

# 没食子酸异戊酯的微波快速合成\*

姜国芳, 陈中胜, 谢宗波

(东华理工大学化学生物与材料科学学院, 江西 抚州, 344000)

**摘 要**·以没食子酸和异戊醇为原料, 对甲苯磺酸为催化剂, 微波辐射合成了没食子酸异戊酯。单因素实验确定的最佳反应条件为: 酸醇摩尔比 1:7.5 (没食子酸 0.03 mol), 催化剂用量 3.00 g, 反应温度 125 ℃, 微波辐射功率 400 W, 辐射时间 17 min, 产率达 88.72 %。

**关键词** 对甲苯磺酸, 没食子酸异戊酯, 微波辐射, 快速合成

没食子酸酯类化合物是没食子酸的重要衍生物, 也是一种安全性较高的合成抗氧化剂, 对油脂的抗氧化活性强于 BHT(2,6-二叔丁基对甲酚)和 BHA(叔丁基羟基茴香醚), 同时对细菌、酵母和霉菌等有很强的抑制作用, 因此是一种多功能的食品抗氧化剂。没食子酸酯类对人体内的自由基有强烈的清除作用, 具有延缓衰老、预防心血管疾病的功能<sup>[1~5]</sup>。其中之一的没食子酸异戊酯除可以治疗心脑血管疾病、清除体内自由基外, 对炎症、病毒性疾病、辐射损伤、过敏和衰老皆有一定的疗效; 同时也是一种脂溶性抗氧化剂, 在化工、轻工、医药、食品等行业有着广泛的用途, 可用作食品抗氧化剂、新型感光材料的添加剂和在牙膏中作为抑制龋齿的抗菌剂等<sup>[6,7]</sup>。

没食子酸丙酯、没食子酸丁酯等没食子酸酯类的合成已有较多的报道, 其主要是采用浓硫酸、固体超强酸或杂多酸为催化剂<sup>[1,2,6]</sup>。浓硫酸具强氧化性、强腐蚀性及强脱水性, 易导致炭化、氧化、脱水、重排等副反应的发生, 使产品色泽欠佳、产率不高, 且设备腐蚀严重, 有三废排放, 污染环境。以固体超强酸和杂多酸为催化剂, 其催化剂制备成本较高。而对甲苯磺酸是一种固体有机酸, 具有活性高、对设备腐蚀轻、污染小的优点, 同时无氧化性, 无炭化作用<sup>[8,9]</sup>。文献关于没食子酸异戊酯合成的报道还很少, 其中以对甲苯磺酸作催化剂, 微波辐射合成没食子酸异戊酯还未见报道。姜国芳等人<sup>[10]</sup>以对甲苯磺酸作催化剂, 采用油浴加热反应 4 h, 没食子酸异戊酯的产率仅为 78.51 %; 谭佩毅等人<sup>[11,12]</sup>等采用传统的加热方法制备没食子酸异戊酯, 反应时间也均不少于 3 h。本文

以没食子酸和异戊醇为原料, 对甲苯磺酸为催化剂, 微波辐射合成了没食子酸异戊酯, 该方案具有产率高, 产物纯, 反应快速等优点。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

WF-4000M 微波萃取/合成系统(上海乞尧分析仪器有限公司); WRB-1B 数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司, 温度未校正); Impact-410 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); Perking-Elmer 240C 元素分析仪(美国 Perking-Elmer 公司)。

对甲苯磺酸, 异戊醇, 没食子酸, 三氯甲烷, 乙酸乙酯等均均为国产分析纯。

### 1.2 没食子酸异戊酯的制备与纯化

在微波反应釜中加入没食子酸 5.10 g (0.03 mol), 一定量的异戊醇和对甲苯磺酸, 放入磁性搅拌子, 将触点温度计插入温度计套管中后, 安装回流装置。打开磁力搅拌旋钮, 在不同的微波辐射功率和温度条件下, 反应一定的时间。反应完成后, 将反应液转移到分液漏斗中, 加入等体积的饱和碳酸氢钠溶液洗涤有机相, 以除去未反应的没食子酸, 再水洗至中性。减压蒸馏有机相以除去多余的醇(可回收利用), 向剩余的固体中加入适量氯仿并趁热过滤, 待氯仿挥发完全后用适量乙酸乙酯溶解沉淀, 过滤, 收集滤液, 减压浓缩并烘干后得产品。

### 1.3 产品性状表征

产品经熔点仪、红外光谱仪和元素分析仪测得相应特征数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件的优化

在反应物没食子酸用量(5.10 g, 0.03 mol)不

第一作者: 硕士, 讲师。

\* 江西省自然科学基金(0620001)

收稿日期: 2008-07-09, 改回日期: 2008-09-16

变的情况下,分别改变酸醇摩尔比、催化剂用量、反应温度、微波辐射功率和微波辐射时间进行实验,以确定最佳反应条件。

2.1.1 酸醇摩尔比对产率的影响

为了确定合适的酸醇摩尔比,在初步实验的基础上,固定没食子酸用量为 5.10 g,对甲苯磺酸用量 3.00 g,改变酸醇摩尔比,设定反应温度为 130 ℃,500 W 微波功率条件下辐射 20 min;其结果如表 1 所示。

表 1 酸醇摩尔比对产率的影响

摩尔比	1 : 5	1 : 7.5	1 : 10	1 : 12.5
产率/%	55.92	66.03	60.53	51.30

表 1 结果表明,当酸醇摩尔比为 1 : 7.5 时产率最高,因此选 1 : 7.5 为最佳反应酸醇摩尔比。异戊醇既是反应物,又充当了反应的溶剂,为了更好的溶解反应物没食子酸和催化剂对甲苯磺酸,实验中采用增加异戊醇的量来提高没食子酸的转化率。

2.1.2 催化剂用量对产率的影响

固定没食子酸用量为 5.10 g,酸醇摩尔比为 1 : 7.5,设定反应温度为 130 ℃,在不同催化剂用量条件下,500 W 微波辐 20 min,所得结果见表 2。

表 2 催化剂用量对产率的影响

催化剂量/g	1.50	2.10	3.00	3.75
产率/%	37.17	52.42	65.69	55.27

由表 2 可知,当催化剂的用量逐渐增加时,产率也随之增加;但当催化剂过量时,可能会加大副反应的发生,所以产率反而下降。从实验数据可以看出最佳催化剂用量为 3.00 g。

2.1.3 反应温度对产率的影响

在没食子酸为 5.10 g,酸醇摩尔比为 1 : 7.5,催化剂用量为 3.00 g 条件下,设定不同反应温度,500 W 微波辐 20 min,观察在不同温度下的反应情况,其结果如表 3 所示。

表 3 反应温度对产率的影响

反应温度/℃	120	125	130	135
产率/%	64.37	68.37	66.38	63.31

表 3 数据显示 125 ℃ 为最佳反应温度;温度不仅可以影响反应的速率,也会影响反应的专一性,温度过低会使反应速率降低,温度过高又往往导致副反应的加剧。

2.1.4 微波辐射功率对产率的影响

固定没食子酸 5.10 g,酸醇摩尔比为 1 : 57.5 ,

催化剂 3.00 g,反应温度 125 ℃,在不同微波功率下辐射 20 min,所得结果见表 4。

表 4 微波辐射功率对产率的影响

微波功率/W	300	400	500	600	700
产率/%	71.14	75.38	69.17	64.57	57.65

由表 4 可知,当微波辐射功率较低时,产率随微波辐射功率增大而升高,当微波功率超过 400 W 时产率反而下降,因此,确定最佳微波辐射功率为 400 W。其主要原因可能是微波辐射功率越高,其真正的微波辐射时间越短,因为实验采用的微波反应系统属恒温装置,在温度达到预设温度后即停止微波辐射,处于恒温状态,直至再次升温。

2.1.5 微波辐射时间对产率的影响

在固定没食子酸 5.10 g,酸醇摩尔比为 1 : 7.5 ,催化剂 3.00 g,反应温度 125 ℃,辐射功率为 400 W 的条件下,研究微波辐射时间对反应产率的影响,其结果见表 5。

表 5 微波辐射时间对产率的影响

辐射时间/min	29	23	17	11
产率/%	66.37	70.52	87.31	70.20

考虑到各水平之间的间隔较大,故在初次实验的基础上再增加部分实验,结果如表 6。

表 6 微波辐射时间对产率的影响

辐射时间/min	20	17	14
产率/%	79.08	88.72	75.27

由表 5 和表 6 容易看出,最佳反应时间是 17 min。酯化反应为可逆反应,适当延长反应时间,产率会增大;达到一定时间后,再增加反应时间产率不再明显升高,故实验确定的最佳反应时间为 17 min。

综上所述,以对甲苯磺酸作催化剂,微波辐射合成没食子酸异戊酯的最佳工艺条件为:没食子酸用量为 5.10 g,酸醇摩尔比为 1:7.5,催化剂用量为 3.00 g,反应温度 125 ℃,400 W 功率条件下微波辐射 17 min,产率高达 88.72 %

2.2 产品性状表征

所得产品为灰白色固体,熔点为 142~144 ℃(文献<sup>[6]</sup>值 143~144 ℃)。

红外光谱数据(KBr): 3 450 cm<sup>-1</sup>(酚羟基)、2 965 cm<sup>-1</sup>(甲基)、1 735 cm<sup>-1</sup>(酯羰基)、1 460 cm<sup>-1</sup>(亚甲基)。各吸收峰位置与目标产物一致。

元素分析测定值(计算值): C/%, 59.84 (60.00); H/%, 6.71(6.67)。

### 3 结 论

对甲苯磺酸对没食子酸异戊酯的合成具有良好的催化效果,作为固体有机酸,具有催化活性高、对设备腐蚀轻、污染小的优点,同时因无氧化性、无炭化作用,所以副反应少。

本研究确定的没食子酸异戊酯最佳合成条件为:没食子酸用量为 5.10 g,酸醇摩尔比为 1:7.5,对甲苯磺酸用量为 3.00 g,反应温度 125 ℃,微波功率 400 W 条件下辐射 17 min,产率高达 88.72 %

文献报道关于没食子酸酯类的合成,一般采用的是水浴或油浴加热,到达反应终点一般需要 4~5 h,甚至要更长的时间。而本文采用微波辐射加热合成没食子酸异戊酯仅仅需要 17 min 即能得到较高的产率,从而大大缩短了反应时间,也节约了生产成本。

“绿色、环保”的合成技术是当前和今后有机合成化学研究的重点和发展的方向。而采用高效、环保的催化剂和采用微波加热以大大缩短反应时间,正是实现“绿色、环保”这一目标的重要措施,本研究成果对没食子酸酯及其它酯类的合成将有着良好的借鉴和参考价值。

### 参 考 文 献

1 Yu X W, Li Y Q, Wu D. Microencapsulation of tannase

by chitosan-alginate complex coacervate membrane; synthesis of antioxidant propyl gallate in biphasic media[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2004, 79(5): 475~479

- 2 Sharma S, Gupta M N. Synthesis of antioxidant propyl gallate using tannase from *Aspergillus niger* van Teighem in nonaqueous media[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2003, 13(3): 395~397
- 3 李宝容, 易健民, 黄可龙, 等. 没食子酸正己酯的合成[J]. 合成化学, 2006, 14(2): 178~180
- 4 姜 萍, 徐 曼. 微波辐射下没食子酸异丁酯的合成[J]. 林产化学与工业, 2005, 25: 113~115
- 5 徐 曼, 姜 萍. 微波辐射下没食子酸正辛酯的合成[J]. 林产化学与工业, 2006, 26(3): 97~99
- 6 杨喜平, 张 雷, 马雪萍, 等. 固载磷钨酸催化没食子酸异戊酯的合成研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版). 2005, 26(6): 50~52
- 7 谭佩毅, 黄秀锦, 刘长春. 没食子酸异戊酯的合成研究[J]. 化工时刊, 2003, 17(5): 27~28
- 8 代秀川, 齐邦峰, 丁 勇. 对甲苯磺酸催化合成草酸二异戊酯的研究[J]. 应用化工, 2006, 35(8): 598~560
- 9 黄明泉, 孙宝国, 田红玉, 等. 对甲苯磺酸催化合成戊二酸二甲酯的研究[J]. 精细石油化工, 2006, (1): 4~6
- 10 姜国芳, 乐长高, 许剑平. 对甲苯磺酸催化合成没食子酸异戊酯[J]. 食品工业科技, 2008, 29(2): 255~256
- 11 谭佩毅, 黄秀锦, 刘长春. 没食子酸异戊酯的合成研究[J]. 化工时刊, 2003, 17(5): 27~29
- 12 刘长春. 固载硅钨酸催化合成没食子酸异戊酯的研究[J]. 浙江化工, 2004, 35(8): 9~11

## The Rapid Synthesis of Isoarmy Gallate under Microwave Radiation

Jiang Guofang, Chen Zhongsheng, Xie Zongbo

(College of Chemistry, Biology and Material Science; East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China)

**ABSTRACT** Iso-amyl gallate was synthesized by esterification of gallic acid with isoamyl alcohol catalyzed by 4-methylbenzene-sulfonle acid under microwave radiation. The optimum conditions were determined by single factor experiments; the molar ratio of isoamyl alcohol to gallic acid was 7.5 : 1(0.03 mol gallic acid), the amount of the catalyst was 3.00 g, the reaction temperature was 125 ℃, the radiation time was 17 minutes under the power of 400 W. Under the optimum conditions the yield of isoamyl gallate could be up to 88.72%.

**Key words** 4-methylbenzene-sulfonle acid, iso-army gallate, microwave radiation, rapid synthesis

信  
息  
窗

### 耐高温聚丙烯食品包装薄膜问世

薄膜产品线已经扩大到包括 Pentafood W-5129 刚性聚丙烯薄膜。由于其热变形温度可达 275°F(135℃),在如今的聚丙烯薄膜市场上 Pentafood W-5129 薄膜可提供最高的耐热性。该薄膜适用于微波应用或在食品加热橱里使用,其提高的刚度提供了降低材料标准机会。Pentafood W-5129 薄膜目前仅向美洲市场供应。

如同所有的 Pentafood 聚丙烯薄膜一样, Pentafood W-5129 在常规聚丙烯热成型机械上具有卓越的加工性能。该薄膜可以密封成各种标准的封盖材料,有各种标准色彩供选择。Pentafood W-5129 符合所有适用于直接接触食品的 FDA 标准。