地评价金银花提取物作为烟用添加剂的功效,以热裂解为媒介模拟卷烟燃烧环境,利用 Py-GC/MS 在较短时间内对烟用香料金银花提取物进行裂解,检测其裂解产物并计算相对含量,对其裂解产物与温度的关系进行探讨;并结合裂解产物和提取物添加到卷烟中的评吸结果,从分子角度对金银花提取物作为卷烟添加剂的应用提供了理论依据。

目前烟用香料金银花提取物参与卷烟燃烧所得到的热裂解产物和裂解产物对卷烟抽吸品质的影响的报道较少。因此,采用 Py-GC/MS 研究卷烟添加剂在烟气中的裂解行为及裂解产物,有助于了解烟用添加剂(如香精香料)和烟丝化学成分在卷烟燃烧过程中对感官刺激的作用原理,为烟用香料应用效果评价提供很好的思路,对卷烟香精香料配方的优化设计具有重要意义^[4-9]。

1 材料和方法

1.1 材料和仪器

(1) 材料

无水乙醇(AR,汕头市达濠精细化学品公司);金银花干品(云南产);

(2) 仪器

ASE300 快速溶剂提取仪(美国 Dionex 公司);R-200 旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司);Pyrojector 型热裂解仪(澳大利亚 SGE 公司);Clarus 500 气相色谱-质谱联用仪(美国 PerkinElmer 公司),NIST02 和 WILEY7 标准质谱数据库;AE240 分析天平(感量 0.0001 g, METTLER 公司);JECTOR 香精注射机(德国 BURGHART 公司)。

1.2 方法

1.2.1 金银花提取物的制取

称取打碎的金银花粉末 100 g(过 30 目筛),分装于 100 mL 不锈钢提取管中,管两端加装纤维滤片,以无水乙醇提取金银花中的总黄酮。提取压力设定为 10.34 MPa。其它预设条件:提取温度为 100,提取时间为 10 min,提取压力固定为 10.34 MPa^[10],循环 3 次。提取液于 70 下,真空浓缩得提取物 4 g,放入干燥器中备用。

1.2.2 Py-GC/MS 分析

在 300、420、500、600、800 下对样品进行热裂解,裂解产物直接导入气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)中进行分离和鉴定。热裂解氛围:He 气氛;样品用量:4 mg;气相色谱条件:色谱柱为 PE-Elite

5-MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气 He(纯度为 99.999 %),流速为 1 mL/min(气相色谱柱头压为 1.03×10^5 Pa);分流比为 20:1;裂解炉压力为 1.5×10^5 Pa(至少高于气相色谱柱头压 3.4×10^4 Pa 保证进样);升温程序:50 (2 min) $\xrightarrow{5^\circ/\text{min}}$ 260 (10 min) 进样口温度:250。质谱条件:EI 离子源,电子能量 70 eV;质量扫描范围:50 ~ 550 amu;传输线温度:250;离子源温度:190。用 NIST02 和 WILEY7 标准质谱库定性分析。

1.2.3 加香实验

称取 0.35、0.7 和 1.05 g 金银花提取物,加入 10 mL 无水乙醇,完全溶解,用JECTOR 香精注射机按每支烟 10 μL 的注入量注入烟支中,对照样为添加 10 μL 无水乙醇的烟支,将添加了提取物的烟支和对照样烟支放入恒温(22 ± 1)恒湿(相对湿度为 60 % ± 2 %)箱内平衡 48 h,请评吸小组进行评吸。

2 结果与讨论

2.1 热裂解温度对裂解产物的影响

卷烟热解蒸馏区的温度大约在 200 ~ 900 之间,烟气的大部分成分主要在这个区产生。一般认为在典型的卷烟燃烧过程中,其燃烧中心处于无氧的裂解状态,温度通常为 700 ~ 900,裂解区温度在 400 ~ 700,靠近抽吸端的蒸馏区温度一般低于 400^[11]。选择了 300、420、500、600 和 800 作为热裂解温度,并考察了在此温度下的裂解产物。图 1 所示为 300、600 和 800 条件下烟用香料金银花提取物裂解产物的总离子流图(TIC 图, Total Ion Chromatogram)。

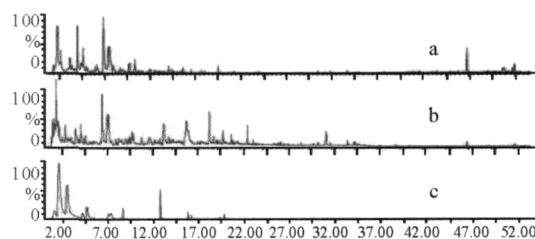


图 1 金银花提取物裂解产物总离子色谱图
a. 300 b. 600 c. 800

用 NIST02 和 WILEY7 标准质谱库,对金银花提取物在 300、420、500、600 和 800 下的热裂解产物挥发性成分进行了定性分析,并用面积归一化法测定了裂解产物挥发性成分的百分含量,结果如表 1 所示。

表 1 金银花提取物挥发性热裂解产物分析结果

保留时间/ min	裂解成分	相似度	峰面积归一化/ %				
			300	420	500	600	800
1. 53	降冰片醇/ 2-Norbornanone	798	-	-	-	-	5. 76
1. 58	2-甲基呋喃/ 2-Methylfuran	879	-	1. 71	0. 83	0. 26	-
1. 67	1-甲基-1,3-环戊二烯/ 1-Methyl-1,3-cyclopentadiene	864	-	0. 53	0. 65	1. 40	-
1. 83	1-脯氨酸/ 1-Proline	841	-	9. 16	6. 66	5. 53	-
2. 01	苯/ Benzene	886	-	-	-	-	14. 70
2. 06	2,5-二甲基呋喃/ 2,5-Dimethylfuran	899	-	0. 37	0. 55	0. 71	-
2. 23	2-乙烯基呋喃/ 2-Vinylfuran	941	9. 17	7. 49	5. 13	3. 00	-
2. 25	2-甲基丁酸/ 2-Methylbutanoic acid	807	6. 01	-	-	-	-
2. 93	甲苯/ Toluene	928	-	-	0. 66	2. 14	9. 56
3. 07	壬醛/ Nonanal	809	1. 65	-	-	-	-
3. 25	丙烯酸甲酯/ Methyl acrylate	843	2. 49	-	-	-	-
3. 43	丙酸乙酯/ Ethyl propanoate	801	1. 55	-	-	-	-
4. 07	糠醛/ Furfural	873	7. 50	4. 32	2. 62	-	-
4. 17	4,4,5-三甲基-2-环己烯-1-酮/ 4,4,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-one	845	-	-	-	3. 52	-
4. 43	环戊烯酮/ Cyclopentenone	893	-	-	1. 03	-	-
4. 45	乙苯/ Ethylbenzene	923	-	-	-	0. 41	0. 05
4. 49	间二甲苯/ m-Xylene	931	-	-	-	2. 09	-
4. 54	2-甲基庚酸/ 2-Methylheptanoic acid	823	1. 77	-	-	-	-
4. 64	对二甲苯/ p-Xylene	966	-	-	-	-	1. 94
4. 72	糠醇/ Furfuralcohol	852	3. 31	1. 02	0. 96	-	-
5. 12	安息香酸-2-苯乙酯/ 2-Phenylethyl benzoate	812	-	-	-	-	4. 80
5. 41	2-甲基-2-环戊烯-1-酮/ 2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	808	-	0. 13	0. 22	0. 56	-
5. 62	3,4-二氢吡喃/ 3,4-Dihydropyran	894	-	0. 20	0. 21	0. 18	-
5. 70	2,5-二甲基-1,4-己二烯/ 2,5-Dimethyl-1,4-hexadiene	903	0. 30	0. 41	-	-	-
5. 72	龙脑/ Borneol	811	-	-	0. 16	-	-
6. 82	苯甲酮/ Benzophenone	883	-	-	-	6. 32	-
6. 95	苯甲醛/ Benzaldehyde	850	14. 04	7. 70	5. 95	-	-
7. 56	苯酚/ Phenol	859	-	-	-	3. 92	2. 39
7. 78	1-乙烯基-3-甲苯/ 1-Ethenyl-3-methylbenzene	851	-	-	-	-	4. 13
7. 80	2,3-二氢-2-甲基-5-乙基呋喃/ 2,3-Dihydro-2-methyl-5-ethylfuran	981	-	0. 77	0. 43	-	-
8. 03	2-乙基-5-丙基环戊酮/ 2-Ethyl-5-propylcyclopentanone	909	1. 86	-	-	-	-
8. 31	1-乙基-3-甲苯/ 1-Ethyl-3-methylbenzene	961	-	-	0. 30	0. 29	0. 02
8. 59	莰烯/ Camphene	852	0. 15	-	-	-	-
8. 61	dl-苧烯/ dl-Limonene	879	-	0. 23	0. 18	0. 14	-
8. 71	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮/ 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	873	0. 77	0. 99	1. 68	1. 11	-
8. 96	苯甲醇/ Benzenemethanol	941	0. 31	0. 37	0. 46	0. 75	-

(续表 1)

保留时间/ min	裂解成分	相似度	峰面积归一化/ %				
			300	420	500	600	800
9. 10	茚/ Indene	949	-	-	-	-	3. 22
9. 15	苯乙醛/ Benzeneacetaldehyde	920	0. 23	-	-	-	-
9. 44	2-甲基苯酚/ 2-Methylphenol	911	-	-	0. 51	1. 06	0. 60
9. 70	4-甲基苯甲醛/ 4-Methyl- benzaldehyde	884	-	0. 62	0. 53	0. 43	-
10. 25	1, 2, 3- 三甲基环己烷/ 1, 2, 3- Trimethylcyclohexane	852	0. 39	-	-	-	-
10. 40	4-甲氧基苯酚/ 4-Methoxyphenol	915	-	1. 32	0. 41	-	-
10. 48	2-异丙基环己醇/ 2-Isopropylcyclohexanol	892	2. 88	-	-	-	-
10. 63	芳樟醇/ Linalool	963	0. 19	-	-	-	-
10. 97	2, 4-二甲苯酚/ 2, 4- Xylenol	946	-	-	0. 07	0. 96	-
11. 05	苯乙醇/ Benzeneethanol	924	0. 34	0. 14	-	-	-
11. 19	3-乙烯基- 环己酮/ 3- Ethenylcyclohexanone	866	-	-	-	0. 48	-
11. 27	4-乙烯基- 1, 2- 二甲苯/ 4- Ethenyl- 1, 2- dimethylbenzene	953	-	-	-	0. 38	-
11. 29	1, 2, 3, 4- 四甲基环己烷/ 1, 2, 3, 4- Tetramethylcyclohexane	824	-	-	-	1. 08	-
11. 76	2-乙基苯酚/ 2- Ethylphenol	894	-	-	0. 35	0. 90	-
11. 93	3-甲基- 1 H- 茚/ 3- Methyl- 1 H- indene	872	-	-	-	0. 26	0. 09
12. 02	2-苯基丙醛/ 2- Phenylpropanal	982	0. 97	1. 07	-	-	-
12. 03	1-甲基- 3- 丙基苯/ 1- Methyl- 3- propylbenzene	812	-	-	-	0. 74	-
12. 09	1, 2- 二乙苯/ 1, 2- Diethylbenzene	885	-	-	1. 28	2. 20	-
12. 34	蒎/ Azulene	879	-	-	-	-	0. 19
12. 55	2, 3- 二羟基安息香醛 / 2, 3- Dihydroxybenzaldehyde	969	-	0. 20	0. 19	-	-
12. 62	2-甲氧基苯甲醇/ 2- Methoxybenzyl alcohol	816	0. 36	-	-	-	-
13. 12	3-苯基- 2- 丙烯醛/ 3- Phenyl- 2- propenal	949	0. 42	-	-	-	-
13. 17	萘/ Naphthalene	968	-	-	-	-	7. 41
13. 55	邻苯二酚/ Pyrocatechol	920	0. 44	1. 64	2. 28	2. 03	-
14. 08	2, 3- 二氢- 苯并呋喃/ 2, 3- Dihydro- benzofuran	910	-	-	0. 73	0. 62	-
14. 54	羟甲基糠醛/ Hydroxymethylfurfurol	815	0. 58	2. 48	1. 40	0. 69	-
14. 96	1, 3- 二甲基- 1 H- 茚/ 1, 3- Dimethyl- 1 H- indene	879	-	-	0. 10	0. 20	-
15. 22	3-甲基- 1, 2- 苯二醇/ 3- Methyl- 1, 2- benzenediol	856	-	0. 25	0. 21	0. 63	-
15. 64	对苯二酚/ Hydroquinone	926	0. 90	1. 41	1. 69	1. 65	-
16. 23	2-甲基萘/ 2- Methylnaphthalene	950	-	-	-	-	1. 19
16. 50	1-甲基萘/ 1- Methylnaphthalene	945	-	-	-	0. 31	0. 70
16. 56	4-乙烯基- 2- 甲氧基苯酚/ 4- Ethenyl- 2- methoxyphenol	945	0. 35	0. 63	0. 41	0. 40	-
17. 57	2, 6- 二甲氧基苯酚/ 2, 6- Dimethoxyphenol	905	-	0. 25	0. 28	-	-
17. 81	丁香酚/ Eugenol	987	0. 24	0. 61	0. 35	0. 20	0. 07
18. 08	对甲酰基苯甲酸甲酯/ Methyl terephthalaldehydate	926	0. 21	0. 22	0. 17	-	-
18. 47	联苯/ Biphenyl	976	-	-	-	-	0. 24

(续表 1)

保留时间/ min	裂解成分	相似度	峰面积归一化/ %				
			300	420	500	600	800
18.48	4-乙基邻苯二酚/ 4-Ethylcatechol	937	-	1.44	1.75	3.47	-
19.28	茚/ Acenaphthene	930	-	-	-	-	0.82
19.37	1,7-二甲基萘/ 1,7-Dimethylnaphthalene	923	-	-	0.31	0.92	0.38
19.76	2-乙烯基萘/ 2-Ethenylnaphthalene	974	-	-	-	-	0.24
19.97	2-羟基-6-甲基苯甲醛/ 2-Hydroxy-6-methylbenzaldehyde	895	-	0.79	1.75	1.27	-
22.74	1,4,6-三甲基萘/ 1,4,6-Trimethylnaphthalene	972	-	-	0.56	0.99	-
24.46	芴/ Fluorene	923	-	-	-	-	0.37
26.21	2,2'-二甲基联苯/ 2,2'-Dimethylbiphenyl	888	-	0.17	0.12	0.26	-
27.22	肉豆蔻酸/ Myristic acid	855	-	0.16	0.27	0.12	-
28.71	新植二烯/ Neophytadiene	883	0.11	0.37	0.17	0.17	-
29.60	丙酸香茅酯/ Citronellyl propionate	890	-	0.18	0.06	-	-
30.55	棕榈酸甲酯/ Methyl palmitate	951	0.25	0.29	0.27	0.20	-
31.35	棕榈酸/ Hexadecanoic acid	970	0.18	1.66	5.92	1.92	-
31.86	棕榈酸乙酯/ Ethyl palmitate	935	0.21	0.38	0.38	0.20	0.05
33.74	9,12-十八碳二烯-1-醇/ 9,12-Octadecadien-1-ol	868	0.25	0.66	0.79	0.31	-
34.48	亚油酸甲酯/ Methyl linoleate	892	-	0.76	1.07	0.31	-
34.94	亚油酸乙酯/ Ethyl linoleate	891	-	0.22	0.42	-	-
35.02	硬脂酸/ Stearic acid	901	-	0.17	0.97	0.17	-

注： 符号“-”表示未检出； 表中百分含量为峰面积归一化百分含量

由表 1 可以看出,金银花提取物在热裂解过程中可以释放出苯甲醛和糠醛等具有特殊香味的化合物,能影响卷烟的风味特征和品质,随着裂解温度的升高,裂解越来越复杂。在 300℃ 热裂解过程中,检测到含量最高的物质为苯甲醛(14.04%),其次是 2-乙烯基呋喃(9.17%)、糠醛(7.5%)和 2-甲基丁酸(6.01%),苯甲醛和糠醛都具有重要的致香作用,如糠醛有似焦糖、谷物烘烤气息、果香和面包香,可赋予卷烟木香、花香、果香和甜香;在 420℃ 裂解温度下,检测到含量最高的是 L-脯氨酸(9.16%),其次是 2-乙烯基呋喃(7.49%)和苯甲醛(7.70%);在 500℃ 裂解温度下,裂解产物含量最高的仍为 L-脯氨酸(6.66%),苯甲醛含量降低至 5.95%,其次是棕榈酸(5.92%)和 2-乙烯基呋喃(5.13%);在 600℃ 裂解温度下,检测到裂解产物含量最高的为苯甲酮(6.32%),其次是 L-脯氨酸(5.53%);在 800℃ 裂解温度下,裂解产物主要组分为芳香族化合物,其中含量最高的为苯(14.7%)、其次为甲苯(9.56%)和萘(7.41%)。裂解产物中主要的香味物质有糠醛、dl-苧烯、苯乙醛、苯甲醇等等,如糠醛有似焦糖、谷物烘烤气息、果香和面包

香,可赋予卷烟木香、花香、果香和甜香;dl-苧烯具有天然柠檬香味;苯乙醛有浓郁的玉簪花香气;苯甲醇具有杏仁的香味;苯乙醇具有青甜玫瑰的气息,香气柔和;丁子香酚具有强烈的丁香气和辛香气等等。

2.2 加香效果

鉴于卷烟燃烧的复杂性,以上的裂解实验是对卷烟抽吸过程的模拟,因此把金银花提取物加入烟丝中进行感官评吸,将更有助于评价金银花提取物的裂解产物对卷烟抽吸品质的实际影响。金银花提取物在卷烟加香试验中的评吸结果见表 2,结果表明:金银花提取物能明显改善和修饰试验卷烟的烟气,有效降低卷烟的杂气,柔和烟香,改善余味,减少刺激感,特别是能赋予烟丝一种特殊的自然风味。

金银花提取物的裂解产物具有甜香香气、水果香气、烟草香气等香气特征,这些物质能够改善卷烟吸味、减轻刺激感、丰满烟气,赋予卷烟独特的香味。这和卷烟中添加金银花提取物的抽吸评价一致,从分子角度为金银花提取物作为卷烟添加剂的应用提供了理论依据。

表 2 金银花提取物加香评吸结果

试验卷烟	添加用量/ %	评吸结果
1	0.00	香气质中等,香气量有,杂气重,刺激性有,余味欠舒适。
2	0.05	烟香增加,烟气浓度和甜润感有提高,烟气质中等,杂气稍轻,余味舒适。
3	0.10	自然烟香略有破坏,除杂明显,余味舒适。
4	0.20	谐调性稍欠,口感稍有不适。

3 结 论

本文通过用 Py-GC/MS 部分模拟卷烟的燃烧过程,对烟用香料金银花提取物进行热裂解分析。结果表明金银花提取物裂解后产生大量醛类、酮类、酯类和呋喃类物质,这些物质是构成卷烟香味的重要物质,能改善卷烟吸味、减轻刺激性。其中值得一提的是,在金银花提取物裂解产物中,还发现很多物质具有一定的药理作用,如降冰片醇具有开窍醒神、清热止痛功效;龙脑具有镇痛抗炎作用等。利用热裂解模拟烟用香料金银花提取物燃烧过程,可为金银花提取物在卷烟中的应用提供很好的理论依据。

参考文献

[1] 中国科学院北京植物研究所. 中国高等植物图鉴(第 4 册) [M]. 北京:科学出版社,1975.
[2] 许永,向能军,孙川,等. 金银花挥发性成分分析及在卷烟中的应用[J]. 广州化工,2007,(4):53-55.
[3] 魏文德. 有机化工原料大全[M]. 北京:化学工业出版社,1996,523.
[4] Sanders E B, Goldsmith A I, Seeman J I. A model that distin-

guishes the pyrolysis of D-glucose, D-fructose, and sucrose from that of cellulose. Application to the understanding of cigarette smoke formation [J]. J. Anal. Appl. Pyrol., 2003, 66(1/2):29.
[5] Yi S C, Hajaligol M R. Product distribution from the pyrolysis modeling of tobacco particles [J]. J. Anal. Appl. Pyrol., 2003, 66(1/2):217.
[6] 陈永宽,曾 鹰,陈峰,等. 热裂解-气相色谱-质谱联用技术研究多羟基吡嗪的热裂解行为[J]. 分析化学,2005,(8):1135-1138.
[7] 杨燕,曹秋娥,徐济仓,等. 烟用香料无花果提取物的热裂解产物研究[J]. 光谱实验室,2006,23(6):1288-1291.
[8] 杨伟祖,谢刚,王保兴,等. 烟草中β-胡萝卜素的热裂解产物的研究[J]. 色谱,2006,24(6):611-614.
[9] 钟洪祥,王素方,蔡继宝,等. 香兰素的热解研究[J]. 烟草科技,2004,(7):22-26.
[10] Palma M., Pineiro Z., Barroso C. In line pressurized fluid extraction solid phase extraction for determining phenolic compounds in grapes[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 96:81.
[11] Richard R. Baker, Louise J. Bishop. The pyrolysis of tobacco ingredients [J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2004, 71:223-311.

(上接第 24 页)

此反应未加溶剂,用过量的苯甲醇作反应溶剂,利于回流反应,当水杨酸与苯甲醇的摩尔比 1 1.8 可得到较好的结果。当苯甲醇量过多时,产率会下降,且浪费原料,由表 4 可知,水杨酸与苯甲醇的摩尔比为 1 1.8 时,可得到较好的结果。

3 结 论

用磷钨酸作为催化剂来催化水杨酸与苯甲醇进行酯化反应得到水杨酸苄酯,其催化效果明显,同时又克服了其他催化剂所具有的腐蚀设备、污染环境、价格较贵等缺点,反应较佳条件为:水杨酸与苯甲醇的摩尔比为 1 1.8,控制温度为 100 ~ 110 油浴下,反应时间为 2 h,磷钨酸的用量为 1.4 g(水杨酸为 0.1 mol),产率达 78.05%,有较好

实际应用价值。

参考文献

[1] 杨耿,夏传俊,孟菁,等. 四丁基氯化铵催化合成水杨酸苄酯 [J]. 安庆师范学院学报(自然科学版),2002,6(1):8-9.
[2] 王秋芬,郑更修,杨春霞. 水杨酸苄酯的合成工艺改进[J]. 山东化工,1999,6(1):4-5.
[3] 张承曾,汪清如. 日用调香术[M]. 北京:轻工业出版社,1989,245.
[4] 李丕高,祁瑞. 微波辐射下合成香料水杨酸苄酯的研究[J]. 食品研究与开发,2007,128(4):17-19.
[5] 安家驹,王伯英编. 实用精细化工辞典[M]. 第一版. 北京:中国轻工业出版社,1993,164.
[6] 金义翠. 相转移催化法合成水杨酸苄酯[J]. 天津化工,2003,17(1):11-12.
[7] 张富捐,张翔宇,盛淑玲. 钨硅酸催化合成丁酸异丁酯的研究 [J]. 食品科技,2004,10(2):61-62.