

硅钨钼酸掺杂聚苯胺催化合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮

杨水金¹ 王 敏²

(1. 湖北师范学院化学与环境工程系, 湖北 黄石 435002; 2. 华中师范大学化学学院, 湖北 武汉 430079)

摘 要: 自制了硅钨钼酸($H_4SiW_6Mo_6O_{40}$)掺杂聚苯胺(PAn)催化剂 $H_4SiW_6Mo_6O_{40}/PAn$ 。通过丁酮和 1,2-丙二醇为原料合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮,探讨了硅钨钼酸掺杂聚苯胺催化剂对缩酮反应的催化活性,较系统地研究了原料量比、催化剂用量、反应时间诸因素对产品收率的影响。实验表明:硅钨钼酸掺杂聚苯胺是合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮的良好催化剂,在 $n(\text{丁酮})/n(1,2\text{-丙二醇})=1/1.7$,催化剂用量为反应物料总质量的 0.6%,环己烷为带水剂,反应时间 40 min 的优化条件下,丁酮 1,2-丙二醇缩酮的收率可达 83.1%。

关键词: 丁酮; 1,2-丙二醇缩酮; 硅钨钼酸; 聚苯胺; 缩酮; 催化

中图分类号: Q426.91; TQ655

缩醛(酮)类化合物具有优于母体醛(酮)的香气,性质较醛(酮)稳定,常用于糖类、油漆、食品、烟草、化妆品和制药工业等的中间体或目标产物,甚至用作特殊的反应溶剂^[1]。丁酮 1,2-丙二醇缩酮传统的合成方法是在无机酸催化下合成,该法副反应多,设备腐蚀严重,后处理中排放大量的酸性废水。因此,研究和开发合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮的方法具有一定的意义。新型环境友好绿色催化剂——杂多酸及其盐类开发研究日益受到人们关注^[2-5]。文献报道 Fe-ZSM-5 分子筛^[6], $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ ^[7], $PVC-FeCl_3$ ^[8], $H_4SiW_{12}O_{40}$ ^[9], $H_3PW_{12}O_{40}/C$ ^[10]等固体酸催化剂对缩酮反应具有良好的催化作用, $H_4SiW_{12}O_{40}$ 等杂多酸收率虽高,但催化剂无法回收利用。近年来,制备有机高聚物-多酸分子杂化材料,可望获得同时具有有机高聚物和多金属氧酸盐优良性能的新型复合材料,这类材料不但可以同时保留有机物和无机物的特性,还有可能产生某些意想不到的性质。聚苯胺(PAn)以其独特的掺杂现象及良好的稳定性为杂多酸催化载体的选择又增加了一个新的研究方向,即以 PAn 为载体,将具有催化活性的杂多酸掺杂其中,可增大杂多酸的比表面积,提高其催化活性。本文以硅钨钼酸($H_4SiW_6Mo_6O_{40}$)掺杂聚苯胺(PAn)催化剂 $H_4SiW_6Mo_6O_{40}/PAn$ 催化合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮,结果表明,其催化活性高,尤其是反应时间短,催化剂

用量少,催化剂能较好回收利用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丁酮, 1,2-丙二醇, 环己烷, 甲醇, $(NH_4)_2S_2O_8$, 浓盐酸, 苯胺均为分析纯, 硅钨钼酸自制, 实验用水均为二次蒸馏水。粉末衍射分析用岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(铜靶 K_1 , 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 2θ 5°~65°); Nicolet 5DX 型傅立叶变换红外光谱仪(尼高力公司, KBr 液膜法); TG/DTA 在 Pyris Diamond TG/DTA 型热分析仪(Perkin-Elmer 公司)上进行, $-Al_2O_3$ 作参比物, N_2 气氛, 升温速率 10 °C/min; MERCURY VY 300 核磁共振仪($CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为内标); ST-2000 型比表面积与孔径测定仪(北京市北分仪器技术公司产)。

1.2 催化剂 $H_4SiW_6Mo_6O_{40}/PAn$ 的制备

称取 0.15 mol $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶于 80 mL HCl 与水体积比为 1:1 HCl 溶液中(), 再取一定量苯胺搅拌下溶于 39 mL 1:1 HCl 溶液中()。再将缓慢加入到中, 边加边搅拌直至温度稳定, 抽滤, 二次蒸馏水洗涤至中性, 在 70 °C 烘干即得聚苯胺(PAn), 置于干燥器中备用。取一定量 PAn 和 $H_4SiW_6Mo_6O_{40} \cdot xH_2O$, 用甲醇溶液浸泡 24 h, 此时样品为黑色, 后于 70 °C 烘箱中烘至翠绿色, 备用。制备的催化剂 $H_4SiW_6Mo_6O_{40}/PAn$ 用 IR, XRD 谱及 TG/DTA 检测确证。

1.3 催化合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮的操作方法

在 100 mL 三颈瓶中按一定计量比加入丁酮, 1,2-丙二醇, 带水剂和一定量的催化剂, 装上温度计、分水器和回流冷凝管, 加热回流分水, 至几乎无水分出为止, 再延长 5~10 min, 稍冷, 放出水层。反应液冷

收稿日期: 2004-12-12

基金项目: 湖北省自然科学基金和湖北省教育厅重点科研基金(2004D007)

第一作者: 男, 1964 生, 教授

E-mail: yangshuijin@163.com

至室温后移入分液漏斗,用 30~40 mL 水洗涤产品两次,除去少量未反应的 1,2-丙二醇。将洗涤后的反应液合并用无水 MgSO_4 干燥后,直接蒸除带水剂环己烷,然后常压蒸馏收集沸程为 120~126 之间的馏分,即得无色透明具有果香味的液体产品,测定折光率,称量计算收率。

2 结果与讨论

2.1 原料 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与 PAn 质量比对催化剂活性的影响

在催化剂的用量占反应物总投料质量的 3.0%、正丁醇与正丁酸的投料摩尔比 $n(\text{醇}) : n(\text{酸}) = 1 : 3$ 、环己烷 10 mL、反应温度 94~112 下回流反应 2.0 h 时,改变原料 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与 PAn 质量比,考察 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与 PAn 质量比对催化剂活性的影响,结果见表 1。

表 1 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与 PAn 质量比对催化剂活性的影响

Table 1 Effect of the mass ratio of $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ to PAn on catalytic activity

$m(\text{PAn})/\text{g}$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
$m(\text{SiW}_6\text{Mo}_6)/\text{g}$	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	2.00
收率/%	36.3	40.8	71.8	83.9	87.5	85.7	83.1	68.6

由表 1 可知,当原料 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与 PAn 质量比为 1:1 时,该催化剂催化合成丁酸丁酯的收率最高,故本文选择原料 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与 PAn 质量比为 1:1 条件下制备的催化剂进行催化合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮的实验工作。

2.2 催化剂 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{PAn}$ 的表征

对实验制得的 PAn, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{PAn}$ 进行红外光谱 IR、XRD 谱及 TG/DTA 检测,其红外光谱和 XRD 谱分别示于图 1 和图 2。

$\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 的吸收峰位置分别位于 1 006, 978, 922, 875, 785, 549 cm^{-1} , 本征态 PAn 的 IR 特征吸收峰为 1 581, 1 501, 1 389, 1 302, 1 146, 804 cm^{-1} , 而催化剂 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{PAn}$ 的特征峰位置分别为 1 575, 1 482, 1 302, 1 295, 1 246, 1 152, 1 043, 972, 916, 873, 792 cm^{-1} 。由图 1 可知:与 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 和本征态 PAn 相比, $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{PAn}$ 的特征峰位置向低频有不同程度的移动,且位于 1 389 cm^{-1} 处 PAn 的特征峰消失,表明 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 已经与 PAn 之间发生相互作用;而且 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{PAn}$ 的红外光谱谱图中位于 500~1 200 cm^{-1} 之间仍然存在 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$

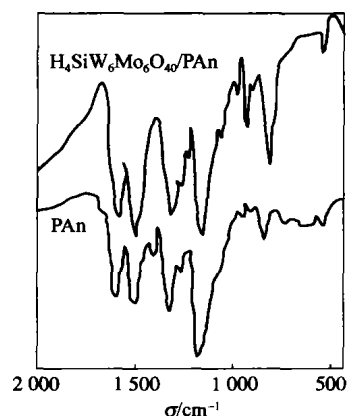


图 1 聚苯胺 PAn 和 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{PAn}$ 的 IR 图

Fig. 1 IR spectra of PAn and $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{PAn}$

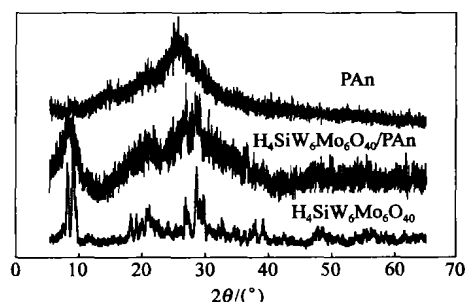


图 2 浸渍法制备的硅钨钼杂多酸掺杂聚苯胺催化剂的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{PAn}$ by soaked method

的特征峰,该段特征峰表明 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{PAn}$ 催化剂仍保持着 Keggin 结构的基本结构。由图 2 实验测定的 XRD 谱可知,掺杂后聚苯胺在 18°~32° 范围的大宽峰几乎消失,而在 7°~11°, 18°~22°, 26°~31°, 34°~37° 等范围内有较强的衍射峰,这也表明掺杂后的硅钨钼酸进入到聚苯胺载体之中且仍保持着 Keggin 结构的骨架特征。此外,由聚苯胺和聚苯胺掺杂后的 TG/DTA 数据分析表明: $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{PAn}$ 不显示晶体 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 的失质量特点,却与本征态的 PAn 类似,这也充分说明杂多酸分子字节量到 PAn 模板上了。

2.3 酮醇物质的量比对收率的影响

从化学平衡的角度考虑,增大任何一种反应物的量都有利于提高丁酮转化率,但实验表明丁酮在水中的溶解度较 1,2-丙二醇小,洗涤时难以除去,而且丁酮沸点较产品稍低,蒸馏时难以分开,造成后处理困难,所以实验中采用 1,2-丙二醇稍过量。本实验固定丁酮为 0.15 mol,催化剂用量为反应物料质量的 0.6%,加入 8 mL 环己烷作带水剂,改变 1,2-丙二醇

的用量,回流反应 1.0 h。考察不同 $n(\text{丁酮})/n(1,2\text{-丙二醇})$ 原料质量比(r)对产品收率的影响,结果见表 2。

表 2 $n(\text{丁酮})/n(1,2\text{-丙二醇})$ 对收率的影响

Table 2 Effect of butanone / 1,2-propanediol molar ratio (r) on yield

r	1 1.6	1 1.7	1 1.8	1 1.9	1 2.0
收率/ %	66.7	74.4	73.3	69.7	65.1

由表 2 可见,适当增加 1,2-丙二醇的用量可提高收率,当酮醇摩尔比为 1 1.7 时,收率最大,再增加 1,2-丙二醇的量,则反应物浓度减小而降低收率。因此选择 $n(\text{丁酮})/n(1,2\text{-丙二醇}) = 1 1.7$ 。

2.4 反应时间对收率的影响

在已确定的适宜 $n(\text{丁酮})/n(1,2\text{-丙二醇})$ 量比,催化剂用量为反应物料质量的 0.6%,加入 8 mL 环己烷作带水剂条件下,控制一定的回流温度进行不同反应时间实验,其结果见表 3。

表 3 反应时间对收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on yield

反应时间/ min	20	40	60	80
收率/ %	59.5	83.1	74.4	68.2

从表 3 数据及反应分水情况可知,反应进行到 40 min 时,反应基本完成,再延长反应时间,产品收率反而下降。本实验选择反应时间以 40 min 为宜。

2.5 催化剂的用量对收率的影响

催化剂用量是指催化剂质量与反应物料质量比。由已确定的适宜 $n(\text{丁酮})/n(1,2\text{-丙二醇}) = 1 1.7$,加入 8 mL 环己烷作带水剂,通过改变催化剂用量,控制回流温度反应 40 min。考察不同催化剂质量分数(w)对产品收率的影响,结果见表 4。

表 4 催化剂用量对收率的影响

Table 4 Effect of catalyst amount on yield

w / %	0.4	0.6	0.8	1.0
收率/ %	61.5	83.1	64.1	61.5

由表 4 可见,在此反应条件下,催化剂用量占反应物料总质量的 0.6% 时,产品收率最高。

2.6 带水剂用量对收率的影响

实验固定丁酮为 0.15 mol,在已确定的适宜 $n(\text{丁酮})/n(1,2\text{-丙二醇})$ 量比,催化剂用量为反应物料质量的 0.6% 的条件下,回流反应 40 min,改变带水剂环己烷的用量,考察带水剂的用量对产品收率的影响,结果见表 5。

表 5 带水剂的用量对收率的影响

Table 5 Effect of volume of carrying water on yield

带水剂体积/ mL	6.0	8.0	10.0	12.0
收率/ %	60.5	83.1	63.1	61.0

由表 5 可见,增加环己烷的用量有利于提高收率,当环己烷的体积为 8.0 mL 时,收率达到最大,再增加环己烷的用量,收率反而降低。因此选择适宜带水剂环己烷的用量为 8.0 mL。

2.7 催化剂重复使用性能

为了考察催化剂的重复使用效果,待第一次反应结束后,将反应装置转为蒸馏装置,在减压条件下蒸出液态反应物,再加入同样 $n(\text{丁酮})/n(1,2\text{-丙二醇})$ 量比的反应物,按上述方法继续反应。实验结果表明:催化剂经再生后使用 5 次,对收率影响不大,所以催化剂经再生可重复使用。

2.8 不同催化剂活性比较

表 6 分别列出了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[7]、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[11]与 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{PAn}$ 催化合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮的实验结果。

表 6 不同催化剂催化活性比较

Table 6 Comparison of catalytic activities of different catalysts

催化剂	r	w / %	t / min	比表面积 / (m ² /g)	收率 / %
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1 1.7	0.6	40	-	71.3
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 1.7	0.6	40	-	55.9
$\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$	1 1.7	0.6	40	0.02	73.3
$\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{PAn}$	1 1.7	0.6	40	22.2	83.1

由表 6 分析可知, $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{PAn}$ 催化剂催化合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮所需的反应时间短,催化剂用量少,且其催化活性明显高于 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。这是因为表型路易斯酸的催化作用可扩展到杂多酸根笼形结构的内部,降低反应的活化能,反应可在较温和的条件下进行,反应时间也会大大缩短,从而显示了极好的催化活性。比较表 6 中 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{PAn}$ 与 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 催化剂在相同条件下催化合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮的收率可知, $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{PAn}$ 的催化活性明显高于 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$,这是因为以 PAn 为载体,将具有催化活性的 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 掺杂其中,可增大 $\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 的比表面积,从而提高其催化活性。

2.9 催化机理

$\text{H}_4\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{PAn}$ 催化合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮的反应机理可能是按下述过程进行的。首先是

H^+ 进攻羰基形成碳正离子, 进而受亲核试剂(1,2-丙二醇)进攻, 生成半缩酮, 半缩酮在 H^+ 的催化下生成丁酮 1,2-丙二醇缩酮。此外, 也可能是由于杂多阴离子 $SiW_6Mo_6O_{40}^{4-}$ 易于和碳正离子形成稳定的离子对, 从而降低了反应的活化能所致。

2.10 产品的分析鉴定

按本法制得丁酮 1,2-丙二醇缩酮精产品的折光率 n_D^{20} 为 1.4086, 与文献值[11] (n_D^{20} 为 1.4090) 相符, 产品为无色透明液体, 有果香味。产物的主要红外光谱数据 $/cm^{-1}$ (IR, KBr): 1250, 1218, 1194 和 1157, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$), δ : 4.11 ~ 4.24 (m, 1H, CH), 3.83 ~ 4.06 (m, 1H, CH), 3.34 ~ 3.46 (m, 1H, CH), 1.60 ~ 1.69 (dd, 2H, CH_2), 1.34 (s, 3H, CH_3), 1.26 ~ 1.30 (d, 3H, CH_3), 0.90 ~ 0.96 (t, 3H, CH_3)。由 IR 和 1H -NMR 数据可确认产物为丁酮 1,2-丙二醇缩酮。

3 结 论

(1) 以 $H_4SiW_6Mo_6O_{40}/PAn$ 为催化剂合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮的适宜条件为: n (丁酮) n (1,2-丙二醇) = 1 ~ 1.7, 催化剂用量为反应物料总质量的 0.6%, 环己烷为带水剂, 反应时间 40 min, 丁酮 1,2-丙二醇缩酮收率可达 83.1%。

(2) 催化剂 $H_4SiW_6Mo_6O_{40}/PAn$ 对合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮具有良好的催化活性, 催化剂用量少, 反应时间短, 丁酮 1,2-丙二醇缩酮收率较高, 并且可较好地回收循环使用, 无废酸排放, 工艺流程简

单, 可降低生产成本。

参 考 文 献

- [1] 李述文, 范如霖. 实用有机化学手册[Z]. 上海: 上海科技出版社, 1981, 319
- [2] Mizuno N, Misono M. Heterogeneous catalysis [J]. Chem Rev, 1998, 98: 199 - 217
- [3] 王恩波, 胡长文, 许林, 著. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998
- [4] Yang S J, Chen L C, Sun J T. Catalytic synthesis of butyric esters with $TiSiW_{12}O_{40}/TiO_2$ [J]. Rare Metals, 2003, 22(1): 75 - 77
- [5] Kozhevnikov Ivan V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions[J]. Chem Rev, 1998, 98: 171 - 198
- [6] 李耀先, 刘在群, 徐文国, 等. 微波常压合成缩醛(酮) [J]. 吉林大学学报, 1996(3): 72 - 74
- [7] 李叶芝, 黄化民, 金辉, 等. 硫酸铁催化环己酮的缩合反应及缩醛(酮) [J]. 吉林大学学报, 1989(2): 113 - 116
- [8] 俞善信. 一种新的高分子 Lewis 酸催化剂的制备及其催化活性的研究[J]. 离子交换与吸附, 1991, 7(2): 122 - 126
- [9] 马雪琴, 丁辰元. 钨硅酸催化合成缩醛(酮) [J]. 河北轻化工学院学报, 1997, 18(2): 15 ~ 16, 23
- [10] 杨水金, 杜心贤, 吕宝兰. 活性炭字节量磷钨杂多酸催化合成缩醛(酮) [J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(1): 81 - 84
- [11] 俞善信, 彭红阳. 三氯化铁催化合成缩醛(酮) [J]. 现代化工, 1994(12): 29 - 30

Catalytic synthesis of butanone 1,2-propanediol ketal over $H_4SiW_6Mo_6O_{40}/PAn$

YANG Shui-jin¹ WANG Min²

(1. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Normal University, Hubei Huangshi 435002, China;

2. College of Chemistry, Central China Normal University, Hubei Wuhan 430079, China)

Abstract: A new environmentally friendly catalyst, $H_4SiW_6Mo_6O_{40}/PAn$ was prepared. Butanone 1,2-propanediol ketal () was synthesized from butanone () and 1,2-propanediol () in the presence of $H_4SiW_6Mo_6O_{40}/PAn$ (). The factors influencing the synthesis were discussed and the optimum conditions were found. Experimental results show that is an excellent catalyst. With n () n () = 1.0 ~ 1.7, w () = 0.6%, and reaction time t = 40 min, the yield of can reach 83.1%.

Key words: butanone; 1,2-propanediol ketal; $H_4SiW_6Mo_6O_{40}$; polyaniline; ketalation; catalysis

(责任编辑 曾宪玉)