

磷钨酸镧催化合成缩醛(酮)的研究

许招会¹, 廖维林², 王 蛙¹

(1. 江西师范大学 化学化工学院, 江西 南昌 330022; 2. 江西省精细化工重点实验室, 江西 南昌 330027)

摘 要: 以磷钨酸镧为催化剂催化合成了苯甲醛乙二醇缩醛、苯甲醛 1, 2-丙二醇缩醛及环己酮乙二醇缩酮。较系统研究了反应物料配比、催化剂用量、反应时间、催化剂重复使用性能等因素对反应的影响。结果表明: 在醛(酮)/二元醇(乙二醇、1, 2-丙二醇) = 1.0: 1.5 (mol/mol), 催化剂用量为反应物料总质量的 1.0%, 环己烷为带水剂, 在反应温度 86 ~ 96 °C 条件下, 反应时间 2.0 h, 苯甲醛乙二醇缩醛收率为 78.5%, 苯甲醛 1, 2-丙二醇缩醛收率为 76.1%, 环己酮乙二醇缩酮收率为 79.5%。

关键词: 磷钨酸镧; 缩醛; 缩酮; 催化合成

中图分类号: O643.32, TQ423.26, TQ426.91 **文献标识码:** A

缩醛(酮)化合物是一类重要的有机化工产品。它们已广泛应用作特殊的反应溶剂、有机合成的羰基保护基团、香料及有机合成中间体^[1]。传统工艺一般采用无机酸如硫酸作催化剂合成缩醛(酮)^[2], 但长期未解决面临环境方面的难题。近年来, 杂多酸在取代硫酸已取得了较为明显进展并受到广泛重视^[3-5], 由于其负载型杂多酸催化剂的活性组分易脱落, 严重影响催化剂的重复使用及再生^[6-8]。本工作利用杂多酸与稀土路易斯酸盐制备了磷钨酸镧复合催化剂, 通过对苯甲醛乙二醇缩醛 3 种缩醛(酮)的催化合成, 研究了磷钨酸镧(LaPW₁₂O₄₀)复合催化剂的催化活性和重复使用性能, 结果表明该催化剂催化活性较高、重复使用性能良好。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

La(NO₃)₃ · nH₂O (AR, 上海跃龙化工厂); 磷钨酸(PWA, AR, 上海试剂四厂); 苯甲醛(AR, 天津福辰化工厂); 环己酮(AR, 上海试剂一厂); 乙二醇、1, 2-丙二醇(CP, 无锡试剂厂); 环己烷(CP, 南昌洪都试剂厂); 乙醇(AR, 南昌洪都试剂厂)。

ZWA—J 阿贝折光仪; 红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司生产, 型号: Spectrum One); 催化剂测定用 KBr 压片负载法制样, 液体样品用液膜法, 双光路扫描; 气相色谱仪(日本岛津 Shimadzu 公司,

型号: GC-14B)。

1.2 磷钨酸镧复合催化剂的制备^[9]

取一定量的磷钨酸(PWA), 加入一定水和乙醇使其溶解, 形成澄清透明溶液。于 60 ~ 80 °C 和搅拌下加入一定量的硝酸镧结晶水合物, 保持回流状态反应 120 min 后, 常压蒸馏除去醇和部分水, 降至室温, 结晶并陈化, 经过滤, 制得 LaPW₁₂O₄₀ · nH₂O。将于 150 °C 干燥 2.0 h 后的固体试样在 300 °C 温度下煅烧 3.0 h, 即得 LaPW₁₂O₄₀ 催化剂样品。

1.3 催化剂的结构表征(FT-IR 分析)

Keggin 结构的杂多阴离子 PW₁₂O₄₀³⁻ 是由 1 个 PO₄ 四面体为中心和 4 个 W₃O₁₃ 环绕而成, 其中 W₃O₁₃ 是由 3 个共边的 WO₆ 八面体组成。Keggin 结构模型中, 在 1 100 ~ 700 cm⁻¹ 内一般易出现代表 Keggin 结构杂多阴离子的 4 个特征吸收峰: 磷与内氧键 P-O_a 的伸缩振动吸收峰; 金属端氧键 W = O_d 的伸缩振动吸收峰; 金属桥氧键 W-O_b-W 的伸缩振动及金属角氧键 W-O_c-W 的伸缩振动吸收峰。磷钨酸及磷钨酸镧样品的红外检测结果见表 1。

从表 1 可看到, 磷钨酸、磷钨酸镧样品在 700 ~ 1 100 cm⁻¹ 处均有 4 个明显的吸收峰, 即 Keggin 结构杂多阴离子的特征吸收峰, 但 1 079、897 及 804 cm⁻¹ 处特征峰峰位发生了一定变化, 447 cm⁻¹ 为 La-O 键振动吸收峰, 这说明具有 Brönsted 酸的杂多阴离子与路易斯酸 La³⁺ 离子之间相互作用形成 La-

O-W 异核多核配合物, 这种相互协同作用使部分特征峰位发生改变.

表1 不同催化剂样品的红外吸收光谱

Table1 FT-IR Spectra of different catalysts

Catalysts	FT-IR Spectra of Keggin Structure (cm^{-1})				
	P-O _a	W = O _d	W-O _b -W	W-O _c -W	La-O
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ [10]	1080	981	890	798	
La PW ₁₂ O ₄₀	1079	981	897	804	447

1.4 产品色谱测试条件

填充柱, 固定相, OV-17, ϕ 3.2 mm \times 16 m; 柱温 = 100 $^{\circ}\text{C}$, 进样温度 = 150 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 = 180 $^{\circ}\text{C}$; 方法: 面积归一法.

1.5 缩醛(酮)的合成

在装有温度计、电动搅拌器、分水器和回流冷凝器的 100 mL 三颈烧瓶中依次加入按计量的苯甲醛(环己酮)、乙二醇(1, 2-丙二醇)、催化剂和环己烷之后, 开动搅拌加热至回流温度, 回流至几乎没有水珠分出为止, 冷却, 放出分水器中的水层, 将反应液中的有机层一起加入布氏漏斗中过滤, 滤液用饱和食盐水洗涤数次(脱除多余的醇), 然后用无水 CaCl₂ 干燥, 用油浴加热回收溶剂环己烷, 然后精馏收集未反应的苯甲醛(环己酮), 收集一定沸程的馏分即为产品, 气相色谱跟踪反应过程, 定性测定苯甲醛(环己酮)含量的变化.

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

以合成苯甲醛乙二醇缩醛为例, 考察醛醇摩尔配比、催化剂用量、反应时间等因素对收率的影响, 从而确定合成缩醛(酮)的最优反应条件.

2.1.1 醛醇摩尔比对反应的影响 取苯甲醛 0.1 mol, 催化剂为磷钨酸镧 300 $^{\circ}\text{C}$ 干燥样品, 其用量是苯甲醛、乙二醇总质量的 1.0%, 反应温度 86 ~ 96 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 2.0 h, 带水剂环己烷 12 mL, 改变醛/醇摩尔比, 实验结果见图 1.

从图 1 可见, 随着乙二醇用量的增加, 产品的收率也提高, 从化学平衡的角度来说, 增加任何一种反应物都有利于提高产品收率, 但实验结果表明: 苯甲醛在水中的溶解度很小, 洗涤时难以除去, 而且苯甲醛与苯甲醛乙二醇缩醛的沸点相差不大, 精馏时难分开, 因此选择乙二醇过量. 当醛、醇摩尔比达 1.0/1.5 (mol/mol) 时, 产品收率达到最大, 而进一步增加乙二醇的用量, 产品收率趋于稳

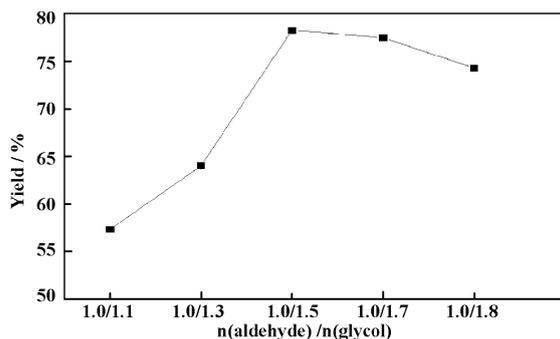


图1 醛醇摩尔比对反应的影响

Fig. 1 Effect of $n(\text{aldehyde})/n(\text{glycol})$ on the yield

定; 再继续增加乙二醇的用量则由于苯甲醛浓度减小, 产品收率降低, 而且给后处理工序增加困难, 因此醛醇的最佳摩尔配比为 1.0/1.5.

2.1.2 催化剂的用量对反应的影响 取苯甲醛 0.1 mol, $n(\text{苯甲醛})/n(\text{乙二醇}) = 1.0/1.5$ (mol/mol) 反应温度 86 ~ 96 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 2.0 h, 带水剂环己烷 12 mL, 改变催化剂的用量, 考察催化剂的用量对反应的影响. 实验结果见图 2.

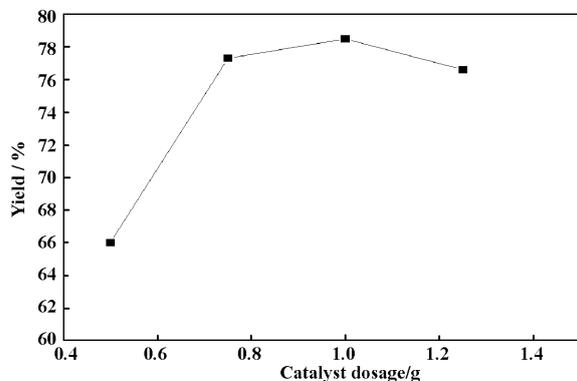


图2 催化剂的用量对反应的影响

Fig. 2 Effect of catalyst dosage on the yield

从图 2 可知, 随着催化剂用量的增大, 产品收率提高显著, 当催化剂的用量为 1.0% 时, 产品收率最高, 再增加催化剂的用量, 收率几乎没有提高. 实验中发现进一步增加催化剂的用量, 副产物也增多, 收率降低, 因此选择催化剂 1.0% 为最佳.

2.1.3 反应时间对反应的影响 取苯甲醛 0.1 mol、 $n(\text{苯甲醛})/n(\text{乙二醇}) = 1.0/1.5$ (mol/mol)、催化剂用量为 1.0%，反应温度 86 ~ 96 °C 下回流反应，考察反应时间对反应的影响，实验结果见图 3。从图 3 数据表明反应进行到 2.0 h 时，反应基本完成，再延长反应时间产品收率未升高，反而有所降低，因此最佳回流时间为 2.0 h。

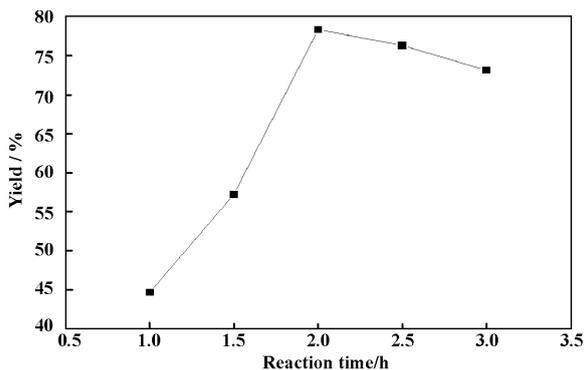


图 3 反应时间对反应的影响

Fig. 3 Effect reaction time on the yield

2.1.4 催化剂的重复使用对反应的影响 取苯甲醛 0.1 mol， $n(\text{苯甲醛})/n(\text{乙二醇}) = 1.0/1.5$ (mol/mol)，催化剂为苯甲醛、乙二醇总质量的 1.0%，反应温度 86 ~ 96 °C，反应时间 2.0 h，带

表 2 磷钨酸镧与其他催化剂的催化活性比较

Table 2 catalytical activity of LaPW₁₂O₄₀ and other catalysts

Catalysts	$n(\text{Benzaldehyde})/n(\text{glycol})$	Carrier water reagents/mL	yield (%)
NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ^[11]	1.0:1.5	Cyclohexane /20	63.3
732 [#] ion exchange resin ^[12]	1.0:1.75	benzene /40	70.2
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ^[13]	1.0:1.75	Cyclohexane /12	75.4
La PW ₁₂ O ₄₀	1.0:1.5	Cyclohexane /12	78.5

由表 2 可见，磷钨酸镧催化合成苯甲醛乙二醇缩醛所需的催化活性明显高于 NH₄Fe(SO₄)₂、732[#] 离子交换树脂和 H₃PW₁₂O₄₀。

2.3 产品分析

本方法制得苯甲醛乙二醇缩醛产品为无色透明液体，折光率 $n_D^{20} = 1.5266$ ，与文献值相符^[10]。IR (ν_{\max} , cm⁻¹) 的主要数据为：3 030 (苯环 C=C-H 的伸缩振动)；1 601, 1 460 (苯环 C=C 骨架振动)；759, 700 (苯环 C-H 的面外弯曲振动)；1 220, 1 097, 1 068, 1 031 (C-O-C 的不对称及对称伸缩振动)，与文献^[12]报道值也相一致。

水剂环己烷 12 mL，待第一次反应结束后，过滤，分离出催化剂，在上述反应条件下重复使用 4 次，实验结果见图 4。

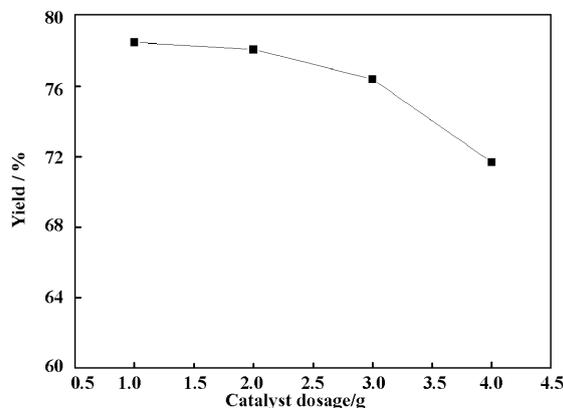


图 4 催化剂的重复使用对反应的影响

Fig. 4 Effect of using repeatedly catalyst on the yield

从图 4 可知：从实验中发现与磷钨酸相比较该催化剂不易溶解于醇，因此催化剂流失少，催化剂的重复使用稳定性较好，使用 4 次后仍能保持一定的催化活性。

2.2 不同催化剂的催化活性比较

用磷钨酸镧催化合成苯甲醛乙二醇缩醛与其他催化剂的催化活性比较，实验结果见表 2。

2.4 其他缩醛(酮)产品的合成及表征

在苯甲醛(环己酮)0.1 mol， $n(\text{醛/酮})/n(\text{乙二醇}/1, 2\text{-丙二醇}) = 1.0/1.5$ (mol/mol)，催化剂用量是反应物料总质量的 1.0%，反应温度 86 ~ 96 °C，反应时间 2.0 h，带水剂环己烷 12 mL 条件下，考察磷钨酸镧对合成苯甲醛 1, 2-丙二醇缩醛、环己酮乙二醇缩醛收率的影响。实验结果见表 3。

由表 3 可见：磷钨酸镧对催化苯甲醛 1, 2-丙二醇缩醛及环己酮乙二醇缩醛都具有较高的催化活性，且产品折光率及红外光谱均与文献值相符。

表3 磷钨酸镧催化其它缩醛(酮)合成的实验结果

Table 3 the other acetals(ketone) catalyzed by LaPW₁₂O₄₀

acetal(ketal)	dihydric alcohols	n_d^{20}	yield (%)	IR (cm ⁻¹)
benzaldehyde	glycol	1.5266	78.5	1220,1097,1068,947
benzaldehyde	1,2-propanediol	1.5080	78.1	1097,1066,1035 976
cyclohexanone	glycol	1.4581	79.5	2930,2862,1162,1102

3 结 论

3.1 磷钨酸镧催化合成苯甲醛乙二醇缩醛的适宜反应条件为: 苯甲醛 0.1 mol, 醛醇摩尔比 1.0:1.5, 催化剂用量为反应物总质量的 1.0%, 带水剂环己烷用量 12 mL, 反应温度 86 ~ 96 °C, 反应时间 2.0 h, 苯甲醛乙二醇缩醛收率可达 78.5%.

3.2 磷钨酸镧对合成缩醛(酮)产品具有较高的催化活性, 反应时间短, 工艺流程简单, 是一种环境友好催化剂, 最终为缩醛(酮)化合物的工业化生产提供了一种新的途径.

参考文献:

- [1] Liu Shu-wen(刘树文)译. *Perfumers Chemistry*(香料化学)[M], Beijing: Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1984, 250 ~ 255
- [2] He Jian(何坚), Sun Bao-guo(孙保国). *Perfumers Chemistry and its Technology*(香料化学与工艺学)[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1995, 259 ~ 260
- [3] a. Wang En-bo(王恩波), Hu Chang-wen(胡长文), Xu Lin(许林). [M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1998
b. Lu Rui-ling(路瑞玲), Li Zhen(李臻), Chen Jing(陈静), et al. *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J]. 2007, **21**(3): 268 ~ 271
c. Zhang Sheng-jun(张生军), Zhao Gong-da(赵公大), Gao Shuang(高爽), et al. *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J]. 2007, **21**(6): 499 ~ 502
d. Zhao Yue-chang(赵月昌), Liang Xue-zheng(梁学正), Gao Shan(高珊), et al. *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J]. 2007, **21**(4): 315 ~ 318
- [4] Xu Zhao-hui(许招会), Liao Wei-lin(廖维林), Luo Nian-hua(罗年华), et al. *Chemistry Research and Application. (China)*(化学研究与应用)[J], 2006, **18**(2): 199 ~ 201
- [5] Okuhara T, Misono M, et al. *Adv. Catal*[J], 1996, **41**: 113
- [6] Yang Shui-jin(杨水金), Yu Xie-qing(余协卿), et al. *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J]. 2003, **17**(1): 61 ~ 64
- [7] Chen Xiao-rong(陈霄榕), Li Yong-dan(李永丹), et al. *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J]. 2002, **16**(1): 60 ~ 64
- [8] Xu Zhao-hui(许招会), Xiong Bin(熊斌), Laio Wei-lin(廖维林), et al. *China Surfactant Detergent and Cosmetics*(日用化学工业)[J]., 2006, **36**(3): 202 ~ 204
- [9] Wang Tian-wen(王大文), Zhong Shun-he(钟顺和). *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报)[J]. 2004, **25**(3): 517 ~ 521
- [10] Zhou li-qun(周立群), Liu Shi-zhong(柳士忠), Sun Ju-tang(孙聚堂). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析)[J], 2004, **24**(10): 1 217-1 220
- [11] Chen Cui-Juan(陈翠娟). *Synthetic Material Aging and Application*(合成材料老化与应用)[J]. 2001, (20): 20 ~ 21
- [12] Li Jian-li(李坚立), Chen Chao-yang(陈阳如), Xiong Guo-xuan(熊国宣), et al. *Food Science and Technology*(食品科技)[J]. 2006, (6): 174 ~ 177
- [13] YANG Shui-Jin(杨水金), XIA Jia(夏佳), LU Bao-lan(吕宝兰). *Chin J Fine Chemical*(精细化工)[J]. 2004, **21**(9): 686 ~ 688

Synthesis of Acetals and Ketal Catalyzed by LaPW₁₂O₄₀

XU Zhao-hui¹, LIAO Wei-lin², WANG Sheng¹

(1. Chemistry and Chemical Engineering College of Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;

2. Fine Chemical Key Laboratory of Jiangxi Province, Nanchang 330027, China)

Abstract: Benzaldehyde glycol acetal, benzaldehyde 1,2-propanediol acetal and cyclohexanone ethylene Ketal were synthesized in the presence of LaPW₁₂O₄₀. The various factors influencing the synthesis were investigated and the optimum conditions were found as follows: based on aldehyde/ketone 0.1 mol, the molar ratio of aldehyde or ketone to glycol is 1.0/1.5 (mol/mol), the mass percent of catalyst is the reactants 1.0%, the amount of cyclohexane 12mL, reaction temperature 86-96°C, reaction time 2.0h. Under the above conditions, the yield of benzaldehyde glycol acetal is 78.5%, benzaldehyde 1,2-propanediol acetal 78.1%, cyclohexanone ethylene Ketal 79.5% respectively

Key words: LaPW₁₂O₄₀; Acetals; Ketals; Catalytic synthesis

中文核心期刊要目总览

(2004年版)

O6 化学类核心期刊表

序号	刊名	序号	刊名	序号	刊名
1	高等学校化学学报	9	理化检验. 化学分册	17	分子催化
2	分析化学	10	应用化学	18	分析测试学报
3	化学学报	11	高分子学报	19	化学物理学报
4	化学通报	12	有机化学	20	计算机与应用化学
5	中国科学. B辑, 化学	13	无机化学学报	21	化学试剂
6	物理化学学报	14	分析实验室	22	结构化学
7	光谱学与光谱分析	15	色谱	23	化学研究与应用
8	催化学报	16	冶金分析	24	化学进展