

文章编号: 1000-5013(2011)05-0551-03

阿魏酸异辛酯的绿色合成

唐健红, 曾庆友

(华侨大学 化工学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 以阿魏酸乙酯和异辛醇为原料, 对甲基苯磺酸为催化剂, 经酯交换反应合成阿魏酸异辛酯. 分别考察物料配比、反应温度、反应时间及催化剂用量等对合成反应的影响, 并采用核磁共振氢谱和红外光谱确定产物结构. 实验结果表明: 在阿魏酸乙酯 0.02 mol, 异辛醇、阿魏酸乙酯和对甲基苯磺酸的量的比为 8 : 1 : 0.1, 反应温度 80 ℃, 反应时间 10 h 的合成最优条件下, 阿魏酸异辛酯产率为 72%.

关键词: 阿魏酸异辛酯; 阿魏酸乙酯; 对甲基苯磺酸; 异辛醇

中图分类号: TQ 251.1

文献标志码: A

阿魏酸衍生物有抗血栓形成、抗炎、止痛及调节人体免疫功能等作用, 具有很高的药用价值^[1-3]. 阿魏酸的衍生物在食品工业中也有许多重要的用途. 如阿魏酸酯由于其内在的抗氧化性和自由基清除作用而具有高度的生物活性, 并被证实有化学防癌作用, 目前已处于临床前鉴定^[4]. 因此, 阿魏酸衍生物的合成引起了广大研究者的兴趣^[5]. 目前, 阿魏酸异辛酯的合成方法有很多种^[6-8], 但这些方法仍存在溶剂有毒、反应时间长等一些问题. 为克服这些工艺的不足, 按绿色化学的要求, 本文提出一种阿魏酸异辛酯的绿色合成方法.

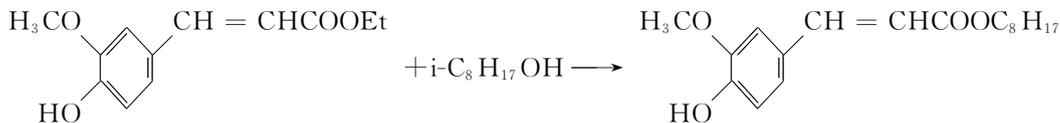
1 实验部分

1.1 试剂与仪器

阿魏酸乙酯、异辛醇、对甲基苯磺酸和碳酸钾, 均为国产分析纯试剂. AL204-IC 型电子天平(瑞士 Mettler 公司), Nicolet Magna IR 560 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), ECA-600 型核磁共振波谱仪(日本电子株式会社).

1.2 阿魏酸异辛酯的合成

以阿魏酸乙酯和异辛醇为原料, 对甲基苯磺酸为催化剂, 经酯交换反应, 一锅式合成阿魏酸异辛酯. 合成反应式:



取 4.44 g(0.02 mol)的阿魏酸乙酯放入 100 mL 三口瓶中, 再移取一定量的异辛醇于三口瓶中, 机械搅拌, 同时加入一定量的对甲基苯磺酸. 反应结束后, 加入一定量的碳酸钾水溶液溶解催化剂对甲基苯磺酸. 用蒸馏水洗涤产物, 倒入分液漏斗萃取, 旋转蒸发得黄色液体. 粗产品黄色液体经柱分离(V(石油醚): V(乙酸乙酯)=6 : 1), 可得精制后的黄色液体阿魏酸异辛酯.

产品经红外光谱(IR)和核磁共振氢谱(¹H NMR)测定并确定结构为阿魏酸异辛酯, 如图 1, 2 所示. 液相色谱分析表明, 目标物质量分数大于 99.0%.

收稿日期: 2010-07-22

通信作者: 曾庆友(1975-), 男, 讲师, 主要从事有机合成的研究. E-mail: tonyzeng@hqu.edu.cn.

基金项目: 华侨大学科研基金资助项目(07HZR16)

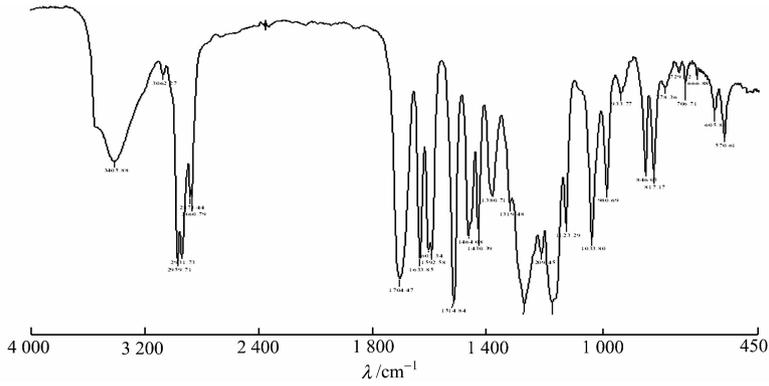
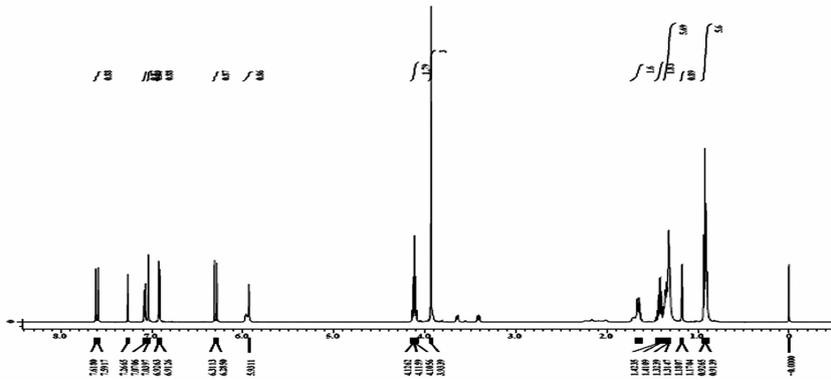


图1 阿魏酸异辛酯的红外吸收谱图

Fig. 1 IR spectrum of ferulic acid 2-ethylhexyl ester

图2 阿魏酸异辛酯的¹H NMR谱图Fig. 2 ¹H NMR spectrum of ferulic acid 2-ethylhexyl ester

2 结果与讨论

2.1 原料的摩尔比对产率的影响

在阿魏酸乙酯 4.44 g (0.02 mol), $n(\text{对甲基苯磺酸}) : n(\text{阿魏酸乙酯}) = 1 : 10$, 反应时间为 10 h, 反应温度为 80 °C 时, 考察原料的摩尔比 ($n(\text{异辛醇}) : n(\text{阿魏酸乙酯})$) 对目标物产率的影响. 结果表明: 当 $n(\text{异辛醇}) : n(\text{阿魏酸乙酯})$ 分别为 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1, 10 : 1 和 12 : 1 时, 阿魏酸异辛酯的产率分别为 50.1%, 57.2%, 72.5%, 67.1% 和 65.3%. 随着异辛醇与阿魏酸乙酯摩尔比的增加, 阿魏酸异辛酯的产率先增加后降低, 在 $n(\text{异辛醇}) : n(\text{阿魏酸乙酯})$ 为 8 : 1 时达最大值.

2.2 催化剂用量对产率的影响

在阿魏酸乙酯 4.44 g (0.02 mol), $n(\text{异辛醇}) : n(\text{阿魏酸乙酯}) = 8 : 1$, 反应时间为 10 h, 反应温度为 80 °C 时, 考察催化剂的用量对阿魏酸异辛酯产率的影响. 结果表明: 当 $n(\text{对甲基苯磺酸}) : n(\text{阿魏酸乙酯})$ 分别为 1 : 50, 1 : 20, 1 : 10, 1 : 5 和 1 : 3.33 时, 阿魏酸异辛酯的产率分别为 50.1%, 60.0%, 71.2%, 68.1% 和 67.9%. 随着催化剂对甲基苯磺酸的增加, 目标产物的产率先增后降低, 当 $n(\text{对甲基苯磺酸}) : n(\text{阿魏酸乙酯}) = 1 : 10$ 时, 阿魏酸异辛酯的产率达到最高.

对甲基苯磺酸浓度太低时, 提供的催化活性中心太少, 未能达到较好的催化效率; 而对甲基苯磺酸浓度太高时, 副反应发生的可能性增加. 所以, 催化剂的量有个最佳值. 因此, 选取 $n(\text{对甲基苯磺酸}) : n(\text{阿魏酸乙酯})$ 为 1 : 10.

2.3 反应温度对产率的影响

在阿魏酸乙酯 4.44 g (0.02 mol), $n(\text{异辛醇}) : n(\text{阿魏酸乙酯}) = 8 : 1$, $n(\text{对甲基苯磺酸}) : n(\text{阿魏酸乙酯}) = 1 : 10$, 反应时间为 10 h 时, 考察反应温度对阿魏酸异辛酯产率的影响. 结果表明: 当反应温度分别为 40, 60, 80, 100 和 120 °C 时, 阿魏酸异辛酯的产率分别为 51.2%, 60.5%, 69.9%, 70.4% 和

70.7%。随着反应温度的提高,阿魏酸异辛酯产率逐渐增加,当反应温度为 80 ℃时,产率达 69.9%。但当再增加反应温度时,产物的产率无明显增加。因此,选取反应温度为 80 ℃。

2.4 反应时间对产率的影响

在阿魏酸乙酯 4.44 g(0.02 mol), $n(\text{异辛醇}) : n(\text{阿魏酸乙酯}) = 8 : 1$, $n(\text{对甲基苯磺酸}) : n(\text{阿魏酸乙酯}) = 1 : 10$,反应温度为 80 ℃时,考察反应时间对阿魏酸异辛酯产率的影响。结果表明:当反应时间分别为 4,6,8,10 和 12 h 时,阿魏酸异辛酯的产率分别为 60.3%,64.1%,65.3%,71.9%和 73.1%。随着反应时间的延长,阿魏酸异辛酯的产率逐渐增加,反应 10 h 时的产率达 71.9%。当再延长反应时间,阿魏酸异辛酯的产率增加不明显,可能反应已达平衡。因此,选取反应时间为 10 h。

2.5 优化实验

确定了最佳的合成工艺条件: $n(\text{异辛醇}) : n(\text{阿魏酸乙酯}) = 8 : 1$, $n(\text{对甲基苯磺酸}) : n(\text{阿魏酸乙酯}) = 1 : 10$,反应温度为 80 ℃,反应时间为 10 h。在此条件下,阿魏酸异辛酯产率达 72%。

3 结束语

以阿魏酸乙酯和异辛醇为原料,对甲基苯磺酸为催化剂,经酯交换反应,一锅式合成阿魏酸异辛酯。研究表明,该绿色合成方法的原料价廉易得,没有引入其他有毒溶剂,后处理操作简单,具有较强的应用价值。

参考文献:

- [1] 张娟,金青哲,王兴国.阿魏酸及其衍生物合成及药理研究进展[J].粮食与油脂,2007(1):43-45.
- [2] 吴建龙,王大元.阿魏酸钠的药理研究进展[J].中国药学杂志,1993,28(5):267.
- [3] 郭玉磷,钟三保.阿魏酸哌嗪的合成及其药理研究[J].华西药学杂志,1987,2(1):52-54.
- [4] HOSODA A, OZAKI Y, KASHIWADA A, et al. Syntheses of ferulic acid derivatives and their suppressive effects on cyclooxygenase-2 promoter activity[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2002, 10(5): 1189-1196.
- [5] 辛嘉英,郑妍.阿魏酸衍生物的应用及合成[J].化学世界,2006,47(5):305-307,315.
- [6] OMAMIUDA, TSUTOMU, KOBAYASHI, et al. Method for preparation of aromatic unsaturated carboxylic acid esters:JP, 2004091456[P].
- [7] VOSMANN K, WEITKAMP P, WEBER N. Solvent-free lipase-catalyzed preparation of long-chain alkyl phenylpropanoates and phenylpropyl alkanonates[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2006, 54(8): 2969-2976.
- [8] 龚盛昭.一种新型美白防晒剂:阿魏酸辛酯的制备及应用:中国,200710031815[P]. 2009-06-10.

Green Synthesis of Ferulic Acid 2-Ethylhexyl Ester

TANG Jian-hong, ZENG Qing-you

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Ferulic acid 2-ethylhexyl ester was synthesized from ferulic acid ethylester and isooctanol through interesterification using p-toluenesulfonic acid as a catalyst and isooctanol as a solvent. The factors such as the ratio of feed, reaction temperature, reaction time and the amount of catalyst on the synthesis reaction were investigated. The structure of the product was characterized by ^1H NMR and IR. Results showed that the final yield of ferulic acid 2-ethylhexyl ester was 72% under the optimum conditions as follows: the ratio of ferulic acid ethylester, isooctanol and p-toluenesulfonic acid was 1 : 8 : 0.1 when the initial ferulic acid ethylester was 0.02 mol.

Keywords: ferulic acid 2-ethylhexyl ester; ferulic acid ethylhexyl ester; p-toluenesulfonic acid; isooctanol

(责任编辑:钱筠 英文审校:刘源岗)