疏水性全氟烷基磺酰亚胺固体酸催化酯化与 Pechmann 缩合

马忠华 贺梦丽 张海娟 马敬中原 弘*

(华中农业大学理学院化学系 武汉 430070)

摘要 通过溶剂热的方法, 成功制备一类具有良好疏水性和强酸性的高分子, 聚二乙烯苯-对苯乙烯磺酰基全氟丁基磺酰亚胺(记作 H-PDVB-0.3-SSFAI). 用于催化水相中长链脂肪酸的酯化反应, 可获得 88% 转化率(24 h); 在直接酯化反应体系中, 转化率最高能达到 95%~96% (5~6 h); 催化短链的乙酸和己酸的酯化反应, 伯醇和环己醇都能顺利进行, 其中, 环己醇转化率 87%~92% (4 h). 催化剂能循环使用至少 7 次. 在无溶剂条件下用于催化另一类酯化反应 Pechmann 缩合, 制备 7-羟基香豆素, 能在 140 °C 高温下循环使用 4 次, 平均产率约 90%. H-PDVB-0.3-SSFAI 的良好疏水性、强酸性和丰富多孔性, 是影响其催化效率的关键.

关键词 全氟烷基磺酰亚胺; 多相催化; 酯化; Pechmann 缩合

Hydrophobic Perfluoroalkylsulfonyl Imide Solid Acid as Catalyst of Esterification and Pechmann Condensation

Ma, Zhonghua He, Mengli Zhang, Haijuan Ma, Jingzhong Yuan, Hong*

(Department of Chemistry, College of Sciences, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070)

Abstract Polydivinylbenzene-bound perfluoroalkylsulfonyl imide polymers with excellent acidity and hydrophobicity were prepared by copolymerization under solvothermal conditions (noted as H-PDVB-*x*-SSFAI). H-PDVB-*x*-SSFAI catalyzed the esterification of long chain fatty acid with methanol/ethanol in water, affording 88% conversion, which increased to 95% without additional water within 5~6 h. The catalytic esterification of short chain fatty acid with both primary alcohol and secondary alcohol was carried out smoothly, for example, 87%~92% of conversion was gave for cyclohexanol within 4 h. H-PDVB-*x*-SSFAI was cycled for at least seven runs with stable catalysis efficiency. On the other hand, H-PDVB-*x*-SSFAI was used to catalyze Pechmann condensation to give 7-hydroxyl coumarin under 140 °C, affording *ca.* 90% of average isolated yield, and the catalyst could be cycled for 4 runs. Furthermore, the excellent catalytic performance is attributed to combination of excellent acidity and hydrophobicity.

Keywords perfluoroalkylsulfonyl imide; heterogeneous catalysis; esterification; Pechmann condensation

固体酸催化在防止设备腐蚀、污染环境及产品分离方面均体现出优势, 促进固体酸制备与改性的长足发展. 一些酸性树脂在许多传统工业反应中已有应用. 目前, Brønsted 型强酸性树脂主要为 SO₃H 型和全氟烷基 SO₃H 型, 无氟大孔交联磺酸树脂 Amberlyst-15 ($H_0 \approx -3$) 和凝胶型全氟磺酸树脂 Nafion ($H_0 \approx -12$) 是两类代表性产品. 两者均存在一些不足, Amberlyst-15 热稳定性不高(<120 °C); Nafion (<280 °C) 致密无孔, 酸点易被掩埋, 不利于充分发挥作用.

一些研究小组对酸性树脂进行了很好的改性. 1996 年, Harmer 等^[1]将 Nafion 树脂成功分散在多孔 SiO₂ 中,

获得多孔性的纳米复合物 Nafion NR50@SAC-13, 使反应物很容易通过孔道结构与分散的纳米级树脂颗粒接触, 有效提高了 Nafion 树脂的酸点的利用效率. 这引发研究者对这类固体酸的催化效果、机理等进行深入探讨. 2002 年, Kobayashi 研究小组^[2~4]将长的烷基链段引入磺酸化聚苯乙烯树脂, 利用长链烷基提供化学反应的疏水性微反应场, 催化水敏感性的反应(如, 酯化). 2005 年, 赵成学课题组^[5,6]得到一类新型阳离子交换树脂, 具有无氟磺酸树脂的大孔骨架和全氟烷基磺酸的强酸性, 表现出很好的催化活性和可循环使用性. 近来, 肖丰收课题组^[7]采用溶剂热法, 用对苯二乙烯和对苯乙烯磺酸钠

* E-mail: yuanhong@mail.hzau.edu.cn; mazonghua@mail.hzau.edu.cn

Received June 19, 2014; revised July 13, 2014; published online July 17, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21172083, 21277055).

国家自然科学基金(Nos. 21172083, 21277055)资助项目.

共聚,合成了一类具有优秀疏水性的介孔磺酸化高分子,树脂能选择性吸附疏水性物质,高效促进反应。

(双)全氟烷基磺酰亚胺是一类被认为通用型好的超酸,其本征酸性强于相应的全氟烷基磺酸^[8,9]。聂进等^[10~12]将其修饰嫁接到聚苯乙烯载体上,同时引入长的 C₁₀ 烷基链,催化等物质的量比酸酐反应,获 93% 产率。利用 SBA-15 浸渍负载全氟丁基磺酰亚胺^[13,14],能有效催化吡啶与醛(酮)的缩合、邻苯二胺与苯甲醛的缩合等反应;而利用介孔 SiO₂ 键合负载后,催化苯甲酸与丁醇的酯化反应,能在 120 °C 循环使用 7 次^[15]。

酯化反应在工业应用及基础研究方面,都具有重要意义,被认为是衡量催化剂活性及选择性的一个合适的探针反应。长链脂肪酸的甲(乙)酯化,是对高酸值油脂进行预处理,制备生物柴油的关键的反应,防止催化剂中毒^[16]。

香豆素类化合物具备独特的荧光性质,是分子荧光探针的一类重要结构单元,同时广泛用于医药、食品、香料等领域^[17]。国内传统的合成方法以间苯二酚和乙酰乙酸乙酯为原料,浓硫酸为催化剂,反应时间较长,副反应较多,反应后处理复杂,废酸腐蚀设备且污染环境。

本文在前期工作的基础上^[15,18],合成两种功能化可聚合单体,对苯乙烯磺酰基全氟烷基磺酰亚胺钠, $p\text{-CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NNaSO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ ($m=1$ 和 4, 记作 SSFAI)。依据文献报道的溶剂热制备疏水性固体酸的方法^[7,19],采用 SSFAI 与二乙烯基苯(DVB)共聚,合成两种疏水性的强酸性高分子(记作 H-PDVB-0.3-SSFAI),用于催化酯化和 Pechmann 缩合反应,在水体系中,及高反应温度下,均表现出良好的催化效果,并可循环使用多次。H-PDVB-0.3-SSFAI 的结构及相关的催化反应列于 Scheme 1。

1 结果与讨论

1.1 H-PDVB-0.3-SSFAI 的合成与结构参数

参照文献报道的方法^[7,19],采用 DVB 和 SSFAI 为原料,纳米 CaCO₃ 为致孔剂,水辅助致孔,制备具丰富孔性的共聚高分子(记作 H-PDVB-0.3-SSFAI)。在 SSFAI 和 DVB 的物质的量比为 0.3 时,酸含量能够达到 0.81~0.83 mmol/g。N₂ 吸附-脱附表征,获得 H-PDVB-0.3-SSFAI 的物理和结构参数列于表 1,孔径均在约 3.80 nm,均以介孔为主。

表 1 H-PDVB-0.3-SSFAI 物理和结构参数

Table 1 Physical and structural parameters of H-PDVB-0.3-SSFAI

H-PDVB-0.3-SSFAI	Acid sites/ (mmol·g ⁻¹)	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	V _{total} / (cm ³ ·g ⁻¹)	D _p / nm
H-PDVB-0.3-SSFBI	0.81	346	0.25	3.81
H-PDVB-0.3-SSFMI	0.83	385	0.54	3.80

1.2 H-PDVB-0.3-SSFAI 对水及甲/乙醇的亲水性

固体酸的亲水-疏水平衡,是影响其催化效率的重要因素。如果固体酸疏水性好,且对有机物具有良好亲和性,将有利于加快反应速率及提高产率。

水在两种 H-PDVB-0.3-SSFAI 固体酸样品表面的接触角测试结果如图 1 所示。在 H-PDVB-0.3-SSFBI 和 H-PDVB-0.3-SSFMI 表面的测定值分别为 128.5° 和 121.6°,表明两种固体酸具有明显疏水性。

强酸性基团对水分子具有内在的亲水性,即使是疏水性载体,在负载强酸性基团后,也往往导致固体酸整体表现出亲水性^[7]。H-PDVB-0.3-SSFAI 能保持良好的疏水性,主要得益于聚二乙烯苯骨架的疏水性。

相反,如表 2 所示,两种固体酸对不同结构的醇,均表现出良好的亲和性。几乎所有测定的醇类,在接触到固体酸表面后都迅速铺开而被吸附,表明 H-PDVB-

Reaction conditions: 3 mol% cat., H₂O, 80 °C. R¹ = C₁₁H₂₃, C₁₅H₃₁, C₁₇H₃₅, etc.; R² = CH₃, C₂H₅

Reaction conditions: 10 mol% cat., 110 °C R¹ = CH₃, *n*-C₅H₁₁; R² = *n*-C₅H₁₁, *iso*-C₅H₁₁, *cyclo*-C₆H₁₁, C₆H₅CH₂, *tert*-C₄H₉

(2) Pechmann condensation

R¹ = CH₃, Ph, CH₂Cl; R² = CH₃, C₂H₅; R³ = H, Cl; R⁴ = H, CH₃ or with Naphthol as reactant

cat. (H-PDVB-0.3-SSFAI):

Scheme 1

图1 水在几种固体酸表面的接触角

Figure 1 Contact angles of water droplets on surface of various solid acids

(a) H-PDVB-0.3-SSFBI and (b) H-PDVB-0.3-SSFMI

表2 各种醇在 H-PDVB-0.3-SSFAI 表面的接触角

Table 2 Contact angles of various alcohol on the surface of H-PDVB-0.3-SSFAI

Alcohol	Contact angel	
	H-PDVB-0.3-SSFBI	H-PDVB-0.3-SSFMI
CH ₃ OH	≈0°	≈0°
C ₂ H ₅ OH	6.5°	5.6
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ OH	15°	≈0°
<i>iso</i> -C ₅ H ₁₁ OH	17°	23.5°
<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ OH	23°	34.5°
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	15°	16°
<i>tert</i> -C ₄ H ₁₁ OH	≈0°	20°

0.3-SSFAI 对醇类具有良好的吸附性能. 因而, 这类固体酸具有良好的疏水性, 同时具有优越的吸附醇类有机试剂的能力, 有利于在相关反应中表现出高催化活性.

1.3 H-PDVB-0.3-SSFAI 的酸性测定

分子探针固体核磁魔角旋转技术, 是测定固体酸强度的有效方法. 以 2-¹³C-丙酮分子为探针, 羰基氧能与酸性位点形成氢键, 引起羰基 ¹³C 周围的电荷变化. 羰基碳的化学位移越大, 表明氢键作用越强, 固体酸酸强度越强. 图 2 是 2-¹³C-丙酮分子吸附于 H-PDVB-0.3-SSFAI 表面的 ¹³C NMR 图.

其中, δ 221.3 和 223 是丙酮羰基与质子酸 NH 中心结合的信号, 尽管仍然未达到超酸的酸强度(δ 245), 但都明显强于文献报道的 MSU-SO₃H (δ 217.2)^[20], 属固体强酸. 另外, 实验测得 SiO₂ 负载的全氟丁基磺酰亚胺 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 吸附丙酮探针分子的位移值在 δ 219.1, 表明其酸强度要弱于 H-PDVB-0.3-SSFAI. 这可能是由于固体酸疏水性的不同导致的差异, 亲水性 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 更易吸附水分子, 酸性强弱受到影响.

此外, δ 214.4, 189, 181.5, 73 峰和 δ 210.4, 183.6, 177.5, 80.5 位移峰由丙酮分子的二原子、三原子反应(羟醛反应)引起, δ 144.7~128 信号峰由苯环上的骨架碳和 C₄F₉/CF₃ 引起, δ 40.5~7.2 信号峰由共聚的烷基链引起.

图2 H-PDVB-0.3-SSFAI 吸附 2-¹³C-丙酮的 ¹³C CP/MAS 波谱图Figure 2 ¹³C CP/MAS spectrum of acetone-2-¹³C adsorbed on H-PDVB-0.3-SSFAI

(a) H-PDVB-0.3-SSFBI and (b) H-PDVB-0.3-SSFMI. Peaks marked by star correspond to spinning sidebands

1.4 H-PDVB-0.3-SSFAI 催化酯化

我们选用长链脂肪酸与甲/乙醇在水相中的酯化作为模型反应, 这是利用高酸值油脂制备生物柴油的关键预处理步骤. 反应在 80 °C 下进行, 酸: 醇: 水的物质的量比为 1:5:5, 实验结果列于表 3.

从表 3 结果来看, H-PDVB-0.3-SSFBI 催化月桂酸与乙醇反应, 12 h 转化率为 62%; 延长到 24 h, 转化率相应上升到 88%; 进一步延长反应时间, 反应转化率没有明显升高. 因而, 反应在约 24 h 时已经达到平衡(Entry 1). 在同样的条件下, 分别考察了月桂酸、软脂酸、硬脂酸与甲醇在水相中的酯化反应(Entries 3~5), 转化率均达到 85%~88%, 表明 H-PDVB-0.3-SSFBI 在水相中能有效催化长链脂肪酸与醇的酯化反应. 而 H-PDVB-0.3-SSFMI 催化反应效果略差, 月桂酸与乙醇反应, 在 12/24/30 h, 转化率分别为 64%/79%/86%.

采用酸醇直接进行酯化, 不使用水作为溶剂, 反应速率大大加快, 转化率有所提高(Entries 6~13). 反应 5~6 h, 各类长链脂肪酸与甲醇酯化的转化率达到 91%~93%; 与乙醇反应, 转化率有所升降, 为 85%~95%. 分别采用亲水性载体 SiO₂ 负载的全氟丁基磺酰亚胺 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂^[15], NKC-9 和制备的 H-PDVB-0.33-SO₃H^[7]为催化剂(Entries 14~15), 其中, 疏水性最好的 H-PDVB-0.33-SO₃H 尽管获得相对高的转化率 81%, 不过反应需要 12 h 达到平衡, 速率远低于 H-PDVB-0.3-SSFBI. H-PDVB-0.3-SSFBI 具有较 H-PDVB-

表 3 H-PDVB-0.3-SSFBI 催化几种长链脂肪酸的酯化反应转化率^a

Table 3 Conversion of several long chain fatty acids catalyzed with H-PDVB-0.3-SSFBI

$$\text{R}^1\text{COOH} + \text{R}^2\text{OH} \xrightarrow[80\text{ }^\circ\text{C, H}_2\text{O}]{3\text{ mol\% cat.}} \text{R}^1\text{COOR}^2 + \text{H}_2\text{O}$$

Entry	R ¹	R ²	Time/h	Conv./%
1	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	CH ₃ CH ₂	12/24/30	62/88/89
2	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	CH ₃ CH ₂	12/24/30	64/79/86 ^b
3	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	CH ₃	24	88
4	<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₁	CH ₃	24	86
5	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅	CH ₃	24	85
6	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	CH ₃ CH ₂	5	95 ^c
7	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	CH ₃	6	96 ^c
8	<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₁	CH ₃ CH ₂	6	85 ^c
9	<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₁	CH ₃	6	94 ^c
10	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅	CH ₃ CH ₂	6	83 ^c
11	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅	CH ₃	6	91 ^c
12	C ₈ H ₁₇ CH=CHC ₇ H ₁₄	CH ₃ CH ₂	6	86 ^c
13	C ₈ H ₁₇ CH=CHC ₇ H ₁₄	CH ₃	6	93 ^c
14	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	CH ₃ CH ₂	6	75/47/72 ^{c,d}
15	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₃	CH ₃ CH ₂	12	81 ^{c,e}

^a Typical esterification conditions: 80 °C, 3 mmol% catalysts, 1 mmol of lauric acid, 5 mmol of ethanol, and 5 mmol of H₂O. ^b With H-PDVB-0.3-SSFMI as catalyst. ^c No H₂O added based on the typical conditions. ^d With PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂, NKC-9, H₂SO₄, respectively. PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ was prepared according to Ref. [15]. The H₂SO₄-catalyzed data was from Ref. [21]. ^e With H-PDVB-0.33-SO₃H as catalyst for 12 h.

0.33-SO₃H 更强的酸性, 有利于快速促进反应. 另两类固体酸 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ (SO₂NHSO₂C₄F₉ 类复合物)和 NKC-9 (SO₃H 类树脂)均具有亲水性, 6 h 转化率分别为 75%和 47%, 前者由于酸性强于后者, 反应速率反应出一定的优势, 不过, 由于不具备 H-PDVB-0.3-SSFBI 的疏水性, 转化率仍然偏低(75% vs. 95%). 采用 H₂SO₄ 均相催化反应, 转化率仅 72%.

总的说来, 以 H-PDVB-0.3-SSFAI 为催化剂, 长链脂肪酸与甲/乙醇能够顺利反应, 无需分水操作, 尤其在水相中仍然保持了较高的催化反应活性. 我们推测, H-PDVB-0.3-SSFAI 利用自身良好的疏水性, 在酯化反应中主动“排斥”水分子, 促使反应向酯化方向顺利进行. 同时由于其强酸性加快反应速率, 达到反应平衡的时间相对较短.

进一步扩展反应底物, 以考察 H-PDVB-0.3-SSFAI 催化酯化反应的通用性. 以乙酸和正戊醇为底物, 进行条件优化, 气相检测乙酸正戊酯的产率. 结果见表 4.

初始条件设为 100 °C, 反应 4 h, 催化剂用量 10 mol%. 在乙酸和戊醇的用量比例为 1 : 3 时, 乙酸正戊酯产率仅 74%, 戊醇用量提高到 1 : 4 和 1 : 5 时, 产率分别为 87%和 89% (Entries 1~3). 我们最终采取酸醇比 1 : 4 进一步优化条件. 在此条件下, 反应温度在 100, 110 和 120 °C 下, 反应产率分别为 87%, 93%和 86%

表 4 H-PDVB-0.3-SSFBI 催化乙酸和正戊醇酯化

Table 4 Esterification of acetic acid with 1-pentanol catalyzed by H-PDVB-0.3-SSFBI

Entry	Ratio ^a	Temp./°C	Time/h	Catalyst/mol%	Yield/%
1	1 : 3	100	4	10	74
2	1 : 4	100	4	10	87
3	1 : 5	100	4	10	89
4	1 : 4	110	4	10	93 (>99 ^b)
5	1 : 4	120	4	10	86
6	1 : 4	110	3	10	89
7	1 : 4	110	5	10	85
8	1 : 4	110	4	15	88
9	1 : 4	110	4	5	73
10	1 : 4	110	4	0	25
11	1 : 4	110	4	10	87 ^c
12	1 : 4	110	4	10	83 ^d

^a Molar ratio of CH₃COOH and pentanol. ^b Conversion of CH₃COOH. ^c With H-PDVB-0.3-SSFMI as catalyst. ^d With sulfonic acid resin, NKC-9 as catalyst.

(Entries 4~5), 可见, 110 °C 下反应较合适, 温度的进一步升高, 可能导致副反应增多, 反应选择性降低. 反应时间进一步延长或缩短 (Entries 6~7), 对提高反应产率都没有帮助. 尝试减少催化剂用量到 5 mmol%, 产率下降到 73%; 而增加催化剂用量到 15%, 产率同样有所下降(88%) (Entries 8~9), 可能催化剂用量增大, 同时也催化更多副反应发生. 因而, 我们确定最终优化条件为, 使用 10 mmol% H-PDVB-0.3-SSFBI 为催化剂, 投入物质的量比为 1 : 4 的乙酸和正戊醇, 110 °C 下反应 4 h. 此条件下, 反应最高获得 94%的目标产物, 乙酸几乎完全转化; 使用 H-PDVB-0.3-SSFMI 为催化剂, 产率也达到 87%, 而磺酸树脂 NKC-9 催化, 产率下降到 83%. H-PDVB-0.3-SSFMI 的疏水性较 H-PDVB-0.3-SSFBI 稍差, NKC-9 则为亲水性树脂, 故酯的产率有所降低. 不加催化剂时, 目标产物产率仅 25% (Entry 10).

在上述优化条件下, 我们进一步对 H-PDVB-0.3-SSFBI 的可循环使用性能进行了考察, 结果见图 3. 催化剂循环使用 7 次后, 酯化反应的产率并没有明显降低, 表明催化剂具有良好的循环使用性能.

我们选择了不同结构的酸和醇, 以考察该催化剂对酯化反应的通用性. 结果列于表 5.

从表 5 可以看出, 伯醇参与的反应, 转化非常顺利 (Entries 1~2, 6~7). 空间位阻较大的环己醇(仲醇), 与乙酸和己酸的转化率也能分别达到 92%和 87% (Entries 3 and 7), 这是一个令人满意的结果. 不过, 叔丁醇(叔醇)的反应中, 转化率并不太好, 仅仅 39%和 27% (Entries 5 and 10), 可能由于叔醇具有更大的空间位阻, 不利于反应. 令人较为意外的是, 苯醇的反应, 转化率仅在 83%左右.

图3 H-PDVB-0.3-SSFBI 催化乙酸和正戊醇酯化反应时的循环使用性

Figure 3 Reusability of H-PDVB-0.3-SSFBI for esterification of acetic acid with 1-pentanol

Esterification conditions: 110 °C, 4 h, $V(\text{acetic acid}) : V(1\text{-pentanol}) = 1 : 4$, 10 mmol% catalysts

表5 H-PDVB-0.3-SSFBI 催化不同底物的酯化反应

Table 5 Various esterification catalyzed by H-PDVB-0.3-SSFBI

Entry	Acid	Alcohol	Conv./%
1	CH ₃ COOH	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ OH	>99
2	CH ₃ COOH	<i>iso</i> -C ₅ H ₁₁ OH	96.5
3	CH ₃ COOH	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ OH	92
4	CH ₃ COOH	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	83
5	CH ₃ COOH	<i>tert</i> -C ₄ H ₉ OH ^a	39
6	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ COOH	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ OH	>99
7	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ COOH	<i>iso</i> -C ₅ H ₁₁ OH	97
8	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ COOH	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ OH	87
9	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ COOH	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	82
10	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ COOH	<i>tert</i> -C ₄ H ₉ OH ^a	27

^a The reaction was carried out at 90 °C.

由此可见, H-PDVB-0.3-SSFBI 对不同链长的羧酸与不同结构的伯醇和仲醇的酯化, 都具有好的催化效果, 尤其疏水性长链脂肪酸, 能在水相中表现出良好的反应效果. 短链脂肪酸则普遍表现出很好的反应效果. 从 H-PDVB-0.3-SSFBI 的酸性表征和接触角测试数据来看, 催化剂对各类醇都具有很好的亲和力, 非常有利于促进固体酸催化醇的酯化. 强酸性位点能很好活化吸附的醇羟基, 促进反应高效发生.

1.5 H-PDVB-0.3-SSFAI 催化 Pechmann 缩合

我们首先选用间苯二酚和乙酰乙酸乙酯为底物, H-PDVB-0.3-SSFBI 为催化剂, 对反应条件进行优化. 结果见表 6.

在 120 °C 下, 催化剂用量 5 mol%, 反应 3 h, 间苯二酚和乙酰乙酸乙酯物质的量比为 1 : 1, 1 : 2 和 1 : 3 时, 产物 7-羟基-4-甲基香豆素的产率分别为 56%, 71%

表6 7-羟基-4-甲基香豆素催化合成条件优化

Table 6 Catalytic optimization of synthesis of 7-hydroxy-4-methyl coumarin

Entry	$V(\text{Resorcin}) : V(\text{Ethyl acetoacetate})$	Temp./ °C	Catalyst/ mol%	Time/ h	Yield/ %
1	1 : 1	120	5	3	56
2	1 : 2	120	5	3	71
3	1 : 3	120	5	3	63
4	1 : 2	100	5	3	57
5	1 : 2	140	5	3	75
6	1 : 2	160	5	3	61
7	1 : 2	140	10	3	91
8	1 : 2	140	15	3	51
9	1 : 2	140	10	1	66
10	1 : 2	140	10	2	90.5

和 63% (Entries 1~3), 因而采用 1 : 2 的投料比进一步优化条件. 反应温度升高到 140 °C 时, 产率有所提高, 为 75%, 而在 100 和 160 °C, 产率分别为 57% 和 61% (Entries 4~6). 合适的反应条件应为 120~140 °C. 我们有意考察催化剂 H-PDVB-0.3-SSFBI 在较高温度的循环使用性能, 因而采用 140 °C 下进一步优化条件. 增大催化剂用量到 10 mol%, 产率大幅增加到 91%, 而进一步增加催化剂用量到 15%, 产率反而下降到 51% (Entries 7~8). 在此基础上, 我们尝试缩短反应时间, 发现在 2 h 内, 产率同样能达到 91%, 而 1 h 内, 产率下降到 66% (Entries 9~10). 据此我们判断, 在 140 °C 条件下, 使用间苯二酚和乙酰乙酸乙酯物质的量比为 1 : 2 的投料比, 10 mol% H-PDVB-0.3-SSFBI 为催化剂, 能在 2 h 内有效完成反应, 产率达到 91%.

图 4 给出 H-PDVB-0.3-SSFBI 在 140 °C 下, 催化香豆素合成的循环使用效果. 固体酸能循环使用 4 次, 保持目标产物产率在 87%~90%. 在第 5 次循环时, 香豆

图4 H-PDVB-0.3-SSFBI 催化 7-羟基-4-甲基香豆素合成的循环使用

Figure 4 Reusability of H-PDVB-0.3-SSFBI for synthesis of 7-hydroxy-4-methyl coumarin

素产率有明显下降, 为 74%。因而, 催化剂在较高温度 (140 °C) 仍然保持了一定的循环使用性能。

我们同样采用各种不同结构的酚和 1,3-二羰基化合物进行 Pechmann 缩合, 结果见表 7。当苯环羟基邻位存在供电子基团时, 更有利于反应发生。其中, 乙酰乙酸乙酯与间苯二酚反应, 用 H-PDVB-0.3-SSFBI 为催化剂, 产率 88%, 稍低于 H-PDVB-0.3-SSFBI 催化的 91% 产率, 而磺酸树脂 NKC-9 催化, 产率降到 80% (Entry 1)。相对而言, 萘酚反应产率相对较差, 为 68%。总体获得中等到优秀的产率 (78%~94%), 催化反应进行较为顺利。

表 7 H-PDVB-0.3-SSFBI 催化不同底物的 Pechmann 缩合
Table 7 Pechmann condensation of various substrates catalyzed by H-PDVB-0.3-SSFBI

Entry	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Yield/%
1	Me	Et	H	H	91, 88 ^a , 80 ^b
2	Me	Me	H	H	92
3	Ph	Et	H	H	86
4 ^c	Me	Et	Cl	H	78
5 ^d	Me	Et	H	CH ₃	94
6 ^d	Me	Me	H	CH ₃	91
7 ^c	CH ₂ Cl	Et	H	CH ₃	84
8	Ph	Et	H	CH ₃	89
9 ^c	Me	Et	Cl	CH ₃	84
10	Me	Et	H	Naphthol	68

^a Catalyzed by H-PDVB-0.3-SSFBI. ^b Catalyzed by NKC-9. ^c 100 °C, 5 h. ^d 140 °C, 1 h.

2 结论

固体酸 H-PDVB-0.3-SSFBI 具备良好的疏水性和强酸性, 其丰富的多孔性有利于在催化反应中充分发挥强酸性位点的作用。在水体系中, 疏水性长链脂肪酸的酯化反应, 转化率达到 85%~89%, 固体酸的疏水性能有效促进酯化反应向产生酯的方向移动。在直接的酯化体系中 (不使用水为溶剂), 反应时间大大缩短, 5~6 h 内, 长链脂肪酸的转化率最高能达到 95%~96%。H-PDVB-0.3-SSFBI 用于催化, 体现出疏水性和强酸性的优势。同时, H-PDVB-0.3-SSFBI 催化疏水性相对较弱的短链脂肪酸的酯化反应, 除叔丁醇外, 均获得较为理想的转化率。此外, 在催化 Pechmann 缩合制备香豆素衍生物的反应中, H-PDVB-0.3-SSFBI 对不同底物也表现出很好的催化效果。在两类反应中, H-PDVB-0.3-SSFBI 都表现出良好的可循环使用性能, 能分别循环至少 7 次和 4 次。反应温度的升高, 对循环使用性能有一定影响。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Avatar330 型傅里叶红外光谱仪 (美国 Nicolet), KBr

压片; TG209 热重分析仪 (德国 Netzsch), 升温 20 °C/min, 空气气氛; AL204 电子分析天平 [梅特勒-托利多中国地区 (上海)]; Autosorb-1 型氮气吸附仪 (美国 Quantachrome); Infinity-plus 400 MHz 固体核磁共振谱仪 (Varian); JC2000C 型接触角测量仪 (上海中晨)。

二乙烯基苯 (DVB, 阿拉丁试剂) 用 5% NaOH 除阻聚剂; 偶氮二异丁腈 (AIBN, 上海试四赫维化工有限公司) 用乙醇重结晶; 纳米 CaCO₃ (15~40 nm, 北京德科岛金科技有限公司)。所有试剂均为分析纯。中间体对苯乙烯磺酰基全氟烷基磺酰亚胺钠盐 (SSFAI) 参照文献 [13] 合成。

3.2 实验方法

3.2.1 H-PDVB-x-SSFBI 的合成

参考文献 [7] 合成。称取 0.3 mmol 钠盐单体 SSFAI 溶于 28 mL 乙酸乙酯, 加入 1.3 g (10 mmol) DVB, 0.05 g (0.03 mmol) AIBN, 0.1 g 纳米 CaCO₃ 和 5.6 mL 蒸馏水, 室温搅拌 3 h。密封反应釜, 100 °C 下继续搅拌反应 24 h。反应结束后呈淡黄色不透明凝胶, 除去溶剂, 甲醇索氏提取 24 h, 干燥, 得共聚钠盐 Na-PDVB-0.3-SSFBI。

约 100 mL 6 mol/L HCl 酸化 12 h, 过滤, 水洗涤滤饼, 然后用水索氏提取至少 24 h, 真空干燥得淡黄色粉末, 记作 H-PDVB-0.3-SSFBI。酸含量通过酸碱滴定法测定, 酚酞为指示剂。

3.2.2 H-PDVB-x-SSFBI 催化酯化反应

准确称取 1 mmol 长链脂肪酸 (硬脂酸、软脂酸、油酸和月桂酸) 和 5 mmol 醇, 加入到 25 mL 圆底烧瓶中。另外加入 5 mmol 蒸馏水为溶剂; 或不加入蒸馏水, 长链酸与醇进行直接酯化。加入 3 mol% H-PDVB-0.3-SSFBI 催化剂, 升温至 80 °C, 反应按预设时间进行 (12, 24 和 30 h) 进行反应。反应结束后, 立刻加入 2 mL 乙醇淬灭反应, 离心除去催化剂, 乙醇洗涤三遍, 将上层清液合并, 酚酞为指示剂, 用新标定的 NaOH 溶液滴定溶液中剩余酸含量, 计算酸转化率。反应结果取 3 次平行反应平均值。

准确称 0.06 g (1 mmol) 乙酸和 0.352 g (4 mmol) 正戊醇, 加入到 10 mL 圆底烧瓶中, 再转入 10 mol% 催化剂 (H-PDVB-0.3-SSFBI, H-PDVB-0.3-SSFMI, NKC-9), 升温至 110 °C, 反应 4 h。反应结束后立刻加入 1 mL 1,2-二氯乙烷淬灭反应, 磁力搅拌后减压过滤, 少量 1,2-二氯乙烷洗涤滤饼, 合并滤液, 加入 200 μL 0.5591 mol/L 正癸烷的 1,2-二氯乙烷溶液作内标。GC 检测产率。反应结果取 3 次平行反应平均值。

3.2.3 H-PDVB-x-SSFBI 催化 Pechmann 缩合

向 25 mL 两口圆底烧瓶中依次加入 5 mmol 间苯二

酚、10 mmol 乙酰乙酸乙酯和 10 mol% 的 H-PDVB-*x*-SSFAI, 升温至 140 °C 回流 2 h. 反应完毕后倒入 20 mL 冰水搅拌, 减压抽滤, 保留固体. 丙酮索氏提取固体 12 h, 提取液脱溶得固体, 75% 乙醇重结晶, 得白色晶体, 干燥称重并计算产品收率.

References

- [1] Harmer, M. A.; Farneth, W. E.; Sun, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7708.
- [2] Iimura, S.; Manabe, K.; Kobayashi, S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8723.
- [3] Manabe, K.; Kobayashi, S. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 270.
- [4] Iimura, S.; Manabe, K.; Kobayashi, S. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 101.
- [5] Lin, Z.; Zhao, C. *Chem. Commun.* **2005**, 3556.
- [6] Lin, Z. H.; Guan, C. J.; Feng, X. L.; Zhao, C. X. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *247*, 19.
- [7] Liu, F. J.; Kong, W. P.; Qi, C. Z.; Zhu, L. F.; Xiao, F. S. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 565.
- [8] Leito, I.; Raamat, E.; Kütt, A.; Saame, J.; Kipper, A.; Koppel, I. A.; Koppel, I.; Zhang, M.; Mishima, M. L.; Yagupolskii, M.; Garlyauskayte, R. Y.; Filatov, A. A. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8421.
- [9] Koppel, I. A.; Taft, R. W.; Anvia, F.; Zhu, S. Z.; Hu, L. Q.; Sung, K. S.; DesMareau, D. D.; Yagupolskii, L. M.; Yagupolskii, Y. L.; Ignat'ev, N. V.; Kondratenko, N. V.; Volkonskii, A. Y.; Vlasov, V. M.; Notario, R.; Maria, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3047.
- [10] Xiao, J. Z.; Zhang, Z. B.; Nie, J. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *236*, 119.
- [11] Zhang, Z.; Zhou, S.; Nie, J. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *265* (1-2), 9.
- [12] Zhang, Z.; Zhou, F.; Nie, J. *Catal. Lett.* **2007**, *119*, 271.
- [13] Ma, Z.-H.; Han, H.-B.; Zhou, Z.-B.; Nie, J. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *311*, 46.
- [14] Ma, Z.-H.; Lin, S.; Nie, J. *Synth. Commun.* **2012**, *42*, 506.
- [15] Yang, Q.-H.; Ma, Z.-H.; Ma, J.-Z.; Nie, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *172*, 55.
- [16] Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5353.
- [17] Ma, W.; Peng, X.; Xu, Q.; Song, B. *Prog. Chem.* **2007**, *19*, 9 (in Chinese).
(马文辉, 彭笑军, 徐群, 宋波, 化学进展, **2007**, *19*, 9.)
- [18] Ma, Z.-H.; Yang, Q. H.; Ma, J. Z. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 3 (in Chinese).
(马忠华, 杨秋红, 马敬中, 化学学报, **2012**, *70*, 3.)
- [19] Liu, F.; Wang, L.; Sun, Q.; Zhu, L.; Meng, X.; Xiao, F.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16948.
- [20] Shen, W.; Li, X.; Wei, Y.; Tian, P.; Deng, F.; Han, X.; Bao, X. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *158*, 19.
- [21] Zhang, X.; Zhao, Y.; Xu, S.; Yang, Y.; Liu, J.; Wei, Y.; Yang, Q. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3170.

(Zhao, X.)