

文章编号 :1002-1124(2010)12-0059-04

# 磷钼酸绿色催化 合成香兰素缩 1,2-丙二醇

金 烈,周统武

(广东石油化工学院,广东 茂名 525000)

**摘 要** :在磷钼酸为催化剂的条件下,用香兰素与 1,2-丙二醇反应合成香兰素缩 1,2-丙二醇,将香兰素缩 1,2-丙二醇通过气相色谱和液相色谱进行分析。在整个实验操作过程中,讨论了原料的配比、反应时间、反应温度、催化剂用量的影响,以及催化剂回收重复利用和产物的纯度以及结构的情况分析。结果表明,其较优反应条件为  $n_{\text{香兰素}}:n_{\text{1,2-丙二醇}}=1:1.3$ ,催化剂用量为反应物总质量的 0.3%,带水剂为 15mL 环己烷,回流反应 2h,产率达 94.87%以上。

**关键词** :香兰素缩 1,2-丙二醇;香兰素;1,2-丙二醇;磷钼酸;绿色催化;合成

**中图分类号** :TQ655

**文献标识码** :A

## Enzymatic synthesis of vanillin 1,2-propylene glycol acetal by phosphomolybdic acid

JIN Lie, ZHOU Tong-wu

(Guangdong University of Petroleum Technology, Maoming 525000, China)

**Abstract**: Vanillin 1,2-propylene glycol acetal was synthesized from vanillin and 1,2-propylene glycol using  $H_3PO_3 \cdot MoO_3 \cdot xH_2O$  as the catalyst. Factors influencing the yield, such as the molar ratio of starting materials, time, catalyst species and amount, and different water entraining agents, were studied and the better reaction conditions were determined. The factors influencing the synthesis were studied and the optimal reaction conditions were found as follows: a molar ratio of cinamaldehyde / ethylene glycol = 1.0/1.3, a catalyst dosage of 0.3%, a cyclohexane amount of 15mL and a reaction time of 4.5h. The selectivity was above 98% and the product yield was 94.58%. The structure of vanillin 1,2-propylene glycol acetal was identified by means of IR, GC.

**Key words**: vanillin 1,2-propylene glycol acetal; vanillin; 1,2-propylene glycol;  $H_3PO_3 \cdot MoO_3 \cdot xH_2O$ ; green catalyze synthesis

香兰素用途十分广泛,如在食品、日化、烟草工业中作为香原料、调味剂或定香剂,饲料的添加剂;电镀行业的增亮剂,制药行业的中间体等。但是由于香兰素在湿空气中易氧化,光照易变质,且在目前国内外甲基香兰素过剩,价格相对乙基香兰素便宜得多的情况下,增加甲基香兰素的稳定性,提高香兰素的香味的持久性,走香兰素的下游产品显得尤为重要。香兰素缩 1,2-丙二醇不仅能克服香兰素易氧化、易变质的特点,而且能够保持香味的持久性,且对人体无害。传统合成缩醛(酮)的方法是在  $H_2SO_4$  催化下制得,但因副反应多、腐蚀性强、后处理复杂和污染严重等缺点,使其受到限制。为了克服以上缺点,研究者们不断尝试了一些绿色环保型固体酸如杂多酸、固体超强酸、分子筛、酸性树脂<sup>[1-4]</sup>等代替硫

酸并取得良好的效果。

本文以磷钼酸为催化剂,以香兰素和 1,2-丙二醇为原料,通过条件的优化,直接催化合成香兰素缩 1,2-丙二醇时具有较高的收率和较快反应速率,且具有用量少、活性高、选择性强、无污染、无腐蚀、能循环使用等优点。实验表明,磷钼酸是一种理想的绿色环保型催化剂<sup>[5,6]</sup>,具有较高的工业应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

电子天平,2-WA 型阿贝折光仪,FT-IR2100 型红外光谱仪,HHS 型鼓风电热恒温干燥箱,GC-16A 气相色谱仪。

香兰素、1,2-丙二醇、磷钼酸、环己烷等均为分析纯。

收稿日期 2010-09-21

作者简介:金 烈(1973-),男,讲师,毕业于广东工业大学,工程硕士,研究方向:化学合成与研究。

## 1.2 香兰素缩 1,2-丙二醇的合成

在装有温度计、分水器、电动搅拌器和回流冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中依次加入 15.2 g (0.2 mol) 香兰素、11.4 g (0.3 mol) 1,2-丙二醇、0.133 g 磷钼酸 (催化剂占反应物料总质量的 0.5%) 从回流冷凝管的上口加入 25 mL 的环己烷 (约 15 mL 在分水器中), 电动搅拌, 加热回流至无水分出为止, 冷却, 放出水层。在反应液中加入少量的 NaOH, 调节 pH 值, 使其略碱性, 过滤, 除去不溶物, 然后常压蒸馏环己烷, 在减压蒸馏, 收集 166~168℃ 的馏分。

## 1.3 产物分析

产品为透明黏稠状的液体, 具有甜香、奶香味。产物红外光谱检测结果 3453 $\text{cm}^{-1}$  处出现芳环 O-H 伸缩振动峰; 在 2926 $\text{cm}^{-1}$  处出现苯环 C-H 伸缩振动峰; 在 1600、1557 $\text{cm}^{-1}$  处出现苯环 C=C 骨架伸缩振动峰; 在 1448 $\text{cm}^{-1}$  处出现苯环上 C-O-C 伸缩振动峰; 在 859、799 $\text{cm}^{-1}$  为苯环上的 C-H 面外变形振动峰。香兰素缩 1,2-丙二醇产品经高效液相色谱仪测定纯度为 75%。

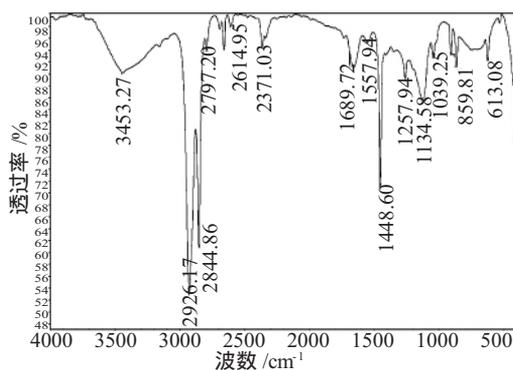


图 1 香兰素缩 1,2-丙二醇的高效液相色谱测定数据

Fig.1 Data of HPLC for vanillin 1,2-propylene glycol acetal

通过红外光谱和高效液相色谱对香兰素缩 1,2-丙二醇进行结构与纯度的分析, 考察在整个反应过程中是否有副产物的产生; 反应是否完全以及反应物所含杂质的质量分数等。

## 2 结果和讨论

选用磷钼酸催化合成香兰素缩 1,2-丙二醇为主要研究对象, 考察各种因素对磷钼酸催化合成缩醛(酮)性能的影响。

### 2.1 反应时间对产率的影响

在 100 mL 三口烧瓶中依次加入一定量的香兰素和 1,2-丙二醇(醛醇物质量的比 1:2)、磷钼酸(催化剂占反应物料总质量的 1%)、环己烷(20 mL

流进烧瓶中), 固定催化剂用量为反应物料总质量 1%和醛醇物质量比为 1:2, 每隔 0.5h 取样检测, 考察反应时间对反应的影响, 结果见表 1 和图 2。

表 1 反应时间对反应的影响

Tab.1 Effect of time to yield

时间/h	1	1.5	2	2.5
产率/%	86.36	88.36	92.31	89.80

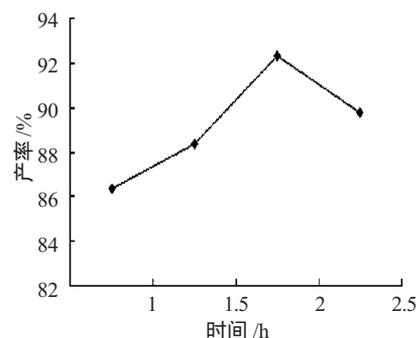


图 2 反应时间对产率的影响

Fig.2 Effect of time to yield

由图 2 可以看出, 用环己烷作带水剂, 磷钼酸催化香兰素与 1,2-丙二醇缩合催化活性较高。随着反应时间的延长, 反应的产率有所提高, 在 2h 时达到最大值, 之后又会降低。这是因为随反应时间的延长, 醛的氧化等副反应增多<sup>[16]</sup>, 以及平衡向逆反应方向移动而使产率下降, 因此, 反应时间选择为 2h 为佳。

### 2.2 催化剂使用量的影响

催化剂用量是指催化剂质量占反应物料总质量的质量分数。取一定量的香兰素和 1,2-丙二醇(醛醇物质量的比为 1:2) 20 mL 的环己烷, 反应 2h 通过改变催化剂的含量, 考察磷钼酸的用量对反应的影响。结果见表 2。

表 2 催化剂用量对反应的影响

Tab.2 Effect of catalyst dosage to yield

催化剂含量/%	0.1	0.3	0.5	0.7
产率/%	80.63	86.72	84.20	84.37

由表 2 可知, 催化剂的用量不是越多对反应越好, 当催化剂用量仅占反应物总质量的 0.1% 时, 反应的产率较低, 这主要是由于催化剂用量过少时, 提供的催化活性中心较少。但当催化剂用量达 0.3% 时, 反应的产率达到较大值。当催化剂含量继续增加时, 虽然活性略有增加, 但反应的产率反而会逐渐下降。若再增加催化剂用量, 会使反应体系的酸强度增加<sup>[17]</sup>, 引发副反应的发生, 因而, 催化剂最佳用量为反应物料总质量的 0.3%。

### 2.3 催化剂重复使用对产品收率的影响

取一定量的香兰素、1,2-丙二醇(醛醇物质量的比为1:2)、磷钼酸催化剂(占反应物总质量的0.3%)和20mL环己烷带水剂,进行反应,反应时间2h。第一次反应结束后,过滤、分离出催化剂,同一条件下进行重复试验,考察催化剂使用次数对产品收率的影响,结果见表3。

表3 催化剂重复使用对产品收率的影响

Tab.3 Effect of repetition use of catalyst to yield

催化剂使用次数	1	2	3	4
产率/%	82.46	81.36	80.79	80.21

从表3可知,催化剂简单分离后,可以重复使用多次,收率变化不大。可见用磷钼酸催化合成香兰素缩 1,2-丙二醇,催化剂活性高,效果好,可连续多次使用,在工业上有较高的应用价值。

### 2.3 醛(酮)与醇的配比的影响

缩醛化反应是一个可逆反应,丙二醇在水中的溶解度较大,经洗涤、干燥较易除去,因此,选择丙二醇过量以促进反应向正反应方向进行。在催化剂磷钼酸用量为反应物料总质量的0.3%,香兰素为0.05mol,20mL的环己烷为带水剂,加热回流2h条件下,通过改变1,2-丙二醇的用量,考察香兰素与1,2-丙二醇比对反应的影响。结果见表4。

表4 香兰素与1,2-丙二醇物质的量比对反应的影响

Tab.4 Effect of amount of substance ratio of vanillin and 1,2-propylene glycol to yield

$n_{\text{香兰素}} : n_{1,2\text{-丙二醇}}$	1.0 : 1.0	1.0 : 1.1	1.0 : 1.3	1.0 : 1.5
产率/%	75.39	90.28	94.83	82.75

由表4可以看出,随着丙二醇用量的增加,产率升高,这是由于增加了香兰素与丙二醇分子间接触的机率。当 $n_{\text{香兰素}} : n_{(1,2\text{-丙二醇})} = 1.0 : 1.3$ 时,产率基本达到最大,增加丙二醇的用量,产率有下降的趋势,这主要是由于增加丙二醇的用量,对反应体系有稀释作用,副反应增多,从而使产率下降,且给后处理工序增加困难<sup>[18]</sup>。因此 $n_{\text{香兰素}} : n_{(1,2\text{-丙二醇})} = 1.0 : 1.3$ 为宜。

### 2.4 带水剂的量对反应的影响

选择环己烷为带水剂,使生成的水及时脱离体系。取一定量的香兰素和1,2-丙二醇(醛醇物质量的比为1:1.3)和催化剂磷钼酸(占反应物总质量的0.3%),进行反应,反应时间2h。考察带水剂环己烷的用量对反应的影响,结果见表5。

表5 带水剂的量对反应的影响

Tab.5 Effect of water carrier dosage to yield

带水剂/mL	10	15	20	30
产率/%	87.35	93.52	91.79	89.87

从表5可以看出,环己烷用量为15mL时,产品收率最高。缩合反应是一个可逆的失水反应,加入带水剂会有利于缩合反应进行,通过加入环己烷形成最低共沸物迅速带走水,并且稀释了反应物浓度,从而使主反应速度加快。带水剂加入量过多,则反应物浓度过低,将不利于反应的进行<sup>[19]</sup>。所以带水剂环己烷的用量为15mL最佳。

### 2.5 反应的稳定性

在最优化的条件下,取一定量的磷钼酸(占反应物总质量的0.3%),香兰素、1,2-丙二醇(醛醇物质量的比为1:1.3)和环己烷(15mL),进行反应,反应时间为2h。按最优条件,连续重复3次,反应结果见表6。

表6 反应的稳定性

Tab.6 Stability of reaction

序号	1	2	3
产率/%	94.55	94.87	94.53

从表6可以看出,当香兰素与1,2-丙二醇的物料之比为1:1.3,磷钼酸含量为反应物料总质量的0.3%,反应时间为2h,3次的产率较高且稳定。说明此条件下进行的反应是稳定的且是最优的。

## 3 结论

(1)以香兰素和1,2-丙二醇为原料,采用磷钼酸催化剂合成香兰素缩 1,2-丙二醇的最优条件为 $n_{\text{香兰素}} : n_{(1,2\text{-丙二醇})} = 1 : 1.3$ ,催化剂用量为反应物总质量的0.3%,环己烷带水剂为15mL,回流时间为2h,产率达到94.87%以上,产品纯度达到75%以上。

(2)磷钼酸对催化合成缩醛(酮)反应有很高的催化活性,而且催化剂的用量少、选择性高、可循环使用、后处理简单和无污染等优点,具有一定的工业应用价值。

### 参 考 文 献

- [1] 刘玉平,孙宝国,谢进军.硫酸氢钠催化合成香兰素丙二醇缩醛[J].精细化工,2004,21(11):831-832.
- [2] 严德明.  $\text{Fe}^{3+}$  阳离子交换树脂催化合成环己酮缩乙二醇[J].吉林师范大学学报(自然科学版),2005,(4):34-35.
- [3] 许招会,廖维林,熊斌,等.硅胶负载硫酸铁催化合成正辛醛 1,2-丙二醇缩醛[J].日用化学工业,2007,37(2):142-144.

- [4] 许招会, 廖维林, 黄宜祥, 等. 硫酸铁钾盐加合物催化合成香兰素 1,2-丙二醇缩醛[J]. 食品科技, 2006 (7): 176-178.
- [5] 王海彦, 周定. 负载磷钼酸催化剂制备与催化性能[J]. 化工学报, 2001, 52(9): 842-845.

- [6] 温朗友, 闵恩泽. 固体杂多酸催化剂研究新进展[J]. 石油化工, 2000 (1): 49-55.

(上接第 25 页)

同浓度对线性有影响, 结果见表 1。

表 1 不同浓度的硼氢化钾对  $r$  的影响

Tab.1 Effect of different concentration potassium borohydride to  $r$

元 素	浓 度 / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	相关系数 $r$
硒	1.0	0.9999
	1.5	0.9991
	2.0	0.9992
汞	1.0	0.9998
	1.5	0.9990
	2.0	0.9980

由表 1 看出,  $\text{KBH}_4$  在 1.0%~1.5% 对硒、汞联测较适宜。

## 2.2 负高压的选择

负高压与其灵敏度成正比。经过若干次对比实验分别对硒和汞在 200、250、300、360V 几点进行测定发现, 线性不随负高压的增大而变好, 对硒和汞的负高压都合适的数值为 300V。

## 2.3 线性关系曲线的测定

分别用硒、汞的使用溶液配置成 6 个质量递增的不同浓度的标准溶液, 在选定的仪器条件下分别进行测定, 得到相应的荧光值, 以浓度为横坐标, 荧光强度为纵坐标, 仪器自动线性拟合绘制标准曲线, 硒的线性回归方程为  $Y=3625.62X-5.58$ , 线性相关系数为 0.9999, 汞的线性回归方程为  $Y=2483.96X+0.17$ , 线性

相关系数为 0.9997。表明线性相关关系良好。

## 2.4 精密度、检出限的测定

通过近 20 次的联合测定, 得到硒和汞的检出限、精密度、回收率见表 2。

表 2 精密度试验

Tab. 2 Precision experiment

元 素	精密度 RSD( $n=6$ )/%	检出限 / $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	回收率 /%
硒	1.68	0.540	97.5
汞	1.52	0.076	98.6

从上表可知, 双道联合测定的 3 个重要指标均良好。

## 3 结论

原子荧光光谱分析发展至今, 已在各个方面得到广泛的应用, 应用 AFS-2201 双道联测与理化分析和原子吸收相比较, 具有操作简单、快速、检出限低、灵敏度高、节省试剂, 其各方面性能均能满足水质痕量分析要求, 是一种很好的分析方法。

### 参考文献

- [1] 生活饮用水检验方法. GB/T 5750.2006.
- [2] 原子荧光分析方法手册. 北京海光仪器公司.

# 大橡塑橡胶四辊压延生产线获奖

乘用车子午线轮胎的关键生产设备、大型轮胎厂进行纤维帘布贴胶压延生产的主要设备——大橡塑牌 XY-4S1730C/XY-F4S1730C 橡胶四辊压延生产线日前荣获中国机械工业科学技术一等奖。

该生产线是大连橡胶塑料机械股份有限公司自主研发的, 具有技术先进、结构新颖、性能可靠、传动平稳、生产效率高、制品精度高、节能降耗、噪声低和操作方便等优点, 主要性能指标尤其是整线恒张力控制、纤维帘布密度分布均匀性、制品精度的补偿措施、帘布进主机贴胶前的温度和湿度控制等, 达到国际同类产品先进水平。