

改性铝碳酸镁催化制备 亚茴香基丙酮的研究

吴光耀, 马莉, 刘祥, 朱凯*

(南京林业大学化学工程学院, 江苏南京210037)

摘要:采用共沉淀法制备改性铝碳酸镁,通过 BET、XRD、FT-IR 和 SEM 对催化剂进行表征。研究了 $n(\text{NaOH}):n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 及超声波处理等对改性铝碳酸镁催化活性的影响。结果表明, $n(\text{Mg}):n(\text{Al})=3:1$, $n(\text{NaOH}):n(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1:1$, 超声波辅助共沉淀, 焙烧制得的改性铝碳酸镁对大茴香醛与丙酮的缩合反应具有较好的催化活性与选择性; 对改性铝碳酸镁催化下大茴香醛与丙酮经缩合反应合成亚茴香基丙酮的工艺进行研究, 得到最佳的工艺条件为: 催化剂质量分数为 6%, 反应温度为 60℃, 反应时间为 10 h, $n(\text{丙酮}):n(\text{大茴香醛})=9:1$, 在此条件下, 大茴香醛转化率为 99.69%, 亚茴香基丙酮收率为 97.50%。

关键词: 铝碳酸镁; 大茴香醛; 亚茴香基丙酮; 缩合

中图分类号: TQ244.2; TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0109-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.026

Synthesis of anisylidene acetone catalyzed by modified hydrotalcite

WU Guang-yao, MA Li, LIU Xiang, ZHU Kai*

(Department of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Modified hydrotalcite is prepared by coprecipitation and characterized by BET, XRD, FT-IR and SEM. The effects of $n(\text{NaOH}):n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ and ultrasonic treatment on the catalytic activity of modified hydrotalcite are studied. The results indicate that the modified hydrotalcite shows excellent catalytic activity and selectivity on the condensation reaction of aldehyde and acetone under the following conditions: 3:1 of $n(\text{Mg}):n(\text{Al})$, 1:1 of $n(\text{NaOH}):n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, ultrasonic assisted coprecipitation and roasting. The condensation reaction of aldehyde and acetone catalyzed by modified hydrotalcite is also studied. The optimal conditions are: 6% of catalyst dosage, 60℃ of reaction temperature, 10 hours of reaction time and 9:1 of $n(\text{acetone}):n(\text{anisic aldehyde})$. Under the optimal condition, the conversion rate of anisic aldehyde is 99.69% and the yield is 97.50%.

Key words: hydrotalcite; anisic aldehyde; anisalacetone; condensation

亚茴香基丙酮[4-(4-甲氧苯基)-3-丁烯-2-酮]为黄色粉末状固体, 气味较淡, 是重要的化学反应中间体, 同时也是合成覆盆子酮香料的主要原料^[1]。亚茴香基丙酮由大茴香油中提取的大茴香醛为原料经过缩合反应制得, 再经过氢化、脱甲基最终得到覆盆子酮^[2-6]。亚茴香基丙酮有许多合成方法^[7-10], Yu Fei Wang 等^[11]以 4-(4-甲氧基)苯基-1-丁烯为原料, 在醋酸钨催化下与氧经 Tsuji-Wacker 氧化反应生成亚茴香基丙酮, 该方法合成产品得率低, 且反应体系中用到三氟乙酸、有毒性溶剂 DMSO 等会对环境造成污染, 并且反应原料来源有限。Monica Viviano 等^[12]以对甲氧基苯甲醛和(乙酰甲烯基)三苯基磷为原料, 以 DMF 为溶剂, 在微波辅助下进行反应制备亚茴香基丙酮, 该方法原料

价格昂贵, 且 DMF 为有毒性溶剂, 不适合香料工业生产。2002 年, 谷运瑾^[13]以大茴香醛和丙酮为原料, 水作为溶剂, 在 NaOH 催化下制得亚茴香基丙酮, 产物得率达到 97.60%。该方法合成产物得率虽高, 但因反应中大量使用无机碱 NaOH 导致后处理过程繁琐, 环境污染严重。Jui-I Yu^[14]、Marta León^[15]和 Octavian Dumitru Pavel^[16]等于 2001—2012 年间先后提出铝碳酸镁催化剂对羟醛缩合反应具有催化作用。

笔者以共沉淀法制备改性铝碳酸镁, 研究了 $n(\text{NaOH}):n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 和超声波处理等对改性铝碳酸镁催化活性的影响。同时对改性铝碳酸镁催化下, 以大茴香醛和丙酮为原料, 通过缩合反应制备亚茴香基丙酮的合成工艺进行研究, 确定了最

收稿日期: 2016-03-16

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介: 吴光耀(1990-), 男, 硕士生, 主要从事香精香料方面的研究, 807975050@qq.com; 朱凯(1959-), 男, 本科, 教授, 硕士生导师, 主要从事香料香精领域的研究, 通讯联系人, zhukai53@163.com。

佳工艺条件。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

丙酮、氢氧化钠(NaOH)、碳酸钠(Na_2CO_3)、六水合硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、九水合硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$,以上试剂均为分析纯;大茴香醛(精制,质量分数 $\geq 98\%$),南京欧亚香精香料有限公司生产。

TST-E804 箱式电阻炉,东莞市特斯特检测仪器有限公司生产;TRACE DSQ 气质联用仪,美国热电公司生产;Ultima IV 组合型多功能水平 X-射线衍射仪,日本理学株式会社生产;JSM-7600F 热场发射扫描电子显微镜,日本株式会社生产;尼高力 360 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Themor 公司生产;ASAP2020 全自动比表面积及孔隙分析仪,美国 Micromeritics 公司生产。

1.2 铝碳酸镁催化剂的制备

将一定量 $n(\text{Mg}):n(\text{Al})$ 为 3:1 的硝酸盐溶液与 $n(\text{NaOH}):n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 分别为 1:0.5、1:1、1:1.5 的碱溶液同时滴入盛有去离子水的烧杯中,同时进行搅拌,溶液滴加完毕后停止搅拌,将烧杯放入 60℃ 水浴锅中静置 18 h,过滤,洗涤至中性,70℃ 烘干 12 h 得铝碳酸镁 LTSM-1、LTSM-2 和 LTSM-3。将以上 3 种铝碳酸镁分别装入瓷坩埚,放置于箱式电阻炉中于 450℃ 焙烧 8 h,得高温改性铝碳酸镁 CLTSM-1、CLTSM-2 和 CLTSM-3。超声波改性铝碳酸镁是在共沉淀过程中以 42 000 Hz 固定频率的超声波处理,其余步骤与上述方法相同。

1.3 亚茴香基丙酮的合成

称取一定量丙酮到 250 mL 三口烧瓶中,加入催化剂,将三口烧瓶置于恒温水浴锅中,加冷凝管,控制磁子转速为 200 r/min。通过滴液漏斗将 0.05 mol 大茴香醛以 1 mL/min 的速度加入三口烧瓶中,滴加完毕后,混合物继续反应 10 h。反应结束后,抽滤反应液使催化剂与产物分离。滤液经旋蒸回收溶剂后得亚茴香基丙酮粗品,进一步重结晶可得亚茴香基丙酮产品。催化剂经热乙醇冲洗、烘干后可重复使用。

1.4 分析方法

1.4.1 BET 测定

利用 ASAP2020 全自动比表面积及孔隙分析仪对催化剂进行 N_2 吸附-脱附检测,吸附温度为 423 K。

1.4.2 XRD 测定

利用 Ultima IV 组合型多功能水平 X-射线衍射仪对催化剂进行分析。射线源为 CuK_α 辐射,石墨单色器,镍滤波,管电流为 30 mA,电压为 40 kV,扫描范围为 0.5 ~ 70°,扫描速度为 5(°)/min,步阶为 0.02°。

1.4.3 FT-IR 测定

利用尼高力 360 傅里叶变换红外光谱仪对催化剂进行分析。测定参数为:测定范围为 450 ~ 4 000 cm^{-1} ,波数精度为 0.01 cm^{-1} ,分辨率为 0.5 cm^{-1} ,扫描次数为 40。

1.4.4 SEM 测定

利用 JSM-7600F 热场发射扫描电子显微镜观测催化剂的表面结构及晶粒分布情况。

1.4.5 GC-MS 测定

利用 TRACE DSQ 气质联用仪对产物进行分析。色谱条件为:FID 检测器,OV1701 极性色谱柱,初温为 100℃,升温速度为 10℃/min,终温为 270℃,汽化室温度为 280℃,检测室温度为 280℃,进样量为 0.15 μL 。质谱条件为:质量范围为 35 ~ 450 amu,分辨率:全质量范围内为单位质量分辨率,扫描速度为 10 000 u/sec,信噪比为 75:1,离子源(EI):整体钨制。

2 结果与分析

2.1 改性铝碳酸镁催化剂的表征

2.1.1 BET 与催化活性测定

用 ASAP2020 全自动比表面积及孔隙分析仪对制得的 4 种改性催化剂进行结构分析,结果如表 1 所示。CLTSM-2 的比表面积与孔容均高于 CLTSM-1 与 CLTSM-3,同时其催化活性也明显高于另外 2 种,说明 $n(\text{NaOH}):n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 1:1 时最有利于铝碳酸镁活性中心的形成。通过 CLTSM-2-US^b 与 CLTSM-2 各项参数的比较可以看出,超声波改性后

表 1 不同改性铝碳酸镁的结构参数与催化活性

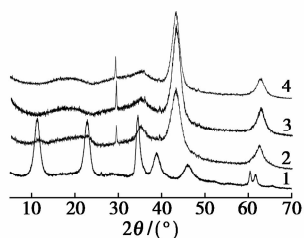
催化剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D/nm	亚茴香基丙酮得率/%
CLTSM-1	155.5	0.932	18.26	74.49 ^①
CLTSM-2	236.9	1.196	17.67	90.14 ^①
CLTSM-3	217.0	1.173	18.21	86.51 ^①
CLTSM-2-US ^②	263.4	1.542	17.60	93.84 ^①

注:①反应条件:大茴香醛为 0.05 mol,丙酮为 0.5 mol,催化剂质量分数为 7%,反应温度为 55℃,反应时间为 12 h;②42 000 Hz 固定频率超声波条件下共沉淀。

铝碳酸镁的比表面积与孔容均得到了一定程度的改善,这是因为超声波声蚀作用不仅降低了铝碳酸镁结晶的粒度,同时改善了催化剂的表面及内部孔隙结构^[17],使催化活性得到进一步提高。

2.1.2 XRD 测定

超声波改性铝碳酸镁(LTSM-2-US)、高温焙烧超声波改性铝碳酸镁(CLTSM-2-US)以及该催化剂使用1次和3次后的XRD谱图如图1所示。由图1谱线1可知,在衍射角11.2°、22.6°和34.7°出现了较强的衍射峰,这3个峰分别对应(003)、(006)和(009)晶面,60.4°的弱衍射峰对应于(110)晶面,这些峰说明结晶状况良好的铝碳酸镁层状结构的形成^[18-19]。从图1谱线2可以看出,经过450℃焙烧后,铝碳酸镁的层状结构遭到了较大的破坏,同时生成了一种混合铝镁氧化物,即方镁石^[20]。通过图1中谱线2、3、4的对比可以看出,随着改性铝碳酸镁使用次数的增加,35.2°处的峰形逐渐减弱,因为改性铝碳酸镁结构的表面微晶逐渐脱落;42.5°处方镁石结构的衍射峰先增大后减小,这是因为在第1次使用后随着其他微晶的快速脱落,方镁石晶体经冲洗烘干后更大程度地显露了出来,此后随着使用次数的增加,方镁石晶体也开始逐渐脱落,催化效果降低,与实验结果一致。



1—LTSM-2-US;2—CLTSM-2-US;
3—CLTSM-2-US 使用1次;4—CLTSM-2-US 使用3次

图1 XRD 谱图

2.1.3 FT-IR 测定

高温改性前后铝碳酸镁的FT-IR红外光谱如图2所示。由图2可以看出,铝碳酸镁的在低波数 673 cm^{-1} 处和高波数 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处分别有1个特征吸收峰^[20-21]。 $3\,457\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为铝碳酸镁层状结构上羟基氢键的伸缩振动; $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为铝碳酸镁夹层中 H_2O 的弯曲振动; 450 cm^{-1} 处的峰为 MgO 和 Al_2O_3 的振动吸收峰; 856 cm^{-1} 处出现1个CLTSM-2-US比LTSM-2-US更明显的吸收峰,这是因为高温焙烧引起了铝碳酸镁表面碳酸盐的形变导致微晶结构部分突出到平面外部而产生较强的

红外吸收。

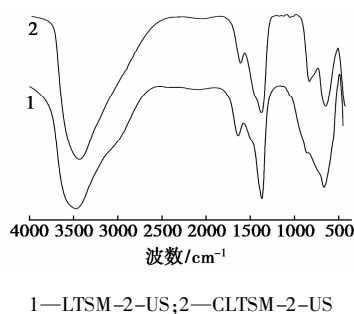


图2 FT-IR 谱图

2.1.4 SEM 测定

超声波改性前后铝碳酸镁的SEM分析图如图3所示。由图3(a)和图3(b)可以看出,超声波处理后的改性铝碳酸镁颗粒大小明显降低,颗粒度也更加均匀,这是因为超声波在共沉淀反应过程中不仅加速了晶核的形成,同时降低了成核和晶体长大过程中的凝聚现象^[17],这一结果与BET测试结果一致。由图3(c)和图3(d)可以看出,改性铝碳酸镁晶体表面呈薄片状结构,同时超声波改性前后改性铝碳酸镁的表面结构没有发生明显变化,区别仅在于晶体的大小差异,这与放大8000倍时观察到的结果一致。进一步说明了超声波改性的主要作用是降低结晶体的颗粒大小以及改善晶体的颗粒度分布。

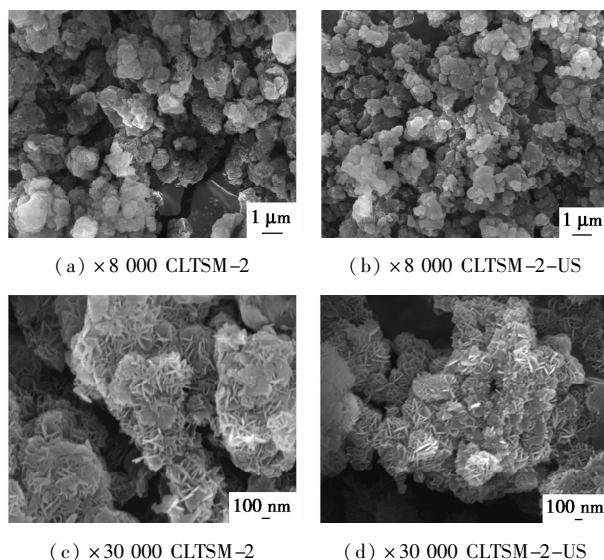


图3 超声波改性前后改性铝碳酸镁的SEM表征

2.2 亚茴香基丙酮合成工艺条件研究

2.2.1 反应温度

在 $n(\text{丙酮}):n(\text{大茴香醛})=10:1$,催化剂质量分数为7%,反应时间为12 h条件下,温度对亚茴香

基丙酮得率的影响如图 4(a) 所示。由图 4(a) 可以看出,随着温度的升高,产物得率明显升高,当温度升至 55℃ 时目标产物得率达到 94.38%,继续升高温度目标产物得率上升幅度趋缓,60℃ 后甚至出现下降趋势。这是因为随着温度的升高,催化剂的活性得到明显改善,但当温度过高时,目标产物与原料大茴香醛发生反应生成副产物双(4-甲氧亚苄基)丙酮。因此,反应温度控制为 55℃ 较为合适。

2.2.2 催化剂的质量分数

在 $n(\text{丙酮}):n(\text{大茴香醛}) = 10:1$, 反应温度为 60℃, 反应时间为 12 h 条件下, 催化剂的质量分数对亚茴香基丙酮得率的影响如图 4(b) 所示。由图 4(b) 可以看出, 随着催化剂改性铝碳酸镁质量分数的增加, 亚茴香基丙酮的得率逐渐提高, 当催化剂质量分数为 6% 时目标产物得率达到 96.73%, 此后再增加催化剂质量分数产物得率无明显提高, 因此, 实验中催化剂的最适质量分数为 6%。

2.2.3 反应时间

在 $n(\text{丙酮}):n(\text{大茴香醛}) = 10:1$, 反应温度为 60℃, 催化剂质量分数为 6% 条件下, 反应时间对亚茴香基丙酮得率的影响如图 4(c) 所示。由图 4(c) 可以看出, 随着反应时间从 4 h 延长到 10 h, 产物得率逐渐由 85.90% 提高到 96.73%, 反应时间延长到 12 h 时, 产物得率与 10 h 相比仅仅提高了 0.39%, 因此反应时间控制为 10 h 即可。

2.2.4 反应物配比

在反应温度为 60℃, 催化剂质量分数为 6%, 反应时间为 10 h 条件下, 反应物摩尔比对亚茴香基丙酮得率的影响如图 4(d) 所示。由图 4(d) 可以看出,

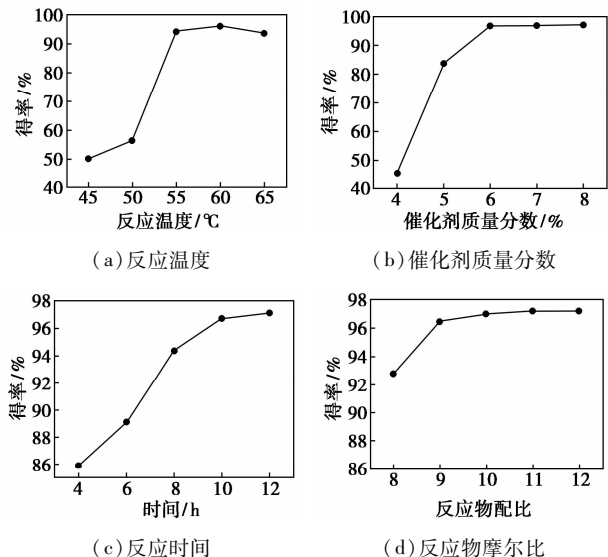


图 4 不同条件对亚茴香基丙酮得率的影响

随着 $n(\text{丙酮}):n(\text{大茴香醛})$ 从 8:1 增加到 9:1, 产物得率从 92.79% 提高到 96.49%, 进一步增大丙酮用量对产物得率的提高已不明显。同时丙酮用量过大时自身分子间的缩合反应加剧, 增加了丙酮的损耗, 同时不利于产物的分离。因此, 反应物 $n(\text{丙酮}):n(\text{大茴香醛})$ 控制为 9:1 最为合适。

2.3 验证实验

控制反应物 $n(\text{丙酮}):n(\text{大茴香醛})$ 为 9:1, 反应温度为 60℃, 反应时间为 10 h, 催化剂质量分数为 6%, 重复进行 3 次实验, 所得亚茴香基丙酮的得率分别为 96.37%、98.69% 和 97.44%, 平均值为 97.50%。由此可见, 在此工艺条件下亚茴香基丙酮得率较高, 反应重复性较好。

2.4 亚茴香基丙酮的表征

2.4.1 GC-MS 测定

对合成产物进行 GC-MS 分析, 结果如图 5 所示。由图 5(a) 可知, 15.81、27.59 min 所对应的 2 个主峰的物质质量分数分别为 96.12% 和 3.57%; 同时未检测到原料大茴香醛, 说明其转化率为 100%。由图 5(b) 可知, 物质最大 m/z 为 176.0, 与目标产物亚茴香基丙酮相对分子质量相符; $m/z = 161$ 处的峰为亚茴香基丙酮分子被击去 1 个 $-\text{CH}_3$

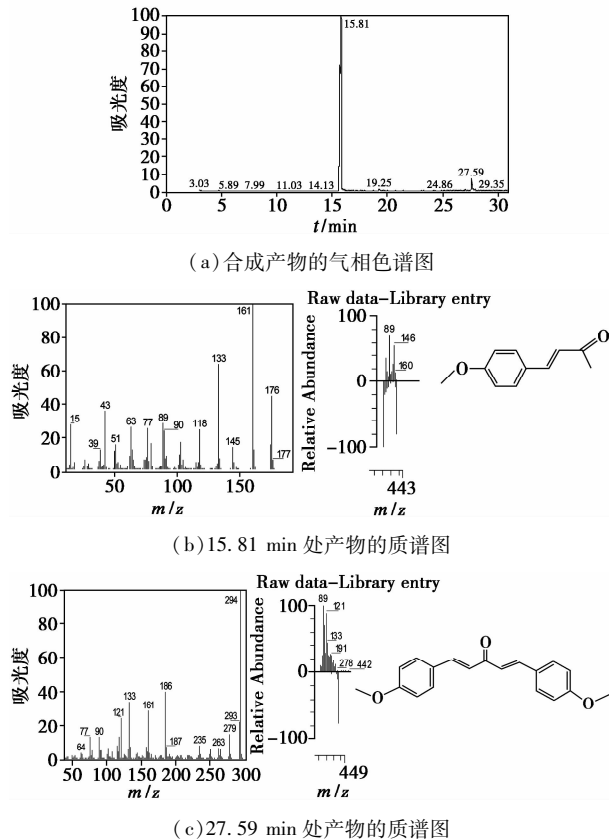


图 5 产物的 GC-MS 谱图

后的碎片离子峰。由图 5(c)可知, $m/z = 294$ 处的峰为副产物双(4-甲氧亚苄基)丙酮分子的峰, $m/z = 279$ 处为该分子被击去 1 个 $-CH_3$ 后的碎片离子峰^[22]。

3 结论

(1)通过共沉淀法制备改性铝碳酸镁催化剂,在 $n(\text{Mg}):n(\text{Al}) = 3:1$, $n(\text{NaOH}):n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1:1$, 超声波辅助共沉淀, 450°C 焙烧条件下, 制得的改性铝碳酸镁对大茴香醛与丙酮的缩合反应具有较好的催化活性与选择性。

(2)以改性铝碳酸镁为催化剂, 大茴香醛与丙酮为原料, 通过缩合反应合成亚茴香基丙酮, 反应的最佳工艺条件为: 催化剂质量分数为 6%, 反应温度为 60°C , 反应时间为 10 h, $n(\text{丙酮}):n(\text{大茴香醛}) = 9:1$ 。此条件下, 大茴香醛转化率达到 100%, 亚茴香基丙酮收率为 97.50%。

(3)采用 BET、XRD、FT-IR 和 SEM 对催化剂进行表征; 同时利用 GC-MS 对反应产物进行测定, 确定产物的主要成分为亚茴香基丙酮, 质量分数为 96.12%, 经重结晶后可作为化工中间体进行进一步合成研究。

参考文献

[1] 刘云主编. 日用化学品原材料技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 40-40.

[2] 徐冬青, 李子荣, 张雪梅. 天然等同物覆盆子酮的合成工艺研究[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(2): 301-305.

[3] Zumbansen K, Döhning A, List B. Morpholinium trifluoroacetate-catalyzed aldol condensation of acetone with both aromatic and aliphatic aldehydes[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2010, 352(7): 1135-1138.

[4] 许鹏翔. 芳香植物新品种精油分析及天然覆盆子酮的制备[D]. 厦门: 厦门大学, 2003.

[5] 夏晋, 金劲松. 一种覆盆子酮的合成方法: CN, 103724173A [P]. 2014-04-16.

[6] 杨少凡, 刘新伟. 一种由天然等同物大茴香醛合成覆盆子酮的新方法: CN, 101717328A [P]. 2010-06-02.

[7] Han Yuzhi, Huang Hui, Zhang Hengchao, et al. Carbon quantum dots with photoenhanced hydrogen-bond catalytic activity in aldol condensations[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(5): 781-787.

[8] Manirul Islam S k, Anupam Singha Roy, Ram Chandra Dey, et al. Graphene based material as a base catalyst for solvent free Aldol condensation and Knoevenagel reaction at room temperature[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 394: 66-73.

[9] Climent M J, Corma A, Iborra S, et al. Heterogeneous palladium catalysts for a new one-pot chemical route in the synthesis of fragrances based on the heck reaction[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2007, 349(349): 1949-1954.

[10] Zhuo C, Yexenia N Q, Waas J R, et al. Isotope effects, dynamic matching, and solvent dynamics in a wittig reaction. betaines as bypassed intermediates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(38): 13122-13125.

[11] Wang Yu Fei, Gao Ya Ru, Mao Shuai, et al. Wacker-type oxidation and dehydrogenation of terminal olefins using molecular oxygen as the sole oxidant without adding ligand[J]. Organic Letters, 2014, 16(6): 1610-1613.

[12] Viviano M, Glasnov T N, Reichart B, et al. A scalable two-step continuous flow synthesis of nabumetone and related 4-Aryl-2-butanones[J]. Organic Process Research & Development, 2011, 15(4): 858-870.

[13] 谷运雅, 钱莉群, 宦月琴, 等. 天然覆盆子酮的制备[J]. 香料香精化妆品, 2013(S1): 39-41, 35.

[14] Jui-I Yu, Shin Yi Shiau, An-Nan Ko, et al. Cross aldolization between benzaldehyde and *n*-heptaldehyde to α -pentylcinnamaldehyde over calcined Mg-Al hydrotalcites[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2001, 72(2): 365-372.

[15] León Marta, Díaz Eva, Ordóñez Salvador, et al. Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites[J]. Catalysis Today, 2011, 164(1): 436-442.

[16] Pavel O D, Tichit D, Marcu I C. Acido-basic and catalytic properties of transition-metal containing Mg-Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides[J]. Applied Clay Science, 2012, 61: 52-58.

[17] Climent M J, Corma A, Iborra S, et al. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures[J]. Journal of Catalysis, 2013, 225(2): 316-326.

[18] Lopez T, Bosch P, Ramos E, et al. Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. structure and texture[J]. Langmuir, 1996, 12(1): 189-192.

[19] 高莉, 张兴儒, 段国萍, 等. 镁铝水滑石的合成及其表征[J]. 青海大学学报, 2010, 28(4): 22-26.

[20] Abelló S, Medina F, Tichit D, et al. Aldol condensations over reconstructed Mg-Al hydrotalcites: structure-activity relationships related to the rehydration method[J]. Chemistry, 2005, 11(2): 728-739.

[21] Khaled Hosni, Omar Abdelkarim, Najoua Frini-Srasra, et al. Synthesis, structure and photocatalytic activity of calcined Mg-Al-Ti-layered double hydroxides[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2015, 32(1): 104-112.

[22] 姚新生. 有机化合物波谱分析[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2004: 01