

HY 沸石催化芳环化合物的 苯甲酰化反应

袁冰, 李宗石, 乔卫红, 王桂茹, 程侣柏

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要:采用廉价易得的三维大孔 HY 沸石替代传统均相酸催化剂催化了各种苯环和萘环化合物与苯甲酰氯的苯甲酰化反应。比较了不同活化程度的芳环化合物催化苯甲酰化活性及产物分布, n (芳环底物): n (苯甲酰氯) = 2:1 时, 在各自回流条件下反应 8 h, 苯环化合物的反应活性顺序为: 氯苯 < 苯 < 甲苯 << 二苯醚 < 苯甲醚 = 苯酚 = 间苯二酚, 萘环化合物的反应活性顺序为: 萘 < 2-甲基萘 < 2-萘甲醚 = 2-萘酚。对 HY 沸石的吡啶-红外光谱表征证明了 HY 沸石的表面酸中心以 B 酸中心为主, 提出了 HY 沸石催化芳环苯甲酰化反应的反应机理。

关键词: HY 沸石; Friedel-Crafts 酰基化; 二苯甲醚; 苯甲酰化

中图分类号: O643.322

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0198-03

Liquid phase benzoylation of aromatics over HY zeolite

YUAN Bing, LI Zong-shi, QIAO Wei-hong, WANG Gui-ru, CHENG Lu-bai

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: A low-cost three-dimensional large pore HY zeolite was used in the liquid phase benzoylation of various aromatics with benzoyl chloride instead of classical homogeneous catalysts. The benzoylation activity and products distribution of aromatics with different substituents were compared in the presence of HY zeolite. The activity order of benzene ring compounds was chlorobenzene < benzene < toluene << diphenyl ether < anisole = phenol = resorcinol, and that of naphthalene ring compounds was naphthalene < 2-methylnaphthalene < 2-metoxynaphthalene = 2-naphthol when the molar ratio of aromatic substrates and benzoyl chloride were in the ratio of 2:1, refluxing for 8 h respectively. A plausible reaction mechanism of benzoylation of aromatics with benzoyl chloride over HY zeolite was also discussed in this paper according to the Pyridine-IR characterization result of HY zeolite.

Key words: HY zeolite; Friedel-Crafts acylation; benzophenones; benzoylation

Friedel-Crafts 苯甲酰化反应是合成二苯甲酮类化合物的重要方法, 二苯甲酮系列化合物是重要的中间体, 并广泛应用于塑料、油墨、化妆品等行业^[1-3]。二苯甲酮类化合物的传统制备方法是通过 Lewis 酸或 Brønsted 酸催化芳环化合物的苯甲酰化反应来完成^[4], 这些催化剂的诸多不利因素已为环境友好的发展方向所不容^[5-6], 因此近年来人们不断研究采用固体酸多相催化剂替代上述均相催化剂, 以发展 Friedel-Crafts 酰基化反应的清洁工艺, 而酸性沸石被认为是一种比较理想的选择^[7-9]。HZSM-5 沸石在活化芳环化合物的苯甲酰化反应的催化中时, 苯、卤苯及萘等不活化芳环在 HZSM-5 上不能进行苯甲酰化反应^[10]。20 世纪 90 年代起开始采用高硅铝比、热稳定性好的 β 沸石催化芳环化合物的苯甲酰化反应合成各种用途广泛的二苯甲酮类化合物^[11-13]。

这 2 种沸石分子筛的缺点是工业化程度不高, 价格较贵, 不利于沸石催化新工艺的推广和工业化生产。笔者采用廉价易得的 HY 沸石催化了系列芳环化合物与苯甲酰氯的苯甲酰化反应, 比较了各种芳环化合物在 HY 沸石催化下的苯甲酰化反应性能。

1 实验部分

1.1 药品与试剂

苯、甲苯、氯苯、苯甲醚、二苯醚、苯酚、间苯二酚及苯甲酰氯、硝酸铵, 均为分析纯; 萘、2-萘甲醚, 工业纯。

1.2 催化剂的制备和表征

采用液相离子交换法制备 HY 沸石, 将商品 NaY 沸石粉末(长岭催化剂厂)在 1.0 mol/L 的硝酸铵水溶液中交换 1 h, 比例为每克沸石用 8 mL 溶液,

收稿日期: 2005-10-18; 修回日期: 2006-03-13

作者简介: 袁冰(1977-), 女, 博士生; 李宗石(1936-), 男, 本科, 教授, 主要从事表面活性剂的合成与应用研究, 通讯联系人, 0411-88993692, yuanbinglinhe@yahoo.com.cn。

交换温度为 90 ~ 100℃。过滤并用去离子水洗涤,于 120℃ 下烘干,再于 540℃ 焙烧 5 h。重复操作 4 次,得到 HY 沸石催化剂。

用吡啶-IR 表征催化剂的酸中心类型及其相对强度。采用美国 Nicolet 公司 460 型傅里叶变换红外光谱。将分子筛粉末用压模机压出自撑片,装在高温高真空原位池内,在 500℃ 下抽真空处理,在室温下吸附吡啶,于 200℃ 下高真空处理 0.5 h 后,降至室温,进行红外扫描,扫描范围 1 800 ~ 1 200 cm^{-1} 。

1.3 催化反应



图 1 催化反应过程

反应如图 1 所示。苯甲酰化反应在带有机械搅拌、回流冷凝管和温度计的 100 mL 三口烧瓶中进行,并连有干燥管及气体吸收装置以保持反应体系干燥和吸收副产品 HCl。在三口烧瓶中加入 0.1 mol 苯甲酰氯,0.2 mol 芳环化合物以及新鲜活化的 HY 沸石 1 g;反应在一定温度下进行 8 h 后过滤除去催化剂,滤液用气相色谱(HP 6890 Series GC)和气质联用(HP GC/MSEI system, GC 为 HP 6890 Series, 5973 Mass Selective Detector)进行分析,以确定苯甲酰氯的转化率以及产物分布。

2 结果与讨论

2.1 苯环化合物的苯甲酰化反应

HY 沸石催化各种苯环化合物与苯甲酰氯酰化反应的转化率及产物分布如表 1 所示,在 HY 沸石的催化作用下,7 种苯环化合物的苯甲酰化反应活性顺序为氯苯 < 苯 < 甲苯 << 二苯醚 < 苯甲醚 ~ 苯酚 ~ 间苯二酚,这说明随着苯环活化程度的增强,其苯甲酰化反应的活性也增强,符合苯环的定位规律。苯甲醚、苯酚与间苯二酚在发生 C-酰化反应的同时,还发生了 O-酰化反应,苯酚的反应产物中,O-酰化产物苯甲酸苯酯的选择性高达 83.6%。C-酰化与 O-酰化反应皆为酸催化的亲电反应,在此反应条件下形成竞争。苯酚分子中羟基氧上的电子云密度高于苯环上邻、对位 C 原子的电子云密度,使得酰化反应主要发生在 O 原子上。间苯二酚环上的 2 个羟基进一步活化了邻位上的 C 原子,加强了 C-酰化作用。而苯甲醚分子中甲基的空间位阻作用阻碍了 O-酰基化反应的进行,故在苯甲醚的反应中,取得了较高的 C-酰化选择性(95.1%)。

表 1 HY 沸石催化苯环化合物的苯甲酰化反应结果

编号	底物	反应温度/ ℃	苯甲酰氯 转化率/%	产物分布/%		C-酰化产物 组成/%	
				C-酰化	O-酰化	对位-	邻位-
1	苯	105	5.5	100	—	—	—
2	氯苯	145	1.6	100	—	52.6	47.4
3	甲苯	130	32.7	100	—	75.3	24.7
4	苯甲醚	165	100	95.1	4.9	92.0	8.0
5	二苯醚	170	80.5	100	—	96.8	3.2
6	苯酚	170	100	16.4	83.6	50.5	49.5
7	间苯二酚	170	100	45.7	54.3	—	—

注:转化率、产物分布、酰化产物组成均指质量分数,下同。

2.2 萘环化合物的苯甲酰化反应

HY 沸石催化各种萘环化合物与苯甲酰氯反应的结果如表 2 所示(反应温度皆为 170℃)。可看出 HY 沸石催化萘环化合物的苯甲酰化反应活性顺序为萘 < 2-甲基萘 < 2-萘甲醚 ~ 2-萘酚,仍然符合芳环亲电取代反应的定位规律。和苯环相比,萘环化合物的电子云密度更高,更容易发生亲电取代反应,比较表 1 和表 2 可以看出,萘和甲基萘的反应活性(92.5% 和 99.2%) 远远高于苯(5.5%) 和甲苯(32.7%)。萘环分子中因为有 2 个苯环,取代基可进入的位置较多,定位作用较弱,加之 HY 沸石由于其较大孔径和超笼结构,择形性不明显,故酰化反应的专一性较差,易生成多种同分异构体,需要通过改性调节孔道结构以提高目标产品的选择性,其中具有较小临界直径和较高热力学稳定性的 2,6-位异构体在 C-酰化产物中占较大比重^[14]。比较苯酚和萘酚的酰化反应,萘酚的 C-酰化产物高于苯酚的 C-酰化产物,这也是因为萘环电子云密度较高所致。

表 2 HY 沸石催化萘环化合物的苯甲酰化反应结果

编号	底物	苯甲酰氯 转化率/%	产物分布/%		C-酰化产物组成/%
			C-酰化	O-酰化	
1	萘	92.5	100	—	2-位:43.6;1-位:56.4
2	2-甲基萘	99.2	100	—	6 个异构体;2,6-位:24.1
3	2-萘甲醚	100	95.3	4.7	7 个异构体;2,6-位:35.0
4	2-萘酚	100	45.1	54.9	3 个异构体;2,6-位:63.3

2.3 HY 沸石催化芳环化合物苯甲酰化反应机理探讨

NH_4^+ 型沸石分子筛经过焙烧活化可以得到以 B 酸中心为主的 H 型沸石,在较高的焙烧温度下

($> 450^\circ\text{C}$), 部分 B 酸中心会发生脱水作用形成 L 酸中心。当 L 酸和 B 酸中心同时存在时, L 酸中心与 B 酸中心会发生协同作用, 使得 B 酸的酸中心强度加强, 促进催化反应的进行^[15]。图 2 给出了 HY 沸石的吡啶-IR 光谱 200°C 时的脱附峰, 可见代表 B 酸中心的 1540 cm^{-1} 附近的脱附峰远远大于代表 L 酸中心的 1450 cm^{-1} 附近的脱附峰, 这一结果表明了本实验所用 HY 沸石表面的酸催化中心以 B 酸中心为主, 苯甲酰化反应主要在 B 酸中心上进行, 少量 L 酸中心的存在可能与 B 酸中心发生了协同作用, 增强了 B 酸中心的催化能力^[7,16]。在 HY 沸石催化作用下芳环化合物与苯甲酰氯发生苯甲酰化可能的反应机理如图 3 所示^[17]。

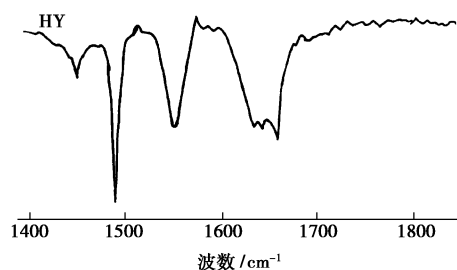


图 2 HY 沸石的吡啶-IR 光谱

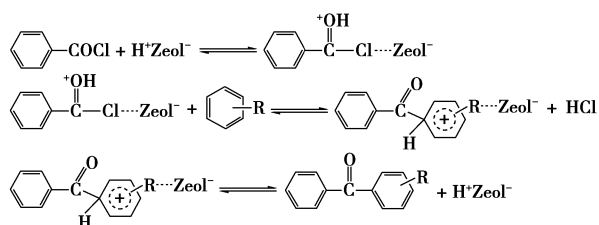


图 3 HY 沸石催化芳环化合物苯甲酰化可能的反应机理

3 结论

HY 沸石是催化芳环化合物与苯甲酰氯 Friedel-Crafts 酰基化反应的有效催化剂, 对活化芳环具有很高的催化活性, 对不活化及氯代芳环也有一定的催化作用。催化反应的活性顺序与芳环底物的活化程度相一致, 符合芳环的定位规律。根据反应规律及吡啶-红外光谱表征结果, 认为 HY 沸石的表面酸中心以 B 酸中心为主, HY 沸石催化的苯甲酰化反应主要是在 B 酸中心上进行的。

参考文献

- [1] 刘忠泽. 二苯甲酮系列产品的合成及应用[J]. 精细化工中间体, 2002, 32(2): 7-15.
- [2] Hoyle C E, Viswanathan K, Clark S C, *et al.* Sensitized polymerization of an acrylate/maleimide system[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 2793-2795.
- [3] 郭双龙. 二苯甲酮[J]. 精细与专用化学品, 2003(15): 11.
- [4] Olah G A. Friedel-Crafts and related reactions[M]. Vol I/II/III/IV. New York and London: Wiley Interscience, 1963-1964.
- [5] Spagnol M, Gilbert L, Alby D. The roots of organic development[M]. Desmurs J R, Rattoy S. Amsterdam: Elsevier, 1996: 29.
- [6] Sheldon R A, Bekkum V. Fine chemicals through heterogeneous catalysis[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [7] Chiche B, Finiels A, Gauthier C, *et al.* Friedel-Crafts acylation of toluene and p-xylene with carboxylic acids catalyzed by zeolites[J]. *J Org Chem*, 1986, 51(11): 2128-2130.
- [8] Ma Yudao, Wang Qilong, Jiang Wei, *et al.* Zeolite-catalyzed Friedel-Crafts acylation of aromatics: Nature of the active sites of zeolites[J]. *Chin Chem Lett*, 1996, 7(9): 841-844.
- [9] Corma A, Climent M J, Garcia H, *et al.* Design of synthetic zeolites as catalysts in organic reactions: acylation of anisole by acyl chlorides or carboxylic acids over acid zeolites[J]. *Appl Catal*, 1989, 49(1): 109-123.
- [10] Vincent P, Sudalai A, Thomas D, *et al.* HZSM-5 catalyzed regioselective benzoylation of activated aromatic compounds[J]. *Tetrahedron Letters*, 1994, 35(16): 2601-2602.
- [11] Venkatesan C, Jaimol T, Moreau P, *et al.* Liquid phase selective benzoylation of chlorobenzene to 4,4'-dichlorobenzophenone over zeolite H-Beta[J]. *Catalysis Letters*, 2002, 75(1/2): 119-123.
- [12] Singh A P, Bhattacharya D, Sharma S. Benzoylation of toluene with benzoyl chloride over zeolite catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1995, 102(3): 139-145.
- [13] Perez P, Martens J A, Rosinski E J. Hydrothermal crystallization of zeolite beta[J]. *Appl Catal*, 1987, 31: 35-64.
- [14] Chunshan Song, Xiaoliang Ma, Andrew D, *et al.* Shape-selective isopropylation of naphthalene over mordenite catalysts: Computational analysis using MOPAC[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 182: 175-181.
- [15] 王桂茹, 王安杰, 刘靖, 等. 催化剂与催化作用[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2000: 114-118.
- [16] Gauthier C, Chiche B, Finiels A, *et al.* Influence of acidity in Friedel-Crafts acylation catalyzed by zeolites[J]. *J Mol Catal*, 1989, 50(2): 219-229.
- [17] Chiche B, Finiels A, Gauthier C, *et al.* The effect of structure on reactivity in zeolite-catalyzed acylation of aromatic compounds: Ar-S⁺ relationship[J]. *Appl Catal*, 1987, 30(2): 365-369. ■