

# Catalytic Synthesis of Acetals and Ketals with $H_4SiW_{12}O_{40}$ / MCM-48

Shui-jin Yang, Guo-jun Yin, Yi-jun Zhang, De-yan Han, Yan-jun Hu

College of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Key Laboratory of Pollutant Analysis & Reuse Technology, Hubei Normal University, Huangshi, China

Email: yangshuijin@163.com

**Abstract:** A new environmental friendly catalyst,  $H_4SiW_{12}O_{40}$ /MCM-48 was prepared. Catalytic activities of  $H_4SiW_{12}O_{40}$ /MCM-48 in synthesizing 2-methyl-2-ethoxycarbonylmethyl-1,3-dioxolane, 2,4-dimethyl-2-ethoxycarbonylmethyl-1,3-dioxolane, cyclohexanone ethylene ketal, cyclohexanone 1,2-propanediol ketal, butanone ethylene ketal, butanone 1,2-propanediol ketal, 2-phenyl-1,3-dioxolane, 4-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolane, 2-propyl-1,3-dioxolane, 4-methyl-2-propyl-1,3-dioxolane were reported. It has been demonstrated that  $H_4SiW_{12}O_{40}$ /MCM-48 is an excellent catalyst. Various factors concerned in these reactions have been investigated. The optimum conditions have been found, that is, the molar ratio of aldehyde / ketone to glycol is 1/1.6, the mass ratio of the catalyst used to the reactants is 0.6%, and the reaction time is 45 min. Under these conditions, the yield of 2-methyl-2-ethoxycarbonylmethyl-1,3-dioxolane is 78.2%, and 2,4-dimethyl-2-ethoxycarbonylmethyl-1,3-dioxolane is 86.7%, the yield of cyclohexanone ethylene ketal is 83.1%, and cyclohexanone 1,2-propanediol ketal is 87.2%, the yield of butanone ethylene ketal is 52.2%, and butanone 1,2-propanediol ketal is 91.9%, the yield of 2-phenyl-1,3-dioxolane is 83.7%, and 4-methyl-2-phenyl-1,3-dioxolane is 82.9%, the yield of 2-propyl-1,3-dioxolane is 87.5%, and 4-methyl-2-propyl-1,3-dioxolane is 86.2%.

**Keywords:**  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ; MCM-48; acetal; ketal; catalysis

## MCM-48 分子筛负载硅钨酸催化合成缩醛(酮)

杨水金, 尹国俊, 张义军, 韩德艳, 胡艳军

湖北师范学院 化学与环境工程学院 污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室, 黄石, 中国, 435002

Email: yangshuijin@163.com

**摘要:** 以 MCM-48 分子筛负载硅钨杂多酸  $H_4SiW_{12}O_{40}$ /MCM-48 为催化剂, 对以乙酰乙酸乙酯、环己酮、丁酮、苯甲醛和正丁醛与二元醇(乙二醇, 1,2-丙二醇)为原料合成了 2-甲基-2-乙氧羰甲基-1,3-二氧环戊烷、2,4-二甲基-2-乙氧羰甲基-1,3-二氧环戊烷、环己酮乙二醇缩酮、环己酮 1,2-丙二醇缩酮、丁酮乙二醇缩酮、丁酮 1,2-丙二醇缩酮、2-苯基-1,3-二氧环戊烷、4-甲基-2-苯基-1,3-二氧环戊烷、2-丙基-1,3-二氧环戊烷、4-甲基-2-丙基-1,3-二氧环戊烷 10 个缩醛(酮)的反应条件进行了研究, 较系统地研究了醛或酮与二元醇摩尔比、催化剂用量、反应时间诸因素对收率的影响。结果表明, 在  $n(\text{醛或酮}): n(\text{乙二醇或 1,2-丙二醇})=1:1.6$ , 催化剂的用量占反应物料总质量的 0.6%, 反应时间为 45 min 条件下, 10 种缩醛(酮)的收率为 52.2%-91.9%。

**关键词:** 硅钨杂多酸; MCM-48 分子筛; 缩醛; 缩酮; 催化

### 1 引言

在有机合成中, 常用缩酮保护羰基, 作为有机合成的反应中间体。丁酮 1,2-丙二醇缩酮传统的合成方法是在无机酸催化下合成, 该法的优点是催化剂廉价易得, 但反应结束后需进行中和、水洗、干燥等过程,

基金项目: 湖北省自然科学基金资助项目(2005ABA053); 污染物分析与资源化技术湖北省重点实验室基金资助。

后处理工艺复杂, 产生废水污染环境, 并且质子酸对设备具有较强的腐蚀作用, 而硫酸的氧化、脱水性也不适于某些缩酮的合成<sup>[1]</sup>。随着环保法规对环境要求的不断提高, 开发可取代硫酸的新型催化剂已成为当代工业生产中普遍关心的问题。在催化理论中, 对于活性中心的观点人们已达成共识, 认为分子接近活性中心是关键的一步, 因此必须寻找合适的载体, 将杂

多酸有效地分散开,最大程度地发挥其催化作用。自从 Mobil 公司首次合成 M41S 系列分子筛以来<sup>[2,3]</sup>,介孔分子筛的合成和应用研究成为热门领域之一。其中 MCM-48 因其具有双螺旋型三维孔道结构以及良好的传输性能而引起人们的关注<sup>[4,5]</sup>。MCM-48 具有许多独特的结构特征,它的直形孔道呈双连续立方排列,形成三维网络孔道结构,孔径分布均一,并可通过选择模板剂或控制反应条件在 1.5-3.0 nm 之间调节。MCM-48 骨架组成的可调变性及表面的可修饰性,使催化活性中心可通过骨架取代引入骨架内,因此成为理想的载体而备受关注<sup>[6]</sup>。作者发现,分子筛 MCM-48 负载硅钨杂多酸催化剂  $H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$  对缩醛(酮)反应具有良好的催化活性。本文对该催化剂催化合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮等 10 种缩醛(酮)的反应条件进行了研究,系统考察了影响丁酮 1,2-丙二醇缩酮合成的各种因素,取得了较为理想的结果。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),四乙氧基硅烷(TEOS),乙酰乙酸乙酯、环己酮、丁酮、苯甲醛、正丁醛,乙二醇、1,2-丙二醇,环己烷,钨酸钠,硅酸钠,浓盐酸,乙醚均为分析纯,硅钨酸参考文献<sup>[7]</sup>自制,实验用水均为二次蒸馏水。标准磨口中量有机制备仪;PKW-III型电子节能控温仪;Abbe 折射仪;粉末衍射分析用 D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪,由石墨单色器滤波,用铜靶  $K\alpha_1$  辐射,在管电压 40 kV,管电流 40 mA 的条件下测定,扫描范围  $2\theta$  1.5-60°;Nicolet 5DX 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr 液膜法);MERCURY-VX 300 核磁共振波谱仪(CDCl<sub>3</sub> 为溶剂,TMS 为内标)。

### 2.2 催化剂 $H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$ 的制备

MCM-48 分子筛的制备<sup>[8,9]</sup>:将 CTAB 溶解在水和 2 M NaOH,搅拌混合均匀后,逐滴加入 TEOS,使加入的各反应物的物质的量之比为  $n(SiO_2):n(Na_2O):n(CTAB):n(H_2O)=1:0.23:0.55:112$ ,出现白色混合物,室温下搅拌 2h 后,将白色混合物转入反应釜中于 150 °C 中恒温 4 h,室温冷却,用热水洗涤三次,抽滤,于室温下自然干燥,得到原粉,之后置于马弗炉中于 550 °C (升温速率 2 °C/min) 下焙烧 4 h,即得 MCM-48 分子筛。

$H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$  催化剂的制备:用

$H_4SiW_{12}O_{40}$  杂多酸水溶液浸渍,搅拌下将与杂多酸等质量的 MCM-48 分子筛加入,室温搅拌 1h,静止 12 h,110 °C 下干燥,一定温度下 400 °C 焙烧 3 h,即得  $H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$  催化剂。

### 2.3 催化合成缩醛(酮)的操作方法

在 100 mL 三颈瓶中按一定计量比加入酮(乙酰乙酸乙酯、环己酮、丁酮)或醛(苯甲醛、丁醛)和二元醇(乙二醇或 1,2-丙二醇),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。将有机层合并后用无水硫酸镁干燥,先蒸馏回收环己烷,再蒸馏收集一定沸程的馏分,即得无色透明具有果香味液体产品,测定折光率,称量计算收率。

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂 $H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$ 的表征

由实验测定  $H_4SiW_{12}O_{40}$ 、MCM-48、 $H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$  IR 图可知,灼烧前 MCM-48 样品中,2852  $cm^{-1}$  和 2924  $cm^{-1}$  附近出现的窄吸收峰分别为 CH<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub> 的伸缩振动,1490  $cm^{-1}$  处的吸收峰是 CH<sub>2</sub> 的面内弯曲振动,947  $cm^{-1}$  处的吸收峰为表面活性剂中的 C-C 键的伸缩振动,1220  $cm^{-1}$  附近的吸收峰为 Si-C 键的振动谱带。灼烧后的 MCM-48 样品中,以上有机物的吸收峰消失,而 1008  $cm^{-1}$ 、469  $cm^{-1}$  附近的吸收峰都得以保留。这些特征峰说明焙烧后有机物被除去,保留的无机物骨架结构热稳定性较好。在 3430  $cm^{-1}$  附近的吸收峰为孔道表面的羟基的振动吸收,表明分子筛的孔道表面存在大量的羟基基团。由于羟基浓度较大以及存在分子间氢键而导致吸收峰的宽化,因此吸收峰表现为强度较大的宽吸收峰。 $H_4SiW_{12}O_{40}$  的吸收峰位置分别位于 1020.0, 982.0, 923.0, 786.0, 536.0  $cm^{-1}$ ,具有典型的 Keggin 结构,在 700~1200  $cm^{-1}$  之有 4 个特征吸收峰。负载后的催化剂  $H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$  的红外光谱除保留 MCM-48 的基本骨架特征峰外,还出现了 1020.0, 982.0, 923.0, 786.0 和 536.0  $cm^{-1}$  特征峰,这说明  $H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$  仍然存  $H_4SiW_{12}O_{40}$  的特征峰,该段特征峰表明负载后的  $H_4SiW_{12}O_{40}$  仍保持着 Keggin 结构的基本结构。

由  $H_4SiW_{12}O_{40}$ 、MCM-48、 $H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$  XRD 衍射图可以看出,焙烧后的 MCM-48 的 XRD 特征峰强度明显,小角  $2\theta$  显示 MCM-48 焙烧后在 2.50°

有一个很强的归属于(211)面的衍射峰,各衍射峰明显与立方有序结构一致,具有典型的MCM-48特征,说明得到的是介孔尺寸的MCM-48,且焙烧后立方有序结构仍保持良好。 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 的XRD特征衍射峰分别位于8.16, 8.92, 10.54, 25.68和29.72°,与文献值<sup>[10]</sup>基本一致,进一步说明制得的杂多酸为Keggin(1:12系列A型)结构的 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 。对于负载量 $\omega(H_4SiW_{12}O_{40})=50\%$ 的 $H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$ 催化剂,XRD图谱中在8.0°处有一宽的衍射峰,而且没有观察到 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 的晶相峰,充分说明 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 在MCM-48上具有较高的分散性并负载MCM-48上,使MCM-48原有的孔径变小,从而MCM-48的晶相峰减弱。

### 3.2 反应条件的优化

下面以合成丁酮1,2-丙二醇缩酮为例,采用四因素三水平正交实验法研究了诸因素对收率的影响,从而确定合成缩醛(酮)产品的优化条件。在固定丁酮用量为0.20 mol的情况下,该反应的影响因素主要有酮醇物质的量比A,催化剂用量B,带水剂环己烷用量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酮1,2-丙二醇缩酮的影响,结果分别见表1和表2。

**Table 1. The factors and levels of the orthogonal experiments**  
表 1. 正交试验 $L_9(3^4)$ 的因素和水平

Level	Factor*			
	A	B	C	D
1	1:1.4	0.2	6	30
2	1:1.5	0.4	8	45
3	1:1.6	0.6	10	60

\* A: n(丁酮):n(1,2-丙二醇); 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,四个因素中以反应时间对反应的影响最为明显,其大小顺序为 $D>A>C>B$ 。由位级分析,且综合考虑反应的动力学影响及环保因素,最佳的位级组合应为 $A_3B_3C_2D_2$ ,亦即适宜的反应条件是n(丁酮):n(1,2-丙二醇)=1:1.6,w(催化剂)=0.6%,带水剂环己烷的用量为8mL,反应时间45min,在该条件下平行实验三次,产品的平均收率可达91.9%。

### 3.3 催化剂 $H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$ 与其它催化剂的催化活性的比较

表3分别列出了 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $SO_4^{2-}/TiO_2-La_2O_3$ 与 $H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$ 催化合成丁酮1,2-丙二醇缩酮的实验结果。

**Table 2. The results analysis of the orthogonal experiments**  
表 2.  $L_9(3^3)$ 三因素(A, B, C)三水平(1, 2, 3)正交实验结果与分析

No.	Factor*				Yield/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	73.5
2	1	2	2	2	91.2
3	1	3	3	3	77.3
4	2	1	2	3	83.1
5	2	2	3	1	77.7
6	2	3	1	2	91.9
7	3	1	3	2	95.4
8	3	2	1	3	78.1
9	3	3	2	1	83.5
$K_1$	242.0	252.0	243.5	234.7	
$K_2$	252.7	247.0	257.8	278.5	
$K_3$	257.0	252.7	250.4	238.5	
$k_1$	80.7	84.0	81.2	78.2	
$k_2$	84.7	82.3	85.9	92.8	
$k_3$	85.7	84.2	83.7	79.5	
R	5.0	1.9	4.7	14.6	

**Table 3. Comparison of catalytic activity of different catalysts**  
表 3. 不同催化剂催化活性比较

Catalyst	n(butanone):n(1,2-propanediol)	W(catalyst)/%	Reaction time/min	Yield /%
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	1:2.0	2.0	270	47.0
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1:1.5	1.5	90	47.5
$SO_4^{2-}/TiO_2-La_2O_3$	1:2.5	0.5	120	68.7
$H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$	1:1.6	0.6	45	91.9

由表3分析可知, $H_4SiW_{12}O_{40}/MCM-48$ 催化剂催化合成丁酮1,2-丙二醇缩酮不仅所需的反应时间短,催化剂用量少,且其催化活性明显高于 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 $SO_4^{2-}/TiO_2-La_2O_3$ 。

### 3.4 产品的分析鉴定

按本法制得丁酮1,2-丙二醇缩酮精产品的折光率 $n_D^{20}$ 为1.4093,与文献值( $n_D^{20}$ 为1.4090)相符,产品为无色透明液体,有果香味。产物的主要红外光谱数据 $\sigma/cm^{-1}$ (IR,KBr):1250,1218, 1194和1157,<sup>1</sup>HNMR(300MHz,CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ :4.11-4.24(m,1H,CH), 3.83-4.06(m,1H,CH), 3.34-3.46(m,1H,CH), 1.60-1.69(dd, 2H,CH<sub>2</sub>), 1.34(s,3H,CH<sub>3</sub>), 1.26-1.30(d,3H,CH<sub>3</sub>), 0.90-0.96(t,3H,CH<sub>3</sub>)。由IR和<sup>1</sup>H NMR数据可确认产物为丁酮1,2-丙二醇缩酮。

### 4 其它缩醛(酮)产品的合成

在  $n(\text{醛或酮})/n(\text{乙二醇或 1,2-丙二醇})=1:1.6$ ,  $w(\text{催化剂})=0.6\%$ , 反应时间为 45 min 优化条件下, 用  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM-48}$  作催化剂催化合成了 2-甲基-2-乙氧羰甲基-1, 3-二氧环戊烷 (1a)、2, 4-二甲基-2-乙氧羰甲基-1, 3-二氧环戊烷 (1b)、环己酮乙二醇缩酮 (2a)、环己酮 1,2-丙二醇缩酮 (2b)、丁酮乙二醇缩酮 (3a)、丁酮 1,2-丙二醇缩酮 (3b)、2-苯基-1, 3-二氧环戊烷 (4a)、4-甲基-2-苯基-1, 3-二氧环戊烷 (4b)、2-丙基-1, 3-二氧环戊烷 (5a)、4-甲基-2-丙基-1, 3-二氧环戊烷 (5b) 10 种缩醛 (酮) 产品。精制的 10 种缩醛 (酮) 产品均为无色透明液体, 其产品沸程、折光率、IR 特征峰以及收率结果示于表 4 之中。表 4 实验结果表明, 利用  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM-48}$  催化合成的 10 种缩醛 (酮) 产品其沸点与文献<sup>[11]</sup>值一致, 红外光谱图与其结构相符。由表 4 可知,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM-41}$  可用于缩醛 (酮) 产品合成。

Table 4. Synthetic results of 10 classes of acetals or ketals

表 4. 合成 10 种缩醛 (酮) 产品的实验结果

Product	Boiling point / °C	$n_D^{20}$	Yield/%	Wavenumber/cm <sup>-1</sup>
1a	126-128 °C/6.7 kPa	1.4325	78.2	1738,1375,1244,1188,1047
1b	150-155 °C/6.7 kPa	1.4282	86.7	1740,1377,1244,1188,1043
2a	176~180	1.4580	83.1	2937,2863,1163,1104
2b	174~178	1.4492	87.2	2937,2864,1163,1103
3a	112~118	1.4105	52.2	1254,1215,1194,1130
3b	120~126	1.4095	91.9	1250,1218,1194,1157
4a	220-228	1.5254	83.7	1096,1071,1028,947
4b	218-226	1.5094	82.9	1097,1067,1011,976
5a	130~134	1.4181	87.5	1146,1123,1023,946
5b	139~143	1.4142	86.2	1150,1123,1024,970

## 5 结论

(1) 以  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM-48}$  为催化剂合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮的适宜条件为:  $n(\text{丁酮}):n(1,2\text{-丙二醇})=1:1.6$ ,  $w(\text{催化剂})=0.6\%$ , 环己烷为带水剂, 反应时间 45 min, 丁酮 1,2-丙二醇缩酮收率可达 91.9%。

(2) 在  $n(\text{醛/酮}):n(\text{乙二醇/1,2-丙二醇})=1:1.6$ , 催化剂的用量占反应物料总质量的 0.6%, 反应时间为 45 min 条件下,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM-48}$  催化合成 10 种缩醛(酮)

的收率在 52.2%-91.9%之间。  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM-48}$  对合成缩醛(酮)产品具有催化活性高、工艺流程简单、催化剂用量少、反应时间短等优点, 因此  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{MCM-48}$  是合成缩醛(酮)产品的优良催化剂, 具有良好的应用前景。

## References (参考文献)

- [1] Shuwen Li, Rulin Fan. *Handbook of Practice Organic Chemistry*[Z]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1981.319 (Ch).  
李述文,范如霖.实用有机化学手册[Z].上海:上海科技出版社.1981.319.
- [2] C. T.Kresge, M. E.Leonowicz, W. J.Roth, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359 (10):710-712.
- [3] J. S.Beck, J. C.Vartuli, W. J.Roth, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. *J.Am.Chem.Soc.*,1992, 114(27):10834-10843.
- [4] Qiang Cai, Huibo Zhang, Wenyong Lin, et al. The synthesis of mesoporous molecular sieve MCM 48[J].*Chemical Research in Chinese Universities*, 1999,20(5): 675-679 (Ch).  
蔡强,张慧波,林文勇,等.MCM-48介孔分子筛的合成研究.高等学校化学学报, 1999,20(5): 675-679.
- [5] Q. S. Huo, D. I.Margol Ese, U. Cl Esla, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/ inorganic composite materials[J]. *Nature*, 1994, 368: 317-321.
- [6] Jing He, Tao Feng, Jia Yang, et al. In-site polymerization of tetrahydrofuran on HPA/MCM-48[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*,2002, 18(1):37-41 (Ch).  
何静,冯桃,杨佳,等. HPA/MCM-48 催化剂上四氢呋喃开环聚合.石油学报(石油加工), 2002, 18(1):37-41.
- [7] R. D.Claude, F. Michel, F. Raymonde. Vibrational Investigation of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion-Anion Interaction in Molybdenum(VI) and Tungstun(VI) Compounds Related to the Keggin Structure[J]. *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 207-216.
- [8] K. W. Gallis, C. C. Landry. Synthesis of MCM-48 by a Phase Transformation Process[J]. *Chem. Mater.*, 1997, 9, 2035-2038.
- [9] Jie Xu, Zhaohua Luan, Heyong He, et al. A Reliable Synthesis of Cubic Mesoporous MCM-48 Molecular Sieve[J]. *Chem. Mater.*, 1998, 10, 3690-3698.
- [10]Enbo Wang, Changwen Hu, and Lin Xu. *Polyhydric Chemist Introduction*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 48 (Ch).  
王恩波,胡长文,许林著.多酸化学导论[M].北京:化学工业出版社,1998.48.
- [11]Cunde Wang, Xinhua Yang, Wenyuan Qian. Study of catalytic synthesis of acetals and ketals with  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ [J]. *Fine Chemicals*,1992, 9 (3): 4-7 (Ch).  
王存德,杨新华,钱文元. 固体超强酸  $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化合成缩醛(酮).精细化工, 1992, 9 (3): 4-7.