

聚苯乙烯负载酸性离子液体催化合成覆盆子酮的研究

何珍珍, 王 旺, 李聪豪, 占林军, 尤志翔, 郭红云

(浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 在无溶剂, 聚苯乙烯负载酸性离子液体(P[Vim-PS][HSO₄])为催化剂的条件下, 利用苯酚和丁醇酮在酸性条件下进行 Friedel-Crafts 反应合成覆盆子酮。催化剂通过 FT-IR、TG-DTG 元素分析进行表征。与传统的合成方法相比, 利用聚苯乙烯负载酸性离子液体为催化剂避免使用大量的有机溶剂, 反应条件温和, 反应时间短, 产率高, 易分离, 且催化剂可循环利用, 催化活性基本保持不变。

关键词: 无溶剂; 聚苯乙烯; 酸性离子液体; Friedel-Crafts 反应; 覆盆子酮

中图分类号: TQ655

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0096-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.023

Study on the polystyrene supported acidic ionic liquid for catalytic synthesis of raspberry ketone

HE Zhen-zhen, WANG Wang, LI Cong-hao, ZHAN Lin-jun, YOU Zhi-xiang, GUO Hong-yun

(Zhejiang University of Technology, College of Chemical Engineering, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Under solvent-free condition, the polystyrene supported acidic ionic liquid (P[Vim-PS][HSO₄]) is used as catalyst to synthesize raspberry ketone from phenol and butanolone via Friedel-Crafts reaction. The catalyst is investigated by FT-IR, TG-DTG and elemental analysis. Compared with the traditional synthetic methods, the employment of polystyrene supported acidic ionic liquid as catalyst could avoid the use of a large amount of organic solvents. This method has the advantages of mild conditions, short reaction time, high product yield and easy separation. The catalyst can be recycled and catalytic activity remains unchanged.

Key words: solvent-free; polystyrene; acidic ionic liquid; Friedel-Crafts reaction; raspberry ketone

覆盆子酮是香料的重要香味成分, 是国内外广泛应用的一种具有幽雅果香的香料^[1], 其化学名称为4-对羟基苯基-2-丁酮, 极易溶于醇类, 几乎不溶于水。覆盆子酮除了应用在食用和日用香精中, 还被广泛应用于药物合成、染料、农业上的诱虫剂^[2]。传统的植物提取已无法满足对覆盆子酮的需求, 故化学合成香料覆盆子酮成为研究的热点。杜志达等^[3]采用正交试验研究羟基苯甲醛与丙酮缩合反应的优选工艺条件为: $n(\text{对羟基苯甲醛}): n(\text{丙酮}): n(\text{NaOH}) = 1.0: 25: 25$ (30℃下反应 5 h), 再经常规加氢还原、减压蒸馏、混合溶剂重结晶得到覆盆子酮(收率为 61.8%); 乞少红^[4]以丙酮和甲醛为原料先合成中间体4-丁醇-2-酮, 再以浓硫酸为催化剂, 使其与苯酚缩合反应, 提纯, 两步法合成覆盆子酮(收率达 70%以上); 刘洪祥等^[5]利用苯酚与4-丁醇-2-酮在强酸性固体酸的催化下一步合成覆盆子酮产品(收率为 92.5%, 纯度为 99%); Albertus 等^[6]以苯酚和甲基乙烯基酮为原料, 利用酸性催化剂使苯酚与甲基乙烯基酮经缩合反应合成覆盆子酮。以

上合成方法存在操作复杂, 需要大量的酸和贵金属作为催化剂, 反应后催化剂再生困难且污染环境; 另一方面, 如使用大量的硫酸、磷酸造成环境污染且腐蚀设备, 反应副产物较多, 后续处理困难, 因此开发覆盆子酮的绿色合成工艺迫在眉睫。

离子液体因具有独特的物化性质, 已被广泛应用于化学、化工领域。韩布兴等^[7]将离子液体应用于酮色林类化合物的合成; 张锁江等^[8]用离子液体捕集二氧化硫; 王健吉^[9]研究组发现离子液体能够催化合成氧杂蒽类化合物; 李浩然^[10]利用离子液体来捕集二氧化碳。笔者以 PS 为载体, 通过分散聚合制备了催化剂 (P[Vim-PS][HSO₄]), 并通过 FT-IR、TG-DTG 和元素分析对其进行表征, 将其应用在以苯酚和4-丁醇-2-酮为原料合成覆盆子酮的反应中, 考查并获得最佳的反应条件。

1 实验部分

1.1 试剂

乙烷基咪唑, 上海海曲化工有限公司生产; 1,3-

丙磺酸内酯,苏州化工园区亚科化学试剂有限公司生产;1,2-二氯乙烷,上海凌峰化学试剂有限公司生产;硫酸,衢州巨化试剂有限公司生产;苯乙烯,上海凌峰化学试剂有限公司生产,用质量分数5%的NaOH溶液洗涤3次,再用去离子水洗涤至中性,除去阻聚剂,干燥后使用;偶氮二异丁腈,上海试四赫维化工有限公司生产;无水乙醇,浙江杭州化学试剂有限公司生产;无水乙醚,浙江杭州化学试剂有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

称量6.1 g(50 mmol) 1,3-丙磺酸内酯并溶解于20 mL 1,2-二氯乙烷中,在冰水浴条件下滴加到装有4.75 g(50 mmol) 乙基咪唑的50 mL的三口烧瓶中。磁力搅拌6 h,得到白色固体。用乙醚洗涤(15 mL×3),减压干燥2 h,得到白色固体催化剂前驱体 Vim-PS。然后将其溶解到10 mL水中,在冰水浴条件下滴加4.9 g(50 mmol) 硫酸,室温搅拌8 h,得到红棕色黏稠液体;用无水乙醚洗涤(15 mL×3)得到离子液体 [Vim-PS][HSO₄]^[11]。称量3.14 g(10 mmol) 离子液体,溶解于100 mL的无水乙醇中,再称量干燥提纯过的苯乙烯10.4 g(100 mmol),引发剂 AIBN 0.9 g(5.5 mmol),在250 mL的三口烧瓶中回流24 h,反应结束,冷却得到白色固体,将白色固体碾磨成粉末后再分别用乙醇洗涤多次,进一步除去未反应的酸性离子液体和苯乙烯,室温真空干燥12 h,得 P[Vim-PS][HSO₄] 催化剂。催化剂合成路线如图1所示。

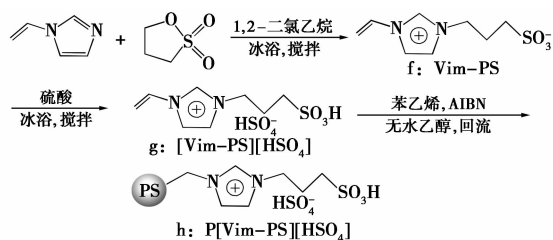


图1 P[Vim-PS][HSO₄] 催化剂的合成路线

1.3 覆盆子酮化合物的合成

在100 mL的圆底烧瓶中加入苯酚(28.233 g, 0.3 mol)、固体催化剂(2 g),磁力搅拌,油浴加热到50℃时,逐滴加入丁醇酮(8.811 g, 0.1 mol),在50℃下反应,TLC跟踪,反应完成后停止加热,冷却,抽滤,将抽滤后的母液蒸去反应过程中产生的水,再进行减压蒸馏,收集140~155℃的馏分。然后用混合溶剂重结晶,得到覆盆子酮精制品,纯度为99%以上。产品为白色晶体,熔程为82~84℃,与文献

报道数据一致。覆盆子酮的合成路线如图2所示。

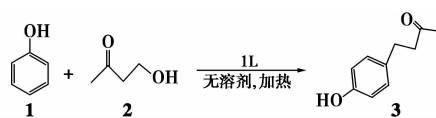
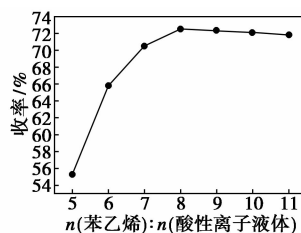


图2 合成覆盆子酮的路线

2 结果与讨论

2.1 苯乙烯与酸性离子液体的摩尔比对催化效果的影响

在合成催化剂为 P[Vim-PS][HSO₄] 时, n (苯乙烯): n (酸性离子液体)对覆盆子酮收率的影响如图3所示。由图3可知,当 n (苯乙烯): n (酸性离子液体) > 8 时,覆盆子酮的收率趋于平衡,原因是苯乙烯单体具有的双键数目一定,当酸性离子液体加入量达到一定程度后,由于乙烯基的阻聚作用,进一步增加苯乙烯用量对接枝度的影响不大。故 n (苯乙烯): n (酸性离子液体) > 8 时,对催化剂活性的促进作用已不明显^[12]。多余的苯乙烯无法与酸性离子液体聚合,反而自身聚合形成均聚物,最后清洗时被溶剂洗掉^[13]。故选择 n (苯乙烯): n (酸性离子液体) = 8 较适宜。



注:反应条件: n (苯酚): n (丁醇酮) = 4:1, m (P[Vim-PS][HSO₄]): m (丁醇酮) = 0.1, 反应温度为80℃,反应时间为2 h。

图3 n (苯乙烯): n (酸性离子液体)对覆盆子酮收率的影响

2.2 催化剂的表征

催化剂的 FT-IR 表征采用 Verpex 70 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片; TG-DSC 分析采用耐驰公司生产的 TG209F3 型同步热分析仪, N₂ 气氛,由室温程序升温至 800℃,升温速率为 10℃/min;元素分析采用德国 Elementar vario macro 型元素分析仪,由 N 的质量分数可以计算出酸性离子液体的负载量:

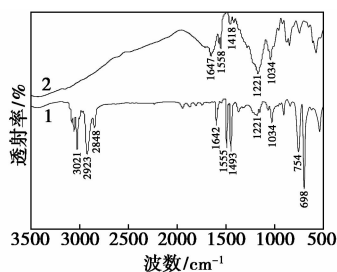
$$L = w_N / 28$$

式中: L 为酸性离子液体的负载量, mmol/g; w_N 为 N 元素的质量分数, %。

2.2.1 催化剂的 FT-IR 分析

样品的 FT-IR 谱图如图4所示。由图4中曲

线 1 可以看出, 3 021、2 923、2 842 cm^{-1} 处为聚苯乙烯的强吸收峰; 同时在 754、698 cm^{-1} 处有较强的吸收峰, 归属于苯环上的 C—H 键的面外弯曲振动, 这是苯环单取代的特征吸收峰; 而在 1 700 ~ 2 000 cm^{-1} 内出现的 4 个连续的锯齿状倍频吸收峰, 进一步确定了单取代苯的存在; 在 1 493 cm^{-1} 处的吸收峰归于苯环中 C—C 键的骨架振动。这些都说明 P[Vim-PS][HSO₄] 中有聚苯乙烯链段^[14-15]。此外, 在 P[Vim-PS][HSO₄] 谱图上, 1 642、1 555 cm^{-1} 处的吸收峰为咪唑环中 C=C 和 C=N 键的特征吸收峰; 1 221、1 034 cm^{-1} 处的吸收峰为磺酸基的特征吸收峰, 这与乙烯基咪唑离子液体的谱图(如图 4 中曲线 2 所示)一致。在乙烯基咪唑离子液体的谱图上, 1 418 cm^{-1} 处出现 1 个吸收峰, 这是乙烯基咪唑端基中 C=C 键的剪式振动吸收峰^[16], 但在 P[Vim-PS][HSO₄] 谱图上未观察到这一特征峰, 说明苯乙烯与 [Vim-PS][HSO₄] 单体已发生聚合反应生成 P[Vim-PS][HSO₄]。

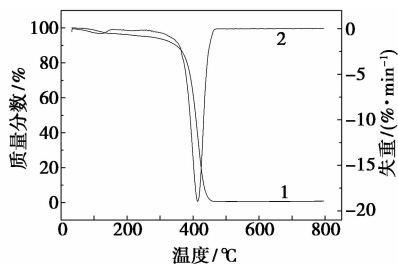


1—P[Vim-PS][HSO₄]; 2—[Vim-PS][HSO₄]

图 4 不同试样的 FT-IR 谱图

2.2.2 催化剂的 TG-DTG 分析

P[Vim-PS][HSO₄] 的 TG-DTG 曲线如图 5 所示。



1—TG; 2—DTG

图 5 P[Vim-PS][HSO₄] 的 TG-DTG 曲线

由图 5 可知, P[Vim-PS][HSO₄] 首先在 80 ~ 150°C 有少量失重, 原因是催化剂表面吸附少量的水或少量未处理掉的溶剂被脱除; 在 300 ~ 480°C 之间有持续失重, 应该是负载的酸性离子液体以及 PS 本

体发生热分解, 使其失去催化效果。实验的最高温度为 90°C, 在此温度下催化剂不会发生分解, 且保持原有的结构。所以苯乙烯负载的酸性离子液体具有良好的热稳定性。

2.2.3 催化剂的元素分析

P[Vim-PS][HSO₄] 催化剂的元素分析结果为: N 的质量分数为 2.6%; C 的质量分数为 85.2%; H 的质量分数为 6.8%; S 的质量分数为 1.4%。由 N 的质量分数可以计算出酸性离子液体的负载量为 0.928 6%。

2.3 反应条件的优化

采用正交实验考查聚苯乙烯负载酸性离子液体对催化合成覆盆子酮的影响, 四因素分别为反应时间、反应温度、催化剂的质量分数、原料物质的摩尔比, 每个因素选择 3 个水平。正交因素水平表及实验结果分别如表 1、表 2 所示。

表 1 正交实验因素-水平表

水平	反应温度 (A)/°C	反应时间 (B)/h	w(丁醇酮)/ %	n(苯酚): n(丁醇酮)
1	70	2	10	4:1
2	80	3	15	5:1
3	90	4	20	6:1

表 2 正交实验与结果

编号	温度/ °C	时间/ h	w(丁醇酮)/ %	n(苯酚): n(丁醇酮)	收率/ %
1	70	2	10	4:1	71
2	70	3	15	5:1	68
3	70	4	20	6:1	60
4	80	2	10	4:1	71
5	80	3	20	6:1	72
6	80	4	15	5:1	70
7	90	2	20	6:1	71
8	90	3	15	5:1	70
9	90	4	10	4:1	68
k1	66	71	70	70	—
k2	71	70	69	69	—
k3	69	67	67	68	—
R	5	4	3	2	—

由表 1 和表 2 可以看出, 在聚苯乙烯负载酸性离子液体催化合成覆盆子酮的研究中, 4 个反应因素对该反应均有影响。由表 2 中的 R 值可以看出,

反应温度对该反应影响最大,其次是反应时间、催化剂的质量分数、原料的物质的量比。用苯酚和丁醇酮在酸性条件下合成覆盆子酮,温度过高时,丁醇酮自身脱水变烯烃然后在酸性条件下发生聚合反应,从而降低了目标产物覆盆子酮的产率,可见在此反应过程中温度的控制至关重要。其次是反应时间,反应时间越长副反应越多。反应过程中,催化剂的质量分数和原料物质的量比对该反应影响较小,但是为了节约成本提高利用率,对催化剂的质量分数和原料物质的量比也进行了考查,并得到其最佳用量。根据实验结果分析可知,聚苯乙烯负载酸性离子液体催化合成覆盆子酮的最佳工艺条件为:反应温度为 80℃,反应时间为 2 h,催化剂质量分数为 10%,苯酚与丁醇酮的物质的量比为 4:1。在此工艺条件下,覆盆子酮的收率可达 72.5%。

2.4 催化剂的循环

离子液体催化剂的显著优点是能够循环使用多次,且反应结束后聚苯乙烯负载的酸性离子液体可以通过简单的过滤回收利用,用无水乙醇洗涤回收催化剂若干次(3 × 15 mL),在 60℃ 下干燥 5 h,即可重新使用。在反应温度为 80℃, $n(\text{苯酚}):n(\text{丁醇酮})=4:1$,催化剂的质量分数为 10%,反应时间为 2 h 的最佳反应条件下,考查了催化剂的重复使用性能,结果如表 3 所示。

表 3 催化剂的循环使用

循环次数	1	2	3	4	5	6
收率/%	72.5	72	71	70	70	69

从表 3 可以看出,随着催化剂循环次数的增加,覆盆子酮的产率稍微有所下降,但总体上保持较高的催化活性。对重复使用 6 次的催化剂进行洗涤、干燥等处理后,对其进行红外表征,从其红外谱图可以看出,催化剂的主要特征峰与初始催化剂的红外谱图特征峰基本相同,没有新的特征峰出现,说明在重复使用过程中不但催化剂的基本结构保持稳定,而且该催化剂具有良好的催化活性和循环使用性能。

2.5 反应机理

聚苯乙烯负载的酸性离子液体催化剂进攻丁醇酮 2,使丁醇酮脱去 1 分子水形成碳正离子 4,由于化合物 4 不稳定易失去一个质子形成烯烃 5,化合物 4、5 都可以与苯酚发生烷基化反应,只是中间的过程不一样,对于途径 a 来说,是碳正离子 4 进攻苯酚对位,经过一个中间过渡态的四元环而形成目标

产物覆盆子酮 3^[17];对于路线 b 来说,是烯烃 5 进攻苯酚的对位,经过一个中间过渡态而形成目标产物覆盆子酮 3^[18];2 种路径在合成时都伴有少量的副反应,反应机理和路径如图 6 所示。

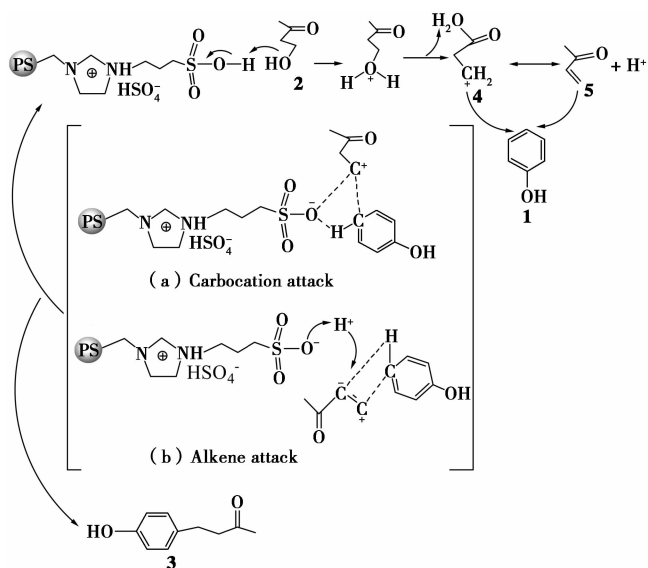


图 6 合成覆盆子酮的可能机理

3 结论

离子液体作为一种环境友好型催化剂以及具有可调控性能而被广泛应用。制备了以聚苯乙烯为载体负载酸性离子液体,与传统的浓硫酸、浓盐酸催化合成覆盆子酮相比,该催化剂催化反应的优势在于:反应时间短,反应温度低,催化剂质量分数小,产率高,环境污染小,操作简单等,具有良好的热稳定性,易再生且循环的催化活性基本保持不变,为覆盆子酮的合成提供了另一条工艺路线。对该固体催化剂进行了一系列表征,并确定了最佳的反应条件。在此工艺条件下,覆盆子酮的收率可达 72.5%。

参考文献

- [1] Rossiter K J. Structure-activity relationships [J]. *Chemical Reviews*, 1997, 96(96): 3201-3240.
- [2] Clark G S. Allyl isothiocyanate [J]. *Perfume Flavor*, 1992, 17: 107-109.
- [3] 杜志达, 曾昭国. 覆盆子酮的合成研究 [J]. *精细化工*, 2000, 17(6): 331-333.
- [4] 乞少红. 4-对羟基苯基-2-丁酮的合成 [J]. *河北化工*, 2004(2): 35-35.
- [5] 刘祥洪, 张明锋, 陈刚, 等. 固体酸催化合成覆盆子酮 [J]. *浙江化工*, 2015(4): 14-18.
- [6] Albertus J M, Robert V H, John E H. Method for preparing ketone in acidic ionic liquid; British, 1458562 [P]. 1976-12-15.

时为防止亚纳米粉体吸潮长大,在表面改性剂中含氟丙烯酸树脂的丙酮溶液对其进行改性。使得整个流程较为复杂,且丙酮易挥发,有辛辣气味,吸入和接触对人体均有不同程度的伤害。朱红亚等^[1]用溶剂(水)-反溶剂(乙醇)法以自制溶剂反溶剂结晶系统,用喷头加入的方式,制得粒度为 11.74 μm 的磷酸二氢铵粉体,用乙醇替代了丙酮,但产物颗粒粒径相对较大。

目前,开发无毒、无害,更为安全、简便的制备流程,成为制备磷酸二氢铵超细粉体的研究方向和重点。笔者以水-乙醇作为溶剂-反溶剂,通过超声-注射的方法制备超细磷酸二氢铵,实验设备少,操作简单。对制备超细化磷酸二氢铵粉体的优化条件进行了探究,制备出了粒径 2~3 μm 的磷酸二氢铵超细粉体。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

磷酸二氢铵(ADP),分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;无水乙醇,分析纯,上海久亿化学试剂有限公司生产;实验室用水为去离子水。

Scientz-IIID 型超声破碎机;DZF-6050 型真空干燥箱;HC-3018 高速离心机;马尔文 Mastersizer 3000 激光粒度仪;Nicolet IZ 10 型红外光谱仪;XD-3 型 X 射线衍射仪。

(上接第 99 页)

- [7] Lu W, Ma J, Hu J, *et al.* Efficient synthesis of quinazoline-2,4 (1H,3H)-diones from CO₂ using ionic liquids as a dual solvent-catalyst at atmospheric pressure [J]. *Cheminform*, 2014, 45 (20): 221-225.
- [8] Zeng S, He H, Gao H, *et al.* Improving SO₂ capture by tuning functional groups on the cation of pyridinium-based ionic liquids [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5 (5): 2470-2478.
- [9] Zhu A L, Bai S K, Jin W. An efficient and reusable ionic liquid catalyst for the synthesis of 14-aryl-14H-dibenz o[*a,j*] xanthenes under solvent-free conditions [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4: 36031-36035.
- [10] Ding F, He X, Luo X, *et al.* Highly efficient CO₂ capture by carbonyl-containing ionic liquids through Lewis acid-base and cooperative C—H...O hydrogen bonding interaction strengthened by the anion [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50 (95): 15041-15044.
- [11] Qiao K, Hagiwara H, Yokoyama C. Acidic ionic liquid modified silica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2006, 246 (1/2): 65-69.
- [12] 张贵宝, 刘晓辉, 李百祥, 等. 1-烯丙基-3-甲基咪唑离子液体单

1.2 超细磷酸二氢铵粉体的制备

称取一定量的磷酸二氢铵原料,以水为溶剂配制磷酸二氢铵水溶液。用移液管移取一定量的乙醇于小玻璃瓶中。在超声状态下,将磷酸二氢铵溶液用注射器注入到无水乙醇中,析出,用纳米粒度分布仪测量溶液中产物粒径。选取较优条件,将超声产物进行离心、收集,尽可能吸干液体,在 60℃ 条件下真空干燥 12 h,得到白色磷酸二氢铵超细粉体。通过扫描电子显微镜观察干燥后磷酸二氢铵固体样品的形貌及大小。用红外光谱、X 射线衍射对原料和产品等进行表征分析。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对颗粒粒度的影响

2.1.1 超声时间对颗粒粒度的影响

超声时间对生成的磷酸二氢铵颗粒大小和形貌都有影响。控制其他条件不变(溶剂-反溶剂体积比为 2:8,浓度为 0.1 mol/L,超声功率为仪器总功率的 9%),考察超声时间对颗粒大小的影响,如图 1 所示。由图 1 可以看出,超声时间为 2 min 时,颗粒较大,超过 1 μm ,达到 1 784 nm;超声时间为 3 min 时,颗粒粒径减小明显,为 866 nm;超声时间为 4 min 时,颗粒粒径减小到 519 nm。超声 4 min 后溶液温度已达到 60℃,接近乙醇沸点,故采用最长超声时间为 4 min。通过对操作时间的控制,可以有效

体与丙烯腈共聚行为的研究 [J]. *高分子学报*, 2009, 3: 216-221.

- [13] 张媛媛,周康,平郑骅. 以聚乙烯基咪唑为配基的内毒素亲和吸附剂的研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28 (7): 1371-1376.
- [14] 黄凯兵,李钢,刘春艳,等. 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯)高吸油树脂的合成及表征 [J]. *石油化工*, 2006, 35 (9): 841-845.
- [15] 刘兵,史铁钧,郑玉艳. MPS-SiO₂/Ps 核壳型复合粒子的形态与玻璃化转变温度研究 [J]. *应用化工*, 2007, 36 (12): 1171-1175.
- [16] 张叔良. 红外光谱分析与新技术 [M]. 北京:中国医药科技出版社, 1993: 82-85.
- [17] Nandhini K U, Mabel J H, Arabindoo B, *et al.* The influence of phosphotungstic acid acidity on Al-MCM-41 in *t*-butylation of phenol with *t*-butyl alcohol [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2006, 96 (1): 21-28.
- [18] Song K, Guan J, Wu S, *et al.* Alkylation of phenol with tert-butanol catalyzed by mesoporous material with enhanced acidity synthesized from zeolite MCM-22 [J]. *Catalysis Letters*, 2008, 126 (3): 333-340. ■