

光敏催化氧化 β -蒎烯制备桃金娘烯醛*



OUYANG Y Z

欧阳玉祝¹, 李 辉^{1,2}, 尹笃林^{2*}, 颜文斌¹

(1. 湖南吉首大学 化学化工学院, 湖南 吉首 416000;

2. 湖南师范大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410081)

摘 要: 研究了 β -蒎烯光敏催化氧化不经还原制备桃金娘烯醛的新方法。反应在以高压钠灯为光源的自制光化学反应器中进行。考察了反应条件对 β -蒎烯的转化率和桃金娘烯醛选择性的影响。气相色谱分析表明:吡啶-乙酰复合催化时,于 32 °C 反应 4 h, β -蒎烯转化率可达 93.4%, 桃金娘烯醛的选择性可达 85.7%。

关键词: β -蒎烯; 桃金娘烯醛; 吡啶; 乙酰; 光敏氧化

中图分类号: TQ351.472

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2004)04-0045-04

PREPARATION OF MYRTENAL FROM β -PINENE BY PHOTO-SENSITIZED OXIDATION

OUYANG Yuzhu¹, LI Hui^{1,2}, YIN Dulin², YAN Wenbin¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: Synthesis of myrtenal by photo-sensitized oxidation of β -pinene was carried out in a home-made photochemical reactor. The influence of reaction variables was evaluated. The results showed that 93.4% conversion of the material and 85.7% selectivity of the product were obtained when pyridine-acetic anhydride mixture as catalyst was used for the reaction for 4 h at 32 °C.

Key words: β -pinene; myrtenal; pyridine; acetic anhydride; photo-sensitized oxidation

β -蒎烯是一种重要的单萜烯,主要存在于松节油中。以之为原料通过氧化反应可制备桃金娘烯醛、桃金娘烯醇、水芹醛、紫苏醛、紫苏醇、 β -蒎烯-2-醇、 β -蒎烯-2-酮等香料或香料中间体。 β -蒎烯在催化剂存在下,通过控制反应过程可获得所需产物。由 β -蒎烯的催化氧化来制备桃金娘烯醛是多年来人们获取该种香料的有效途径。早期人们用直接氧化^[1-2]或催化氧化的方法来制备^[3-6]。但这些方法均存在转化率低、反应后处理复杂、污染较为严重等缺点。近年来,随着人们对光化学、光生物、光物理研究的日益深入,利用单萜烯的光化学反应来合成产品已逐渐引起科研工作者的关注和重视。

以有机染料、含氰化合物为光敏剂进行的敏化光氧化是开展较早的光化学反应。吴国生等研究了虎红敏化 β -蒎烯光氧化反应^[7], 明阳福等考察了亚甲基蓝的敏化作用^[8], Christopher 等研究了玫瑰红

* 收稿日期: 2004-07-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29972001)

作者简介: 欧阳玉祝 (1956-), 男(土家族), 湖南宁远人, 教授, 硕士, 研究方向为植物化学与精细化工

* 通讯联系人: 尹笃林, 博士生导师; E-mail: yindulin@sohu.com。

的敏化能力^[9]。镁酞氰、红汞、酞氰和二氰葱等被用作蒎烯氧化的光敏剂^[10-13]。然而,在敏化光氧化反应中,通常都会生成过氧化物中间体,需经还原后才能得到产物。由于还原过程中化学键断裂方式的多样性,致使反应产物非常复杂^[7,14],目标产物选择性较低。为此,人们尝试在光敏氧化反应体系中,加入各种调变剂,如过渡金属氧化物、金属卟啉化合物等,以提高反应效果^[15-16]。作者经过不断的实验,探讨了以虎红为光敏剂,吡啶-乙酐复合催化 β -蒎烯光敏氧化不经还原制备桃金娘烯醛的新途径,取得了较好的效果。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

β -蒎烯,97.9%,云南昆明,使用前需精馏;虎红,上海试剂三厂;乙腈,北京化学试剂公司,AR;乙酐,广州医药站化学试剂公司,CR;2,6-二甲基吡啶,BEH chemicals Ltd. Poole, England.

1.2 主要实验仪器

高压钠灯(上海亚明灯泡厂)为光源,自行设计的水冷浸入式光化学反应装置;1102型气相色谱仪[上海分析仪器厂,配有OV-17石英毛细管柱(0.25 mm \times 30 m)和CDMG-4A数据处理机]。

1.3 桃金娘烯醛的制备

在自制的光化学反应器中,加入5 mmol/L虎红(敏化剂)和0.7 mol/L β -蒎烯,乙腈作溶剂,分别按 β -蒎烯质量的6%和80%加入吡啶和乙酐,开启氧气阀门,控制氧气流速为20 mL/min,用自来水循环冷却,控制反应温度为15 $^{\circ}$ C,接通高压钠灯电源,在钠光的照射下,引发光化学反应,达到预定的反应时间后,停止反应。改变反应条件,按预定的步骤,进行相同的实验操作。

1.4 产物分析

按预定步骤,反应过程中每间隔一定时间须取样分析。取样后,样品静置过夜,离心分离后取上层液体注入气相色谱仪中。用GC-MS法进行定性分析,用内标法进行定量分析。

2 结果与讨论

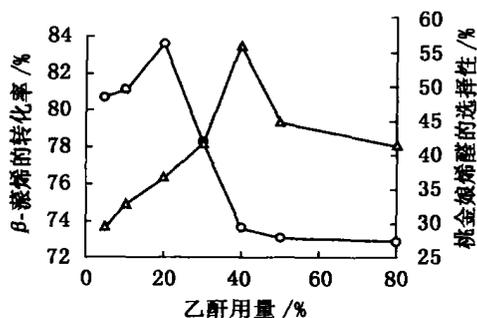
2.1 乙酐催化 β -蒎烯光敏氧化

用虎红作敏化剂,不同用量的乙酐(分别为 β -蒎烯质量的5%、10%、20%、30%、40%、50%和80%)催化 β -蒎烯光敏氧化反应的实验结果如图1所示。可以看出,原料的转化率随乙酐用量的增加先增大后减小,当乙酐用量为原料质量的20%时,转化率达到最大值83.6%。桃金娘烯醛的选择性虽随乙酐用量增加也呈现了相同的变化规律,但最高值出现在乙酐用量40%时。选择性的提高可能是由于在反应过程中, β -蒎烯与活性氧 1O_2 作用生成的过氧化氢中间体易在乙酐存在时化学键断裂,反应朝着有利于生成桃金娘烯醛的方向进行。同时,乙酐分子中的孤对电子也可直接作用于 β -蒎烯分子中的双键,促使其断裂而易于发生化学反应,此时乙酐相当于一种反应物,因此,增大乙酐的量,相当于增大了反应物浓度,平衡向产物方向移动,故导致了转化率的升高。

2.2 吡啶对 β -蒎烯光敏氧化反应的作用

在 β -蒎烯的光敏氧化反应体系中,分别加入蒎烯质量的3%、6%、9%和12%的吡啶,反应完成后,色谱分析结果见图2。结果表明当吡啶的加入量增加时, β -蒎烯的转化率先增加后减少,但净变化不大。但桃金娘烯醛的选择性随吡啶用量增加有升高的趋势。表明吡啶在 β -蒎烯光敏氧化制备桃金娘烯醛的化学反应中,具有选择性的调变作用。这可能与吡啶分子中N原子上的孤对电子作用于过氧化物中间体的O—O化学键并使之脱去水分子而导致产物的选择性生成有关。

吡啶、乙酐单独作用于 β -蒎烯光敏氧化反应时,前者对原料的转化率和目标产物的选择性有一定程度的改善,后者对桃金娘烯醛的选择性有一定的调节作用,将二者结合起来可能会更有利于反应的进行。



—○— β -蒎烯的转化率 conversion of β -pinene; —△— 桃金娘烯醛的选择性 selectivity of myrtenal

图 1 不同用量的乙酰催化光敏氧化反应对产物的影响

Fig. 1 Influences of acetic anhydride dosage for the photo-sensitized oxidation on product

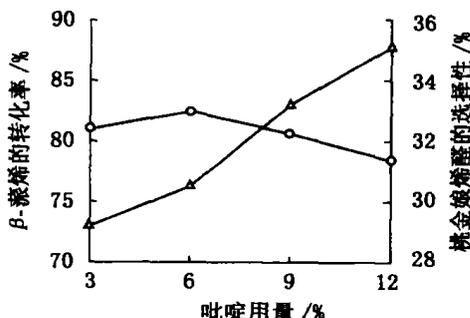


图 2 吡啶催化对产物的影响

Fig. 2 Influences of pyridine dosage on product

2.3 吡啶-乙酰复合调变 β -蒎烯光敏氧化

表 1 给出了吡啶-乙酰复合共同催化 β -蒎烯光敏氧化制备桃金娘烯醛时反应温度对 β -蒎烯转化率和桃金娘烯醛选择性的影响。0.7 mol β -蒎烯、吡啶和乙酰分别为 β -蒎烯质量的 6% 和 80%, 氧气流速 20 mL/min、不同温度下反应 4 h。温度升高时, β -蒎烯的转化率不断增加, 桃金娘烯醛的选择性先增加后下降, 在 32 °C 下, 产物的选择性达到了 85.7%, 桃金娘烯醛的产率可达 80%。这可能是由于: 一方面温度较高时, 活性氧的生成及活性氧与反应物的作用速度加快; 另一方面, 反应中生成的过氧化氢中间体与乙酰作用得到的中间产物在碱性条件下的脱羧过程是一个平衡控制的热化学反应过程, 是该氧化反应的控速步骤, 与温度的关系非常密切。而脱羧反应是一个吸热过程, 升高温度, 反应速度加快。

表 1 反应温度对原料转化率和桃金娘烯醛选择性的影响

Table 1 Influence of reaction temperature on material conversion and selectivity of myrtenal

反应温度 / °C temp.	β -蒎烯转化率 / % conversion of β -pinene	桃金娘烯醛的选择性 / % selectivity of myrtenal
5	79.3	64.4
15	87.0	69.5
32	93.4	85.7
45	95.2	76.2

3 结 论

以吡啶-乙酰复合共同催化 β -蒎烯光敏氧化制备桃金娘烯醛表现出了较好的催化效果, 比用单一的吡啶或乙酰催化, 效果更佳。实验结果表明, 0.7 mol β -蒎烯, 吡啶和乙酰分别为 β -蒎烯质量的 6% 和 80% 时, 氧气流速 20 mL/min、32 °C 反应 4 h, β -蒎烯转化率可达 93.4%, 桃金娘烯醛的选择性达到了 85.7%, 桃金娘烯醛的产率可达 80%。

参考文献:

[1] BURNS W D P, CARSON M S, COCKER W, *et al.* The chemistry of terpene part III. Some volatile neutral products of the oxidation of (+)- α -3-ene with permanganate[J]. *J Chem Soc C*, 1968, 24(18): 3 073- 3 079.

[2] WARPEHOSKI M A, CHABAND B, SHARPLESS K B. Selenium dioxide oxidation of endocyclic olefins. Evidence for a dissociation recombination pathway[J]. *J Org Chem*, 1982, 47(17): 2 897- 2 900.

[3] UEMURA S, FUKUZAWA S, TOSHIMISTU A, *et al.* Palladium-catalyzed allylic oxidation of olefins by *t*-butyl hydroperoxide and tellurium(IV) oxide[J]. *Tetrahedron Lett*, 1982, 23(1): 87- 90.

[4] GUSEVSKAYA E, GONSALVES J A. Palladium(II) catalyzed oxidation of naturally occurring terpenes with dioxygen[J]. *J Mol Catal A Chem*, 1997, 21(1): 131- 137.

[5] LEMPERS H E B, SHELDON R A. Allylic oxidation of olefins to the corresponding α , β -unsaturated ketones catalyzed by chromium aluminophosphate-5[J]. *Appl Catal A*, 1996, 143(2): 137- 143.

[6] WALDEMAR A, MARTIN B, AXEL G, *et al.* Photooxygenation of olefins in the presence of titanium(IV) catalyst. A

- convenient "one-pot" synthesis of epoxy alcohols[J]. *J Am Chem Soc*, 1989, 111(2): 203-212.
- [7] 吴国生. 联苯在 β -蒎烯光氧化中的电子中继[J]. *化学学报*, 1992, 50(4): 383-390.
- [8] MIN Y F, ZHANG B W, CAO Y. A new synthesis of (-)- β -pinene from (-)- α -pinene[J]. *Synthesis*, 1982, 10(7): 875-876.
- [9] CHRISTOPHER S F, WEXLER S, WATARU A. Chemistry of singlet oxygen III. Product selectivity[J]. *Tetrahedron Lett*, 1965, 46(20): 4111-4118.
- [10] RENARD P Y, LALLEMAND J Y. A construction of polyoxygenated cis and trans decalin systems by an intramolecular aldol reaction[J]. *Synlett*, 1993, (2): 163-164.
- [11] GOLLNICK K, STEPHAN H. Merbromin(mercurochrome)-a photosensitizer for singlet oxygen reactions[J]. *J Photochem Photobiol B*, 1990, 5(1): 85-93.
- [12] 吴世康. 几种酞菁类光敏剂产生单线态氧能力的研究[J]. *化学学报*, 1985, 40(1): 10-13.
- [13] SANTAMARIA J, OUCHABANE R. Photooxydations par transfert d'electron. Photooxygenations sensibilisees: Par le dicyano-9, 10 anthracene. Formation de O_2XXX et \dot{O}_2 [J]. *Tetrahedron*, 1986, 42(23): 5559-5566.
- [14] 张宝文. α -蒎烯、 β -蒎烯的电子转移敏化光氧化反应的研究[J]. *中国科学 B 辑*, 1985, 15(9): 799-802.
- [15] FOX M A, CHEN C C. Mechanistic features of the semiconductor photocatalyzed olefin- α -carbonyl oxidative cleavage[J]. *J Am Chem Soc*, 1981, 103(24): 6757-6759.
- [16] WEBER L, HAUF E G, REHOREK D, *et al.* Photocatalytic oxygenation of α -pinene with molecular oxygen activated by niobium and molybdenum porphyrins: Part LXX. Photocatalytic systems[J]. *J Mol Catal*, 1990, 62(3): 267-271.

欢迎订阅 2005 年下列刊物

《生活用纸》自 1993 年创刊以来, 得到各会员单位、有关企业和广大读者的支持和欢迎, 现已成为生活用纸及相关行业从业人员的重要信息来源和参考资料。国内外公开发行, 国内统一刊号 CN 11-4571/TS。内容包括: 卫生纸及餐巾纸、面巾纸、纸手帕等后加工产品; 妇女卫生巾、婴儿纸尿裤、成人失禁用品等; 一次性卫生用品; 相关原辅材料及设备等。主要栏目: 协会工作、行业动态、市场与营销、消费与流行趋势、质量与管理、技术与设备、他山之石、资讯、知识点滴及| 句话文摘等。

大 16 开, 半月刊, 全年 24 期, 2005 年仍由编辑部发行, 欢迎新老读者踊跃订阅。生活用纸委员会会员单位且交纳会费的免费送 2 本/期。全年可随时订阅。订费: 国内企业 200 元/年(含邮费)(零售每本 10 元); 国外及港台地区企业 300 元/年(国内办事处, 含邮费)(零售每本 15 元); 750 元/年(或 90 美元)(境外办事处, 含邮费)。通过银行转账或当地邮局汇款, 款到后开具正式发票。开户行: 中国银行北京市光华路支行; 账号: 02669618091001; 收款单位: 中国造纸开发公司(请注明《生活用纸》订阅费)。邮局汇款: 100020 北京朝阳区光华路 12 号《生活用纸》编辑部; 联系人: 罗霞、王林红; 电话: (010) 65816501、65812003、65810022-4206; 传真: (010) 65814944; Http://www.cnhpia.org; E-mail: cnhpia@public.bta.net.cn。

《造纸科学与技术》是广东省造纸学会会刊, 中国科技核心期刊之一, 由广东省造纸学会、广东省造纸研究所、华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室合办。主要刊登制浆造纸科学与工程领域的论文与报告, 应用技术、经营管理与生产经验, 是造纸行业中水平较高的期刊之一。该刊于 1996 年 7 月起入编《中国学术期刊(光盘版)》, 并荣获《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》全文收录证书;《中国学术期刊综合评价数据库来源期刊证书》。双月刊, 逢双月底出版, 大 16 开, 全年订费 45 元(含邮费)。订阅者可汇款至“全国非邮发行报刊联合征订服务部”(天津市大寺泉集北里别墅 17 号, 邮编 300385) 订阅。也可直接由邮局汇款至广州市华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室《造纸科学与技术》编辑部(邮编 510640), 汇款时请写清楚单位名称、地址、邮编及收件人姓名。订阅地址: 300385 天津市大寺泉集北里别墅 17 号 全国非邮发行报刊联合征订服务部; 电话: (022) 23962479; 开户行: 工商银行天津尖山分理处; 账户: 天津市河西区联合征订服务部; 账号: 0302060509104619603。请注明订 2005 年“造纸科学与技术”, 编号: 9172。