

钛硅分子筛催化合成乙基麦芽酚的工艺研究

姜永强¹ 孙建军^{1*} 杜冬梅¹ 周福祥²

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 北京天利海香精香料有限公司, 北京 101200)

摘 要: 提出了以 α -呋喃丙醇为原料, TS-1 作催化剂, H_2O_2 作氧化剂制备乙基麦芽酚中间体的新方法。中间体经苷化、氧化、水解步骤合成乙基麦芽酚。考察了溶剂、催化剂用量、氧化温度、氧化时间、苷化条件、pH 值对乙基麦芽酚收率的影响, 得到适宜的反应条件为: 氧化温度 40 $^{\circ}C$, 氧化时间 12 h, 苷化温度 75 $^{\circ}C$, pH 为 8, 氧化 3 h, 水解温度 100 $^{\circ}C$, 水解时间 3 h, 乙基麦芽酚最高收率可达 57.4%。

关键词: 乙基麦芽酚; α -呋喃丙醇; 催化氧化; 钛硅分子筛

中图分类号: TQ032

引 言

乙基麦芽酚(2-乙基-3-羟基-4H-吡喃酮-[4])具有水果样甜香气味, 广泛用于食品、化妆品、卷烟等产品中作添加剂, 增香效果明显, 是一种用途广泛, 安全无毒的食品添加剂^[1]。乙基麦芽酚的合成方法有多种, 工业上主要以糠醛或糠醇为原料进行合成。与糠醛法^[2]相比, 糠醇法^[3]缩短了工艺流程, 降低了对工业设备的要求, 有利于工艺的实施。

以糠醇为原料合成乙基麦芽酚有一重要中间体 2-乙基-6-羟基-2H-吡喃酮-[3](I)。合成乙基麦芽酚中间体 I 的氧化剂有氯气(Cl_2)^[3]、氯代铬酸吡啶盐(PCC)^[4]、N-溴代丁二酰亚胺(NBS)^[5]、二氯代碘代苯(IBDA)^[6]、叔丁基过氧化氢(TBHP)^[7]、间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA)^[8]等, 这些合成方法存在环境污染严重、氧化剂制备条件苛刻、产物分离困难等问题, 不符合绿色化学的要求。Torii 等^[9]提出用电解氧化法制备中间体 I, 此方法虽然符合绿色化学的要求, 但能耗高、电解池设计复杂。Wahlen 等^[10]以 TS-1 为催化剂, H_2O_2 作氧化剂, 乙腈作溶剂合成了中间体 I 的同系物, 但乙腈毒性大、污染严重, 不符合绿色化学的要求。

本文采用 α -呋喃丙醇为原料, 钛硅分子筛 TS-1 作催化剂, H_2O_2 作氧化剂, 丙酮作溶剂低温下合成

中间体 I, 再经苷化、氧化、水解最终合成乙基麦芽酚。此路线具有反应条件温和, 无环境污染, 能耗低, 简单易操作, 催化剂可循环使用等优点, 符合绿色化学的要求, 有良好的应用前景, 为乙基麦芽酚的合成提供了新的路线。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

α -呋喃丙醇, 丙酮, 甲醇, 乙醇, 四氢呋喃, 氯仿, 浓硫酸, 氯化钠, 氢氧化钠, 碳酸氢钠, 三氯化铁, 正硅酸四乙醇, 钛酸四丁酯, 四丙基氢氧化氨, 异丙醇, 均为分析纯, 双氧水, 质量分数 30%, 北京化学试剂公司。

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市英峪予华仪器制造厂; DR5000 型紫外可见分光光度计, 美国 Hach 公司; Nicolet 8700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; HP-4890D 气相色谱仪, 美国 HP 公司。

1.2 催化剂 TS-1 的制备

在常压和室温下, 在 25.0 g 正硅酸四乙醇(TEOS)溶液中加入质量分数为 16% 的四丙基氢氧化氨(TPAOH)44.0 g, 剧烈搅拌并在 80 ~ 85 $^{\circ}C$ 下蒸发处理, 胶凝后加入蒸馏水使其再溶解, 得胶体溶液, 并加入含有异丙醇(IPA)的钛酸四丁酯(TBOT)水解溶液, 经过适当的低温(80 ~ 85 $^{\circ}C$)成胶, 获得含有硅钛的澄清胶体, 将上述胶体移入晶化釜, 升高温度进行高温晶化, 冷却后分离出固体成分, 获得 TS-1 分子筛^[11]。

收稿日期: 2010-01-14

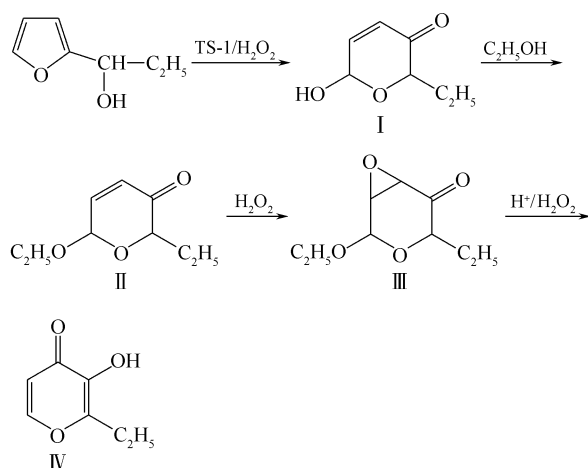
第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: Sunjj@mail.buct.edu.cn

1.3 乙基麦芽酚的合成

乙基麦芽酚的合成路线如下:



1.3.1 2-乙基-6-羟基-2H-吡喃酮-[3](I)的合成

250 mL 三口烧瓶中加入 20 mL 丙酮, 3 mL (约 3.0 g) α -呋喃丙醇, 0.20 g 催化剂 TS-1, 3.5 mL H_2O_2 , 磁力搅拌, 反应温度为 40 $^{\circ}C$, 反应 12 h。氧化完毕, 过滤出催化剂, 减压蒸馏回收丙酮溶剂, 萃取除去 H_2O_2 得到含中间体 I 的溶液。催化剂 TS-1 用丙酮洗涤回收, 可循环使用。

1.3.2 2-乙基-6-乙氧基-2H-吡喃酮-[3](II)的合成

在酸性条件下, pH 为 2~4, 将 20 mL 乙醇加入到中间体 I 溶液中, 磁力搅拌, 水浴温度 75 $^{\circ}C$ 回流 1 h, 得到含中间体 II 的溶液。

1.3.3 2-乙基-4,5-环氧-6-乙氧基-4H-吡喃酮-[3](III)的合成

冰水浴 0 $^{\circ}C$ 将氢氧化钠滴入上述反应溶液, 调节溶液 pH 为 8, 再将 4.0 mL H_2O_2 和少量 $NaHCO_3$ 粉末加入到溶液中, 磁力搅拌, 0 $^{\circ}C$ 反应 3 h。氧化结束, 萃取除去 H_2O_2 , 水洗进一步除去 H_2O_2 , 蒸出氯仿, 得到环氧酮 III。

1.3.4 2-乙基-3-羟基-4H-吡喃酮-[4](IV)的合成

250 mL 三口烧瓶中加入中间体 III 和 30 mL 2 mol/L 硫酸溶液, 磁力搅拌, 水浴温度 100 $^{\circ}C$ 蒸馏 3 h, 得到含有乙基麦芽酚的溶液。

2 结果与讨论

2.1 分析与验证

采用气相色谱对中间体 I 进行定量分析, 采用紫外分光光度法^[12]对乙基麦芽酚进行定量分析, 测定乙基麦芽酚的含量。将原料、催化剂、溶剂按比例放大 3 倍, 其测定结果与上述条件下结果一样。测

定数据准确。

采用傅里叶变换红外光谱法 (FT-IR) 对原料 α -呋喃丙醇和中间体 I、II、III 进行分析鉴定和结构表征。图 1 是 α -呋喃丙醇和中间体 I、II、III 的 FT-IR 谱图。由 α -呋喃丙醇合成中间体 I 生成羰基, 曲线 I 在 1693 cm^{-1} 处出现特征吸收峰, 应为羰基峰, ν_{OH} 为 3493 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$ 为 1631 cm^{-1} , ν_{C-O-C} 为 1009, 1120 cm^{-1} 。中间体 I 合成中间体 II, 乙氧基取代羟基。曲线 II 中羟基峰消失, $\nu_{C=C}$ 为 1630 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 为 1693 cm^{-1} , ν_{C-O-C} 为 1031 cm^{-1} 。曲线 III 中, 中间体 II 到 III 六元环上双键打开引入—O—吸电子基团, 电子云密度发生变化, $\nu_{C=O}$ 伸缩振动频率向高波数位移为 1727 cm^{-1} , ν_{C-O-C} 为 1072 cm^{-1} 。原料与中间体的特征吸收峰均与文献中的 FT-IR 数据^[9]相符。

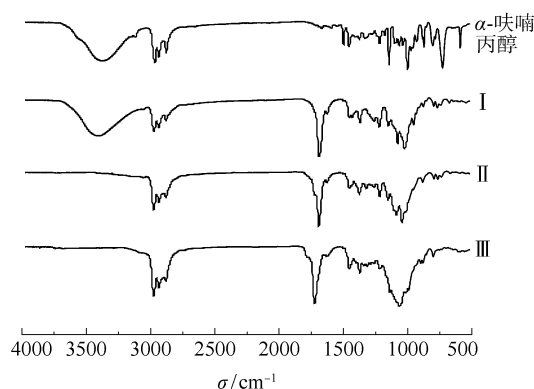


图 1 α -呋喃丙醇和中间体 I、II、III 的 FT-IR 谱图
Fig. 1 FT-IR spectra of 1-(2-furyl)-propanol and the intermediates

2.2 催化氧化过程对乙基麦芽酚收率的影响因素

2.2.1 反应温度

催化剂 TS-1 对有 H_2O_2 参加的有机物选择性氧化有良好的作用, 反应条件温和, 只须在常压、反应温度为 30~120 $^{\circ}C$ 下进行。图 2 为反应温度在 20~60 $^{\circ}C$ 时对中间体 I 及乙基麦芽酚收率的影响。由图 2 可知, 开始时产物收率随着反应温度的升高而增大, 当温度达到 40 $^{\circ}C$ 时, 收率最高。随着温度继续升高, 产物收率降低。原因主要是因为反应温度太低, TS-1/ H_2O_2 对 α -呋喃丙醇的催化氧化不易发生, 产物收率较低。当反应温度过高时, TS-1/ H_2O_2 对 α -呋喃丙醇造成深度氧化, 从而使产物收率明显降低。由实验结果得出, 适宜的反应温度为 40 $^{\circ}C$ 。

2.2.2 反应时间

图 3 为反应时间对中间体 I 及乙基麦芽酚收率

的影响,由图 3 可知,随着反应时间的增长,产物收率增大。反应时间高于 12 h 时,收率变化不再明显。因为随着反应时间的增长,使催化氧化反应更加完全,产物收率增大。从实验结果得出最佳反应时间应不低于 12 h。

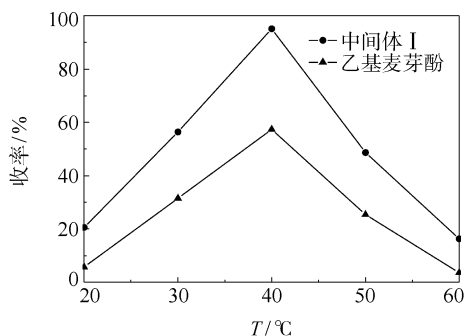


图 2 反应温度对中间体 I 及乙基麦芽酚收率的影响
Fig. 2 Effect of varying reaction temperature on the yields of the intermediate and ethylmaltol

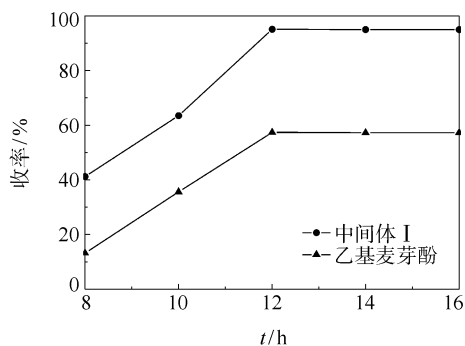


图 3 反应时间对中间体 I 及乙基麦芽酚收率的影响
Fig. 3 Effect of varying reaction time on the yields of the intermediate and ethylmaltol

2.2.3 溶剂

表 1 为溶剂对中间体 I 及乙基麦芽酚收率的影响,在其它条件都相同的情况下,分别以甲醇、丙酮、四氢呋喃为溶剂进行氧化反应。以丙酮作溶剂收率最高,中间体 I 收率达到 95.1%,乙基麦芽酚收率为 57.4%。而用甲醇作溶剂时, α -呋喃丙醇与甲醇发生副反应,导致产物收率降低。因此选择丙酮作溶剂。

2.2.4 催化剂用量

表 2 为催化剂用量对中间体 I 和乙基麦芽酚收率的影响,由表 2 可知,催化剂用量太少,催化氧化反应不完全, α -呋喃丙醇的转化率低,产物收率低。催化剂用量过多,产物收率基本不变,催化剂浪费,成本提高。因此,催化剂最佳用量应为 $w = 0.20 \sim$

0.30 g。

表 1 溶剂对中间体 I 及乙基麦芽酚收率的影响

Table 1 Effect of different solvents on the yields of the intermediate and ethylmaltol

实验号	溶剂	中间体 I 收率/%	麦芽酚收率/%
1	甲醇	42.7	15.8
2	丙酮	95.1	57.4
3	四氢呋喃	61.4	28.3

表 2 催化剂用量对中间体 I 及乙基麦芽酚收率的影响

Table 2 Effect of varying the amount of catalyst on the yields of the intermediate and ethylmaltol

实验号	用量 w/g	中间体 I 收率/%	麦芽酚收率/%
1	0.1	69.3	32.5
2	0.2	95.1	57.4
3	0.3	95.6	57.1
4	0.4	95.3	56.8

2.2.5 催化剂的重复使用

图 4 是催化剂 TS-1 重复使用对乙基麦芽酚收率的影响。由图 4 可知,催化剂重复使用次数越多,催化剂失活,因而乙基麦芽酚收率越来越低。催化剂使用 3 次后在高温 550 °C 焙烧 10 h,催化剂再生,再生后的催化剂活性基本恢复。

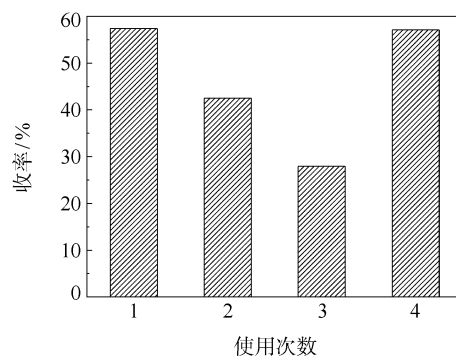


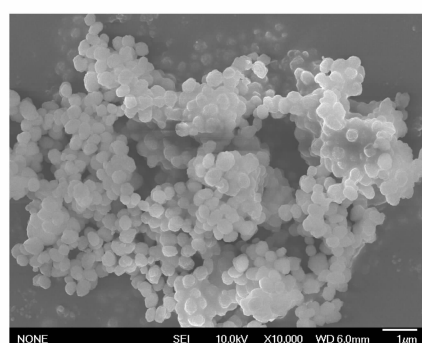
图 4 催化剂的重复使用对乙基麦芽酚收率的影响

Fig. 4 Effect of TS-1 reuse on the yield of ethylmaltol

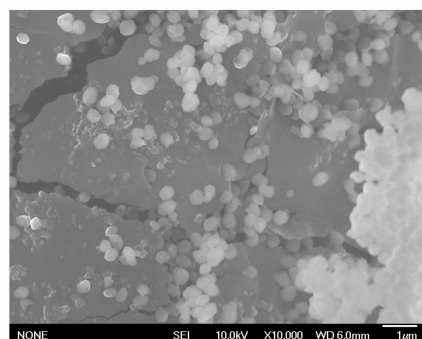
图 5(a)、(b) 分别为使用前和使用后的催化剂的扫描电镜图(SEM)。由图 5(a)、(b) 比较可以看出,反应后催化剂颗粒外貌变化不大,有少量颗粒破裂。其内部结构及组成变化仍需进一步研究。

2.3 苷化过程对乙基麦芽酚收率的影响因素

苷化过程中,产物收率主要受反应温度、反应时间、乙醇用量的影响。为了使产物收率最大,乙醇是过量的,本文主要考察了反应温度和反应时间对乙



(a) 使用前



(b) 使用后

图 5 TS-1 的扫描电镜图

Fig. 5 SEM micro graphs of TS-1

基麦芽酚收率的影响。

2.3.1 反应温度

图 6 为反应温度对乙基麦芽酚收率的影响。反应温度太低, 苷化反应不易发生, 产物收率较低。反应温度超过 75 ℃, 苷化反应的副产物增加, 从而使产物收率降低。从实验结果得出, 适宜的苷化反应温度为 75 ℃。

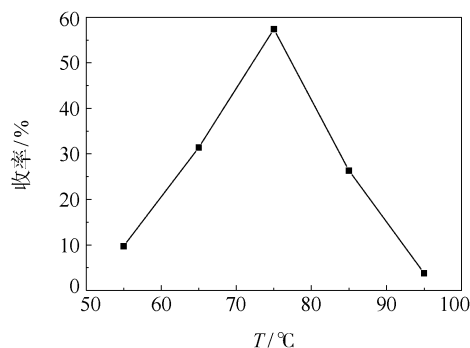


图 6 反应温度对乙基麦芽酚收率的影响

Fig. 6 Effect of varying reaction temperature on the yield of ethylmaltol

2.3.2 反应时间

表 3 为反应时间对乙基麦芽酚收率的影响。反

应时间分别为 0.5 h、1 h、2 h, 乙基麦芽酚的收率分别为 24.5%、57.4% 和 57.1%。反应时间太短, 苷化反应不完全, 反应物转化率低。反应时间大于 1 h, 产物收率变化不明显。因此, 最佳反应时间为 1 h。

表 3 氧化时间对乙基麦芽酚收率的影响

Table 3 Effect of varying oxidation time on the yield of ethylmaltol

实验号	时间/h	收率/%
1	0.5	24.5
2	1	57.4
3	2	57.1

2.4 氧化过程对乙基麦芽酚收率的影响因素

氧化过程中, 产物的收率主要受氧化温度、氧化时间、pH 值的影响。氧化时间对乙基麦芽酚收率的影响见文献[13], 本文主要考察了氧化温度和 pH 值对乙基麦芽酚收率的影响。

2.4.1 氧化温度

氧化温度对乙基麦芽酚收率的影响见表 4。随着氧化温度的升高乙基麦芽酚收率降低, 0 ℃、5 ℃、10 ℃时收率分别为 57.4%、38.2% 和 17.6%。实验证明, 温度升高加速了双氧水的分解, 使其浓度降低, 不利于氧化反应的进行。从实验结果得到最佳氧化温度为 0 ℃。

表 4 氧化温度对乙基麦芽酚收率的影响

Table 4 Effect of varying oxidation temperature on the yield of ethylmaltol

实验号	温度/℃	收率/%
1	0	57.4
2	5	38.2
3	10	17.6

2.4.2 pH 值

图 7 为 pH 值对乙基麦芽酚收率的影响, 由图 7 可知, 酸性、中性条件下氧化反应不易发生, pH > 8 时, 中间体Ⅲ不稳定, 易被进一步氧化, 副产物增加, 产物收率降低。因此, 氧化过程中适宜的 pH 值为 8。

2.5 水解过程对乙基麦芽酚收率的影响因素

水解过程中, 乙基麦芽酚的收率主要受水解温度、时间硫酸用量等因素的影响。文献[13]中已讨论了水解温度、时间对乙基麦芽酚收率的影响, 本文

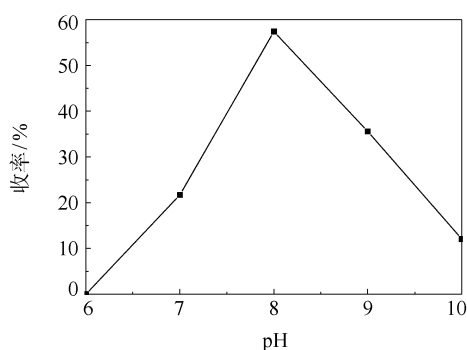


图7 pH对乙基麦芽酚收率的影响

Fig. 7 Effect of varying pH on the yield of ethylmaltol

不再赘述。本文考察了硫酸用量对乙基麦芽酚的收率的影响。

图8为硫酸用量(相对于1g α -呋喃丙醇所消耗的硫酸)对乙基麦芽酚收率的影响。当浓度为2 mol/L 硫酸用量小于10 mL/g 时,硫酸用量不足,水解反应不完全,产物收率较低。2 mol/L 硫酸用量超过10 mL/g,硫酸过量,既浪费试剂又发生副反应,使得产物收率降低。从实验结果得出,适宜的2 mol/L 硫酸用量为10 mL/g。

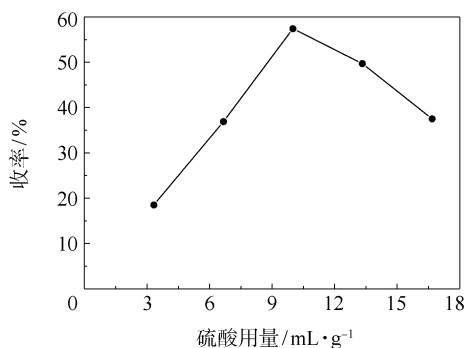


图8 硫酸用量对乙基麦芽酚收率的影响

Fig. 8 Effect of varying the amount of sulfuric acid on the yield of ethylmaltol

3 结论

(1) 采用钛硅分子筛催化氧化方法,以安全易得的 H_2O_2 取代了传统合成方法中的氯气作氧化剂,反应过程中不引入杂质,无污染,符合绿色化学的要求。

(2) 得出合成乙基麦芽酚的适宜的工艺条件为:以丙酮为溶剂,催化氧化温度 $40^\circ C$ 、反应时间 12 h,苷化温度 $75^\circ C$ 、时间 1 h,氧化过程 pH 为 8,水解温度 $100^\circ C$ 、时间 3 h、2 mol/L 硫酸用量为 30 mL。此条件下,乙基麦芽酚的收率可达 57.4%。

参考文献:

- [1] Stephens C R, Allingham R P. 2-ethylpyromeconic acid as aroma and flavor component; US,3376317[P]. 1968 - 04 - 02.
 - [2] Harada R, Lwasaki M. Syntheses of maltol and ethylmaltol [J]. Agricultural Biological Chemistry, 1983, 47 (12): 2921 - 2922.
 - [3] Weeks P D, Brennan T M, Brannegan D P, et al. Conversion of secondary furfuryl alcohols and isomaltol into maltol and related γ -pyrones [J]. Journal of Organic Chemistry, 1980, 45 (5): 1109 - 1113.
 - [4] Piancatelli G, Scettri A, Auria M D. The oxidation of furan derivatives with pyridinium chlorochromate: A novel synthesis of 6-hydro-2H-3 (6H)-ones [J]. Tetrahedron Letters, 1997, 18(25): 2199 - 2200.
 - [5] Guo H B, O'Doherty G A. De novo asymmetric synthesis of daumone via a palladium-catalyzed glycosylation [J]. Organic Letters, 2005, 7 (18): 3921 - 3924.
 - [6] Antonella D M, Roberto M, Giovanni P. The Binary Reagent $PhI(OAc)_2$ - $Mg(ClO_4)_2$: A Set Induced Ring Enlargement of Furan Derivatives into Pyranones [J]. Tetrahedron Letters, 1995, 36(20): 3553 - 3556.
 - [7] Kusakabe M, Sato F. A new and practical synthesis of four possible stereoisomers of 3-(2-furyl)-3-hydroxy-2-methylpropionate [J]. Journal of Organic Chemistry, 1989, 54 (14): 3486 - 3487.
 - [8] Laliberté R, Médawar G, Lefebvre Y. Oxidation of furans. 2. Synthesis and biological properties of 6-hydroxy-2H-pyran-3 (6H)-ones and derivatives [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 1973, 16 (10): 1084 - 1089.
 - [9] Torii S, Tanaka H, Anoda T, et al. A convenient preparation of maltol, ethylmaltol, and pyromeconic acid from 2-alkyl-6-methoxy-2H-pyran-3 (6H)-ones [J]. Chemistry Letters, 1976, 5 (5): 495 - 498.
 - [10] Wahlen J, Moens B, De Vos D E, et al. Titanium silicalite 1 (TS-1) catalyzed oxidative transformations of furan derivatives with hydrogen peroxide [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2004, 346 (23): 333 - 338.
 - [11] Thangaraj A, Sivasanker S, Ratnasamy P. Catalytic Properties of Crystalline Titanium Silicalite I Ammonium Oxidation of Cyclohexanone [J]. J Catal, 1991, 131: 394 - 400.
 - [12] 彭少华, 马文华, 狄俊伟. 分光光度法、高效液相色谱法和伏安法测定麦芽酚和乙基麦芽酚 [J]. 光谱实验室, 2005, 22 (4): 680 - 682.
- Peng S H, Ma W H, Di J W. Determination of maltol and ethyl maltol by spectrophotometry, HPLC and voltammetry [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory,

- 2005, 22(4): 680–682. (in Chinese)
- [13] 纪娟, 孙建军, 黄菲, 等. 食品添加剂乙基麦芽酚的合成工艺研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(3): 83–86.

Ji J, Sun J J, Huang F, et al. Synthesis of the food additive ethylmaltol [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2009, 36(3): 83–86. (in Chinese)

Synthesis of ethylmaltol utilizing TS-1

JIANG YongQiang¹ SUN JianJun¹ DU DongMei¹ ZHOU FuXiang²

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Beijing Tianlihai Flavor & Fragrance Co., Ltd, Beijing 101200, China)

Abstract: A novel method for the synthesis of an intermediate in the production of ethylmaltol has been developed using 1-(2-furyl)-propanol as the raw material, TS-1 as a catalyst, and H_2O_2 as oxidant. Ethylmaltol has been prepared from the intermediate by glycosidation, oxidation and aqueous hydrolysis. The factors affecting the yield of ethylmaltol are discussed, including the choice of solvent, amount of catalyst, reaction temperature, reaction time, glycosidation conditions and its pH. The optimum reaction conditions were found to be: oxidation temperature of 40 °C, oxidation time of 12 h, glycosidation temperature of 75 °C, oxidation time of 3 h, hydrolysis temperature of 100 °C, and hydrolysis time of 3 h. Under these conditions, the yield of ethylmaltol was 57.4%.

Key words: ethylmaltol; 1-(2-furyl)-propanol; catalytic oxidation; TS-1