

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 型固体超强酸催化合成 乙基香兰素 1,2-丙二醇缩醛

陈洁肖^{1,2}, 罗金岳^{1,2}

(1. 南京林业大学化学工程学院, 江苏 南京 210037)

(2. 江苏省生物质绿色燃料与化学品重点实验室, 江苏 南京 210037)

[摘要] 以乙基香兰素和丙二醇为原料, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 型固体超强酸为催化剂, 合成了乙基香兰素 1,2-丙二醇缩醛, 考察了带水剂种类、催化剂用量、反应时间、原料摩尔比等对产率的影响。实验表明较优的反应条件为: 乙基香兰素用量 0.05 mol, $n(\text{乙基香兰素}) : n(1,2\text{-丙二醇}) = 1 : 1.5$, 固体超强酸用量为乙基香兰素质量的 1.2%, 带水剂为甲苯 20 mL, 回流反应 9.0 h。在此条件下, 乙基香兰素 1,2-丙二醇缩醛收率为 96.6%, 并通过红外光谱、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、气质联用对所合成的目标产物结构进行了表征。

[关键词] 乙基香兰素 1,2-丙二醇缩醛, 乙基香兰素, 丙二醇, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 型固体超强酸

[中图分类号] TQ655 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2011)03-0074-05

Synthesis of Ethyl Vanillin 1,2-Propylene Glycol Acetal Catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ Solid Superacid

Chen Jiexiao^{1,2}, Luo Jinyue^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

(2. Jiangsu Key Lab of Biomass-based Green Fuels and Chemicals, Nanjing 210037, China)

Abstract: The synthesis of ethyl vanillin 1,2-propylene glycol acetal was studied. Factors influencing the yield, such as different water-entraining agents, catalyst amounts, reaction time, molar ratio of materials et al, were discussed and the better reaction conditions were determined. The optimum conditions are as follows: ethyl vanillin is 0.05 mol, $n(\text{ethyl vanillin}) : n(1,2\text{-propylene glycol}) = 1 : 1.5$; the water-entraining agent is toluene (20 mL); the amount of catalyst is 1.2% of the weight of ethyl vanillin; the reaction time is 9.0 h. Under these conditions, the yield of ethyl vanillin propylene glycol acetal is 96.6%. The structure of was identified by means of IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and GC-MS.

Key words: ethyl vanillin 1,2-propylene glycol acetal, ethyl vanillin, propylene glycol, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid superacid

乙基香兰素丙二醇缩醛具有甜香、浓郁香兰素香味,留香持久,可作为定香剂。1998 年美国食用香料与提取物制造者协会(FEMA)对外公布了乙基香兰素丙二醇缩醛的 FEMA 编号为 3838,并建议在食品中的用量 0.08 ~ 429 mg/kg^[1]。在使用乙基香兰素时,因它的溶解性稍差,应用受到影响。本合成产物能大大改善其溶解性,并拓展其用途。烟草产品和食物中加入乙基香兰素丙缩醛能明显增强烟草和食品的香味和香气^[2]。乙基香兰素丙二醇缩醛的研究国外已有少量文献报道,Beresnevich 的研究在以苯为溶剂,磺化阳离子为催化剂下合成产物得率为 50% ~ 98%^[3]。而国内虽有企业生产乙基香兰素丙二醇缩醛,但使用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 型固体超强酸做为催化剂合成该产品还没有相关文献报道。

目前,固体超强酸已广泛应用于合成环缩酮^[4]、缩醛^[5,6]等方面,它具有催化效果好、污染少等优点。本文主要探讨了固体超强酸催化合成乙基香兰素丙二醇缩醛的工艺并对产物进行表征,为合成乙基香兰素丙二醇缩醛提供一种高效合成工艺。

收稿日期: 2010-11-03.

基金项目:江苏高校优势学科建设工程课题、广西林产化学品开发与应用重点实验室开放基金课题(GXFC08-08)。

通讯联系人:罗金岳 教授 研究方向:林产化学加工. E-mail: luojinyue@njfu.com.cn

1 实验部分

1.1 原料与主要仪器

$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司), 氨水(国药集团化学试剂有限公司), 硫酸(国药集团化学试剂有限公司), 1,2-丙二醇(上海凌峰化学试剂有限公司), 甲苯(扬州沪宝试剂有限公司), 以上试剂均为分析纯; 乙基香兰素(食品级, 济南莱恩有限公司) 等。

气相色谱仪(美国 Agilent 公司 7890A); 气-质联用仪(美国 Agilent 公司 5975C); 红外光谱分析仪(美国 Thermo Electron 公司 NICOLET 380 FTIR); 核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司 Avance AV-300)。

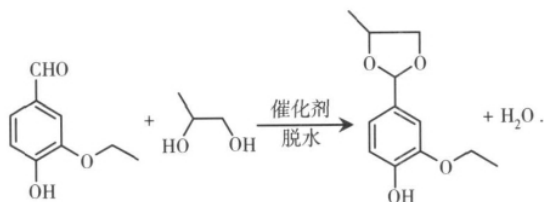
1.2 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 型固体超强酸制备^[7]

称取适量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中, 用浓氨水调节溶液 pH 至 8~9, 再搅拌一段时间, 放置陈化 24 h, 进行多次倾析、抽滤、洗涤至无 Cl^- 存在为止(用 AgNO_3 溶液检测)。沉淀物在 105°C 下干燥 24 h, 研磨至 100 目以下, 用 1.0 mol/L 硫酸溶液浸渍, 过滤, 除去过量的硫酸溶液, 在 105°C 下干燥 24 h, 置于 450°C 下焙烧 3 h, 得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂, 冷却后置于干燥器内备用。

1.3 乙基香兰素丙二醇缩醛的合成

在装有磁力搅拌器、温度计、回流冷凝管和分水器的 50 mL 三口烧瓶中加入一定量催化剂、带水剂, 按比例加入乙基香兰素和 1,2-丙二醇。在搅拌条件下加热至回流反应一定时间。反应结束后过滤(取样进行气相色谱分析), 旋转蒸发回收带水剂和未反应的丙二醇, 减压蒸馏收集 $148 \sim 150^\circ\text{C}$ (2.13 kPa) 馏分产物。

反应式如下:



产率计算如下:

$$D = \frac{s \times z\% \times M}{m \times x\% \times N}$$

其中: D 为乙基香兰素丙二醇缩醛产率; m 为乙基香兰素的质量; x 为乙基香兰素的纯度; s 为反应后产物的总质量; z 为反应后产物中乙基香兰素丙二醇缩醛质量的百分率; M 为乙基香兰素相对分子质量; N 为乙基香兰素丙二醇缩醛相对分子质量。

1.4 产品分析方法

气相色谱采用 DB-1 毛细管柱, ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$) 程序升温: 100°C (2 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250°C (2 min), 面积归一法定量, 进样量 $0.2 \mu\text{L}$, 不分流, 气化室温度 250°C , 检测口温度 260°C , 氮气流速 $2.425 \text{ mL}/\text{min}$ 。

采用美国安捷伦公司 7890A 气相色谱仪, 5975C 质谱仪联用, 对产物进行分析鉴定。分析条件: HP-5 毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$) 程序升温: 100°C (2 min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260°C (5 min), 载气为氦气, 体积分数 99.999%, 流速 $1 \text{ mL}/\text{min}$, 进样口温度为 250°C , 离子源温度为 230°C , 四极杆温度 150°C , 传输线温度 250°C , EI 源电子能量 70 eV, 质谱扫描次数 3.54 次/s, 分流比 50:1, 进样量 $1.0 \mu\text{L}$, 扫描范围: 45~450 amu。

核磁共振分析, 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标, CDCl_3 为溶剂, 碳核振动频率 125 MHz, 氢核振动频率 500 MHz, 得到产物的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图。

红外条件: 液膜法。

2 结果与讨论

为提高产率,优化合成工艺条件,考察了带水剂种类、催化剂用量、投料摩尔比、反应时间对乙基香兰素丙二醇缩醛产率的影响,同时对催化剂的稳定性也进行了考察。

2.1 带水剂的选择

首先考察了环己烷、苯和甲苯3种带水剂对产物收率的影响。乙基香兰素用量为0.05 mol, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸用量为乙基香兰素质量的1.2%, $n(\text{乙基香兰素}) : n(1,2\text{-丙二醇}) = 1:1.5$, 带水剂用量均为20 mL, 回流温度下反应9 h, 结果见表1。

表1 带水剂对产率的影响

Table 1 Effect of dehydrating agent on the yield

产率/%	带水剂		
	苯	甲苯	环己烷
	91.2	96.6	44.0

从表1可知,使用甲苯作为带水剂效果较理想,可能是因为甲苯的回流反应温度最高,而该反应是要在回流条件下进行的,这样才能带出生成的水,使反应完全。

2.2 反应时间对产率的影响

乙基香兰素用量0.05 mol, $n(\text{乙基香兰素}) : n(1,2\text{-丙二醇}) = 1:1.5$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂用量为乙基香兰素质量的1.2%, 带水剂为甲苯(20 mL), 回流温度下, 考察随着反应时间的增加, 产物收率的变化规律, 结果见表2。

表2 反应时间对产率的影响

Table 2 Effect of reaction time on the yield

产率/%	反应时间/h					
	1	3	5	7	9	11
	62.1	92.8	94.6	95.8	96.6	90.2

由表2可以看出,刚开始回流1 h时,收率为62.1%,反应3 h时,收率迅速提高到92.8%,反应5 h,收率达95.1%,反应9 h时收率为最高96.6%。继续延长反应时间时,收率下降。这可能是由于反应时间延长,醛的氧化等副反应增多所致。因此,选取9 h为合适的反应时间。

2.3 催化剂用量对产率的影响

取0.05 mol 乙基香兰素, $n(\text{乙基香兰素}) : n(1,2\text{-丙二醇}) = 1:1.5$, 甲苯(20 mL)作带水剂, 回流温度下反应9 h, 考察不同的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸用量对产率的影响, 结果见表3。

表3 催化剂用量对产率的影响

Table 3 Effect of catalyst amounts on the yield

产率/%	$(\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2) / \%$					
	0	0.6	1.2	1.8	2.4	3.0
	3.9	75.4	96.6	93.4	91.5	90.2

从表3可知,随着催化剂用量的增加,产品收率明显提高。当 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂用量为乙基香兰素质量的1.2%时,收率最高;当催化剂用量超过1.2%以后,产物收率反而缓慢下降,可能是因为乙基香兰素丙二醇缩醛在酸性环境下不太稳定,当固体超强酸超过一定用量时,生成的乙基香兰素丙二醇缩醛分解速度加快,使产物收率降低。在本实验条件下, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 用量为乙基香兰素质量的1.2%为宜。

2.4 乙基香兰素与1,2-丙二醇的摩尔比对产率的影响

乙基香兰素用量0.05 mol, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸用量为乙基香兰素质量的1.2%, 带水剂为20 mL 甲苯, 回流反应时间9 h的条件下, 改变乙基香兰素与1,2-丙二醇的摩尔比进行实验, 实验结果见表4。

表4 醛醇摩尔比对产率的影响

Table 4 Effect of molar ratio of ethyl vanillin and 1,2-propylene glycol on the yield

产率/%	$n(\text{乙基香兰素}) : n(1,2\text{-丙二醇})$				
	1:1.0	1:1.25	1:1.5	1:1.75	1:2.0
	71.0	94.3	96.6	96.1	95.4

根据反应式可知,该反应为等摩尔反应,考虑到乙基香兰素比1,2-丙二醇贵,因此选择1,2-丙二醇过量进行研究。由表4可知,随着乙基香兰素和1,2-丙二醇摩尔比增大,产率有一个最大值。在所选的条件下,当醛醇比在1:1.5时,产物的产率最高,达到96.6%。而进一步增加1,2-丙二醇的用量,产品收率反而略有下降,而且给后处理工序增加困难,因此醛醇的适宜摩尔比为1:1.5。

2.5 重复实验

对适宜的工艺条件进行重复实验,即在乙基香兰素用量为0.05 mol, $n(\text{乙基香兰素}) : n(1,2\text{-丙二醇}) = 1:1.5$, 带水剂为甲苯(20 mL), 催化剂用量为乙基香兰素质量的1.2%, 回流温度下反应9 h, 3次平行实验结果产率分别为96.6%、95.6%和96.4%, 肯定了适宜的工艺条件。

2.6 催化剂的重复使用对反应的影响

乙基香兰素用量 0.05 mol, $n(\text{乙基香兰素}) : n(1,2\text{-丙二醇}) = 1 : 1.5$, 催化剂用量为乙基香兰素质量的 1.2%, 回流反应 9 h, 甲苯 20 mL, 第一次反应结束后, 过滤, 分离出催化剂, 在上述条件下重复使用 2 次, 结果见表 5.

由表 5 结果可知, 催化剂重复使用活性明显地降低, 这可能是在反应过的催化剂表面被反应物可产物覆盖所致, 可能要对催化剂重新进行焙烧其活性才会提高, 有待进一步研究.

2.7 产物分析

2.7.1 红外光谱分析

对产物进行红外分析(液膜法, ν/cm^{-1}): 3 423 (苯环上的 O—H 伸缩振动峰); 2 978, 2 931 和 2 880 (C—H 伸缩振动峰); 1 610, 1 517, 1 478, 1 444 (苯环 C=C 骨架伸缩振动峰); 1 275 (酚 C—O 伸缩振动峰); 1 174, 1 087 (脂肪醚 C—O—C 不对称伸缩振动峰); 1 042 (苯环上对称 C—O—C 伸缩振动); 862, 823 (苯环 C—H 面外弯曲振动).

2.7.2 气-质联用分析

对所得产物进行气质联用分析, 质谱图见图 1, 主要离子碎片及碎裂过程见图 2. 通过以上分析, 确定所得产物为乙基香兰素 1,2-丙二醇缩醛.

表 5 催化剂重复使用对产率的影响

Table 5 Effect of reuse of catalyst on the yield

	$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸使用次数		
	1	2	3
产率/%	96.6	86.3	42.2

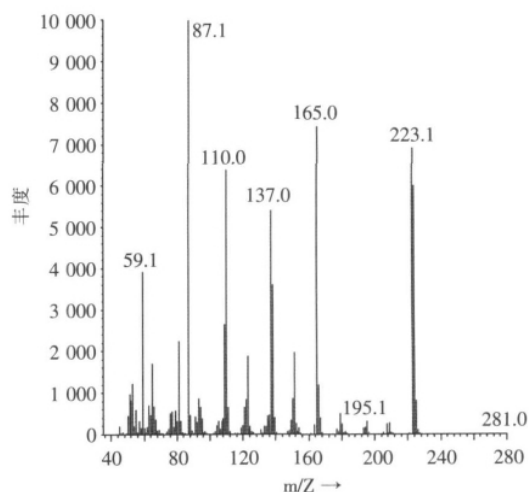


图 1 产物质谱图

Fig.1 Mass spectrum of the product

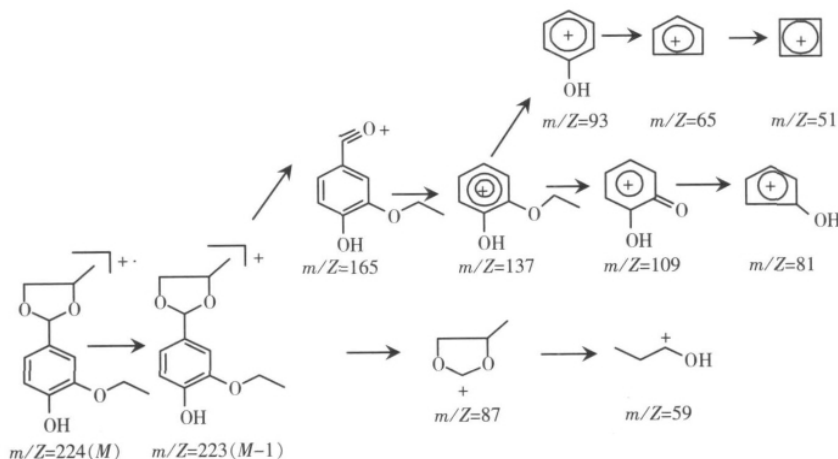


图 2 主要离子碎片和碎裂过程

Fig.2 Major fragment ions and fragmentation processes

2.7.3 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR

对所得产物进行核磁共振分析.

^1H NMR δ 数据($\times 10^{-6}$) 如下: 1.32 ~ 1.33 (t, 3H, 与甲基相连的亚甲基 $-\text{CH}_3$), 1.39 ~ 1.41 (d, 3H, 与次甲基相连 $-\text{CH}_3$), 3.53 ~ 3.59 (m, 1H, $-\text{CH}-$), 4.08 ~ 4.23 (q, 2H, 与甲基相连的 $-\text{CH}_2$), 4.24 ~ 4.37 (m, 2H, 与次甲基相连的 $-\text{CH}_2$), 5.72 (s, 1H, Ar-CH), 5.85 (s, 1H, $-\text{OH}$), 6.87 ~ 6.90 (d, 1H, 乙氧基对位苯环上 H), 6.94 ~ 6.97 (d, 1H, 羟基邻位苯环上 H), 7.37 (s, 1H, 乙氧基邻位苯环上 H). 与产物分子结构中 H 环境相吻合.

^{13}C NMR 数据($\times 10^{-6}$): 14.707, 18.544, 64.405, 67.859, 71.17, 104.00, 109.761, 114.013, 119.917, 127.114, 145.721, 146.624. 与产物分子结构中 12 个碳环境相吻合.

3 结论

3.1

采用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂合成乙基香草醛 1,2-丙二醇缩醛适宜的工艺条件为: 乙基香兰素用量为 0.05 mol, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸用量为乙基香兰素质量的 1.2%, $n(\text{乙基香兰素}) : n(1,2\text{-丙二醇}) = 1 : 1.5$, 带水剂为甲苯(20 mL), 回流条件下反应时间为 9 h. 在上述条件下, 产物收率为 96.6%.

3.2

产物经红外光谱、气质联用、核磁共振表征为乙基香兰素 1,2-丙二醇缩醛.

3.3

$\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸在合成乙基香草醛 1,2-丙二醇缩醛反应中具有催化活性高、稳定、后处理简单、产品收率高等特点, 具有广阔的应用前景.

3.4

文献报导^[3] 国外生产乙基香兰素丙二醇缩醛的产率为 50% ~ 98%, 反应产率范围较宽, 本实验的收率高且稳定.

[参考文献]

- [1] Newberne P, Smith R L. GRAS flavoring substances 18 [J]. Food Technology, 1998, 52 (9): 65-92.
- [2] Kullka K, Mild F, Fischetti F, et al. Tobacco compositions containing 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde 2,2-dimethyl propanediol acetal: US #128101 [P]. 1978-12-05.
- [3] Beresnevich L B, Moiseichuk K L. Synthesis of 1,3-dioxolanes from natural carbonyl compounds [J]. Vestsi Natsyyanal' nai Akademii Navuk Belarusi, Seryya Khimichnykh Navuk, 2009(4): 73-76.
- [4] 任立国, 高文艺. $\text{SO}_4^{2-} - \text{TiO}_2$ 固体超强酸催化合成环缩酮 [J]. 精细化工, 2002, 19(5): 276-277.
- [5] Justus J, Vinu A, Balasubramanian V V, et al. Highly efficient and chemo selective catalyst system for the synthesis of blossom orange fragrance and flavoring compounds [J]. Catalysis Communications, 2008, 9(7): 1671-1675.
- [6] 刘飞, 罗金岳. 固体超强酸催化合成香草醛 1,2-丙二醇缩醛 [J]. 精细化工, 2009, 27(2): 155-159.
- [7] 罗金岳, 倪传根, 王志国, 等. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化 α -蒎烯异构反应 [J]. 南京林业大学学报: 自然科学版, 2004, 28(3): 51-54.

[责任编辑: 顾晓天]