

综述与展望

固体酸催化假紫罗兰酮合成紫罗兰酮研究进展

顾胜华, 李湘洲*, 张盛伟

(中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410004)

摘 要: 固体酸催化剂可成为制备紫罗兰酮的环境友好型催化剂, 综述金属盐、阳离子交换树脂、固体超强酸、分子筛和杂多酸等固体酸在催化假紫罗兰酮环化反应中的应用, 固体超强酸是目前的研究热点, 存在易失活、不易保存和稳定性不足等问题。通过对催化剂载体改性、加入其他金属或氧化物形成多组元固体超强酸、引入稀土元素或特定的分子筛改性制备固体超强酸以及引入纳米级金属氧化物制备出纳米型固体超强酸等, 这些均可为催化剂提供合适的比表面积、增加酸中心密度、增加酸种类型、增加稳定性和提高机械强度。

关键词: 催化化学; 固体酸; 假紫罗兰酮; 环化; 紫罗兰酮

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2015.07.002

中图分类号: O643.36; TQ426.94 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-1143(2015)07-0505-04

Progress in synthesis of ionone from pseudoionone catalyzed by solid acids

Gu Shenghua, Li Xiangzhou*, Zhang Shengwei

(College of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, Hunan, China)

Abstract: The solid acid catalysts can be an environmental friendly catalysts for the synthesis of ionone. The application of solid acid catalysts such as metal salts, cation exchange resin, solid super acids, molecular sieves and heteropoly acids for cyclization of pseudoionone was reviewed. The solid super acids became the research hotspots. There existed the defects of easy deactivation, difficult preservation and insufficient stability. The multi-component solid super acids were prepared by modifying the catalyst supports and adding metals or metal oxides. The solid super acids were attained by introduction of rare earth elements or modification of specific molecular sieves. The nano-solid super acids were obtained by introducing nano-metal oxides. These measures could provide appropriate specific surface area for the catalysts, enhance acid centre density, acid types, stability and mechanic strength.

Key words: catalytic chemistry; solid acid; pseudoionone; cyclization; ionone

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2015.07.002

CLC number: O643.36; TQ426.94 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2015)07-0505-04

紫罗兰酮属萜类物质, 外观为淡黄色油状液体, 室温下有特殊香气, 是重要的香精香料, 广泛应用于化妆品、食品和饮料, 同时, 可进一步合成其他香料产品及维生素 A、 β -胡萝卜素、脱落酸等, 是重要的

医药中间体^[1-2]。天然紫罗兰酮存在于树莓、龙涎香、紫罗兰和金合欢等植物中, 从植物提取量微且昂贵, 目前主要通过化学法由假紫罗兰酮在催化剂作用下环化合成^[3-4]。

收稿日期: 2014-12-29; **修回日期:** 2015-07-06 **基金项目:** 国家林业公益性行业科研专项 (201204811)

作者简介: 顾胜华, 1988 年生, 男, 安徽省定远县人, 在读硕士研究生, 主要从事天然产物化学与利用的研究工作。

通讯联系人: 李湘洲, 1965 年生, 女, 湖南省郴州市人, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为天然产物化学与利用。

与传统液体酸催化剂相比,固体酸催化剂活性高,反应完毕后催化剂易分离,无设备腐蚀和对环境友好,且易于回收和可重复使用,受到广泛关注^[5-6]。本文综述金属盐、阳离子交换树脂、固体超强酸、分子筛和杂多酸等固体酸催化剂在假紫罗兰酮环化合成紫罗兰酮中的应用。

1 金属盐

NaHSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等硫酸盐价廉易得,能作为一些化学反应的催化剂;卤化盐 AlCl_3 为常见的 L 酸,在有机反应中表现出良好的催化性能^[7],也在紫罗兰酮的合成中表现出一定的催化活性。

赵振华等^[8]采用 NaHSO_4 催化假紫罗兰酮环化反应,在催化剂用量 0.287 g、假紫罗兰酮 21 mmol、溶剂甲苯 20 mL 和温度 (15 ~ 25) °C 条件下反应 1.5 h,紫罗兰酮收率达 60%。若用硫酸镍作催化剂,紫罗兰酮收率达 67.4%^[9]。

白杨等^[10]采用 AlCl_3 催化假紫罗兰酮环化合成紫罗兰酮,在 0 °C 时,6 g 的 AlCl_3 催化 12 g 假紫罗兰酮反应 3 h,假紫罗兰酮总转化率达 96.00%, β -紫罗兰酮收率达 45.54%。 AlCl_3 催化剂可重复使用,无污染产生,具有绿色合成特点。但反应需要低温条件, AlCl_3 极易吸水,不易控制,催化剂稳定性等问题有待进一步研究。

2 阳离子交换树脂

阳离子交换树脂具有选择性高、对设备腐蚀性小、容易与产物分离和不污染环境等优点,近年来在许多反应中被广泛应用。张睿等^[11]采用大孔树脂催化甲基紫罗兰酮环化反应,结果表明,树脂型催化剂表现出良好的催化活性。

许海红^[12]采用 Amberlyst-15 树脂作催化剂,在 80 °C、催化剂 0.2 g 和假紫罗兰酮 0.3 mL 条件下环化反应 1 h,转化率达 77.73%,产物选择性达 31.04%。虽然转化率及选择性不高,但表明树脂型催化剂催化合成紫罗兰酮成为可能,有一定的应用前景。

3 固体超强酸

固体超强酸催化剂具有催化活性高、热稳定性好、副反应少和三废污染小等优点,符合绿色化学发

展方向。研究较多的是 $\text{SO}_4^{2-}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})/\text{M}_x\text{O}_y$ 型金属氧化物超强酸,固体酸催化剂活性中心是 B 酸中心和 L 酸中心,对于不同的化学反应过程,有的是 B 酸中心起主要作用,有的是 L 酸中心起主要作用,还有的是二者之间的协同作用。在催化环化合成有机物的反应中,一般是以 B 酸中心起主要作用^[12-13]。

邵宗龙等^[14]采用 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化假紫罗兰酮环化,以苯作溶剂,在假紫罗兰酮 13 g、催化剂用量 2 g、溶剂苯 50 mL 和温度 (15 ~ 25) °C 条件下反应 1.5 h,紫罗兰酮收率达 70.8%,若改变溶剂,可以明显提高收率。唐斯萍等^[15]以混合苯/三氯甲烷作溶剂, $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 为催化剂,紫罗兰酮收率达 77%。

Ma X 等^[16]制备了固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$,在 110 °C 催化环化假紫罗兰酮时,转化率达 100%,选择性 43.78%。以 TiO_2 为前驱体和酸根为促进剂的固体超强酸,在假紫罗兰酮环化反应中表现出良好的催化活性,催化剂经简单焙烧活化后,重复使用多次依然保持活性。

4 分子筛

分子筛主要包括沸石分子筛、中孔分子筛和复合型分子筛等,应用广泛,可以作高效干燥剂、选择性吸附剂、催化剂和离子交换剂等^[17]。

4.1 沸石分子筛

沸石分子筛可调变的酸中心和酸强度范围较广,可为不同的酸催化反应提供活性。具有结构稳定、机械强度高、比表面积大、孔分布均匀、对反应设备无腐蚀、经过高温活化后可再生重复使用和不污染环境等优点。

采用 CaY 型分子筛催化假性紫罗兰酮环化反应,在真空和 (103 ~ 106) °C 反应 (5.5 ~ 6.5) h,所得产物为 α -紫罗兰酮^[12]。

Zhao Zhenhua^[18]对 β 沸石催化反应进行系统研究,考察 H- β 沸石对假紫罗兰酮环化合成紫罗兰酮反应的催化性能以及 H- β 沸石用量、温度和时间等对反应的影响,紫罗兰酮产率达 50.4%,并考察了催化剂的循环使用次数,结果表明,催化剂重复使用 4 次,与新鲜 H- β 沸石有相同的紫罗兰酮产率。

国外研究者制备了以碳分子筛包覆 SO_4^{2-} 促进 $\text{ZrO}_2(\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2)$ 型固体超强酸催化剂,并应用于催化香茅醛环化合成异胡薄荷醇反应^[19],该反应在

本质上与假紫罗兰酮环化反应相似。此类催化剂可成功应用于催化环化反应,通过改变制备工艺条件,使其有效地应用于紫罗兰酮的合成。

4.2 中孔分子筛

中孔分子筛是一种无机多孔材料,与传统分子筛相比,具有比表面积大、孔径较大且均一、有效活性好和选择性高等优点,其中,中孔 MCM-41 分子筛具有高比表面积和大吸附容量特点,在催化剂中应用广泛^[20-21]。但其本身催化活性低,需进行改性,在其骨架中引入 Zr、Ti 或 Al,并用 H_2SO_4 处理, SO_4^{2-} 进入 $\text{Zr}(\text{Ti}, \text{Al})-\text{MCM}-41$ 骨架后,可与骨架原子形成化学键生成强酸中心,既保持了中孔分子筛的特征,又提高了酸性,进而改变了催化活性。

Guo D S 等^[22]分别制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{MCM}-41$ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2/\text{MCM}-41$ 催化剂,并比较了假紫罗兰酮环化的催化性能,通过表征发现,含硫量和 B 酸量是影响其催化活性的主要因素。

Xu Haihong 等^[23]研究了 SO_4^{2-} 促进的 MCM-41 催化假紫罗兰酮环化制备紫罗兰酮的性能,并以二氯甲烷作溶剂,在 40 °C 反应 2 h,转化率达 98.89%,选择性为 56.96%。改性后的 MCM-41 分子筛,紫罗兰酮产率有较大提高。

4.3 复合型分子筛

李春波等^[24]制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{HZSM}-5$ 超强酸催化剂,并催化假紫罗兰酮环化反应合成 β -紫罗兰酮,假紫罗兰酮转化率达 54.4%,产物 β -紫罗兰酮选择性为 76%。复合型分子筛在紫罗兰酮的合成中比单一分子筛有更好的效果,选择性有较大的提高,是良好的环境友好型催化剂。

5 杂多酸

杂多酸具有较高的催化活性,是一种新型催化剂,杂多酸稳定性好,可作均相及非均相反应,甚至可作相转移催化剂,对环境无污染,是一类较有前途的绿色催化剂。固体杂多酸也可催化假紫罗兰酮环化合成紫罗兰酮^[25-27]。

杂多酸分子表面上质子的活动性较大,使其成为强 B 酸。杂多酸在催化假紫罗兰酮环化时,催化活性中心是 H^+ , H^+ 首先进攻假紫罗兰酮,形成碳正离子,进而闭环形成中间体碳正离子,在 H^+ 作用下与邻近双键的碳原子上的氢发生消除反应,形成具有稳定共轭结构的产物。Díez V K 等^[28]采用固

体杂多酸 HPA/SiO_2 催化假紫罗兰酮环化,110 °C 反应得到的紫罗兰酮产率达 79%。

6 结语与展望

紫罗兰酮作为重要的香精香料及医药中间体,研究其制备工艺有一定的经济价值和社会意义。在假紫罗兰酮环化合成紫罗兰酮的工艺中,催化剂的选择是关键。以固体酸为催化剂的非均相体系合成紫罗兰酮的研究取得了一定进展,催化效率高,产品的产率良好,固体催化剂与产品容易分离,可重复使用多次,经济环保。

在固体酸催化剂中,固体超强酸因具备独特的优点和广阔的工业应用前景而受到关注,但固体超强酸存在易失活、不易保存和稳定性不足等问题,如单组分固体超强酸催化剂的主要活性组分 SO_4^{2-} 在反应中较易流失,催化剂使用寿命较短。通过对催化剂载体改性、加入其他金属或氧化物形成多组元固体超强酸、引入稀土元素或特定的分子筛改性制备固体超强酸、引入纳米级金属氧化物制备出纳米型固体超强酸等,均可作为催化剂提供合适的比表面积、增加酸中心密度、增加酸种类型、增加稳定性和提高机械强度。随着环保意识的增强和绿色化学理念的深入,开发和制备环保型催化剂是今后的研究热点和方向。

参考文献:

- [1] Yuan C, Burgyan M, Bunch D R, et al. Fast, simple, and sensitive high-performance liquid chromatography method for measuring vitamins A and E in human blood plasma[J]. Journal of Separation Science, 2014, 37(17): 2293-2299.
- [2] Hu L, Du M, Zhang J, et al. Chemistry of the main component of essential oil of litsea cubeba and its derivatives[J]. Open Journal of Forestry, 2014, 4(5): 457-466.
- [3] Beekwilder J, Van Rossum H M, Koopman F, et al. Polycyclic expression of a β -carotene biosynthetic pathway in *saccharomyces cerevisiae* coupled to β -ionone production[J]. Journal of Biotechnology, 2014, 192: 383-392.
- [4] 胡铁, 王烨. 柠檬醛合成紫罗兰酮的工艺优化[J]. 食品与机械, 2014, 30(1): 224-227.
Hu Tie, Wang Ye. Process conditions of synthesis ionone from citral[J]. Food and Machinery, 2014, 30(1): 224-227.
- [5] 吴志鹏, 周玉杰, 张建安, 等. 金属氧化物固体酸催化合成生物柴油研究进展[J]. 现代化工, 2010, 30(2): 26-29.
Wu Zhipeng, Zhou Yujie, Zhang Jianan, et al. Advances of

- application of metal oxide solid acid catalysts in biodiesel preparation[J]. Modern Chemical Industry, 2010, 30(2): 26–29.
- [6] 安士云, 金林红, 胡德禹, 等. 固体酸催化单糖制备 5-羟甲基糠醛(5-HMF)的研究进展[J]. 化学世界, 2012, 53(7): 441–445.
- An Shiyun, Jin Linhong, Hu Deyu, et al. Advances in conversion of monosaccharide into 5-HMF catalyzed by solid acids[J]. Chemical World, 2012, 53(7): 441–445.
- [7] 许林林, 丁洪生, 刘庆利, 等. 三氯化铝催化 $C_{13} \sim C_{14}$ 烯烃齐聚反应[J]. 工业催化, 2010, 18(11): 47–50.
- Xu Linlin, Ding Hongsheng, Liu Qingli, et al. Oligomerization of C_{13} - C_{14} olefins catalyzed by aluminium chloride[J]. Industrial Catalysis, 2010, 18(11): 47–50.
- [8] 赵振华, 邹双国. 以 $NaHSO_4$ 催化假性紫罗兰酮合成紫罗兰酮[J]. 合成化学, 2005, 12(6): 589–590.
- Zhao Zhenhua, Zou Shuangguo. Synthesis of ionone from pseudoionone catalyzed by $NaHSO_4$ [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2005, 12(6): 589–590.
- [9] 赵振华, 杨青柳. 硫酸镍催化合成紫罗兰酮[J]. 化学世界, 2005, 46(8): 480–482.
- Zhao Zhenhua, Yang Qingliu. Catalytic synthesis of ionone by nickel sulfate[J]. Chemical World, 2005, 46(8): 480–482.
- [10] 白杨, 刘六军, 蒋建新, 等. 氯化铝催化假性紫罗兰酮环化反应的研究[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(1): 55–58.
- Bai Yang, Liu Liujun, Jiang Jianxin, et al. Study on cyclization of pseudoionone catalyzed by aluminium chloride[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2009, 29(1): 55–58.
- [11] 张睿, 段超, 程华, 等. 强酸型阳离子交换树脂合成乙基叔丁基醚的研究[J]. 工业催化, 2014, 22(7): 549–551.
- Zhang Rui, Duan Chao, Cheng Hua, et al. Research on ethyl tert-butyl ether synthesis on strong acidic cation exchange resins[J]. Industrial Catalysis, 2014, 22(7): 549–551.
- [12] 许海红. 硫酸根促进二氧化硅对紫罗兰酮环化合成反应的催化性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- Xu Haihong. Catalytic performance of sulfated silica for cyclization of pseudoionone to ionones[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007.
- [13] 谭志新, 陶武彬, 萧树德. 香茅醛的异构环化反应及 MPV 反应研究[J]. 林产化学与工业, 1997, 17(4): 11–18.
- Tan Zhixin, Tao Wubin, Xiao Shude. Study on cyclization isomerization and MPV reaction of citronellal[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 1997, 17(4): 11–18.
- [14] 邵宗龙, 胡源. 固体超酸催化合成紫罗兰酮[J]. 化学世界, 1996, 37(12): 647–648.
- Shao Zonglong, Hu Yuan. Synthesis of ionone with solid superacid catalyst[J]. Chemical World, 1996, 37(12): 647–648.
- [15] 唐斯萍, 彭明相. 固体酸 TiO_2/SO_4^{2-} 催化合成紫罗兰酮[J]. 邵阳学院学报(自然科学版), 2008, 5(4): 58–60.
- Tang Siping, Peng Mingxiang. Catalytic synthesis of ionone in the presence of solid acid TiO_2/SO_4^{2-} [J]. Journal of Shaoyang University (Natural Science Edition), 2008, 5(4): 58–60.
- [16] Ma X, Guo D, Jiang Q, et al. Preparation and characterization of SO_4^{2-}/TiO_2 and $S_2O_8^{2-}/TiO_2$ catalysts[J]. Frontiers of Chemical Engineering in China, 2007, 1(1): 45–49.
- [17] 周海峰. 固体酸催化酯化反应的研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2004, 12(23): 1–6.
- Zhou Haifeng. Research progress on esterification catalyzed by solid acids[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2004, 12(23): 1–6.
- [18] Zhao Zhenhua. Preparation of ionone using environmentally friendly catalyst H- β zeolite[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2000, 14(2): 140–142.
- [19] Yadav G D, Nair J J. Novelty of eclectically engineered sulfated zirconia and carbon molecular sieve catalysts in cyclisation of citronellal to isopulegol[J]. Chemical Communications, 1998, (21): 2371–2372.
- [20] 唐晓红. 改性中孔分子筛 MCM-41 催化合成丙酸香叶酯[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(4): 590–594.
- Tang Xiaohong. Modified MCM-41 as catalyst for synthesis of geranyl propionate[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(4): 590–594.
- [21] Tsaiand C W, Chang C T, Chiou C S, et al. Study on the indoor volatile organic compound treatment and performance assessment with $TiO_2/MCM-41$ and $TiO_2/quartz$ photoreactor under ultraviolet irradiation[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2008, 58(10): 1266–1273.
- [22] Guo D S, Ma Z F, Jiang Q Z, et al. Sulfated and persulfated $TiO_2/MCM-41$ prepared by grafting method and their acid-catalytic activities for cyclization of pseudoionone[J]. Catalysis Letters, 2006, 107(3/4): 155–159.
- [23] Xu Haihong, Guo Daishi, J Qizhong, et al. Catalytic performance of sulfated silica MCM-41 for the cyclization of pseudoionone to ionones[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(12): 1080–1086.
- [24] 李春波, 马紫峰, 沈旻, 等. SO_4^{2-}/ZrO_2 - HZSM-5 固体超强酸催化环化制 β -紫罗兰酮[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(4): 442–447.

Li Chunbo, Ma Zifeng, Shen Min, et al. Catalytic cyclization of pseudoionone to β -ionone preparation based on $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -HZSM-5 solid superacid catalyst [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2003, 17 (4): 442–447.

[25] Rachwalik R, Michorczyk P, Ogonowski J. Cyclization of pseudoionone into α -ionone over heteropolyacid supported on mesoporous silica SBA-15 [J]. Catalysis Letters, 2011, 141 (9): 1384–1390.

[26] Díez V K, Apestegua C R, Di Cosimo J I. Synthesis of

ionones on solid Brønsted acid catalysts: effect of acid site strength on ionone isomer selectivity [J]. Catalysis Today, 2010, 149 (3): 267–274.

[27] Díez V K, Apestegua C R, Di Cosimo J I. Synthesis of ionones by cyclization of pseudoionone on solid acid catalysts [J]. Catalysis Letters, 2008, 123 (3/4): 213–219.

[28] Díez V K, Marcos B J, Apestegua C R, et al. Ionone synthesis by cyclization of pseudoionone on silica-supported heteropolyacid catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 358 (1): 95–102.

信息与动态

《工业催化》即将推出“现代催化化学”系列讲座

催化科学和技术遍及人们生活的各个领域,从衣、食、住、行到环境、健康、生命以及国防安全。目前我国石油的炼制能力已经超过 5 亿吨,钢铁产能已过亿吨,化肥生产量居世界首位,三大合成材料亦已成为最大的生产和需求国,据统计,石油化学工业占国内生产总值 (GDP) 的 20%,而石油化学工业 80% 产值是经催化作用所取得,可见催化科学和技术的重要性。了解和掌握由成千个反应和上万个催化剂构成的庞大知识领域,对催化和材料专业研究生教育至关重要,为此,《工业催化》即将推出“现代催化化学”系列讲座,该讲座能够为广大读者提供广博和扎实的专业基础知识。国内目前对催化科学与技术的需求是大量和多方面的,各高等院校、企事业单位、科研院所从事催化和材料相关研究的队伍相当庞大,尽快普及和提高现代催化化学方面的专业知识有着广阔的前景和重大意义。

近年来,国内有关催化化学的书籍多是从反应种类 (反应) 来阐述或是按催化材料种类 (元素) 来撰写的,有的则是两者的混合,这些写法可以方便、深刻地阐述其作用原理、反应机理和科学分类等。但由于催化化学的领域庞大、繁多,仅在石油炼制领域就有上千种催化剂和上百个反应。学生在走向工作岗位或接触到实际时所学知识往往很难“对接”。为了便于

理论和实践的理想融合,《工业催化》从 2015 年推出的“现代催化化学”系列讲座采取按领域分类,吸取按催化材料分类和按反应分类的优势,以关键命题的原理作为本讲座的主线,兼顾“路线图”、“网络性”和“科学性”三个方面,试图让读者容易和实际“对接”。

本系列讲座由辛勤和徐杰研究员总策划,为了体现深入、全面的理念,讲座第一讲 (付强、辛勤) 从对催化作用的核心——活性中心的本质、结构、性能以及调变规律的认识展开,以期给人们理论上的认识。继之,在第二讲 (申文杰) 是关于催化剂制备科学,试图从最常用的催化剂制备过程阐明其化学原理,达到举一反三的作用。其后,相继介绍催化化学的主要领域:合成氨化学 (梁长海、辛勤)、石油炼制化学 (申宝剑)、三大合成 (合成纤维、合成橡胶、合成树脂) (孙文华)、合成气化学 (田志坚)、石油化工-精细化工 (周利鹏、徐杰)、环境催化化学 (贺泓)、生物质转化 (刘海超)。从而使读者对现代催化化学有一个完整、清晰的认识,掌握一定与实际联系紧密的实用催化知识。

本讲座以从事催化、材料化学相关专业的高年级学生、硕士、博士研究生以及青年教师和企业研发人员为主要读者群,试图以简单易懂的方式,给大家呈现现代催化化学的精髓。