



推荐一个基础有机化学新实验 ——微波辐射合成肉桂酸酯

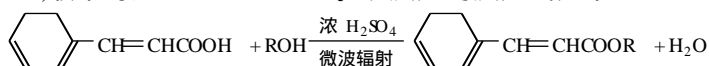
周金梅 林敏 徐炳渠 杨俐锋

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 推荐一个基础有机化学实验——微波辐射合成肉桂酸酯,即在常压条件下以肉桂酸和醇为原料,浓硫酸为催化剂,利用微波辐射技术快速合成肉桂酸甲酯、乙酯及丙酯,收率可达 91%~95.2%。

微波技术在通信、食品加工等领域中的应用已有很长的历史。自 1986 年 Gedye 等首次用微波合成有机化合物^[1]获得成功,在短短的几十年间,微波合成技术得到迅猛发展。微波辐射同传统的加热方法相比,具有反应时间短、收率高、副反应少、操作简便、环境友好等优点,因此受到有机合成工作者的关注。在国家教育部最新制定的教学大纲以及化学基础课实验教学示范中心建设标准中,都对微波实验提出了明确的要求。而目前在全国各高校基础化学实验课中开设微波实验的并不多。在教学中及时介绍新动向、新知识、新技术是教学改革的基本要求之一,其目的不但在于让学生及时了解和掌握新知识、新技术,而且最重要的是培养学生的创新意识和创新能力,提高综合素质。基于此目的,本文推荐一个基础有机化学新实验——微波辐射合成肉桂酸酯。

肉桂酸酯是一类重要的香料,具有水果或花的特殊香味,广泛用于食用香精和日化香精的配料中。目前工业上肉桂酸酯的合成是用肉桂酸和醇在浓硫酸催化下直接酯化而成。该方法反应时间长、收率低,其中肉桂酸甲酯酯化时间 5h^[2],收率 70%;肉桂酸乙酯酯化时间 8h^[2],收率 78%;肉桂酸丙酯酯化时间 8h^[3],收率 70.3%。近年来关于合成肉桂酸酯的研究报道很多,其中俞善信用氯化铁催化合成乙酯,反应时间为 8h,收率 94.3%^[4];文瑞明用硫酸铁铵催化,反应 7h,收率分别为:甲酯 87.5%,乙酯 94.3%,丙酯 89.5%^[5];王微宏用对甲苯磺酸催化,反应时间 2~3h,收率为:甲酯 92.6%,乙酯 89.1%^[6]。另外谷源鹏^[7]、吴庆银^[8]分别用杂多酸、钨钼酸作催化剂亦取得很好的结果。本文是在常压条件下以肉桂酸和醇为原料,浓硫酸为催化剂,利用微波辐射技术快速合成肉桂酸甲酯、乙酯及丙酯。同时对影响收率诸因素进行考察,确定了最佳反应条件为: $n(\text{肉桂酸}):n(\text{醇}):n(\text{浓硫酸})=1:10:0.9$,微波功率 637W,辐射时间 6min,收率可达 91%~95.2%。该反应的反应式如下:



式中 R = —CH₃ 或 —CH₂CH₃ 或 —CH₂CH₂CH₃。

1 实验部分

1.1 仪器

微波炉:格兰仕 WP750家用微波炉;质谱用 Esquire 3000plus, Bruker质谱, ESI源测定; IR用岛津 IR-480型红外光谱仪, KBr压片测定;¹H-NMR用 Varian + 500型核磁共振仪测定(TMS为内标, CDCl₃为溶剂);用毛细管法测定熔点,温度计未校正。

1.2 药品

肉桂酸(自制),醇、无水碳酸钠、无水硫酸镁、乙醚等均为化学纯,饱和食盐水为自配。

1.3 肉桂酸酯的合成(以肉桂酸乙酯为例)

在 25mL 圆底烧瓶中依次加入 3.0g(0.02mol)肉桂酸, 12mL(0.2mol)无水乙醇、1mL 浓硫酸,摇匀后放入微波炉,装上回流装置,在微波功率 637W 下,辐射 6min,蒸出过量乙醇,将粗产物倒入分液漏斗中,加入 20mL 乙醚溶解粗产物,依次用水、饱和碳酸钠溶液和饱和食盐水洗涤,有机层经无水硫酸镁干燥后,蒸出乙醚,减压蒸馏收集 130~132 /1200Pa 的馏分,得无色液体 3.4g,收率 95.2%,折光率 $n_D^{20} = 1.5595$ (文献值 $n_D^{20} = 1.5590 \sim 1.5610$)。

2 结果与讨论

为了便于同文献 [2] 和文献 [5] 的结果比较,本文仍采用硫酸作催化剂,不加共沸溶剂,在微波辐射下,对肉桂酸乙酯的合成进行条件摸索,研究辐射时间、微波功率、浓硫酸用量、醇酸比、微波辐射时间对收率的影响。

2.1 辐射时间对收率的影响

固定微波功率 637W,反应物料比为 $n(\text{肉桂酸}):n(\text{乙醇}):n(\text{浓硫酸}) = 1:10:0.9$,考察辐射时间对收率的影响,结果见表 1。

表 1 辐射时间对收率的影响

<i>t</i> /min	产率 /%	<i>t</i> /min	产率 /%	<i>t</i> /min	产率 /%
1	80.6	6	95.2	11	87.0
3	85.2	7	93.2	13	84.2
5	88.9	9	90.2		

由表 1 可知,随着辐射时间增加,收率也逐渐提高,当达到 6min 时,收率最高。再延长时间收率反而下降,这是因为辐射时间过长,易发生副反应或炭化,造成收率降低。因此辐射时间以 6min 为宜。

2.2 微波功率对收率的影响

固定反应物料比为 $n(\text{肉桂酸}):n(\text{乙醇}):n(\text{浓硫酸}) = 1:10:0.9$,辐射时间为 6min,考察不同微波功率对收率的影响,结果见表 2。

表 2 微波功率对收率的影响

<i>P</i> /W	产率 /%	<i>P</i> /W	产率 /%	<i>P</i> /W	产率 /%
127	81.2	495	86.8	750	78.4
300	84.0	637	95.2		

由表 2 可知:肉桂酸酯的收率随微波功率的增加而升高,在 637W 时达到最大,再增加微波功率,收率下降。这是因为功率太小,反应不完全,收率低;功率太大,则反应太激烈,副反应增加,也造成收率降低。因此选择 637W 进行微波辐射反应较适宜。

2.3 催化剂用量对收率的影响

固定微波功率 637W,辐射时间 6min,3.0g (0.02mol)肉桂酸,12mL (0.2mol)乙醇,考察不同浓硫酸用量对收率的影响,结果见表 3。

表 3 催化剂(浓 H₂SO₄)用量对收率的影响

V(H ₂ SO ₄)/mL	产率/%	V(H ₂ SO ₄)/mL	产率/%	V(H ₂ SO ₄)/mL	产率/%
0.4	75.6	1.0	95.2	1.6	84.5
0.6	81.2	1.2	92.2		
0.8	84.0	1.4	86.2		

由表 3 可知:随催化剂浓硫酸用量的增加,收率逐渐升高,当达到 1.0mL 时收率最高,再增加催化剂用量,收率反而下降,这是因为浓硫酸过量亦会有副反应发生,原料和产物炭化。因此浓硫酸用量以 1mL (0.0188mol)为宜。

2.4 醇酸比对收率的影响

固定微波功率 637W,辐射时间 6min,3.0g (0.02mol)肉桂酸,1.0mL (0.0188 mol)浓 H₂SO₄,考察不同乙醇用量对收率的影响,结果见表 4。

表 4 醇酸比对收率的影响

n(乙醇):n(肉桂酸)	产率/%	n(乙醇):n(肉桂酸)	产率/%	n(乙醇):n(肉桂酸)	产率/%
1.7	无	6.9	81.2	12	92.2
3.4	67.2	8.6	89.2	14	86.8
5.1	78.4	10	95.2		

由表 4 可知:乙醇用量对收率影响很大,当醇酸比为 10:1 时,收率达到最高,再增加乙醇用量,收率反而降低。因此醇酸比为 10:1 为宜。

2.5 不同肉桂酸酯的合成

在上述实验的基础上,本文又合成了肉桂酸甲酯和肉桂酸丙酯,并与文献 [5] 进行比较,结果见表 5。

表 5 微波辐射和常规加热法对比

酯	t/h		产率/%	
	微波辐射	常规加热	微波辐射	常规加热
肉桂酸甲酯	0.1	7	91.0	87.5
肉桂酸乙酯	0.1	7	95.2	94.3
肉桂酸丙酯	0.1	7	93.5	89.5

从表 5 可看出利用微波辐射合成肉桂酸酯与文献 [5] 所报道的收率相当,但反应时间却大幅度缩短。

2.6 不同肉桂酸酯产品的分析鉴定

将所合成的3个产品分别用阿贝折射仪、气相色谱、红外、质谱、核磁等鉴定,并与文献值比较,结果如下:

肉桂酸甲酯: t_{bp} : 34.0 ~ 34.5 (文献值 34.0 ~ 35.0); R (cm^{-1}): 3061, 3029, 2990, 1717, 1635, 1496, 1577, 1449, 1318, 1172, 768, 712; MS (M^+): 162; 1H NMR ($CDCl_3$): δ = 3.82 (s, 3H, CH_3), 6.42 (d, 1H, $J = 15.95$, $-CH=CH-$), 7.7 (d, 1H, $J = 16.10$, $-CH=CH-$), 7.38 (m, 3H, A₂H), 7.52 (m, 2H, A₂H); 纯度 98%。

肉桂酸乙酯: t_{bp} : 130 ~ 132 (1200Pa); $n_D^{20} = 1.5595$ (文献值 $n_D^{20} = 1.5590 \sim 1.5610$); R (cm^{-1}): 3061, 3029, 2982, 2936, 1709, 1638, 1578, 1495, 1450, 1392, 1311, 1177, 768, 712。MS (M^+): 176; 1H NMR ($CDCl_3$): δ = 1.38 (t, 3H, $J = 7.21$, CH_3), 4.25 (q, 2H, $J = 7.21$, $-CH_2-$), 6.42 (d, 1H, $J = 15.95$, $-CH=CH-$), 7.7 (d, 1H, $J = 16.10$, $-CH=CH-$), 7.38 (m, 3H, A₂H), 7.53 (m, 2H, A₂H); 纯度 98.7%。

肉桂酸丙酯: t_{bp} 156 ~ 158 (1466Pa); $n_D^{20} = 1.5508$ (文献值 $n_D^{20} = 1.5510$); R (cm^{-1}): 3061, 3029, 2969, 2881, 1714, 1638, 1578, 1496, 1452, 1389, 1313, 1174, 767, 711; MS (M^+): 190; δ = 1.0 (t, $J = 7.36$, 3H, CH_3), 1.75 (m, 2H, $-CH_2-$), 4.18 (t, $J = 6.65$, 2H, $-CH_2-$), 6.42 (d, 1H, $J = 15.95$, $-CH=CH-$), 7.68 (d, 1H, $J = 16.01$, $-CH=CH-$), 7.38 (m, 3H, A₂H), 7.53 (m, 2H, A₂H); 纯度 99.4%。

从上面的红外和核磁数据可知,肉桂酸甲酯、肉桂酸乙酯、肉桂酸丙酯只出现 $=C-H$, 烷基 $-C-H$, $C=C$, $C=O$, $C-O-C$ 吸收峰,无 OH 吸收峰。

3 结论

实验结果表明,在常压条件下用微波辐射法合成肉桂酸甲酯、肉桂酸乙酯、肉桂酸丙酯的最佳条件为微波功率 637W,反应物料比为 $n(\text{肉桂酸}) : n(\text{乙醇}) : n(\text{浓硫酸}) = 1 : 10 : 0.9$,辐射时间 6min,肉桂酸酯的收率可达 91% ~ 95.2%。该方法大大缩短反应时间,收率高,操作简便。可推广用于基础有机化学实验教学中,使学生得到微波技术的训练。

参 考 文 献

- 1 Gedye R, Smith F, Westaway K, et al *Tetrahedron Lett*, 1986, 27: 279
- 2 章思规主编.实用精细化学品手册.有机卷(下).北京:化学工业出版社,1996
- 3 徐克勋主编.精细有机化工原料及中间体手册.北京:化学工业出版社,1999
- 4 俞善信,俞超源.化学试剂,1996,18(4):251
- 5 文瑞明,罗新湘,俞善信,等.合成化学,2001,9(3):269
- 6 王微宏,范俊源,程新圆,等.湖南化工,2000,30(6):28
- 7 谷源鹏,由万胜.辽宁师范大学学报(自然科学版).1994,17(1):57
- 8 吴庆银.现代化工,1999,19(9):20