

文章编号: 1001-411X(2002)01-0082-03

苯甲酸甲酯的合成及抑菌效果研究

战 宇, 宁正祥

(华南理工大学食品与生物工程学院, 广东 广州 510641)

摘要: 对苯甲酸甲酯的合成工艺条件及抑菌效果进行了研究. 合成试验结果表明苯甲酸甲醇酯化混合液 $n(\text{苯甲酸}):n(\text{甲醇})=1:5$ 在 85°C 时酯化反应速度最快; 不同类型酯化催化剂间适当组合对苯甲酸甲酯的合成可产生显著的增效作用. 抑菌试验结果表明苯甲酸经酯化修饰后, 可显著抑制微生物的生长, 缩短对数生长期和减少微生物的生长量.

关键词: 苯甲酸; 甲酯化; 抑菌效果

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

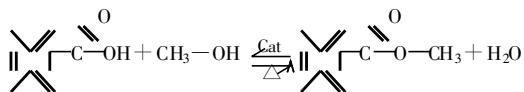
苯甲酸是世界各国普遍允许使用的一种食品保鲜剂, 它在动物体内易随尿液排出体外, 不蓄积, 毒性低且价格低廉, 目前占据了国内大部分的保鲜剂市场. 苯甲酸属有机酸型食品保鲜剂. 在其分子态和游离态两种存在形态中, 只有分子态才是抑制微生物生长的有效形态^[1]. 为保持苯甲酸分子的分子状态, 只能在酸性条件下使用. 这一特点制约了苯甲酸的应用范围. 而酯型保鲜剂如对羟基苯甲酸酯类, 它们的抑菌效果不受食品酸碱条件的制约, 可在 $\text{pH}3\sim8$ 发挥作用. 此现象提示我们可通过对苯甲酸分子进行酯化修饰来提高其抑菌的 pH 值范围和抗微生物代谢性, 从而打破环境条件对苯甲酸抑菌活性的制约, 改善其抑菌性能.

本文对苯甲酸甲酯的合成工艺条件进行了研究, 并对合成的苯甲酸甲酯的抑菌活性进行了测定.

1 材料与方法

1.1 酯化反应

将苯甲酸与甲醇按 $n(\text{苯甲酸}):n(\text{甲醇})=1:5$ 的比例置于具回流装置的三角瓶中, 缓缓加热. 待苯甲酸完全溶于甲醇后加入酯化催化剂, 升高温度以加速酯化反应的进行. 反应产物为苯甲酸甲酯与水.



1.2 产物的提取

酯化反应完毕后, 待反应液的温度降至室温, 调溶液的 pH 至中性. 为尽量避免酯化平衡向水解方向移动, 以碳酸钙而非氢氧化钠溶液作为中和试剂. 在

萃取瓶中分离油相层, 用 0.1 kg/L 的碳酸氢钠溶液重复洗涤 1 次后, 以无水硫酸钠干燥备用.

1.3 抑菌效果测定

苯甲酸甲酯的抑菌性能采用宁正祥等^[2]所述方法测定.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对苯甲酸甲酯合成的影响

常压下, 甲醇的沸点为 64.7°C , 苯甲酸的沸点为 249.2°C ^[3]. 苯甲酸的沸腾温度约为甲醇沸腾温度的 4 倍, 表明苯甲酸分子间的作用力远高于甲醇. 酯化反应速率主要由甲醇分子的运动速度所决定.

为了进一步研究温度对酯化体系分子行为的影响, 笔者对 $60\sim95^{\circ}\text{C}$ 下苯甲酸酯化混合液沸腾持续时间及苯甲酸合成产率进行了测定, 试验结果见表 1. 可知酯化反应体系随温度的升高, 沸腾持续时间呈二次曲线型变化. 60°C 下酯化速率低, 苯甲酸及其酯类在甲醇中的溶解性差, 故酯化混合液沸腾时间长, 可持续 100 min. 随温度的升高, 酯化混合液中的甲醇分子获得了足够的动能, 与苯甲酸发生有效碰撞生成苯甲酸甲酯及水. 酯及水的逐渐生成, 使酯化混合液沸点升高, 反应混合液沸腾持续时间下降. 85°C 混合液持续沸腾时间最短, 为 28 min, 此时酯化反应速度达到最快. 酯化温度高于 85°C 以后, 由于酯化体系中甲醇的大量蒸发, 使混合液持续沸腾时间迅速提高至 100 min 以上.

$60\sim95^{\circ}\text{C}$ 下苯甲酸甲酯的合成产率(表 1)也表明, 85°C 时甲醇分子与苯甲酸分子的有效碰撞趋于饱和, 酯类的合成产率(82.2%)趋于恒定.

收稿日期: 2001-07-02

作者简介: 战 宇(1975-), 女, 华南理工大学食品与生物工程学院在读博士研究生.

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(980542)

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

表 1 温度对苯甲酸酯化混合液沸腾持续时间及苯甲酸甲酯合成产率的影响

Tab. 1 Effect of temperature on boiling time of reactive mixture and synthesis rate of methyl benzoate

项目 item	t/ °C							
	60	65	70	75	80	85	90	95
酯化混合液沸腾持续时间 boiling time of reactive mixture/ min	100	78	62	46	37	28	40	110
苯甲酸甲酯合成产率 synthesis rate of methyl benzoate/ %	14. 5	18. 9	29. 7	48. 4	72. 1	82. 2	83. 5	83. 8

2. 2 催化剂种类对苯甲酸甲酯合成的影响

酯化反应属亲核加成反应, 催化剂的存在可使羧酸分子的羟基碳带有更高的正电性, 有利于亲核试剂醇的进攻, 从而更易于酯的生成^[4]. 本试验选用能容纳苯甲酸羰基氧电子对的质子酸型酯化催化剂盐酸、硫酸, 以及接受羰基氧电子对的空轨道分子型酯化催化剂三氟化硼研究了催化剂的种类对苯甲酸

甲酯合成产率的影响.

在苯甲酸用量 1 mol, 催化剂用量 6 mL 条件下, 85 °C, 反应 4 h, 两种类型酯化催化剂对苯甲酸甲酯合成产率的影响试验结果列于表 2. 从表 2 可看出, 盐酸与三氟化硼催化苯甲酸甲酯的合成产率相差不明显, 分别为 52. 5% 和 56. 2%; 硫酸的催化效率相对较低, 酯的合成产率为 41. 3%.

表 2 催化剂种类对苯甲酸甲酯合成产率的影响¹⁾

Tab. 2 Effect of catalyst on synthesis rate of methyl benzoate

合成酯类 methyl benzoate	催化剂种类 catalyst					
	HCl	H ₂ SO ₄	BF ₃	HCl+ BF ₃	HCl+ H ₂ SO ₄	BF ₃ + H ₂ SO ₄
苯甲酸甲酯合成产率 synthesis rate of methyl benzoate/ %	52. 5	41. 3	56. 2	68. 3	63. 5	67. 8

1) 苯甲酸用量 1 mol; 催化剂用量 6 mL; 合成反应温度为 85 °C; 合成反应时间为 4 h; 表中数据为 3 次重复的平均值

催化剂在催化酯的合成过程中, 最低空轨道能级愈低, 对羰基氧孤对电子的迁移诱导力愈强, 则羰基碳所带的正电量就愈多, 甲醇进攻羰基碳成酯的成功率也就愈高.

盐酸和硫酸提供的质子体积最小, 运动速度最快, 极易和羧酸基团中的羰基氧形成𓇛盐. 加之质子的空轨道为 S 轨道, 无方向性, 因而接受羰基氧电子云的能力和速度均高. 按理, 盐酸释放 H⁺ 的活度高于硫酸, 应为极有效的酯化催化剂. 但占盐酸 64% 以上含量的是水, 浓盐酸的最高含量为 36%. 水的存在可使酯化平衡趋于水解, 因而降低了盐酸的催化效率. 采用硫酸作为酯化催化剂, 它的强吸水性, 可有效降低反应体系的水分活度, 提高酯化效率. 但硫酸的粘度高, 增加了酯化体系中原料分子的运动阻力降低了有效碰撞的机率. 而硫酸的脱水性, 可使甲醇脱水生成甲醚, 造成硫酸酯化效率的进一步降低.

在相同的酯化条件下, 三氟化硼分子的运动速度虽然低于质子, 但它可与甲醇以络合态存在, 具有羧基的极化诱导和醇氧—羰基碳定向桥连的双重作用, 因而催化酯的合成产率与盐酸无明显差异.

将 3 种酯化催化剂间适当组合是否可各取所长, 产生明显的增效作用呢? 表 2 的试验结果表明, 在保持催化剂用量一定的条件下, 将盐酸、硫酸与三氟化硼两两组合, 酯化效率明显提高, 酯的合成产率均在 63% 以上. 说明复合酯化催化剂的催化效率优于单一酯化催化剂. 其中以盐酸与三氟化硼复合, 催化苯甲酸甲酯的合成产率最高, 为 68. 3%.

2. 3 催化剂用量对苯甲酸甲酯合成的影响

具有较强增效作用的质子酸型酯化催化剂盐酸与提供空轨道分子型酯化催化剂三氟化硼等物质的量组合, 在 2~20 mL 用量下, 苯甲酸甲酯合成产率的变化情况见表 3.

表 3 催化剂用量对苯甲酸甲酯合成产率的影响¹⁾

Tab. 3 Effect of catalyst concentration on synthesis rate of methyl benzoate

项目 item	HCl+ BF ₃ (1:1)用量 concentration of HCl+ BF ₃ (1:1)/ mL									
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
合成产率 synthesis rate/ %	19. 8	45. 2	68. 3	77. 8	82. 2	83. 9	84. 7	85. 1	85. 3	85. 4
相对增产率 relative increase of synthesis rate/ %	23. 19	29. 74	27. 05	11. 12	5. 15	1. 99	0. 94	0. 47	0. 23	0. 12

1) 苯甲酸用量 1 mol; 合成反应温度为 85 °C; 合成反应时间为 4 h; 表中数据为 3 次重复的平均值

随酯化催化剂用量的增加, 苯甲酸甲酯的合成产率呈双曲线型增长. 当复合催化剂的用量在 4 mL 以下时, 酯的合成产率依催化剂用量的增加而呈直线增加. 2 和 4 mL 用量时酯的相对增产率为 25% 左右. 进一步提高催化剂的用量至 10 mL 时, 合成产率的增加幅度呈线性降低. 当复合催化剂的比例提高到 8 mL 时, 苯甲酸甲酯的产率达 77.8%, 比 6 mL 用量下的产率提高 11.12%. 为保证尽可能高的酯化经济效益, 在苯甲酸用量 1 mol, 合成反应温度 85℃, 反应时间 4 h 条件下, 选取复合酯化催化剂的用量为 8 mL 较适宜. 合成产物的物理性质见表 4.

表 4 苯甲酸甲酯的物理性质

Tab. 4 The physical properties of methyl benzoate				
状态 form	颜色 color	沸点 boiling point/℃	凝固点 freezing point/℃	密度 density / (g·mL ⁻¹)
液体	无色透明	198	-15	1.083

2.4 苯甲酸甲酯的抑菌活性

食品保鲜剂的抗代谢性依微生物种类不同而异. 一般情况下, 以霉菌抗性最小, 细菌和酵母菌的抗性较高, 适应和变异能力相对较强. 在多年的食品防腐剂合成及抗菌活性研究过程中, 我们发现引起牛奶变质的混合微生物菌群对食品防腐剂具有极强的代谢能力. 变质牛奶中所含的微生物主要是细菌和酵母菌. 只要能有效抑制变质牛奶混合微生物菌群的生长, 食品防腐剂的半衰期 ($t_{0.5}$ 值) 就相对较长, 抗菌谱就相对较广. 因此, 变质牛奶混合微生物菌群可作为检测保鲜剂抗菌活性的模型系统. 从而减少防腐剂抗菌性能研究的工作量, 提高预测准确性.

由不同处理下变质牛奶混合微生物菌群生长情况 (表 5), 可看出合成的苯甲酸甲酯具有如下的抗菌特征.

首先, 可延长微生物的生长适应期. 在 0.05% 比例添加量下, 苯甲酸甲酯可使变质牛奶混合微生物

的生长适应期延长至 35 h, 与相同浓度的苯甲酸相比, 混合微生物的生长滞后 10 h.

其次, 可缩短微生物的对数生长期和降低生长量. 在供试条件下, 未添加保鲜剂的对照中混合微生物的对数生长期约为 60 h. 经苯甲酸和苯甲酸甲酯处理后, 对数生长期约为 35 和 25 h. 生长量仅为对照的 50% 和 36%.

表 5 不同处理下变质牛奶混合微生物菌群生长情况 ($D_{560\text{ nm}}$)

Tab. 5 Microorganism amount under different treatment			
t (培养 incubation)/h	对照 no antimicrobial added	苯甲酸 benzoic acid	苯甲酸甲酯 methyl benzoate
0	0.02	0.02	0.02
5	0.29	0.06	0.10
10	0.74	0.12	0.17
15	1.24	0.19	0.21
20	1.77	0.22	0.23
25	2.28	0.25	0.24
30	2.80	0.46	0.25
35	3.35	0.71	0.32
40	3.88	1.20	0.80
45	4.63	1.84	1.35
50	5.57	2.44	1.92
55	6.80	3.15	2.52
60	7.58	3.74	2.79
70	7.80	3.87	2.84

参考文献:

[1] 谭龙飞, 宁正祥. 酸型防腐剂分子解离度对其抗菌活性影响的研究 [J]. 食品与机械, 1995 (4): 20—23.
[2] 宁正祥, 谭龙飞. α , β -不饱和羰基化合物量子化学结构特征与抗菌活性关系研究 [J]. 应用化学, 1996 13(1): 38—42.
[3] 中国医药公司上海化学试剂采购供应站. 试剂手册 [M]. 第 2 版. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 788—789, 158—159.
[4] 吉林师范大学, 华南师范学院, 上海师范学院, 等. 有机化学: 下册 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1980. 6—7.

Synthesis Condition and Antimicrobial Activity of Methyl Benzoate

ZHAN Yu, NING Zheng-xiang

(Dept. of Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The esterification condition of benzoic acid and antimicrobial activity of methyl benzoate were studied. The results showed that when n (benzoic acid) : n (methanol) = 1 : 5, at 85℃, esterification speed was the fastest; the different kinds of catalysts properly combined can increase synthesis rate. After esterification, methyl benzoate could significantly inhibit the growth of microbes by prolonging the lag phase, shortening the exponential phase, and reducing the amount of microorganism produced.

Key words: benzoic acid; esterification; antimicrobial activity

【责任编辑 柴 焰】