

不同分子筛对缩醛缩酮反应的催化活性比较

梁学正 高珊 王雯娟 程文萍 杨建国*

(华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062. *联系人, E-mail: jgyang@chem.ecnu.edu.cn)

摘要 利用 X 射线衍射(XRD)、比表面仪(BET)、氨吸附-程序升温脱附(NH₃-TPD)分别对一系列分子筛的结构和酸性进行了表征, 并将其用于催化乙二醇和醛酮的缩合反应, 比较了不同催化剂的活性差异, 以找出催化活性与催化剂性质之间的关系. 结果表明, 催化剂的孔径对其催化活性非常重要, 合适的孔径是保证高活性的决定因素之一. 在选择合适的孔径后, 催化剂的酸度也对反应有重要的作用, 酸性越大, 对应的催化活性也越高. 同时, 催化剂的孔径及酸度对催化剂的重复循环使用也有重要影响.

关键词 分子筛 缩醛 缩酮 催化活性

缩醛(酮)化合物是近十年发展起来的一类有广泛用途的高档新型香料, 香气类型较多, 且香气透发, 留香持久. 只要添加少许, 就可明显增加香料的天然感, 与其他醛类香料相比, 既消除了一些令人不愉快的刺激性气味, 香气更加柔和和清雅外, 还具有极强的扩散能力和稳定的化学性能, 因此被广泛用作食品、烟草、化妆品的工业原料, 尤其在日用香精方面^[1-3]. 此外, 在有机合成中, 缩醛(酮)是重要的羰基保持形式, 常用于甾族、糖类物质的合成^[4-6]. 此外, 缩醛可用作反应溶剂和中间体, 能够制备采用常规方法难以制备的化合物, 在这一方面也进一步拓展了缩醛类化合物的应用领域^[7,8]. 缩醛(酮)一般是在酸催化剂存在下, 由羰基化合物和醇缩合而得. 通常所用的催化剂主要有质子酸, Lewis酸, 含Rh, Pd和Pt等金属的复合物等^[9-17]. 但上述催化体系中存在试剂价格昂贵、反应过程复杂、污染环境等缺点. 分子筛是一类绿色的非均相催化剂, 由于其特殊的酸性和择形性作为催化剂在精细有机合成中获得了广泛的应用. 许多分子筛也被应用于该反应^[18-23]. 但是人们关注的多为催化剂的反应活性, 很少关注各种催化剂之间的活性差异. 本文研究了一系列的分子筛作为催化剂, 催化合成缩醛(酮)的反应. 在优化了反应条件之后, 我们着重比较了不同催化剂之间的活性差异, 以考察催化剂的催化活性与自身的性质之间的关系, 从而找出决定催化剂活性的决定因素.

1 实验

() 试剂和仪器. 仪器: 美国 Agilent 6890-5973N 气相色谱质谱联用仪(GC-MS)、GC(日本岛津 14B)、德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪、美国 Micrometrics TPD/TPR2900 型 NH₃-TPD. 试剂: 环己酮(AR)、丁酮(AR)、丙醛(AR)、丁醛(AR)、乙二醇(AR)、二苯甲醇(CP)、苯甲醛(CP)、环己烷(AR).

() 催化剂的合成. 分子筛原粉主要按文献的方法合成^[24-27]. 催化剂原粉与 1 mol/LNH₄NO₃ 在 70 搅拌 4 h(液固比为 20 mL/g), 然后过滤, 用去离子水洗去 Na⁺, 再在 110 的烘箱中烘干后, 在 500 的马弗炉中焙烧 3 h. 重复上述操作 2 次, 得到了 H 型的分子筛催化剂.

() 缩醛(酮)的合成. 在备有电磁搅拌, 回流冷凝管, 分水器的 100 mL 三颈瓶中加入一定量的醛(酮)、乙二醇、环己烷和分子筛, 进行加热回流搅拌使反应产生的水与共沸剂共沸蒸出, 反应过程中定时取样, 进行 GC-MS 定性和 GC 定量分析. 反应至无水再进入分水器停止(2 h 左右). 产物的定性由 GC-MS (6890/5973N, Agilent) 进行分析, 分析条件为: EI 电离源, 70 eV, 扫描范围 12 ~ 450, 扫描时间 1 s. 进样量 0.2 μL; 定量由 GC(岛津-14B) 进行分析, 分析条件为: DB-WAX 毛细管柱(φ0.25 mm × 30 m), 填充料为非极性材料硅氧烷, FID 检测器, 检测器的温度 250 , 进样口温度 250 , 压力 48.6 kPa, 分流, 程序升温: 起始温度 100 , 保留 2 min, 然后以 20 /min

速度升温至 260 , 保留 5 min. 面积归一法求值.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

利用 X 射线粉末衍射(XRD)表征合成催化剂的晶态结构. 使用 Cu K α 为射线源($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA. BET 测定条件: 测定-196 下样品 N₂ 吸附/脱附等温线, 由 Barrett-Emmett-Teller (BET)方程计算样品比表面, 用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算孔径分布. 样品预处理条件为 200 , 0.2 ~ 1.0 kPa, 12 h. 用美国 Micrometrics TPD/TPR2900 型 NH₃-TPD 对催化剂的酸性质进行表征. 分子筛的基本性质见表 1 和 2. XRD 的谱图与文献的标准谱图吻合, 证明合成的催化剂即为对应的分子筛催化剂. 催化剂的酸性质主要由 NH₃-TPD 来进行表征. 这种方法可以表征出催化剂的酸量以及酸强度的分布. 氨的脱附可以分为 3 个温度范围, 分别对应 3 种酸强度, 即: () 弱酸位, 温度从 100 到 200 ; () 中等酸强度, 温度从 200 到 400 ; () 强酸中心, 温度从 400 到 600 . 结果见表 2. 氨气脱附量可以体现出催化剂的可提供的

酸性位的数量. 由表 2 可以看出, 各分子筛的酸性顺序为: HAIMSU-Y>H β >HMCM-22>HAIMCM-41.

2.2 羰基化合物的缩醛反应

() 反应条件的优化. 首先以 HMCM-22 为催化剂, 催化环己酮与乙二醇的缩醛反应. 考察了催化剂用量、反应物的配比、反应时间等因素对反应的影响, 结果见表 3. 由表 3 可知, 随着反应时间的增加, 转化率增加, 在反应了 1.5 h 后, 转化率基本不变. 随着乙二醇用量的增加, 使反应物分子之间的碰撞几率增加, 因此转化率增加, 当比例为 1:1.4, 转化率最高. 催化剂用量的增加能提高更多的催化活性中心, 其用量 0.2 g 时最好. 因此, 最佳反应条件为: $n(\text{环己酮})/n(\text{乙二醇}) = 1:1.4$, 催化剂用量为 0.2 g, 反应时间为 1.5 h. 在该反应条件下, 转化率达 99%, 选择性为 100%, 主要由于环己酮分子自身的环结构的固定作用是其羰基更易受到进攻而反应, 因此具有完全的转化率.

当采用不同分子筛为催化剂时, 结果见图 1. 由图 1 可以看出, 各种分子筛对该反应均具有较高的催化活性(收率均大于 98%). 而且 H β 分子筛对该反应催化活性最高, 在反应初期, 其反应速度最快. 此时,

表 1 催化剂的性质

| 分子筛 | Si/Al | $S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | 孔径/nm | 孔体积/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ |
|-----------|-------|---|---|--------------------------------------|
| H β | 24 | 430 | 0.66 \times 0.67 | 0.38 |
| HMCM-22 | 40 | 400 | 0.45 \times 0.51/0.71 \times 0.71 \times 1.82 | 0.33 |
| HAIMCM-41 | 20 | 943 | 2.24 | 0.56 |
| HAIMSU-Y | 9 | 989 | 3.74 | 0.60 |

表 2 不同催化剂的 NH₃-TPD

| 分子筛 | 在特定温度下的氨气脱附量/ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ | | | 总酸量 |
|-----------|---|---------------|---------------|------|
| | 100 ~ 200 (弱) | 200 ~ 400 (中) | 400 ~ 600 (强) | |
| H β | 0.49 | 0.51 | 0.43 | 1.43 |
| HMCM-22 | 0.44 | 0.26 | 0.12 | 0.82 |
| HAIMCM-41 | 0.26 | 0.24 | 0.10 | 0.67 |
| HAIMSU-Y | 0.22 | 0.76 | 0.69 | 1.67 |

表 3 HMCM-22 分子筛催化环己酮与乙二醇的缩醛反应

| 反应时间/h | 催化剂用量/g | $n(\text{环己酮})/n(\text{乙二醇})$ | 转化率/% | 选择性/% |
|--------|---------|-------------------------------|-------|-------|
| 0.5 | 0.2 | 1:1.2 | 63.4 | 100 |
| 1.0 | 0.2 | 1:1.2 | 93.9 | 100 |
| 1.5 | 0.2 | 1:1.2 | 98.4 | 100 |
| 2.0 | 0.2 | 1:1.2 | 98.5 | 100 |
| 1.5 | 0.2 | 1:1.0 | 96.8 | 100 |
| 1.5 | 0.2 | 1:1.4 | 99.6 | 100 |
| 1.5 | 0.2 | 1:1.5 | 99.5 | 100 |
| 1.5 | 0.1 | 1:1.4 | 97.8 | 100 |
| 1.5 | 0.3 | 1:1.4 | 99.4 | 100 |

主要是由于环己酮的分子结构较小, 因此各催化剂的孔道结构完全能满足反应物分子进出催化剂的孔道, 因此, 此时催化剂的酸性位可以完全发挥其作用. 但 H β 的催化活性稍好于介孔分子筛而且微孔结构的催化剂对该反应的效果比介孔的催化剂 HAIMSU-Y 稍好, 虽然后者的酸性强于前者. 这主要是由于反应物分子本身较小, 微孔结构更能体现出催化剂孔道的空间效应.

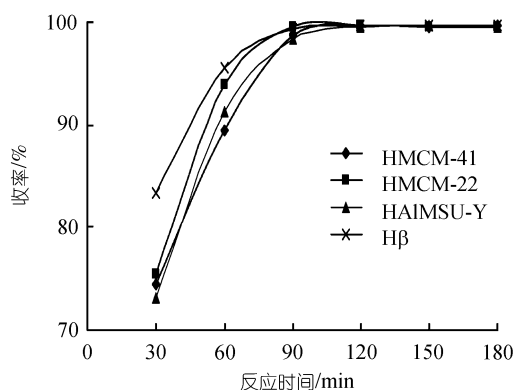


图 1 不同催化剂的催化活性

() 分子筛的重复循环使用. 分子筛催化剂的一个重要优点就是非均相催化, 与有机化合物及有机溶剂互不相溶. 因此, 在分子筛催化的反应中, 催化剂的回收非常容易. 反应结束后, 催化剂可直接通过过滤回收. 为了比较各种分子筛之间的差异, 对催化剂的重复循环使用进行了考察, 结果见图 2. 结果表明, 各种催化剂均能够重复循环使用(产物收率在 95% 以上). 但各催化剂之间的差别也很明显, 微孔分子筛(和 MCM-22)的活性下降比介孔的快. 这主要有两个原因, 首先, 微孔分子筛的孔道比较小, 不利于反应物产物的扩散, 这样容易导致催化剂孔道的堵塞, 这样重复使用时, 催化剂孔道内的酸性位便不能发挥作用. 其次, 微孔分子筛的酸性也使得催化剂与反应物产物的作用较强, 而使其脱附比较困难, 这样也会造成催化剂的堵孔.

() 不同醛酮化合物的缩醛反应. 对分子筛催化下的不同醛酮与乙二醇的缩合反应进行了考察, 结果见表 4. 从表 4 可以看出, 反应物分子的结构决定反应过程中的电子效应和空间位阻作用, 因此对反应具有很大的影响. 一般认为该反应的速控步骤是由质子化的半缩醛生成碳正离子的过程. 为了完成这一过程, 一方面要有足够的酸性来形成半缩

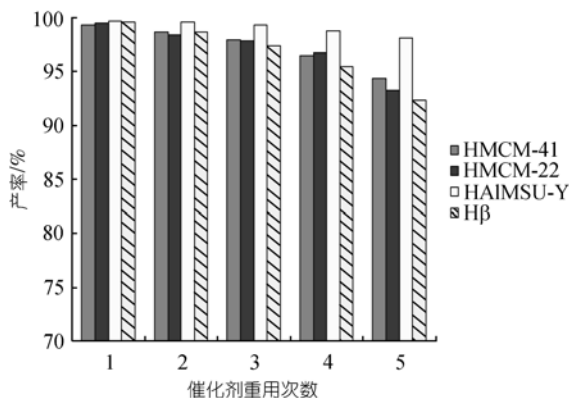


图 2 催化剂重复使用次数对反应的影响

表 4 不同醛酮与乙二醇的缩合反应

| 催化剂 | 醛酮 | 转化率/% | 选择性/% |
|-----------|------|-------|-------|
| H β | 丙醛 | 88.2 | 98.4 |
| HMCM-22 | 丙醛 | 85.5 | 98.3 |
| HAIMCM-41 | 丙醛 | 75.8 | 99.3 |
| HAIMSU-Y | 丙醛 | 77.1 | 98.0 |
| H β | 丁酮 | 88.8 | 98.5 |
| HMCM-22 | 丁酮 | 86.6 | 96.5 |
| HAIMCM-41 | 丁酮 | 83.1 | 92.8 |
| HAIMSU-Y | 丁酮 | 80.5 | 99.1 |
| H β | 正丁醛 | 97.3 | 99.5 |
| HMCM-22 | 正丁醛 | 96.8 | 98.7 |
| HAIMCM-41 | 正丁醛 | 93.1 | 97.3 |
| HAIMSU-Y | 正丁醛 | 93.9 | 95.0 |
| H β | 苯甲醛 | 92.5 | 99.5 |
| HMCM-22 | 苯甲醛 | 94.6 | 99.5 |
| HAIMCM-41 | 苯甲醛 | 97.5 | 99.3 |
| HAIMSU-Y | 苯甲醛 | 97.2 | 99.5 |
| H β | 二苯甲酮 | 14.1 | 99.5 |
| HMCM-22 | 二苯甲酮 | 13.4 | 99.6 |
| HAIMCM-41 | 二苯甲酮 | 63.5 | 99.7 |
| HAIMSU-Y | 二苯甲酮 | 74.8 | 99.5 |

醛, 另一方面要能够稳定碳正离子中间体. 结果表明, 对于小分子反应物如: 丙醛、丁酮等, 微孔分子筛表现出更好的催化效果. 这主要是由于催化剂孔径较小, 其空间效应越大, 更能稳定碳正离子中间体, 而介孔分子筛由于孔径相对于反应物分子太大, 因此, 其空间的稳定作用难以体现, 因此, 催化活性低于微孔. 随着反应物分子大小的增加, 介孔分子筛的优越性逐渐体现出来. 对于分子较大的化合物, 如二苯甲酮, 微孔结构由于不能让反应物分子进入, 因此催化活性较低. 而介孔分子筛对大分子的反应表现出了优越的催化活性. 对于大分子化合物如二苯甲酮, 微孔分子筛的孔径太小, 不能进入分子筛孔道, 只能利用催化剂的外表面的酸性, 因此, 催化活性较低. 而

介孔分子筛的孔道依然能满足反应物分子的进出, 所以能够充分发挥催化剂孔道里的酸位以及孔道的空间稳定作用, 因此, 催化剂具有较高的催化活性. 对于这类反应, 首先分子筛的孔道结构起着重要的作用, 因为选择合适孔径的催化剂, 可利用孔道的空间结构, 起到稳定反应活性中间体的作用. 其次在选择合适的孔径后, 催化剂的酸性也是另一重要影响因素.

3 结论

对一系列分子筛的酸度和孔道结构进行了表征, 并将其作为催化剂, 催化醛酮化合物与乙二醇的缩合反应, 着重比较了不同催化剂之间的活性差异, 以找出催化剂的催化活性与催化剂本身性质之间的关系. 结果表明, 对于大分子化合物, 介孔分子筛表现出优越的催化活性, 而微孔分子筛由于孔径太小, 不能满足反应物分子的进出, 因此, 活性较低. 影响催化剂活性的因素主要是孔径大小和酸度. 而孔径尺寸对该反应的影响更大, 选择合适孔径, 对催化剂的活性至关重要, 孔径太大或太小均不能达到很好的效果. 在合适的孔径下, 催化剂的酸度越大, 催化活性越高. 催化剂的孔径和酸度同时也影响其重复循环使用的活性.

参 考 文 献

- 1 Bauer K, Garbe D, Surburg H. Common Fragrances and Flavors Materials. 2nd ed. New York: VCH, 1990
- 2 Li D, Shi F, Peng J, et al. Application of functional ionic liquids possessing two adjacent acid sites for acetalization of aldehydes. *J Org Chem*, 2004, 69 (10): 3582–3585 [DOI]
- 3 Wu H H, Yang F, Cui P, et al. An efficient procedure for protection of carbonyls in Brønsted acidic ionic liquid [Hmim]BF₄. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45 (25): 4963–4965 [DOI]
- 4 Greene T W, Wuts P G M. Protective Groups in Organic Synthesis. New York: John Wiley and Sons, 1999. 293
- 5 Katritzky A R, Otto M C. Comprehensive Organic Functional Group Transformations. Oxford: Pergamon Press, 1995. Vol 4, 176
- 6 Kocienski P J. Protecting Groups. New York: George Thieme Verlag, 1994. 156
- 7 Clode D M. Carbohydrate cyclic acetal formation and migration. *Chem Rev*, 1979, 79(6): 491–513
- 8 Bull J R, Floor J, Kruger G J. Synthesis and crystal structure of 4-methyl-14-beta-estra-1,3,5(10)-trien-15-one. *J Chem Res-S*, 1979, 224–225
- 9 罗三中, 张宝莲, 鲜明, 等. 质子型溶剂中 Ln(OtF)₃ 催化的有机反应研究进展. *科学通报*, 2001, 46(13): 1059–1067
- 10 Zhu Z, Espenson J H. Formation of 1, 3-dioxolanes and their analogs catalyzed by methylrhodium trioxide. *Organometallics*, 1997, 16: 3658–3663 [DOI]
- 11 Lipshutz B H, Pollart D, Monforte J, et al. Pd()-catalyzed acetal ketal hydrolysis exchange reactions. *Tetrahedron Lett*, 1985, 26(6): 705–708 [DOI]
- 12 Hoffman R V. The Rh₂(CO)₄Cl₂ catalyzed acetalization of crotonaldehyde. *Tetrahedron Lett*, 1974, 15(28): 2415–2416
- 13 Ji S J, Wu L. Acetalization of carbonyl compounds catalyzed by polymer-bound metal complexes. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, 22 (1): 41–46 [DOI]
- 14 Diaz I, Marquez A C, Mohino F, et al. Combined alkyl and sulfonic acid functionalization of MCM-41-type silica: Part 2. Esterification of glycerol with fatty acids. *J Catal*, 2000, 193(2): 295–302 [DOI]
- 15 Das D, Lee J F, Cheng S. Sulfonic acid functionalized mesoporous MCM-41 silica as a convenient catalyst for bisphenol-A synthesis. *Chem Commun*, 2001, 2178–2179
- 16 Wilson K, Lee A F, Macquarrie D J, et al. Structure and reactivity of sol-gel sulphonic acid silicas. *Appl Catal A: General*, 2002, 228(1-2): 127–133 [DOI]
- 17 Mbaraka I K, Radu D R, Lin V S, et al. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. *J Catal*, 2003, 219(2): 329–336 [DOI]
- 18 Thomas B, Sugunan S. Acetalization of ketones on K-10 clay and rare earth exchanged HFAU-Y zeolites: A mild and facile procedure for the synthesis of dimethylacetals. *J Porous Mater*, 2006, 13(2): 99–106 [DOI]
- 19 Zhang F M, Yuan C S, Wang J, et al. Synthesis of fructose over dealuminated USY supported heteropoly acid and its salt catalysts. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 247(1-2): 130–137 [DOI]
- 20 Thomas B, Prathapan S, Sugunan S. Synthesis of dimethyl acetal of ketones: design of solid acid catalysts for one-pot acetalization reaction. *Micropor Mesopor Mat*, 2005, 80: 65–72 [DOI]
- 21 Thomas B, Prathapan S, Sugunan S. Effect of pore size on the catalytic activities of K-10 clay and H-zeolites for the acetalization of ketones with methanol. *Appl Catal A: General*, 2004, 277: 247–252 [DOI]
- 22 Rodriguez I, Climent M J, Iborra S, et al. Use of delaminated zeolites (ITQ-2) and mesoporous molecular sieves in the production of fine chemicals: Preparation of dimethylacetals and tetrahydropyranlation of alcohols and phenols. *J Catal*, 2000, 192(2): 441–447 [DOI]
- 23 Jiang W, Tian Y, Ma Y, et al. Zeolite-catalyzed acetalization : synthesis of some acetals and ketals through reaction of carbonyl compounds with ethanediol. *Chin Chem Lett*, 1997, 8 (5): 377–380
- 24 Wadlinger R L, Kerr G T, Rosinski E. Catalytic composition of a crystalline zeolite. US Patent, 3 308 069, 1967-03-07
- 25 Rubin M, Chu P. Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis and use. US Patent, 4 954 325, 1990-09-04
- 26 Kresge T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992, 359(6397): 710–712 [DOI]
- 27 Bagshaw S A, Prouzet E, Pinnavaia T J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science*, 1995, 269 (5228): 1242–1244 [DOI]