

含硅二烷基锡化合物对醇醛(酮)缩合反应的催化活性

林森* 郭杨洋 邓瑞红 黄志强

(南昌大学化学系 南昌 330031)

摘 要 考察了10种含硅二烷基锡化合物对柠檬醛与乙二醇及环己酮与乙二醇的缩合反应的催化活性。研究了催化剂用量、反应时间、醛醇及酮醇的物质的量之比和溶剂等对反应产率的影响。结果表明,除一种催化剂外,9种化合物对缩醛和缩酮反应均有良好的催化活性,当催化剂用量为反应物质量分数的1.4%,醛与乙二醇的物质质量之比为1:1.3,酮与乙二醇的物质质量之比为1:1.6,以环己烷为带水剂,回流反应3 h,产物收率分别达92%和86%以上。

关键词 含硅二烷基锡化合物,催化活性,缩醛反应,缩酮反应

中图分类号:O627.4

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)03-0271-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20211

有机锡化合物作为一种 Lewis 酸催化剂,由于具有易与反应物分离、易于工业生产及对反应容器腐蚀性小等优点,在有机合成工业中具有一定的应用前景,受到广泛关注和研究^[1-3]。但有机锡化合物自身的毒性也影响了其应用。有研究表明,在有机锡化合物中引入硅原子可增加其降解性能并明显降低其毒性^[4]。因此,进一步研究含硅有机锡化合物的催化活性具有一定理论和实际意义^[5-6]。

缩醛(酮)类香料是近年来发展起来的一种高档香料,可克服原始醛(酮)性质不稳定的缺陷。较好的保留醛(酮)原始的香气风格,同时在加香产品中稳定性很高,在调香中的应用日益扩大^[7-8]。缩醛(酮)类化合物的传统合成方法中多用盐酸、硫酸或磷酸等液体酸为催化剂,由于其腐蚀性高,易污染环境,工艺复杂,易引起醛、酮的羟醛(酮)缩合反应,致使缩醛(酮)的产率不高。作者在研究中发现,一些含硅有机锡化合物在酯化反应中表现出良好的催化性能^[9-10]。为此,本文合成了10种含硅二烷基锡化合物,考察了它们对柠檬醛缩乙二醇和环己酮缩乙二醇反应的催化性能。

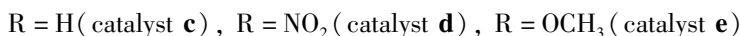
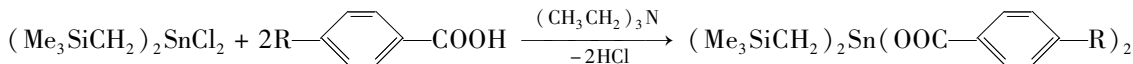
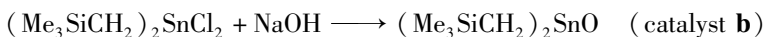
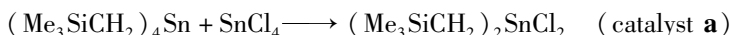
1 实验部分

1.1 仪器和试剂

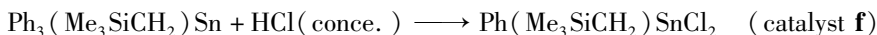
SP-3420 型气相色谱仪(北京北分瑞利分析仪器有限公司);HP-INNOWAX 毛细管柱。

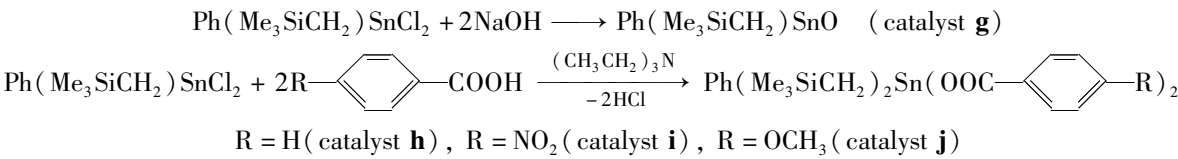
柠檬醛、环己酮、乙二醇、二甲苯、环己烷、甲苯、碘甲烷、四氯化锡均为分析纯试剂;氯甲基二甲基氯硅烷,浙江化工集团,为工业品,经精馏提纯后使用;三苯基氯化锡,青岛天时代化工有限公司,为工业品,经重结晶提纯后使用。

参考文献[11]方法,分别按下式制备催化剂 a~e:



参考文献[12]方法,按下式制备催化剂 f~j:





1.2 催化柠檬醛缩乙二醇及环己酮缩乙二醇反应合成缩醛或缩酮

在装有球形冷凝管、分水器和温度计的 100 mL 三颈瓶中,按一定计量比分别加入柠檬醛(或环己酮)、乙二醇、含硅有机锡催化剂和一定量的带水剂,磁力搅拌,保持加热回流状态反应。每隔一定时间取样,用气相色谱分析缩醛(缩酮)化度,计算反应收率。色谱条件:柱温 200 ℃(180 ℃),气化室温度 250 ℃(220 ℃),FID 检测器温度 230 ℃。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的催化活性

考察了 10 种含硅二烷基锡化合物对柠檬醛缩乙二醇和环己酮缩乙二醇反应的催化活性。在柠檬醛缩乙二醇反应中,投料为 7.61 g(0.050 mol)柠檬醛,4.03 g(0.065 mol)乙二醇, $n(\text{醛}):n(\text{乙二醇}) = 1:1.3$,催化剂用量为 0.16 g(反应物醛与醇质量分数的 1.4%),带水剂环己烷用量 15 mL,反应 3 h;在环己酮缩乙二醇的反应中,投料为 9.81 g(0.10 mol)环己酮,9.93 g(0.16 mol)乙二醇, $n(\text{酮}):n(\text{乙二醇}) = 1:1.6$,催化剂用量为 0.28 g(反应物酮与醇质量分数的 1.4%),带水剂环己烷用量 15 mL,反应 3 h。在相同反应条件下,催化剂对缩醛(酮)反应产率的影响见表 1。

表 1 不同二烷基锡化合物在反应中的催化活性
Table 1 Catalytic activity of the dialkyltin compounds

Catalyst	Acetalization yield/%	Ketalization yield/%	Catalyst	Acetalization yield/%	Ketalization yield/%
a	84.4	78.5	f	88.0	82.0
b	81.7	73.2	g	84.7	78.6
c	83.1	76.9	h	86.3	80.1
d	87.5	81.3	i	92.1	86.3
e	78.2	71.8	j	80.6	72.7

由表 1 可以看出,10 种含硅有机锡化合物,除化合物 e 外,均对反应表现出较好的催化活性。对缩醛反应,其缩醛化率均达到 80% 以上,其中催化剂 i 催化反应的缩醛化率达到 92% 以上。对缩酮反应的缩酮化率均在 70% 以上,催化剂 i 的缩酮化率达到 86% 以上。

由于 Sn 原子具有 5d 空轨道,有机锡化合物的中心 Sn 原子具有 Lewis 酸性,Sn 容易与含孤对电子的原子配位。在缩醛、缩酮化反应中,有机锡催化剂属于典型的金属配位催化^[13]。因此,含硅有机锡催化剂的催化活性与分子中 Sn 原子的 Lewis 酸性有关。由表 1 数据可以看出,10 种催化剂对缩醛、缩酮反应的催化活性变化规律是相同的,其活性顺序为: $i > f > d > h > g > a > c > b > j > e$ 。本文的 10 种催化剂中,催化剂 a~e 属于二硅烷基锡化合物,催化剂 f~j 属于苯基硅烷基锡化合物。在这 2 类催化剂中,催化活性均为氯化物好于氧化物,即 $a > b, f > g$;这可能与 Sn 原子上 2 个强电负性的 Cl 原子有关。在 6 个苯甲酸酯中,苯环上取代基电子效应的大小将影响 Sn 原子的 Lewis 酸性。硝基有较强的吸电子能力,由于电子效应的影响将使羧基有较强的电负性,从而使 Sn 原子的 Lewis 酸性增强;而甲氧基是推电子基团,会使分子中 Sn 原子的 Lewis 酸性减弱。因此,二烷基锡苯甲酸酯的催化活性顺序为 $i > h > j, d > c > e$ 。此外,催化剂的催化活性可能与连在 Sn 原子上的烃基体积大小有关,烃基体积大会产生空间位阻,影响反应底物与中心 Sn 原子形成配合物,而降低其催化活性。在二烷基锡羧酸酯类催化剂中,当羧基对位上所连接的基团相同时,苯基硅烷基锡羧酸酯的催化活性好于二硅烷基锡羧酸酯,表现为 $i > d, h > c, j > e$ 。同理,当化合物同为硅烷基锡氧化物或硅烷基锡氯化物时,苯基硅烷基锡化合物的催化活性好于二硅烷基锡化合物,即 $g > b, f > a$ 。因此,根据电子效应和立体效应的综合影响,在 10 种催化剂中,i 表现出最高的催化活性,而催化剂 e 的催化活性最弱。这些结果进一步证明了有机锡催化剂

的金属配位催化反应机理。

2.2 带水剂种类对催化反应的影响

柠檬醛和乙二醇反应生成缩醛和水,环己酮和乙二醇反应生成缩酮和水,且这 2 个反应均是可逆反应,通过减少生成的水量可促使反应向生成产物的方向进行。本文利用带水剂和水形成共沸物,将反应生成的水带出反应体系来促进反应向生成缩合物方向进行。以催化剂 **b** 和 **i** 为例,其它反应条件不变,考察了不同带水剂对反应产率的影响,结果见表 2。

表 2 带水剂对反应产率的影响
Table 2 Effect of the water entrainer on the reaction yield

Water entrainer	Acetalization				Ketalization			
	Catalyst b		Catalyst i		Catalyst b		Catalyst i	
	Temperature/℃	Yield/%	Temperature/℃	Yield/%	Temperature/℃	Yield/%	Temperature/℃	Yield/%
Toluene	118 ~ 124	71.2	118 ~ 124	81.6	116 ~ 125	70.1	116 ~ 125	82.7
Cyclohexane	94 ~ 104	81.7	94 ~ 104	92.1	93 ~ 104	73.2	93 ~ 104	86.3
Xylol	132 ~ 142	68.5	132 ~ 142	74.8	135 ~ 146	60.6	135 ~ 146	69.5

由表 2 可以看出,用环己烷为带水剂时反应产率较高,且反应温度也较低。用甲苯和二甲苯为带水剂的反应温度高,反应产物颜色较深,产率低,这可能是较高温环境下发生了乙二醇脱水生成醚的副反应引起的。因此,确定用环己烷为带水剂和溶剂效果最好。

2.3 催化剂用量对反应产率的影响

采用催化剂 **b** 和催化剂 **i**,均以 15 mL 环己烷为带水剂,反应时间均为 3 h, $n(\text{醛}):n(\text{乙二醇})=1:1.3$, $n(\text{酮}):n(\text{乙二醇})=1:1.6$,考察催化剂用量对反应产率的影响,结果如表 3 所示。

表 3 催化剂用量对反应产率的影响
Table 3 Effect of the catalyst dosage on the reaction yield

$w(\text{catalyst})/\%$	Yield/%			
	Acetalization		Ketalization	
	Catalyst b	Catalyst i	Catalyst b	Catalyst i
0.5	41.2	53.7	33.6	45.5
0.8	58.5	68.4	49.8	61.7
1.1	69.4	80.3	61.1	73.9
1.4	81.7	92.1	73.2	86.3
1.7	82.9	93.5	74.9	87.4
2.0	83.3	93.8	75.3	87.8

由表 3 数据可知,催化剂用量增加,反应的收率升高。当催化剂的用量高于反应物料质量分数的 1.4% 时,继续加大催化剂用量反应收率提高不明显,因此,催化剂用量以反应物料质量分数的 1.4% ~ 1.7% 为宜。

2.4 反应时间对收率的影响

采用催化剂 **b** 和 **i**,其它反应条件不变,考察反应时间对反应产率的影响,结果列于表 4。

表 4 反应时间对反应产率的影响
Table 4 Effect of the reaction time on the yield

Time/h	Yield /%			
	Acetalization		Ketalization	
	Catalyst b	Catalyst i	Catalyst b	Catalyst i
1	40.3	48.6	32.4	43.7
2	67.6	75.2	59.8	71.0
3	81.7	92.1	73.2	86.3
4	82.5	93.0	73.9	86.9
5	82.8	93.2	74.1	87.2

实验结果表明,反应前 3 h,产率随着反应时间增加迅速提高。3 h 时,在催化剂 **i** 作用下,缩醛产率达到 92.1%,缩酮产率达到 86.3%,继续增加反应时间,产率提高不明显,且反应物颜色加深,生成的副产物较多。故该催化反应的时间以 3 h 较为合适。

2.5 醛(酮)醇的物质质量比对反应收率的影响

其它反应条件不变,以催化剂 **b** 和 **i** 为例,考察醛(酮)醇物质质量的比对反应收率的影响,结果列于表 5。由表 5 数据可知,反应产率随醛与醇的物质质量比增大而增加。当 $n(\text{醛}):n(\text{醇})$ 由 1:1.0 升至 1:1.3 时,反应产率增加明显。当 $n(\text{酮}):n(\text{醇})$ 由 1:1.0 升至 1:1.6 时,产率明显增加。这是因为增大醇的量,有利于反应向正反应方向进行。但继续增大醇的量,产率增加不明显。这是因为乙二醇的量过大会影响催化剂的催化效果。因此,选择 $n(\text{醛}):n(\text{醇}) = 1:1.3$, $n(\text{酮}):n(\text{醇}) = 1:1.6$ 为宜。

表 5 醛(酮)醇物质的量比对反应的影响
Table 5 Effect of the molar ratio of aldehyde(ketone) to alcohol

Acetalization			Ketalization		
$n(\text{citrinal}):n(\text{glycol})$	Yield / %		$n(\text{ketone}):n(\text{glycol})$	Yield / %	
	Catalyst b	Catalyst i		Catalyst b	Catalyst i
1:1.0	74.6	86.3	1:1.0	56.6	68.7
1:1.1	76.8	87.7	1:1.3	65.9	79.2
1:1.3	81.7	92.1	1:1.6	73.2	86.3
1:1.5	82.0	92.5	1:1.9	73.8	86.8
1:1.7	82.2	92.6	1:2.1	74.1	87.0

2.6 催化剂的重复使用

以催化剂 **b** 和 **i** 为例考察催化剂的重复使用性。催化剂用量均为反应物料质量分数的 1.4%, 15 mL 环己烷为带水剂,反应时间 3 h, $n(\text{醛}):n(\text{醇}) = 1:1.3$, $n(\text{酮}):n(\text{醇}) = 1:1.6$ 。反应后减压蒸馏除去反应液,剩余催化剂,再加入反应原料与溶剂,重复缩醛(酮)实验。考察催化剂循环使用对反应产率的影响,结果见表 6。由表 6 数据可知,在缩醛和缩酮反应中,随着催化剂重复使用次数的增加,反应产率均只有小幅度的下降,表明催化剂 **b** 和 **i** 均有较好的重复使用稳定性。

表 6 催化剂的重复使用
Table 6 Recycling of the catalysts

Cycle	Yield / %			
	Acetalization		Ketalization	
	Catalyst b	Catalyst i	Catalyst b	Catalyst i
1	81.7	92.1	73.2	86.3
2	81.3	91.8	72.9	86.0
3	80.5	90.7	72.3	85.5
4	79.4	89.6	71.8	85.1

3 结 论

合成的 10 种含硅有机锡化合物对缩醛反应和缩酮反应多具良好催化作用,催化剂活性与其结构有关;在硅烷基二氯化锡与硅烷基氧化锡中,Sn 原子上所连的其它基团完全相同时,二氯化锡的活性优于氧化锡的;在硅烷基锡羧酸酯类化合物中,当芳酸苯环上带 $n\text{-NO}_2$ 时催化活性最好,催化剂 **i** 的催化效果最好;当其用量为反应物质量分数的 1.4%,柠檬醛 0.05 mol, $n(\text{醛}):n(\text{醇}) = 1:1.3$, 15 mL 环己烷作带水剂,反应 3 h 条件下,缩醛产率可达 92.1%;环己酮 0.10 mol, $n(\text{酮}):n(\text{乙二醇}) = 1:1.6$, 其它反应条件与缩醛反应条件一致时,缩酮产率可达 86.3%。

参 考 文 献

[1] Maki T, Iikawa S, Mogami G, *et al.* Efficient Oxidation of 1,2-Diols into α -Hydroxyketones Catalyzed by Organotin Compounds[J]. *Chem Eur J*, 2009, 15:5364-5370.

- [2] Li Z H, Su K M, Cheng B W, *et al.* Promotion of Organotin Modified SBA-15 in the Selective Carboxylation of BPA with DMC[J]. *Catal Commun*, 2011, (12): 932-935.
- [3] Kasna B, Dostal L, Cisarova I, *et al.* Structure and Catalytic Activity in Alcohol Acetylation[J]. *Organometallics*, 2007, **26**: 4080-4082.
- [4] Patai S, Rappoport Z. The Chemistry of Organic Silicon Compounds[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1989.
- [5] Gielen M, Davies A, Pannell K. Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications[M]. New York: John Wiley & Sons, Ltd., 2008.
- [6] Muhammad A, Mahboob A, Salma S, *et al.* Synthesis and Structure Elucidation of New Series of Organotin(IV) Esters with Bio-screening Activity and Catalytic Study[J]. *Inorg Chem Commun*, 2011, **14**: 5-12.
- [7] WANG Hongshe, YANG Jiankui, QIN Haicuo. Study on Synthetic Method of Acetal and Ketal Perfume[J]. *Guangxi Chem Ind*, 2000, **29**(4): 27-30 (in Chinese).
王宏舍, 杨建奎, 覃海错. 缩醛(酮)类香料的合成方法研究[J]. 广西化工, 2000, **29**(4): 27-30.
- [8] Thomas B, Ramu V G, Gopinath S, *et al.* Catalytic Acetalization of Carbonyl Compounds over Cation (Ce^{3+} , Fe^{3+} and Al^{3+}) Exchanged Montmorillonites and Ce^{3+} -Exchanged Y Zeolites[J]. *Appl Clay Sci*, 2011, (53): 227-235.
- [9] HE Xiaoli, LIN Sen, GUO Xuan, *et al.* Synthesis and Catalytic Properties of Tetraorganodistannoxanes Containing Silicon[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2007, **24**(11): 1268-1272 (in Chinese).
何小立, 林森, 郭璇, 等. 含硅四烷基二锡氧烷的合成及其催化性能[J]. 应用化学, 2007, **24**(11): 1268-1272.
- [10] LIN Sen, GUO Xuan, WANG Guoyong, *et al.* Study on Catalytic Synthesis of Esterification by Organotin Compounds Containing Silicon[J]. *Chem Reag*, 2006, **28**(6): 351-353 (in Chinese).
林森, 郭璇, 王国永, 等. 含硅有机锡化合物在酯化反应中的催化性能研究[J]. 化学试剂, 2006, **2**(6): 351-353.
- [11] LIN Sen, DENG Ruihong, LU Zhiqiang, *et al.* Synthesis and Characterization of Bis[(trimethylsilyl)methyl] Tin Arylcarboxylates[J]. *Chinese J Org Chem*, 2005, **25**(10): 1298-1301 (in Chinese).
林森, 邓瑞红, 卢志强, 等. 二(三甲硅亚甲基)锡二芳香羧酸酯的合成和结构表征[J]. 有机化学, 2005, **25**(10): 1298-1301.
- [12] LIN Sen, FU Zhifei, HE Xiaoli, *et al.* Synthesis, Structure and Antitumour Activity of Phenyl-(trimethylsilylmethyl) Tin Arylcarboxylates[J]. *Chinese J Org Chem*, 2006, **26**(6): 856-859 (in Chinese).
林森, 付志飞, 何小立, 等. 苯基(三甲基硅基亚甲基)锡化合物二芳香羧酸酯的合成、结构和抗癌活性[J]. 有机化学, 2006, **26**(6): 856-859.
- [13] An D, Peng Z, Orita A, *et al.* Organotin Perfluorooctanesulfonates as Air Stable Lewis Acid Catalysts: Synthesis, Characterization, and Catalysis[J]. *Chem Eur J*, 2006, **12**(6): 1642-1647.

Catalytic Activities of Dialkyltin Compounds Containing Silicon to the Condensation Reaction of Acetal(Ketal)-Alcohol

LIN Sen^{*}, GUO Yangyang, DENG Ruihong, HUANG Zhiqiang
(Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract The catalytic activities of ten dialkyltin compounds containing silicon were investigated through the condensation reaction of acetal(ketal)-alcohol. Factors such as amount of catalyst, reaction time, molar ratio of aldehyde(ketone) to alcohol and solvent kind were studied toward the yield of reaction. The results show that, except one catalyst, nine compounds are good in catalytic activities for the acetalization and ketalization. The yield reached 92% and 86% under optimal compounds: catalyst dosage was 1.4% based on the mass of the reactants, the molar ratio of the aldehyde to glycol was 1:1.3, ketone to glycol was 1:1.9, cyclohexane was used as the water carrying agent, and the reaction was refluxed for 3 h.

Keywords dialkyltin containing silicon, catalytic activity, acetalization, ketalization