

文章编号: 1001-3555(2011)01-0064-05

Keggin 型多金属氧酸盐催化醛与乙酸酐合成 1,1-二乙酸酯

范宗良, 张彩霞, 李贵贤¹⁾

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 合成了一系列具有 Keggin 结构的 $M_xPW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 和 $M_xPMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 多金属氧酸盐(其中, $M = Fe, Mn, Ni, Cu, Zn; x = 1, 1.5$), 采用傅里叶变换红外光谱和 X 射线衍射等方法对其结构进行了表征; 考察了醛与酸酐的摩尔比、催化剂用量、反应时间等反应条件对缩醛反应的影响. 在优化条件下即 $FePW_{12}O_{40}$ 用量 0.034 mmol, 反应时间 5 min, $n(\text{aldehyde}) : n(\text{Acetic Anhydrid}) = 1 : 3$ 时, 以 59.2% ~ 94.9% 的收率生成相应的 1,1-二乙酸酯.

关键词: 醛; 催化; 1,1-二乙酸酯

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

1,1-二乙酸酯常常作为醛基保护基团和有机反应中间体^[1], 例如 α, β -不饱和醛的 1,1-二乙酸酯可以作为 Diels-Alder 环加成反应的原料^[2]; 某些 1,1-二乙酸酯也可作为纤维素的交联试剂^[3]. 1,1-二乙酸酯通常是醛和乙酸酐在酸性条件下生成, 目前已报道的酸催化有质子酸 (H_2SO_4, H_3PO_4 等) 和路易斯酸 ($InCl_3, Cu(OTf)_2$ 等). 当采用质子酸时, 副反应多, 后处理较困难; 而采用路易斯酸, 反应时间长, 需要一些其它溶剂等. 多金属氧酸盐 (Polyoxometalate, 简称 POM), 以其催化活性高、选择性好、反应条件温和及不腐蚀设备等优点, 是兼具酸性和氧化还原性的固体催化剂, 其酸性和氧化还原性可在分子或原子水平上进行调节, 因此一直是催化和材料化学领域研究的热点^[9-11]. 在作为酸性催化剂时, 具有活性高, 不腐蚀设备, 减少污染等重大优点. 因此开展 POM 在工业催化、环境保护及节能等方面的开发与研究都具有重要的科研价值和工业意义.

首次将 Keggin 型多金属氧酸盐 ($FePW_{12}O_{40}$) 用作醛与乙酸酐反应的催化剂. 考察了醛与酸酐的摩尔比、催化剂用量、反应时间等反应条件对缩醛反应的影响, 确定了适宜的反应条件.

1 实验部分

1.1 实验所用试剂和仪器

主要仪器: IFS66V/S 型傅里叶变换红外光谱

仪(德国 Bruker 公司), KBr 压片; X 射线衍射仪器为日本理学 D/max2200PC, 测试条件为 $Cu K_{\alpha}$ 射线, 管电压 60 kV, 管电流 100 mA, 扫描角度 $5^{\circ} \sim 80^{\circ}$; GC3420 II 气相色谱仪(上海天美科学仪器有限公司). 主要试剂: 磷钨酸(上海中泰化学试剂有限公司), 硫酸铁, 苯甲醛, 乙酸酐(天津市化学试剂一厂), 乙苯(AR, 中国·天津市巴斯夫化工有限公司), 无水乙醚(AR, 中国医药集团上海化学试剂公司).

1.2 催化剂的制备

在已准备好的 50 mL 烧杯里, 加入 5.48 mmol $H_3PMo_{12}O_{40}$ 或 $H_3PW_{12}O_{40}$ 溶于 12 mL 蒸馏水中, 然后再加入配比数的 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 或 $CuSO_4 \cdot H_2O$ 等制得需要的盐. 在磁力搅拌器不断的搅拌下, 加热到 $50 \sim 60^{\circ}C$. 缓慢加入 8.22 mmol $BaCO_3$ 以便除去反应所产生的 CO_2 . 继续搅拌反应 2 h. 待反应完成后过滤除去反应液里的 $BaSO_4$ 并且用蒸馏水洗涤 3 次, 蒸发, 结晶得到相应的盐.

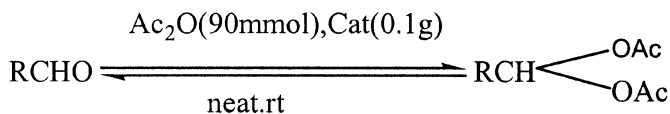
1.3 1,1-二乙酸酯的合成方法

在 30 mL 反应瓶中加入 30 mmol 醛、90 mmol 乙酸酐、0.034 mmol 催化剂, 在室温下搅拌反应, 用 GC 监测反应终点. 待反应结束后, 用 10 mL 饱和碳酸氢钠溶解产物, 再用无水乙醚萃取 (2×15 mL) 最后用无水 Na_2SO_4 干燥, 得到粗产物 1,1-二乙酸酯. 固体粗产物用环己烷重结晶. 该化学方程式如下所示.

收稿日期: 2010-10-10; 修回日期: 2010-11-05.

作者简介: 范宗良, 男, 在读博士, 副教授.

1) 通讯联系人, Tel: 0931-2973305; E-Mail: lgxgd@lut.cn.



1.4 分析条件

采用 GC7890 II 气相色谱仪, 用乙苯做内标, 采用内标法对醛的转换率进行定性定量分析. 色谱条件: SE-54 毛细管柱 (0.32 mm × 0.5 μm × 30 m), 载气为高纯氮气, FID 检测, 检测器温度 250 °C, 进样口温度 250 °C, 柱压 0.6 MPa, 分流, 色谱柱初始温度 90 °C, 保持 1 min, 以 15/min 的速率升温

至 200 °C, 保持 10 min.

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

2.1.1 FT-IR 表征结果 杂多酸 $\text{M}_x\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{M}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (其中, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}; x = 1, 1.5$) 的 FTIR 表征结果见表 1.

表 1 磷(钼)钨杂多酸催化剂的 FTIR 数据

Table 1 FTIR spectral date of P-(Mo)W heteropoly acids catalysts

Catalyst	Wave number (cm ⁻¹)			
	$\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_a)$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_d-\text{oOd})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_b-\text{M})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_c-\text{W})$
HPW	1080	982	890	796
FePW	1075	975	890	788
CuPW	1080	980	895	807
FePMo	1073	986	881	791
CuPMo	1082	976	870	781

从表 1 可以看到, 所合成的杂多酸在 700 ~ 1 100 cm⁻¹ 范围内出现了四个表征 Keggin 结构的特征峰^[12], 其中 1 050 ~ 1 100 cm⁻¹ 的特征峰归属于 P-O_a 键的伸缩振动, 900 ~ 1 000 cm⁻¹ 的特征峰归属于 W-O_d 键的伸缩振动, 850 ~ 900 cm⁻¹ 的特征峰归属于 Mo-O_b-Mo 桥键的伸缩振动, 750 ~ 800 cm⁻¹ 的特征峰归属于 Mo-O_c-Mo 桥键的伸缩振动. 另外, 在 1 620 cm⁻¹、3 400 cm⁻¹ 附近出现了水的 O-H 对称和反对称伸缩振动吸收峰及 H-O-H 的弯曲振动吸收峰. 由表 1 可见, 所合成的多金属氧酸盐与其母体杂多酸 H₃PW₁₂O₄₀ · 14H₂O 有相似的特征峰, 表明配合物中金属离子并未进入杂多阴离子内部, 只是作为抗衡阳离子, 位于阴离子的外界, 其对阴离子结构并没有实质的影响, 即说明杂多酸基本骨架并未改变, 产物仍保持 Keggin 结构.

2.1.2 XRD FTIR 表征的是杂多酸的一级结构, XRD 表征的是杂多酸的二级或三级结构. FePW₁₂O₄₀ 的 XRD 谱图见图 1. 由图 1 可见, FePW₁₂O₄₀ 的衍射峰主要集中在 2θ = 8° ~ 10°, 17° ~ 20°, 25° ~ 30°, 34° ~ 37° 的几个范围内均有明显吸收. 这与文献^[13]所提供的 Keggin 结构杂多酸的 XRD 特征峰的位置相一致, 说明所合成的 FePW₁₂O₄₀ 具有 Keggin 结构.

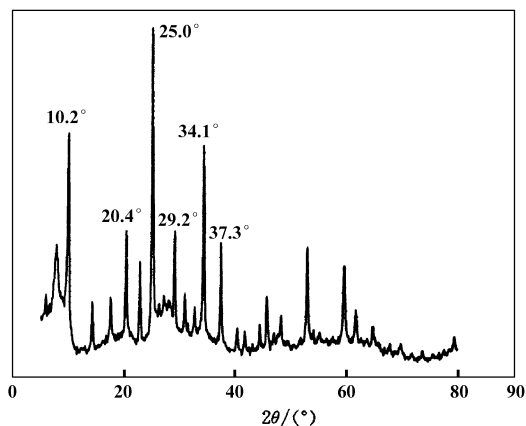


图 1 FePW₁₂O₄₀ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectrum of FePW₁₂O₄₀

2.2 催化剂种类对缩醛反应的影响

以苯甲醛为原料, 考察了不同过渡金属杂多酸盐的催化性能, 结果见表 2, 由表 2 可知, 在催化剂中磷钨酸的酸性明显大于磷钼酸的酸性, 而在磷钨酸中, 不同的过渡金属中以 FePW₁₂O₄₀ 的催化活性最高, 苯甲醛的转化率达到 96.5%. 以下实验均以 FePW₁₂O₄₀ 为催化剂.

2.3 反应条件的优化

2.3.1 反应物配比对缩醛反应的影响 在做单因素实验时先以苯甲醛为原料对缩醛反应因素进行考

表2 磷钨(钼)杂多酸在缩醛反应中的催化性能

Table 2 Catalytic performances of $M_xPW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ and $M_xPMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ acids for the acetal formation

Catalyst	Conversion of benzaldehyde (%)	Selectivity to 1,1-Diacetate (%)
$FePW_{12}O_{40}$	96.5	97.9
$Cu_{1.5}PW_{12}O_{40}$	81.5	95.6
$Mn_{1.5}PW_{12}O_{40}$	54.2	88.0
$Zn_{1.5}PW_{12}O_{40}$	51.0	79.7
$Ni_{1.5}PW_{12}O_{40}$	91.7	97.7
$FePMo_{12}O_{40}$	72.3	97.3
$Cu_{1.5}PMo_{12}O_{40}$	59.9	95.1
$Mn_{1.5}PMo_{12}O_{40}$	57.0	93.6
$Zn_{1.5}PMo_{12}O_{40}$	57.2	93.5
$Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$	68.4	96.4

Reaction conditions: benzaldehyde 30 mmol, Acetic Anhydride 90 mol, catalyst 0.034 mmol, 5 min

察. 在其它条件不变的情况下, 改变 $n(\text{aldehyde})$:
 $n(\text{Acetic Anhydride})$ 对缩醛反应的影响见图2. 由图2可看出, 增加乙酸酐的用量有利于缩醛反应的进

由于此反应是无溶剂体系, 致使体系变的粘稠, 导致苯甲醛的转化率降低. 综合考虑, 选择催化剂用量为 0.034 mmol 较适宜.

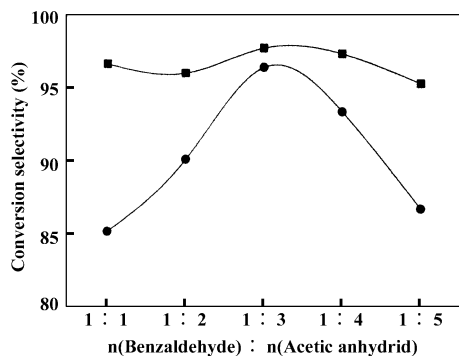


图2 苯甲醛、乙酸酐摩尔比对缩醛反应的影响

Fig. 2 Effect of the molar ratio of benzaldehyde and Acetic Anhydride on the acetal formation

(Reaction conditions: benzaldehyde 30 mmol, $FePW_{12}O_{40}$ 0.034 mmol, 5 min)

● Conversion of benzaldehyde; ■ Selectivity to 1,1-Diacetates
行. 但乙酸酐过量太多, 在一定程度上降低了苯甲醛和催化剂的相对浓度, 导致苯甲醛转化率降低. 因此, 考虑到工业生产和经济考虑, 较适宜的苯甲醛和乙酸酐的摩尔比为 1:3.

2.3.2 催化剂用量对缩醛反应的影响 $FePW_{12}O_{40}$
催化剂用量对缩醛反应的影响见图3. 由图3可见, 随着催化剂用量增加, 苯甲醛转化率呈先增大后减小的趋势, 当增加到 0.034 mmol 时, 达到最大值 96.5%; 1,1-二乙酸酯选择性变化不大. 当催化剂用量大于 0.14 mmol 时, 体系中催化剂浓度增大,

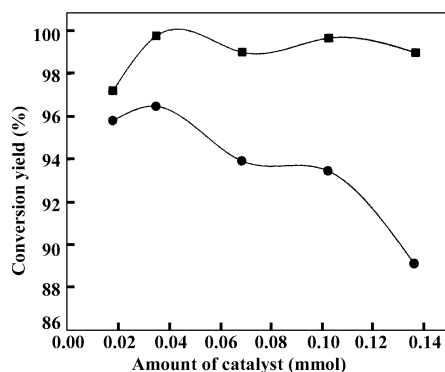


图3 催化剂用量对缩醛反应的影响

Fig. 3 Effect amount on benzaldehyde and Acetic Anhydride for the acetal formation

(Reaction conditions: benzaldehyde 30 mmol, Acetic Anhydride 90 mmol, 5 min)

● Conversion of benzaldehyde;
■ Selectivity to 1,1-Diacetates

2.3.3 反应时间对缩醛反应的影响 反应时间对缩醛反应的影响见图4. 由图4可见, 随反应时间的延长, 苯甲醛的转化率先增加随后逐渐减小最后再增大. 这是由于该反应是可逆反应, 当反应到 5 min 时, 1,1-二乙酸酯的收率已达到最大值 94.9%, 延长反应时间时. 致使反应向逆方向进行. 使苯甲醛的转化率降低. 所以, 反应考虑到工业生产的效率和节约能源, 适宜的反应时间为 5 min.

2.4 不同溶剂对缩醛反应的影响

表3以4-OMe - C₆H₄ - CHO为例,考察了各种不同溶剂对反应的影响,由表可以看出,在无溶

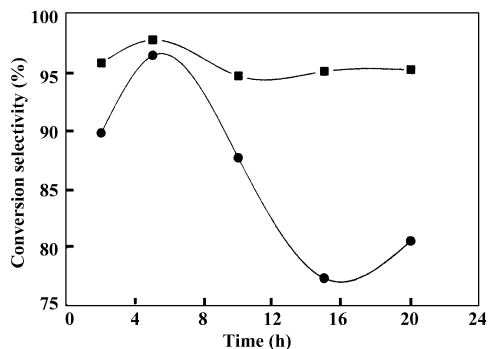


图4 反应时间对缩醛反应的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on benzaldehyde and Acetic Anhydride for the acetal formation

(Reaction conditions: benzaldehyde 30 mmol, Acetic Anhydride 90 mmol, FePW₁₂O₄₀ 0.034 mmol)

● Conversion of benzaldehyde;
■ Selectivity to 1,1-Diacetates

剂条件下, 1,1-二乙酸酯的收率达到 88.6%。其效果远远大于加入溶剂的反应, 因此反应应考虑采用无溶剂体系。

表3 不同溶剂在缩醛反应中的影响

Table 3 Effect of different of solvent on the acetal formation

Solvent	Selectivity to 1,1-Diacetates (%)
Acetonitrile	77.6
Acetone	62.1
Methylene chloride	64.7
Cyclohexane	71.7
Ethyl acetate	76.4
Solvent-free	88.6

Reaction conditions: Aldehydes 30 mmol; Acetic Anhydride 90 mmol;

catalyst 0.034 mmol; 5 min; solvent 3 mL

2.5 催化一系列不同醛对缩醛反应的影响

在室温无溶剂条件下, FePW₁₂O₄₀用量 0.034 mmol, 反应时间 5 min, $n(\text{aldehyde}) : n(\text{Acetic Anhydride}) = 1 : 3$ 时, 催化不同的醛与乙酸酐反应以 59.2% ~ 94.9% 生成相应的 1,1-二乙酸酯, 其结果见表 4。

表4 磷钨(钼)杂多酸化不同醛和乙酸酐合成 1,1-二乙酸酯

Table 4 FePW₁₂O₄₀ as an efficient heterogeneous catalyst for chemoselective synthesis of 1,1-diacetates under solvent-free condition

No	Aldehyde	Time (t/min)	Selectivity to 1,1-Diacetates (%)
1	C ₆ H ₅ CHO	5	94.9
2	4-OMe - C ₆ H ₄ CHO	10	85.9
3	C ₆ H ₅ CHCHCHO	6	90.3
4	2-HOC ₆ H ₄ CHO	10	61.4
5	piperonal	30	81.6
6	C ₆ H ₅ CH ₂ CHO	5	82.4
7	C ₅ H ₄ O ₂	12	59.2

Reaction conditions: aldehyde 30 mmol; Acetic Anhydride 90 mmol; $n(\text{aldehyde}) : n(\text{Acetic Anhydride}) = 1 : 3$; FePW₁₂O₄₀ 0.034 mmol

2.6 产品性状表征

苯甲醛 1,1-二乙酸酯: 所得产物为淡黄色针状晶体, 熔点: 44 ~ 45 °C (文献报道 42 ~ 44 °C)。红外光谱数据 IR (KBr) ν : 1759.96, 1510.6, 1462, 1370.2, 1242.5, 1110.6, 1026.8, 831.6, 772.27 cm⁻¹。

对甲氧基苯甲醛 1,1-二乙酸酯: 所得产物为淡黄色针状晶体, 熔点: 63 ~ 64 °C (文献报道 64 ~ 65 °C)。红外光谱数据 IR (KBr) ν : 1760.9, 1589.7,

1496.9, 1431.1, 1370.9, 1241.6, 1203.9, 1059, 1006 cm⁻¹以上数据均与文献报道^[4-8]基本吻合。

3 结 论

在 Keggin 型多金属氧酸盐催化作用下, 醛与乙酸酐在较短时间内可生成一系列 1,1-二乙酸酯。在优化条件下, 即 FePW₁₂O₄₀用量 0.034 mmol, 反应时间 5 min, $n(\text{aldehyde}) : n(\text{Acetic Anhydride}) = 1 : 3$ 时, 生成相应的 1,1-二乙酸酯的收率可达到

59.2% ~ 94.9% . 合成反应条件温和, 选择性高, 后处理简单, 催化剂用量少等优点, 符合绿色化学要求.

参考文献:

- [1] Kochhar K S , Bal B S , Deshpande R P , *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 1983 , **48**(10) : 1 765
- [2] Snider B B , Amin S G. *Synth. Commun.*[J], 1978 , **8**(2) : 117
- [3] Frick J G J r , Harper R J J r. *J. Appl. Polym. Sci.* [J], 1984 , **29**(4) : 1 433
- [4] Aggen D H , Arnold J N , Hayes P D , *et al.* *Tetrahedron Lett.* [J], 2004 , **60**(16) : 3 675
- [5] Josena Justus , Ajayan vinu , biju M. Devassy , *et al.* *Catal. Commun.*[J], 2008 , **9**(1) : 1 671
- [6] Santosh T , Kadam , Sung soo kim. *Tetrahedron Lett.* [J], 2009 , **65**(10) : 6 330
- [7] Gustavo P , Romanelli , Horacio J. Thomas , Graciela T , Baronetti and Juan C. *Tetrahedron Lett.* [J], 2003 , **44**(3) : 1 310
- [8] Masound Salavati-Niasari , Samansa Hydarzadeh. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2005 , **237**(13) : 254
- [9] a. Zhang min(张 珉) , Li Yi-qun(李毅群) , Luo Hui-mou(罗慧谋). *Chin. J. Org. Chem.* [J], 2005 , 842 - 845
- b. Li Gui-xian(李贵贤) , Zhao Jun-long(赵军龙) , Yu Hua(余 华) , *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J], 2010 , **24**(2) : 129 - 135
- c. Li Jia-qi(李家其) , Yin Du-lin(尹笃林) , Guo Jun(郭 军) , *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J], 2009 , **23**(6) : 511 - 516
- [10] a. Jiang Guo-fang(姜国芳) , Xie Zong-bo(谢宗波) , Le Chang-gao(乐长高). *Petrochemical Technology* (石油化工) [J], 2003 , 164 - 168
- b. Li Gui-xian(李贵贤) , Tan Xue-ling(谭学苓) , Wang Kong-zhao(汪孔照) , *et al.* *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化) [J], 2009 , **23**(2) : 168 - 172
- [11] He Jian (何坚) , Sun Bao-guo(孙保国). *Perfumers Chemistry and its Technology* (香料化学与工艺) [M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1995 , 259 - 260
- [12] 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
- [13] Ma Jian-wei (马建伟) , Ye Xing-kai (叶兴凯) , Wu Yue(吴越). *Chin. J. Catal.* (China) (催化学报) [J], 1991 , **12** (6) : 443 - 450

Synthesis of 1,1-diacetates under solvent-free by the Keggin Type Polyoxometalate

FAN Zong-liang, ZHANG Cai-xia, LI Gui-xian

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou Universion of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: A series of Keggin type heteropoly acids were synthesized. Their FT-IR and X-ray spectroscopy indicated that the catalyst structures were Keggin type. 1,1-diacetates was efficiently synthesized over $M_xPW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ and $M_xPMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ catalysts ($M = Fe, Mn, Ni, Cu, Zn; x = 1, 1.5$). Experimental results showed that a series of aldehydes could react with acetic anhydride to produce corresponding 1,1-diacetates at room temperature under solvent-free conditions by using heteropoly acid as catalyst, Among the tested catalysts. $FePW_{12}O_{40}$ is the best one and under optimum conditions, i. e. , $FePW_{12}O_{40}$ catalyst amount, 0.034 mmol; reaction time 5 min, molar ratio of Aldehyde and Acetic Anhydride = 1 : 3, and 59.2% ~ 94.9% yield of the corresponding 1,1-diacetates could be obtained.

Key words: aldehyde; catalyze; 1,1-diacetates