

溴代山梨酸的合成研究

黄志良^{1,2}, 宁正祥², 郭新竹²

(1 华南农业大学 食品学院, 广东 广州 510642; 2 华南理工大学 食品与生物工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 以山梨酸、溴、氢氧化钠为原料, 合成了溴代山梨酸, 研究了溴代山梨酸的合成方法, 并对其结构进行了鉴定. 通过对中间产物的结构分析, 认为合成溴代山梨酸的反应机理是加成-消除反应.

关键词: 溴代山梨酸; 合成
中图分类号: TS201.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-411X(2003)01-0093-02

山梨酸属于 α,β 不饱和羧酸, 是目前国内外广泛使用的一种食品防腐剂, 对霉菌、酵母及需氧菌均有一定抑制作用. 由于山梨酸可作为脂肪酸在体内代谢, 对哺乳动物的毒性很低, 因此被认为是一种很安全的食品防腐剂, 可直接添加到食品中^[1]. 但山梨酸在应用上也有不足之处, 只适宜在偏酸性的条件下使用, 而在酸性到中性水溶液中溶解度又很小, 使用范围受到很大限制. 山梨酸对乳酸菌及厌氧性芽孢菌无效, 对其他种类的微生物抑制能力也很有限, 浓度较低时, 不但不能抑制微生物生长, 反而会成为微生物生长的营养源. 采用化学方法合成山梨酸的衍生物, 将是提高其抗菌性能, 扩大其使用 pH 范围的一种有效方法^[2,3]. 本试验合成了山梨酸溴代物, 鉴定了其结构, 对反应条件和反应机理进行了探讨. 以期得到一种比山梨酸防腐作用更好的山梨酸衍生物.

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

山梨酸、冰醋酸、溴、乙醇、氢氧化钠、盐酸均为分析纯试剂.
毛细管熔点测定仪、Bruker DRX-400 MHz 核磁共振仪、Pharmacia Ultrospec 4000 紫外-可见光谱仪.

1.2 溴代山梨酸的合成方法

参考宁正祥等^[4]所用方法, 在 250 mL 二颈瓶上安装滴液漏斗和温度计. 加入 0.1 mol 山梨酸和 100 mL 冰醋酸, 用冰/水浴冷却并维持温度低于 10℃, 用磁力搅拌器不断搅拌, 通过滴液漏斗向其中缓慢滴加 0.1 mol Br₂, 滴加完成后, 保持 10 h 左右, 使颜色褪至淡黄色. 倒入装有 500 mL 冷水的烧杯中, 于 4℃ 冰箱中放置 1 d, 收集烧杯底部沉淀物, 用一定浓度醋酸溶液重结晶, 可得到白色结晶状中间产物. 将中间产物溶于乙醇, 加入一定量氢氧化钠, 使整个溶液呈碱性. 不断搅拌, 于 40~50℃ 温度下反应 1 h. 反应完成后, 倒入水中, 滴加盐酸至酸性, 可见有白色

沉淀物析出. 过滤收集沉淀物, 用一定浓度醋酸溶液重结晶, 干燥, 得到产物.
1.3 分子量子化学参数计算
在 DOS 环境下, 采用 CNDO/2(全略微分重叠)程序进行, 可得到分子总能量、电荷分布、分子轨道波函数及其能量等数据^[5].

2 结果与讨论

2.1 产率与产物性质

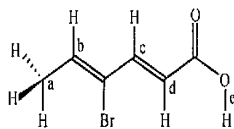
可得到中间产物约 24 g, 其熔点为 102~103℃, 产率约为 88%. 27.2 g 中间产物反应可得到溴代山梨酸约 14.5 g, 产率为 76%. 溴代山梨酸为白色固体, 熔点为 129~131℃.

2.2 产物的结构鉴定

根据山梨酸所经过的反应历程, 可推测产物为: α -溴代山梨酸或 γ -溴代山梨酸. 为确定产物的结构, 测定了其¹H 核磁共振谱(表 1)和紫外吸收光谱(图 1).
 δ_1 为甲基 H 的吸收峰, 为二重峰, 由此峰可知山梨酸溴代物的 δ 碳上有一个 H, δ 碳上的 H 与甲基 H 产生偶合作用, 使 δ 碳上的 H 至少为四重峰, δ_3 即为 δ 碳上 H 的吸收峰. 由于 δ_3 为四重峰, 可判定 γ 碳上的 H 被 Br 取代. 结合紫外吸收光谱, 其最大吸收波长为 269 nm, 可推测产物具有 $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ 共轭不饱和羰基结构. 最后可确定产物结构为:

表 1 产物¹H 核磁共振谱数据
Tab. 1 Data of ¹H NMR spectrum of target product

化学位移值 chemical shift	峰面积积分值 peak area	自旋分裂数 spin splitting
$\delta_1=1.935\sim1.954$	3.460	二重峰
$\delta_2=6.248\sim6.285$	0.921	二重峰
$\delta_3=6.461\sim6.517$	0.981	四重峰
$\delta_4=7.630\sim7.667$	1.000	二重峰
$\delta_5=9.997$	0.960	单重峰



不同位置氢的归属: a 为 $\delta_1=1.935\sim1.954$, b 为 $\delta_2=6.461\sim6.517$, c 为 $\delta_3=7.630\sim7.667$, d 为 $\delta_4=6.248\sim6.285$, e 为 $\delta_5=9.997$.

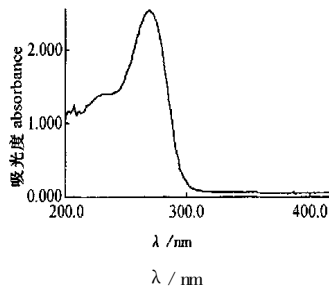


图1 产物的紫外吸收光谱图

Fig. 1 Ultraviolet spectrum of target product

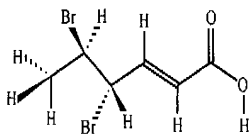
2.3 溴代山梨酸的合成反应机理

为研究溴代山梨酸的合成反应机理,本试验对白色结晶状中间产物的结构也进行了鉴定.其¹H核磁共振谱结果如表2所示.其最大吸收波长为228 nm.

表2 中间产物¹H核磁共振谱数据

化学位移值 chemical shift	峰面积积分值 peak area	自旋分裂数 spin splitting
$\delta_1=1.88\sim1.89$	3.670	二重峰
$\delta_2=4.18\sim4.25$	1.126	八重峰
$\delta_3=4.60\sim4.64$	1.149	四重峰
$\delta_4=5.97\sim6.01$	1.046	二重峰
$\delta_5=7.00\sim7.06$	1.000	四重峰
$\delta_6=10.33$	0.925	单重峰

通过上述结果,可确定其结构为:



此中间产物是山梨酸的 γ 、 δ 二溴加成产物,因此可认为,在本试验中,由山梨酸合成溴代山梨酸是

按照加成-消除反应机理进行.反应的第一步是亲电加成,当溴分子与碳碳双键接近时,发生极化,溴分子发生异裂,形成溴正离子和溴负离子,溴正离子进攻碳碳双键形成碳正离子中间体.溴正离子有2个可能的进攻位置: α 、 β 双键和 γ 、 δ 双键,分别形成 α 碳正离子中间体和 γ 碳正离子中间体.用CNDO/2程序计算了2种中间物的量子化学参数,得到 α 碳正离子中间体分子总能量是-2 717.654 52 eV, γ 碳正离子中间体分子总能量是-2 720.820 12 eV,二者相比较, γ 碳正离子中间体的能量更低,会更稳定.从结构上分析, γ 碳正离子中间体具有共轭体系,其稳定性要比 α 碳正离子中间体好.因此,溴正离子主要进攻 γ 、 δ 双键,形成 γ 碳正离子中间体后,再与溴负离子反应,生成 γ 、 δ 二溴加成产物.反应的第二步是山梨酸二溴加成产物在醇溶液中,在碱存在下,按双分子消除反应机理消除HBr,得到 γ -溴代山梨酸⁹.

3 结论与展望

本试验合成了山梨酸溴代物,并对其结构进行了鉴定,确定其结构是 γ -溴代山梨酸.合成方法简便可行,产率较高. γ -溴代山梨酸可能成为一种防腐保鲜剂,应用于水果、蔬菜、食品等防腐保鲜.以本试验为基础,还可合成山梨酸的其他衍生物.

参考文献:

[1] 凌关庭.食品添加剂手册(下册)[M].北京:化学工业出版社,1989.380-381.
[2] 何建真,王继燕,陈竞宇.山梨酸乙酯制备方法及其应用[J].广西化工,1998(2):30-32.
[3] STREICHER H, HUENNEFELD L, WESTENFELDER H. Ascorbyl sorbates[J]. Chemical Abstract, 1999, 130(26): 356928j.
[4] 宁正祥,高建华,黄凯玲,等.溴代桂醛和桂酸甲酯的合成及其抗菌特性的研究[J].食品与发酵工业,1994,(1):39-43.
[5] 张德聪.结构化学[M].广州:华南理工大学出版社,2000.117-164.
[6] 王芹珠,杨增家.有机化学[M].北京:清华大学出版社,1997.213-230.

Research on the Synthesis of Bromosorbic Acid

HUANG Zhi-liang^{1,2}, NING Zheng-xiang², GUO Xin-zhu²

(1 College of Food Science, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642 China;
2 College of Food and Biotechnology, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640 China)

Abstract: Bromo-sorbic acid was synthesized by using sorbic acid, bromine and sodium hydroxide as raw material. The method of synthesis was studied. The structures of intermediate and target products were determined. The mechanism of reaction can be considered as an addition-elimination reaction.

Key words: bromo-sorbic acid; synthesis

【责任编辑 李晓卉】