研究简报

磺酸型离子液体催化合成叶青素

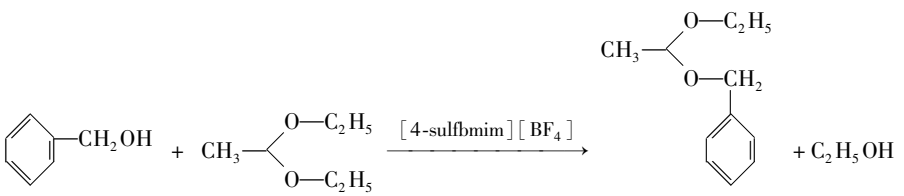
易封萍[a*]　孙海洋[a,b]
([a]上海应用技术学院香料香精技术与工程学院　上海 200235;[b]上海海洋大学食品学院　上海)

摘　要　以含磺酸基离子液体 1-(4-磺酸基)丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([4-sulfbmim][BF_4])为酸性催化剂,由乙缩醛和苯甲醇合成了叶青素。采用正交实验方法考察了合成条件的影响,固定反应温度为 20 ℃条件下,确定优化合成条件为:n(苯甲醇):n(乙缩醛) = 1:8,反应时间 60 min,催化剂用量为每摩尔苯甲醇 4 g,产率为 92.2%。与 H_2SO_4 催化剂相比[4-sulfbmim][BF_4]的催化活性相对较弱,但综合效果优于 H_2SO_4。[4-sulfbmim][BF_4]循环使用 6 次,催化活性基本不变。

关键词　酸性功能化离子液体,叶青素,乙醛乙基苄基缩醛,催化剂
中图分类号:O621.3　　文献标识码:A　　文章编号:1000-0518(2010)07-0860-03
DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90633

离子液体是指由有机阳离子和无机或有机阴离子组成且在常温下为液体的盐类。组成离子液体的阳离子或阴离子上连有独特性能和反应活性功能团的离子液体称为功能化离子液体。如酸性离子液体[1-2]、碱性离子液体[3-4]、含手性中心的离子液体[5]及具有配体功能的离子液体[6]等。近年来,功能化离子液体催化剂由于具有较高催化活性和易于回收再生复用,已被广泛用于各种有机反应中[7-12]。

叶青素又称 1-乙氧基-1-苯甲氧基乙烷或乙醛乙醇苯甲醇缩醛,为具有强烈清新青叶香气、带有风信子和玫瑰样香韵的无色液体,主要用作肥皂、洗涤剂及化妆品等的香精。叶青素的传统合成方法[13-14]主要有:1)在酸性催化剂存在下以乙缩醛和苯甲醇为原料进行缩醛交换反应;2)采用钴盐或丙酮基三苯基溴化膦(ATPB)为催化剂的苯甲醇与乙烯基乙基醚的加成法,产率 84% ~92%;3)2-苄氧基丙酸与乙醇由氧化汞和碘催化缩合脱羧反应,产率 95%;4)以三聚乙醛、乙醇和苯甲醇为原料,酸催化下合成,产率 58%;5)由 α-氯代乙醚与苯甲醇缩合反应制得。方法 2)和 3)虽产率较高,但均用到特殊催化剂;方法 4)所得产物为 3 种缩醛的混合物,分离困难,且产率较低;方法 5)所用的原料需自制。本文按上述第 1 种合成方法,用 1-(4-磺酸基)丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(简写为[4-sulfbmim][BF_4])磺酸型离子液体代替传统的 H_2SO_4 为催化剂,以乙缩醛和苯甲醇为原料合成了叶青素,优化了合成条件,为叶青素提供了一条环境友好的合成路线(Scheme 1)。



Scheme 1　Synthesis of cyanophyll

Bruker AM 400 型核磁共振谱仪(瑞士 Bruker 公司);HP5973 型气质联用仪(美国 Agilent 公司),载气为 He 气,HP-54 30 m × 250 μm × 0.25 μm 的毛细管柱,气化室为 280 ℃,初温 80 ℃,保持 2 min,程序升温 20 ℃/min,升温至 280 ℃;乙缩醛为工业品。其它试剂为分析纯或化学纯。磺酸基离子液体催化剂 1-(4-磺酸基)丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([4-sulfbmim][BF_4]),由蒸馏提纯的工业 1-甲基咪唑,1,4-丁磺酸内酯和四氟硼酸按文献[15]方法合成。

2009-09-23 收稿,2009-11-04 修回
上海市教委重点项目(06ZZ82)
通讯联系人:易封萍,女,博士,教授; E-mail:yifengping@sit.edu.cn; 研究方向:天然香料及合成香料的提取分离和绿色化学合成

叶青素参照文献[14]方法制备,在苯甲醇用量为 10.8 g(0.1 mol)及反应温度 20 ℃条件下,以叶青素产率为指标进行了反应时间(A)、乙缩醛用量(B)和催化剂用量(C)3 个因素 3 个水平的 L9(3^3) 正交实验。因素水平见表 1,正交实验结果列入表 2。

表 1　合成叶青素的因素水平

Table 1　Factor level of the synthesis of cyanophyll

Level	Reaction time(A)/min	Dosage of acetal(B)/mol	Dosage of catalyst(C)/g
1	40	0.2	0.2
2	60	0.3	0.3
3	80	0.4	0.4

表 2　叶青素的 L9(3^3)正交实验结果及极差分析

Table 2　Results of L9(3^3) orthogonal experiment of cyanophyll

Entry	A	B	C	D	Yield/%	Entry	A	B	C	D	Yield/%
1	A_1	B_1	C_1	–	63.0	9	A_3	B_3	C_2	–	79.6
2	A_1	B_2	C_2	–	75.5	K_1	217.1	198.3	218.2	–	
3	A_1	B_3	C_3	–	78.6	K_2	224.8	229.3	221.3	–	
4	A_2	B_1	C_2	–	66.2	K_3	223.9	238.2	226.4	–	
5	A_2	B_2	C_3	–	78.6	k_1	72.4	66.1	72.7	–	
6	A_2	B_3	C_1	–	80.0	k_2	74.9	76.4	73.8	–	
7	A_3	B_1	C_3	–	69.2	k_3	74.6	79.4	75.5	–	
8	A_3	B_2	C_1	–	75.1	R	2.65	13.3	2.8	–	

依据实验序号制定的条件投料进行反应。反应完毕倒出反应液,在该反应液中加入质量分数 5% NaOH 溶液中和后,用水洗涤油层至中性,分液。油层用无水氯化钙干燥后,常压蒸馏,蒸出未反应的乙缩醛及低沸点物质后,再减压蒸馏,收集 74 ~ 76 ℃/133 Pa 的馏分为目标化合物叶青素,无色透明液体。

结果与讨论

由极差 R 值可知,乙缩醛用量对叶青素产率影响最大,而反应时间和催化剂用量对产率影响较小。由正交表 K 值可知,较优工艺条件为 $A_2B_3C_3$,即反应温度 20 ℃,反应时间 60 min,苯甲醇用量 0.1 mol,乙缩醛投量 0.4 mol,催化剂用量 0.4 g。按较优工艺条件进行验证实验,叶青素产率为 79% ~81%。

因为正交实验中确定的优化乙缩醛用量已是设定的最高水平,为考察再增加乙缩醛用量对收率的影响,进一步进行了在上述优化条件下只改变乙缩醛用量的合成实验,结果如图 1。从图中可看出,叶青素产率随乙缩醛用量增加逐步升高,当乙缩醛用量增加至 0.7 ~ 0.8 mol 以上时,产率达到 91% ~ 92%,并不再升高。因而最优合成条件为:反应温度 20 ℃,反应时间 60 min,苯甲醇与乙缩醛摩尔比为 1∶8,催化剂用量为每摩尔苯甲醇 4 g,即催化剂的用量与苯甲醇的用量之比为 1 mol 苯甲醇∶4 g 催化剂。

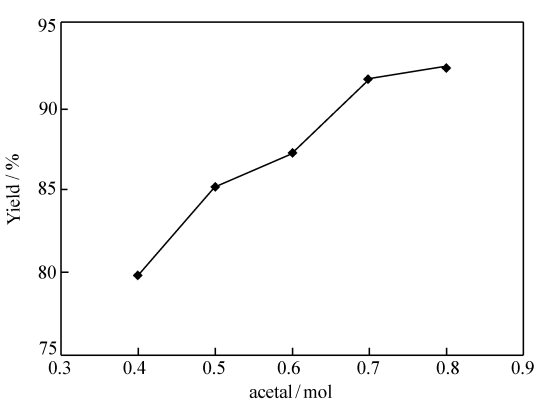


图 1　乙缩醛用量对生成叶青素产率的影响

Fig. 1　Influence of acetal dosage on yield

为比较含磺酸基功能化离子液体催化剂[4-sulfbmim][BF_4]与传统酸催化剂的催化活性。分别用硫酸、柠檬酸和对甲苯磺酸为催化剂按正交实验确定的优化反应条件合成了叶青素,结果列入表 3。由表 3 可知,在 4 种催化剂中硫酸催化收率最高,[4-sulfbmim][BF_4]次之,柠檬酸的最低,但硫酸催化反应产物颜色为淡黄色,且硫酸对设备有强腐蚀性,后处理中有废酸污染。上述结果表明,以[4-sulfbmim][BF_4]为催化剂最好。

由于催化剂[4-sulfbmim][BF_4]不溶于反应液,具有很高的粘度且可重复使用。因此,反应结束后,倾倒出反应液后,[4-sulfbmim][BF_4]催化剂则留在反应器内,用乙酸乙酯少量多次洗涤可使其回收再利用。按正交实验确定的合成条件,催化剂[4-sulfbmim][BF_4]可重复使用 6 次,目标产物的产率在

72% ~80% 之间,可见循环使用 6 次离子液体[4-sulfbmim][BF_4]的催化活性基本不变。

表 3 不同催化剂对产率的影响

Table 3 Influences of different catalysts on yield

Catalyst	Dosage of catalyst/g	Yield of Cyanophyll/%
Citric acid	0.4	42.4
Toluene-*p*-sulfonic acid	0.4	76.1
Sulfuric acid	0.4	88.6
[4-sulfbmim][BF_4]	0.4	80.7

参 考 文 献

1 Gui J Z, Cong X H, Liu D, Zhang X T, Hu Z D, Sun Z L. *Catal Commun*[J], 2004, **5**: 473

2 Cole A C, Jensen J L, Ntai I, Tran K L, Weaver K J, Forbes D C, Davis J H. *J Am Chem Soc*[J], 2002, **124**: 5 962

3 Zhao S H, Zhang H R, Feng L H, Chen Z B. *J Mol Catal A: Chem*[J], 2006, **258**: 251

4 Cai Y Q, Liu Y, Gao G H. *Monatsh Chem*[J], 2007, **138**: 1 163

5 Bao W L, Wang Z M, Li Y X. *J Org Chem*[J], 2003, **68**: 591

6 Zhao D B, Fei Z F, Geldbach T J, Scopelliti R, Dyson P J. *J Am Chem Soc*[J], 2004, **126**: 15 876

7 Greaves T L, Drummond C J. *Chem Rev*[J], 2008, **108**: 206

8 Chen S L, Ji S J, Loh T P. *Tetrahedron Lett*[J], 2004, **45**: 375

9 Parvulescu V I, Hardacre C. *Chem Rev*[J], 2007, **107**: 2 615

10 Rantwijk F, Sheldon R A. *Chem Rev*[J], 2007, **107**: 2 757

11 Li D M, Shi F, Peng J J, Guo S, Deng Y Q. *J Org Chem*[J], 2004, **69**: 3 582

12 GUI Yan-Long(顾彦龙), PENG Jia-Jian(彭家建), QIAO Kun(乔琨), YANG Hong-Zhou(杨宏洲), SHI Feng(石峰), DENG You-Quan(邓友全). *Prog Chem*(化学进展)[J], 2003, **15**: 222

13 YI Feng-Ping(易封萍), MAO Hai-Fang(毛海舫), Chief-Edr(主编). Technology of Synthetic Perfumery(合成香料工艺学)[M]. Beijing(北京): Chinese Light Industry Press(中国轻工业出版社), 2007

14 LIU Yu-Ping(刘玉平), SUN Bao-Guo(孙宝国), LIANG Meng-Lan(梁梦兰), ZHAO Jin(赵进), DONG Yuan(董媛). *China Surfact Deterg Cosmet*(日用化学工业)[J], 2004, **34**: 133

15 WU Qin(吴芹), DONG Bin-Qi(董斌琦), HAN Ming-Han(韩明汉), ZUO Yi-Zan(左宜赞), JIN Yong(金涌). *Spectrosc Spectr Anal*(光谱学与光谱分析)[J], 2007, **27**: 2 027

Synthesis of Cyanophyll with Sulfonic Acidic Ionic Liquid as Catalyst

YI Feng-Ping [a*], SUN Hai-Yang[a,b]

([a]*School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai* 200235;
[b]*College of Food Science & Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai*)

Abstract Cyanophyll was prepared from the reaction of acetal with benzyl alcohol in the presence of sulfonic acidic ionic liquid 1-(4-sulfonic group) butyl-3-methylimidazole tetrafluoroborate([4-sulfbmim][BF_4]) as acidic catalyst. At reaction temperature 20 ℃, the reaction conditions were optimized by orthogonal experiments as follows, molar ratio of benzyl alcohol and acetal is 1 to 8, reaction time 60 min, amount of catalyst 4 g based on benzyl alcohol. The yield of cyanophyll could be 92.2%. The acidic ionic liquid [4-sulfbmim][BF_4] had better catalytic effect compared with H_2SO_4 even if it is a little weaker in activity, and it could be reused for 6 times without losing of the catalytic activity.

Keywords acidic functional ionic liquid, cyanophyll, acetaldehyde ethyl benzyl acetal, catalyst