



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0053424
(43) 공개일자 2016년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 41/18 (2006.01) *C07C 41/16* (2006.01)

C07C 43/215 (2006.01) *C07C 43/23* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0152192

(22) 출원일자 2014년11월04일

심사청구일자 2014년11월04일

(71) 출원인

대한민국(농촌진흥청장)

전라북도 전주시 완산구 농생명로 300 (중동)

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이영화

전라남도 무안군 남악5로72번길 81-21 골드디움
203동 1002호

장영석

광주 북구 설죽로148번길 10, 102동 501호 (용봉
동, 광주용봉2휴먼시아)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법이다나

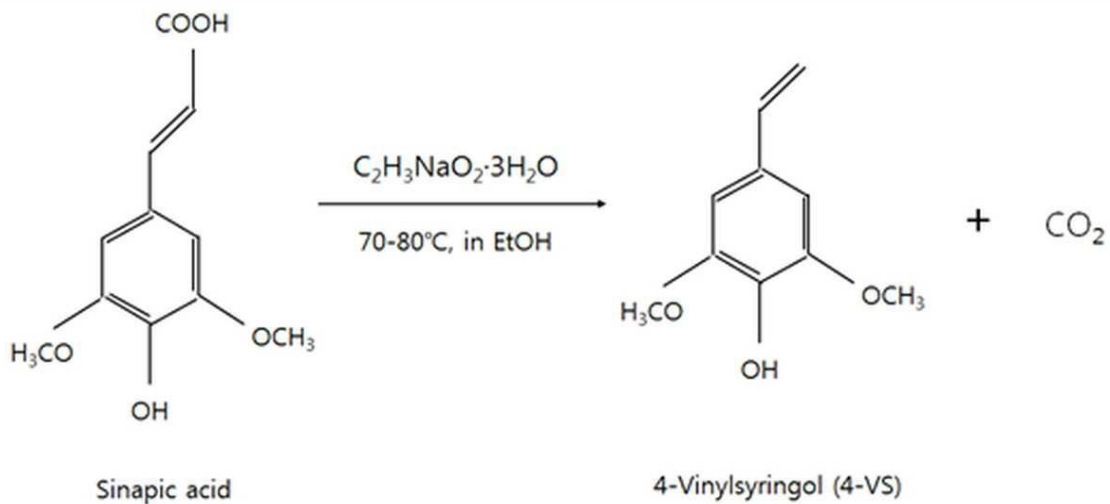
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 유기용매에 시나편산 및 촉매를 첨가하는 4-비닐시린골의 합성방법

(57) 요약

본 발명은 에탄올에 시나핀산(sinapic acid) 및 촉매를 첨가하여 탈탄산반응(decarboxylation)을 시키는 단계를 포함하는 4-비닐시린골(4-vinylsyringol)을 합성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 합성 방법은 온화한 반응조건에서 독성이 없는 4-비닐시린골을 얻을 수 있어 식품, 의약품 및 화장품 등에 안전하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최인후

광주광역시 서구 화운로 317

이기택

대전광역시 유성구 어은로 57, 107동 1204호(어은동, 한빛아파트)

신정아

대전광역시 동구 계족로 116-2(대동)

홍순택

대전 서구 복수동로 21-19, 107동 802호 (복수동, 초록마을1단지)

김선주

대전 유성구 노은동로 111, 1010동 1604호 (노은동, 열매마을10단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 409164-03

부처명 농촌진흥청

연구관리전문기관 국립식량과학원

연구사업명 공동연구사업

연구과제명 유채 유용성분을 이용한 친환경바이오 소재 및 고부가가치화 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 농촌진흥청

연구기간 2012.09.01 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

유기용매에 시나핀산(sinapic acid) 및 촉매를 첨가하여 탈탄산반응(decarboxylation)을 시키는 단계를 포함하는 4-비닐시린골(4-vinylsyringol)을 합성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 에탄올(ethanol)인 것을 특징으로 하는 4-비닐시린골을 합성하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 시나핀산은 유채종자 유래인 것을 특징으로 하는 4-비닐시린골을 합성하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 촉매는 초산나트륨 3수화물(sodium acetate trihydrate), 수산화나트륨(sodium hydroxide) 또는 수산화칼륨(potassium hydroxide)인 것을 특징으로 하는 4-비닐시린골을 합성하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 촉매는 기질인 상기 시나핀산의 총 중량에 대하여 10-30 중량% 함유하는 것을 특징으로 하는 4-비닐시린골을 합성하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탈탄산반응은 반응온도가 70-80℃인 것을 특징으로 하는 4-비닐시린골을 합성하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 탈탄산반응은 반응시간이 10-60시간인 것을 특징으로 하는 4-비닐시린골을 합성하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페놀 화합물의 일종인 시나핀산(sinapic acid)으로부터 에탄올 시스템에서 화학적 촉매제를 사용하여 탈탄산반응을 수행하여 높은 항산화력을 나타내는 4-비닐시린골을 합성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유채 종자 및 박(rapeseed meal)의 주된 페놀(phenol) 화합물은 시나핀산(sinapic acid) 유도체들로 시나핀(sinapine; choline ester of sinapic acid), 시나핀산(sinapic acid), 시나페이트(sinapate; glucopyranosyl sinapate) 등으로 구분되어 진다. 유채종자로부터 유채유를 추출한 후 남은 유채박으로부터 용매추출을 통하여 얻어지는 이들 페놀 화합물 추출물들의 대부분은 시나핀(sinapine)이다. 유채박에 다량 존재하는 시나핀(sinapine)은 과량섭취할 때 특유의 독성이 있기 때문에 유채박으로부터 단백질을 사료 등으로 이용하기 어렵게 하는 요인이 된다.

[0003] 이들 시나핀(sinapine)은 수산화나트륨(sodium hydroxide; NaOH)용액에 의해 쉽게 가수분해되어 시나핀(sinapine)이 시나핀산(sinapic acid)으로 대부분 전환된다. 이들 시나핀산(sinapic acid)은 oil에서 뿐만 아니라 에멀전(emulsion) 상태에서 높은 항산화력을 나타낸다. 이렇게 얻어진 시나핀산(sinapic acid)은 탈탄산반응(decarboxylation) 과정을 통하여 4-비닐시린골(4-vinylsyringol)로 전환이 될 수 있다. 이렇게 전환된 4-비닐시린골(4-vinylsyringol)은 유지에 대한 용해도가 높아지면서 유지에서 항산화제로 사용이 가능한 이점이 있다.

[0004] 높은 항산화력을 나타내는 시나핀산(sinapic acid)의 탈탄산반응(decarboxylation) 생성물인 4-비닐시린골(4-vinylsyringol)은 합성할 때 고온(120℃ 이상)을 필요로 하며 합성용매로 유독성의(toxic) 유기용매인 N,N-Dimethyl formamide(DMF)을 사용하게 된다. 이때 반응온도가 높게 되면 반응시 필요한 고온으로 특정반응기를 필요로 하게 되며, 반응 후 유독성의 DMF 용매의 사용 때문에 의약품, 화장품, 식품 등에 4-VS의 이용에 제약이 따르게 된다. 또한, 고온에서 오랜시간 반응할 경우 부산물(byproduct)로의 전환이 빠르게 일어나서 반응물이 붉은 색을 띄며, 4-비닐시린골(4-vinylsyringol)의 수율이 낮아지는 단점이 있다.

[0005] 이에 본 발명자들은 시나핀산(sinapic acid)을 높은 항산화력을 나타내는 4-비닐시린골(4-vinylsyringol; 4-VS)로의 전환을 화학적 촉매제를 이용하여 일반 유기용매인 에탄올에서 수행하고자 하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제공개공보 W02007-116432(2007.10.18.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 유기용매에 시나핀산(sinapic acid) 및 촉매를 첨가하여 탈탄산반응(decarboxylation)을 시키는 단계를 포함하는 4-비닐시린골(4-vinylsyringol)을 합성하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 유기용매에 시나핀산(sinapic acid) 및 촉매를 첨가하여 탈탄산반응(decarboxylation)을 시키는 단계를 포함하는 4-비닐시린골(4-vinylsyringol)을 합성하는 방법을 제공한다.

[0009] 상기 유기용매는 알코올(alcohol)인 것이 바람직하며, 메탄올(methanol) 또는 에탄올(ethanol)일 수 있고, 에탄올(ethanol)인 것이 가장 바람직하나, 이에 한정하지 않는다. 본 발명의 합성 방법에 의하면 유독성의(toxic) 용매(N,N-Dimethyl formamide, DMF 등) 대신에 일반유기용매인 에탄올 시스템에서 4-비닐시린골의 합성이 가능하다.

[0010] 상기 시나핀산(sinapic acid)은 유채종자 유래인 것일 수 있으나, 이에 한정하지 않는다. 본 발명의 합성 방법

의 출발물질로 유채박 추출물의 가수분해물에서 유래된 것을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 고순도의 시나핀산을 사용할 수 있으나, 이에 한정하지 않는다.

- [0011] 상기 촉매는 염기촉매제일 수 있고, 초산나트륨 3수화물(sodium acetate trihydrate; $C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$), 수산화나트륨(sodium hydroxide) 또는 수산화칼륨(potassium hydroxide)일 수 있으며, 초산나트륨 3수화물(sodium acetate trihydrate; $C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$)인 것이 가장 바람직하나, 초산나트륨 3수화물과 동일 또는 유사한 작용을 하여 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 적용 가능한 촉매는 모두 포함한다.
- [0012] 본 발명에서 사용된 촉매인 초산나트륨 3수화물은 기질인 상기 시나핀산의 총 중량에 대하여 10-30 중량% 함유하며, 반응시간이 34시간 미만일 경우 23~27 중량%를 함유하는 것이 바람직하고, 반응시간이 34시간 이상일 경우 13~17 중량% 함유하는 것이 바람직하나, 이에 한정하지 않는다.
- [0013] 상기 탈탄산반응(decarboxylation)은 반응온도가 10-100℃, 바람직하게는 70-80℃에서 일어날 수 있으며, 이에 한정하지 않는다. 본 발명의 합성 방법은 종래 120℃ 이상의 고온에서만 가능했던 4-비닐시린골 합성 반응을 온화한 조건에서 일어날 수 있도록 한 것이다.
- [0014] 상기 탈탄산반응은 반응시간이 10-60시간인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 12-54시간, 더욱 바람직하게는 24-50시간, 가장 바람직하게는 30-40시간인 것이나, 이에 한정하지 않는다.
- [0015] 본 명세서에서 사용된 용어, "촉매"는 반응속도를 증가 또는 감소시키는 효과를 나타내며 반응이 종료된 후에도 원래의 상태로 존재할 수 있는 물질을 말한다. 본 발명에 의한 촉매는 시나핀산의 탈탄산반응 속도를 증가시키는 효과가 있는 것을 말한다. 본 발명의 촉매를 이용하면 시나핀산의 탈탄산반응을 온화한 조건에서도 수행하는 것이 가능하다.
- [0016] 본 명세서에서 사용된 용어, "탈탄산반응(decarboxylation)"은 시나핀산(sinapic acid)의 카르복시기로부터 이산화탄소(CO_2)가 이탈되어 4-비닐시린골(4-vinylsyringol; 4-VS)를 합성하는 반응이다.
- [0017] 본 명세서에서 사용된 용어, "4-비닐시린골(4-vinylsyringol; 4-VS)"은 캐놀롤(canolol), 4-비닐-2,6-디메톡시페놀(4-vinyl-2,6-dimethoxyphenol)로도 지칭되며, 향라디칼, 항염증 등의 활성이 있는 것으로 알려져 있다 (H.Nowak et.al., Fat Sci.Technol., 94,149-152(1992); U.Wanasundara.et.al., J.Agric.Food Chem.,42,1285-1290(1994)).

발명의 효과

- [0018] 본 발명은 온화한 반응조건에서 에탄올을 용매로 하여 촉매제(초산나트륨 3수화물)를 사용하여 시나핀산로부터 4-비닐시린골을 합성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 합성 방법은 화학적 촉매제를 이용하여 온화한 반응조건에서 4-비닐시린골의 합성이 가능하고, 일반 유기용매를 사용하여 독성이 없는 4-비닐시린골을 얻을 수 있으므로, 회수되는 4-비닐시린골을 식품, 의약품 및 화장품 등에 안전하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명에 의한 시나핀산(sinapic acid)의 탈탄산반응(decarboxylation) 메커니즘을 나타낸 도이다.
- 도 2는 시나핀산(sinapic acid)의 4-비닐시린골(4-VS)로 전환을 위하여 촉매제(초산나트륨 3수화물)의 함량을 15, 20, 25 중량%로 취한 후 에탄올시스템에서 12시간 반응한 결과물을 나타낸 도이다.
- 도 3은 시나핀산(sinapic acid)의 4-비닐시린골(4-VS)로 전환을 위하여 촉매제(초산나트륨 3수화물)의 함량을 15, 20, 25 중량%로 취한 후 에탄올시스템에서 39시간 반응한 결과물을 나타낸 도이다.
- 도 4는 본 발명의 합성 방법에 따른 12시간과 34시간, 39시간, 54시간동안 반응한 반응물을 TLC 분석한 결과를 나타낸 도이다.
- 도 5는 촉매제(초산나트륨 3수화물)의 함량(15, 20, 25 중량%)에 따른 4-VS의 반응시간별 함량변화(yield, 중량%)를 액체크로마토그래피로 분석한 결과를 나타낸 도이다.
- 도 6은 촉매제(초산나트륨 3수화물)의 함량(15, 20, 25 중량%)에 따른 시나핀산(sinapic acid)의 반응시간별 함

량변화(yield, 중량%)를 액체크로마토그래피로 분석한 결과를 나타낸 도이다.

도 7은 촉매제(초산나트륨 3수화물)의 함량(15, 20, 25 중량%)에 따른 부산물(by-product)의 반응시간별 함량변화(yield, 중량%)를 액체크로마토그래피로 분석한 결과를 나타낸 도이다.

도 8은 촉매제(초산나트륨 3수화물)의 함량(15, 20, 25 중량%)에 따른 39시간 반응한 반응물을 액체크로마토그래피(275 nm)로 분석한 결과를 RP-HPLC 크로마토그램으로 나타낸 도이다.

도 9는 촉매제(초산나트륨 3수화물)의 함량(15, 20, 25 중량%)에 따른 12시간과 54시간 반응한 반응물들을 액체크로마토그래피(325 nm)로 분석한 결과를 RP-HPLC 크로마토그램으로 나타낸 도이다.

도 10은 촉매제(초산나트륨 3수화물)의 함량(15, 20, 25 중량%)에 따른 12시간과 54시간 반응한 반응물들을 액체크로마토그래피(275 nm)로 분석한 결과를 RP-HPLC 크로마토그램으로 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명을 하기 실시예에서 보다 상세하게 기술한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 권리범위를 제한하거나 한정하는 것이 아니다. 본 발명의 상세한 설명 및 실시예로부터 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자가 용이하게 유추할 수 있는 것은 본 발명의 권리범위에 속하는 것으로 해석된다.

[0021] <실시예 1> 4-비닐시린골(4-vinylsyringol)의 합성

[0022] 본 발명에 사용된 시나핀산(sinapic acid)은 순도 98%인 것을 사용하였다. 촉매제(초산나트륨 3수화물, sodium acetate trihydrate, $C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$)는 기질인 시나핀산(sinapic acid) 총 중량에 대하여 각각 15 중량%, 20 중량%, 25 중량% 함유하도록 하였다.

[0023] 구체적으로, 시나핀산(sinapic acid) 20 mg과 촉매제로 사용된 초산나트륨 3수화물(sodium acetate trihydrate, $C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$)의 양은 3, 4, 5 mg(15, 20, 25 중량%)으로 각각 다르게 하여 반응시켰다. 이때 일 반 에탄올(95% purity)을 1 mL씩 시험관에 취한 후 질소로 충전하고 작은 마그네틱 바(magnetic bar)를 이용하여 교반(stirring)하면서 75℃에서 반응시켰다.

[0024] 시나핀산은 탈탄산반응에 의하여 4-비닐시린골(4-Vinylsyringol; 4-VS)을 생성하였으며, 본 발명의 4-비닐시린골 합성 방법을 도 1에 간략히 나타내었다. 반응 12시간 후의 모습을 도 2에, 반응 39시간 후의 모습을 도 3에 나타내었다.

[0025] <실시예 2> 촉매제의 양에 따른 반응 결과의 확인 TLC 분석

[0026] 촉매제의 양에 따른 반응시간별 시나핀산, 4-VS, 부산물의 확인을 위하여 박층 크로마토그래피(Thin layer chromatography, TLC)분석을 하였다.

[0027] <2-1> 반응 조건

[0028] 순도 98%의 시나핀산 20 mg과 촉매제인 초산나트륨 3수화물(sodium acetate trihydrate, $C_2H_3NaO_2 \cdot 3H_2O$)을 기질인 시나핀산(sinapic acid) 총 중량에 대하여 각각 15 중량%, 20 중량%, 25 중량% 함유하도록 3 mg, 4 mg, 5 mg를 각각 첨가하였다. 일반 에탄올(95% purity)을 1mL씩 시험관에 취한 후 질소로 충전하고 작은 마그네틱 바를 이용하여 교반하면서 75℃에서 반응시켰다.

[0029] <2-2> 시나핀산과 4-VS, 부산물의 확인을 위한 박층 크로마토그래피(Thin layer chromatography, TLC)분석

[0030] 실시예 <2-1>의 반응 조건에 의한 반응 동안 12, 34, 39, 54시간마다 시료를 일정량 취하였다. 시나핀산, 탈탄산반응물인 4-VS, 부산물의 생성 확인을 위하여 TLC(TLC silica gel 60 F₂₅₄, 25 Aluminium sheets, 2020 cm, Merck KGaA, Darmstadt, Germany)분석을 하였다. 전개용매는 톨루엔(toluene):에틸아세테이트(ethyl acetat

e):포름산(formic acid)(5:4:1, v/v/v)의 혼합용액을 사용하였다. 전개 밴드(band)의 확인을 위하여 램프를 254nm로 하여, 시나핀산, 4-VS, 부산물의 전개 밴드를 확인하였다.

[0031] TLC 분석 결과를 도 4에 나타내었으며, 12, 34, 39, 54시간 반응 모두에서 출발물질인 시나핀산과 생성물질인 4-VS가 관찰되었다. 또한, 54시간 반응의 경우, 촉매제의 양이 기질(시나핀산) 총 중량의 20 중량%일 때, 부산물(By-product)이 밴드가 두드러지게 나타남을 확인하였다. 따라서, 본 발명의 합성 방법에 의해 4-VS가 생성되며, 촉매제의 양이 20 중량%이고 반응 시간이 54시간 이상일 경우 다른 반응 조건에 비하여 부산물이 많이 생성됨을 알 수 있었다(도 4).

[0032] <실시예 3> 촉매제의 양에 따른 반응 결과의 분석 - 액체크로마토그래피(HPLC)분석

[0033] 촉매제의 양에 따른 반응시간별 시나핀산, 4-VS, 부산물의 생성 변화를 정확히 분석하기 위하여, 액체크로마토그래피(HPLC)분석을 하였다.

[0034] <3-1> 시나핀산, 4-VS, 부산물의 함량 분석을 위한 액체크로마토그래피(HPLC)분석 방법

[0035] 실시예 <2-1>의 반응 조건에 의한 반응 동안 3, 6, 12, 24, 30, 34, 39, 48, 54, 60시간마다 시료를 일정량(50 μ l)을 취하여 메탄올 100 μ l을 첨가한 후 적절한 농도가 되도록 이동상의 용매로 희석하였다. 그리고 UV 검출기가 장착되어 있는 정상크로마토그래피(normal-phase HPLC system)에서 시나핀산과 4-VS의 함량을 분석하였다.

[0036] 정량을 위한 검량선을 이용하여, 합성되는 4-VS의 함량(yield, 중량%) 및 잔존하는 기질 시나핀산의 함량(yield, 중량%)을 계산하였다. 또한, 크로마토그래피상에서 머무름 시간(retention time) 41-42분에 나타나는 부산물(by-product)의 함량 정량은 4-VS의 검량선에 준하여 그 함량(yield, 중량%)을 계산하였다.

[0037] 이하에서 구체적인 분석 방법을 설명한다.

[0038] 정상액체크로마토그래피(normal-phase HPLC, Younglin, Anyang, Korea)에는 영린 SP930D 듀얼 펌프와 영린 UV/Vis 검출기가 장착되어 있다. UV 검출기는 시나핀산은 325nm에서 4-VS는 275nm에서 검출한다. 이동상은 (A) 0.02 M 암모늄 다이하이드로젠 포스페이트 버퍼(ammonium dihydrogen phosphate buffer)(pH 2.15):메탄올 (75:25, v/v)와 (B) 메탄올을 사용하였다. 초기 5분까지 (A)용매 100%로 용리하다가 10분까지 (A)용매 95%로 바뀌며 15분까지 유지한다. 다음 (A)용매는 30분까지 70%로 바뀌며 40분까지 유지한다. 그리고 50분까지 50%로 바뀌며 51분까지 100%로 바뀌어서 60분까지 유지하여 초기분석 용매상태로 전환한다. 분석에 사용한 컬럼은 Waters Nova-Pak[®] C18(4 m, 150x3.9 mm I.d., Waters, Milford, MA, USA)이며, 유량은 1 mL/min 이다. 시료 주입량은 10 μ l이었다.

[0039] <3-2> 촉매제의 양에 따른 반응시간별 4-VS 생성 변화 분석

[0040] 시나핀산 20 mg에 촉매제를 각각 3 mg(15 중량%), 4 mg(20 중량%), 5 mg(25 중량%) 첨가한 후 에탄올을 1 mL 첨가하여 75℃에서 반응시켰을 때 반응시간별로 생성되는 4-VS의 함량을 UV 검출기 275 nm에서 분석한 후, 실시예 <3-1>에 기재된 방법에 따라 계산된 함량(yield, 중량%)을 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 촉매제의 양에 따른 반응시간별 4-VS의 함량변화(yield, 중량%)를 도 5에 나타내었다.

[0041] 분석 결과, 24시간 반응하였을 때 4-VS의 함량은 촉매제 15, 20, 25 중량%를 사용하였을 때 각각 59.2 중량%, 55.7 중량%, 58.1 중량% 이었다. 34시간 반응에서는 각각 70.1 중량%, 59.4 중량%, 71.6 중량% 이었으며, 39시간 반응에서는 각각 74.9 중량%, 50.5 중량%, 67.3 중량% 이었다. 39시간 반응한 반응물들의 RP-HPLC 크로마토그램(275nm)을 도 8에 나타내었다.

표 1

[0042]

구분 (촉매제량)/ 반응시간(Hr)	4-VS mg/mL			4-VS Yield(중량%)		
	15 중량%	20 중량%	25 중량%	15 중량%	20 중량%	25 중량%
3	0.4	0.3	0.6	1.8	1.4	2.7
6	0.8	0.7	1.1	4.0	3.5	5.6

12	1.8	1.5	1.8	8.8	7.5	8.8
24	12.1	11.4	11.8	59.2	55.7	58.1
30	14.0	11.3	13.1	68.4	55.6	64.2
34	14.3	12.1	14.6	70.1	59.4	71.6
39	15.3	10.3	13.7	74.9	50.5	67.3
48	17.7	5.0	14.7	86.8	24.7	72.2
54	19.1	2.6	14.5	93.4	12.9	71.0
60	17.6	0.9	15.1	86.4	4.6	74.2

[0043] 표 1 및 도 5의 결과를 보면, 촉매제 20 중량%를 사용한 경우 4-VS의 생성이 34시간까지 59.4 중량% 생성되다가 이후 점차로 감소하는 경향을 나타내고 있으므로 반응시간이 증가할수록 촉매제 20 중량%를 사용하는 것은 오히려 생성물인 4-VS의 양을 감소시킬 수 있었다. 또한, 반응시간이 증가할수록 촉매제 15 중량%를 사용하였을 때 4-VS의 생성량이 가장 많음을 알 수 있었다.

[0044] <3-3> 촉매제의 양에 따른 반응시간별 시나핀산(기질)의 감소 변화 분석

[0045] 시나핀산 20 mg에 촉매제를 각각 3 mg(15 중량%), 4 mg(20 중량%), 5 mg(25 중량%) 첨가한 후 에탄올을 1 mL 첨가하여 75℃에서 반응시켰을 때 반응시간별로 감소하는 시나핀산(기질)의 함량을 UV 검출기 325 nm에서 분석한 후, 실시예 <3-1>에 기재된 방법에 따라 계산된 함량(yield, 중량%)을 하기 표 2에 나타내었다. 또한, 촉매제의 양에 따른 반응시간별 시나핀산의 함량변화(yield, 중량%)를 도 6에 나타내었다.

[0046] 분석 결과, 24시간 반응하였을 때 잔존하는 시나핀산의 함량은 촉매량이 각각 15, 20, 25 중량%일 때 각각 54.4 중량%, 57.7 중량%, 46.5 중량% 이었다. 39시간 반응하였을 때 각각 36.1 중량%, 28.4 중량%, 32.1 중량%의 시나핀산이 잔존하고 있다. 점차로 반응 시간이 증가함에 따라 54시간 반응하였을 때에는 잔존하는 시나핀산의 함량은 촉매량이 각각 15, 20, 25 중량%일 때 각각 26.3 중량%, 8.2 중량%, 21.9 중량% 이었다. 12시간, 54시간 반응한 반응물들의 RP-HPLC 크로마토그램(325nm)을 도 9에 나타내었다.

표 2

[0047]

구분 (촉매제량)/ 반응시간(Hr)	시나핀산 mg/mL			시나핀산 Yield(중량%)		
	15중량%	20 중량%	25 중량%	15 중량%	20 중량%	25 중량%
24	11.1	11.8	9.5	54.4	57.7	46.5
30	9.5	8.6	7.7	46.7	42.2	37.7
34	8.5	7.6	7.8	41.6	37.1	38.4
39	7.4	5.8	6.5	36.1	28.4	32.1
48	6.1	3.0	5.3	29.9	14.7	25.9
54	5.4	1.7	4.5	26.3	8.2	21.9
60	4.3	0.5	3.8	21.3	2.7	18.7

[0048] 표 1 및 도 6의 결과를 보면, 촉매량이 적은 15 중량%에서 잔존하는 시나핀산의 함량이 높은 경향을 나타내어 적은 촉매량에서 반응이 덜 진행됨을 알 수 있었다. 또한, 20 중량%의 촉매제를 사용한 경우에는 8.2 중량%의 시나핀산이 잔존하고 있어 25 중량%의 촉매제를 사용한 경우보다 잔존하는 기질의 양이 더 적었다. 이를 통해 20 중량%의 촉매제를 사용하면 시나핀산을 반응물로 하는 반응이 빨리 진행됨을 확인할 수 있었다.

[0049] <3-4> 촉매제의 양에 따른 반응시간별 부산물의 생성 변화 분석

[0050] 시나핀산 20 mg에 촉매제를 각각 3 mg(15 중량%), 4 mg(20 중량%), 5 mg(25 중량%) 첨가한 후 에탄올을 1 mL 첨가하여 75℃에서 반응시켰을 때 반응시간별로 생성되는 부산물(by-product, 머무름 시간 41-42 min)의 함량을 UV 검출기 275 nm에서 분석한 후, 실시예 <3-1>에 기재된 방법에 따라 4-VS의 정량에 준하여 계산된 함량(yield, 중량%)을 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 촉매제의 양에 따른 반응시간별 부산물 함량변화(yield, 중량%)를 도 7에 나타내었다. 도 8 내지 도 10의 크로마토그램에서 머무름 시간(retention time)이 41-42분에 나타

나는 피크는 반응시간이 길어짐에 따라 증가하는 부산물로 보여진다.

[0051] 분석 결과, 54시간 반응하였을 경우, 촉매량을 15 중량%로 사용하였을 때 부산물의 형성이 가장 낮았으며, 촉매량을 20 중량% 사용하였을 때 12.70 중량%로 부산물의 형성이 가장 높았다(도 7 및 도 9).

표 3

[0052]

구분 (촉매제량)/ 반응시간(Hr)	부산물 Yield(중량%)		
	15 중량%	20 중량%	25 중량%
3	0.0	0.0	0.0
6	0.0	0.0	0.0
12	0.0	0.0	0.0
24	0.00	0.22	0.00
30	0.00	2.71	0.67
34	0.27	3.43	1.01
39	0.52	4.89	1.31
48	0.99	10.51	2.26
54	1.75	12.70	2.76
60	1.94	12.72	3.55

[0053] <3-5> 촉매제의 양 및 반응 시간에 따른 반응 결과 종합 분석

[0054] 실시예 <3-2> 내지 <3-4>의 결과를 종합적으로 분석하였다.

[0055] 촉매제를 15 중량% 사용하여 반응한 경우, 4-VS의 함량은 34시간까지 부산물의 생성 없이 증가하다가 54시간 반응에서 4-VS의 함량은 가장 높게(93.4 중량%) 생성되었으며, 이때 부산물의 생성은 1.75 중량%, 잔존하는 시나핀산의 함량은 26.3 중량%를 나타내고 있다.

[0056] 촉매제 25 중량%를 사용하여 반응한 경우, 4-VS의 함량은 24시간까지 부산물의 생성 없이 증가하다가 34시간 반응에서 4-VS의 함량(71.6 중량%)이 가장 높았으며, 이때 부산물의 생성은 1.01 중량%, 잔존하는 시나핀산의 함량은 38.4 중량%를 나타내고 있다.

[0057] 촉매제 20 중량%를 사용하여 반응한 경우, 4-VS의 함량은 12시간까지 부산물의 생성 없이 증가하다가 34시간 반응에서 4-VS의 함량(59.4%)이 가장 높게 생성되었으며, 이때 부산물의 생성은 3.43 중량%, 잔존하는 시나핀산의 함량은 37.1 중량%를 나타내고 있다.

[0058] 또한, 촉매제를 20 중량% 사용한 경우, 34시간이후로 4-VS의 함량이 급격히 감소하는 경향을 나타내었으며, 반면에 부산물의 생성을 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이로써 탈탄산 반응 생성물인 4-VS가 부산물로 전환됨을 확인할 수 있었고, 이때 반응물의 색은 점차로 주황빛을 나타내고 있었다.

[0059] 따라서 4-VS의 합성을 위하여 반응시간을 길게 할 경우, 4-VS의 함량은 증가하면서 부산물의 생성은 낮은 15 중량% 촉매제가 좀 더 적합하며, 반응시간을 줄이고자 할 경우, 촉매제의 양을 25 중량%로 하여 34시간 반응하였을 때 4-VS의 함량이 71.6 중량%를 나타내 적합함을 알 수 있었다.

[0060] <비교예> 촉매를 사용하지 않은 경우 4-비닐시린골의 합성 반응

[0061] 촉매를 사용하지 않은 유채유의 정제 반응에서 4-비닐시린골이 소량 생성됨을 나타낸 논문이 있다(Harbaum-Piayda 등의 'New polyphenolic compounds in commercial deodistillate and rapeseed oils', Food chemistry, v.123, no.3, pp.607-615 (2010)). 이 논문에서, 유채유를 정제(증류 등)할 때 정제유로부터 증류되어 나온 부산물(deodistillates)중에 4-비닐시린골 및 4-비닐시린골 이합체(dimer)가 함유되어 있다. 이들은 고온에서 증류할 때 생성되며, 4-비닐시린골의 함량은 전체 중량에 대하여 0.02중량% 내외이고, 4-비닐시린골 이합체(dimer)의 함량은 전체 중량에 대하여 0.35%(~3.50g/kg)임을 나타내고 있다.

[0062] 또한, 유채를 고온압착하여 4-비닐시린골이 생성할 수 있음을 개시한 문헌이 있다(Anna Koski 등의 'Processing of rapeseed oil: effects on sinapic acid derivative content and oxidative stability', European food research and technology, v.217, no.2, pp.110-114 (2003)). 이 문헌에 의하면, 고온압착한 원유(crude oil)

에서 생성된 4-비닐시린골의 함량이 시나핀산 중량에 대하여 0.0629 중량% (629mg/1kg, 629ppm)임을 나타내고 있다.

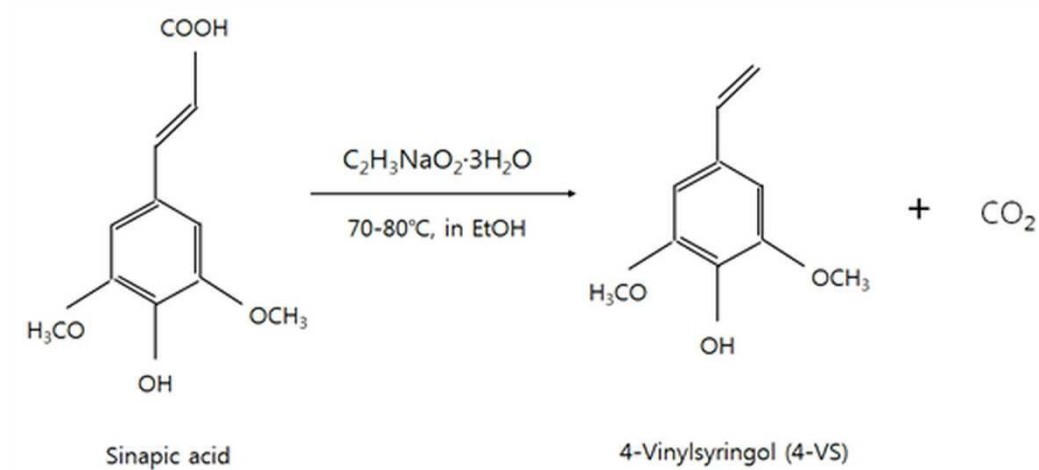
[0063] 따라서, 촉매를 사용하지 않은 경우 매우 소량의 4-비닐시린골이 합성되고 고온압착 조건이 필요하다는 문제점이 있는데, 본 발명에 따른 합성반응은 4-비닐시린골이 전체 중량에 대하여 70중량% 이상 생성되는 고수율의 합성방법일 뿐만 아니라 온화한 조건에서도 수행이 가능하므로 4-비닐시린골을 합성하는 매우 유용한 방법임을 알 수 있다.

부호의 설명

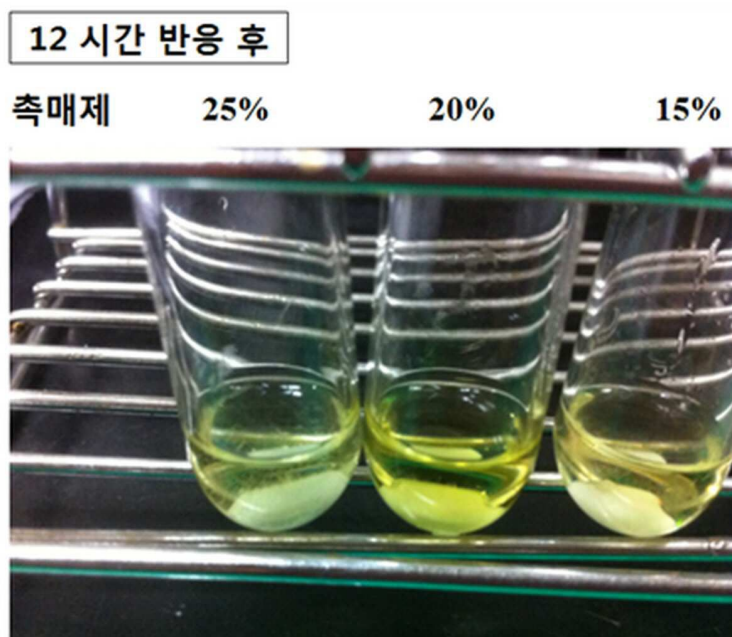
[0064] 4-VS : 4-vinylsyringol (4-비닐시린골)

도면

도면1



도면2



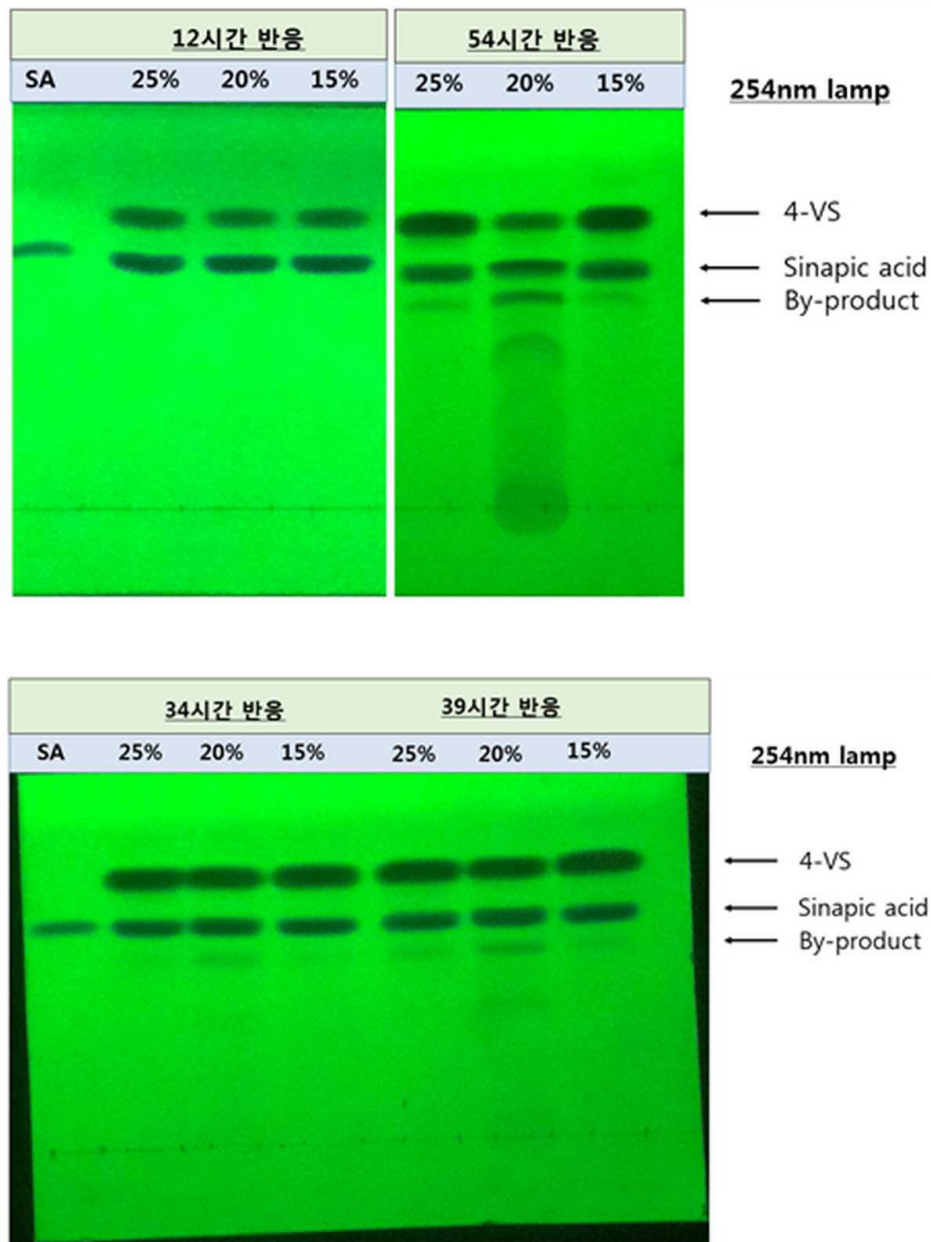
도면3

39 시간 반응 후

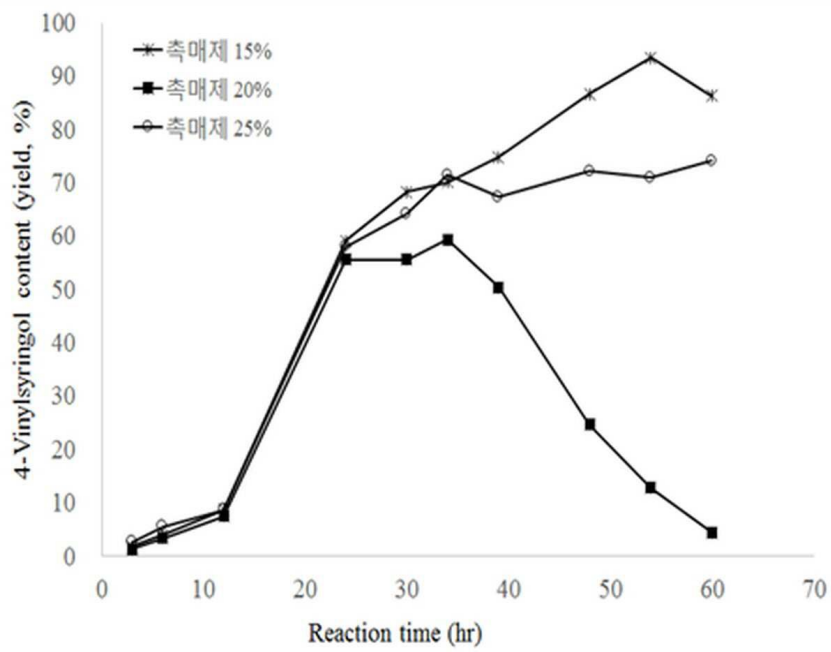
촉매제 25% 20% 15%



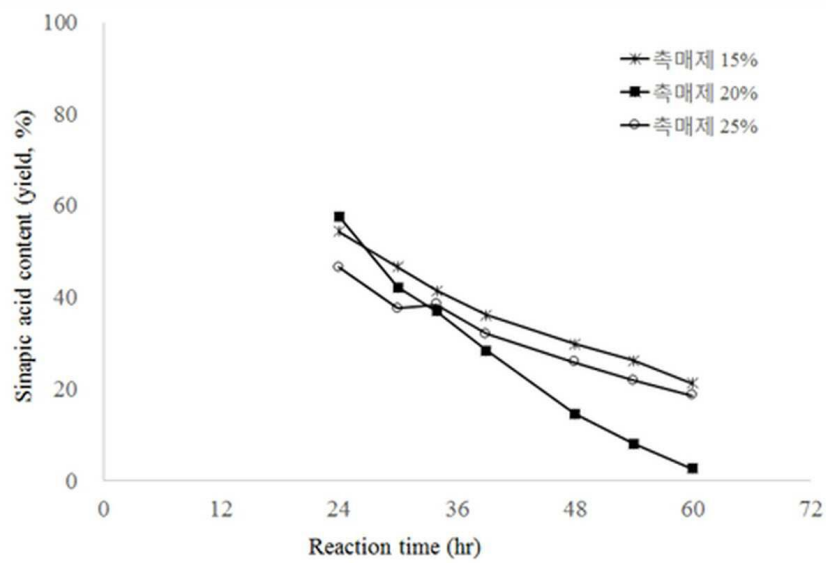
도면4



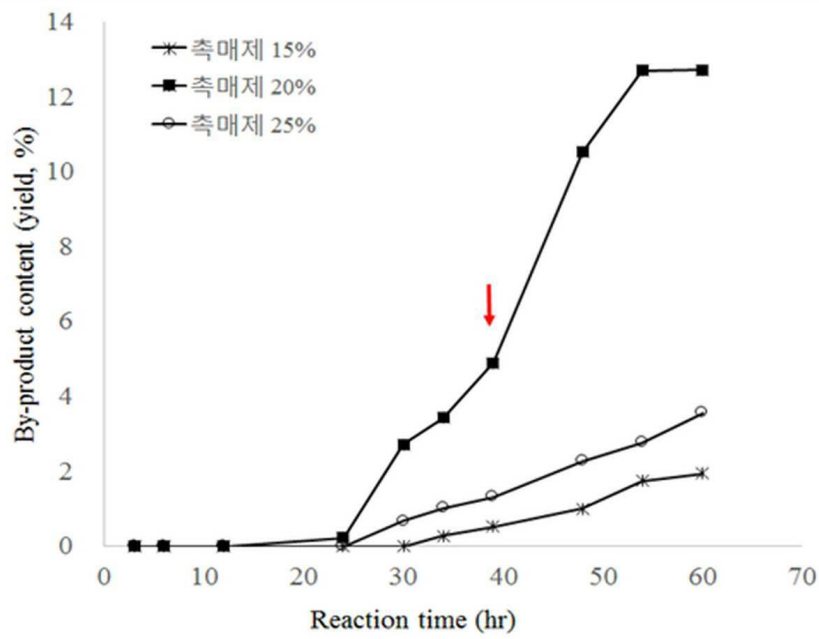
도면5



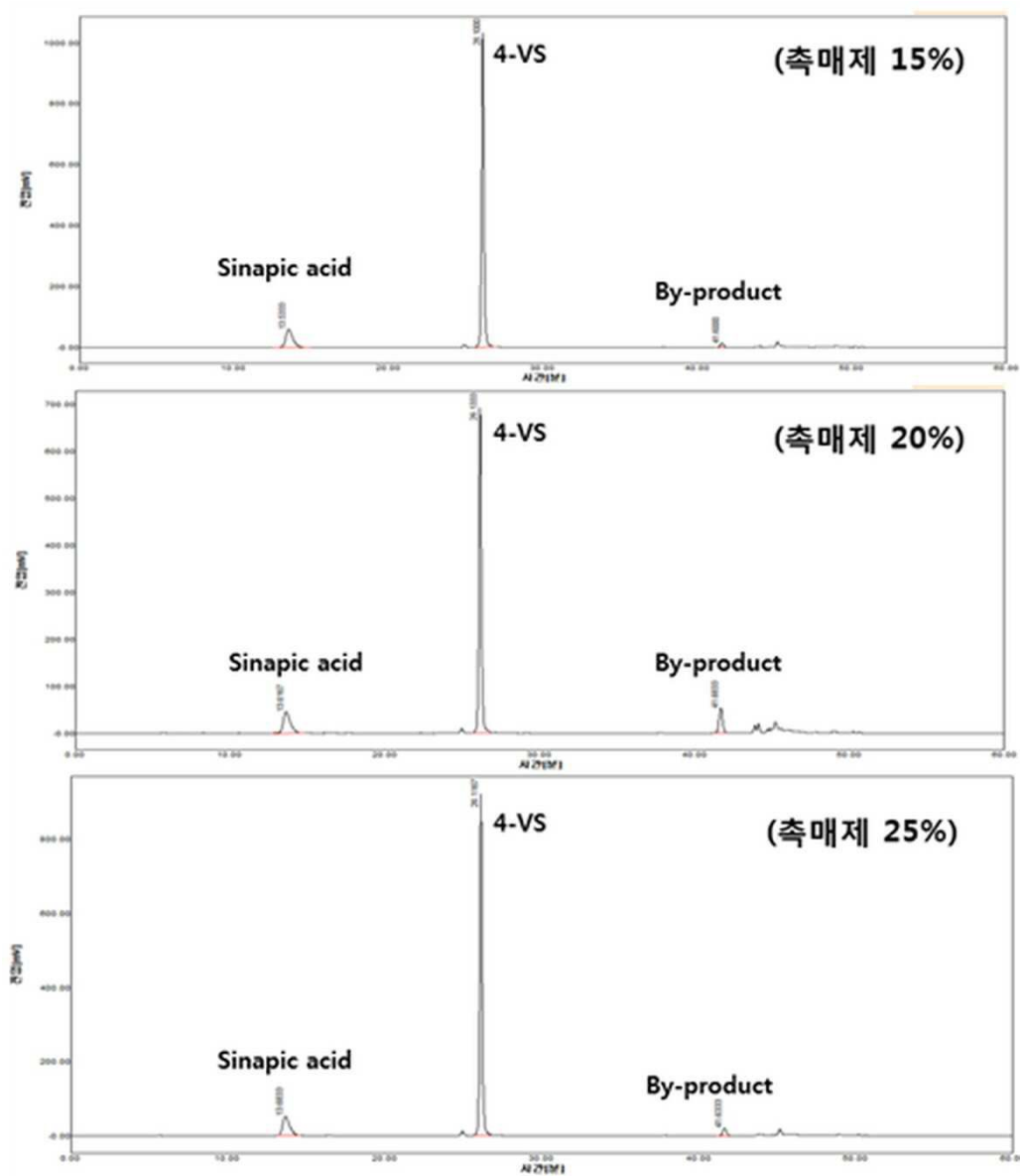
도면6



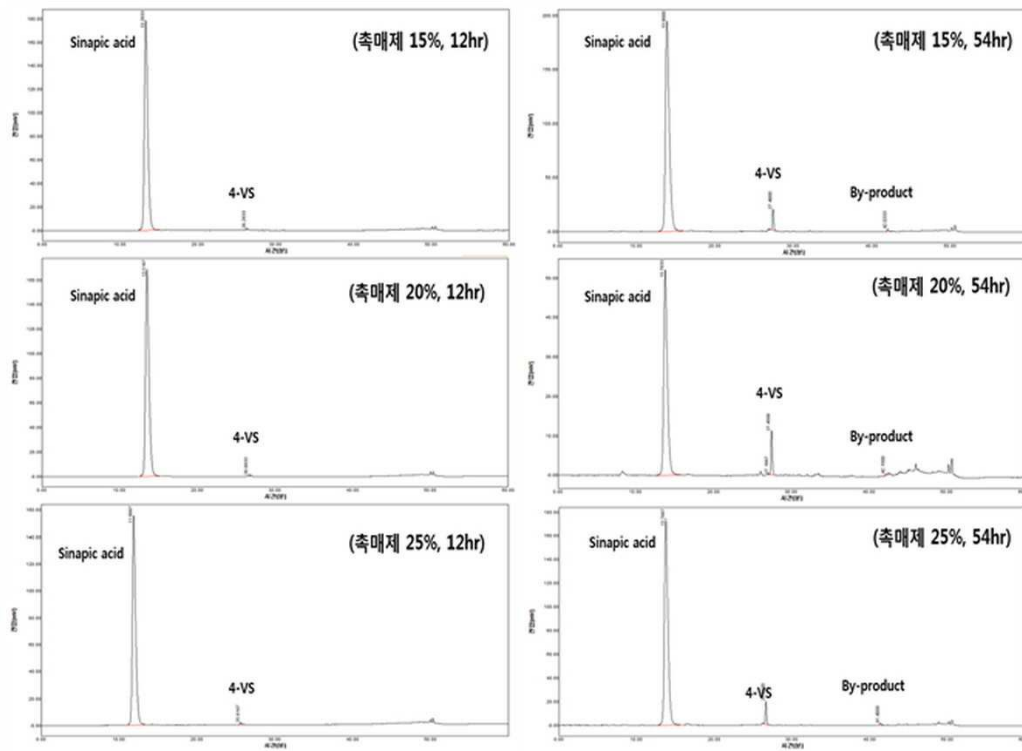
도면7



도면8



도면9



도면10

