

脱铝超稳 Y 沸石催化合成缩醛(酮)

张 敏* 蒋小平 王 琼

(零陵师范高等专科学校化学系 永州 425000)

关键词 醛, 酮, 缩醛, 缩酮, 脱铝超稳 Y 沸石

中图分类号: O621. 252

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001) 06-0484-03

缩醛(酮)类化合物是近十几年来发展起来的新型香料化合物,具有优于母体醛(酮)的花香,留香持久,香气类型多,化学性质稳定等特点. 缩醛(酮)也常用于有机合成的羰基保护或反应中间体,有时也用作反应溶剂. 缩醛(酮)合成反应的常用催化剂为无机酸(如 H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 等),但副反应多,腐蚀性强和易污染环境等缺点,使其使用受到限制. 近年来的研究表明,一些固体酸、 $\text{SnCl}_4^{[1]}$ 、 $\text{FeCl}_3^{[2]}$ 、铈酸 $^{[3]}$ 、 Ce^{4+} 离子交换的蒙脱土 $^{[4]}$ 等对缩醛(酮)反应有良好的催化作用,而且使后处理工艺简化. 分子筛作为催化剂由于其特殊的酸性和择形性在精细有机合成中获得了广泛的应用,在缩醛(酮)化反应中也表现出了良好的催化性能,如王存德等 $^{[5]}$ 用 HY 分子筛催化不同的醛(酮)与 1,2-丙二醇、乙二醇的缩合反应,得到了较高产率. 我们研究了用稀盐酸处理超稳 Y 沸石(简称 USY),得到不同硅铝比的脱铝超稳 Y 沸石(简称 DUSY),然后用于催化 T 蒎烯的异构化 $^{[6]}$ 反应和酸醇酯化反应 $^{[7]}$,效果很好. 本文将 DUSY 应用于催化缩醛(酮)反应,研究发现,该催化剂对缩醛(酮)反应具有良好的催化作用,生产工艺简单,产物易分离,且减少后处理操作,减少三废污染,产品质量好,催化剂易回收,并可重复使用.

催化剂与试剂: 催化剂 USY 原粉系湖南岳阳长岭炼油厂催化剂分厂产,脱铝操作按文献 $^{[8]}$ 方法用不同浓度的稀盐酸处理后,在 500°C 下灼烧 4~6 h 制得,按常规化学法测催化剂的 Al_2O_3 和 SiO_2 含量,并经 XRD 测其结晶保留程度和骨架硅铝比,环己酮、苯、甘油和甲醇均为分析纯试剂,其余为化学纯试剂. 季戊四醇在使用前经二次水重结晶,苯甲醛、庚醛、癸醛和十二醛在使用

前蒸馏.

醛(酮)与醇的缩合反应及产物分析: 在圆底烧瓶中加入 0.8 g 催化剂、0.1 mol 环己酮、0.16 mol 乙二醇和 8 mL 苯,装上分水器和冷凝管,电磁搅拌,在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ (油浴)下加热回流 40 min,反应完毕,进行产物分析.

季戊四醇缩醛用重结晶(双缩醛用 95% 乙醇作溶剂,单缩醛用苯作溶剂)提纯,按季戊四醇的投入量为准计算产率; GC 分析采用山东鲁南化工仪器厂生产的 SP-502 气相色谱仪, FID 检测器, SE_{54} $0.25\text{ mm}\times 30\text{ m}$,用标样对照定性,由色谱数据处理机按校正面积归一化法进行定量分析,按醛(酮)的投入量为准计算产率. 红外光谱用美国 NICOLET AVATAR-360 FT-IR 光谱仪测定.

结果与讨论

不同硅铝比催化剂催化性能比较: 采用未经脱铝的 USY 沸石和脱铝程度不同的 DUSY 沸石作催化剂. 由表 1 可见, DUSY 的催化活性明显

表 1 不同硅铝比催化剂催化性能比较

Tab. 1 Activity of the catalysts with different $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ in ketalization

Catalyst	$n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	Ketal yield/%
USY	5.62	42.7
DUSY-1	5.96	63.9
DUSY-2	6.75	69.4
DUSY-3	7.92	80.5
DUSY-4	8.60	88.7
DUSY-5	10.99	93.2

Reaction conditions: 0.8 g catalyst; $n(\text{cyclohexanone}):n(\text{glycol})=1:1.6$; 8 mL benzene; $100\sim 120^\circ\text{C}$; 40 min.

USY stands for ultrastable Y-type zeolite, DUSY dealuminated USY.

高于 USY,且随着 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 增加,催化活性增大,这说明催化剂的酸强度对反应的影响很大;另一方面,USY沸石经稀酸脱铝处理后,孔径增大,表面积增大,反应物可进入孔内在沸石的内、外表面上进行反应.因此,可以通过调节 USY的脱铝程度来制备合适的催化剂用于缩醛(酮)反应.

催化剂用量对缩醛(酮)化反应的影响: 选用 DUSY-5催化剂,考察催化剂用量对缩醛(酮)化反应的影响,其结果见表 2. 从表 2可看出,随着催化剂用量的增加,缩酮化反应速率加快,缩酮产率增大.

表 2 DUSY-5催化剂用量对缩酮化反应的影响

Tab. 2 The effect of DUSY-5 amount on the ketalization

DUSY-5/g	0.4	0.6	0.8	1.0
Ketal yield /%	63.9	82.8	93.2	95.1

Other reaction conditions see Tab. 1.

季戊四醇的缩醛化反应结果见表 3. 由于季戊四醇几乎不溶于热苯等大多数有机溶剂,而醛与季戊四醇生成的单缩醛溶于苯等有机溶剂中,它能很快地进一步与醛缩合生成双缩醛.因此,在异相反应中,即使用过量的季戊四醇,也只能得到双缩醛产物^[9,10]. 但季戊四醇溶于热 N,N -二甲基甲酰胺、二甲亚砜等少数极性溶剂,鉴于 N,N -二甲基甲酰胺易使 DUSY催化剂中毒而失去活性,故选用二甲亚砜作为制备季戊四醇单缩醛的溶剂.

表 3 DUSY-5催化季戊四醇与醛的缩合反应

Tab. 3 The acetalization of pentaerythritol with aldehydes over DUSY-5

Aldehyde	Diacetal		Monoacetal	
	Yield /%	mp / $^{\circ}\text{C}$	Yield /%	mp / $^{\circ}\text{C}$
Heptyl aldehyde	91.4	65.5~66	87.2	86~86.5
Decyl aldehyde	96.2	77.5~78	89.3	90~90.5
Dodecyl aldehyde	83.8	83~83.5	92.5	94~94.5

0.5 g catalyst; 100~120 $^{\circ}\text{C}$; 2 h; for diacetal $n(\text{pentaerythritol}):n(\text{aldehyde})=1:2$; 25 mL benzene; for monoacetal $n(\text{pentaerythritol}):n(\text{aldehyde})=1:1$; 25 mL dimethyl sulfoxide; 0.02 mol pentaerythritol.

柠檬醛的缩醛化反应: 将 DUSY-5催化剂与 10 mL山苍子油加热回流,结果见表 4. 用气相色谱,以橙花醛、香叶醛、橙花醛 1,2-丙二醇缩醛和香叶醛 1,2-丙二醇缩醛 4种标样分别对反应物和产物定性,由色谱数据处理机按校正面积归一

化法进行定量分析. 色谱分析条件: 柱温 140 $^{\circ}\text{C}$, 气化室温度 230 $^{\circ}\text{C}$,柠檬醛含量为 72.9%,其中橙花醛 30.9%,香叶醛 42.0%. 柠檬醛有橙花醛(顺式)和香叶醛(反式)两种异构体,前者醛基与体积较大的异己烯基处于同一侧,它的转动会妨碍醛基与催化中心作用和与 1,2-丙二醇反应;而香叶醛的醛基与甲基处于同一侧,位阻较小,故缩醛反应速率较快.

表 4 DUSY-5催化柠檬醛与 1,2-丙二醇的缩醛化反应结果

Tab. 4 The acetalization yield of 1,2-propanediol with aldehydes over DUSY-5

Time /h	With neral /%	With geranial /%
0.5	46.3	54.2
1.0	63.2	67.1
2.0	78.3	81.1
3.0	84.8	86.1
4.0	90.5	92.1
6.0	93.4	95.0

0.4 g catalyst; $V(\text{citra}) : V(1,2\text{-propanediol}) = 10:3$; 10 mL benzene; 100~120 $^{\circ}\text{C}$.

从表 5可以看出,DUSY催化剂对苯甲醛的环缩醛化反应特别有效,催化剂用量少(约为反应物质量的 2%),反应速率快,但生成非环缩醛的反应速率要慢得多,这是因为五元环和六元环张力小,很稳定;再则,甲醇的沸点低,反应温度低,与水互溶,不能用带水剂除水.

表 5 DUSY-4催化苯甲醛与醇的缩醛化反应结果

Tab. 5 The acetalization of alcohols with benzaldehyde over DUSY-4

Acetal yield /%		Acetal yield /%	
Glycol	95.5	Glycerin	82.7
1,2-Propanediol	98.3	Methanol	34.5

0.4 g catalyst; 0.05 mol benzaldehyde; 0.06 mol alcohol (0.5 mol methanol); 8 mL benzene; 100~120 $^{\circ}\text{C}$; 30 min.

催化剂的重复使用: 在合成环己酮与乙二醇的缩酮中考察了 DUSY的重复使用情况. 分离出的催化剂不经处理重复使用 5次后,仍具有较高的催化活性,其缩酮转化率为 62.2%;若将使用 5次后的催化剂用蒸馏水洗涤后,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 马福炉中灼烧 5 h,即可使催化活性完全恢复.

合成的季戊四醇单双缩醛、环己酮乙二醇缩酮经红外光谱分析,前者的红外光谱数据与文献[9,10]一致,后者的红外光谱图与其结构相符.

参 考 文 献

1

HAN Ying (韩颖), SHAO Zuo-Fan(邵作范), LI Ming-Yang(李明阳). *Huaxue Shiji*(化学试剂), 1988, **20**(1): 51

2

YU Shan-Xin(俞善信), PENG Hong-Yang(彭红阳). *Xiandai Huagong* (现代化工), 1994, **14** (12): 29

3

TIAN Zhi-Xin(田志新), GONG Jian(龚健), LI Ju-Ren(李菊仁). *Jingxi Shiyou Huagong*(精细石油化工), 2000, (2): 23

4

Tateiwa J I, Horiuchi H, Uemura S. *J Org Chem*, 1995, **60**(13): 4039

5

WANG Cun-De(王存德), QING Wen-Yuan(钱文元). *Huaxue Shijie*(化学世界), 1993, **34**(1): 20

6

YUAN Xian-You(袁先友), YIN Du-Lin(尹笃林), LI Qian-He(李谦和), *et al.* *Fenzi Cuihua*(分子催化), 1996, **10**(6): 435

7

YUAN Xian-You(袁先友), ZHANG Min(张敏). *Xiangtan Daxue Ziran Kexue Xuebao*(湘潭大学自然科学学报), 1997, **19**(3): 81

8

LI Qiao-Ling(李巧玲). *Hunan Shifan Daxue Ziran Kexue Xuebao*(湖南师范大学自然科学学报), 1999, **22**(1): 45

9

WANG Guan-Wu(王官武), YUAN Xian-You(袁先友), LIU You-Cheng(刘有成). *Yingyong Huaxue*(应用化学), 1994, **11**(1): 114

10

WANG G W, YUAN X Y, LIU Y C, *et al.* *J Am Oil Chem Soc*, 1994, **71**(7): 727

Catalytic Synthesis of Acetals and Ketals
over Dealuminated USY Catalysts

ZHANG Min^{*}, JIANG Xiao-Ping, WANG Qiong
(Department of Chemistry, Lingling Teachers' College, Yongzhou 425000)

Abstract The acetalization and ketalization of various aldehydes and ketones with alcohols by using dealuminated USY (ultrastable Y-type zeolite) as catalyst were studied. The influences of silica/alumina ratio in the catalyst, catalyst amount and reaction time on the reaction were investigated. It is showed that the dealuminated USY is a high active catalyst for acetalization and ketalization and its high activity can be readily returned to original by heating at 500℃ for 5 hours.

Keywords aldehyde, ketone, acetalization, ketalization, dealuminated USY

关于举行第十一次全国电化学会议的第一轮通知

第十一次全国电化学会议初步定于 2001年 10月在南京市举行,会议由中国科学院长春应用化学研究所和南京师范大学联合承办。此次会议是 21世纪和新千年的第一次全国电化学会议,将反映我国电化学基础研究和应用基础研究的最新进展,除按专题进行学术交流外,还将对电化学领域研究前沿问题安排大会报告。热烈欢迎各高等院校、研究所和企业从事电化学研究和应用的人员参加,也希望各单位推荐或自荐大会报告的题目。愿大家一起努力,开好这次大会,以共同促进我国电化学事业的发展。

一、征文内容

1. 电化学基础研究; 2. 化学电源(化学与物理电源学会决定交流主题为化学电源新材料); 3. 金属腐蚀与防腐; 4. 生物电化学及有机电化学; 5. 电分析和传感器; 6. 电沉积与电解; 7. 新材料和新技术; 8. 其它(将根据来稿情况另列主题)。(下转 508页)