

环氧蒎烷异构生成龙脑烯醛研究进展

尹延柏, 宋湛谦, 商士斌, 蔡照胜

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042;
国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏 南京 210042)

摘要: 龙脑烯醛是一种重要的精细有机合成中间体, 可以用于合成一系列的檀香型香料及其他精细化学品。介绍了以 Lewis 酸、金属有机骨架和固体酸等作为催化剂由 2,3-环氧蒎烷经催化异构制备龙脑烯醛的研究进展, 指出以固体酸作为催化剂具有环境友好性, 同时在环氧蒎烷催化异构生成龙脑烯醛的反应中具有很好的活性和选择性, 具有工业化的潜力和优势。

关键词: 龙脑烯醛; 异构; 环氧蒎烷; 固体酸催化剂

中图分类号: O621.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)07-0023-05

Research progress in isomerization of α -pinene oxide to campholenic aldehyde

YIN Yan-bai, SONG Zhan-qian, SHANG Shi-bin, CAI Zhao-sheng

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF;

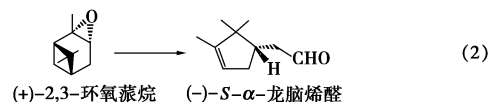
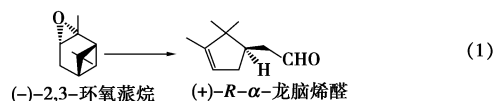
Key and Open Laboratory of Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China)

Abstract: Campholenic aldehyde is an important intermediate in the synthetic aroma chemicals, such as sandalwood fragrances and other fine chemicals. The advances in isomerization of α -pinene oxide to campholenic aldehyde with Lewis acid, metal-organic framework and solid acid as catalysts, are introduced. It is pointed out that solid acids are environmentally beneficial catalysts with high activity and selectivity and have the potential for large-scale application.

Key words: campholenic aldehyde; isomerization; pinene oxide; solid acid catalysts

龙脑烯醛是合成檀香系列香料的重要中间体, 与多种脂肪醛或酮缩合后, 经过选择性还原可获得一系列较名贵的檀香型香料。由龙脑烯醛合成的檀香型香料与由蒎烯合成的萜基环己醇香料相比, 在持久性、稳定性等方面更加接近天然的檀香油, 因而引起各大香料公司的关注, 许多产品已经投入工业化生产, 如瑞士 Givaudan 公司商品名为 Sandalore (即檀香 210)、美国 IFF 公司商品名为 Bacdand (即檀香 208)、德国 Dracogo 公司商品名为 Brahmanol (檀香 196) 的香料。同时由于龙脑烯醛分子中含有活泼醛基, 可以经过还原反应生成醇, 或经氧化反应生成酸, 从而可以作为有机中间体应用于合成反应中。

龙脑烯醛可由 α -蒎烯经环氧化生成 2,3-环氧蒎烷, 再经异构而制得。该异构反应为立体选择性反应, (-)-2,3-环氧蒎烷生成 (+)-R- α -龙脑烯醛, (+)-2,3-环氧蒎烷生成 (-)-S- α -龙脑烯醛, 其反应式如下:



α -蒎烯是松节油中的主要组分。全世界松节油的年产量约为 27 万 t, 我国松节油年产量约为 6 万 t, 仅次于美国, 位居世界第 2 位^[1]。因此, 以来源丰富的 α -蒎烯为原料合成龙脑烯醛, 再进一步生成高附加值的产品, 具有较好的经济价值。

本文主要就环氧蒎烷催化异构生成龙脑烯醛进行了简要综述。

1 Lewis 酸催化异构

环氧蒎烷的活性很大, 在 100℃ 酸性催化异构时会生成 200 多种产品^[2], 以 Brønsted 酸为催化剂时主要异构生成 trans-葛缕醇、trans-水合蒎醇、对花烃^[3]。以 Lewis 酸对 2,3-环氧蒎烷进行催化异构是生成龙脑烯醛常用的方法, 常用的 Lewis 酸包

收稿日期: 2007-04-28

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2006BAD06B10)资助

作者简介: 尹延柏(1982-), 男, 博士生; 宋湛谦(1942-), 男, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士, 主要从事精细有机合成和生物质资源化等方面的研究, zqsong@public1.ppt.js.cn。

括 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 AlCl_3 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 等。以 Lewis 酸为催化剂时主要有 2 种方法,一种是在环氧蒎烷和溶剂的混合液中加入固体 Lewis 酸,另一种方法是在溶剂和 Lewis 酸悬浊液中滴加环氧蒎烷。

陈慧宗等^[4]采用在环氧蒎烷和溶剂中加入催化剂的方法,以 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 AlCl_3 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 为催化剂进行了实验。实验发现, ZnBr_2 、 AlCl_3 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 的催化效果不太理想,虽然 ZnCl_2 容易潮解,但在强热的条件下,吸水的 ZnCl_2 可以分解,而其熔体可以保留,因此可以以其熔体为催化剂,反应时间较短,催化效果较好。但由于环氧蒎烷的活性较高,加入催化剂时要控制体系中环氧蒎烷的浓度和反应温度,以防止爆沸的发生。

汪洪武等^[5]选用无水 ZnCl_2 、无水 AlCl_3 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 、含过渡金属的稀土、富铈稀土和异辛酸稀土为催化剂进行异构反应。实验发现,选择稀土催化剂时不发生异构反应;以 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 为催化剂时,异构反应主要生成蒎酮;以无水 AlCl_3 为催化剂时反应较慢,同时由于无水 AlCl_3 非常容易吸水,脱水困难,因此不宜用作催化剂;以无水 ZnCl_2 为催化剂反应较快,异构反应的主产物是龙脑烯醛。因此,选择无水 ZnCl_2 为催化剂,同时发现溶剂对反应也有影响,以甲苯为溶剂比用苯作溶剂的效果好。

在环氧蒎烷和溶剂的混合液中加入固体 Lewis 酸的方法,存在加料困难、反应难以控制、有一定的危险性、反应收率偏低、制得的产品含量较低等缺点。为避免这些缺点,采用在溶剂和 Lewis 酸悬浊液中滴加环氧蒎烷的方法,该法具有操作容易、反应易控制的优点。

专利[6]以 ZnCl_2 为催化剂,在苯的回流液中滴加环氧蒎烷,产品的收率为 70.2%。刘斌^[7]也以类似的方法合成了龙脑烯醛。吴锦荣等^[8]发现 ZnCl_2 容易潮解,会影响催化效果,使催化效率降低,因此在催化剂使用前需要进行预处理,同时控制溶剂苯的含水质量分数小于 0.04%,可使产品的收率提高至 80%。

专利[9]设计了一种反应安全、操作简单的方法以及实施这种方法的反应釜。在装有可以刮倒瓶底的搅拌器的反应釜内,投入无水 ZnBr_2 或无水 ZnCl_2 催化剂,然后加入溶剂,在搅拌下滴加环氧蒎烷。反应结束后在蒸馏过程中加入占粗品质量分数为 0.2%~1.0%的抑制剂三乙醇胺,用以防止在蒸馏过程中不稳定的龙脑烯醛发生自聚合。采用该方法产品收率在 80%左右,产品质量分数大于 85%。

以上合成方法对实验操作进行了一些改进,但是都没有对催化剂进行重复利用,反应结束后直接水洗将催化剂除去,该方法不仅造成了催化剂的浪费,而且增加了废水处理的难度。为此,专利[10]以甲苯为溶剂、 ZnCl_2 或 ZnBr_2 为催化剂进行异构化反应。反应结束后用水将催化剂萃取出来,实现了催化剂的重复利用。共沸脱水后的催化剂不影响其活性和选择性,但该方法仅适用于实验室规模,难以实现工业化。专利[11]采用连续通入环氧蒎烷同时将反应生成的龙脑烯醛蒸出的方法,实现了合成过程的连续性。在 Lewis 酸催化剂和溶剂的混合液中连续通入环氧蒎烷,通入速度与龙脑烯醛蒸出速度基本一致,以保证反应体系的组分基本不变;所用溶剂的沸点要高于龙脑烯醛的沸点,以保证龙脑烯醛优先蒸出,由于在蒸出龙脑烯醛时不可避免地会造成溶剂的损失,因此在通入环氧蒎烷时要补充部分溶剂;由于环氧蒎烷的沸点低于龙脑烯醛,因此反应速度对连续性生产是非常重要的,反应不完全时环氧蒎烷就会先于龙脑烯醛被蒸出。以该方法合成的龙脑烯醛收率在 80%左右。该方法可实现龙脑烯醛的工业化生产,同时提高了催化剂的利用率,避免了复杂的催化剂回收过程。

2 固体酸催化异构

Lewis 酸催化剂重复利用的过程比较复杂,因此,在环氧蒎烷催化异构生成龙脑烯醛的过程中有必要使用易于重复利用的催化剂。固体酸催化剂是一种环境友好型催化剂,反应结束后很容易与反应液分离,易于重复利用。近年来,以固体酸为催化剂进行环氧蒎烷催化异构的报道也越来越多。

2.1 金属氧化物催化异构

Ravasio 等^[12]以混合共凝胶 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 在温和的反应条件下进行环氧蒎烷的催化异构反应,龙脑烯醛的收率为 72%。Neri 等^[13]以溶胶-凝胶法合成了 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 固体酸催化剂,通过 2,3-环氧蒎烷异构反应对其活性进行了验证。异构化的产品主要为松香芹醇、龙脑烯醛、异蒎蒎酮和 trans-葛缕醇,这 4 种物质在异构产品中的质量分数高于 90%。 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 固体酸催化剂的催化活性高于单一的 TiO_2 或 Fe_2O_3 催化剂,在 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3) : n(\text{TiO}_2) = 1:2$ 时,催化效果最好。催化剂组成会影响异构反应产物的组成:以 TiO_2 为催化剂时,松香芹醇是异构产物中的主要产品,选择性为 40%,龙脑烯醛、异蒎蒎酮的选择性为 27%,trans-葛缕醇的

含量很少;单一的 Fe_2O_3 催化剂活性很低,环氧蒎烷基本上不发生异构反应;在 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3):n(\text{TiO}_2) = 1:2$ 时,龙脑烯醛的选择性为 42%,这可能是 Fe—Ti—O 结构对 2,3-环氧蒎烷异构为龙脑烯醛具有活性。

Flores-Moreno 等^[14]考察了硫酸化氧化铝、氧化钛、氧化锆的酸性,以及它们在 2,3-环氧蒎烷异构生成龙脑烯醛中的应用。氧化物的酸性对龙脑烯醛的选择性影响很大:以硫酸化氧化钛、氧化锆为催化剂时,龙脑烯醛的收率分别为 39% 和 37%;硫酸化氧化铝的酸性最弱,但其催化效果最好,反应 1 h 后原料的转化率接近 100%,龙脑烯醛的选择性为 76%,但催化剂的用量较大,其用量与环氧蒎烷的用量相当。

2.2 金属盐催化异构

Wilson 等^[15]以负载在二氧化硅上的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 为催化剂对环氧蒎烷的催化异构进行了研究,结果表明其比未负载的催化剂活性要高:以 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 为催化剂时,反应 30 min 后,环氧蒎烷的转化率为 100%,龙脑烯醛的选择性为 59%;以浓度为 0.01 mmol/g 的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/\text{SiO}_2$ 为催化剂时,环氧蒎烷完全转化的时间为 20 min,龙脑烯醛的选择性为 60%;而以 2 mmol/g 的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/\text{SiO}_2$ 为催化剂时,反应 30 s 后环氧蒎烷就完全转化,对龙脑烯醛的选择性为 55%。催化剂经焙烧后能提高对龙脑烯醛的选择性,以焙烧后的 0.01 mmol/g 的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/\text{SiO}_2$ 为催化剂时,对龙脑烯醛的选择性为 65%。在使用六边形中孔二氧化硅(HMS_{24})作为催化剂载体、反应温度为 25℃、环氧蒎烷转化率为 50% 时,对龙脑烯醛的选择性最高为 80%;在环氧蒎烷转化率为 100% 时,龙脑烯醛的选择性为 69%。

Vicevic 等^[16-18]以固定在转盘式反应器(SDR)表面的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/\text{SiO}_2$ 为催化剂对环氧蒎烷的催化异构进行了研究,在 SDR 操作条件下考察了 3 种催化剂即 0.05 mmol/g 的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/\text{K60}$ 、0.01 mmol/g 的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/\text{K100}$ 及 0.05 mmol/g 的 $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/\text{HMS}_{24}$ 的催化效果。在转盘温度 45℃、转盘转速 1 500 r/min 和反应物流量为 6 cm^3/s 时,第 3 种催化剂的催化效果最好,龙脑烯醛的选择性为 75%,环氧蒎烷的转化率为 85%。该方法能降低催化剂的消耗量,并避免了催化剂重复利用时所要求的复杂处理过程。

Neri 等^[19]研究了负载在二氧化硅、二氧化钛纳米微粒上的 Lewis 酸(FeCl_3 、 ZnCl_2 、 H_3BO_3)催化剂对

环氧蒎烷催化异构的影响,其中二氧化硅、二氧化钛纳米微粒是按溶胶-凝胶法制备的,它们的酸性很弱,对环氧蒎烷异构的活性很低;Lewis 酸负载在上面可以增加它们的活性,并提高对龙脑烯醛的选择性。由于二氧化钛载体具有更大的表面积,因此 Lewis 酸负载在二氧化钛载体上比负载在二氧化硅载体上的活性要高。当以负载在二氧化钛纳米微粒上的 Lewis 酸为催化剂时,在优化催化剂的合成条件和反应条件的基础上,龙脑烯醛的最大收率为 74%。

2.3 杂多酸催化异构

杂多酸具有沸石一样的笼形结构,可以分散在载体(如硅胶、硅藻土、离子交换树脂和活性炭)上,是具有一定热稳定性的优良催化剂。吸附在镁、铝或锌的氧化物上的杂多酸是一种优良的非均相催化剂。

da Silva Rocha 等^[20]以负载在二氧化硅上的杂多酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (PW)为催化剂,对 2,3-环氧蒎烷异构反应进行了研究,发现负载在二氧化硅上的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 是一种高效、环境友好的固体酸催化剂,以其催化异构 2,3-环氧蒎烷,主要生成龙脑烯醛和 trans-葛缕醇,这 2 种产品都是香料工业中的重要原料。在以环己烷为反应溶剂、反应温度为 15~40℃ 的反应条件下,龙脑烯醛和 trans-葛缕醇的总收率为 98%,龙脑烯醛的选择性为 70%。该催化剂可以很容易地从反应混合物中分离出来,进行重复使用,催化剂的活性和对龙脑烯醛的选择性不会降低。

2.4 分子筛催化异构

分子筛具有均匀的孔径,对分子具有良好的筛分效应,具有很大的比表面积和孔体积。同时由于具有高选择性、热稳定性、强酸性和表面规整的孔结构特点,分子筛已作为一种绿色环保型催化剂受到越来越多的重视,其作为非均相催化剂在环氧蒎烷异构为龙脑烯醛的反应中的应用也越来越多。

Ravindra 等^[21]以 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM}-41$ 、 $\text{Al}-\text{MCM}-41$ 、HY 沸石和 $\text{Al}-\text{MSU}-\text{S}_{\text{FAU}}$ 为催化剂,对 2,3-环氧蒎烷异构反应进行了研究。在 25℃ 下,催化剂 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 对龙脑烯醛的选择性为 69%; $\text{ZnCl}_2/\text{MCM}-41$ 的活性不高,但对龙脑烯醛的选择性高达 85%;以 $\text{Al}-\text{MCM}-41$ 、HY 沸石为催化剂时,2,3-环氧蒎烷具有较高的转化率,但对龙脑烯醛的选择性为 49%~66%,选择性的大小主要取决于催化剂中 Al 的含量。催化剂 $\text{Al}-\text{MSU}-\text{S}_{\text{FAU}}$ (Si/Al 70)由于引入了微孔结构和中孔结构,使得活性提高,对龙脑烯

醛的选择性为 86%。

Hölderich 等^[2,22]以未处理的 H-US-Y 沸石为催化剂对环氧蒎烷进行异构反应,在反应温度为 0℃ 时龙脑烯醛的选择性为 75%,但反应转化率只有 30%。实验发现,H-USY 沸石于 25℃ 下在 0.01 mol/L 盐酸溶液中浸泡 24 h,冲洗并在 550℃ 下焙烧后,能大大增加催化剂的活性。在 0℃ 下反应 24 h 后环氧蒎烷的转化率接近 100%,而对龙脑烯醛的选择性未降低。但该方法耗时太长,催化剂用量太大,占环氧蒎烷用量的 13.3%。

Kunkeler 等^[3]以自制的 Ti-β 沸石为催化剂,采用气相反应和液相反应 2 种方法对 2,3-环氧蒎烷进行了异构反应。沸石的 Si/Ti 原子比为 59, BET 法测得比表面积为 687 m²/g, 粒子直径为 1.2 μm。液相反应在 25 mL 溶剂、4.22 g 2,3-环氧蒎烷、50 mg 催化剂、反应温度为 70℃ 的条件下进行的。由于溶剂在沸石微孔结构中的共吸附作用会影响孔内 2,3-环氧蒎烷的浓度,非极性溶剂容易与非极性的沸石相结合,使孔内 2,3-环氧蒎烷的浓度降低,可以抑制 2,3-环氧蒎烷的双分子反应或聚合反应,同时非极性溶剂有利于提高催化剂的活性和选择性。但反应的引发速率取决于孔内 2,3-环氧蒎烷的浓度,2,3-环氧蒎烷浓度低时反应速率就慢。反之,溶剂的极性太大,引发速率会很快,催化剂容易失活。因此,需要选择适宜极性的溶剂。研究表明,以二氯乙烷为溶剂时反应结果最好,对龙脑烯醛的选择性为 81%。在气相反应中如果不使用共吸附物,孔内 2,3-环氧蒎烷的浓度很大,使得反应的选择性降低,生成龙脑烯醛的选择性仅为 63%,且催化剂在 5 h 内就会失活。二氯乙烷是适宜的共吸附物,以 N₂ 为载气,气相组成中环氧蒎烷体积分数占 1%,二氯乙烷占 10%。气相反应中原料的转化率高于 95%,龙脑烯醛的选择性为 94%,但催化剂失活速率较快,反应 6 h 后选择性降为 80%。

虽然 Ti-β 沸石催化剂的活性及对龙脑烯醛的选择性很高,但为了抑制催化剂的失活和副反应的发生,需使用大量的共吸附物或载气,因而设备生产能力较低,难以实现工业化。

有文献^[23]报道,Ti-β 沸石可用以催化 α-蒎烯环氧化制备 2,3-环氧蒎烷,因此随着对 Ti-β 沸石催化剂研究的深入,有可能实现以 Ti-β 沸石为催化剂由 α-蒎烯一步法合成龙脑烯醛。

Suh 等^[24-26]制备了 Ti-HMS 催化剂,并将其作为双官能催化剂用于 α-蒎烯一锅法合成龙脑烯醛。

虽然该方法所得的龙脑烯醛收率较低,但提供了一种简单的合成方法。

3 金属有机骨架催化异构

金属有机骨架化合物,又称为金属有机配位聚合物,是近 10 年来学术界广泛重视的一类新型多孔材料^[27],是由含氧、氮等的多齿有机配体(大多是芳香多酸和多碱)与过渡金属离子自组装而成的配位聚合物^[28],其具有不饱和配位的金属位和大的比表面积,这使得其在化学工业中有大量的应用,如传感器、催化剂、分离、气体的储存、过滤、膜分离等。

Alaerts 等^[29]以自制的金属有机骨架间苯三甲酸铜盐[Cu₃(btc)₂]为催化剂对环氧蒎烷催化异构生成龙脑烯醛进行了研究。该类催化剂对龙脑烯醛具有较高的选择性,以二氯甲烷或乙酸乙酯为反应溶剂时,选择性在 80% 左右;以乙酸乙酯为溶剂时反应速率最大,但反应速率太慢,反应 60 h 后,环氧蒎烷的转化率才能达到 80% 以上。

4 结语

常规的 Lewis 酸对环氧蒎烷异构生成龙脑烯醛具有较高的活性,但由于不可重复利用,反应完毕需经水洗除去,因此造成了催化剂的浪费,同时还存在废水处理困难的问题。虽然有研究在反应结束后用水将催化剂萃取到水相,再用溶剂共沸脱水,实现了催化剂的重复利用,但能耗太大,只适用于实验室规模,没有工业化的价值。金属有机骨架催化剂虽然对龙脑烯醛具有较高的选择性,但反应时间太长。固体酸催化剂是环境友好型催化剂,可以很容易地实现催化剂的重复利用,活性较高,而且催化剂重复利用时对龙脑烯醛的选择性不会降低。随着人们对环保的日益重视,以其为催化剂进行环氧蒎烷催化异构生成龙脑烯醛的研究会越来越多。文献[24-26]报道的以分子筛作为催化剂由 α-蒎烯以一锅法合成龙脑烯醛的方法,虽然收率较低,但简化了龙脑烯醛的合成步骤,必将受到越来越多的重视。因此,制备适宜的固体酸催化剂用于一锅法合成龙脑烯醛将会是今后的研究重点。

参考文献

- [1] 王宗德,宋湛谦.松节油合成香料的研究现状(二)[J].精细与专用化学品,2003(12):3-5.
- [2] Hölderich W F, Röseler J, Heitmann G, et al. The use of zeolites in the synthesis of fine and intermediate chemicals[J]. Catalysis Today, 1997, 3(4):353-366.

- [3] Kunkeler P J, Van Der Waal J C, Bremmer J, *et al.* Application of zeolite titanium Beta in the rearrangement of α -pinene oxide to campholenic aldehyde[J]. *Catalysis Letters*, 1998, 53: 135 - 138.
- [4] 陈慧宗, 徐景士, 甘建红, 等. 一种檀香系列香料的中间体的制备与纯化[J]. *江西师范大学学报: 自然科学版*, 2000, 4(1): 50 - 53, 57.
- [5] 汪洪武, 刘艳清. 2,3-环氧蒎烷分子重排制备 α -龙脑烯醛的研究[J]. *香料香精化妆品*, 2002(4): 25 - 27.
- [6] Givaudan Corporation (Clifton, NJ). 3-Methyl-5-(2, 2, 3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pentan-2-ol compound and perfume compositions: US, 19760681351[P]. 1982 - 04 - 30.
- [7] 刘斌. “合成檀香”中间体樟脑烯醛的制备[J]. *广西化工*, 1989(2): 37 - 38.
- [8] 吴锦荣, 龙达霖, 尹淳熙. 檀香(KS-1)合成研究[J]. *云南化工*, 1995(2): 3 - 6.
- [9] 建德市新化化工有限责任公司. 以 2,3-环氧蒎烷合成龙脑烯醛的方法以及实施这种方法的反应釜: 中国, 200410093265.7[P]. 2005 - 08 - 31.
- [10] Quest International B. V. Reactions using Lewis acids: WO, 2000GB01793[P]. 2002 - 12 - 14.
- [11] Millennium Specialty Chemicals. Process for obtaining alpha-campholenic aldehyde: US, 20010850780[P]. 2004 - 03 - 10.
- [12] Ravasio N, Finiguerra M, Gargano M. α -Pinene oxide isomerization promoted by mixed cogels[J]. *Chem Ind(Dekker)*, 1998, 75: 513 - 517.
- [13] Neri G, Rizzo G, Galvagno S, *et al.* Sol-gel synthesis, characterization and catalytic properties of Fe-Ti mixed oxides[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 274(1/2): 243 - 251.
- [14] Flores-Moreno J L, Baraket L, Figueras F. Isomerization of α -pinene oxide on sulfated oxides[J]. *Catalysis Letters*, 2001, 77(1/2/3): 113 - 117.
- [15] Wilson K, Renson A, Clark J H. Novel heterogeneous zinc triflate catalysts for the rearrangement of α -pinene oxide[J]. *Catal Lett*, 1999, 61(1/2): 51 - 55.
- [16] Vicevic M, Jachuck R J, Scott K. Process intensification for green chemistry: Rearrangement of α -pinene oxide using a catalysed spinning disc reactor(SDR)[C]//Gough M. Better processes for better products, 4th international conference on process intensification for the chemical industry. Cranfield: BHR Group Ltd, 2001: 201 - 213.
- [17] Vicevic M, Jachuck R J, Scott K. Process intensification: Application of the spinning disc reactor (SDR) for catalytic isomerisation of α -pinene oxide[C]//7th world congress of chemical engineering. Rugby: Institution of Chemical Engineers, 2005: 85516/1 - 85516/9.
- [18] Vicevic M, Jachuck R J, Scott K, *et al.* Rearrangement of α -pinene oxide using a surface catalyzed spinning disc reactor(SDR)[J]. *Green Chemistry*, 2004, 6(10): 533 - 537.
- [19] Neri G, Rizzo G, Crisafulli C, *et al.* Isomerization of α -pinene oxide to campholenic aldehyde over Lewis acids supported on silica and titania nanoparticles[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 295(2): 116 - 125.
- [20] da Silva Rocha K A, Kozhevnikov I V, Gusevskaya E V. Isomerisation of α -pinene oxide over silica supported heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 294(1): 106 - 110.
- [21] Ravindra D B, Nie Y T, Jaenicke S, *et al.* Isomerisation of α -pinene oxide over B_2O_3/SiO_2 and Al-MSU catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2004, 96(3): 147 - 153.
- [22] Hölderich W F, Heinz D. Can heterogeneous catalysts contribute to clean syntheses of fine chemicals: On the example of fragrances[J]. *Catalysis*, 1999, 14: 148 - 182.
- [23] van der Waal J C, Rigutto M S, van Bekkum H. Zeolite titanium beta as a selective catalyst in the epoxidation of bulky alkenes[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 167(2): 331 - 342.
- [24] Suh Y W, Son T M, Kim N K, *et al.* Synthesis of α -pinene derivatives using redox-mesoporous molecular sieves[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, 135: 3670 - 3677.
- [25] Suh Y W, Kim N K, Ahn W S, *et al.* Redox-mesoporous molecular sieve as a bifunctional catalyst for the one-pot synthesis of campholenic aldehyde from α -pinene[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 174(1/2): 249 - 254.
- [26] Suh Y W, Kim N K, Ahn W S, *et al.* One-pot synthesis of campholenic aldehyde from α -pinene over Ti-HMS catalyst: II. Effects of reaction conditions[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 198(1/2): 309 - 316.
- [27] 林之恩, 杨国昱. 多孔材料化学: 从无机微孔化合物到金属有机多孔骨架[J]. *结构化学*, 2004, 23(12): 1388 - 1398.
- [28] 魏文英, 方键, 孔海宁, 等. 金属有机骨架材料的合成及应用[J]. *化学进展*, 2005, 17(6): 1110 - 1115.
- [29] Alaerts L, Séguin E, Poelman H, *et al.* Probing the lewis acidity and catalytic activity of the metal-organic framework $[Cu_3(btc)_2]$ (BTC = Benzene-1, 3, 5-tricarboxylate)[J]. *Chem Eur J*, 2006, 12(28): 7353 - 7363. ■

空气产品公司推出专为中国聚氨酯喷涂泡沫设计的新一代添加剂

空气化工产品公司近日宣布推出专为满足中国聚氨酯(PUR)喷涂泡沫市场需求而特别设计的新一代添加剂。

中国建设部(MOC)制定的新建筑规范最近已经颁布, 中国政府禁止使用氯氟烃(CFC11)发泡剂的禁令已于2007年7月1日起正式生效, 空气产品公司新添加剂的推出由此显得尤为及时。中国建筑行业对聚氨酯的使用有望大幅增加, 喷涂泡沫有望成为提高能源效率的一个主要应用模式。该新产品将有助于中国建筑行业取代随着新建筑规范出台而禁止使用的CFC。

空气产品公司的 Dabco[®] PT 系列胺催化剂经特别设计, 使配方设计师可以根据不同的环境温度, 灵活地调整聚

氨酯/聚异氰酸酯(PIR)配方的反应速度。此外, 空气产品公司的 LK[®] 系列非硅表面活性剂在 141b 发泡喷涂泡沫中的使用, 也极大的改善了泡沫的尺寸稳定性, 并能得到更加光滑的表面。

空气产品公司最近对其位于上海的中国技术中心进行了扩建, 新增了两台高压发泡机和一台配有喷涂房的喷涂设备, 进一步增强了该公司在亚洲开展业务的能力。该系列新产品是空气产品公司在位于江苏省常州市的工厂生产的。

空气产品公司亚洲聚氨酯添加剂业务市场总监 Steve Hulme 说: “这个技术中心确实有助于我们与客户进行紧密合作, 帮助他们淘汰 CFC11, 并提高成品的质量”。(于亚楠)