

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0001.009

## 肉桂酸催化合成工艺的研究\*

黄 飞, 屈飞强, 任晓琼, 姚 兵, 吴文芳, 李建华

(黄山学院 化学化工学院, 安徽 黄山 245041)

**摘 要:**通过 Perkin 法合成肉桂酸,研究了反应物物质的量比、催化剂种类及其用量、阻聚剂种类及其用量、反应温度和反应时间对肉桂酸产率的影响;实验结果表明,合成肉桂酸的最佳条件是苯甲醛与醋酸酐物质的量比为 1:3,以无水碳酸钾为催化剂,其用量为 4.5 g,以 2%的对二苯酚为阻聚剂,反应时间为 2 h,反应温度为 170 ℃,肉桂酸产率可达 69.32%;工艺简单,操作方便,无环境污染,产品纯度高,是合成肉桂酸较为理想的方法。

**关键词:**苯甲醛;醋酸酐;肉桂酸;催化合成;无水碳酸钾

**中图分类号:**0622.5      **文献标识码:**A      **文章编号:**1672-058X(2015)01-0033-05

肉桂酸又称桂皮酸,化学名称为 3-苯基-2-丙烯酸,是一种重要的有机化工原料和有机合成中间体,广泛用于医药、农药、香料、食品添加剂、感光树脂等精细化工产品的原料中<sup>[1]</sup>。在医药行业中,肉桂酸用于合成治疗冠状动脉硬化、脑动脉硬化、脑血栓等病症的肉桂苯哌嗪的中间体,还可用于抗传染、抗癌、血管扩张剂、抗溃疡剂和治疗低血糖等药物的制备<sup>[2]</sup>。在农药行业中,肉桂酸用作长效杀菌剂、植物生长促进剂、除草剂和生物杀藻剂<sup>[3]</sup>等。在香精香料行业中,肉桂酸广泛应用于化妆品、食用香精等领域,它还具有显著的抗氧化功效,可用于减缓面部皱纹的出现<sup>[4]</sup>。在食品行业中,肉桂酸可以作为定香剂和香料使用,用于蔬菜、水果、食品的防腐保鲜。在其他行业,肉桂酸还可用作测定铀和钷的试剂、分离钪的试剂、镀锌板的缓蚀剂、聚氯乙烯的热稳定剂、聚氨基甲酸酯的交联剂、聚己内酰胺的阻燃剂、表面活性剂以及化学分析试剂等<sup>[2,5]</sup>。

目前,合成肉桂酸方法很多,主要合成方法有:铂金(Perkin)法;柯诺瓦诺格(Knoevenagel)法;苯甲醛-乙烯酮法;苯甲醛-丙酮法;苯甲醛-醋酸法;苯基氯甲烷-无水醋酸钠法;苯乙烯-氯化碳法;苯乙烯-二氧化碳法;苯乙烯-四氯化碳法;肉桂醛氧化法;苯甲醛与丙二酸法;卤代苯和丙烯酸法等<sup>[6]</sup>。这些方法与流程较为繁琐,实验温度高,能量消耗大,产品产率低,副产物较多,分离纯化比较困难,环境污染严重,不利于工业化生产。现通过单因素实验法,探究合成肉桂酸的最佳催化合成条件。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

NICOLET-380 傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司),WRS-1B 数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司),DF-101D 集热式恒温加热磁力搅拌器(河南巩义市予华仪器有限公司),SHZ-D III 真空循环抽滤泵

收稿日期 2014-08-01;修回日期:2014-09-12.

\* 基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(201410375003).

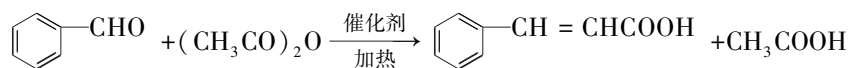
作者简介:黄飞(1983-),男,安徽砀山人,助教,硕士,从事有机合成化学的研究.

(河南巩义市予华仪器有限责任公司), YP-1201N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司)。

苯甲醛, 醋酸酐, 无水碳酸钾, 无水乙酸钾, 无水碳酸钠, 硫酸锌, 氯化锌, 对苯二酚, 亚硝酸钠, 氯化钙, 盐酸, 无水乙醇等均为分析纯。

### 1.2 实验原理

实验采用 Perkin 合成法, 以苯甲醛与醋酸酐为原料, 在催化剂作用下合成肉桂酸。化学反应方程式如下:



### 1.3 实验步骤

在 250 mL 干燥三颈烧瓶中加入一定物质的量比的新蒸苯甲醛与醋酸酐, 并加入一定量的催化剂, 振荡使之混合均匀, 装上温度计和冷凝管(上端接氯化钙干燥管), 在一定温度下磁力搅拌, 充分反应一定时间。反应结束后, 用饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液将 pH 调至弱碱性。然后用水蒸汽蒸馏至馏出液无油珠状为止, 再用少量活性炭吸附杂质, 得无色液体, 趁热抽滤, 滤液用盐酸调至  $\text{pH}=3\sim 4$ , 此时有大量白色晶体析出。静置一段时间后抽滤, 用少量水洗涤结晶, 干燥得肉桂酸粗产品, 粗产品用水和乙醇混合液(体积比为 3:1)进行重结晶, 得肉桂酸白色晶体<sup>[7,8]</sup>, 计算产率, 并对产品作熔点测定和红外光谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂种类对产率的影响

准确称取一定量的苯甲醛和醋酸酐, 保持其物质的量比为 1:3, 2%(摩尔分数相对于苯甲醛)的对苯二酚为阻聚剂, 反应温度为 170 °C, 反应时间为 1 h, 取相同质量的催化剂, 考察催化剂种类对产率的影响。其实验结果见表 1。

表 1 催化剂种类对产率的影响

催化剂种类	无水碳酸钾	无水乙酸钾	氯化锌	硫酸锌
产率/ %	60.23	49.55	0	0

由表 1 可知, 催化剂种类对催化合成肉桂酸有显著作用, 其中无水碳酸钠的催化效率最高, 产率可达到 60.23%。而氯化锌和硫酸锌在反应中催化效率最低。这是因为无水碳酸钾和无水乙酸钾均为强碱弱酸盐, 而氯化锌和硫酸锌为强酸弱碱盐, 在反应中乙酸酐的  $\alpha\text{-H}$  与碱性催化剂的负离子反应, 生成碳负离子, 再与苯甲醛反应, 经消去酸化生成肉桂酸, 因此无水碳酸钾和无水乙酸钾催化效率远高于氯化锌和硫酸锌。

### 2.2 阻聚剂种类对产率的影响

准确称取一定量的苯甲醛和醋酸酐, 保持其物质的量比为 1:3, 以一定质量的无水碳酸钾为催化剂, 反应温度为 170 °C, 反应时间为 1 h, 改变阻聚剂的种类, 考察不同的阻聚剂对产率的影响。其实验结果见表 2。

表 2 阻聚剂种类对产率的影响

阻聚剂种类	对苯二酚	亚硝酸钠	不加任何阻聚剂
产率/ %	59.77	57.27	54.55

由表 2 可知, 阻聚剂可以有效的提高肉桂酸的产率, 其中阻聚剂对苯二酚的效果最好, 产率最高为 59.77%, 阻聚剂亚硝酸钠效果仅次于对二苯酚, 不加任何阻聚剂时, 肉桂酸的产率明显低于加入阻聚剂的反应。这是因为无水碳酸钾碱性较强, 反应过程中苯甲醛聚合生成的棕褐色粘稠状树脂化物较多, 而阻聚剂可以有效减少粘稠状树脂化物的生成, 从而提高肉桂酸的产率。

### 2.3 反应物物质的量比对产率的影响

以一定质量的无水碳酸钾为催化剂,2%(摩尔分数相对于苯甲醛)的对苯二酚为阻聚剂,反应温度为 170 ℃,反应时间为 1 h,改变苯甲醛和乙酸酐的物质的量比,考察反应物物质的量比对产率的影响。实验结果见表 3。

表 3 反应物物质的量比对产率的影响

反应物物质的量比	1:1	1:2	1:2.5	1:3	1:3.5
产率/ %	22.05	47.73	58.64	61.36	57.96

由表 3 可知,反应物物质的量比对肉桂酸产率的影响较大,若苯甲醛过量,则多余的苯甲醛在反应过程中可能被氧化、聚合,从而使产品的颜色变深,晶形较差,熔点偏低,因此保持醋酸酐过量。苯甲醛与醋酸酐物质的量比小于 1:2.5 时,肉桂酸的产率较低,且产品外观也不好;随着反应物的物质的量比增大,产率明显提高,当苯甲醛与醋酸酐物质的量比为 1:3 时,产品的产率达到最高为 61.36%,且产品外观较好。

### 2.4 催化剂用量对产率的影响

准确称取一定量的苯甲醛和醋酸酐,保持其物质的量比为 1:3,2%(摩尔分数相对于苯甲醛)的对苯二酚为阻聚剂,反应温度为 170 ℃,反应时间为 1 h,以无水碳酸钾为催化剂,改变无水碳酸钾的用量,考察催化剂的用量对产率的影响。实验结果见表 4。

表 4 催化剂用量对产率的影响

催化剂用量/ g	3	3.5	4	4.5	5
产率/ %	56.41	59.55	61.45	63.59	62.78

由表 4 可知,随着催化剂无水碳酸钾用量的增加,肉桂酸的产率逐渐升高,当无水碳酸钾用量为 4.5 g 时,肉桂酸产率最高为 63.59%;继续增加无水碳酸钾用量,肉桂酸的产率呈现下降趋势。这是因为当无水碳酸钾用量较低时,导致乙酸酐碳负离子生成较少,且反应速度较慢,反应不完全,致使肉桂酸的产率降低。

### 2.5 阻聚剂用量对产率的影响

准确称取一定量的苯甲醛和醋酸酐,保持其物质的量比为 1:3,加入 4.5 g 的无水碳酸钾作为催化剂,反应温度为 170 ℃,反应时间为 1 h,以对苯二酚为阻聚剂,改变阻聚剂对二苯酚的用量(摩尔分数相对于苯甲醛),考察对二苯酚的用量对产率的影响。实验结果见表 5。

表 5 阻聚剂用量对产率的影响

阻聚剂用量/ %	0	1	2	3	4
产率/ %	58.86	59.55	63.56	60.03	59.09

由表 5 可知,阻聚剂对肉桂酸的产率有影响,随着阻聚剂对二苯酚的用量增加,肉桂酸的产率逐渐增加,当对二苯酚的用量为 2%(摩尔分数相对于苯甲醛)时,肉桂酸的产率最高为 63.56%,且产品颜色外观较好;继续增加阻聚剂的用量,肉桂酸的产率反而下降。在未添加阻聚剂对苯二酚时,产物中有黑褐色树脂化物生成,当加入阻聚剂对苯二酚时,黑褐色树脂化物减少,但随着对苯二酚用量的增加,对二苯酚与乙酸酐反应生成酯类与水,乙酸酐与水反应生成乙酸,致使肉桂酸产率降低。

### 2.6 反应温度对产率的影响

准确称取一定量的苯甲醛和醋酸酐,保持其物质的量比为 1:3,加入 4.5 g 的无水碳酸钾作为催化剂,2%(摩尔分数相对于苯甲醛)的对苯二酚为阻聚剂,反应时间为 1 h,改变其反应温度,考察反应温度对产率的影响。实验结果见表 6。

表 6 反应温度对产率的影响

反应温度/℃	140	150	160	170	180
产率/%	44.77	49.55	55.00	62.50	57.27

由表 6 可知,反应温度对肉桂酸的产率有显著影响,随着反应温度的升高,肉桂酸的产率逐渐升高,当反应温度为 170 ℃ 时,肉桂酸的产率最高为 62.50%,且产品颜色外观较好;继续升高反应温度,肉桂酸的产率下降。这是因为反应温度过低时,缩合反应难以进行,反应温度过高时,副反应严重<sup>[9]</sup>,使肉桂酸产率大为降低,且产品外观不好。

### 2.7 反应时间对产率的影响

准确称取一定量的苯甲醛和醋酸酐,保持其物质的量比为 1:3,加入 4.5 g 的无水碳酸钾作为催化剂,2%(摩尔分数相对于苯甲醛)的对苯二酚为阻聚剂,反应温度为 170 ℃,改变其反应时间,考察反应时间对产率的影响。实验结果见表 7。

表 7 反应时间对产率的影响

反应时间/h	0.5	1	1.5	2	2.5
产率/%	31.14	60.91	62.73	69.32	57.28

由表 7 可知,反应时间对肉桂酸的产率有显著影响,随着反应时间的增加,肉桂酸的产率逐渐升高,当反应时间为 2 h 时,肉桂酸的产率最高为 69.32%,且产品颜色外观较好;继续增加反应时间,肉桂酸的产率下降。这是由于随着反应时间的增加,反应中副产物增多,而生成的肉桂酸被氧化<sup>[10]</sup>,使得肉桂酸产率降低。

## 3 产品分析

### 3.1 肉桂酸红外光谱图分析

将实验所得的肉桂酸用 KBr 压片法测试其红外光谱,得红外光谱图(图 1)。由图 1 可知,3 025.00~2 612.66  $\text{cm}^{-1}$  为苯环上的 C-H 伸缩振动吸收峰,1 682.89  $\text{cm}^{-1}$  为羧基上的 C=O 伸缩振动吸收峰,1 630.77  $\text{cm}^{-1}$  为苯环 C=C 共轭双键的伸缩振动吸收峰,1 448.65  $\text{cm}^{-1}$  与 1 493.12  $\text{cm}^{-1}$  是苯环骨架伸缩振动吸收峰,979.88  $\text{cm}^{-1}$  为反式双键上的 C-H 面外弯曲振动吸收峰,703.57  $\text{cm}^{-1}$ 、673.65  $\text{cm}^{-1}$  为苯环单取代 Ar-H 吸收峰。其波峰强度和位置与文献值一致<sup>[9]</sup>,由此可知产品为反式肉桂酸。

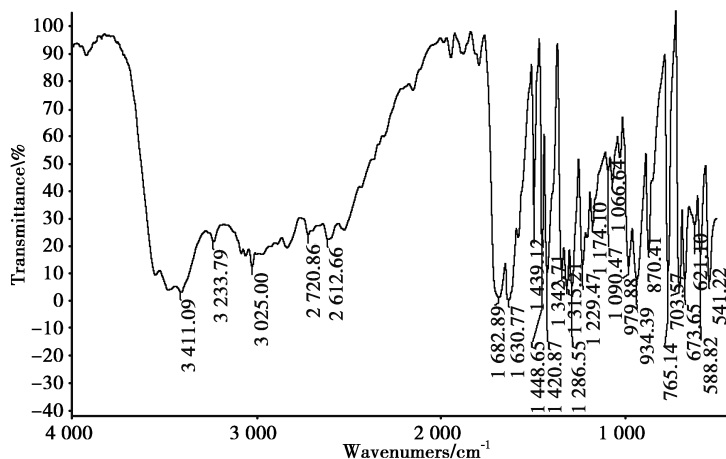


图 1 肉桂酸的红外光谱

### 3.2 肉桂酸熔点测定

实验制得的肉桂酸产品为无色晶体,用 WRS-1B 型数字熔点仪测得其熔点在 135.2~135.5 °C,与文献值 135~136 °C 基本上相符合<sup>[7]</sup>。

## 4 结 论

实验以苯甲醛与醋酸酐为原料,通过 Perkin 反应在催化剂作用下催化合成肉桂酸。考察了反应物质的量比、催化剂种类及其用量、阻聚剂种类及其用量、反应温度和反应时间对肉桂酸产率的影响。实验结果表明,合成肉桂酸的最佳条件是:苯甲醛与醋酸酐物质的量比为 1:3,以无水碳酸钾为催化剂,其用量为 4.5 g,以 2% 的对二苯酚为阻聚剂,反应时间为 2 h,反应温度为 170 °C,肉桂酸的产率可达 69.32%。工艺简单,操作方便,无环境污染,产品纯度高,是合成肉桂酸较为理想的方法。

### 参考文献:

- [1] 郭少青.肉桂酸的应用开发及合成技术进展[J].上海化工,2002,27(8):32-34
- [2] 蒋卫华,孟启.肉桂酸及其衍生物的应用与开发[J].香料香精化妆品,2012(5):53-55
- [3] 何梅,张庭延,吴安平,等.肉桂酸对铜绿微囊藻和斜生栅藻具有抑制作用[J].应用与环境生物学报,2008,14(6):774-778
- [4] 曹崇江,鞠兴荣,刘晓庚.微波协同固体酸合成肉桂酸异丙酯[J].食品科学,2013,34:1-5
- [5] 蔺志平,郭兵兵.肉桂酸合成方法的改进及其红外光谱分析[J].光谱实验室,2012,29(3):1786-1788
- [6] 蒋卫华,崔爱军.肉桂酸合成方法研究进展[J].精细石油化工进展,2013,14(2):34-37
- [7] 曾昭琼,曾和平.有机化学实验[M].北京:高等教育出版社,2000
- [8] 何文香,宁海峰,郑旭照,等.合成查尔酮化合物新方法的研究进展[J].重庆工商大学学报:自然科学版,2009,26(3):305-310
- [9] 王斌,张同环.肉桂酸合成新工艺研究[J].四川化工,2010,13(6):1-3
- [10] 黄学仁,覃静兰,李超柱,等.肉桂酸合成工艺的优化[J].河北化工,2013,36(1):37-39

## Research on Catalytic Synthesis Technology of Cinnamic Acid

**HUANG Fei, QU Fei-qiang, REN Xiao-qiong,  
YAO Bing, WU Wen-fang, LI Jian-hua**

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, Anhui Huangshan 245041, China)

**Abstract:** By Perkin method to synthesize cinnamic acid, the influence of molar ratio of reactants, the type and dosage of the catalysts, the type and dosage of inhibitors, reaction temperature and reaction time on the yield of cinnamic acid is studied. Experiment results show that the optimal condition for cinnamic acid synthesis is the ratio of benzaldehyde to acetic anhydride 1:3, 4.5g dosage of anhydrous potassium carbonate as the catalyst, 2% hydroquinone as the inhibitor, 2h reaction time, 170 °C reaction temperature, and the yield of cinnamic acid can reach 69.32 percent. This technology, with simple process, easy operation, no environment pollution and high product purity, is relatively an ideal method to synthesize cinnamic acid.

**Key words:** benzaldehyde; acetic anhydride; cinnamic acid; catalytic synthesis; anhydrous potassium carbonate

责任编辑:田 静