

二氧化钛负载磷钨钼杂多酸 催化合成丁醛乙二醇缩醛

白爱民, 王作特, 杨水金

(湖北师范学院 化学与环境工程系, 湖北 黄石 435002)

摘要:采用浸渍法制备了二氧化钛负载磷钨钼杂多酸催化剂 $H_3PW_6Mo_6O_{40}/TiO_2$, 该催化剂的适宜制备条件为: 原料质量比 $m(TiO_2):m(H_3PW_6Mo_6O_{40})=1:1$, 水的用量 30 mL, 浸渍时间 12 h, 活化温度 $150^\circ C$ 。以 $H_3PW_6Mo_6O_{40}/TiO_2$ 为催化剂, 对以丁醛与乙二醇为原料合成丁醛乙二醇缩醛的反应条件进行了研究, 较系统地研究了丁醛与乙二醇摩尔比、催化剂用量、反应时间对收率影响。实验结果表明, 在 $n(\text{丁醛}):n(\text{乙二醇})=1.0:1.4$ 、催化剂用量占反应物料总质量的 0.8%、反应时间 1.5 h 的条件下, 丁醛乙二醇缩醛的收率达 51.3%。

关键词:丁醛乙二醇缩醛; $H_3PW_6Mo_6O_{40}/TiO_2$; 催化; 缩醛反应

中图分类号: TQ426.91; TQ413.26 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2714(2007)04-0067-04

0 引言

缩醛(酮)是一类重要化合物, 通常用于保护羰基或作为合成中间体^[1], 同时还是一类有广泛用途的香料^[2]。丁醛乙二醇缩醛, 它有新鲜的果香香气, 并有苹果香韵, 可用于多种日化香精配方中。其传统的合成方法是在无机酸催化下由丁醛与乙二醇合成, 但该方法存在副反应多, 产品纯度不高, 设备腐蚀严重, 后处理中含有大量的酸性废水, 造成环境污染等缺点。随着人民生活水平的提高, 对香精和食品的质量以及环境保护也提出了越来越高的要求。因此, 研究和开发合成缩醛(酮)的方法具有一定的意义。同时随着石油化工的发展, 我国乙二醇的产量与日俱增, 因此开发乙二醇的应用有着广阔的前景。文献报道一些路易斯酸^[3], 分子筛^[4], 蒙脱土^[5]等固体酸催化剂对缩醛(酮)反应具有良好的催化作用。新型环保酯化反应催化剂杂多酸及其盐类因其酸性氧化还原性易调节, 利于催化剂的设计等特点, 在催化领域内日益受到科学工作者的关注^[6-8]。以二氧化钛为载体, 将具有催化活性的杂多酸掺杂其中, 可增大杂多酸的比表面积, 提高其催化活性。作者通过实验发现 $H_3PW_6Mo_6O_{40}/TiO_2$ 催化剂对缩醛反应具有良好的催化活性, 本文对该催化剂 $H_3PW_6Mo_6O_{40}/TiO_2$ 催化合成丁醛乙二醇缩醛进行了研究, 得到了较理想的结果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环己酮, 丁醛, 乙二醇, 1,2-丙二醇, 四氯化钛, 氨水均为分析纯, 磷钨钼酸自制, 实验用水均为二次蒸馏水; 标准磨口中量有机制备仪; PHS-2 型酸度计; PKW-III 型电子节能控温仪; Abbe 折光计。

收稿日期: 2006-12-05

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2005ABA053)

作者简介: 白爱民(1969—), 女, 湖北省蕲春人, 实验师, 主要从事钨化学及其应用方面的研究。

Nicolet 5DX 型傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司产,液膜法);MERCURY - VX 300 核磁共振波谱仪(CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标)。

1.2 催化剂的制备及正交实验方案

TiO₂ 的制备:取一定量的 TiCl₄ 溶液用 NH₃ · H₂O(*w*(NH₃) = 12%) 水解至溶液呈碱性,控制 pH 为 8~9,沉淀完全,静置 24h 后抽滤,用蒸馏水洗涤滤饼至无 Cl⁻ 离子存在(用 0.1 mol/L 的 AgNO₃ 检验),将滤饼于 105 °C 下烘干并研细,备用。

H₃PW₆Mo₆O₄₀ 的制备:量取 100 mL 二次蒸馏水置于三颈瓶(500 mL)中,称取 7.26g(0.03 mol) Na₂MoO₄ · 2H₂O 和 9.9g(0.03 mol) Na₂WO₄ · 2H₂O 倒入三颈瓶中,搅拌加热至沸,取 1.79g(0.005mol) Na₂HPO₄ · 12H₂O 搅拌溶解并加热至沸,30min 左右后开始滴加 6 mol · L⁻¹ 盐酸至 pH 值为 1,再加热回流 5 h,冷却至 60°C 左右后冰浴,溶液转入分液漏斗中加 30mL 左右的乙醚充分振荡,向其中滴加约 30mL 1:1 的硫酸至无油状物析出,分出下层油状物置于蒸发皿中,加入 3 滴~5 滴二次蒸馏水,1d~2d 后析出淡黄绿色晶体。对所制得磷钨钼酸用 XRD 和 IR 谱确证。

分别按 TiO₂:H₃PW₆Mo₆O₄₀ 一定质量比称取一定量的活性载体 TiO₂,加入到磷钨钼酸水溶液中浸渍 12h~36 h。小火蒸干后,在马弗炉内活化 3 h。影响催化剂 H₃PW₆Mo₆O₄₀/TiO₂ 制备因素主要有 *m*(TiO₂):*m*(H₃PW₆Mo₆O₄₀) 的值 *A*,水的用量 *B*,浸渍时间 *C* 和活化温度 *D*,本文采用四因素(*A*,*B*,*C*,*D*)三水平(1,2,3)的正交实验法 L₉(3⁴),考察了四因素对 H₃PW₆Mo₆O₄₀/TiO₂ 制备的影响,正交实验结果及分析详见表 1 和表 2。

表 2 正交试验 L₉(3⁴) 结果与分析

实验编号	因素*				收率/%
	A	B	C	D	
1	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	83.7
2	A ₁	B ₂	C ₂	D ₂	81.4
3	A ₁	B ₃	C ₃	D ₃	79.8
4	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃	79.5
5	A ₂	B ₂	C ₃	D ₁	84.0
6	A ₂	B ₃	C ₁	D ₂	83.3
7	A ₃	B ₁	C ₃	D ₂	80.1
8	A ₃	B ₂	C ₁	D ₃	81.1
9	A ₃	B ₃	C ₂	D ₁	82.4
k ₁	244.9	243.3	248.1	250.1	
k ₂	246.8	246.5	243.3	244.8	
k ₃	243.6	245.5	243.9	240.4	
K ₁	81.6	81.1	82.7	83.4	
K ₂	82.3	82.2	81.1	81.6	
K ₃	81.2	81.8	81.3	80.1	
R	1.1	1.1	1.6	3.3	

表 1 正交试验 L₉(3⁴) 的因素和水平

实验编号	因素*			
	A	B	C	D
1	1: 0.5	20	12	150
2	1: 1	30	24	250
3	1: 2	40	36	350

* A: *m*(TiO₂):*m*(H₃PW₆Mo₆O₄₀); B: 水的用量(mL); C: 浸渍时间/h; D: 活化温度/°C

* A: *m*(TiO₂):*m*(H₃PW₆Mo₆O₄₀); B: 水的用量(mL); C: 浸渍时间/h; D: 活化温度/°C

以 H₃PW₆Mo₆O₄₀/TiO₂ 催化合成环己酮 1,2 - 丙二醇缩酮为探针反应,探针反应条件为:*n*(环己酮):*n*(1,2 - 丙二醇) = 1:1.4,催化剂用量为反应物料总质量的 1.4%,环己烷 10 mL,反应时间 50 min。在下表正交实验的优化条件下,环己酮 1,2 - 丙二醇缩酮的收率可达 84.0%。

由表 2 可知,四个因素中以活化温度对反应的影响最为明显,其大小顺序为 *D* > *C* > *A* = *B*。由位级分析可知,最佳的位级组合是 A₂B₂C₁D₁。由此可以得出 H₃PW₆Mo₆O₄₀/TiO₂ 的制备的优化条件为:分别按 TiO₂:H₃PW₆Mo₆O₄₀ = 1:1 质量比称取活性载体 TiO₂,加入到 30mL 磷钨钼酸水溶液中浸渍 12 h。小火蒸干后,在马弗炉内 150 °C 活化 3 h。

1.3 催化合成丁醛乙二醇缩醛的操作方法

在 100mL 三颈瓶中按一定计量比加入丁醛,乙二醇,带水剂和一定量的催化剂,装上温度计、分水器和回流冷凝管,加热回流分水,至几乎无水分出为止,稍冷,放出水层。将有机层合并后,依次用饱和食盐水和蒸馏水洗涤,再用无水 MgSO₄ 干燥后,进行常压蒸馏,先收集前馏分,再收集沸程为 128°C 左右的馏分,即得无色透明具有果香味的液体产品,测定折光率,称量计算收率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

红外光谱检测结果表明: $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 的 IR 特征吸收峰为 1401cm^{-1} , $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的吸收峰位置分别位于 1072cm^{-1} , 978cm^{-1} , 879cm^{-1} , 792cm^{-1} , 599cm^{-1} , 518cm^{-1} , 而催化剂 $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 的吸收峰位置分别为 1420cm^{-1} , 1072cm^{-1} , 978cm^{-1} , 885cm^{-1} , 798cm^{-1} . 在制得的催化剂 $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 中, 具有 $\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}^{3-}$ 阴离子的四个特征吸收峰, 且位于 1401cm^{-1} 处表征 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 伸缩振动的吸收峰迁移至 1420cm^{-1} 处, 且强度大为减弱, 证明杂多酸离子已被固载, 且其固载的杂多酸阴离子仍保持了 Keggin 结构的基本骨架。

2.2 合成丁醛乙二醇缩醛反应条件的优化

在固定丁醛用量为 0.20mol 的情况下, 该反应的影响因素主要有醛醇物质的量比 A , 催化剂用量 B , 带水剂用量 C 和反应时间 D , 本文采用四因素 (A, B, C, D) 三水平 ($1, 2, 3$) 的正交实验法 $L_9(3^4)$, 考察了四因素对合成丁醛乙二醇缩醛的影响, 结果分别见表 3 和表 4。

表 4 正交试验 $L_9(3^4)$ 结果与分析

实验编号	因素*				收率/%
	A	B	C	D	
1	A_1	B_1	C_1	D_1	65.9
2	A_1	B_2	C_2	D_2	65.1
3	A_1	B_3	C_3	D_3	60.3
4	A_2	B_1	C_2	D_3	49.1
5	A_2	B_2	C_3	D_1	61.2
6	A_2	B_3	C_1	D_2	54.7
7	A_3	B_1	C_3	D_2	44.8
8	A_3	B_2	C_1	D_3	68.1
9	A_3	B_3	C_2	D_1	11.4
K_1	191.3	159.8	188.7	138.5	
K_2	165.0	194.4	125.6	164.6	
K_3	124.3	126.4	166.3	177.5	
k_1	63.8	53.3	62.9	46.2	
k_2	55.0	64.8	41.9	54.9	
k_3	41.4	42.1	55.4	59.2	
R	22.4	22.7	21.0	13.0	

表 3 正交试验 $L_9(3^4)$ 的因素和水平

水平	因素*			
	A	B	C	D
1	1: 1.4	0.6	8	30
2	1: 1.5	0.8	10	60
3	1: 1.6	1.0	12	90

* A: $n(\text{丁醛}):n(\text{乙二醇})$; B: 催化剂用量(%); C: 带水剂环己烷用量/mL; D: 反应时间/min

* A: $n(\text{丁醛}):n(\text{乙二醇})$; B: 催化剂用量/%; C: 带水剂环己烷用量/mL; D: 反应时间/min

由表 2 可知, 四个因素中以催化剂用量对反应的影响最为明显, 其大小顺序为 $B > A > C > D$. 由位级分析可知, 最佳的位级组合是 $A_1B_2C_1D_3$, 亦即适宜的反应条件是 $n(\text{丁醛}):n(\text{乙二醇}) = 1:1.4$, 催化剂用量为反应物料总量的 0.8% , 带水剂环己烷的用量为 8mL , 反应时间 90min , 产品收率可达 51.3% .

2.3 催化机理

$\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 催化合成丁醛乙二醇缩醛的反应机理可能是按下述过程进行的。首先是 H^+ 进攻羰基形成碳正离子, 进而受亲核试剂(乙二醇)进攻, 生成半缩醛, 半缩醛在 H^+ 的催化下生成丁醛乙二醇缩醛。此外, 也可能是由于杂多阴离子 $\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}^{3-}$ 易于和碳正离子形成稳定的离子对, 从而降低了反应的活化能所致^[8]。

2.4 产品分析鉴定

按本法制得丁醛乙二醇缩醛产物的主要红外光谱数据 ν/cm^{-1} (IR, 液膜法): $1146, 1123, 1057, 1023$ 和 946 , 与文献[9]报道的丁醛乙二醇缩醛样品的红外光谱数据基本一致。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): $4.60 \sim 4.62$ (m, 1H, CH), $3.83 \sim 3.95$ (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $1.63 \sim 1.88$ (m, 2H, CH_2), $1.25 \sim 1.36$ (m, 2H, CH_2), 0.96 (t, 3H, CH_3)。由 IR 和 $^1\text{H NMR}$ 数据可确认产物为丁醛乙二醇缩醛的结构。产物的折光率 n_D^{20} 为 1.4189 , 与文献值^[9] (n_D^{20} 为 1.4182) 基本相符, 产品为无色透明液体。

3 结论

采用浸渍法制备了二氧化钛负载磷钨钼杂多酸催化剂 $H_3PW_6Mo_6O_{40}/TiO_2$, 该催化剂的适宜制备条件为: 原料质量比 $m(TiO_2):m(H_3PW_6Mo_6O_{40}) = 1:1$, 水的用量 30 mL, 浸渍时间 12 h, 活化温度 150℃.

以 $H_3PW_6Mo_6O_{40}/TiO_2$ 合成丁醛乙二醇缩醛的适宜条件为: $n(\text{丁醛}):n(\text{乙二醇}) = 1:1.4$, 催化剂用量为反应物料总量的 0.8%, 带水剂环己烷的用量为 8mL, 反应时间 1.5 h. 上述条件下, 产品收率可达 51.3%. $H_3PW_6Mo_6O_{40}/TiO_2$ 催化剂对合成丁醛乙二醇缩醛具有催化活性较高、工艺流程简单、催化剂用量少、反应时间短等优点, 具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Loader C E, Anderson Hugh J. Pyrrole chemistry part XX: synthesis of pyrrole acetals [J]. *Synthesis*, 1978, (3): 295 ~ 297.
- [2] Bruns K, Conrad J, Steigel A. Stereochemistry of cyclic compounds I [J]. *Tetrahedron*, 1979, 35: 2523 ~ 2530.
- [3] Hanzlik R P, Leinwetter M. Reactions of epoxides and carbonyl compounds catalyzed by anhydrous copper sulfate [J]. *J Org Chem*, 1978, 43(3): 438 ~ 440.
- [4] 王存德, 钱文元. 分子筛催化合成缩醛(酮)的研究[J]. *化学世界*, 1993, (1): 20 ~ 22.
- [5] Li T S, Li S H, Li J T, et al. Efficient and convenient procedures for the formation and cleavage of steroid acetals catalyzed by montmorillonite K 10 [J]. *Chinese Chemical Letters*, 1996, 7(11): 975 ~ 978.
- [6] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [7] 胥勃, 吴越. 杂多酸(盐) - 一种多用途催化剂[J]. *化学通报*, 1985, (4): 34 ~ 40.
- [8] 柳士忠, 王恩波. 杂多化合物的酸性[J]. *大学化学*, 1995, 10(1): 28 ~ 30.
- [9] 王存德, 杨新华, 钱文元. 固体超强酸 TiO_2/SO_4^{2-} 催化合成缩醛(酮) [J]. *精细化工*, 1992, 9(1): 4 ~ 6.

Catalytic synthesis of butyraldehyde glycol acetal with

$H_3PW_6Mo_6O_{40}/TiO_2$

BAI Ai-min, WANG Zuo-te, YANG Shui-jin

(Department of Chemistry and Environmental Engineering,
Hubei Normal University, Huangshi 435002, China)

Abstract: A new environmental friendly catalyst, $H_3PW_6Mo_6O_{40}/TiO_2$ was prepared. The optimum conditions have been found, that is, mass ratio of $m(TiO_2):m(H_3PW_6Mo_6O_{40})$ is 1/1.0, volume of water is 30mL, the soaked time is 12 h, and activated temperature is 150℃. $H_3PW_6Mo_6O_{40}/TiO_2$ was used as catalyst in catalytic synthesis of butyraldehyde glycol acetal. Effects of $n(\text{butyraldehyde}):n(\text{glycol})$, catalyst dosage and reaction time on yield were investigated. Optimal conditions were: $n(\text{butyraldehyde}):n(\text{glycol}) = 1.0:1.4$; mass fraction of catalyst to reactants, 0.8%; reaction time, 1.5 h and cyclohexane as water-stripped reagent, 8 mL. Under these conditions, yield of butyraldehyde glycol acetal was 51.3%.

Key words: butyraldehyde glycol acetal; $H_3PW_6Mo_6O_{40}$; TiO_2 ; catalysis; acetalation