

SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸催化醇 与甲缩醛反应的研究

王志亮, 邢攸燕, 高文斌

(山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 采用沉淀-浸渍法制备了 SO₄²⁻/ZrO₂ 和 SO₄²⁻/TiO₂ 两种 SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸催化剂, 将其用于催化醇羟基与甲缩醛的甲氧基甲基化反应。分别选用伯醇、仲醇和二醇与甲缩醛反应, 考察了硫酸浸渍浓度和催化剂焙烧温度对催化剂活性的影响。结果表明: SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸催化剂在温和条件下能有效催化醇与甲缩醛反应, 生成目的产物; 不同类型的醇与甲缩醛反应的难易程度有较大的区别, 由易到难的顺序为: 伯醇, 仲醇, 二醇。
关键词: 醇的甲氧基甲基化; SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸; 空间效应

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2012)01-0071-04

Study on Methoxymethylation of Alcohols Catalyzed by SO₄²⁻/M_xO_y Solid Superacid

WANG Zhiliang, XING Youyan, GAO Wenbin

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qindao, Shandong 266590, China)

Abstract: Two kinds of sulfated metal oxides SO₄²⁻/TiO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂ were prepared by means of precipitation immersing method. The experiments for the methoxymethylation of alcohols with dimethoxymethane (MOM) catalyzed by the catalysts were carried out. The influence of the preparation conditions including sulfuric concentration and calcinations temperature on the catalytic activity was tested. The result displays a significant steric effect on the MOM product yield with a preferential order of primary alcohol, secondary alcohol and dibasic alcohol.

Key words: methoxymethylation of alcohols; SO₄²⁻/M_xO_y solid superacid; steric effect

固体超强酸是一种新型酸性催化材料, 其酸强度是 100% 硫酸的 10 000 倍以上, 且具有制备简单、热稳定性好、催化活性高、易与产物分离和不腐蚀设备等优点, 已成为国内外固体酸催化剂研究的热点^[1]。而该催化剂应用于醇羟基甲氧基甲基化的报道较少。

羟基在有机合成中活性较高, 通常利用甲氧基甲基醚保护醇和酚^[2]。先前甲氧基甲基化反应使用的试剂为氯甲基甲醚, 由于它的强致癌性逐步被淘汰。现最常用的是甲缩醛和醇的缩合。

当前, 用于此反应的催化剂一般有全氟磺酸-H 树脂, 五氧化二磷, 膨胀石墨, Li/Br/p-甲苯磺酸, FeCl₃/3A 分子筛, 碘代三甲基硅烷等。虽然它们能有效催化反应, 但存在反应温度高, 含腐蚀性卤化物, 价格贵且不易回收等缺点。本研究制备了 SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸 SO₄²⁻/ZrO₂ 和 SO₄²⁻/TiO₂, 并对其进行了红外表征 (infrared radiation, IR)。用于催化醇羟基的甲氧基甲基化反应 (methoxymethylation of alcohols, MOM)。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

美国 Thermo Fisher 公司生产的红外光谱仪; 鲁南瑞虹公司生产的 SP-6890 型气相色谱仪; 龙口市电炉

收稿日期: 2011-10-11

作者简介: 王志亮 (1963—), 男, 山东德州人, 教授, 博士, 主要从事催化反应工程方面的研究。

E-mail: wangzhiliang@sdust.edu.cn

制造厂生产的马弗炉;郑州杜甫仪器厂生产的 SHB-3 型循环水多用真空泵;龙口市电炉总厂生产的真空干燥箱;金坛市双捷实验仪器厂生产的 DHT 型磁力搅拌电热套。

ZrOCl₂ · 8H₂O、TiCl₄ · NH₃ · H₂O、浓硫酸、苯甲醇、异丙醇、乙二醇等均为分析纯。甲缩醛(含少量水),0.1 mol/L 硝酸银溶液。

1.2 沉淀-浸渍法制备 SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸

SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸催化剂的制备参照文献[3]—文献[5]。其一般制备工艺流程见图 1。

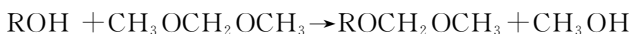
虽然 SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸催化剂的制备工艺简单,但影响催化剂性能的因素却很多,包括金属氧化物的性质、沉淀条件、H₂SO₄ 的浓度、焙烧温度等。据研究^[6],影响催化剂活性的主要因素是 H₂SO₄ 的浓度和焙烧温度。

1.3 催化剂红外光谱表征

各催化剂样品的红外光谱表征采用 KBr 压片法。将少量 KBr 晶体颗粒、固体酸催化剂粉末按一定的质量比在玛瑙研钵中充分研细。然后压制成透明薄片,在红外光谱仪下获得红外谱图。

1.4 醇羟基甲氧基甲基化反应

MOM 反应在常压回流条件下进行。不同的醇与甲缩醛以一定的摩尔比进行反应,催化剂用量约占反应物 4%~5%(质量含量)。反应一定时间后,冷至常温,过滤,催化剂可再次利用。产物用 SP-6890 型气相色谱仪进行分析。反应方程式为:



2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

SO₄²⁻/ZrO₂ 和 SO₄²⁻/TiO₂ 两种固体超强酸的红外谱图如图 2,图 3 所示。

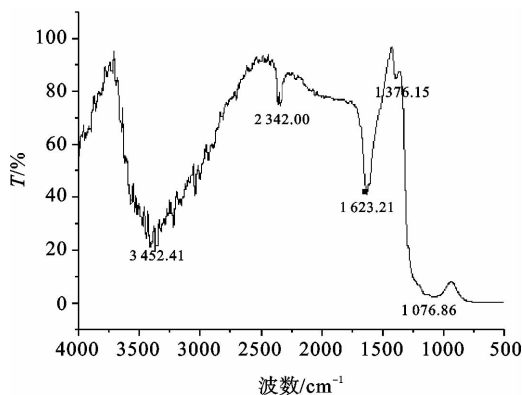


图 2 最佳制备条件下 SO₄²⁻/ZrO₂ 的红外图谱

Fig. 2 IR spectra of SO₄²⁻/ZrO₂ in the best preparation conditions

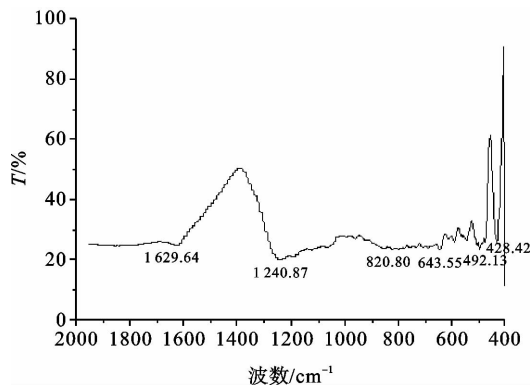


图 3 最佳制备条件下 SO₄²⁻/TiO₂ 的红外图谱

Fig. 3 IR spectra of SO₄²⁻/TiO₂ in the best preparation conditions

由图 2 可知,所制备的超强酸催化剂 SO₄²⁻/ZrO₂ 在 1 200~900 cm⁻¹ 内均有一个宽化的吸收峰,具备超强酸的高活性。吸收曲线在 1 376.15 cm⁻¹ 内有一个较弱的吸收峰,是 S=O 对称伸缩振动的特征频率,在 1 076.86 cm⁻¹ 处有一较强的宽化峰,这个特征峰为 S=O 反对称伸缩振动的结果,且符合 SO₄²⁻/M_xO_y 超强

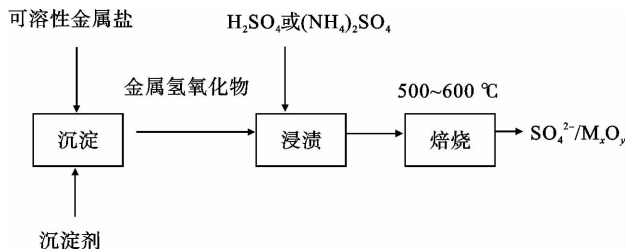


图 1 SO₄²⁻/M_xO_y 型固体超强酸制备工艺流程

Fig. 1 Process flow of preparing SO₄²⁻/M_xO_y solid superacid

酸桥式双配位结构的 S=O 特征频率。在不同条件下制备的超强酸其 IR 吸收曲线又有所区别。

由图 3 可知,SO₄²⁻/TiO₂ 超强酸催化剂在 1 240.87 cm⁻¹ 处吸收较强,说明该固体超强酸中含有无机双齿螯合物,其结构中的 O=S=O 键主要是离子型的,但含部分共价键性质。在 820.80 cm⁻¹ 处有较弱的吸收峰,为 O—S—O 对称伸缩振动。共价性越强,则酸性增强。说明所制备催化剂均具有较强酸性。

2.2 MOM 反应活性评价

反应活性评价工艺参数:常压回流,醇与甲缩醛的摩尔比 1:3,催化剂含量 4%,反应时间 3 h。反应完毕冷至常温过滤,产物用 SP-6890 气相色谱进行分析。两种催化剂的活性评价结果分别如表 1、表 2 所示。

表 1 SO₄²⁻/ZrO₂ 催化醇与甲缩醛的反应

Tab. 1 Methoxymethylation of alcohols and DMM catalyzed by SO₄²⁻/ZrO₂

| 序号 | 醇 | 催化剂制备条件 | | MOM 醚产率/% |
|----|-----|---|-----|-----------|
| | | c(H ₂ SO ₄)/(mol·L ⁻¹) | T/℃ | |
| 1 | 异丙醇 | 1.0 | 625 | 18.65 |
| 2 | 异丙醇 | 1.0 | 550 | 23.80 |
| 3 | 异丙醇 | 0.5 | 550 | 32.51 |
| 4 | 异丙醇 | 0.5 | 625 | 25.50 |

表 2 SO₄²⁻/TiO₂ 催化醇与甲缩醛的反应

Tab. 2 Methoxymethylation of alcohols and DMM catalyzed by SO₄²⁻/TiO₂

| 序号 | 醇 | 催化剂制备条件 | | MOM 醚产率/% |
|----|-----|---|-----|-----------|
| | | c(H ₂ SO ₄)/(mol·L ⁻¹) | T/℃ | |
| 1 | 苯甲醇 | 1.0 | 625 | 10.85 |
| 2 | 苯甲醇 | 1.0 | 525 | 15.74 |
| 3 | 苯甲醇 | 0.5 | 525 | 51.17 |
| 4 | 苯甲醇 | 0.5 | 625 | 11.06 |

从表 1、表 2 可以看出,不同制备条件对产品收率有较大的影响。采用 H₂SO₄ 做浸渍液,SO₄²⁻/TiO₂ 固体超强酸在浸渍浓度为 0.5 mol/L,焙烧温度为 525℃ 时催化活性较好。SO₄²⁻/ZrO₂ 在浸渍浓度为 0.5 mol/L,焙烧温度为 550℃ 时催化活性较好。

2.3 醇的分子结构对 MOM 反应的影响

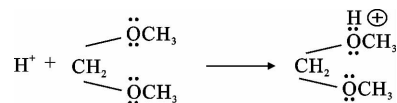
为了考察不同类型的醇对 MOM 反应的影响,选用催化活性较好的 SO₄²⁻/TiO₂ 作催化剂,在相同的工艺条件下进行试验。具体工艺参数为:醇与甲缩醛的摩尔比 1:3,催化剂含量 4%,反应时间 3 h。实验结果见表 3。

从表 3 可以看出,三种不同类型醇的 MOM 反应的产物收率大小顺序为:伯醇,仲醇,二醇。

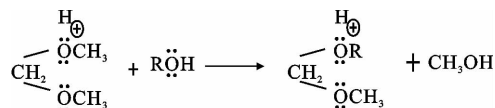
2.4 催化反应机理探讨

依据反应结果,推测 MOM 反应的可能机理为:

第一步酸性催化剂使甲缩醛质子化形成氧鎓离子(I);



第二步醇吸附到氧鎓离子(I)中亚甲基的碳原子上,生成甲醇和氧鎓离子(II);



第三步氧鎓离子(II)脱去质子,分解生成甲氧基甲基化醚,并重新生成催化剂。

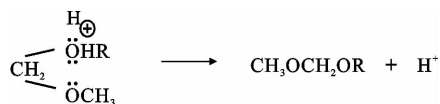


表 3 SO₄²⁻/TiO₂ 催化不同醇与甲缩醛的反应

Tab. 3 Methoxymethylation of different alcohols with DMM catalyzed by SO₄²⁻/TiO₂

| 序号 | 醇 | 催化剂 | 反应时间/h | MOM 醚产率/% |
|----|-----|---|--------|-----------|
| 1 | 苯甲醇 | SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ | 3 | 51.17 |
| 2 | 异丙醇 | SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ | 3 | 26.26 |
| 3 | 乙二醇 | SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ | 3 | 24.97 |

实验中使用过量甲缩醛,既作反应物又作溶剂,反应的第一步可能是通过 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型催化剂中的 Brønsted 酸位进行甲缩醛的质子化以生成氧鎓离子(I),然后醇吸附到氧鎓离子(I)中的亚甲基碳原子上,以生成甲醇和氧鎓离子(II)。第二步中,反应进程受醇中较大烷基的空间影响。通过醇的大烷基基团和氧鎓离子(I)两个甲氧基基团之间的斥力形成空间效应,导致了在仲醇、二醇产品的较低产量。机理表明,相比催化剂结构本身,这种空间效应对醇的甲氧基甲基化有更大影响。

3 结论

$\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸催化剂可以有效催化醇羟基的 MOM 反应,醇烷基的空间效应对 MOM 产率有较大影响,由大到小的顺序为:伯醇,仲醇,二醇。由反应机理推测,这种空间效应主要取决于体积大的醇和甲缩醛之间的空间位阻,而不是催化剂的结构。

制备的两种固体超强酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$,酸性较强,催化反应速度快,易于分离,能够在有机合成中实现对羟基的保护。

参考文献:

- [1] 杨颖. $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 固体酸催化剂研究进展[J]. 广东化工, 2007, 34(9): 39-43.
YANG Ying. Development on research of $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ solid acid catalyst[J]. Guangdong Chemistry, 2007, 34(9): 39-43.
- [2] MOGHADAM M, TANGESTANINEJAD S, MIRKHANI V, et al. Highly efficient and selective methoxymethylation of alcohols and phenols catalyzed by reusable $\text{ZrO}(\text{OTf})_2$ under solvent-free conditions[J]. Monatshefte für Chemie, 2010, 141(6): 641-647.
- [3] ARATA K. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes[J]. Applied Catalysis, 1996, 146(1): 3-32.
- [4] 曾健青, 钟炳, 罗庆云, 等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 超强酸催化剂的结构表征[J]. 石油化工, 1994(11): 720-726.
ZENG Jianqing, ZHONG Bing, LUO Qingyun, et al. The structural characterization of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ superacid catalyst[J]. Petrochemical, 1994(11): 720-726.
- [5] 蒋文伟. 超强酸催化剂的研究进展[J]. 精细化工, 1997, 1(1): 46-49.
JIANG Wenwei. Research advances in superacid catalysts[J]. Fine Chemicals, 1997, 1(1): 46-49.
- [6] 刘小军, 于广锁, 王亦飞, 等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型无机固体超强酸研究进展[J]. 工业催化, 2001, 9(6): 35-40.
LIU Xiaojun, YU Guangsuo, WANG Yifei, et al. Advances in $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ inorganic solid superacids[J]. Industrial Catalysis, 2001, 9(6): 35-40.