

AlCl₃改性阳离子交换树脂催化合成异丙叉甘油

李晓燕, 肖国民, 魏瑞平, 葛冬娟

(东南大学化学化工学院, 江苏 南京 211189)

摘要:以无水 AlCl₃、阳离子交换树脂和 AlCl₃ 改性阳离子交换树脂为催化剂, 对丙三醇与丙酮缩合反应进行了研究, AlCl₃ 改性阳离子交换树脂对反应的催化效果最佳. Hammett 指示剂法和吡啶吸附红外表征结果表明, 采用 AlCl₃ 对阳离子交换树脂进行改性后, 催化剂的酸强度有所提高, 催化活性增强. AlCl₃ 改性阳离子交换树脂催化合成异丙叉甘油的优化反应条件为: 反应温度 82 °C, $n_{\text{丙三醇}}/n_{\text{丙酮}}=1:3$, 催化剂用量为丙三醇质量的 10%, 反应时间 11 h, 异丙叉甘油收率为 90.9%.

关键词: 丙三醇; 异丙叉甘油; 无水 AlCl₃; 阳离子交换树脂; AlCl₃ 改性阳离子交换树脂

中图分类号: TQ032.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2008)02-0263-04

1 前言

异丙叉甘油(1,2-异亚丙基甘油)是一种重要的有机合成中间体,可用于合成抑制牙齿龋药物 DL-甘油醛^[1]、药物载体二烷基聚氧乙烯甘油醚^[2]、医用粘合剂氰基丙烯酸酯 1,2-异丙叉甘油酯^[3],还可作为多羟基保护基合成高纯度的单甘酯^[4,5]等.异丙叉甘油的合成早期主要是以丙三醇和丙酮为原料,使用 H₂SO₄, HCl 等液体强酸催化剂^[1].该过程存在反应时间长、后处理繁琐、强酸催化剂对设备的腐蚀性大等缺点.因此,目前很多研究针对无水 Lewis 酸(AlCl₃, CaCl₂ 等)^[6]、高分子固载的 Lewis 酸^[7]、强酸性阳离子交换树脂^[8]、杂多酸^[9]等固体酸催化剂催化合成异丙叉甘油,可克服传统液体酸催化剂催化合成异丙叉甘油存在的不足.

AlCl₃ 改性阳离子交换树脂催化剂的酸强度比无水 AlCl₃、阳离子交换树脂等催化剂的酸强度高,因此在很多酸催化反应中具有更好的催化活性^[10,11],使用该催化剂催化合成异丙叉甘油目前未见报道.本工作以丙三醇和丙酮为原料,采用 AlCl₃ 改性阳离子交换树脂催化合成异丙叉甘油,发现该过程催化活性高、反应时间较短、异丙叉甘油收率高,且后处理操作简单,催化剂对设备无腐蚀,在一定条件下催化剂可重复使用.

2 实验

2.1 实验材料及仪器

实验材料采用 732 型阳离子交换树脂(上海化学试剂公司生产),用 2 mol/L HCl 浸泡 24 h, 倒出酸液,用蒸馏水洗至中性,抽干水,在 80 °C 烘干至恒重后置于干燥器中备用.无水 AlCl₃(上海美兴化工有限公司)、丙

三醇、丙酮、环己烷、石油醚(沸程 60~90 °C)、甲苯等均为分析纯.

分析仪器为 Agilent 6820 气相色谱.

2.2 AlCl₃ 改性阳离子交换树脂催化剂的制备

配置一定量(离子交换树脂质量的 8%~9%)的无水 AlCl₃ 乙醇溶液,加入离子交换树脂.油浴控制反应温度(110~115 °C),回流 8~9 h.自然冷却至室温,过滤,蒸馏水洗至无 Cl⁻(以 1% AgNO₃ 为指示剂),再用适量丙酮洗涤 2~3 次,滤液用于分析铝含量.

2.3 AlCl₃ 改性阳离子交换树脂的测试和表征

用 EDTA 络合滴定法测定离子交换树脂上 Al³⁺ 负载量.催化剂酸性用 Hammett 指示剂法和吡啶吸附红外光谱法测定. Hammett 指示剂包括结晶紫(酸度函数 H₀=0.8)和葱醌(H₀=-8.2).吡啶吸附红外光谱法是将离子交换树脂与吡啶一起加热回流 6~7 h,真空干燥,将样品磨细(粒度<100 目, 150 μm)后进行红外检测.

2.4 异丙叉甘油的合成

在装有温度计、分水器、搅拌装置的 250 mL 四口烧瓶中合成异丙叉甘油.按照 $n_{\text{丙三醇}}/n_{\text{丙酮}}=1:3$ 加入反应物料,催化剂用量为 10%(ω, 以丙三醇的质量计,下同),带水剂按实验所得理论水量的 10 倍加入到四口烧瓶中,搅拌加热并回流.反应温度控制在 80~90 °C,当分水器中无水分出时停止反应.过滤回收催化剂,滤液进行减压蒸馏,收集 80~83 °C/1.33 kPa 的馏分即为异丙叉甘油.

产物用气相色谱分析,色谱柱为 15 m 的 HP-17 毛细管柱,进样口温度 300 °C,检测器温度 300 °C,柱室采用程序升温,80 °C 恒温 2 min,以 40 °C/min 升温至 250 °C,保持 2 min.

3 结果与讨论

3.1 催化剂表征

用EDTA络合滴定法测定离子交换树脂上 Al^{3+} 饱和负载量为 0.024 g/g, AlCl_3 饱和负载量为 0.118 g/g.

以吡啶为吸附探针分子, 通过红外谱图检测酸中心类型. 由于吡啶的氮原子上的电子具有很强的质子亲合势, 易与质子作用形成吡啶正离子, 所以在 1540 cm^{-1} 出现吸收带; 吡啶吸附在固体表面 Lewis 酸(L 酸)位上, 形成 Py-L 配位络合物, 在 1450 cm^{-1} 出现吸收带^[12]. 从图 1 可以看出, 谱线 *b* 在 1545 和 1450 cm^{-1} 处均有吸收带出现, 表明 AlCl_3 改性阳离子交换树脂中既有 Brønsted(B 酸)又有 Lewis 酸(L 酸)存在. 而谱线 *a* 中在 1450 cm^{-1} 处有吸收带, 表明阳离子交换树脂中以 L 酸为主.

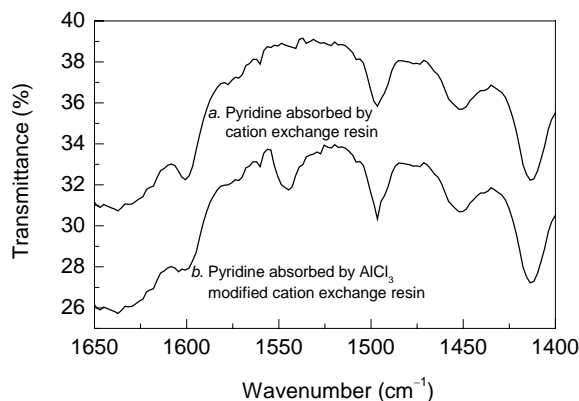


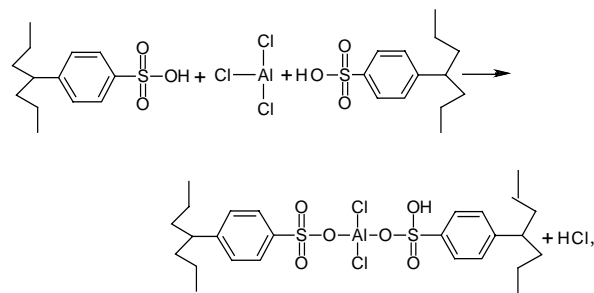
图 1 吡啶吸附红外谱图

Fig.1 IR spectra of adsorbed pyridine

采用 Hammett 指示剂法分别测定了无水 AlCl_3 、阳离子交换树脂和 AlCl_3 改性阳离子交换树脂表面酸强度, 发现无水 AlCl_3 不能使结晶紫变色, $H_0 \geq 0.8$; 阳离子交换树脂能使结晶紫变色, 但不能使萘醌变色, $H_0 \geq -8.2$; AlCl_3 改性阳离子交换树脂可以使萘醌变色, 说明有 $H_0 \leq -8.2$ 的强酸中心存在, 该酸强度至少相当于 90% 硫酸的酸强度^[12]. 由此可见, 三者的酸强度顺序为 AlCl_3 改性阳离子交换树脂 > 阳离子交换树脂 > 无水 AlCl_3 .

3.2 催化剂活性比较

在相同的反应条件下, 分别以无水 AlCl_3 、阳离子交换树脂和 AlCl_3 改性阳离子交换树脂为催化剂, 反应 11 h, 测定异丙叉甘油的收率, 结果见表 1. 从表可以看出, 阳离子交换树脂经 AlCl_3 改性, 其催化活性明显提高. 这是由于 AlCl_3 与树脂的 2 个磺酸基络合, 脱去 HCl 形成 1 个新的强质子授体中心^[13], 反应方程如下:



形成新的强质子授体中心, 与 Lewis 酸协同作用, 使 AlCl_3 改性阳离子交换树脂的酸强度增强, 催化活性亦增强, 异丙叉甘油的收率提高.

表 1 三种催化剂在丙三醇与丙酮缩合反应中催化性能的比较
Table 1 Catalytic activities of three catalysts in the synthesis of 1,2-isopropylidene glycerol with glycerol and acetone

Catalyst	Yield of 1,2-isopropylidene glycerol (%)
Anhydrous AlCl_3	65.8
Cation exchange resin	81.7
AlCl_3 modified cation exchange resin	90.9

Note: Reaction temperature $82\text{ }^\circ\text{C}$, $n_{\text{glycerol}}/n_{\text{acetone}}=1/3$, mass percent of catalyst to glycerol 10%, and reaction time 11 h.

3.3 反应条件对缩合反应的影响

3.3.1 反应原料摩尔比对异丙叉甘油收率的影响

以 AlCl_3 改性阳离子交换树脂为催化剂, 考察丙三醇与丙酮的摩尔比对反应的影响, 实验结果如图 2 所示. 由图可知, 增加丙酮的用量能显著提高异丙叉甘油收率. 当丙三醇与丙酮的摩尔比达到 1:3 时, 异丙叉甘油收率达到最大, 继续增加丙酮用量, 产物收率变化不大, 因此适宜的丙三醇与丙酮的摩尔比为 1:3.

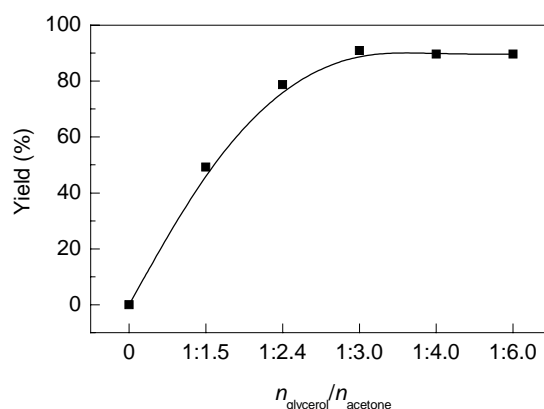


图 2 丙酮与丙三醇的摩尔比对异丙叉甘油收率的影响
Fig.2 Influence of the molar ratio of glycerol to acetone on the yield of isopropylidene glycerol

3.3.2 催化剂用量对异丙叉甘油收率的影响

分别以 AlCl_3 改性阳离子交换树脂、阳离子交换树脂、无水 AlCl_3 为催化剂, 摩尔比为 1:3 的丙三醇与丙酮在 $82\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 11 h, 考察催化剂用量对反应的影响,

实验结果见图 3。由图可以看出, 增加催化剂用量均能提高异丙叉甘油的收率。在相同催化剂量条件下, AlCl_3 改性阳离子交换树脂催化反应所得异丙叉甘油的收率高于阳离子交换树脂和无水 AlCl_3 催化剂。这是由于 AlCl_3 改性阳离子交换树脂酸强度增加, 具有更好的催化活性。当 AlCl_3 改性阳离子交换树脂用量为 10%(ω) 时, 异丙叉甘油的收率达到最大。继续增加用量, 产物收率反而降低。主要是由于随着催化剂的增多, 改性树脂所提供的反应活性位增多, 在反应物加入量不变的条件下, 反应物分子对活性位的竞争减少, 且催化剂量过多, 造成产物脱附困难。综合考虑, AlCl_3 改性阳离子交换树脂催化剂适宜的用量为 10%(ω)。

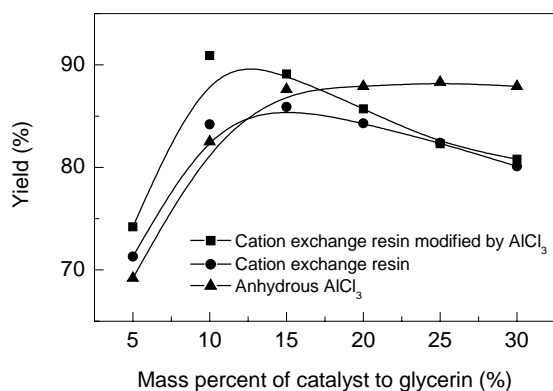


图 3 催化剂用量对异丙叉甘油收率的影响
Fig.3 Yield of isopropylidene glycerol as a function of catalyst mass fraction

3.3.3 反应时间对异丙叉甘油收率的影响

以 10%(ω) AlCl_3 改性阳离子交换树脂、无水 AlCl_3 与 10%(ω) AlCl_3 改性阳离子交换树脂中 Al^{3+} 含量相同]、10%(ω) 阳离子交换树脂为催化剂, 摩尔比为 1:3 的丙三醇与丙酮在 82 °C 下反应, 考察反应时间对异丙叉甘油收率的影响, 实验结果见图 4。

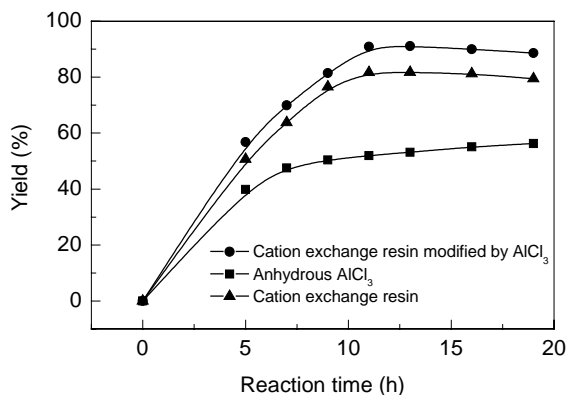


图 4 异丙叉甘油收率随反应时间的变化
Fig.4 Yield of isopropylidene glycerol as a function of reaction time

由图 4 可以看出, 随着反应时间的延长, 异丙叉甘油收率均逐渐增加, AlCl_3 改性阳离子交换树脂和阳离子交换树脂在反应 11 h 后, 异丙叉甘油收率增加的幅度趋缓。无水 AlCl_3 催化异丙叉甘油收率低, 这是由于催化剂量太少所致。综合考虑, AlCl_3 改性阳离子交换树脂催化剂催化反应最佳反应时间为 11 h。

3.3.4 带水剂种类对于异丙叉甘油收率的影响

以 10%(ω) 的 AlCl_3 改性阳离子交换树脂为催化剂, 摩尔比为 1:3 的丙三醇与丙酮在不同带水剂下回流反应 11 h, 考察带水剂的种类对异丙叉甘油收率的影响, 实验结果见表 2。实验发现, 升高温度有利于生成异丙叉甘油。石油醚作带水剂, 反应体系温度低, 带水效果不及甲苯和环己烷; 甲苯的带水速度略快于环己烷, 是由于甲苯作带水剂反应体系温度高。鉴于环己烷毒性较小, 实验选择环己烷作为带水剂。

表 2 带水剂种类对于异丙叉甘油收率的影响
Table 2 Influence of water reducer on the yield of isopropylidene glycerol

Water reducer	Temperature (°C)	Yield of 1,2-isopropylidene glycerol (%)
Petroleum ether	70	85.3
Cyclohexane	82	90.9
Toluene	106	90.7

3.3.5 AlCl_3 改性阳离子交换树脂催化剂的稳定性

AlCl_3 改性阳离子交换树脂的使用次数对于异丙叉甘油收率的影响见表 3。

表 3 AlCl_3 改性阳离子交换树脂的使用次数对异丙叉甘油收率的影响

Table 3 Influence of the circulation of modified resin on the yield of isopropylidene glycerol

Circulation times	Yield of 1,2-isopropylidene glycerol (%)
1	90.9
2	91.1
3	89.1
4	83.6

Note: Reaction temperature 82 °C, $n_{\text{glycerol}}/n_{\text{acetone}}=1:3$, mass percent of catalyst to glycerol 10%, and reaction time 11 h.

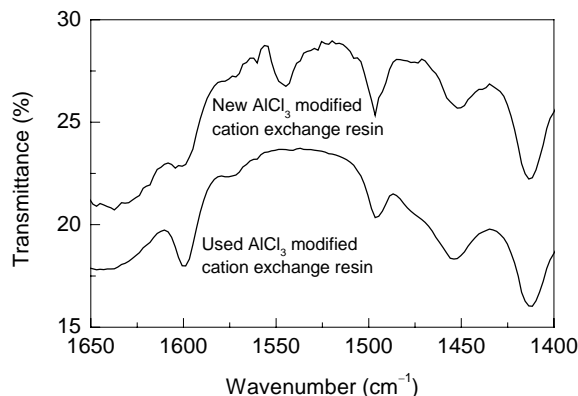


图 5 吡啶吸附红外谱图
Fig.5 IR spectra of absorbed pyridine

由表3可看出, 催化剂重复使用3次后, 产物收率开始有所降低. 实验发现, 改性阳离子交换树脂在重复使用3次后, 其催化活性与阳离子交换树脂催化活性基本一致. 未使用的改性阳离子交换树脂与使用4次的改性树脂的吡啶吸附红外谱图见图5, 发现改性离子交换树脂使用4次后, B酸吡啶吸附峰(1540 cm^{-1})消失. 这是因为反应过程中有水生成, 造成 AlCl_3 的水解而损失, 酸强度降低, 催化活性亦降低.

4 结论

(1) 阳离子交换树脂经 AlCl_3 改性后, 形成的强质子授体与L酸协同作用, 其酸强度大大增加. 在丙三醇与丙酮的缩合反应中, AlCl_3 改性阳离子交换树脂的催化活性比无水 AlCl_3 、阳离子交换树脂更好.

(2) 在 82°C 下丙三醇与丙酮的摩尔比为1:3, AlCl_3 改性阳离子交换树脂用量为 $10\%(\omega)$, 反应11 h, 异丙叉甘油收率可达 90.9% (以丙三醇计). 催化剂过滤回收重复使用3次后, 异丙叉甘油的收率下降 2% .

(3) 与目前使用广泛的硫酸等液体酸催化剂相比, 该法对设备的腐蚀性小, 催化剂催化活性接近, 后处理方便, 三废排放少. 与目前研究较多的固体杂多酸相比, 该法催化剂制备简单, 目标产物收率高. 需要进一步研究催化反应机理, 改善催化剂结构, 提高催化剂寿命.

参考文献:

- [1] Gresham W F, Gresham W E. An Improved Synthesis of DL-Glyceraldehyde [J]. *J. Org. Chem.*, 1949, 14(6): 1103–1107.
- [2] Lawrence M J, Lawrence S M, Chauhan S, et al. Synthesis and Aggregation Properties of Dialkyl Polyoxyethylene Glycerol Ethers [J]. *Chem. Phys. Lipids*, 1996, 82(2): 89–100.
- [3] 曾国蓉, 冯地旺, 邓德贤, 等. 新型医用粘合剂: 氨基丙烯酸 1,2-异丙叉甘油酯的合成 [J]. *中国胶粘剂*, 1992, 2(1): 20–21.
- [4] 谷玉杰, 吕剑. 高纯度单硬脂酸甘油酯的合成 [J]. *应用化工*, 2004, 33(2): 27–28.
- [5] Fischer H O L, Baer E. Preparation and Properties of Optically Active Derivatives of Glycerol [J]. *Chem. Rev.*, 1941, 29(2): 287–316.
- [6] 梁学正, 高珊, 于心玉, 等. 三氯化铝催化合成甘油类缩醛(酮)的研究 [J]. *精细与专用化学品*, 2006, 14(12): 15–17.
- [7] 冯地旺, 曾国蓉. 高分子载体试剂 PSSF 催化合成 1,2-异丙叉甘油的研究 [J]. *化学研究与应用*, 1989, 2(2): 83–84.
- [8] Mark A H, Qun S. Solid Acid Catalysis Using Ion-exchange Resins [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, 221: 45–62.
- [9] 杨水金, 余协卿. $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化合成苹果酯 [J]. *分子催化*, 2003, 17(1): 61–64.
- [10] 欧知义, 成凤桂. 固体超强酸-阳离子树脂负载 AlCl_3 催化合成乙酸乙酯 [J]. *中南民族学院学报(自然科学版)*, 1997, 16(4): 49–53.
- [11] 王燕平. 负载 AlCl_3 于离子交换树脂固体超强酸催化剂的研制 [J]. *首都师范大学学报(自然科学版)*, 2000, 21(1): 43–47.
- [12] 储伟. 催化剂工程 [M]. 成都: 四川大学出版社, 2006. 194–196.
- [13] Magnotta V L, Gates B C. Superacid Polymers: Synthesis and Analysis of AlCl_3 -Sulfonic Acid Resin Complexes [J]. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1977, 15(6): 1341–1349.

Synthesis of 1,2-Isopropylidene Glycerol with Cation Exchange Resin Modified by AlCl_3

LI Xiao-yan, XIAO Guo-min, WEI Rui-ping, GE Dong-juan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 211189, China)

Abstract: Anhydrous AlCl_3 , cation exchange resin and cation exchange resin modified by AlCl_3 were investigated in condensation of glycerol and acetone. As shown in the results of Hammett indicator and pyridine adsorption infrared spectra, the acid strength and catalytic activity of the cation exchange resin were improved after being modified by AlCl_3 . The highest yield (90.9%) of 1,2-isopropylidene glycerol was obtained under the conditions of molar ratio of glycerol to acetone of 1:3, catalyst concentration of $10\%(\omega)$, reaction time of 11 h, and 82°C temperature with the catalyst cation exchange resin modified by AlCl_3 .

Key words: glycerol; 1,2-isopropylidene glycerol; anhydrous AlCl_3 ; cation exchange resin; cation exchange resin modified by AlCl_3