

研究简报

高温液态水中的频那醇重排反应动力学

高 飞, 吕秀阳

(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; 重排反应; 频那醇; 频那酮

中图分类号: O 621.25⁺9.1; TQ 031.2 文献标识码: A 文章编号: 0438-1157 (2006) 01-0057-04

Kinetics of pinacol rearrangement in high temperature liquid water

GAO Fei, LÜ Xiuyang

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

Abstract: The kinetics of non-catalyzed pinacol rearrangement in high temperature liquid water was investigated at 10 MPa and temperature from 180 °C to 220 °C. Rate constants were evaluated with the first-order reaction assumption. The activation energy evaluated was 176.4 kJ · mol⁻¹. The experimental results demonstrate that non-catalyzed pinacol rearrangement in high temperature liquid water is possible with high pinacol conversion and pinacolone yield over 80%.

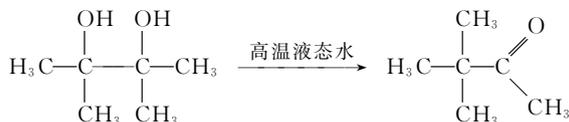
Key words: high temperature liquid water; rearrangement; pinacol; pinacolone

引 言

高温液态水^[1], 通常是指温度在 180~350 °C 之间的压缩液态水. 它不仅自身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^[2, 3]. 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的方法之一^[4~7].

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中间体, 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, 不仅选择性不高, 而且存在较严重的环境污染问题. 本文拟利用高温液态水的特性, 开展高温液

态水中不加任何催化剂情况下的频那醇去水重排反应研究, 以探索频那酮的绿色合成新方法.



Kuhlmann 等^[8]观察到频那醇在 275 °C、60 min 反应时间可以发生重排反应生成频那酮, 但未给出任何数据; Ikushima 等^[9]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 °C 以下的高温液态水中不发生频那醇重排反应. 本文利用带搅拌的间隙反应釜, 测定了压力 10 MPa 下, 温度 180~220 °C 范围内高温液态水中频那醇重排反应的动力学数据, 得到了与文献 [9] 不同的实验结果.

2005-04-26 收到初稿, 2005-08-20 收到修改稿.

联系人: 吕秀阳. 第一作者: 高飞 (1979—), 男, 硕士研究生.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20476089, 20176054).

Received date: 2005-04-26.

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

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20476089, 20176054).

1 实验部分

1.1 试剂

频那醇：分析纯，北京精求化工厂；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。

1.2 装置与实验过程

装置与实验步骤见文献 [7]。

1.3 分析方法

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。

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℃，N₂ 柱前压：60kPa，H₂ 柱前压：80kPa，进样量：1 μl。图 1 为反应产物的典型分析谱图，其中保留时间 2.717 min 和 4.398 min 的物质经 GC/MS 鉴定和标准品对照确定分别为频那酮和频那醇。

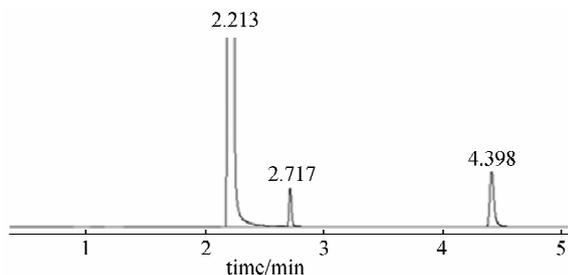


Fig. 1 Typical GC chromatograph of product; ethanol (2.213 min), pinacolone (2.717 min), pinacol (4.398 min)

2 实验结果与讨论

2.1 温度对高温液态水中频那醇重排反应的影响

首先对不同搅拌速度对实验结果的影响进行了实验，表明搅拌速度对实验结果影响很小，因此可以确定反应是在均相中进行的。

在压力 10 MPa 下，测定了 180、190、200、210、220℃ 等 5 个温度下频那醇重排反应的转化率、频那酮产率及反应选择性随反应时间变化数据，分别如图 2~图 4 所示。水在 220℃ 时的饱和蒸汽压为 2.3 MPa，故压力选定 10 MPa 可以确保反应在液相中进行。频那醇的初始浓度为 5.0

g · L⁻¹。

由图 2 可见，温度对频那醇转化率影响很大，在实验的 4 h 时间内 200℃ 以上可以达到大于 98% 的转化率，200℃ 以下则转化率较低。200、210、220℃ 大于 98% 转化率的时间分别为 240、90、40 min，180℃、4 h 的转化率只有 46%。

由图 3 可见，频那酮产率随时间延长先增大后基本保持不变，且温度对频那酮产率影响显著。在实验的 4 h 时间内 200℃ 以上可达到接近 50% 的产率；而在 200℃ 以下时，频那酮产率在 4 h 内尚未达到最大值。从最大产率随时间延长基本保持不变的结果可见，频那酮在高温液态水中具有较好的稳定性。

由图 4 可见，频那酮选择性随时间的延长变化不大，而在实验范围内，随温度的升高选择性有略微增加的趋势。

由图 2~图 4 可见，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重排反应，生成频那酮。

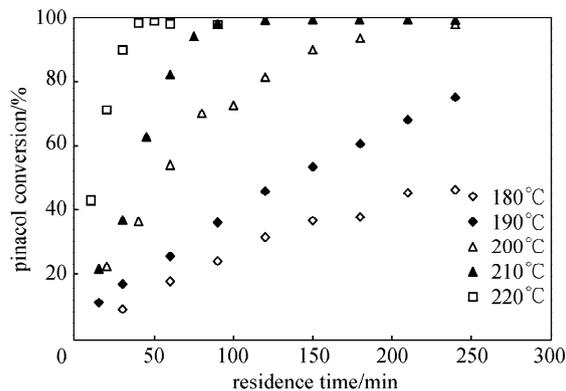


Fig. 2 Effects of temperature and residence time on pinacol conversion

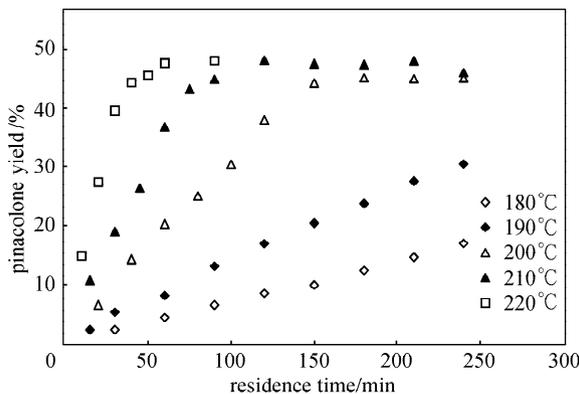


Fig. 3 Effects of temperature and residence time on pinacolone yield

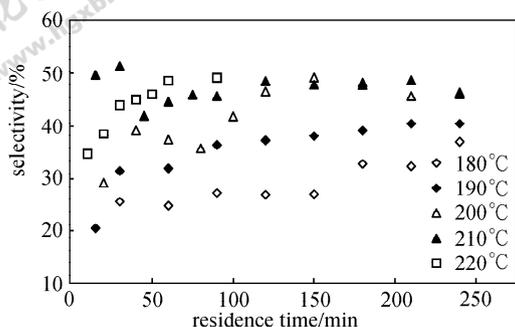


Fig. 4 Effects of temperature and residence time on selectivity of pinacolone

2.2 初始浓度对高温液态水中频那醇重排反应的影响

在 200°C 下测定了 2.5、5.0、7.5 g · L⁻¹ 等 3 个初始浓度时频那醇转化率、频那酮产率及选择性随反应时间变化的数据，分别如图 5 ~ 图 7 所示。

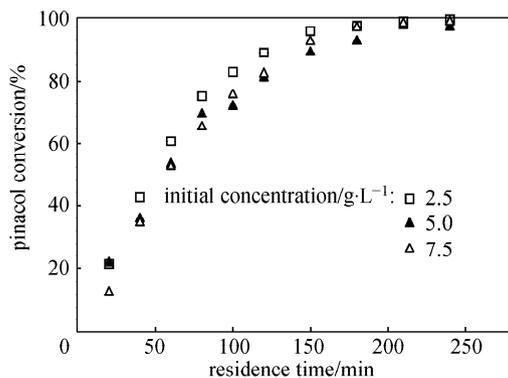


Fig. 5 Effect of initial concentration on pinacol conversion at 200°C

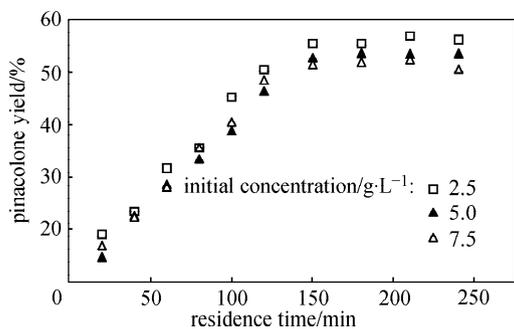


Fig. 6 Effect of initial concentration on pinacolone yield at 200°C

由图 5 ~ 图 7 可见，在实验范围内频那醇初始浓度对频那醇转化率、频那酮产率及选择性影响不大。

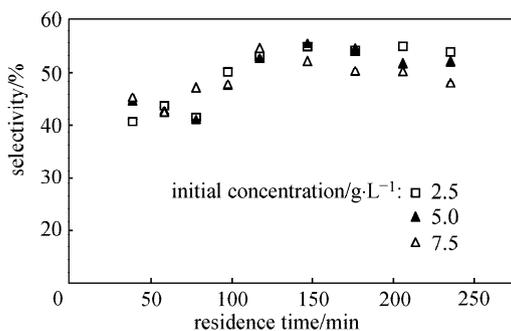


Fig. 7 Effect of initial concentration on selectivity of pinacolone at 200°C

2.3 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，如图 8 所示。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，如图 9 所示，可得频那醇重排反应的活化能为 176.4 kJ · mol⁻¹。

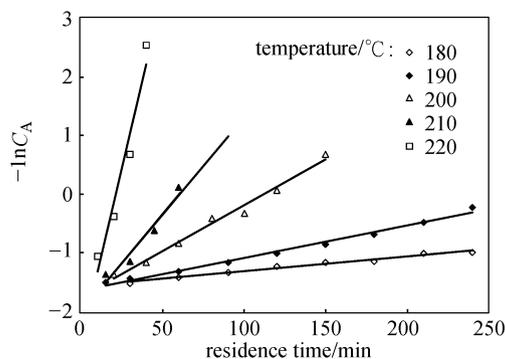


Fig. 8 Evaluation of rate constants at different temperatures

Table 1 Rate constants evaluated at different temperatures

Temperature/°C	Rate constant(k) /min ⁻¹	Correlation coefficient(R ²)
180	0.0025	0.9791
190	0.0055	0.9881
200	0.0155	0.9859
210	0.0423	0.9909
220	0.1181	0.9514

2.4 讨论

频那醇和频那酮在高温液态水中有较大的溶解度，加上反应初始浓度低，因而反应是在均相中进行的。

高温液态水的电离常数明显增大，其解离出的 H⁺ 对重排反应起到了一定的催化作用。

从实验结果可以看出，频那酮的最大产率只有

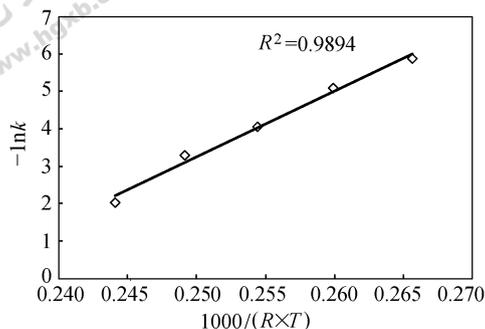
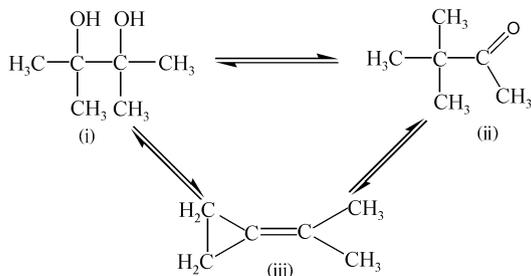


Fig. 9 Arrhenius plot for pinacol rearrangement in high temperature liquid water

50%，而在液相产物中并没有检测到其他副产物。作者将气相通入无水乙醇溶液中以收集有机物，样品经 GC/MS 分析后发现气相中存在 1-甲基亚乙基环丙烷 (1-methylethylidene-cyclopropane) (iii)。另外，实验结束后将反应产物缓慢冷却再取样分析，发现频那酮的产率明显提高，可以达到 70%~80%。可能的原因是气相中存在部分中间产物 (iii)，降温过程中逐渐转化成频那酮，因而可能的途径如下



3 结 论

(1) 在高温液态水中，频那醇可在不添加任何催化剂的情况下发生去水重排反应，生成频那酮。

(2) 高温液态水中频那醇重排反应的活化能为 176.4 kJ · mol⁻¹。

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 process in near-critical water. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2003, **22** (5): 477-481
- [3] Eckert C A, Chandler K. Tuning fluid solvents for chemical reactions. *J. Supercrit. Fluids*, 1998, **13**: 187-195
- [4] 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
- [5] Hunter S E, Felczak C A, Savage P E. Synthesis of isopropenylphenol in high-temperature water. *Green Chemistry*, 2004, **6** (4): 222-226
- [6] Comisar C M, Savage P E. Kinetics of crossed-Aldol condensations in high-temperature water. *Green Chemistry*, 2004, **6** (4): 227-231
- [7] Lü Xiuyang (吕秀阳), He Long (何龙), Lu Cheng (鹿骋), Gao Fei (高飞). Environmentally benign method for synthesis of cinnamaldehyde. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (5): 857-860
- [8] Kuhlmann B, Arnett E M, Siskin M. Classical organic reactions in pure superheated water. *J. Org. Chem.*, 1994, **59** (11): 3098-3101
- [9] 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