

研究论文

# 肉桂醛绿色合成新方法

吕秀阳, 何 龙, 鹿 骋, 高 飞

(浙江大学化学工程与生物工程学系, 浙江 杭州 310027)

**摘要:** 提出了一种以水为反应介质合成肉桂醛的新方法. 在近临界水中, 以苯甲醛和乙醛为原料, 在无外加任何催化剂的条件下, 合成肉桂醛. 在温度 220~300 °C 范围内, 测定了温度和反应时间对苯甲醛转化率和肉桂醛收率的影响. 对反应条件进行了优化, 在反应温度 260 °C, 压力 16 MPa, 反应物和水体积比 1:15, 反应时间 5 h 条件下, 肉桂醛产率可达 16.6%.

**关键词:** 环境友好合成; 苯甲醛; 肉桂醛; 近临界水

**中图分类号:** O 621.25<sup>+</sup>9.1 TQ 031.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0438-1157 (2005) 05-0857-04

## Environmentally benign method for synthesis of cinnamaldehyde

LÜ Xiuyang, HE Long, LU Cheng, GAO Fei

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

**Abstract:** An environmentally benign method for synthesis of cinnamaldehyde with near-critical water as reaction medium was proposed. The results showed that cinnamaldehyde could be synthesized successfully through the reaction of phenylaldehyde with acetaldehyde in near-critical water without adding any catalyst. The effects of temperature and reaction time on the conversion of phenylaldehyde and yield of cinnamaldehyde were determined from 220 °C to 300 °C. The yield of cinnamaldehyde was up to 16.6% after 5 hours reaction time at 260 °C, 16 MPa, volume ratio of reactants to water 1:15.

**Key words:** environmentally benign synthesis; phenylaldehyde; cinnamaldehyde; near-critical water

### 引 言

传统的有机合成反应通常需要有机物作为反应溶剂以及无机酸/碱作为催化剂, 因而在工业生产中会排放出大量有毒有害废弃物, 从而对环境造成严重污染. 随着环保、经济和社会要求的日益提高, 以采用无毒无害原料、固体酸/碱催化剂和绿色溶剂为代表的绿色合成化学已成为国内外研究的焦点.

水廉价、无毒, 是地球上自然丰度最高的“溶剂”, 同时作为化学反应介质也已受到了广泛的关

注与研究<sup>[1]</sup>. 近临界水 (near-critical water, NCW) 通常是指温度在 200~350 °C 之间的压缩液态水<sup>[2]</sup>. NCW 中的  $[H_3O^+]$  和  $[OH^-]$  浓度已接近弱酸或弱碱, 因此自身具有酸催化与碱催化的功能, 可使某些酸碱催化反应不必加入酸碱催化剂, 从而避免酸碱的中和、盐的处理等工序; NCW 具有足够小的介电常数, 能同时溶解有机物和无机物, 使 NCW 能用于替代有毒有害的有机溶剂. 另外, 在 NCW 中的反应还有以下优点: 产物只需简单的降温降压便可与水分离, 这将大大降低分离所需的费用; 有可能减少不希望的副产物产

2004-09-30 收到初稿, 2005-01-30 收到修改稿.

**联系人及第一作者:** 吕秀阳 (1965—), 男, 博士, 研究员.

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (20176054); 浙江省自然科学基金项目 (ZE0214).

**Received date:** 2004-09-30.

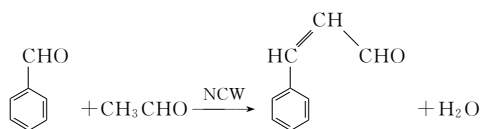
**Corresponding author:** Prof. LÜ Xiuyang. **E-mail:** luxiuyang@zju.edu.cn

**Foundation item:** supported by the National Natural Science Foundation of China (20176054).

生, 增加选择性; 反应条件 (通常使用温度 200~300 ℃, 压力 2~10 MPa) 与超临界水相比较温和, 宜于实现工业化等. 因此在 NCW 中的绿色化工过程已开始引起人们的关注<sup>[3~7]</sup>.

肉桂醛又叫苯基丙烯醛, 是一种常用的香料, 广泛应用于食品和饮料的增香剂及化妆品的香精, 也是重要的有机合成中间体. 近几年的研究证明, 肉桂醛还有抑制致癌物黄曲霉菌的作用, 更得到人们的重视. 其常规的合成方法是以苯甲醛和乙醛为原料, 在醇水溶液中, NaOH 催化下缩合制得<sup>[8]</sup>. 由于常温下苯甲醛不溶于水, 合成过程往往需要强搅拌以使反应物与催化剂充分接触或者采用相转移催化剂. NaOH 催化剂反应后需要中和, 不可避免地产生盐废弃物, 因此现有的合成工艺排污量大, 对环境污染严重.

利用 NCW 自身具有的酸碱催化能力以及优良的溶解性能, 本文首次尝试了以苯甲醛和乙醛为原料, 以 NCW 为反应介质, 在不外加任何催化剂的条件下合成肉桂醛 (如下式所示), 考察了反应条件的影响.



## 1 实验部分

### 1.1 装置及实验过程

实验装置采用本课题组自行研制的高压反应系统<sup>[9]</sup>, 如图 1 所示. 在实验过程中, 先用 N<sub>2</sub> 吹扫反应系统约 30 min, 以除去反应系统中的空气. 关闭除 V2、V6 以外所有阀门, 通过进样系统用计量泵打入 300 ml 经过脱氧处理的蒸馏水, 打开搅拌及加热装置. 加热至预定反应温度, 用计量泵快速打入预定量的苯甲醛和乙醛, 反应达到预定时间时取样. 反应釜内设有 3 条取样管线, 可分别取釜内上、中、下不同位置的样品 (图 1 只标出其中的一条).

在取样过程中依次打开 V9、V10、V11, 冲洗管线约 10 s, 接着依次关闭 V11、V10、V9, 取下定量管线部分 [取样管线中 V11 前为 1.59 mm OD×0.76 mm ID (SUS316), V11 后为 1.59 mm OD×0.15 mm ID (SUS316)], 打开 V11, 将样品放入装有 3 ml 无水乙醇的 10 ml 容量瓶中, 打开 V10,

用装有 5 ml 无水乙醇的注射器冲洗取样管线来收集残留样品, 最后定容至 10 ml 用于样品分析. 取样管的体积为 0.3 ml, 每次取样时先用约 2 ml 液体冲洗管线, 因此每次取样流出的总体积小于 3 ml, 每个实验点取 2 个样, 取样引起的压力降小于 0.3 MPa.

在实验过程中, 采用阀门 V7 泄压和缓冲罐补压的方法保持系统压力稳定. 进样后, 系统压力一般高于预定压力 0.1~0.3 MPa, 可通过 V7 泄压使压力达到预定压力. 取样时系统压力有一定的下降, 此时可通过缓冲罐补压. 具体补压过程如下: 关闭阀门 V2、V3、V6, 打开 V1、V5、V4, 缓冲罐充满高压氮气. 关闭 V1, 从缓冲罐底部泵入水, 使罐内气体压力稍高于反应压力, 需要补压时打开 V6. 取样和补压过程能在 5 min 左右完成, 因此可以认为在整个反应过程中系统压力基本保持不变.

实验温度范围为 220~300 ℃. 水在 300 ℃时的饱和蒸汽压为 8.6 MPa, 实验压力为 16 MPa, 因此可确保作为反应介质的水始终处于液态.

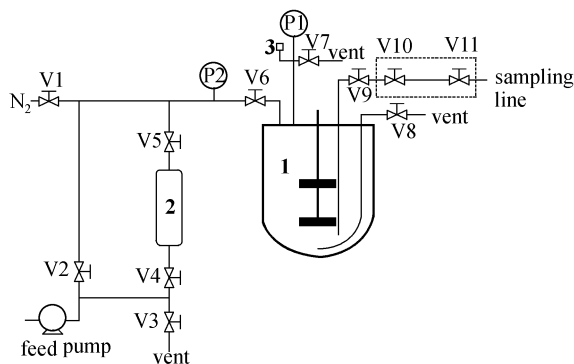


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus  
1—reactor; 2—buffer vessel; 3—safety valve;  
V1~V11—high-pressure valve; P1, P2—pressure gauge

### 1.2 试剂

苯甲醛 (分析纯, 上海五联化工厂)、40% 乙醛 (分析纯, 上海闵南化工厂)、无水乙醇 (分析纯, 安徽特酒总厂)、肉桂醛 (分析纯, 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司)、高纯氮 (99.99%, 杭州电化集团气体有限公司)、蒸馏水 (自制).

### 1.3 分析方法

定性分析: 安捷伦 GC/MS-6890/5973. 色谱柱为 HP-5MS 柱, 30 m×0.25 mm×0.3 μm; 柱温采用程序升温, 70 ℃ 开始, 保持 3 min, 以 20 ℃·min<sup>-1</sup> 升温速率升温至 200 ℃, 保持 5 min;

汽化室温度 230 ℃.

定量分析：安捷伦 1790F 气相色谱仪. 色谱条件：色谱柱为 30 m×0.32 mm×0.4 μm FFAP 柱（强极性），氢火焰电离检测器（FID），柱温 200 ℃，进样口温度 230 ℃，检测器温度 230 ℃，N<sub>2</sub> 柱前压 60 kPa，H<sub>2</sub> 柱前压 80 kPa，进样量 2 μl. 采用外标法定量. 反应产物的典型分析谱图如图 2 所示（其中乙醛色谱峰被乙醇峰掩盖）.

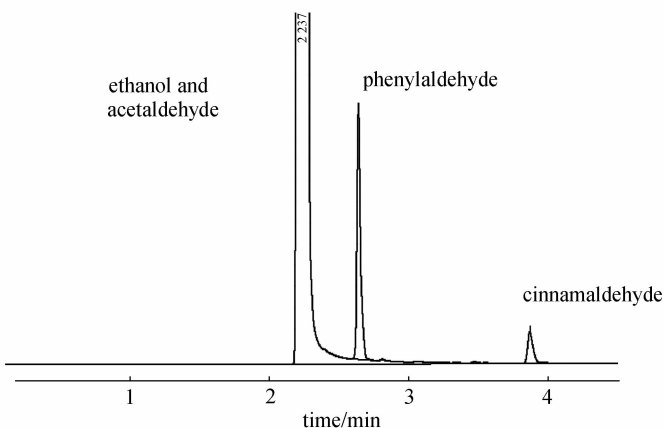


Fig. 2 Typical GC chromatograph of product

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

首先对搅拌速度的影响进行了考察，结果表明在转速较低时釜内上、下层取样差异较大，表明反应为非均相反应. 当搅拌转速达到 600 r·min<sup>-1</sup> 以上时，分别在釜内液体上、下层取样，所得样品分析结果基本一致. 在本实验中，采用 800 r·min<sup>-1</sup> 的转速，且每个实验点分别通过不同的取样管线取釜内不同位置的 2 个样，以确保实验结果的可靠性.

接着对反应物与水配比的影响进行了实验，结果表明当配比小于 1:20 时，体系中反应物浓度过低，实验误差大；当浓度大于 1:10 时，反应物浓度对反应动力学数据有较大的影响. 因此本文选择反应物与水配比为 1:15.

考察了 220~300 ℃ 范围内温度和反应时间对肉桂醛合成反应的影响. 图 3 为温度和反应时间对苯甲醛转化率的影响，图 4 为温度和反应时间对肉桂醛产率的影响，图 5 为温度和反应时间对肉桂醛选择性的影响（选择性定义为肉桂醛实际产率和理论产率之比）. 其他反应条件：压力 16 MPa，苯甲醛和乙醛摩尔比 1:3，原料和水体积比 1:15.

从图 3 可见，苯甲醛转化率随反应时间延长逐

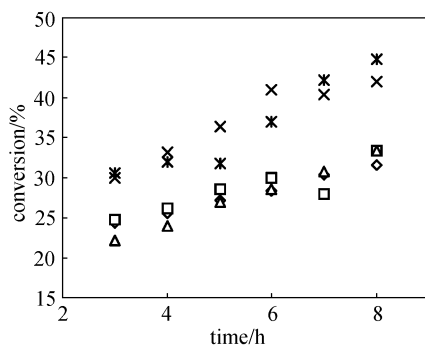


Fig. 3 Effects of temperature and residence time on phenylaldehyde conversion

◇ 220 ℃；□ 240 ℃；△ 260 ℃；× 280 ℃；\* 300 ℃

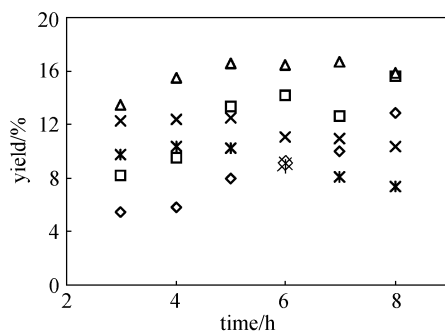


Fig. 4 Effects of temperature and residence time on cinnamaldehyde yield

◇ 220 ℃；□ 240 ℃；△ 260 ℃；× 280 ℃；\* 300 ℃

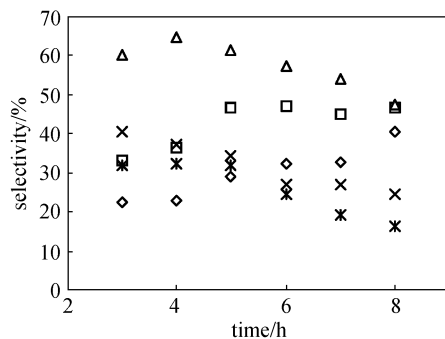


Fig. 5 Effects of temperature and residence time on selectivity

◇ 220 ℃；□ 240 ℃；△ 260 ℃；× 280 ℃；\* 300 ℃

渐增大，220、240、260 ℃ 下反应的转化率较低，280、300 ℃ 下转化率明显增大.

从图 4 可见，在实验温度范围内，随温度升高，产率先提高后降低，在 260 ℃ 达到最高. 在一定的温度下，随反应时间的增加，肉桂醛产率又有不同的变化. 在 220 ℃，肉桂醛产率逐渐提高，在 240~300 ℃，产率都有随反应时间延长先增大后减小

的趋势,且温度越高,产率达到最大值的时间越短。

从图 5 可见,生成肉桂醛的选择性随温度升高先增大后减小。温度较低时,选择性随时间延长逐渐增大;高温下,选择性有逐渐降低的趋势。这表明温度升高,副反应的影响增大。

## 2.2 讨论

近临界水中苯甲醛和乙醛缩合反应的催化活性可能来自其解离出的  $\text{OH}^-$ 。近临界水的电离常数 ( $K_w$ ) 随温度升高先增大再减小,在 260~275 °C 范围内达到最大值,约为  $10^{-11} \text{ mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$ ,其值是常温常压水的 1000 倍<sup>[10]</sup>,此时水对缩合反应的催化作用最大,因而 260 °C 附近肉桂醛产率和选择性最高。

尽管 NCW 中苯甲醛的溶解度有所提高,但从实验结果看,苯甲醛并不能完全溶于 NCW,因此存在液液气三相。气相体积很小,从热力学分析(苯甲醛在 250 °C 时的蒸气压为 456 kPa,浓度很低)和实际的气相取样都说明气相中苯甲醛的含量是非常少的。从反应机理看,甲醛和苯甲醛缩合反应是一个离子型反应机理,因此该缩合反应是在液液中进行,可通过强搅拌使液液充分分散。另外,压力对液相反应并不敏感,因此取样过程引起的微小压力变化并不会对实验数据产生明显的影响。

从实验数据看,苯甲醛转化率的数据波动性较大,而产物肉桂醛的收率和选择性数据的规律性很好。这同样说明苯甲醛在 NCW 中溶解性差,而肉桂醛在 NCW 中有良好的溶解度。

除了苯甲醛和乙醛的缩合反应,副反应的影响不可忽视。质谱检测结果显示,除苯甲醛和肉桂醛外,反应产物中还含有苯、苯乙烯、苯丁烯和难以确定结构的大分子物质。其中苯丁烯浓度最大,且随反应温度升高浓度明显增加。醛类化合物容易氧化成相应的羧酸,羧酸在近临界水中尤其是较高温度下可发生脱羧反应生成烯烃<sup>[4]</sup>。考虑到缩合产物肉桂醛又会与乙醛进一步反应,生成二次缩合体甚至更高级的缩合产物,可以推断出反应产物中的苯、苯乙烯和苯丁烯分别是苯甲醛、肉桂醛、肉桂醛二次缩合体氧化后脱羧的产物。同时,肉桂醛也有活泼的  $\alpha\text{-H}$  原子,还可能与苯甲醛进一步缩合生成大分子物质。

同时,苯甲醛和乙醛缩合生成肉桂醛的反应是一个可逆反应,实验已证实肉桂醛也可在近临界水中水解生成苯甲醛和乙醛,因此需要控制合适的反

应条件使反应朝着人们期望的方向进行。

## 3 结 论

以苯甲醛和乙醛为原料,不需外加任何催化剂即可在近临界水中发生缩合反应生成肉桂醛,避免了常规合成方法中催化剂和有机溶剂的使用,省去了后续的中和分离步骤,不产生盐类副产物,是一种环境友好的合成方法。在温度 220~300 °C 范围内,测定了温度和反应时间对苯甲醛转化率和肉桂醛收率的影响。对反应条件进行了优化,在反应温度 260 °C,压力 16 MPa,反应物和水体积比 1:15,反应时间 5 h 条件下,肉桂醛产率可达 16.6%。

## References

- [1] Li C J, Chan T H. Organic Reactions in Aqueous Media. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1997
- [2] Eckert C A, Chandler K. Tuning fluid solvents for chemical reactions. *J. Supercrit. Fluids*, 1998, **13**: 187—195
- [3] Nolen S A, Liotta C L, Eckert C A, Glär R. The catalytic opportunities of near-critical water: a benign medium for conventionally acid and base catalyzed condensations for organic synthesis. *Green Chemistry*, 2003, **5**: 663—669
- [4] An J, Bagnell L, Cablewski T, Strauss C R, Trainor R W. Applications of high-temperature aqueous media for synthetic organic reactions. *J. Org. Chem.*, 1997, **62**: 2505—2511
- [5] Siskin M, Katritzky A R. Reactivity of organic compounds in hot water: geochemical and technological implications. *Science*, 1995, **254**: 231—237
- [6] Lü Xiuyang (吕秀阳), Sakoda A, Suzuki M. Kinetics and product distributions of cellulose decomposition in near critical water. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2001, **52** (6): 556—559
- [7] Lü Xiuyang (吕秀阳), He Long (何龙), Zheng Zansheng (郑赞胜), Cai Lei (蔡磊). Green chemical process in near-critical water. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2003, **22** (5): 477—481
- [8] Fan Nengting (樊能廷). Organic Synthesis Dictionary (有机合成事典). Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1992. 767
- [9] Lü Xiuyang (吕秀阳), Zheng Zansheng (郑赞胜), He Long (何龙), Lu Cheng (鹿骋), Xia Wenli (夏文莉). An apparatus for the determination of mutual solubilities in the near-critical water. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2004, **18** (5): 537—541
- [10] Marshall W L, Frank E U. Ion product of water substances, 0—1000 °C, 1—10000 bars, new international formulation and its background. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1981, **10**: 295—304