

缩酮作为探针反应表征催化剂活性的探索

龚国珍, 王有菲, 梁学正, 高 珊, 杨建国¹⁾

(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: 将乙二醇与环己酮的缩合反应作为探针反应, 对不同酸催化剂的催化活性进行了表征. 在此基础上, 提出了以反应速率来定量表征催化剂的反应活性, 并以空白实验的活性为基础, 提出了相对活性的概念. 该表征方法简单快捷, 能比较直观地反映出不同催化剂的活性大小.

关 键 词: 缩酮; 探针反应; 表征; 催化活性

中图分类号: O643.32

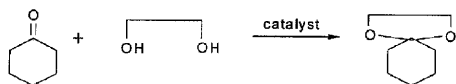
文献标识码: A

缩酮(醛)化合物由于其香气类型较多, 香气透发, 留香持久, 扩散能力强和性能稳定, 并能消除一些令人不愉快的刺激性气味^[1], 只要添加少许, 就可明显增加香料的天然感, 因此在日用香精和食品香精中具有广泛用途. 此外, 缩醛(酮)也常用于有机合成的羰基保护或作为反应中间体, 甚至用作特殊的反应溶剂^[2]. 目前, 人们研究的重点还局限在其合成方法上, 许多催化剂如路易斯酸^[3]、蒙脱土^[4]、固载杂多酸盐^[5]、杂多酸^[6]、铈酸^[7]、分子筛^[8]等都运用于该反应, 都已经取得的很好的结果. 因此, 寻求该反应的新的催化体系意义不是太大, 而找到该反应新的用途则显得更有意义. 缩酮反应是一典型的酸催化反应, 因此, 催化剂的酸性质对该反应有至关重要的作用, 同时反应结果也会体现出催化剂的活性^[9~11]. 我们将乙二醇与环己酮的缩合反应作为探针反应, 对不同酸催化剂的催化活性进行了系统评价. 在此基础上, 提出了以反应速率来定量表征催化剂的反应活性, 并且以空白实验的活性为基础, 提出了相对活性的概念. 这一方面的内容, 目前尚未见报道.

1 实验部分

1.1 反应原理

反应主要按以下方程式进行:



1.2 仪器与试剂

美国 Agilent 6890/5973N 气相色谱质谱联用仪 (GC-MS)、日本岛津 14B (GC). 环己酮 (AR)、1, 2-乙二醇 (AR)、正癸烷 (AR).

1.3 缩醛(缩酮)的合成

在备有电磁搅拌的小锥形瓶中, 加入 4.9 g (0.05 mol) 环己酮、3.1 g (0.05 mol) 乙二醇、0.1 g 内标物(正癸烷)^[12]和一定质量的催化剂, 在室温条件下进行搅拌. 反应过程中定时取样, 进行 GC-MS 定性和 GC 定量分析.

1.4 产物分析

反应物和产物由 GC-MS 定性分析, 由 GC 内标法定量分析. GC-MS 分析条件: EI 电离源, 70 eV, 扫描范围 m/z 12° ~ 45°, 扫描时间 1s. GC 分析条件如下: DB-WAX 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 填充料为非极性材料硅氧烷, FID 检测器. 由文献[12]选择内标物正癸烷进行尝试, 测定相对校正因子后, 发现正癸烷适合作为本文缩酮的内标物, 因此选择正癸烷进行内标法定量分析. 操作条件如下: 检测器温度 250 °C, 进样口温度 250 °C, 压力 7.05 psi, 分流, 程序升温: 起始温度 80 °C, 保留 2 min, 然后以 20 °C/min 速率升温至 200 °C, 保留 5 min. 进样量 0.2 μL.

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂对反应的影响

在催化剂用量均为 0.10 g 时, 考察了不同催化

剂对反应的影响，结果见图 1。

由图 1 可以看出，各催化剂对该反应都具有一

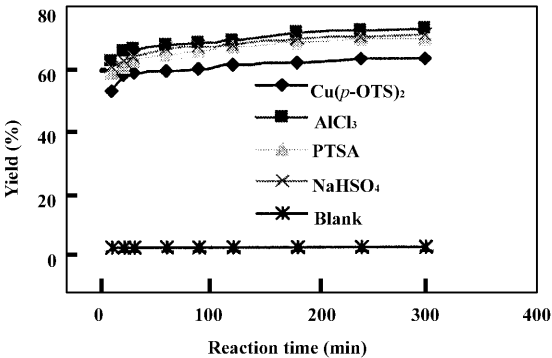


图 1 不同催化剂对反应的影响

Fig. 1 Effect of various catalysts on the reaction
Reaction conditions: (CH₂)₅CO 0.05 mol,
HOCH₂CH₂OH 0.05 mol, catalyst 0.10 g,
n-Decane 0.10 g, stirred under room temperature(20 ℃)

定的催化活性。在未加催化剂的空白实验中，反应很难进行，在反应了 300 min 后，转化率仍低于 2%。而加入催化剂后，收率大幅度提高，在仅反应 10 min 后，收率超过了 50%，这也进一步说明了催化剂对该反应有重要作用。同时，各催化剂对该反应的催化性能也不尽相同。三氯化铝对该反应具有最好的催化活性，催化活性大小依次为硫酸氢钠、对甲苯磺酸、对甲苯磺酸铜。因此，从反应收率可以很容易得出不同催化剂的相对活性的大小关系。

2.2 催化剂用量对反应的影响

催化剂用量也是影响反应收率的重要因素之一，因此也考察了催化剂用量对反应的影响。首先考察了三氯化铝的用量对反应的影响，结果见图 2。

由图 2 可知，随着催化剂用量的增加，反应活性增强，反应收率提高。而当催化剂用量增倍时，反应收率并没有出现相应的倍数关系。当催化剂用量达一定水平时，反应收率也基本不再改变，维持

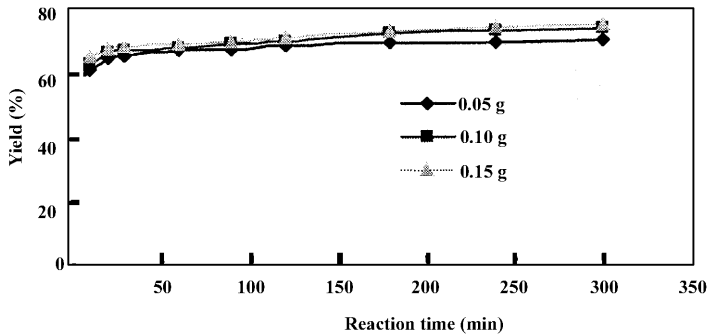


图 2 三氯化铝用量对反应的影响

Fig. 2 Effect of the amount of AlCl₃ on the reaction
Reaction conditions: (CH₂)₅CO 0.05 mol,
HOCH₂CH₂OH 0.05 mol, n-Decane 0.10 g,
catalyst 0.05 g、0.10 g、0.15 g, stirred under room temperature(20 ℃)

在一恒定值。同样的结果也出现在其它催化体系中，如对甲苯磺酸用量对反应的影响(图 3)。因此，采用反应收率来表征催化剂的反应活性存在一定的局限性，只能定性地说明各催化剂活性的相对强弱，而缺乏定量分析。

2.3 反应速率与催化剂活性的关系

为了更好地表征催化剂的活性，我们提出了以催化反应速率代替简单收率来描述催化性能的新方法。定义反应速率为每克催化剂每小时内所生成产物的物质的量。相对活性是以空白实验结果为基础，设其活性为 1，由此得出各催化剂的相对活性。

由于反应速率受反应温度、催化剂用量、反应时间等因素的影响，因此，统一规定反应条件为：室温下，4.9 g(0.05 mol) 环己酮、3.1 g(0.05 mol) 乙二醇、0.1 g 内标物和 0.1 g 催化剂。由于反应初期，催化剂的活性较高，而当反应进入后期时，逐渐达到平衡，因此选择反应时间为 10 min。对上述催化剂的催化活性进行了重新定量，以空白实验结果为基础，其反应速率 3.0 mol · g⁻¹ · h⁻¹ 规定为活性 1.0，其它催化剂的相对活性由其对应的反应速率即可求出，结果见表 1。由表 1 可知，各催化剂的反应活性可进行一定量化，由此更能反应出各催化剂

之间的活性大小.

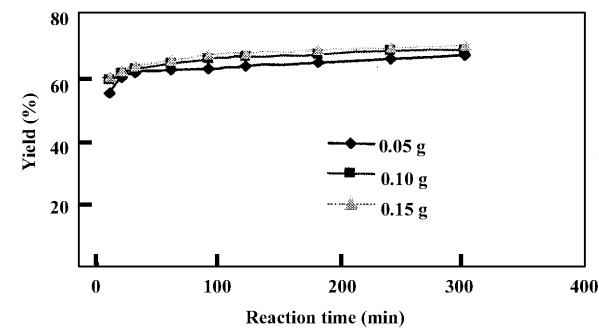


图 3 对甲苯磺酸用量对反应的影响

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

Reaction conditions: (CH₂)₅CO 0.05 mol,
HOCH₂CH₂OH 0.05 mol, n-decane 0.10 g,
catalyst 0.05 g、0.10 g、0.15 g,
stirred under room temperature(20 ℃)

表 1 催化剂的相对活性

Table 1 Relative activities of catalysts

Catalyst	Reaction rate	Relative activity
	(mol · g ⁻¹ · h ⁻¹)	
Cu(p-OTS) ₂	158.7	52.9
AlCl ₃	187.8	62.6
PTSA	176.7	58.9
NaHSO ₄	181.8	60.6
Blank	3.0	1.0

Reaction conditions: (CH₂)₅CO 0.05 mol,
HOCH₂CH₂OH 0.05 mol,
catalyst 0.1 g, n-decane 0.1 g,
stirred under room temperature(20 ℃)

2.4 对不同催化剂催化活性的表征

为了进一步检验该方法对催化剂活性表征的适用性,将不同催化剂应用于该反应,结果见表 2.

表 2 不同催化剂的活性的表征

Table 2 Characterization on activities of different catalysts

Catalyst	Reaction rate	Relative activity
	(mol · g ⁻¹ · h ⁻¹)	
CuCl ₂	155.1	51.7
FeCl ₃	193.5	64.5
MgCl ₂	39.3	13.1
H ₂ SO ₄	226.8	75.6

Reaction conditions: (CH₂)₅CO 0.05 mol,
HOCH₂CH₂OH 0.05 mol,
catalyst 0.1 g, n-decane 0.1 g,
stirred under room temperature(20 ℃)

由表 2 可知,这些催化剂的催化性能为:硫酸 > 三氯化铁 > 氯化铜 > 氯化镁,这一结果与实验的结果

相符,硫酸的催化活性最强,而且可以看出在酸催化反应中其活性约为氯化铜的 1.5 倍.

3 结 论

以缩酮反应作为探针反应,考察了三氯化铝、对甲苯磺酸、硫酸氢钠等不同催化剂的催化性能,通过反应速率定量表征催化剂的反应活性,并以空白实验的活性为基础,提出了相对活性的概念,应用到不同的催化剂如三氯化铁、硫酸、氯化镁、氯化铜时同样取得了较好的结果,说明这一表征方法是可行的.该表征方法简单快捷,比较直观地反应了催化剂的活性大小.

参考文献:

[1] Wang Jia-ming (汪家铭). *Sichuan Chemical Industry and Corrosion Control* (四川化工与腐蚀控制) [J], 1999, **2**(6): 35

[2] Huang Nai-ju (黄乃聚), Xu Liang-heng, (徐良衡), (叶明新). *Organic Chemistry*(有机化学)[J], 1991, **11**(1): 174 ~ 178

[3] Smith M B. *Organic Synthesis* (Second Edition) [M], McGraw-Hill, 2002, 554

[4] Li T S, Li S H, Li J T, *et al.* *Chin. Chem. Lett.* (中国化学快报)[J], 1996, **7**(11): 975 ~ 978

[5] Yang Shui-jin (杨水金), Yu Xie-qing(余协卿), Liang Yong-guang (梁永光), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* 分子催化[J], 2003, **17**(1): 61 ~ 64

[6] Ma Xue-qin (马雪琴), Ding Chen-yuan (丁辰元). *J. Hebei Ins. Chem.* (河北轻化工学院学报)[J], 1997, **18**(2): 15 ~ 16, 23

[7] Tian Zhi-xin (田志新), Gong Jian (龚 健), Li Ju-ren (李菊仁). *Spec. Petrochem.* (精细石油化工)[J], 2000, (2): 23 ~ 25

[8] Wang Cun-de (王存德), Qian Wen-yuan (钱文元). *Chem. World*(化学世界)[J], 1993, (1): 20 ~ 22

[9] Liu Cai-hua(刘彩华), Liang Xue-zheng(梁学正), Yu Xin-yu(于心玉), *et al.* *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(5): 391 ~ 395

[10] 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

[11] Xu Zhao-hui(许招会), Liao Wei-lin(廖维林), Wang Sheng(王 牲). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2008, **22**(1): 39 ~ 43

[12] He Zhi-jiang(贺志江). *Silicone Material*(有机硅材料)[J], 2003, **17**(1): 13 ~ 16

[13] Liang Ya (梁 娅), Wei Rong-bao (魏荣宝), Tu Tu (屠 图), *et al. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis*(南开大学学报)[J], 1993, (4): 38 ~ 43

[14] Yang Shui-jin(杨水金), Yin Guo-jun(尹国俊), Lv Bao-lan(吕宝兰). *Chin. Chem.* (化工文摘)[J], 2007, (3): 29 ~ 31

[15] Liang Xue-zheng(梁学正), Gao Shan(高 珊), Wang Wen-juan(王雯娟), *et al. Chin. Sci. Bull.* (科学通报)[J], 2007, **52**(3): 273 ~ 276

[16] Tong Yi-chao(佟以超). *Guizhou Chemical Industry*(贵州化工)[J], 2006, **31**(5): 31 ~ 35

[17] Zhao Qian(赵 谦), Peng Xi-jiang(彭锡江), Jiang Ting-shun(姜廷顺), *et al. J. Jiangsu Univer.* (Natural Science Edition)(江苏大学学报(自然科学版))[J], 2007, **28**(1): 60 ~ 63

Characterization of Activities of Catalysts using the Probe Reaction of Ketalization

GONG Guo-zhen, WANG You-fei, LIANG Xue-zheng, GAO Shan, YANG Jian-guo¹⁾

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process, East China Normal University,
Shanghai 200062, China)

Abstract: In this article, the ketalization of cyclohexanone and glycol was used as the probe reaction to characterize activities of various acid catalysts. On this basis, we came up with a method of using reaction rate to quantificationally characterize activity of catalyst. Based on the activity of blank experiment, a conception of relative activity was raised. This method is simple and fast and can directly show different activities of different catalysts.

Key words: Ketal; The probe reaction; Characterization; Catalytic activity