

SINTESIS ESTER ASAM SINAMAT MENGGUNAKAN VARIASI KATALIS ASAM

SYNTHESIS OF CINNAMIC ACID ESTERS USING DIFFERENT ACID CATALYSTS

La Ode Kadidae^{1)*}, Ruslin²⁾, Laily Nurliana¹⁾ dan Laode Abdul Kadir¹⁾

¹Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Halu Oleo, Kendari, Indonesia

²Fakultas Farmasi Universitas Halu Oleo, Kendari, Indonesia

*Email: lkadidae@gmail.com

Diterima: 31 Mei 2020. Disetujui: 4 Juni 2020. Dipublikasikan: 9 Juni 2020

Abstrak: Sintesis ester sinamat dengan mereaksikan asam sinamat dan senyawa-senyawa alkohol telah dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui kinerja katalis heterogen, nafion, sebagai katalis asam pada sintesis ester-ester sinamat dibandingkan dengan katalis homogen yang lazim digunakan yakni H₂SO₄ dan p-TsOH. Metode yang digunakan adalah reaksi esterifikasi Fischer yang berlangsung pada suhu 100 °C selama 18 sampai dengan 48 jam. Progres reaksi diikuti menggunakan TLC dan hasil-hasil reaksi dianalisis dengan ¹H NMR. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan sikloheksanol sebagai pereaksi memberikan hasil yang sangat signifikan ketika menggunakan katalis homogen, baik itu H₂SO₄ maupun p-TsOH dimana lebih dari 85% produk diperoleh. Dengan menggunakan Nafion, sebagai katalis hanya 31% produk berhasil diperoleh apabila menggunakan kondisi yang sama dengan yang diterapkan saat menggunakan katalis homogen. Pada saat reaksi berlangsung lebih lama yaitu 48 jam hasil reaksi meningkat menjadi 78%. Hal yang menarik adalah ketika fenetil ester digunakan sebagai pereaksi menggantikan sikloheksanol, maka hasil yang diperoleh dari ketiga jenis katalis di atas 90%. Hal ini menunjukkan bahwa Nafion adalah katalis heterogen yang cukup menjanjikan untuk digunakan pada reaksi esterifikasi asam sinamat dan turunannya.

Kata kunci: Esterifikasi, asam sinamat, sikloheksanol, fenetil alcohol, katalis heterogen, nafion

Abstract: The synthesis of cinnamic acid esters using cinnamic acid and alcohols as starting materials has been conducted. The aim of this study was to assess the performance of heterogeneous catalyst, nafion, as acid catalyst in synthesizing cinnamic acid esters in comparison with common homogeneous acid catalysts, namely hydrogen sulfuric acid and p-TsOH. The method used was Fischer esterification reaction and the reaction took place at 100 °C and run for 18 to 48 hours. The progress of reactions was traced using TLC and the products of the reactions were analyzed with ¹H NMR. The results showed that using cyclohexanol as the reagent, the reaction proceeded excellently for homogeneous catalysts giving the expected ester products to more than 85%. Nafion, on the other hand, gave only 31% of the product when employing the same conditions applied for the homogeneous catalysts. The isolated product increased more than two-fold when the reaction time lasted for 48 hour to be 78%. However, the use of phenethyl alcohol as the reagents surprisingly gave comparable results for all the three catalysts. Each of them produced more than 90% of esters as isolated products. It is obvious that Nafion would be a promising catalyst for the synthesis of cinnamic ester derivatives.

Keywords: Esterification, cinnamic acid, cyclohexanol, phenethyl, alcohol, heterogeneous catalyst, nafion

PENDAHULUAN

Asam sinamat dan turunannya adalah senyawa-senyawa yang tersedia di alam yang memiliki fungsi-fungsi yang sangat esensial sebagai kandungan bahan makanan sehat dan tujuan-tujuan medis. Senyawa-senyawa ini diyakini memiliki aktivitas sebagai antioksidan dan antimikroba [1], antiinflamasi [2], antikanker [3], dan anti obesitas [4]. Penelitian di bidang organik sintesis terhadap turunan sinamat juga telah berkembang. Asam sinamat merupakan analog dari metil sinamat, yang termasuk dalam jalur turunan asam shikimat. Asam sinamat dan analog alaminya dikenal sebagai pengobatan kanker selama beberapa abad. Ginsenosida Rg1 dari ginseng, asam sinamat dari Xuanshen, dan tanshinon IIA dari Danshen (RCT)

merupakan pengobatan tradisional untuk menjaga agar tetap awet muda dan menjaga keseimbangan seluruh tubuh untuk mencegah penyakit [5].

Turunan asam sinamat lainnya adalah asam kafeat, sinamida, sinamoil ester, hidrazid sinamat. Senyawa-senyawa turunan asam sinamat tersebut, baik natural maupun sintesis, telah dilakukan pengujian antikanker [6]. Sementara itu, salah satu pembuatan kumarin adalah dengan hidrolisis asam sinamat dan fenol menggunakan asam kuat [7]. Senyawa turunan kumarin telah lama dikenal memiliki aktivitas biologi yang luas, seperti antiinflamasi, antioksidan, anti-aging, dan antikanker. Eskuletin berpotensi paling baik diantara kumarin lainnya sebagai penangkap radikal pada pengujian antioksidan [8]. [2] melaporkan sintesis

asam sinamat dengan tionil klorida menghasilkan halida asam. Halida asam ini dapat direaksikan dengan alkohol sehingga menjadi ester sinamat (sinamoil ester). Ester sinamat merupakan kelompok agen antikanker. Beberapa ester sinamat yang diisolasi dari propolis Belanda, benzilkafeate, fenetilkafeate, dan sinamoilkafeate, memiliki potensi sebagai agen anti proliferasi terhadap karsinoma usus besar 26L5 dengan nilai EC₅₀ berturut-turut 0,288, 1,76, dan 0,114 µg/mL. Fenetilkafein (*caffeic acid phenethyl ester*, CAPE) memiliki beberapa aktivitas biologi, yaitu antioksidan, antiinflamasi, dan menghambat pertumbuhan tumor [9].

Pada dasarnya senyawa-senyawa turunan asam sinamat terdapat hampir di semua tanaman akan tetapi kuantitasnya sangat kecil [4], [10]. Untuk itu kita tidak bisa hanya mengandalkan hasil-hasil yang dikumpulkan dari metode isolasi dari berbagai bagian tanaman saja. Untuk memperkaya atau meningkatkan jumlah produksi dari senyawa-senyawa yang sangat penting ini maka metode sintesis kimia adalah suatu hal yang bijak dan mutlak harus ditempuh.

Esterifikasi adalah salah satu metode sederhana untuk mengubah asam-asam organik dalam hal ini asam-asam karboksilat menjadi senyawa turunan esternya. Esterifikasi dengan bantuan katalis asam adalah hal yang lumrah dalam membuat ester [11]. Pada laporan hasil penelitian ini, tiga jenis katalis asam digunakan sebagai katalis dalam mensintesis ester sinamat. Ketiga jenis katalis asam tersebut adalah asam sulfat, *p*-TsOH dan Nafion. Asam sulfat dan asam tosilat adalah jenis katalis homogen. Sedangkan Nafion-R adalah jenis katalis heterogen. Dalam penelitian ini asam sinamat merupakan satu-satunya pereaksi turunan asam karboksilat yang dipakai sedangkan alkohol yang digunakan ada dua senyawa yaitu sikloheksanol dan fenetil alkohol.

Penggunaan katalis homogen lebih banyak digunakan ketimbang katalis heterogen. Akhir-akhir ini pemanfaatan katalis heterogen telah menarik simpati dari para peneliti untuk dikembangkan karena memiliki beberapa kelebihan tersendiri terutama dalam hal penggunaan kembali (*reuse catalyst*) [12]. Hal ini terkait dengan kemudahan untuk memisahkannya dari produk reaksi yang terbentuk [13]. Penelitian yang dilaporkan ini masih berupa laporan hasil dari studi pendahuluan yang bertujuan untuk melihat kemampuan Nafion sebagai katalis heterogen dalam reaksi esterifikasi asam sinamat dengan alkohol karena sepanjang pengetahuan kami penggunaan Nafion sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi masih sangat kurang [14]. Sedangkan untuk laporan tentang penggunaan makromolekul ini sebagai katalis dalam pembuatan ester sinamat dan turunannya kami belum temukan.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam sintesis ester-ester sinamat adalah asam sinamat (Sigma), cyclohexanol (Sigma), dietil eter (Sigma), *n*-heksan (Sigma), etil asetat (Sigma), Na₂SO₄ 1 N (teknis), *phenethyl alcohol* (Sigma), silica gel 60N (Sigma), plat silica Kieselgel 60 F₂₅₄ (Sigma), *p*-TsOH (Sigma), H₂SO₄ (Sigma), Nafion (Sigma). Alat-alat utama yang digunakan adalah Iwaki Rotary Evaporator REN-1000 dengan pengurangan tekanan, seperangkat alat distilasi, seperangkat alat refluks, kolom kromatografi grafitasi, gelas kimia berbagai ukuran, JEOL NMR dari JNM-LA400 MHz.

METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia FMIPA Universitas Halu Oleo Kendari. Secara umum proses yang berlangsung adalah reaksi esterifikasi yang dilakukan dengan pencampuran pereaksi pada suhu tetap (refluks) selama 18 sampai dengan 48 jam. Pereaksi yang dicampurkan adalah asam sinamat sebagai pereaksi pembatas dan sikloheksanol atau *phenethyl alcohol* sebagai pereaksi berlebih sekaligus bertindak sebagai pelarut. Dari setiap pencampuran reaksi ditambahkan katalis H₂SO₄, *p*-TsOH, atau Nafion-R sebagai katalis dengan kuantitas yang kecil. Setelah reaksi dihentikan maka produk yang diharapkan dimurnikan. Produk murni yang diperoleh dikirim untuk analisis struktur menggunakan ¹H NMR di Laboratorium *Molecular Design Division of Material Chemistry Kanazawa University* Jepang.

Sintesis Sikloheksil Sinamat dengan *p*-TsOH sebagai Katalis [9]

Sebanyak 1,481 g asam sinamat (10 mmol) ditambahkan ke dalam labu leher tiga alas bulat (volume 50 mL) yang telah diseting pada suatu reaktor yang terhubung dengan *system reflux*, dan di atas *hotplate* dan pendingin air. Selanjutnya 3,76 mL sikloheksanol (kerapatan 0,95 g/mL; kemurnian 98%) ditambahkan dengan menggunakan *syringe* 5 mL. Terakhir, sebanyak 0,101 g (0,58 mmol) *p*-TsOH ditambahkan. Campuran reaksi direfluks selama 18 jam dengan medium penangas minyak pada suhu 100 °C sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet. Setelah 18 jam, campuran hasil reaksi didinginkan pada suhu kamar dan dicuci dengan larutan garam sodium sulfat sebanyak 3 kali (masing-masing 10 mL), kemudian lapisan organik dipisahkan, diuapkan dengan pompa vakum yang dilengkapi dengan pengurangan tekanan.

Sintesis Sikloheksil Sinamat dengan H₂SO₄ sebagai Katalis [9]

Sebanyak 1,483 g asam sinamat (10 mmol) ditambahkan ke dalam labu leher tiga alas bulat (volume 50 mL) yang telah diseting pada suatu

reaktor yang terhubung dengan *system reflux*, dan di atas hotplate dan pendingin air. Selanjutnya 3,72 mL sikloheksanol (kerapatan 0,95 g/mL; kemurnian 98%) ditambahkan dengan menggunakan *syringe* 5 mL. Terakhir, sebanyak 0,062 g (0,50 mmol) H₂SO₄ ditambahkan. Campuran reaksi direfluks selama 18 jam dengan medium penangas minyak pada suhu 100 °C sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet. Setelah 18 jam, campuran hasil reaksi didinginkan pada suhu kamar dan dicuci dengan larutan garam sodiumsulfat sebanyak 3 kali (masing-masing 10 mL), kemudian lapisan organik dipisahkan kemudian diuapkan dengan pompa vakum yang dilengkapi dengan pengurangan tekanan.

Sintesis Sikloheksil Sinamat dengan Nafion sebagai Katalis [9]

Sebanyak 1,483 g asam sinamat (10 mmol) ditambahkan ke dalam labu leher tiga alas bulat (volume 50 mL) yang telah diseting pada suatu reaktor yang terhubung dengan *system reflux*, dan di atas hotplate dan pendingin air. Selanjutnya 3,72 mL sikloheksanol (kerapatan 0,95 g/mL; kemurnian 98%) ditambahkan dengan menggunakan *syringe* 5 mL. Terakhir, sebanyak 1,5 g Nafion ditambahkan. Campuran reaksi direfluks selama 18 jam dengan medium penangas minyak pada suhu 100 °C sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet. Setelah 18 jam, campuran hasil reaksi didinginkan pada suhu kamar dan dicuci dengan larutan garam sodiumsulfat sebanyak 3 kali (masing-masing 10 mL), kemudian lapisan organik dipisahkan kemudian diuapkan dengan pompa vakum yang dilengkapi dengan pengurangan tekanan.

Sintesis Fenetil Sinamat dengan H₂SO₄ sebagai Katalis [9]

Sebanyak 1,483 g asam sinamat (10 mmol) ditambahkan ke dalam labu leher tiga alas bulat (volume 50 mL) yang telah diseting pada suatu reaktor yang terhubung dengan *system reflux*, dan di atas hotplate dan pendingin air. Selanjutnya 4,276 g (35 mmol) Fenetil alkohol ditambahkan dengan menggunakan pipet Pasteur. Terakhir, sebanyak 0,062 g (0,50 mmol) H₂SO₄ ditambahkan. Campuran reaksi direfluks selama 18 jam dengan medium penangas minyak pada suhu 100 °C sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet. Setelah 18 jam, campuran hasil reaksi didinginkan pada suhu kamar dan dicuci dengan larutan garam sodiumsulfat sebanyak 3 kali (masing-masing 10 mL), kemudian lapisan organik dipisahkan kemudian diuapkan

dengan pompa vakum yang dilengkapi dengan pengurangan tekanan.

Sintesis Fenetil Sinamat dengan p-TsOH sebagai Katalis [9]

Sebanyak 1,483 g asam sinamat (10 mmol) ditambahkan ke dalam labu leher tiga alas bulat (volume 50 mL) yang telah diseting pada suatu reaktor yang terhubung dengan *system reflux*, dan di atas hotplate dan pendingin air. Selanjutnya 4,276 g (35 mmol) Fenetil alkohol ditambahkan dengan menggunakan pipet Pasteur. Terakhir, sebanyak 0,062 g (0,50 mmol) p-TsOH ditambahkan. Campuran reaksi direfluks selama 18 jam dengan medium penangas minyak pada suhu 100 °C sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet. Setelah 18 jam, campuran hasil reaksi didinginkan pada suhu kamar dan dicuci dengan larutan garam sodiumsulfat sebanyak 3 kali (masing-masing 10 mL), kemudian lapisan organik dipisahkan kemudian diuapkan dengan pompa vakum yang dilengkapi dengan pengurangan tekanan.

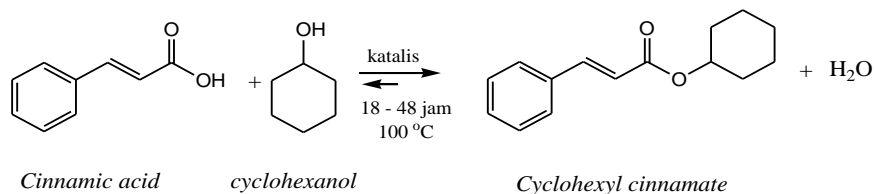
Sintesis Fenetil Sinamat dengan Nafion sebagai Katalis [9]

Sebanyak 1,483 g asam sinamat (10 mmol) ditambahkan ke dalam labu leher tiga alas bulat (volume 50 mL) yang telah diseting pada suatu reaktor yang terhubung dengan *system reflux*, dan di atas hotplate dan pendingin air. Selanjutnya 4,276 g (35 mmol) Fenetil alkohol ditambahkan dengan menggunakan pipet Pasteur. Terakhir, sebanyak 1,5 g Nafion ditambahkan. Campuran reaksi direfluks selama 18 jam dengan medium penangas minyak pada suhu 100 °C sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet. Setelah 18 jam, campuran hasil reaksi didinginkan pada suhu kamar dan dicuci dengan larutan garam sodiumsulfat sebanyak 3 kali (masing-masing 10 mL), kemudian lapisan organik dipisahkan kemudian diuapkan dengan pompa vakum yang dilengkapi dengan pengurangan tekanan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis senyawa sikloheksil sinamat dengan variasi katalis

Sintesis senyawa ester dari asam sinamat dan alkohol dimungkinkan berlangsung lebih cepat dengan hasil optimal dengan keterlibatan katalis dalam proses reaksinya. Reaksi esterifikasi antara asam sinamat (10 mmol) dengan sikloheksanol (35 mmol) ditunjukkan pada Gambar 1 dan hasil-hasil yang diperoleh ditampilkan dalam Tabel 1.



katalis: *p*-TsOH, H₂SO₄ atau Nafion-R

Gambar .1 Reaksi esterifikasi antara asam sinamat dengan sikloheksanol

Tabel 1. Hasil reaksi antara asam sinamat dengan sikloheksanol

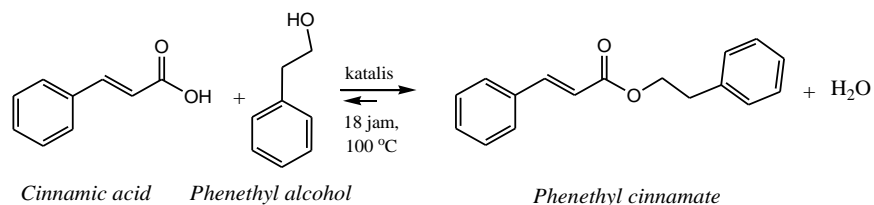
No	Waktu (Jam)	Suhu (°C)	Acid (catalyst), (mmol) atau gram	Produk (g)	Yield (%)
1	18	100	<i>p</i> -TsOH, 0.5 mmol	2.355 g	> 99
2	18	100	H ₂ SO ₄ , 0.5 mmol	1.943 g	84.5
3	18	100	Nafion, 1.5 g	722 mg	31.35
4	48	100	Nafion, 1.5 g	1.799 g	78.11

Terlihat pada Tabel 1 bahwa reaksi pada nomor 1 dan 2 yang masing-masing menggunakan katalis asam tosilat menghasilkan produk hampir 100% dan dengan asam sulfat sekitar 85%. Kondisi reaksi dengan suhu 100 °C dan lama reaksi 18 jam dapat dikatakan sebagai kondisi optimum untuk reaksi-reaksi tersebut. Hal yang berbeda terjadi pada reaksi nomor 3. Pada kondisi reaksi yang sama dengan nomor 1 dan 2, tampak bahwa produk yang dihasilkan masih sangatlah kecil yaitu 31%. Upaya untuk meningkatkan hasil reaksi telah ditempuh dengan memperpanjang waktu reaksi menjadi 48 jam. Terbukti bahwa waktu kontak yang lama antara senyawa-senyawa pereaksi dengan kehadiran Nafion-R sebagai katalis dapat meningkatkan lebih

dari dua kali hasil reaksi yang diperoleh yakni menjadi 78%. Sedikitnya hasil diperoleh pada suhu 100 °C kemungkinan berhubungan dengan struktur dari Nafion-R yang *bulky* dibandingkan dengan asam sulfat maupun asam tosilat. Hal ini terkait dengan efektivitas interaksi antara situs situs aktif pada Nafion-R yang secara sterik terhalang dibandingkan katalis yang lebih kecil struktur molekulnya.

Sintesis Senyawa Fenetil Sinamat dengan Variasi Katalis

Reaksi esterifikasi antara asam sinamat (10 mmol) dengan fenetil alkohol (35 mmol) ditunjukkan pada Gambar 2 dan hasil-hasil yang diperoleh ditampilkan dalam Tabel 2.



katalis: *p*-TsOH, H₂SO₄ atau Nafion-R

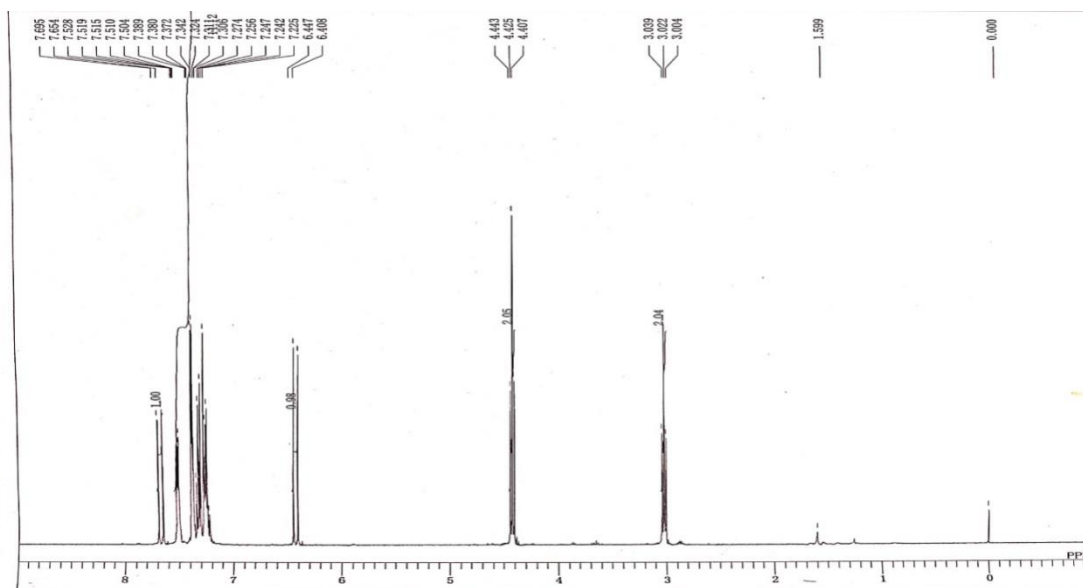
Gambar.2 Reaksi esterifikasi antara asam sinamat dengan fenetil alkohol

Tabel 2. Hasil reaksi antara asam sinamat dengan fenetil alkohol

No	Waktu (jam)	T (°C)	Acid (catalyst), (mmol) or gram	Produk (g)	Yield (%)
1	18	100	<i>p</i> -TsOH, 0.5 mmol	2.45 g	97.1
2	18	100	H ₂ SO ₄ , 0.5 mmol	2.354 g	93.33
3	18	100	Nafion, 1.5 g	2.349 g	92.73

Berdasarkan Tabel 2, tampak jelas terlihat bahwa untuk kondisi yang sama pada reaksi esterifikasi antara asam sinamat dan fenetil alkohol dengan menggunakan katalis yang berbeda

menunjukkan hasil reaksi yang sangat memuaskan karena semuanya di atas 90%. Yang paling menarik di sini tentu saja adalah penggunaan Nafion-R sebagai katalis. Hasil yang lebih tinggi ditunjukkan



Gambar. 4 Spektrum ^1H NMR fenetil sinamat

KESIMPULAN

Pada dasarnya Nafion-R dapat berfungsi sebagai katalis heterogen dalam reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan senyawa-senyawa turunan alkohol. Hal ini dapat dilihat pada reaksi esterifikasi antara asam sinamat dengan sikloheksanol yang memberikan hasil sebesar 78% maupun fenetil alkohol yang memberikan hasil yang cukup signifikan yakni sekitar 93% yield. Fakta ini menjanjikan dan memberi harapan baru untuk melakukan sintesis ester-ester sinamat yang berperan penting sebagai senyawa-senyawa bahan pangan maupun senyawa bahan obat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kami sampaikan kepada **Prof. Dr. Mitsunori Honda** selaku Kepala Laboratorium *Molecular Design Division of Material Chemistry Kanazawa University* yang telah mengizinkan senyawa kami dianalisis dengan NMR yang ada di laboratoriumnya.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Sova, M. (2012). Antioxidant and Antimicrobial Activities of Cinnamic Acid Derivatives. *Mini-Reviews Med. Chem.*, 12(8), 749–767.
- [2] Da Silveira E Sá, R. D. C., Andrade, L. N., De Oliveira, R. D. R. B. and De Sousa, D. P.. (2014). A review on anti-inflammatory activity of phenylpropanoids found in essential oils. *Molecules*, 19(2), 1459–1480.
- [3] Anantharaju, P. G., Gowda, P. C., Vimalambike, M. G. and Madhunapantula., S. V. (2016). An overview on the role of dietary phenolics for the treatment of cancers. *Nutrition*

Journal, 15(1).

- [4] Alam, M. A., Subhan, A., Hossain, N., Hossain, H., Reza, M., Rahman, H. M., Ullah., M. M. (2016). Hydroxycinnamic acid derivatives: A potential class of natural compounds for the management of lipid metabolism and obesity. *Nutrition and Metabolism*, 13(1).
- [5] Guzman., J. D. (2014). Natural cinnamic acids, synthetic derivatives and hybrids with antimicrobial activity. *Molecules*, 19(12), 19292–349.
- [6] Takao, K., Toda, K., Saito, T. and Sugita, Y. (2017). Synthesis of amide and ester derivatives of cinnamic acid and its analogs: Evaluation of their free radical scavenging and monoamine oxidase and cholinesterase inhibitory activities. *Chem. Pharm. Bull.*, 65(11) 1020–1027.
- [7] Pathiranage, A. L., Martin, L. J., Osborne, M. and Meaker, K. (2018). Esterification , Purification and Identification of Cinnamic Acid Esters. *J. Lab. Chem. Educ.*, 6(5), 156–158.
- [8] Sasaki, A., Yamano, Y., Sugimoto, S., Otsuka, H., Matsunami, K., and Shinzato. T. (2018). Phenolic compounds from the leaves of *Breynia officinalis* and their tyrosinase and melanogenesis inhibitory activities. *J. Nat. Med.*, 72(2), 381–389.
- [9] Zhou, K., Chen, D., Li, B., Zhang, B., Miao, F., and Zhou, L. (2017). Bioactivity and structure-activity relationship of cinnamic acid esters and their derivatives as potential antifungal agents for plant protection. *PLoS One*, 12(4).
- [10] Gaikwad, N., Nanduri, S., and Madhavi, Y. V.. (2019). Cinnamamide: An insight into the

- pharmacological advances and structure–activity relationships. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 181.
- [11] Zhao, B., Wang, M., Wang, X., Yu, P., Wang, N., and Li, F. (2019). Synthesis and characterization of novel porphyrin-cinnamic acid conjugates. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 223.
- [12] Arai, M., and Zhao, F. (2015). Metal catalysts recycling and heterogeneous/homogeneous catalysis. *Catalysts*, 5(2), 868–870.
- [13] Martin, G., Pereira, G., Pettersson, C., Saxén, F., Murzin, H., Rodrigues, A., and Tapio, S. (2015). Combination of Reaction and Separation in Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Ethylformate. *Chem. Eng. Technol.*, 38(5), 804–812.
- [14] Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., Martínez-Silvestre, S., and Velty, A.. (2013). Preparation of Glycerol Carbonate Esters by using Hybrid Nafion-Silica Catalyst. *ChemSusChem*, 6(7), 1224–1234.
- [15] AIST:Spectral Database for Organic Compounds, SDDBS No. 1997HSP-41-786, No. 581HSP-00-009 and No. 2670HSP-04-492 https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- [16] Tawata, S., Taira, S., Kobamoto, N., Zhu, J., Ishihara, M., and Toyama, S. (1996). Synthesis and antifungal activity of cinnamic acid esters. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 60(5), 909–910.
- [17] Kadidae, L. O., Usami, A., Koyama, T. Honda, M., and Kunimoto, K-K. (2015). New route for synthesis of 3- and 5-caffeoylquinic acids via protected quinic acids. *Eur. J. Chem.*, 6(4), 367–373.