

Sn 粉催化苯甲醛的水相烯丙基化反应研究

何林芯¹, 冯建申^{1,2}, 赖川³, 谢斌^{1,2}

(1 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000; 2 绿色化学四川省高校重点实验室, 四川 自贡 643000

3 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

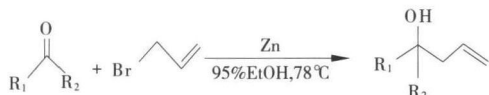
摘要: 文章在室温和以低浓度酸或酸式盐溶液作为助催化剂的情况下, 研究了 Sn 粉催化的苯甲醛的水相烯丙基化反应。研究表明: Sn 粉与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸或酸式盐组成的催化体系都具有不同程度的催化活性, 其中 Sn 粉与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对甲苯磺酸溶液、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸氢钠溶液组成的催化体系的反应产率分别高达 82.1% 和 69.2%。

关键词: 绿色化学; 水相; 金属催化; 苯甲醛; 烯丙基化

中图分类号: TQ 203.2

文献标识码: A

1977 年, Wolinsky 等^[1]首次发现, 在 78°C 、95% 的含水乙醇中, 将烯丙基溴缓慢滴加到羰基化合物和活性锌粉的混合物中, 可以得到烯丙基化的产物 (Eq 1), 从而开辟了水相金属催化烯丙基化反应的篇章。经过近三十年的研究发现, Sn, In, Bi, Sb 和 Mn 等^[2-7]金属在水相中也能催化羰基化合物的烯丙基化反应。



为了进一步开发水相有机合成反应新的催化体系, 促进水相有机合成的应用发展, 本论文在前人研究的基础上, 在室温和以低浓度酸或酸式盐溶液作为助催化剂的情况下, 研究了 Sn 粉催化的苯甲醛的水相烯丙基化反应。

1 实验部分

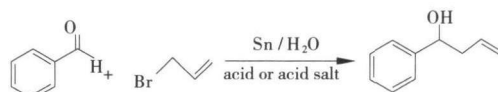
1.1 仪器和药品

RE-52AA 旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂); SHZ-D (III) 循环水式多用真空泵 (上海予英仪器有限公司); AUY120 电子天平 (日本岛津公司); NICOLET 6700 FT-IR 红外分光光度计 (美国 Nicolet 公司); CARLO-ERBA 1106 元素分析仪 (意大利 Carlo-Erba 公司); Bruker Avance AV II-400MH 核磁共振仪 (瑞士

Bruker 公司), CDCl_3 溶剂, TMS 内标; Agilent 6410 三重串联四极杆质谱 (安捷伦科技有限公司); GC-950 型气相色谱仪 (上海海欣色谱仪器有限公司); N2000 色谱工作站; 薄层层析硅胶 (GF254) 板自制。

柱层析硅胶 H 为试剂级, 其它试剂均为分析纯; 苯甲醛使用前重蒸。1-苯基-3-丁烯-1-醇标样 (用经典的 Grignard 反应自制)。

1.2 水相合成



50mmol 苯甲醛、75mmol 烯丙基溴、60mmol Sn 粉和 10mL 蒸馏水 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 低浓度酸或酸式盐) 在常压常压下搅拌反应, TLC 跟踪反应, 直到反应底物苯甲醛不再减少时停止反应。向反应液加入 10mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液, 搅拌大约 15min 后抽滤, 滤饼用乙醚洗涤。滤液用 $3 \times 10\text{mL}$ 的乙醚萃取三次, 合并有机相; 有机相用无水 Na_2SO_4 干燥, 用旋转蒸发仪旋出乙醚等低沸点溶剂和组分烯丙基溴。

1.3 产物检测及表征

将处理得到的残余物用无水乙醇稀释至一定浓度, 通过气相色谱进行产率检测。气相色谱分析条件: 进样

收稿日期: 2010-02-25

基金项目: 四川省教育厅科研项目 (09ZA057); 四川省自贡市科技局科研项目 (08X01); 四川理工学院科研项目 (07ZR07); 材料腐蚀与防护四川省高校重点实验室开放基金项目 (2008CL04)

作者简介: 何林芯 (1982-), 女, 四川南江人, 助教, 主要从事有机化学、绿色化学等方面的研究。

量为 0.2 μL , 汽化温度为 270 $^{\circ}\text{C}$; 载气为 N_2 气氛, 流速 40 mL/min ; 氢火焰 (FID) 离子化监测器, 汽化温度 300 $^{\circ}\text{C}$; 分析柱为 AE SE-30 毛细管柱, 柱温为 220 $^{\circ}\text{C}$ 。

乙醇保留时间为 0.327 min , 苯甲醛保留时间为 0.378 min , 1-苯基-3-丁烯-1-醇保留时间为 0.463 min , 气相色谱吸收工作曲线: $y = 1\text{E} - 06x - 0.015$, 相关系数 $R = 0.9994$ 是比较理想的工作曲线。

将处理得到的残余物通过柱层析方法进行分离提纯, 采用适宜比例的正己烷和乙酸乙酯作洗脱液, 得到 1-苯基-3-丁烯-1-醇淡黄色油状液体。波谱分析测试结果如下: IR (cm^{-1}): 3384, 3074, 1640; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz , CDCl_3) δ 7.26-7.37 (m, 5H, Ph), 5.33-5.73 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.01-5.09 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 4.62 (t, $\text{J} = 6\text{Hz}$, 1H, CHOH), 2.38-2.42 (m, 2H, CH_2), 2.16 (brs, 1H, OH); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz , CDCl_3) δ 144.8 (s), 134.9 (d, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 128.8 (d), 128.0 (d), 126.3 (d), 118.8 (t, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 73.8 (d, CHOH), 44.2 (t, CH_2); EI-MS (70 eV) m/z 148 (M^{+})。

2 结果与讨论

实验研究发现, 在低浓度酸或酸式盐中 Sn 粉对苯甲醛的水相烯丙基化反应有良好的催化活性; 反应 1h 左右, 灰色 Sn 粉在溶液中逐渐变为白色, 悬浮在液体中很难沉降, 液体由无色逐渐变为浅黄色。反应 24h 后, 反应混和物变为粘稠状液体, 取少量加入酸或碱时可溶。经查阅文献^[8]可知, 在低浓度酸或酸式盐溶液中金属 Sn 可能和水发生作用, 生成了难以沉降的 $\text{Sn}(\text{OH})_2$, 经减压过滤, 存留在滤纸上, 为粘稠固体且具有刺激性气味。滤液经处理后通过气相色谱检测确定反应产率, 各种催化体系催化下的目标产物平均产率见表 1 (表中 GC 表示气相色谱法检测产率)。

表 1 在 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸或酸式盐溶液中 Sn 粉催化苯甲醛的烯丙基化反应产率

序号	助催化 剂	Yield/ % (GC)	序号	助催化 剂	Yield/ % (GC)
1	无	41.6	2	甲酸	3.8
3	乙酸	48.5	4	草酸	42.3
5	对甲苯磺酸	82.1	6	酒石酸氢钠	69.2
7	盐酸	21.1	8	磷酸	11.6
9	硫酸	6.4	10	硼酸	57.1

从表 1 可以看出, 在对甲苯磺酸、酒石酸氢钠和硼酸中进行的水相烯丙基化反应所得产物产率相对于 Sn 在蒸馏水中的较高, 说明它们对 Sn 金属有较好的助催化作用。在乙酸和草酸中进行的水相烯丙基化反应所得产物产率与 Sn 在蒸馏水中的相差无几, 说明乙酸和草酸对金属 Sn 有较小的助催化作用。在甲酸、盐酸、磷酸和硫酸中的产物产率相对于在蒸馏水中的还要低, 说

明它们不但没有提高金属 Sn 的催化效应, 反而还降低了它的催化活性。

总体上讲, 就有机酸和无机酸的产率进行比较, 在低浓度有机酸或酸式盐溶液中进行的反应要比低浓度无机酸溶液中的产率高, 这说明低浓度的有机酸或酸式盐溶液比无机酸溶液更有助于金属 Sn 催化苯甲醛水相烯丙基化反应的发生。这可能是因为低浓度的有机酸或酸式盐溶液中金属 Sn 单质和溶液中的金属 Sn 离子更容易建立溶解和析出平衡, 从而得到催化活性更高的金属单质 Sn 。

3 结束语

本文在前人的基础上, 在室温和以低浓度酸或酸式盐溶液作为助催化剂的情况下, 研究开发了 Sn 粉催化苯甲醛的水相烯丙基化的反应体系。研究表明: Sn 粉与 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸或酸式盐组成的催化体系都具有不同程度的催化活性, 其中 Sn 粉和 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对甲苯磺酸溶液组成的催化体系以及 Sn 粉和 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸氢钠溶液组成的催化体系的反应产率分别高达 82.1% 和 69.2%。

参考文献:

- [1] Killinger T A, Boughton N A, Runge T A, et al Alcohols as Solvent for the Generation and Reaction of Allylic Zinc Halides with Aldehydes and Ketones [J]. *J Organomet Chem*, 1977, 124(2): 131-134
- [2] Wada M, Akiba K. Metallic Bismuth Mediated Allylation of Aldehydes to Homochiral Alcohols [J]. *Tetrahedron Lett*, 1985, 26(35): 4211-4212
- [3] Zhou J Y, Jia Y, Sun G F, et al Barbier-type Allylation of Aldehydes and Ketones with Metallic Lead in Aqueous Media [J]. *Synth Commun*, 1997, 27(11): 1899-1906
- [4] Chan T H, Lu W S. Organometallic Reactions in Aqueous Media: Indium-Mediated Allylation of Sulfonamides [J]. *Tetrahedron Lett*, 1998, 39(47): 8605-8608
- [5] Li C J, Meng Y, Yi X H, et al Manganese-Mediated Carbon-Carbon Bond Formation in Aqueous Media: Chemoselective Allylation and Pinacol Coupling of Aryl Aldehydes [J]. *J Org Chem*, 1998, 63(21): 7498-7504
- [6] Li L H, Chan T H. Organometallic Reactions in Aqueous Media: Antimony-Mediated Allylation of Carbonyl Compounds and the Nature of Allylstibine Intermediates [J]. *Can J Chem*, 2001, 79(11): 1536-1540
- [7] Zha Z, Qiao S, Jiang J, et al Barbier-type Reaction Mediated with Tin Nanoparticles in Water [J]. *Tetrahedron*, 2005, 61(9): 2521-2527
- [8] 赵继周. 高等无机化学 [M]. 北京: 北京师范大学出版社出版, 1987.

(下转第 314 页)

Anhydrides to Lactones or Esters Using a Ruthenium Trichlorostannate Catalyst USP, 4485245[P]. 1984

[10] Luo G, Yan S R, Fan K N, et al Effect of Tin on Ru-B/Y-A₂O₃ Catalyst for the Hydrogenation of Ethyl Lactate to 1, 2-Propanediol[J]. Appl Catal A Gen, 2004, 275 (1-2): 95-102

[11] Bournonville J P, Mabilon G, Candy J P, et al Surface Organometallic Chemistry on Metals Part IV. Selective Hydrogenation of Ethyl Acetate to Ethanol on

Rh-Sn/SO₂ Bimetallic Catalysts A Mechanistic Study[J]. JMol Catal 1991, 67(3): 283-294

[12] 邓建国, 金永中. 影响纳米二氧化钛制备的因素[J]. 四川理工学院学报:自然科学版, 2007, 20(2): 81-85

[13] Wang J Q, Wang Y Z, Fan K N, et al Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on a Ru-Zn/m-ZrO₂ Nanocomposite Catalyst[J]. Appl Catal A, 2004, 272(1-2): 29-36

Catalytic Hydrogenation of Methyl Propionate to Propanol Alcohol over Ru/ZrO₂ · xH₂O Catalyst

FAN Guang-yin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002, China)

Abstract The Ru/ZrO₂ · xH₂O catalyst prepared by coprecipitation method was able to effectively catalytic hydrogenation of methyl propionate to propanol alcohol with high yields. The effect of reaction time, temperature, hydrogen pressure, stirring rate, solvent were studied, the results showed that the reaction activity and selectivity are poor when alcohols were used as solvent, the maximum yield of propanol alcohol was only 27.5%, while using water as solvent, the conversion of methyl propionate increased to 94.8% and propanol selectivity reached 91.7%. The catalyst could be reused six times without significant decline in activity and selectivity, which indicates a good prospect for industrial application.

Key words Methyl propionate; alcohol; hydrophilic catalyst; ester hydrogenation

(上接第 310页)

Study on Alkylation Reaction of Benzaldehyde Mediated by Sn Powder in Aqueous Media

HE Lin-xin¹, FENG Jian-shen^{1,2}, LAI Chuan³, XIE Bin^{1,2}

(1 School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China

2 Key Laboratory of Green Chemistry of Sichuan Provincial University, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China

3 School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract The alkylation of benzaldehyde mediated by Sn powder in presence of lower concentration solution of acid or acid salt as catalyst promoter at room temperature was studied. The research results show that the catalysis systems composed of Sn powder with 0.1 mol · L⁻¹ acid or acid salt have catalytic activity to different extents, and the yield reaches 82.1% in presence of Sn powder in 0.1 mol · L⁻¹ p-Toluenesulfonic acid and 69.2% in presence of Sn powder in 0.1 mol · L⁻¹ sodium bitartrate.

Key words green chemistry; aqueous media; metal mediated; benzaldehyde; alkylation