氧化石墨催化的酯化与酯交换反应

齐俊梅 许跃龙 马 宁* 孙菲菲*

(天津大学理学院化学系 天津 300072)

摘要 将氧化石墨用于催化羧酸与醇、酚的酯化反应以及醇与酯的酯交换反应,筛选了不同方法制得的3种氧化石墨,发现改进 Hummers 法制备的氧化石墨对于羧酸与伯醇、仲醇的酯化以及醇与酯的酯交换反应有很高的催化活性,反应条件温和,产物分离提纯简便,收率高;其对羧酸与叔醇、酚的酯化反应催化活性较低。氧化石墨作为一种固体弱酸性催化剂,制备简单,价格低廉,环境友好,能与多种官能团兼容。单独使用氧化石墨作催化剂,能高效催化高级脂肪酸的酯化及高级脂肪酸甘油酯的酯交换反应,这在生物柴油的制备领域具有潜在的应用价值。

关键词 氧化石墨; 催化剂; 酯化; 酯交换; 生物柴油

Graphite Oxide-Catalyzed Esterification and Transesterification

Qi, Junmei Xu, Yuelong Ma, Ning* Sun, Feifei*

(Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Graphite oxide (GO) was involved in the esterification of carboxylic acids with alcohols or phenols and the transesterification of esters with alcohols. Three types of GO prepared by different methods were screened and GO by modified Hummers method was found superior to the others. The esterification of primary and secondary alcohols afforded the corresponding esters in moderate to excellent yields under mild conditions. GO-catalyzed esterification of tertiary alcohols and phenols took place hardly. Moreover, GO showed highly catalytic activity for the transesterification. As a weakly acidic solid catalyst, GO is easily available, cheap, environmentally benign, and well tolerant to various functional groups. Only catalyzed by GO, the esterification of long-chain carboxylic acids and the transesterification of the glycerol ester of long-chain carboxylic acids underwent steadily. As such, GO-catalyzed esterification and transesterification could be used in the biodiesel preparation potentially.

Keywords graphite oxide; catalyst; esterification; transesterification; biodiesel

酯类化合物在医药、化工等领域有着广泛的应用^[1],酯化与酯交换反应一直是合成酯类化合物的主要途径^[1],最近因其在制备生物柴油上的重要应用而被广泛关注^[2]。液体酸(如硫酸)是酯化反应常用催化剂,但具有对设备腐蚀性强,难于从均相体系分离等缺点。固体酸等非均相催化剂具有反应选择性高,易于从体系分离,产生废物少等优点,近年来得到了广泛的应用,如高氟化离子交换树脂、杂多酸等^[3]是酯化反应较好的催化剂,但其价格较高且催化效果不如液体酸^[4]。此外,离子液体、脂肪酶等^[5]也常用作酯化反应的催化剂。酯交换反应通常由无机和有机碱催化。最近硅胶负载金属铅、氮杂环卡宾等^[6]也用作酯交换反应的催化剂,一些碳材料也被报道用于催化酯化反应和酯交换反应,例如

高温处理的磺化糖类、磺化的石墨烯、硝酸氧化的活性炭等^[7]。

近年来,氧化石墨(GO)或氧化石墨烯(单层的氧化石墨)作为一类新型材料得到国内外学者的广泛关注,其本身可用于构建纳米材料,还可经过还原制备石墨烯(也称为还原的氧化石墨烯)类纳米材料^[8]。氧化石墨通常是由石墨经强氧化剂氧化获得。如传统 Hummers 法^[9],用 KMnO_4 , NaNO_3 和 H_2SO_4 体系在 98 °C 对石墨进行氧化;为提高氧化效果,改进 Hummers 法在原来的基础上加入过量的 KMnO_4 ,并在较低的温度下反应;Tour 法采用 KMnO_4 , H_3PO_4 和 H_2SO_4 作为氧化剂来制备氧化石墨^[10]。氧化石墨是一种无定形、非化学计量、环境友好的固体,具有吸湿性、弱酸性^[11]。氧化石墨的

* E-mail: mntju@tju.edu.cn; sff@tju.edu.cn

Received December 25, 2012; revised February 28, 2013; published online April 3, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20802049).

国家自然科学基金(No. 20802049)资助项目。

具体结构至今尚不明确, 仍存在一些争议, 但通常认为氧化石墨的表面及边缘富含羟基、羰基、羧基、环氧基等含氧官能团, 一种被多数人接受的氧化石墨烯结构模型如图 1 所示^[11].

尽管氧化石墨在几十年前就已被制备, 但罕有单独将其用于催化有机反应的报道, 直到 2010 年, Bielawski 等报道了氧化石墨催化醇的氧化以及炔的水合反应^[12]. 随后, 氧化石墨作为氧化反应催化剂被用于胺的氧化偶联^[13], 氧化石墨或氧化石墨烯作为固体弱酸催化剂成功应用于催化吡啶与 α,β -不饱和酮的 Friedel-Crafts 反应、胺与 α,β -不饱和化合物的 aza-Michael 加成、环氧衍生物与醇的开环等有机反应^[14]. 我们课题组^[15]报道了氧化石墨与分子筛结合用于饱和的芳环或杂芳环的脱氢芳构化反应. 2011 年, 刘钢等^[16]报道了氧化石墨负载的纳米 CaO 催化大豆油与甲醇的酯交换反应, 文中认为作为活性 CaO 的受体材料, 氧化石墨可能起稳定 CaO 纳米粒子的作用, 但并未探讨氧化石墨本身的催化作用.

鉴于氧化石墨单独作催化剂用于催化酯化以及酯交换反应的系统研究未见报道, 本文将通过几种不同方法制备的氧化石墨用于酯化反应, 比较筛选出催化活性高者, 并改变酸和醇的结构进行催化反应, 发现催化剂对底物中的多种官能团相容性好. 我们还将氧化石墨用于酯交换反应, 发现其具有明显的催化效果. 由于单独使用氧化石墨作催化剂, 不但对高级脂肪酸的酯化, 而且对高级脂肪酸甘油酯的酯交换反应都有较高的催化活性, 因此本研究结果在生物柴油的制备领域体现出潜在的应用价值. 用于催化反应的氧化石墨经过 FT-IR, XRD, XPS 以及元素分析进行结构表征. 合成的酯类化合物均为已知物, 经过 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 的分析表征.

1 结果与讨论

1.1 催化剂种类的优化选择

我们以环己烷甲酸与甲醇的反应为模板, 比较不同类型的催化剂的催化效果(表 1). 表 1 的空白实验(表 1, Entry 4)中不加催化剂, 转化率只有 9%. 以天然石墨(表 1, Entry 5)为催化剂, 转化率只有 6%. 用传统 Hummers 法制备的氧化石墨(GO-1)以及用 Tour 法制备的氧化石墨(GO-2)作为催化剂, 转化率分别只有 51%和 77%. 用改进 Hummers 法制备的氧化石墨(GO)作为催化剂, 转化率高达 99%, 选择性接近 100%. 因此, 我们选用改进 Hummers 法制备的 GO 作为反应催化剂.

表 1 环己烷甲酸与甲醇的酯化反应^a

Entry	Catalyst	Conv. ^b /%	Select. ^c /%
1	GO	99	>99
2	GO-1 ^d	51	97
3	GO-2 ^e	77	99
4	—	9	97
5	Graphite	6	99

^a Reaction conditions: 1 mmol of acid, 2 mmol of alcohol, 10 wt% or 0 wt% catalyst (based on acid), conducted in a sealed tube. ^b Conversion of acid, determined by ^1H NMR; ^c Selectivity determined by ^1H NMR. ^d Prepared by original Hummers method. ^e Prepared by Tour method.

1.2 氧化石墨的结构表征

由改进 Hummers 法^[10]制备的 GO 用 IR, XRD, XPS 和元素分析进行结构表征. IR 谱图(图 2)中, 3400 (OH), 1739 (C=O), 1227 (C—O—C)及 1056 (C—O) cm^{-1} 等特征峰的出现证明了石墨的氧化. XRD 谱图(图 3)中在 11.46 处的宽峰为 GO 的特征峰. 元素分析结果显示 GO 的碳氧元素含量比为 1.11, 这表明通过强氧化剂的作用下, GO 结构中含有了大量含氧官能团. XPS 谱图(图 4)也显示各含氧官能团的存在.

图 1 单层氧化石墨(氧化石墨烯)结构模型

Figure 1 The schematic model of GO monolayer (graphene oxide)

图2 GO的红外谱图
Figure 2 FT-IR spectra of GO

图3 GO的XRD谱图
Figure 3 XRD pattern of GO

图4 GO的C1s XPS谱图
Figure 4 The C1s XPS spectrum of graphite oxide

1.3 实验条件的确定

我们根据反应底物的特点确定实验条件. 对于大部分伯醇与羧酸的酯化, 反应在醇的沸点下回流进行. 对于沸点超过 100 °C 的伯醇的酯化, 我们将反应温度选为 100 °C, 因为酯化反应生成的水可能与醇和羧酸形

成共沸混合物, 而该共沸混合物的沸点通常接近 100 °C. 根据我们以往的研究, 升高温度易导致仲醇的脱水反应, 故对于仲醇的酯化, 我们将反应温度降低至 80 °C. 根据 TLC 跟踪反应进程情况, 我们将反应时间统一为 9 h.

1.4 底物扩展情况

确定实验条件之后, 我们对酯化反应的底物进行扩展. 实验结果表明, 当羧酸的苯环上连有给电子基团时(表 2, Entry 2), 产率只有 67%; 而当羧酸的苯环上连有 NO₂, Cl 这样的吸电子基团时(表 2, Entries 3~5), 产率提高至 90%~94%, 这可能是因为吸电子基团使羰基碳原子带有更多的正电性, 有利于醇的亲核进攻. 环己烷甲酸与甲醇以及 2-苯乙醇的酯化(表 2, Entries 6, 7)所得产率分别为 61%和 93%, 虽然反应中少量环己烷甲酸脱氢生成苯甲酸, 但酯化反应的选择性很高. 肉桂酸与甲醇的酯化(表 2, Entry 8)所得产率为 74%, 碳碳双键不发生反应. 3-苯丙酸、苯氧乙酸、1-萘乙酸与甲醇的酯化(表 2, Entries 9~11)产率达 83%~90%. 我们还对链状脂肪酸的酯化进行了探讨. 乙酸与正辛醇的酯化(表 2, Entry 12)产率为 80%, 硬脂酸与甲醇和乙醇的酯化(表 2, Entries 13, 14)产率高达 95%和 98%. 酸值较高的植物油在制备生物柴油时, 需要经过酯化这一过程, 硬脂酸及一些不饱和脂肪酸的酯化为其中的典型反应, 因此上述反应结果反映了氧化石墨在生物柴油制备中的应用前景. 由于仲醇(表 2, Entries 16, 17)的脱水, 导致其酯化产率明显低于伯醇, 环己醇和仲辛醇的乙酸酯产率分别为 62%和 60%. 叔醇难进行酯化反应, 在加入 4 Å 分子筛时, 叔丁醇、叔戊醇与 4-硝基苯甲酸的酯化反应产物产率均低于 10%(表 2, Entries 18, 19). 对照实验表明分子筛对这一反应无催化作用, 仅用作吸水剂. 由于酚羟基中氧原子的亲核性较低, 苯酚不与乙酸反应, 4-甲氧基苯酚的反应也不理想(表 2, Entries 20, 21).

1.5 酯交换反应

我们将由改进 Hummers 法^[10]制备的氧化石墨应用于酯交换反应, 结果如表 3 所示. 苯乙醇、正辛醇与甲酸乙酯和乙酸乙酯反应都以较高收率得到酯交换产物(表 3, Entries 1~3). 三硬脂酸甘油酯与甲醇在回流条件下转化率较低, 若在加压管中 120 °C 加热 12 h(表 3, Entry 4), 产率可达 74%. 除与甲醇、乙醇等低碳醇反应外, 三硬脂酸甘油酯与正丁醇的反应也是制备生物柴油的典型反应, 我们对其进行了尝试. 在正丁醇(表 3, Entry 5)回流条件下, 三硬脂酸甘油酯接近全部转化, 分离产率可达 83%. 综上所述, 氧化石墨可以用作高级脂肪酸的酯化和高级脂肪酸甘油酯的酯交换反应的高效

表 2 羧酸与醇和酚的酯化反应^a

Table 2 Esterification of carboxylic acids with alcohols and phenols

Entry	1	2	1 : 2 (equiv.)	Temp./°C	Product	Yield ^b /%
1			1 : 4	100	3a	97
2		MeOH	1 : 4	Reflux	3b	67
3			1 : 4	Reflux	3c	93
4			1 : 4	Reflux	3d	94
5			1 : 4	Reflux	3e	90
6		MeOH	1 : 4	Reflux	3f	61
7			1 : 4	100	3g	93
8		MeOH	1 : 4	Reflux	3h	74
9		MeOH	1 : 4	Reflux	3i	88

续表

Entry	1	2	1 : 2 (equiv.)	Temp./°C	Product	Yield ^b /%
10		MeOH	1 : 4	Reflux	3j	83
11		MeOH	1 : 4	Reflux	3k	90
12			4 : 1	80	3l	80
13		MeOH	1 : 4	Reflux	3m	95
14		EtOH	1 : 4	Reflux	3n	98
15		MeOH	1 : 8	Reflux	3o	73
16			3 : 1	80	3p	62 ^c
17			3 : 1	80	3q	60 ^c
18		<i>t</i> -BuOH	—	Reflux	3r	<5 ^d
19			—	Reflux	3s	8 ^d

续表

Entry	1	2	1 : 2 (equiv.)	Temp/°C	Product	Yield ^b /%
20			—	Reflux		NR ^e
21			—	Reflux	3t	7 ^e

^a The amount of GO is 10 wt% of the limiting reactant. ^b Isolated yield. ^c Reaction time: 12 h ^d 3 mmol of **1**, 1 mL of **2**, 0.1 g of 4 Å MS, 12 h. ^e 1 mL of **1**, 3 mmol of **2**, 12 h.

催化剂, 在生物柴油生产领域, 尤其对由酸值较高的植物油制备生物柴油这一过程有着很大的潜在应用价值. 在空白实验中(表 3, Entry 6), 没有乙酸乙酯与 2-苯乙醇

的酯交换产物生成, 表明氧化石墨具有确定的催化作用.

表 3 酯与醇的酯交换反应

Table 3 Transesterification of esters with alcohols

Entry	Ester 4	Alcohol 5	Product	Condition ^a	Yield ^b /%
1			3u	A	67
2			3l	A	79
3			3v	A	88
4		MeOH	3m	B	74
5		<i>n</i> -BuOH	3w	C	83
6			3v	D	0

^a Condition A: 30 mmol of **4**, 3 mmol of **5**, GO (10 wt% of **5**), reflux, 9 h; Condition B: 0.3 mmol of **4**, 9 mmol of **5**, GO (10 wt% of **4**), 120 °C, 12 h, performed in a pressure tube; Condition C: 0.3 mmol of **4**, 9 mmol of **5**, GO (10 wt% of **4**), reflux, 12 h; Condition D: without GO under condition A. ^b Isolated yield.

2 结论

改进 Hummers 法制备的氧化石墨用作伯醇、仲醇的酯化反应催化剂, 催化剂用量少, 催化效率高, 能与多种官能团兼容, 反应操作简便, 产物提纯简单或可省略, 通常具有很高选择性和收率. 其在酯交换反应中也表现出较高的催化活性, 但对叔醇、酚的酯化反应催化效果欠佳. 氧化石墨作为一种良好的固体弱酸性催化剂, 具有容易制备、廉价、环境友好、底物适用范围广的优点. 此催化反应在生物柴油的生产领域也具有潜在应用价值.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

瑞士 Bruker 公司 AVANCE III (400 MHz) 核磁共振仪 (TMS 作内标, CDCl_3 作溶剂), 德国 Bruker 公司 ALPHA 型红外光谱仪 (KBr 压片), 北京大学仪器厂 BDX-3300 型 X 射线衍射仪, 德国 Elementar 公司 Vario Micro cube 型元素分析仪, 日本 PHI 公司 5000 VersaProbe 型 X 射线光电子能谱仪.

石墨粉为市售高纯试剂 (含量 $\geq 99.99\%$); KMnO_4 , HCl , H_2SO_4 , NaNO_3 , 30% H_2O_2 为市售优级纯试剂; 其它试剂为市售分析纯. 柱层析使用 200~300 目硅胶.

3.2 实验方法

3.2.1 氧化石墨的制备

根据改进 Hummers 法^[10]制备氧化石墨. 冰浴条件下, 将浓 H_2SO_4 (69 mL) 缓慢加至石墨 (3.0 g) 与 NaNO_3 (1.5 g) 的混合体系中. 机械搅拌下, 向反应体系中分批加入 KMnO_4 (9.0 g), 防止反应体系温度超过 20 $^\circ\text{C}$, 35 $^\circ\text{C}$ 反应 7 h 后, 使反应体系降至室温并再次缓慢加入 KMnO_4 (9.0 g), 35 $^\circ\text{C}$ 反应 12 h. 反应完成后, 降至室温, 将反应体系倒入 420 mL 去离子水中, 缓慢滴加 3 mL 30% H_2O_2 , 体系变为亮黄色并有气泡产生. 抽滤, 依次反复用 200 mL 30% HCl , 200 mL 去离子水洗涤固体, 直至滤液 pH 为 6~7. 弃去滤液, 将固体置于真空干燥器中干燥至恒重. 所得氧化石墨为深棕色粉末状固体.

3.2.2 酯化反应实验方法

伯醇的酯化通法. 向 25 mL 圆底烧瓶中加入 3 mmol **1**, 12 mmol 或 24 mmol **2**, GO (**1** 质量的 10%), 反应在回流或设定温度下搅拌 9 h. 反应结束后, 过滤, 用 CH_2Cl_2 (10 mL $\times 2$) 洗涤 GO, 合并滤液, 旋蒸除去有机溶剂得产物 **3a**~**3k**, **3m** 和 **3n**. 必要时以硅胶柱层析提纯产物. **3l** 和 **3o** 的后处理同仲醇.

仲醇的酯化通法. 向 25 mL 圆底烧瓶中加入 3 mmol **2**, 9 mmol **1**, GO (**2** 质量的 10%), 80 $^\circ\text{C}$ 下搅拌 12

h. 反应结束后过滤, 用 CH_2Cl_2 (10 mL $\times 2$) 洗涤 GO, 合并滤液, 用饱和 NaHCO_3 (6 mL $\times 2$) 洗涤, 分液, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥. 旋蒸除去溶剂得纯产品 **3p** 和 **3q**.

叔醇的酯化通法. 向 25 mL 圆底烧瓶中加入 3 mmol **1**, 1 mL **2**, GO (**1** 质量的 10%), 0.1 g 4 $\text{\AA}$ 分子筛, 搅拌回流 12 h. 后处理同伯醇, 得纯产品 **3r** 和 **3s**.

酚的酯化通法. 向 25 mL 圆底烧瓶中加入 1 mL **1**, 3 mmol **2**, GO (**2** 质量的 10%), 搅拌回流 12 h. 后处理同仲醇, 经硅胶柱层析得纯产品 **3t**.

3.2.3 酯交换反应的实验方法

对于 **3u**, **3l**, **3v**, 向 50 mL 的圆底烧瓶中加入 3 mmol **5**, 30 mmol **4**, GO (**5** 质量的 10%), 搅拌回流 9 h. 反应结束后, 过滤, 用 CH_2Cl_2 (10 mL $\times 2$) 洗涤 GO, 收集滤液, 旋蒸除去溶剂得纯产品. **3u** 需要用硅胶柱层析提纯.

对于 **3m** 和 **3w**, 向 50 mL 的圆底烧瓶 (**3m** 需在加压管中合成) 中加入 0.3 mmol **4**, 9 mmol **5**, GO (**4** 质量的 10%), 120 $^\circ\text{C}$ 加热搅拌 12 h. 反应结束后, 用乙醚 (10 mL $\times 2$) 洗涤 GO, 合并滤液, 用饱和食盐水 (6 mL $\times 2$) 洗涤, 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥, 旋蒸除去溶剂得纯产品.

所有产物都为已知化合物, 且通过 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 表征, 核磁数据均与文献报道数据相符. 其中部分产物的核磁数据如下.

环己烷甲酸-2-苯乙酯 (**3g**)^[17a]: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.15~1.30 (m, 3H), 1.36~1.45 (m, 2H), 1.59~1.62 (m, 1H), 1.72 (d, $J=10.6$ Hz, 2H), 1.85 (d, $J=12.6$ Hz, 2H), 2.26 (tt, $J=3.5, 11.2$ Hz, 1H), 2.92 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 4.27 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.19~7.22 (m, 3H), 7.27~7.30 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 25.29 (2C), 25.67, 28.85 (2C), 35.06, 42.96, 64.38, 126.33, 128.28 (2C), 128.75 (2C), 137.81, 175.57.

肉桂酸甲酯 (**3h**)^[17b]: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.81 (s, 3H), 6.44 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 7.37~7.39 (m, 3H), 7.51~7.53 (m, 2H), 7.70 (d, $J=16.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 51.75, 117.89, 128.15 (2C), 128.96 (2C), 130.37, 134.47, 144.94, 167.48.

苯氧乙酸甲酯 (**3j**)^[17c]: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.74 (s, 3H), 4.58 (s, 2H), 6.88 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 6.96 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.26 (t, $J=8.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 51.98, 65.10, 114.52 (2C), 121.62, 129.46 (2C), 157.72, 169.27.

1-萘乙酸甲酯 (**3k**)^[17b]: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 3.73 (s, 3H), 4.14 (s, 2H), 7.47~7.63 (m, 4H), 7.86 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.09 (d, $J=8.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 38.90, 51.96,

123.72, 125.42, 125.72, 126.33, 127.94, 128.02, 128.68, 130.50, 132.07, 133.79, 171.88.

乙酸仲辛酯(**3q**)^[18a]: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.87 (t, $J=6.5$ Hz, 3H), 1.19 (d, $J=6.3$ Hz, 3H), 1.26~1.32 (m, 8H), 1.41~1.48 (m, 1H), 1.53~1.58 (m, 1H), 2.01 (s, 3H), 4.83~4.91 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 14.17, 20.08, 21.50, 22.70, 25.49, 29.25, 31.87, 36.06, 71.20, 170.91.

4-硝基苯甲酸叔戊酯(**3s**)^[18b]: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.98 (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 1.59 (s, 6H), 1.94 (q, $J=7.4$ Hz, 2H), 8.15 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 8.26 (d, $J=8.9$ Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 8.47, 25.68, 33.75, 85.26, 123.54, 130.61, 137.57, 150.40, 163.79.

乙酸-4-甲氧基苯酚酯(**3t**)^[18c]: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.28 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 6.89 (d, $J=9.1$ Hz, 2H), 7.00 (d, $J=9.0$ Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 21.20, 55.70, 114.58, 122.44, 144.29, 157.37, 170.06.

甲酸-2-苯乙酯(**3u**)^[18d]: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 2.93 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 4.35 (t, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.19~7.30 (m, 5H), 7.97 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 34.86, 64.23, 126.65, 128.51 (2C), 128.82 (2C), 137.42, 160.84.

硬脂酸丁酯(**3w**)^[18e]: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 0.87 (t, $J=6.7$ Hz, 3H), 0.92 (t, $J=7.4$ Hz, 3H), 1.24~1.27 (m, 28 H), 1.32~1.42 (m, 2H), 1.56~1.63 (m, 4H), 2.27 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 4.06 (t, $J=6.7$ Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 13.62, 14.02, 19.17, 22.70, 25.02, 29.19, 29.31, 29.41, 29.51, 29.64, 29.74, 30.79, 31.97, 34.30, 63.91, 173.60.

References

- [1] Otera, J.; Nishikido, J. In *Esterification: Methods, Reactions, and Applications*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Japan, **2010**, pp. 293~320.
- [2] Borges, M. E.; Diaz, L. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 2839.
- [3] (a) Smith, K.; El-Hiti, G. A.; Jayne, A. J.; Butters, M. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1560.
(b) Melero, J. A.; Iglesias, J.; Morales, G. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1285.
- [4] Okuhara, T. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3641.
- [5] (a) Guo, Z.; Lue, B.; Thomasen, K.; Meyre, A. S.; Xu, X. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1362.
(b) Li, J.; Wang, J.; Zhang, L.-X.; Gu, S.-S.; Wu, F.-A.; Guo, Y.-W. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1186 (in Chinese).
(李晶, 王俊, 张磊霞, 顾双双, 吴福安, 郭跃伟, 有机化学, **2012**, *32*, 1186.)
- [6] (a) Salinier, V.; Niccolai, G. P.; Dufaud, V.; Basset, J.-M. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2168.
(b) Zeng, T.; Song, G.; Li, C.-J. *Chem. Commun.* **2009**, 6249.
- [7] (a) Toda, M.; Takagaki, A.; Okamura, M.; Kondo, J. N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara, M. *Nature* **2005**, *438*, 178.
(b) Liu, F.; Sun, J.; Zhu, L.; Meng, X.; Qi, C.; Xiao, F.-S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5495.
(c) Nevskaiia, D. M.; Martín-Aranda, R. M. *Catal. Lett.* **2003**, *87*, 143.
- [8] (a) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, *442*, 282.
(b) Wei, Z.; Wang, D.; Kim, S.; Kim, S.-Y.; Hu, Y.; Yakes, M. K.; Laracuenta, A. R.; Dai, Z.; Marder, S. R.; Berger, C.; King, W. P.; Heer, W. A.; Sheehan, P. E.; Riedo, E. *Science* **2010**, *328*, 1373.
- [9] Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [10] Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z. Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806.
- [11] Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228.
- [12] Dreyer, D. R.; Jia, H. P.; Bielawski, C. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6813.
- [13] Huang, H.; Huang, J.; Liu, Y. M.; He, H. Y.; Cao, Y.; Fan, K. N. *Green Chem.* **2012**, *14*, 930.
- [14] (a) Kumar, A. V.; Rao, K. R. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5188.
(b) Verma, S.; Mungse, H. P.; Kumar, N.; Choudhary, S.; Jain, S. L.; Sain, B.; Khatri, O. P. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12673.
(c) Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Concepción, P.; Fornés, V.; Garcia, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5443.
- [15] Zhang, X.; Xu, L.; Wang, X.-T.; Ma, N.; Sun, F.-F. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 1525.
- [16] Zu, Y. H.; Tang, J. Y.; Zhu, W. C.; Zhang, M.; Liu, G.; Liu, Y.; Zhang, W. X.; Jia, M. J. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 8939.
- [17] (a) Tian, J.; Gao, W. C.; Zhou, D. M.; Zhang, C. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3020.
(b) Li, L. C.; Ren, J.; Liao, T. G.; Jiang, J. X.; Zhu, H. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1026.
(c) Li, J. T.; Li, H. Y.; Li, H. Z. *J. Chem. Res.* **2004**, *6*, 416.
- [18] (a) Ratnam, K. J.; Reddy, R. S.; Sekhar, N. S.; Kantam, M. L.; Figueras, F. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *276*, 230.
(b) Brown, H. C.; Rao, C. G.; Ravindranathan, M. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4939.
(c) Qiu, D.; Zheng, Z. T.; Mo, F. Y.; Xiao, Q.; Tian, Y.; Zhang, Y.; Wang, J. B. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4988.
(d) Wang, J. Q.; He, L. N.; Miao, C. X. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1013.
(e) Iwasaki, T.; Maegawa, Y.; Hayashi, Y.; Ohshima, T.; Mashima, K. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5147.

(Qin, X.)