

活性炭负载磷钨杂多酸催化合成缩醛(酮)

杨水金 杜心贤 吕宝兰

(湖北师范学院化学与环境工程系, 湖北 黄石 435002)

摘 要: 以活性炭负载磷钨杂多酸为催化剂, 对以乙酰乙酸乙酯、环己酮、丁酮、苯甲醛和正丁醛与乙二醇、1,2-丙二醇为原料合成 10 种缩醛(酮)的反应条件进行了研究, 较系统地研究了醛/酮与二元醇摩尔比、催化剂用量、反应时间诸因素对收率的影响。结果表明, 在 $n(\text{醛或酮}) : n(\text{乙二醇或 1,2-丙二醇}) = 1 : 1.5$, 催化剂的用量占反应物料总质量的 1.0%, 反应时间为 1 h 条件下, 10 种缩醛(酮)的收率在 60.0% ~ 95.4% 之间。

关键词: 磷钨酸; 缩醛; 缩酮; 活性炭; 催化

中图分类号: TQ426.91; TQ655

在无机酸催化下进行羟醛(酮)缩合是传统的合成缩醛(酮)方法, 但该方法存在副反应多、产品纯度不高、设备腐蚀严重、后处理中含有大量的酸性废水、造成环境污染等缺点。因此, 研究和开发合成缩醛(酮)的方法具有一定的意义。随着石油化工的发展, 乙二醇和 1,2-丙二醇的产量与日俱增, 开发其应用有着广阔的前景^[1]。文献报道一些路易斯酸^[2]、分子筛、碘化镉^[3]、固载杂多酸盐^[4]等固体酸催化剂对缩醛(酮)反应具有良好的催化作用。杂多酸及其盐类开发研究日益受到人们关注^[5-9]。杂多酸是多核、多催化活性中心的固体酸, 在有机反应中, 具有催化活性高、选择性好、易于与产品分离、无环境污染、不腐蚀设备等优点。作者的主要目的是利用活性炭负载磷钨杂多酸催化合成丁醛乙二醇缩醛, 系统考察了影响丁醛乙二醇缩醛合成的各种因素, 同时报道该催化剂 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 用于制备 10 种缩醛(酮)时的研究结果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酰乙酸乙酯、环己酮、丁酮、苯甲醛、正丁醛、乙二醇、1,2-丙二醇、环己烷均为分析纯; 磷钨酸自制。PKW- 型电子节能控温仪; Abbe 折射仪; 粉末

衍射分析用岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪, 在管电压 40 kV, 管电流 30 mA 的条件下测定, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$; TG/DTA 在美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Pyris Diamond TG/DTA 型热分析仪上进行, Al_2O_3 作参比物, N_2 气氛, 升温速率 $10^\circ/\text{min}$; Nicolet 5DX 型傅立叶变换红外光谱仪 (KBr 液膜法)。MERCURY-VX 300 MHz 核磁共振波谱仪 (CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标)。

1.2 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 的制备与表征

在一定浓度的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液中, 加入经 2 mol/L HCl 和二次蒸馏水洗涤并烘干的活性炭, 加热回流吸附一段时间, 用热水洗至中性、抽干, 于 105°C 下烘干至质量恒定, 再加热到一定温度进行活化, 控制 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液的浓度和负载时间可制得不同负载量的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 催化剂。催化剂的负载量由浸渍前后杂多酸量的变化来确定。实验结果表明, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 催化剂在催化合成丁醛乙二醇缩醛体系中较适宜的负载量为 23.6%。

对实验制得的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 催化剂进行 XRD 检测, 由 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 催化剂的 XRD 图可知, 该催化剂为无定形结构, 未出现 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的特征衍射峰, 这也说明 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 已负载在活性炭之上并形成无定形复合结构。由实验测定 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 的 TG/DTA 图推测 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 催化剂中 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的负载量为 23.6%, 与由浸渍前后杂多酸量的变化来确定催化剂的负载量数据一致。

1.3 催化合成缩醛(酮)的操作方法

在 100 mL 三颈瓶中按一定计量比加入酮(乙酰乙酸乙酯、环己酮、丁酮)或醛(苯甲醛、丁醛)和二元

收稿日期: 2004-09-11

基金项目: 湖北省优秀中青年科技创新团队基金 (2004CX0711); 湖北省教育厅重点科研基金 (2004D007)

第一作者: 男, 1964 年生, 教授

E-mail: yangshuijin @163.com

醇(乙二醇或 1,2-丙二醇),环己烷和一定量的催化剂,装上温度计、分水器和回流冷凝管,加热控制一定的反应温度回流分水,稍冷,放出水层。将反应液依次用饱和 NaCl 和蒸馏水洗涤,再将有机层合并后用无水 MgSO_4 干燥后,先蒸馏回收环己烷,再蒸馏收集一定沸程的馏分,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 反应条件的优化

以合成丁醛乙二醇缩醛为例,研究了醛醇摩尔比、催化剂用量、反应时间诸因素对收率的影响,从而确定合成缩醛(酮)产品的优化条件。

2.1.1 酮醇物质的量比对收率的影响 增大任何一种反应物的量都有利于提高丁醛转化率,但实验表明丁醛在水中的溶解度较小,洗涤时难以除去,而且丁醛沸点较产品稍低,蒸馏时难以分开,所以实验中采用乙二醇稍过量。本实验固定丁醛物质的量(n_1)为 0.20 mol,催化剂用量为反应物总质量的 1.0%,加入 8 mL 环己烷作带水剂,改变乙二醇物质的量(n_2),回流反应 1 h。考察不同原料摩尔比对产品收率的影响,结果见表 1。

表 1 醛醇物质的量比对收率的影响

Table 1 Effect of molar ratio of butyraldehyde to glycol on the yield

n_1 n_2	1 1.3	1 1.4	1 1.5	1 1.6	1 1.7
收率/ %	86.6	88.0	91.4	89.7	86.6

由表 1 可见,随 n_2 增加,先收率提高,当 n_1 $n_2 = 1$ 1.5 时,收率达到最大, n_2 再增加,则收率反而下降。这是由于乙二醇过量太多,使得反应温度难以到达催化剂最佳活性温度,降低杂多酸笼形结构表面和内部酸度,从而削弱丁醛羰基氧与杂多酸之间的电子迁移,降低羰基碳的亲电性,导致产品收率降低。因此选择适宜 n_1 $n_2 = 1$ 1.5。

2.1.2 催化剂质量分数对收率的影响 由已确定的适宜 n_1 $n_2 = 1$: 1.5,加入 8 mL 环己烷作带水剂,通过改变催化剂质量分数(w),控制回流温度反应 1 h。考察不同 w 对产品收率的影响,结果见表 2。

表 2 催化剂质量分数对收率的影响

Table 2 Effect of catalyst content on the yield

w / %	0.5	0.75	1.0	1.25
收率/ %	78.4	85.2	91.4	86.6

由表 2 可见,在此反应条件下,当 w 增加时,缩醛化反应达到平衡时间缩短,反应速度和收率增高,当 $w = 1.0$ %时,产品收率最高。当催化剂用量达到一定程度时,杂多酸与丁醛羰基氧的电子迁移达到平衡,新增加催化剂表面路易斯酸点作为亲电体进攻乙二醇的醇羟基富电子路易斯碱中心的氧原子,致使缩醛化反应的收率反而降低。本实验取催化剂的质量分数为 1.0 %。

2.1.3 反应时间对收率的影响 在已确定的适宜 n_1 n_2 ,适宜催化剂用量条件下,控制一定的回流温度进行不同反应时间(t)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 the yield

t / min	40	60	80	100
收率/ %	83.6	91.4	80.2	77.6

从表 3 数据及反应情况可知,反应进行到 1 h 时,反应基本完成,再延长反应时间,产品收率反而下降。这是因为反应体系的温度随反应时间的延长逐渐上升,这时反应中催化剂表面路易斯酸点与醇羟基路易斯碱亲电反应渐渐成为主导反应,醇脱水速度加快,催化剂选择性降低,体系的色泽也逐渐加深,副反应增多。综合考虑能耗与收率,本实验选择反应时间以 1 h 为宜。

2.2 催化剂 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 与其他催化剂的催化活性的比较

表 4 分别列出了 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[10]}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^{[11]}$, $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}[12]$, Vitamin C^[13], $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}^{[14]}$ 以及 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 等固体酸催化剂对丁醛乙二醇缩醛的实验结果。

表 4 催化剂 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 与其它催化剂的催化性能比较

Table 4 Comparison of catalytic activities for different catalysts

催化剂	n_1 n_2	t / h	收率/ %
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 1.5	1.5	73.9
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	1 1.5	2.0	73.2
$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	1 1.5	1.5	67.0
Vitamin C	1 1.5	1.0	78.8
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1 1.5	6.0	56.0
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$	1 1.5	1.0	91.4

由表 4 可知, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 催化剂催化合成丁醛乙二醇缩醛不仅所需的反应时间短,而且其催化

活性明显高于 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, Vitamin C 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

2.3 催化机理

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 催化合成缩醛(酮)的反应机理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(乙二醇或 1,2-丙二醇)进攻,生成半缩醛(酮),半缩醛(酮)在 H^+ 的催化下生成缩醛(酮)。此外,也可能是由于杂多阴离子 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 易于和碳正离子形成稳定的离子对,从而降低了反应活化能,提高了该催化剂的催化活性。

2.4 产品的分析鉴定

按本法制得丁醛乙二醇缩醛产物的主要红外光谱为 (IR, KBr): 1146, 1123, 1057, 1023, 946 cm^{-1} , 与文献[14]报道的丁醛乙二醇缩醛样品的红外光谱基本一致。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) 为 4.60 ~ 4.62 (m, 1H, CH), 3.83 ~ 3.95 (m, 4H,

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.63 ~ 1.88 (m, 2H, CH_2), 1.25 ~ 1.36 (m, 2H, CH_2), 0.96 (t, 3H, CH_3)。由 IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 数据可确认产物为丁醛乙二醇缩醛的结构。产物的折光率 n_D^{20} 为 1.419 0, 与文献[15]值 (n_D^{20} 为 1.418 2) 基本相符, 产品为无色透明液体。

3 其他缩醛(酮)产品的合成

在 $n(\text{醛或酮}) : n(\text{乙二醇或 1,2-丙二醇}) = 1 : 1.5$, 催化剂的质量分数为 1.0 %, 反应时间为 1 h 优化条件下, 用 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 作催化剂催化合成了 10 种缩醛(酮)产品。精制的 10 种缩醛(酮)产品均为无色透明液体, 其产品沸程、折光率、收率、IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 数据示于表 5 中。结果表明, 产品的沸程、折光率与文献[15]值基本一致, IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 光谱数据与产品结构相符。(表 5 中 a, b 分别为醛(酮)的乙二醇缩合物及 1,2-丙二醇缩合物)

表 5 缩醛(酮) 1a ~ 5b 的物理性质, 收率, IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 数据

Table 5 Physical properties, yields, IR and $^1\text{H-NMR}$ spectral data of acetals or ketals 1a ~ 5b

反应物 醛/酮	二元醇	产物	熔点/ °C	n_D^{20}	收率 / %	IR / cm^{-1}
AAE *	ET	1a	126 ~ 128 \$	1.432 0	76.4	1738, 1375, 1244, 1188, 1047
AAE *	PR	1b	150 ~ 155 \$	1.427 6	75.8	1740, 1377, 1244, 1188, 1043
CHO #	ET	2a	174 ~ 178	1.458 0	70.8	2937, 2863, 1163, 1104
CHO #	PR	2b	172 ~ 176	1.449 3	83.3	2937, 2864, 1163, 1103
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$	ET	3a	116 ~ 119	1.410 5	60.0	1254, 1215, 1194, 1130
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$	PR	3b	126 ~ 129	1.410 0	84.6	1250, 1218, 1194, 1157
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	ET	4a	226 ~ 231	1.526 5	83.0	1096, 1071, 1028, 947
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	PR	4b	218 ~ 222	1.509 4	81.3	1097, 1067, 1011, 976
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	ET	5a	130 ~ 135	1.419 0	91.4	1146, 1123, 1023, 946
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	PR	5b	139 ~ 143	1.415 1	95.4	1150, 1123, 1024, 970

注: * 为 $\text{CH}_3\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---CH}_2\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---OCH}_2\text{CH}_3$; # 为 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{=O}$; \$ 为 $P = 6.7 \text{ kPa}$; ET 为 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$; PR 为 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 。

4 结论

以 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 为催化剂合成丁醛乙二醇缩醛的最佳条件为 $n_1 : n_2 = 1 : 1.5$, 催化剂质量分数为 1.0 %, 环己烷为带水剂, 反应时间 1 h。上述条件下, 丁醛乙二醇缩醛收率为 91.4 %。

$n(\text{醛或酮}) : n(\text{乙二醇或 1,2-丙二醇}) = 1 : 1.5$, 催化剂质量分数为 1.0 %, 反应时间为 1 h, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 催化合成 10 种缩醛(酮)的收率在

60.0 % ~ 95.4 % 之间。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{C}$ 对合成缩醛(酮)产品具有催化活性高、工艺流程简单、具有催化剂用量少、反应时间短等优点, 因此, 活性炭负载磷钨杂多酸催化剂是合成缩醛(酮)产品的优良催化剂, 具有良好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 李述文, 范如霖. 实用有机化学手册[M]. 上海: 上海科技出版社, 1981

- [2] Hanzlik R P, Leinwetter M. Reactions of epoxides and carbonyl compounds catalyzed by anhydrous copper sulfate [J]. *J Org Chem*, 1978, 43(3): 438 - 440
- [3] Dhrubojyoti Dey Laskar, Dipak Prajapati, Jagir S Sandhu. Cadmium iodide catalyzed and efficient synthesis of acetals under microwave irradiations [J]. *Chemistry Letters*, 1999, 332(8): 1283 - 1284
- [4] 杨水金, 陈露春, 梁永光, 等. $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化合成环己酮 1,2-丙二醇缩酮 [J]. *精细化工*, 2002, 19(10): 600 - 602, 608
- [5] Misono M. Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of molybdenum and tungsten [J]. *Catal Rev*, 1987, 29(2 - 3): 269 - 321
- [6] 杨水金, 梁永光. $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化合成葡萄糖酯的研究 [J]. *精细化工*, 2001, 18(7): 408 - 410
- [7] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998
- [8] 杨水金, 余协卿, 梁永光, 等. $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化合成肉桂酸系列酯 [J]. *石油化工*, 2003, 32(3): 230 - 233
- [9] Pope M T. Heteropoly and isopoly oxometalates [M]. Berlin: Springer, 1983
- [10] 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
- [11] 陈翠娟. 十二水合硫酸铁铵催化合成缩醛和缩酮 [J]. *合成材料老化与应用*, 2001(2): 20 - 21
- [12] 王存德, 杨新华, 钱文元. 固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化合成缩醛(酮) [J]. *精细化工*, 1992, 9(3): 4 - 7
- [13] 文瑞明, 游沛清, 罗新湘, 等. 维生素 C 催化合成缩醛(酮) [J]. *石油化工*, 2002, 31(5): 373 - 375
- [14] 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(自然科学版)*, 1989(2): 113 - 116
- [15] 王存德, 钱文元. 分子筛催化合成缩醛(酮)的研究 [J]. *化学世界*, 1993(1): 20 - 22

Synthesis of acetals and ketals catalyzed by phosphotungstic acid supported on active carbon

YANG Shui-jin DU Xin-xian LV Bao-lan

(Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Normal University, Hubei Huangshi 435002, China)

Abstract: Catalytic activities of the active carbon supported with phosphotungstic acid were reported for synthesizing 2-methyl-2-ethoxycarbonylmethyl-1, 3-dioxolane, 2, 4-dimethyl-2-ethoxycarbonylmethyl-1, 3-dioxolane, cyclohexanone ethylene ketal, cyclohexanone 1,2-propanediol ketal, butanone ethylene ketal, butanone 1,2-propanediol ketal, 2-phenyl-1, 3-dioxolane, 4-methyl-2-phenyl-1, 3-dioxolane, 2-propyl-1, 3-dioxolane, and 4-methyl-2-propyl-1,3-dioxolane. It is demonstrated that the active carbon supported with phosphotungstic acid is an excellent catalyst. Various factors concerned in these reactions were investigated. The optimum conditions are found, that is, the molar ratio of aldehyde / ketone to glycol 1/ 1.5, the mass percent of the catalyst used to the reactants 1.0 %, and the reaction time 1 h. Under these conditions, the yield of 2-methyl-2-ethoxycarbonylmethyl-1, 3-dioxolane is 76.4 %, and 2, 4-dimethyl-2-ethoxycarbonylmethyl-1, 3-dioxolane 75.8 %, the yield of cyclohexanone ethylene ketal 70.8 %, and cyclohexanone 1,2-propanediol ketal 83.3 %, the yield of butanone ethylene ketal 60.0 %, and butanone 1,2-propanediol ketal 84.6 %, the yield of 2-phenyl-1, 3-dioxolane 83.0 %, and 4-methyl-2-phenyl-1, 3-dioxolane 81.3 %, the yield of 2-propyl-1,3-dioxolane 91.4 %, and 4-methyl-2-propyl-1,3-dioxolane 95.4 %.

Key words: phosphotungstic acid; acetal; ketal; active carbon; catalysis

(责任编辑 曾宪玉)