

固体超强酸催化下的醛酮自身缩合及其溶剂效应的研究

赵月昌, 梁学正, 高 珊, 刘 玲, 杨建国¹⁾, 何鸣元

(华东师范大学 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

摘 要: 研究了在三种固体超强酸催化下醛(酮)自身的羟醛缩合反应, 系统考察了反应时间, 催化剂用量等因素对反应的影响, 优化了反应条件. 同时, 对该反应的溶剂效应进行了研究. 结果表明, 当催化剂用量为 2 g/1 mol 醛(酮), 反应 5 h, 转化率可达 40%, 溶剂对该反应有明显的抑制作用. 超强酸对各种醛都具有较好的催化活性, 其催化醛类化合物自身缩合的转化率都在 48% 以上, 选择性在 95% 以上, 证明固体超强酸对该缩合反应有较好的催化活性和选择性.

关 键 词: 超强酸; Aldol 缩合; 溶剂效应; 合成; 催化

中图分类号: O643.32

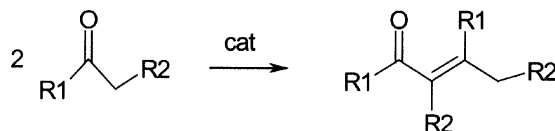
文献标识码: A

羟醛缩合^[1~2] (Aldol condensation) 反应是一类形成碳碳键的重要反应, 可以用来合成 β -羟基醛酮、 α , β -不饱和羰基化合物及 1, 2-二醇等有机化合物. 按传统的方法, 醛酮缩合是在液体酸或碱^[3] 催化下进行的. 工业上, 醛(酮)缩合反应通常使用的催化剂为无机质子酸(如硫酸、盐酸和磷酸等), 虽然价格低廉, 但反应液对设备的腐蚀严重, 易造成“三废”污染^[4]. 以固体催化剂代替原有的液体催化剂, 可更好的保护环境, 而且催化剂与产物容易分离, 对反应器腐蚀小, 可重复使用. 一些固体催化剂如水滑石^[5]、含碱金属簇的分子筛^[6]、离子交换树脂^[7]、联苯氨基化锂^[8]、离子交换后的高岭黏土^[9]、钛络合物^[10]等用在了这个反应上, 这些催化剂都取得了一定的效果. 但这些催化剂基本上是碱性催化剂, 对于酸性催化剂用于该类反应报道很少. 固体超强酸^[11] 能在比较温和的反应条件下活化酸催化反应, 具有选择性高, 副反应少, 易和反应物分离、对设备不腐蚀、可重复使用、废催化剂处理简单、对环境污染少而受到广泛重视. 本文采用固体超强酸为催化剂, 研究了各种醛酮自身的缩合反应, 系统考察了催化剂用量, 反应时间等因素对反应的影响, 并且考察了反应的溶剂效应.

1 实验部分

1.1 反应原理

反应主要按以下方程式进行:



其中 R1, R2 为烷基、环烷基或氢.

1.2 仪器与试剂

美国 Agilent 6890/5973N 型气相色谱质谱联用 (GC-MS) 仪; 日本岛津 14B 型气相色谱 (GC) 仪.

环己酮、丙醛、正丁醛、环己烷、对硝基甲苯、间硝基甲苯、对氯硝基甲苯、间硝基氯苯、2, 4-二硝基甲苯: AR; 异丁醛、戊醛、异戊醛、甲苯、正己醛、正辛醛: CP.

1.3 固体超强酸的制备

1.3.1 超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的制备 超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的制备按文献[12]进行: 将钛酸四丁酯、冰醋酸、正丁醇按 1: 0.1: 6 体积比互溶, 搅拌 10 min, 然后滴加 10 mL 的水, 直至搅拌不动, 形成凝胶后, 再静置 2 h, 使其陈化完全. 然后将生成的凝胶置于干燥箱里烘干, 研磨得 $\text{TiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 前驱体. 再用 1 mol/L 的硫酸浸渍一夜, 过滤, 再烘干研磨, 最后置于马弗炉 500 °C 焙烧 4 h 即得.

1.3.2 超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的制备 超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的制备按文献[13]进行: 在 100 mL 烧杯中加入 20 mL 水及 50 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 搅拌溶解后, 边搅拌边滴加 28% 的浓氨水(控制 pH =

8~9), 产生大量棕红色沉淀, 静置, 抽滤. 滤出的固体置于干燥箱里烘干, 研磨, 再用 0.25 mol/L 的硫酸浸渍一夜, 过滤, 再烘干研磨, 最后置于马弗炉 500 ℃焙烧 4 h 即得.

1.3.3 超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 的制备 超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 的制备按文献[14]进行: 将 10 g $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 10 mL 水中, 搅拌溶解后, 边搅拌边滴加 28% 的浓氨水(控制 pH = 8), 产生大量棕红色沉淀, 静置, 抽滤, 水洗至无 Cl^- (用 AgNO_3 溶液检验). 滤出的固体置于干燥箱里干燥, 研磨, 再用 1 mol/L 的硫酸浸渍一夜, 过滤, 再烘干研磨, 最后置于马弗炉 500 ℃焙烧 4 h 即得.

1.4 醛酮自身的缩合

在备有电磁搅拌, 冷凝管, 分水器的 100 mL 三颈瓶中加入一定量的醛(酮)、催化剂, 溶剂进行加热回流、搅拌, 使反应产生的水共沸蒸出, 反应过程中定时取样, 进行 GC-MS 定性和 GC 定量分析.

1.5 产物分析

反应物和产物的定性由 GC-MS 分析, 定量由 GC 面积归一法定量. GC 分析条件如下: DB-WAX 毛细管柱(φ 0.25 mm × 30 m), 填充料为极性材料聚乙二醇, FID 检测器. 分析条件为: 进样口温度 250 ℃; 检测器的温度 250 ℃, 压力 65 kPa, 分流, 分流比: 1:100, 程序升温: 起始温度 50 ℃, 保留 2 min, 然后以 20 ℃/min 速度升温至 200 ℃, 保留 5 min. MS 分析条件: EI 电离源, 70 eV, 扫描范围 12~45°, 扫描时间 1 s. 进样量 0.2 μL .

2 结果与讨论

2.1 催化剂的酸强度表征

把各类超强酸 0.2 g 放在磨口试管中, 加入 w (指示剂) 和 10 % 的环己烷溶液, 快速振动, 观察其颜色变化(为了防止指示剂在空气中发生变化, 操作在充满高纯氮气的真空操作箱中进行). 结果见表 1. 由表 1 可以看出, 催化剂的 PKa 都达 -12,

表 1 催化剂的酸强度表征
Table 1 Characterization of the catalysts acid strength

Indicato	rPKa	$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$
<i>p</i> -nitrotoluene	-11.35	+	+	+
<i>m</i> -nitrotoluene	-11.99	+	+	±
<i>p</i> -chloronitrotoluene	-12.70	+	±	-
<i>m</i> -nitrochlorobenzene	-13.20	±	-	-
2, 4-dinitrotoluene	-13.75	-	-	-

Annotate: “-”no change; “±”little change “+”obvious change

这也证明了这些催化剂均为超强酸. 从表 1 可以看出, 其酸强度的顺序依次为 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2 > \text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$.

2.2 不同催化剂对反应的影响

首先以环己酮自身缩合来考察各种固体超强酸

对该反应的催化情况. 在环己酮用量为 0.1 mol, 催化剂用量为 0.15 g, 回流温度下反应, 结果见图 1. 由图 1 可以看出, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 超强酸对该反应的催化活性最高, 反应 5 h 后, 转化率可达 40% 左右, 而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 在反应 6 h 后, 转化率也达到了 30%, 而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 的反应活性最低, 反应 6 h 后, 转化率才 20% 左右. 这主要与催化剂的酸强度有关, 酸强度越强, 催化活性越高, 这与上述酸强度顺序一致.

2.3 催化剂用量对反应的影响

以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 超强酸为催化剂, 在环己酮用量为 0.1 mol, 回流温度下反应 5 h, 考察了催化剂用量对反应的影响, 结果见表 2. 由表 2 可以看出, 随着催化剂用量的增加, 转化率逐渐增加, 而选择性呈下降趋势, 这主要是由于增加催化剂用量, 可增加反应体系的酸密度, 从而使转化率提高, 但酸密

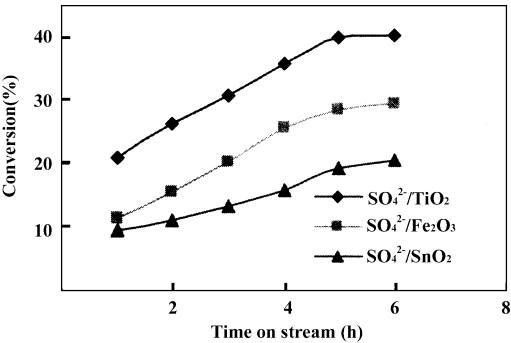


图 1 不同超强酸催化的结果
Fig. 1 Result of different catalysts

表 2 催化剂用量对反应的影响

Table 2 Effect of the amount of catalyst on the reaction

Amount of catalyst	Conversion	Selectivity
(g)	(%)	(%)
0.05	37.8	99.0
0.10	38.9	98.5
0.15	39.9	98.0
0.20	40.3	97.4
0.25	40.4	96.0

度太大，容易引发一系列的副反应，从而使选择性降低。当催化剂用量达 0.20 g 后，转化率基本不再变化，所以可认为催化剂的最佳用量为 0.20 g，即 2 g/mol 醛酮。

2.4 反应的溶剂效应

由于该反应的产物之一是水，若将水从反应体系中取出，应当可以促使反应向正方向移动，而使转化率提高。

2.4.1 不同溶剂对反应的影响 以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 超强酸为催化剂，催化剂用量为 0.20 g，环己酮用量为 0.1 mol，溶剂用量为 5 mL，分水，回流温度下反应，分别考察了以环己烷为溶剂和不加溶剂对反应的影响，结果见图 2。由图 2 可以看出，加入溶剂

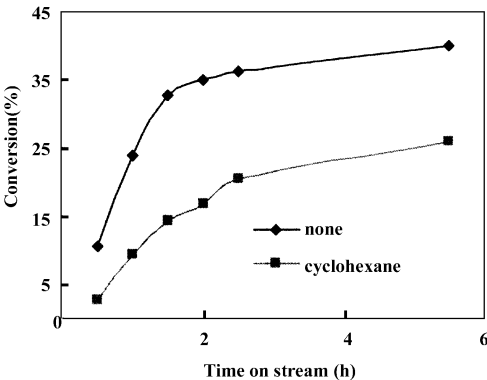


图 2 不同溶剂对反应的影响

Fig.2 Effect of different solvents on the reaction

后，不仅没有起到增加反应转化率的作用，反而对反应有抑制作用。这可能是由于溶剂对反应体系有稀释作用，这样就减少了环己酮分子自身的碰撞几率，而这种作用比其带走反应体系中的水而引起的抑制作用更大，因而使转化率下降。

2.4.2 环己烷用量对反应的影响 以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 超强酸为催化剂，催化剂用量为 0.20 g，环己酮用量为 0.1 mol，以环己烷为溶剂，分水，回流温度下反应，考察了环己烷用量对反应的影响，结果见图 3。由图 3 可以看出，随着环己烷用量的增加，反应

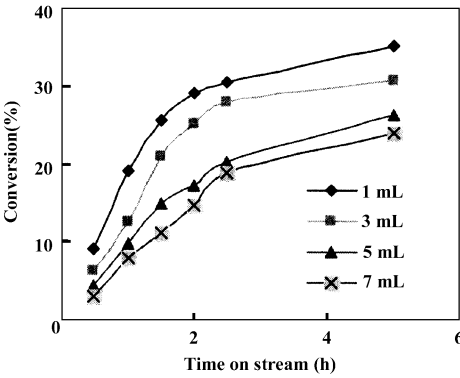


图 3 溶剂环己烷用量对反应的影响

Fig.3 Effect of the amount of Cyclohexane on the reaction

转化率变化较大，在环己烷用量仅为 1 mL 时，转化率就下降为 35% 以下，再增加环己烷用量时，转化率又进一步下降，这主要是由于增加溶剂的用量，会对反应体系产生稀释作用，形成溶剂笼，而这种作用随溶剂用量的增加而增强。

2.5 不同化合物的缩合结果

以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 超强酸为催化剂，催化剂用量为 0.2 g，醛的用量为 0.1 mol，回流温度下反应 5 h，考察了不同醛的反应情况，结果见表 3。由表 3 可知， $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 超强酸对各种醛都具有较好的催化活性，其催化醛类化合物自身缩合的转化率都在 48% 以上，选择性在 95% 以上，也进一步证实了该

表 3 不同醛的反应结果

Table 3 Results of different aldehydes

Aldehyde	Propionaldehyde	n-Butyraldehyde	Iso-butyraldehyde	valeraldehyde	Iso-valeraldehyde	n-hexaldehyde	n-octylaldehyde
Conversion (%)	50.1	59.2	63.3	63.1	63.1	58.1	48.4
Selectivity (%)	98.4	95.4	95.6	98.8	99.5	95.7	97.5

催化剂对缩醛缩酮具有较高的活性。

3 结 论

3.1 制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/$

TiO_2 三种超强酸，考察了其催化醛酮自身缩合的反应，发现 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的活性最高。

3.2 考察了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化环己酮自身缩合反应的溶剂效应，发现环己烷对该反应具有抑制作

用,这可作为有机合成中抑制缩合反应的新方法.

3.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 超强酸对各种醛都具有较好的催化活性,其催化醛类化合物自身缩合的转化率都在 48% 以上,选择性在 95% 以上.

3.4 比较适宜的反应条件是在无溶剂和带水剂的条件下以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 超强酸为催化剂,催化剂用量为 2 g/mol 环己酮,回流温度下反应 5 h,转化率可达 40% 以上. 适宜的醛是异丁醛,转化率为 63.3%,选择性为 95.6%.

参考文献:

- [1] Michael B, Smith. Organic Synthesis (Second Edition) [M] McGraw-Hill, 2002, 554
- [2] Tan Lu-lu(谭露璐), Qian Jun-lü(钱君律), WU Yan-hui(伍艳辉). Chem. Indus. Engin. (化学工业与工程) [J], 2006, **23**(1): 70 ~ 74
- [3] Li Shu-wen(李述文), Fan Ru-lin(范如霖). (实用有机化学手册) [M]. 上海: 上海科技出版社, 1981. 319
- [4] Chen X iao-m ei(陈晓梅), Gui J ian-zhou(桂建舟), Zhang X iao-tong(张晓彤), et al. Appl. Chem. Indus. (应用化工) [J], 2006, **35**(2): 96 ~ 98
- [5] Roclofs C A A, van Dillen A J, de Jong K P. Catal. Today [J], 2000, **60**: 297 ~ 303
- [6] Climent M J, Fornes A C V, Guil-Lopez R, et al. Adv. Synth. Catal. [J], 2002, **344**: 1 090 ~ 1 096
- [7] Podrebarac G G, Ng F T T, Rempel G L. Chem. Eng. Sci. [J], 1997, **53**(17): 2 991 ~ 3 002
- [8] Mukaiyama T, Fujisawa H, Nakagawa T. Helv. Chim. Acta. [J], 2002, **85**: 4 518 ~ 1 531
- [9] Azzouz A, Messad D, Nistor D, et al. Appl. Catal. A: General [J], 2003, **241**: 1 ~ 13
- [10] Soriente A, De Rosa M, Apicella A, et al. Tetrahedron: Asymmetry [J], 1999, **10**: 4 481 ~ 4 484
- [11] Arata K, Hino M. Appl. Catal. [J], 1990, **59**: 205 ~ 212
- [12] Huang Hai-qing(黄海清), Xiong Guo-xuan(熊国宣), Xu Wen-yuan(许文苑). Chem. Indus. Times. (化工时刊) [J], 2004, **18**(9): 15 ~ 16
- [13] Li Jian-wei(李建伟), Zhou Chang-zhi(周长智), Gong Yan-zhong(弓彦忠). Appl. Chem. Indus. (应用化工) [J], 2005, **34**(5): 313 ~ 314
- [14] Yu Shi-tao(于世涛), Song Zhan-qian(宋湛谦). Chem. Res. Appl. (化学研究与应用) [J], 2000, **12**(2): 142 ~ 144

Study on the Catalytic Aldol Condensation by Superacid and Its Solvent Effecton

ZHAO Yue-chang, LIANG Xue-zheng, GAO Shan, LIU Ling, YANG Jiang-guo¹⁾, HE Ming-yuan
(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: The Aldol condensation of carbonyl compounds using three superacids as catalysts was studied. Effect of reaction time and amount of catalyst on yield were investigated. The solvent effecton was also observed. Results show that superacids are efficient catalysts for the reaction with high conversion and selectivity under mild conditions. The best reaction condition is given below: catalyst amount 2 g/1 mol aldehydes or ketones, reaction time 5 h. Under this condition, the conversion was over 40% and the selectivity was over 95%.

Key words: Superacid; Aldol condensation; Solvent effecton; Synthesis; Catalyzation