

研究简报

# CO<sub>2</sub>-高温液态水介质中的频那醇重排反应

吕秀阳, 任浩明, 李 准

(浙江大学化学工程与生物工程学系, 浙江 杭州 310027)

关键词: 高温液态水; 二氧化碳; 重排反应; 频那醇; 频那酮

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 (2008) 01-0096-05

## Pinacol rearrangement in CO<sub>2</sub> enriched high temperature liquid water

LÜ Xiuyang, REN Haoming, LI Zhun

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

**Abstract:** An environmentally benign method to accelerate the pinacol rearrangement in high temperature liquid water by the addition of CO<sub>2</sub> was proposed. The effects of CO<sub>2</sub> initial pressure and temperature on the kinetics of pinacol rearrangement were studied. The experimental results showed that the reaction rate could be greatly increased with the addition of CO<sub>2</sub>. The activation energies evaluated were 81.1 kJ · mol<sup>-1</sup> without CO<sub>2</sub>, and 87.1 kJ · mol<sup>-1</sup> with CO<sub>2</sub> initial pressure at 0.2 MPa, which showed no significant difference. The main by-product was confirmed to be 2,3-dimethyl-3-butadiene by GC/MS and the possible reaction mechanism was proposed.

**Key words:** high temperature liquid water; CO<sub>2</sub>; rearrangement; pinacol; pinacolone

### 引 言

频那醇重排反应是合成醛、酮的基本方法之一。产物频那酮是一种重要的有机化工原料, 广泛应用于农药、医药、燃料等多种精细化学品的合成。通常频那醇重排反应是在无机酸催化下进行的, 不仅选择性较低, 而且存在较严重的环境污染问题。高温液态水<sup>[1]</sup>通常是指温度在 180~350℃ 之间的压缩液态水。它不仅具有酸催化与碱催化的功能, 而且具有能同时溶解有机物与无机物的特性<sup>[2]</sup>。近年来, 作为一种环境友好介质, 高温液态水在有机合成反应中的应用研究得到了关注, 高温液态水中的有机合成反应已成为绿色有机合成方法

之一<sup>[3-5]</sup>。

高温液态水中的频那醇重排反应已有一定的研究, Kuhlmann 等<sup>[6]</sup>观察到频那醇在 275℃ 的过热水中可以发生重排反应生成频那酮, 但未给出任何数据; Ikushima 等<sup>[7]</sup>得出了频那醇在超临界水中可以快速生成频那酮, 但认为在 300℃ 以下的高温液态水中不发生频那醇重排反应。吕秀阳等<sup>[8]</sup>的研究得出了与 Ikushima 等<sup>[7]</sup>不同的结果, 表明在高温液态水中, 频那醇可在不加任何催化剂的情况下发生去水重排反应, 生成频那酮, 但反应速度较慢。为了进一步提高高温液态水中有机合成反应的应用价值同时兼顾过程的绿色性, 不同研究者提出了不同的方法, 如添加 NH<sub>3</sub><sup>[9]</sup>、CO<sub>2</sub>、耐水性固体

2007-07-17 收到初稿, 2007-07-31 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 (20476089, 20674068);

高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20050335099)。

Received date: 2007-07-17.

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

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20476089, 20674068).

酸等, 其中 Savage 等<sup>[10]</sup>首次研究了近临界水中添加 CO<sub>2</sub> 对环己醇脱水反应和付-克烷基化反应的影响, 结果表明, CO<sub>2</sub> 的加入可以大幅度提高脱水反应和付-克烷基化反应的速度和产率。本文拟利用高温液态水的特性, 开展溶有 CO<sub>2</sub> 的高温液态水介质中的频那醇重排反应研究, 以期提高该反应的反应速度, 建立一种提高高温液态水中有机合成反应速度的新方法。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

频那醇: 分析纯, 大庆新世纪精细化工有限公司; 频那酮: 分析纯, 张家港东化公司; 无水乙醇: 分析纯, 安徽特酒总厂; 二氧化碳: 杭州电化集团气体有限公司; 高纯氮气: 99.99%, 杭州电化集团气体有限公司; 去离子水: 自制。其中去离子水使用前用高纯氮气脱氧 30 min, 其他试剂使用前未做预处理。

### 1.2 实验装置和操作过程

实验装置如图 1 所示, 主体为一高压反应釜, 配以进样和取样部分。

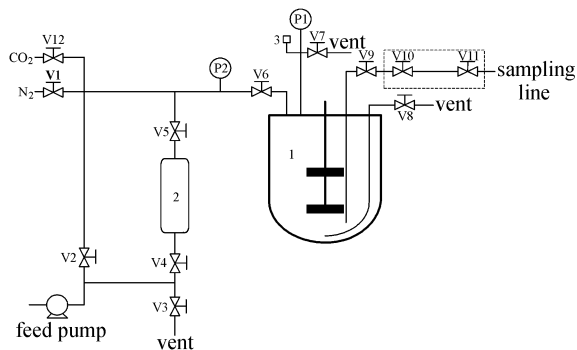


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1—reactor; 2—buffer vessel; 3—safety valve;

V1~V12—high-pressure valve; P1, P2—pressure gauge

操作过程: 先将反应釜密闭, 用真空泵抽除里面的空气; 从 CO<sub>2</sub> 钢瓶加入 CO<sub>2</sub> 至一定的压力, 本文称此时的压力为 CO<sub>2</sub> 初始压力; 关闭除 V2、V6 以外所有阀门, 通过计量泵打入 350 ml 经过预先脱氧处理的去离子水, 再引入高纯氮气至 5 MPa; 打开搅拌及加热装置, 加热至预定反应温度, 用计量泵打入 30 ml 频那醇水溶液, 其中频那醇的质量为 3 g, 再打入 20 ml 热去离子水, 反应温度很快达到预定的温度; 接着通高压氮气调节反

应釜压力至 10 MPa, 并使之恒定, 反应达到预定时间时取样, 取样后压力的变化由高压氮气钢瓶补偿。搅拌转速设定为 600 r·min<sup>-1</sup>。

### 1.3 分析方法

(1) 定性分析 产物定性分析采用安捷伦 GC/MS-6890/5973 气相色谱-质谱仪。

(2) 定量分析 样品中频那醇和频那酮含量测定采用外标法, 仪器为安捷伦 1790F 气相色谱仪。色谱条件: 色谱柱为 30 m×0.32 mm×0.4 μm FFAP (强极性), 氢火焰电离检测器 (FID), 柱温 110℃, 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。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 CO<sub>2</sub> 初始压力对频那醇重排反应的影响

CO<sub>2</sub> 初始压力对频那醇重排反应中的频那醇转化率和频那酮收率的影响如图 2、图 3 所示, 其中反应压力为 10 MPa, 温度为 180℃, 搅拌转速为 600 r·min<sup>-1</sup>。从实验结果可见, 随着 CO<sub>2</sub> 初始压力的增加, 反应速度加快, 且频那酮的产率也随之增大。

### 2.2 不加 CO<sub>2</sub> 时温度对频那醇重排反应的影响

图 4 和图 5 分别为不加 CO<sub>2</sub> 时温度对频那醇重排反应中频那醇转化率和频那酮收率的影响。由图可见, 温度对频那醇重排反应影响很大, 随着温度升高反应加快, 但总的来看反应速度较慢。

### 2.3 溶有 CO<sub>2</sub> 的高温液态水中温度对频那醇重排反应的影响

在 CO<sub>2</sub> 初始压力为 0.2 MPa 时, 高温液态水中温度对频那醇重排反应中频那醇转化率和频那酮收率的影响如图 6、图 7 所示。与不加 CO<sub>2</sub> 的实验结果相比, 加入 CO<sub>2</sub> 提高了反应速度, 如不加 CO<sub>2</sub> 时, 200℃ 下经过 120 min 转化率为 88%, 而在 0.2 MPa CO<sub>2</sub> 初始压力下, 只需 40 min 即可达到 88% 的转化率。

### 2.4 反应动力学

在假设反应为一级反应的情况下, 用  $\ln C_{A0} - \ln C_A = kt$  拟合实验数据, 拟合得到的不同温度下反应速率常数见表 1。用 Arrhenius 方程关联表 1 的数据, 可得不加 CO<sub>2</sub> 时重排反应的活化能为 81.1 kJ·mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub> 初始压力为 0.2 MPa 时的活化能为 87.1 kJ·mol<sup>-1</sup>, 二者差别不大。

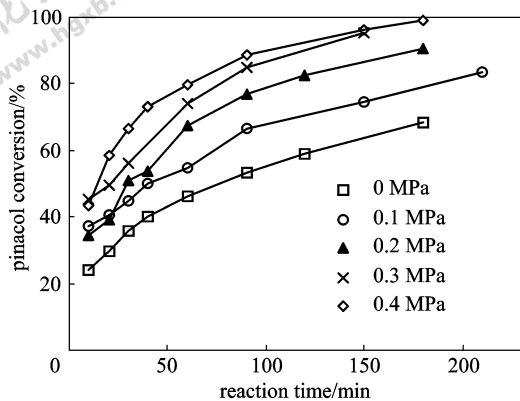


图 2 CO<sub>2</sub> 初始压力对频那醇转化率的影响  
Fig. 2 Effect of CO<sub>2</sub> initial pressure on pinacol conversion at 180 °C

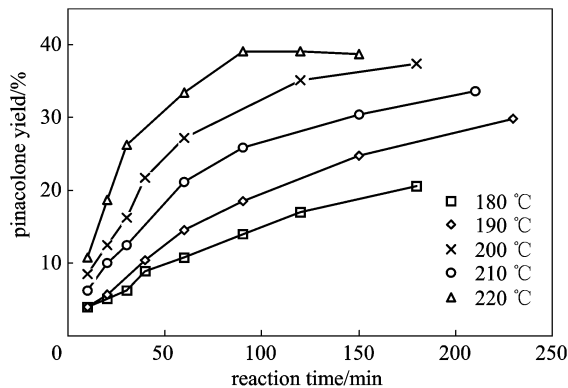


图 5 不加 CO<sub>2</sub> 时温度对频那酮收率的影响  
Fig. 5 Effect of temperature on pinacolone yield without CO<sub>2</sub>

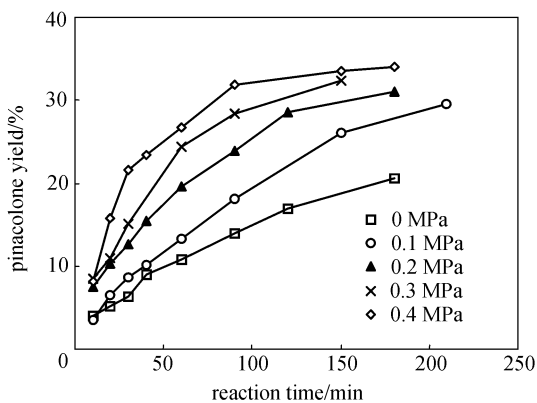


图 3 CO<sub>2</sub> 初始压力对频那酮收率的影响  
Fig. 3 Effect of CO<sub>2</sub> initial pressure on pinacolone yield at 180 °C

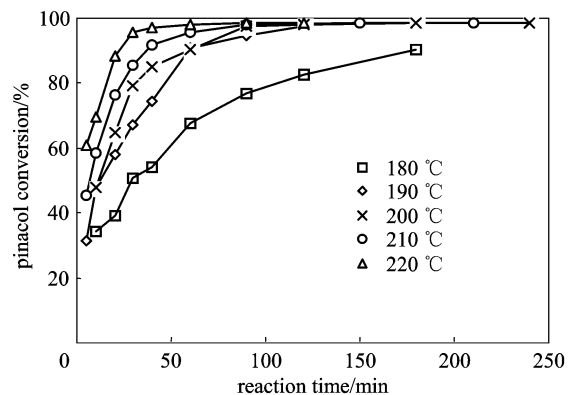


图 6 在 CO<sub>2</sub> 初始压力为 0.2 MPa 时温度对频那醇转化率的影响  
Fig. 6 Effect of temperature on pinacol conversion at CO<sub>2</sub> initial pressure of 0.2 MPa

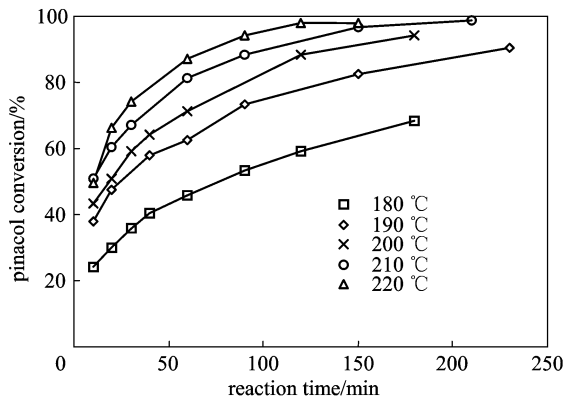


图 4 不加 CO<sub>2</sub> 时温度对频那醇转化率的影响  
Fig. 4 Effect of temperature on pinacol conversion without CO<sub>2</sub>

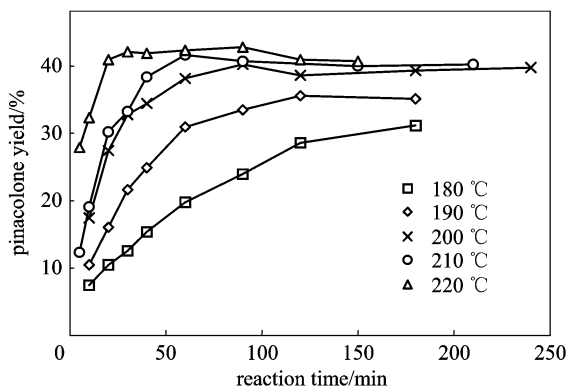


图 7 在 CO<sub>2</sub> 初始压力为 0.2 MPa 时温度对频那酮收率的影响  
Fig. 7 Effect of temperature on pinacolone yield at CO<sub>2</sub> initial pressure of 0.2 MPa

2.5 讨论

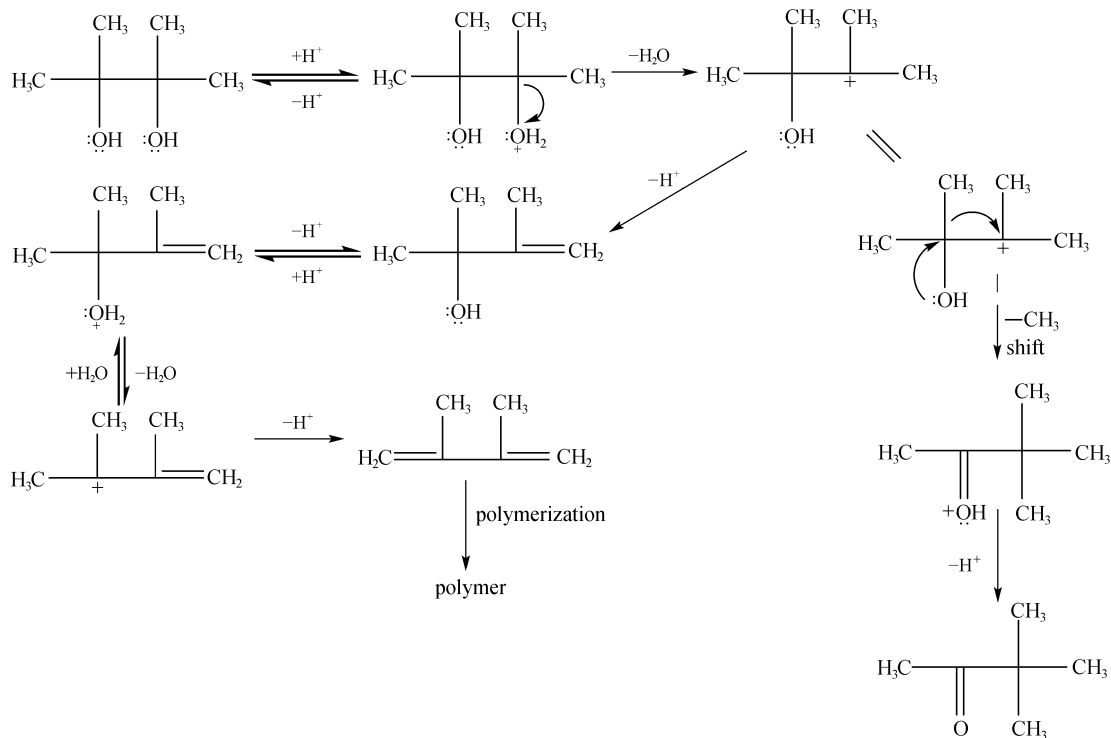
二氧化碳溶于水生成碳酸，提高了高温液态水的酸性，从而对频那醇重排反应有一定的促进作用。

但从活化能数据看，加入 CO<sub>2</sub> 对活化能影响不大，因而并未改变反应机理。

表 1 拟合得到的不同温度和不同 CO<sub>2</sub> 初始压力下的反应速率常数Table 1 Rate constants evaluated at different temperature and initial pressure of CO<sub>2</sub>

CO <sub>2</sub> pressure/MPa	Rate constant/min <sup>-1</sup>				
	180 °C	190 °C	200 °C	210 °C	220 °C
0	0.0046	0.0083	0.0133	0.0185	0.0272
0.1	0.0064	ND	ND	ND	ND
0.2	0.011	0.0229	0.0355	0.0466	0.08
0.3	0.0171	ND	ND	ND	ND
0.4	0.0185	ND	ND	ND	ND

Note: ND—not determined.

图 8 CO<sub>2</sub>-高温液态水介质中频那醇重排反应的可能机理Fig. 8 Possible reaction mechanism of pinacol rearrangement in CO<sub>2</sub> enriched high temperature liquid water

频那酮的收率远低于频那醇转化率，而在液相中未发现其他副产物，作者对气相进行了取样，经 GC/MS 分析后发现气相中存在大量的 2,3-二甲基-1,3-丁二烯 (2,3-dimethyl-3-butadiene)，经定量，2,3-二甲基-1,3-丁二烯最大产率可达 30% 以上。同时，2,3-二甲基-1,3-丁二烯可发生聚合反应生成不溶于水的高聚物，从而降低了频那酮的收率。

CO<sub>2</sub>-高温液态水介质中频那醇重排反应的可能机理如图 8 所示。

### 3 结论

(1) CO<sub>2</sub> 的引入可以提高高温液态水中频那

醇重排反应的速度及产物频那酮的收率。

(2) 不加 CO<sub>2</sub> 时频那醇重排反应的活化能为 81.1 kJ · mol<sup>-1</sup>，CO<sub>2</sub> 初始压力为 0.2 MPa 时的活化能为 87.1 kJ · mol<sup>-1</sup>，二者差别不大。

(3) 通过对气、液相产物的分析，确认了主要的副产物为 2,3-二甲基-1,3-丁二烯，并对其反应机理进行了探讨。

### References

- [1] Akiya N, Savage P E. The roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chem. Rev.*, 2002, **102** (8): 2725-2750
- [2] Lü Xiuyang (吕秀阳), He Long (何龙), Zheng Zansheng (郑赞胜), Cai Lei (蔡磊). Green chemical processes in

- near-critical water. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2003, **22** (5): 477-481
- [3] Savage P E. Organic chemical reactions in supercritical water. *Chem. Rev.*, 1999, **99** (2): 603-621
- [4] Eckert C A, Liotta C L, Bush D, Brown J S, Hallett J P. Sustainable reactions in tunable solvents. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108** (47): 18108-18118
- [5] Hunter S E, Savage P E. Recent advances in acid-and base-catalyzed organic synthesis in high-temperature liquid water. *Chem. Eng. Sci.*, 2004, **59** (22/23): 4903-4909
- [6] Kuhlmann B, Arnett E M, Siskin M. Classical organic reactions in pure superheated water. *J. Org. Chem.*, 1994, **59** (11): 3098-3101
- [7] Ikushima Y, Hatakeda K, Sato O, Yokoyama T, Arai M. Noncatalytic organic synthesis using supercritical water: the peculiarity near the critical point. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38** (19): 2910-2914
- [8] Gao Fei (高飞), Lü Xiuyang (吕秀阳). Kinetics of pinacol rearrangement in high temperature liquid water. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2006, **57** (1): 57-60
- [9] Lü Xiuyang, Li Zhun, Gao Fei. Base-catalyzed reactions in NH<sub>3</sub>-enriched near-critical water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45** (12): 4145-4149
- [10] Hunter S E, Savage P E. Acid-catalyzed reactions in carbon dioxide-enriched high-temperature liquid water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42** (2): 290-294