研究开发

1-甲基-3-(2-甲基环丙基)-1-环丙烯/Cu-β-环糊精（1-MMCPCP/Cu-β-CD）包合物的合成方法

朱金薇[1]，王燕[2]，冯江涛[3]， 延卫[3]

（[1]中国航天科技集团公司第四研究院第四十四研究所，陕西 西安 710025；[2]西安航天动力测控技术研究所，陕西 西安 710025；[3]西安交通大学能源与动力工程学院环境科学与工程系，陕西 西安 710049）

摘要：利用 β-环糊精成功地制备合成得到粉末状 1-甲基-3-(2-甲基环丙基)-1-环丙烯/Cu-β-环糊精(1-MMCPCP/Cu-β-CD)包合物。经傅里叶转换红外光谱分析（FT-IR）、X 射线衍射分析（XRD）、气相色谱-质谱联用分析（GC-MS）、核磁谱（NMR）表征分析证明，得到的 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物是 1-甲基-3-(2-甲基环丙基)-1-环丙烯（1-MMCPCP）和 Cu-β-CD 络合物两者分子之间通过一定的相互作用力结合形成的新物相。以失重法测得本实验所得的 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物中 1-MMCPCP 有效含量为 2.4%±0.1%。

关键词：1-甲基-3-(2-甲基环丙基)-1-环丙烯；β-环糊精；包合物；制备

中图分类号：TQ 211 文献标志码：A 文章编号：1000－6613（2014）12－3358－07

DOI：10.3969/j.issn.1000-6613.2014.12.038

Preparation of inclusion compound of 1-methyl-3-(2-methylcyclopropyl)-1-cyclopropene/Cu-β-cyclodextrin

ZHU Jinwei[1]，*WANG Yan*[2]，*FENG Jiangtao*[3]，*YAN Wei*[3]

（[1]China Aerospace Science and Technology Corporation forty-fourth Research Institution, Xi'an 710025, Shaanxi, China；[2]Xi'an Aerospace Propulsion Test Institution, Xi'an 710025, Shaanxi, China；[3]Department of Environmental Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China）

Abstract：In this paper，β-cyclodextrin (β-CD) was used to form inclusion compound of 1-methyl-3-(2-methylcyclopropyl)-1-cyclopropene/Cu-β-cyclodextrin successfully. The structure and component of this inclusion compound were characterized by Fourier Transform Infrared Spectrometer(FT-IR)，X-ray diffraction(XRD)，gas chromatography/mass spectrometry(GC-MS) and nuclear magnetic resonance(NMR). The results indicated that the inclusion compound of 1-methyl-3-(2-methylcyclopropyl)-1-cyclopropene/Cu-β-cyclodextrin was a brand new compound. The 1-MMCPCP content in this new compound was 2.4%±1%，which was measured by weight loss method.

Key words：1-methyl-3-(2-methylcyclopropyl)-1-cyclopropene; β-Cyclodextrin; inclusion compound; preparation

环糊精（CDs）能与各类客体（有机分子、无机离子、惰性气体等）通过分子间的相互作用组装成主-客体包结物（环糊精为主体分子，被包合物质为客体分子）[1]。

环糊精的分子结构式和孔洞大小如图 1 所示。CDs 是略呈锥形的圆环而不是圆筒状的原因是由于糖苷键不能自由旋转。其中，锥形的小口是由 CDs 的伯羟基（6-OH）围成的，锥形的大口是由另外两

收稿日期：2014-04-02；修改稿日期：2014-05-06。
基金项目：国家 863 计划项目（2008AA10Z307）。
第一作者：朱金薇（1987—），女，硕士研究生，助理工程师。E-mail 517157908@ qq.com。联系人：延卫，教授，博士生导师，研究方向为有机合成。E-mail yanwei@mail.xjtu.edu.cn。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

类仲羟基（2-OH、3-OH）围成的[2-8]。环糊精分子的内侧是疏水的，而其外侧边框由于羟基的聚集而呈现出亲水性[9-10]，所以就形成了“内疏水，外亲水”的结构。由于这种特殊的分子结构，一些超分子包合物就可以通过 CDs 与一些合适的客体分子相结合而形成，也能与某些客体分子的疏水性基团形成稳定的超分子包结化合物，其中形成这些超分子的作用力包括范德华力、氢键、静电作用、偶极力或短程斥力等[11-14]。被包结客体分子的理化性质会因为这种包合作用而发生改变，这种包结往往能弥补客体物质稳定性的不足，因此在众多领域都备受亲睐[15-18]。

由于 CDs 环状骨架上的羟基可以发生很多不同的化学反应，所以优化 CDs 的化学性能可以通过醚化、酯化、去氧化、引入功能基团等加以修饰来完成。在环糊精化学中，CDs 自身的物理化学性质占有基础性的地位。

1-甲基环丙烯（1-MCP）这种环丙烯类化合物可以强烈地阻断内源乙烯的生理效应，同时还能抑制外源乙烯对内源乙烯的诱导作用，最大的优点在于其作用效果持久[19]。大量研究表明 1-MCP 用于柿子[20]、苹果[21]、番茄[22]等水果的保鲜效果显著。另外，在花卉上的应用也得到充分肯定，中国已批准其在花卉保鲜上的使用专利[23]。但是由于 1-MCP 常温常压下为气体，不利于保存、贮藏、运输和使用。现有的解决这一缺点的方法都是以 α-CD 对其进行包合，形成稳定的白色固体粉末状 1-MCP/α-CD 包合物，以利于 1-MCP 的应用。但是 α-CD 的市场价格较高，这就使 1-MCP 的使用成本大大增加。作者实验室以 β-CD 作为包合剂包结另外一种具有保鲜效果的气体 1-甲基-3(2-甲基环丙基)-1-环丙烯（1-MMCPCP）[24]，当 1-MCP 生成以后，先经过 3 个洗气瓶，然后进入包结罐中，与已经形成的 Cu-β-CD 络合物发生反应。在后面的实验中，发现在包结罐中两分子的 1-MCP 反应生成了 1-MMCPCP，Cu^{2+}和环糊精外缘羟基形成的网状氢键结构将 1-MMCPCP 气体“关”在 β-CD 空腔内，形成了 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物，其使用方法和 1-MCP/α-CD 包合物相同。但是这种新型的包合物由于使用了市场价格低廉的 β-CD 作为包合剂，

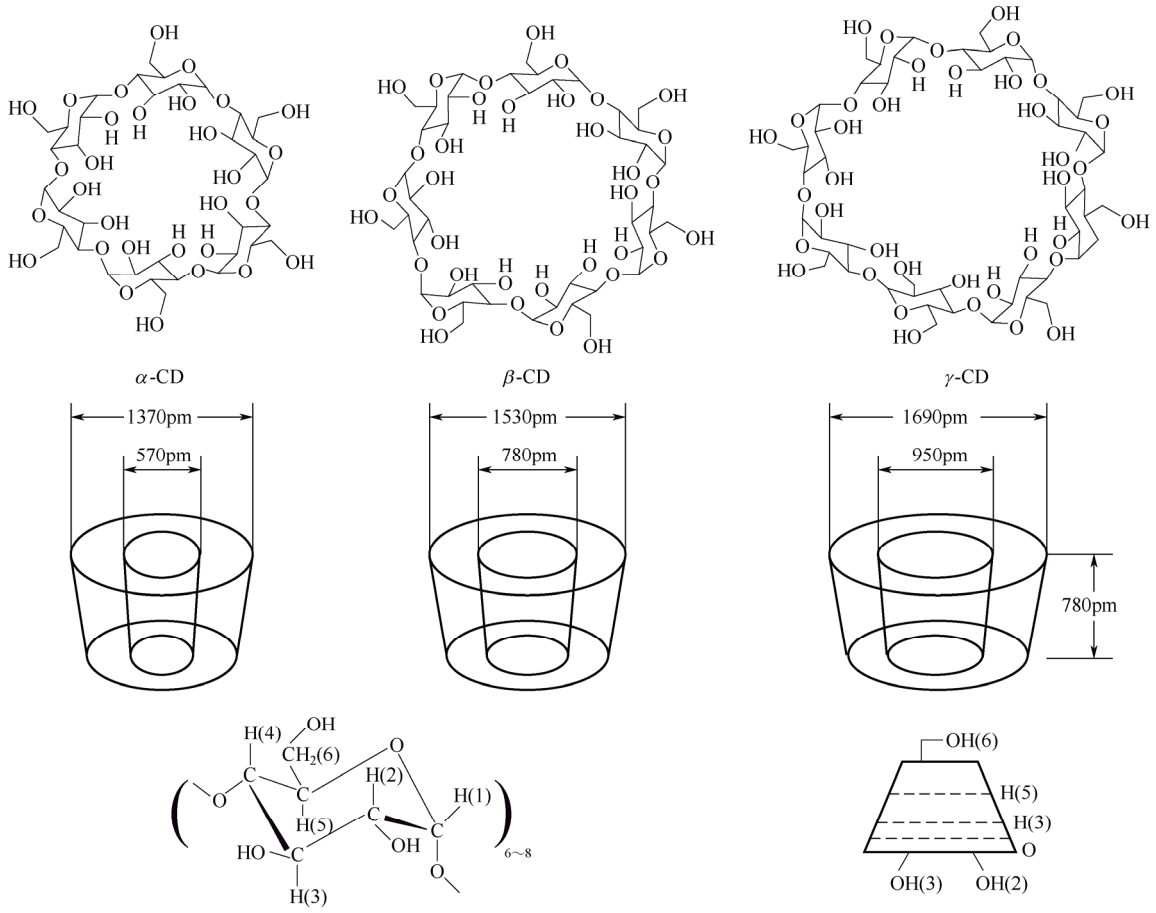


图 1　环糊精的分子结构和孔洞尺寸

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

不但使用成本大大降低，而且具有和 1-MCP/α-CD 包合物相同的保鲜效果。

1　1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物制备的设计思想

1-MCP 气体的制备方法已经成熟，本试验采用的是文献报道过的方法来制备的[25]。接下来的制备方法是作者实验室的研究成果[24]。

该反应中用到的原料低毒而且廉价、易储存，来源也比较广泛。与此同时，反应条件比较温和，容易控制。但是在第一步反应中生成的 1-甲基环丙烯气体中含有大量的杂质，如其中还有未反应的 3-氯-2-甲基丙烯、氨气，四氢呋喃等，所以，需要对产品进行“洗涤”之后才可以通入包结罐进行包合反应。图 2 是反应方程式的示意图，图 3 是反应的实验装置。

反应器 A 是 1-甲基环丙烯的发生装置，生成的气体经过 C、D、E 洗气瓶后进入包结罐 H，与 Cu-β-CD 充分反应，而且在本试验的过程中发现，被包结气体的主要成分是由两分子 1-甲基环丙烯形成的 1-甲基-3-(2-甲基环丙烷)-1-环丙烯气体。

2　实验部分

2.1　1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的制备

在 1-甲基环丙烯生成以后，和氨气一同依次经过后面 3 个洗气瓶后进入带有搅拌装置的包结罐内进行反应。洗气瓶 C 中是乙酸缓冲溶液，pH=5.0 左右；洗气瓶 D 中是指示溶液；洗气瓶 E 中加入以下比例的混合溶液：乙醇胺 20%，异丙醇 40%，去离子水 40%；包结罐中为 Cu-β-CD 络合物的水溶液[26]。生成的 1-甲基环丙烯气体经过洗气装置后进入包结罐，在包结的同时，两分子的 1-甲基环丙烯分子形成了一分子 1-甲基-3-(2-甲基环丙基)-1-环丙烯。

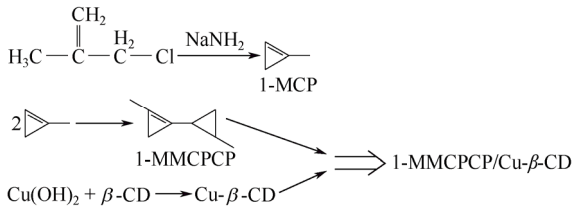


图 2 反应方程式示意图

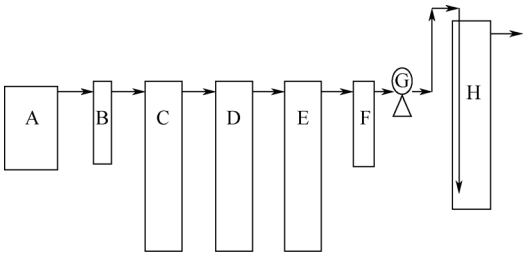


图 3　制备 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的反应装置示意图

A—气体发生器；B，F—缓冲瓶；C，D，E—洗气瓶；G—增压泵；H—包结罐

将包结罐中带有淡蓝色或者淡绿色沉淀物的混浊液过滤，用丙酮洗涤后自然干燥 24h，得到淡蓝色或者淡绿色固体产品，即为 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物。

2.2　1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物含量的测定方法

在分析天平上称取 1.0g 左右的包合物样品（质量记为 m），放入 150mL 锥形瓶中，迅速加入一定浓度 15mL 的 NaOH 溶液，立即称量，记为 x_1，慢慢摇晃锥形瓶使样品全部溶解，之后每隔 10min 称量一次总质量，分别记为 x_2，x_3，x_4，…，x_i，当相邻 2 次总质量之差几乎不变的时候就可以停止称量了。空白实验是用 1.0g 的 β-CD 替代包合物样品重复以上操作，总质量分别记为 y_1，y_2，y_3，…，y_i，当称量次数与以上操作相同时，则停止称量。则 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物中 1-MMCPCP 的有效质量分数 M 按式（1）计算。

$$M=[(x_1-x_i)-(y_1-y_i)]/m\times 100\% \quad (1)$$

用 15%的 NaOH 溶液作为释放溶液，各测 3 次，取平均值作 1-MMCPCP 的释放曲线图。

3　结果与讨论

3.1　1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的红外谱图分析

图 4 是 β-CD、Cu-β-CD 和 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的红外谱图。由图 4 可以看出，β-CD、Cu-β-CD 以及 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的特征

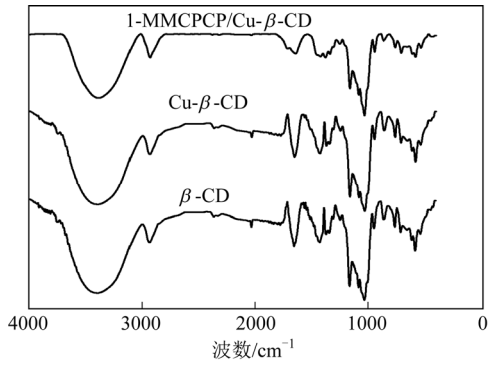


图 4　β-CD、Cu-β-CD 和 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的红外谱图

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

吸收峰位置没有发生变化，而且 β-CD 和 Cu-β-CD 的谱图几乎是一样的。这充分说明不管是形成络合物 Cu-β-CD 的过程还是形成包合物 1-MMCPCP/Cu-β-CD 的过程中，β-CD 的结构都没有发生变化。但是，从图 4 中可以看到，1465cm^{-1} 附近的 C—H 键的平面伸缩振动和 580cm^{-1} 处的 β-CD 的骨架振动（环振动）被明显地减弱了。这可能是因为 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物形成之后，1-MMCPCP 分子处于 β-CD 主体结构的空腔内部，由于 1-MMCPCP 分子的双键和 β-CD 中的羟基上的氧原子中的孤对电子形成 p-π 共轭作用，另外，1-MMCPCP 分子环上的甲基中的 C—H σ 键会和 O—H σ 键距离靠近到一定程度，也会形成超共轭作用，从而导致整个系统的振动减弱而变得稳定。另外，谱图中没有出现明显的除 β-CD 特征峰之外的任何特征峰。因此可以认为该 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物之间是以某种作用力结合而成的，而不是两种物质的简单结合。

3.2　1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的 XRD 谱图　分析

图 5 是 β-CD、Cu-β-CD 和 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的 XRD 谱图。从图 5 可以看出，β-CD、Cu-β-CD 以及 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物 3 个谱图的区别除了峰值的变化以外，更为明显的是峰强的变化。Cu-β-CD 络合物的峰强明显要大很多，可能是因为分子中有铜离子的缘故，金属离子的存在使得晶型更好；1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的峰强明显弱于 β-CD，这是因为在生成包合物后，主体和客体自身的特征峰都会消失，这时会出现了包合物的晶体特征衍射峰，而且峰强比较弱。也就是说，假设只是发生了主体与客体之间的物理性混合，则在衍射峰图上会同时会出现两者的特征峰，而在图 5 中，明显看到没有新的峰产生，这说明 1-MMCPCP 和 Cu-β-CD 并不是简单的混合。

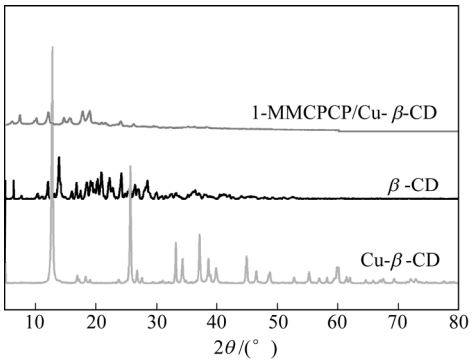


图 5　β-CD、Cu-β-CD 和 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的 XRD 谱图

3.3　1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的 GC-MS 谱图分析

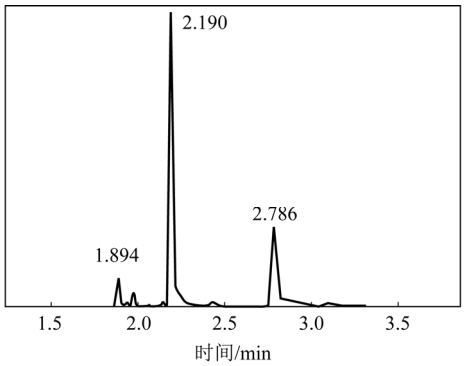
精确称取 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物样品 1.0g 于 50mL 平底烧瓶中，用胶皮塞盖上，然后用注射器快速加入质量分数为 15%的 NaOH 溶液约 30mL，摇晃烧瓶直至样品全部溶解，然后静置大约 10min，用微量进样器抽取烧瓶上部的气体注入气质色谱联用仪中，由分析结果定性确定样品中 1-MMCPCP 的存在。

由图 6 可知，图 6(a)为所释放气体的气相色谱图，其中有 3 个明显的特征峰。图 6(b)是气相色谱中保留时间为 1.894min 时所对应的质子碎片峰，相对含量为 4.718%，其中质荷比为 108.1 特征峰对应的物质为 2,3-二甲基-1,3-环己二烯分子峰，质荷比为 93.1 和 77.1 分别对应着 2,3-二甲基-1,3-环己二烯分子先后失去一个甲基后，电子进行重新排列后的碎片峰。图 6(c)是气相色谱中保留时间为 2.190min 时所对应的质子碎片峰，相对含量为 70.372%，其中质荷比为 108.2 特征峰对应的物质为 1-甲基-3-(2-甲基环丙烷)-1-环丙烯分子峰，质荷比为 93.1 和 77.1 分别对应着 1-甲基-3-(2-甲基环丙烷)-1-环丙烯分子先后失去一个甲基后，电子进行重新排列后的碎片峰。图 6(d)是气相色谱中保留时间 2.786min 时所对应的质子碎片峰，相对含量为 24.910%，其中质荷比为 108.2 特征峰对应的物质为 1,5-二甲基-1,4-环己二烯分子峰，质荷比为 93.1 和 77.1 分别对应着 1,5-二甲基- 1,4-环己二烯分子先后失去一个甲基后，电子进行重新排列后的碎片峰。从 GC-MS 谱图中可以明显看出，样品中的气体有 3 种，分别是 2,3-二甲基- 1,3-环己二烯、1-甲基-3-(2-甲基环丙烷)-1-环丙烯、1,5-二甲基-1,4-环己二烯。由于 1-MMCPCP 的含量最高，所以气体主要的成分是 1-甲基-3-(2-甲基环丙烷)-1-环丙烯。

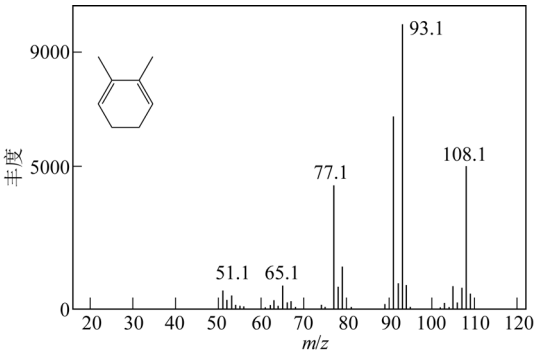
3.4　1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的核磁谱图分析

根据文献报道，当客体分子被包结在 CDs 空腔内部后，由于一些新的作用力产生，使得 CDs 在 ^{1}H NMR 光谱上产生化学位移[27-28]。客体分子会发生位移是因为其会诱导 CDs 上 H-3、H-5 质子共振，这样就说明了包结物的生成。其余质子（H-1、H-2、H-4、H-6）在溶液中的共振也会引起它们的化学位移变化，这是由于发生相互作用而并非包结引起的。β-CD 的质子化学位移是以 TMS（四甲基硅烷）

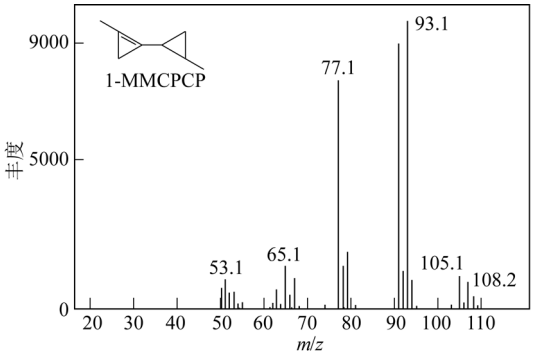
?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



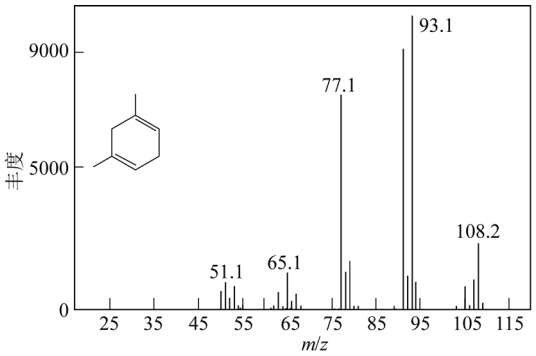
(a) 1-MMCPCP/Cu-β-CD包合物所释放气体的气相色谱图



(b) 气相谱图中保留时间为1.894min时所对应的质谱图



(c) 气相谱图中保留时间为2.190min时所对应的质谱图



(d) 气相谱图中保留时间为2.786min时所对应的质谱图

图 6　1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物所释放气体的 GC-MS 谱图

为内标得到的。在包合过程中，客体样品中质子的化学位移是以 TMS 为内标归属得到的原因在于 CDs 主体上 H-1 几乎不发生化学位移。

室温下 β-CD 及其包结物 1-MMCPCP/Cu-β-CD 的 ^{1}H NMR 谱图如图 7 所示。由图 7 可以看出，1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的核磁谱图是 β-CD 和 1-MMCPCP 核磁谱图的叠加，而且每个峰的峰强都有所增强，这说明 β-CD 和 1-MMCPCP 之间相互影响不是物理性的，在形成包合物的过程中不是简单的两者混合。

根据 Corey-Paining-Koltun 分子模型，β-CD 疏水 H-3 和 H-5 环的直径分别是 6.0Å（1Å =0.1nm）和 6.4Å，其疏水空腔可以容纳 1-MMCPCP 分子进入其中，这时腔内的 H-3、H-5 的化学位移会向高场或低场发生迁移，原因主要包括 3 个方面：第一是三元环的环流引起的各向异性效应，第二是客体对质子的范德华作用，第三是客体的立体微扰，然而在这种情况下，环外质子是不受影响的。从图 7 和表 1 可以看出，主体质子 H-3 和 H-5 的化学位移变化($\Delta\delta$)分别是−0.016 和−0.040。化学位移之所以会发生这样变化，原因可以分析如下：根据 CDs 的结构，H-3 靠近宽口，H-5 在空腔的中部，如果当客体从 CDs 宽口进入接近疏水空腔时，客体分子就会最先影响主体中的 H-3，从而其化学位移就会发生一定变化，并且因为其先被影响，所以其变化应比 H-5 的变化显著。从表 1 的数据可以看出，H-3 和 H-5 的化学位移的变化值却正好相反，事实上，

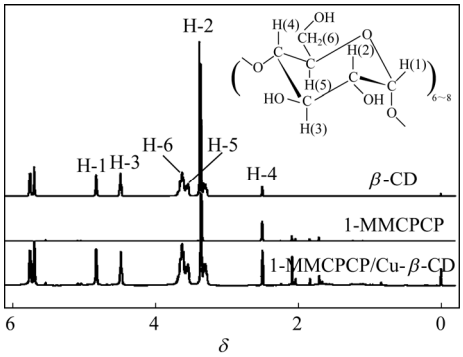


图 7　β-CD 的结构简式以及 β-CD、1-MMCPCP 和 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物的核磁谱图

表 1　β-CD 及其包结物中各质子的化学位移

样品	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
β-CD	4.829	3.298	4.521	2.509	3.535	3.608
1-MMCPCP/Cu-β-CD	4.829	3.298	4.505	2.508	3.495	3.608

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

客体 1-MMCPCP 分子中包含一个含有双键的三元环和一个饱和的三元环，这样造成了含有双键的三元环与 H-3 间的距离会增大，随即使得客体进入 β-CD 空腔后，把三元环环电流等对腔内质子的影响削弱了，这样 Δδ(H-3)就会小于 Δδ(H-5)。再者，Δδ 的数值的变化也会被 1-MMCPCP 上的两个疏水性甲基影响，因为这两个甲基的存在增大了其与端口的位阻，客体与主体间包结作用的平衡常数就变小了。

3.5　1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物中 1-MMCPCP 有效含量的分析

用 2.2 节中提到的方法测定 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物中 1-MMCPCP 有效含量，结果显示 1-MMCPCP/Cu-β-CD 包合物中 1-MMCPCP 的含量为 2.4%±0.1%。如图 8 所示，在 50min 后，1-MMCPCP 的释放量基本不变，说明氢氧化钠溶液已经使包结物中的气体完全释放。

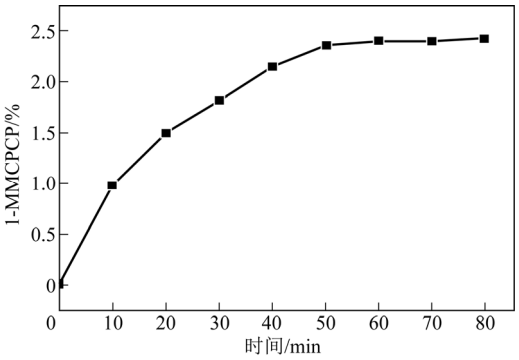


图 8　15% NaOH 溶液条件下 1-MMCPCP 的释放曲线

4　结　语

利用 β-环糊精成功地制备合成得到粉末状 1-甲基-3-(2-甲基环丙基)-1-环丙烯/Cu-β-环糊精(1-MMCPCP/Cu-β-CD)包合物，并使用红外光谱、XRD、GC-MS、核磁 4 种表征方法互为支持地证明了合成有机物的具体分子结构。

这种新型保鲜剂研制的成功实施将与 1-甲基环丙烯一起极大地缓解果蔬（特别是中晚熟品种）采后集中上市的压力和卖果难现象，解决果贱伤农的问题，对提高我国果蔬产业的整体效益和增加农民收入将起到巨大的作用，同时，由于该技术低能耗、低成本和无污染的特点，一旦成功实施，将在国家倡导的绿色循环经济和低碳经济中发挥非常积极的作用。

参　考　文　献

[1] 张莉，罗来辉. 环糊精包合物的研究进展[J]. 华北工学院学报，2003，24（4）：278-281.

[2] 万军民，胡智文，陈文兴，等. 环糊精及其衍生物功能性能研究进展[J]. 化学试剂，2004，26（1）：15-20.

[3] 卢昌盛，张越，孟庆金，等. 环糊精与聚合物的包合作用[J]. 无机化学学报，2000，16（6）：853-861.

[4] 宋乐新，孟庆金，游效曾. 环糊精和环糊精包合物[J]. 无机化学学报，1997，13（4）：368-374.

[5] 宋乐新，周桃玉，郭子建. 环糊精及其衍生物的超分子晶体结构研究进展[J]. 无机化学学报，2001，17（1）：9-16.

[6] 肖学文，廖双泉，廖建和，等. 环糊精聚合物的结构与应用[J]. 热带农业科学，2004，24（2）：73-77.

[7] 操锋，任勇，华维一，等. 利用人工模拟酶环糊精催化羧酸酯水解反应的研究进展[J]. 有机化学，2002，22（11）：827-834.

[8] 张炜，江涛，任素梅，等. 环糊精金属配合物模拟金属蛋白酶的研究进展[J]. 化学试剂，2005，27（3）：145-148.

[9] 马世绅，王瑾玲，李爱秀，等. β-环糊精与对苯二酚包合物的合成与晶体结构[J]. 科学通报，2000，45（13）：1383-1386.

[10] Geraid Gubitz，Martin G S. Recent progress in chiral separation principles in capillary electrophoresis[J]. *Electrophoresis*，2000，21：4112-4135.

[11] 赵彦利，刘育. β-环糊精和 α-氨基吡啶包结配合物及其自组装行为[J]. 中国科学：B 辑，2004，34（1）：68-73.

[12] 刘育，康诗钊. 超分子体系中的分子识别研究——XXXV.含吡啶基 β-环糊精衍生物的合成及其对氨基酸分子的手性识别[J]. 中国科学：B 辑，2001，31（3）：214.

[13] Liu Y，Yang Y W，Cao R，et al. Thermodynamic origin of molecular selective binding of bile salts by aminated β-cyclodextrins[J]. *Journal of Physical Chemistry B*，2003，107（50）：14130-14139.

[14] Liu Y，Chen G S，Li L，et al. Inclusion complexation and solubilization of paclitaxel by bridged bis(β-cyclodextrin)s containing a tetraethylenepentaamino spacer[J]. *Journal of Medical Chemistry*，2003，46（22）：4634-4637.

[15] 冯光炫，卢奎，李和平. 紫外-可见光谱研究 β-环糊精与 β-胡萝卜素的包结作用[J]. 光谱学与光谱分析，2004，24（9）：1099-1102.

[16] Zhang G E，Li X T，Tian S J，et al. Kinetic studies on the thermal dissociation of β-cyclodextrin ethyl benzoate inclusion complexes[J]. *Journal of Thermal Analysis*，1998，54：947-956.

[17] 唐波，马骊，王洪鉴. 新型主体化合物在生物活性分子分析中的应用新进展[J].分析化学，2002，30（4）：482-490.

[18] 王海东，褚良银，陈文梅，等. 环糊精在对映体分离中的研究进展[J]. 过滤与分离，2004，14（4）：1-4.

[19] 林银凤，董华强，汪跃华. 1-MCP 对月季切花保鲜作用的研究[J]. 佛山科技学院学报，2002，20（3）：63-68.

[20] Zhu D X，Rao J P，Zhou C T，et al. Effect of 1-MCP treatment on several physiological changes of persimmon fruits during storage period[J]. *Acta Bot Boreal-Occid Sinica*，2004，24（6）：1061-1065.

[21] Fan X T，Blankenship S M，Mattheis J P. 1-Methylcyclopropene inhibits apple ripening[J]. *Journal of American Society Hortscience*，1999，124（6）：690-695.

（下转第 3367 页）

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

剂用量的增加而不断增加。增加催化剂用量，原料两相间的相际阻力减小，传质效率提高，反应速率加快，目标产物收率提高。但当催化剂用量增大到5%时，相际传质阻力已不是反应的限速步骤，继续增加催化剂用量对于目标产物收率的提高已不明显。故较优的催化剂用量定为氯丙烯质量的 5%。

至此，本工艺的各操作条件均已优化完毕，较优的操作条件是：反应时间 3h，反应温度 80℃，*n*(二乙二醇)：*n*(氢氧化钠)：*n*(氯丙烯)=6：1.2：1，催化剂用量为氯丙烯质量的 5%。在此操作条件下，二乙二醇单烯丙基醚纯度为 99.2%，收率 86.7%。与文献[12]合成的同类型产品乙二醇单烯丙基醚相比（纯度 98.9%，收率 56%），本工艺不仅提高了目标产品纯度，而且还大大提升了目标产品收率。

3.7　溶剂的回收

停止反应后将待反应液冷却至室温，用 0.1mol/L 的盐酸溶液调节反应液 pH 值至中性。过滤除去生成的盐，用少量新鲜二乙二醇洗涤滤渣，合并滤液，减压分离出水、产物、副产后再过滤除盐，余下的二乙二醇与溶解其中的四丁基氯化铵即可循环套用。

如 2.4 节所述，加入过量二乙二醇有利于反应物的分散与产物的溶解，降低了溶液的黏稠度，极大地提高了二乙二醇单烯丙基醚的收率。回收套用多余的二乙二醇不仅大大降低了生产成本，还避免了相转移催化剂的回收问题。

4　结　论

（1）以二乙二醇、氯丙烯、氢氧化钠为原料，四丁基氯化铵为催化剂，合成了二乙二醇单烯丙基醚。该工艺原料价廉易得，反应温和可控，无须引入溶剂，产物分离纯化简单，反应时间短，收率高，是一项富有前景的醚合成工艺。

（2）用红外光谱和 ^{1}H NMR 对产物进行了表征，气相色谱确定了纯度在 99.2%以上。单因素实验结果表明，较优的合成条件为反应时间 3h、反应温度 80℃、*n*(二乙二醇)：*n*(氢氧化钠)：*n*(氯丙烯)=6：1.2：1、催化剂用量为氯丙烯质量的 5%，收率为 86.7%。

参　考　文　献

[1] 刘名扬，汪雪梅. 二甘醇醚生产技术与应用[J]. 上海化工，2000（18）：18-20.

[2] 张田林，贾振. 多功能阻燃剂聚醚多元醇亚磷（膦）酸酯的合成[J]. 化工进展，2003，22（7）：743-746.

[3] 王西新，赵建玲，杨浩，等. 烯丙基醚的合成技术研究[J]. 辽宁化工，2001，30（12）：531-530.

[4] 李军，吴美玲. 二甘醇的综合利用进展[J]. 精细石油化工，2009，26（6）：73-77.

[5] Khidirov D N. Synthesis and study of some derivatives of diethylene glycol monoallyl ether[J]. *Doklady Akademiya Nauk Azerbaidzhanskoi SSR*，1983，39（11）：67-70.

[6] Doyle M P，Hu W. Selectivity in reactions of allyl diazoacetates as a function of catalyst and ring size from *γ*-lactones to macrocyclic lactones[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2000, 65（26）：8839-8847.

[7] Chuchuryukin A V. General approach for template-directed synthesis of macroheterocycles by ring-closing metathesis(RCM)[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*，2005，347（2-3）：447-462.

[8] Tanaka，Mutsuo. Phosphorylcholine-silane compounds as surface-modifying materials，their preparation，monomolecular films formed from them，and devices or device substrates coated with the films：JP，2012229180[P].2012-11-22.

[9] Han Fu，Chen Yan-hong，Zhou Ya-wen，et al. Synthesis and characterization of glycoside-based trisiloxane surfactant[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*，2011，14（4）：515-520.

[10] Jungk S J，Gandour R D. Preparation of monoallyl ethylene glycols[J]. *Organic Preparations and Procedures International*，1983，15（3）：152-153.

[11] 许招会，廖维林，刘德永. Williamson 反应合成二甘醇二甲醚的研究[J] 化学世界，2006（7）：417-419.

[12] 贺小兰，朱进，唐君. 乙二醇单烯丙基醚的研制[J]. 化学工程与设备，2012（1）：32-34.

（上接第 3363 页）

[22] Sisler E C，Serek M，Dupille E. Comparison of cyclopropene，1-methylcyclopropene and 3,3-dimethylcyclopropene as ethylene antagonists in plant[J]. *Plant Growth Regulation*, 1996, 18（3）：169-174.

[23] 延卫，田鹤，冯江涛，等. 果蔬花卉保鲜剂-1-甲基-3-（2-甲基环丙烷）-1-环丙烯包结物及其制备方法：中国，101990937A[P]. 2010-10-19.

[24] Ren X L，Tong B，Rao J P. The application of new inhibitor of ethylene 1-MCP in horticultural products freshness protection[J]. *Storage Process*，2002，2（3）：3-5.

[25] Binger P，Mŭlheim R. Process for the preparation of methylenecyclopropane：US，US005723714A[P]. 1998-03-03.

[26] Yoshihisa M，Toyoaki K，Yoshi D. Complexes of copper（Ⅱ） with cyclodextrins[J]. *Short Communications*，1972，10：3229.

[27] Schneider H J，Hacket F，Rudiger V，et al. NMR studies of cyclodextrins andcyclodextrin complexes[J]. *Chemical Reviews*，1998，98（5）：1755-1785.

[28] 黄怡，范晓东. *β*-环糊精与尼古丁的包结配位作用[J]. 化学研究与应用，2004，15（4）：495-497.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net