



# 傅克酰基化反应中固体酸催化剂的表征及应用

孟 静, 李豫安, 单吉祥, 朱锦桃

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 为了降低傅克酰基化反应中固体酸催化剂的制备成本, 以 120 °C 下煅烧的硅藻土为载体, 常温负载氯磺酸后制成固体酸催化剂, 通过 XRD、IR、SEM 对所得催化剂的结构和形貌进行表征和分析, 并将催化剂用于傅克酰基化反应。结果表明: 该固体酸催化剂仍能保留硅藻土高度结晶的性能, 且磺酸基大量负载在硅藻土的孔道中; 以该催化剂进行傅克酰基化反应, 富电子基团的芳香化合物都有较高的收率和对位选择性, 同时该固体酸催化剂具有较好的循环使用寿命, 其后处理过程也较为简单。该研究可为实现低成本、易回收固体催化剂的工业化生产和应用起到一定的促进作用。

**关键词:** 硅藻土; 氯磺酸; 傅克酰基化; 芳香烃化合物; 酸酐

**中图分类号:** O625.42

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2020) 11-0871-06

## Characterization and application of solid acid catalysts in Friedel-Crafts acylation

MENG Jing, LI Yu'an, SHAN Jixiang, ZHU Jintao

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In order to reduce the cost for the preparation of the solid acid catalyst in Friedel-Crafts acylation reaction, a new solid catalyst was prepared by calcining diatomite at 120 °C and loading chlorosulfonic acid at the room temperature. The structure and morphology of the solid catalyst were characterized and analyzed by XRD, IR and SEM and then it was employed in Friedel-Crafts acylation reaction. The results showed that the solid acid catalyst could still retain the high crystallization property of diatomite and sulfonic acid group was loaded in the pore of the diatomite in quantity. When the solid acid catalyst was used for Friedel-Crafts acylation reaction, electron-rich arene compounds exhibited high yields and high para-position selectivity. Meanwhile, the catalyst could be recycled well and the post-processing process was relatively simple. This research will play a certain role in promoting the industrial production and application of low-cost and easily recoverable solid catalysts.

**Key words:** diatomite; chlorosulfonic acid; Friedel-Crafts acylation; arene compound; anhydride

## 0 引 言

傅克酰基化反应主要用来合成芳香酮类化合物, 该反应在医药、生物和化工等行业有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。路易斯酸是傅克酰基化反应常用的传统催

化剂, 如  $\text{AlCl}_3$ <sup>[4-5]</sup>、 $\text{TiCl}_4$ <sup>[6]</sup> 等, 但路易斯酸在合成芳香酮的工业生产中存在用量较大、难以回收再用<sup>[7]</sup>、反应后产生大量废液等问题<sup>[8]</sup>, 目前已逐渐被淘汰。随着对傅克酰基化反应研究的深入, 研究者们渐渐用易与反应液分离、产生较少废液的固体催化剂来

收稿日期: 2020-05-07 网络出版日期: 2020-07-09

作者简介: 孟 静(1993—), 女, 安徽宿州人, 硕士研究生, 主要从事有机化学方面的研究。

通信作者: 朱锦桃, E-mail: zhujintao1968@163.com

代替路易斯酸进行傅克酰基化反应。Selvin等<sup>[9]</sup>采用自制的纳米晶 ZSM-5 分子筛作为催化剂,来催化苯甲醚与乙酸酐发生傅克酰基化反应,得到对甲氧基苯乙酮,且反应收率较高;Rao等<sup>[10]</sup>研究发现用不同金属盐掺杂的 H- $\beta$  分子筛作为多相催化剂催化芳香环与酸酐的酰化反应,反应具有较高的收率。上述方法中使用的固体催化剂虽有效避免了传统催化剂带来的弊端,但也有一些无法避免的问题。例如使用贵金属制备固体催化剂导致制备成本偏高<sup>[9]</sup>、耗时较长、条件苛刻,制备过程相对繁琐等<sup>[10]</sup>,很难适用于大规模的工业生产<sup>[11]</sup>。因此,在成功制得上述固体催化剂的基础上,降低固体酸催化剂的制备成本成为了近年来的研究重点。

硅藻土和硅胶是近年来制备低成本、易回收固体催化剂常用的载体,都具有良好的化学稳定性和热稳定性<sup>[12]</sup>。但两者不同之处在于,硅藻土有圆形的孔状结构和由晶质  $\text{SiO}_2$  包围的壳壁,壳壁上均匀分布的孔道为底物分子的进入提供了足够的空间,且硅藻土的内外表面都含有大量的羟基<sup>[13]</sup>,这为羟基与磺酸基通过共价键结合提供了有利条件;相比之下,硅胶内部主要以硅氧键的形式存在,只有表面含有少量的羟基能与磺酸基结合,磺酸基的负载位点将比硅藻土要少得多。因此,硅藻土作为固体酸催化剂载体具有更为显著的优势。

Alizadeh等<sup>[14]</sup>提出了将硫酸负载在硅胶上成功制得固体酸催化剂。本文参考该研究,将氯磺酸在常温条件下负载在更为廉价易得的硅藻土上,成功合成固体酸催化剂,并对其进行结构表征与性能测定。本文所阐述的制备工艺将极大简化固体酸催化剂的制备过程,对实现其工业化生产起到较大的促进作用。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

硅藻土、氯磺酸、苯甲醚、乙酸酐、丁酸酐、硝基苯、溴苯、甲苯、1,3-二甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、噻吩、呋喃、2-甲氧基萘。上述原料均为化学纯,购自上海麦克林有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 固体酸催化剂(Diatomite- $\text{OSO}_3\text{H}$ )的制备

取硅藻土(30.3 mmol)在 120 °C 条件下烘 5 h,除去硅藻土中含有的水分;然后在室温、氮气保护下搅拌滴加氯磺酸(12.8 mmol),反应 30 min 后得到 Diatomite- $\text{OSO}_3\text{H}$ 。所得产物可直接用作傅克酰基

化反应,不用作进一步处理。

#### 1.2.2 傅克酰基化反应及收率计算

在氮气保护下,向圆底烧瓶中依次加入 Diatomite- $\text{OSO}_3\text{H}$ (0.1 mol%)、苯甲醚(0.5 mmol)和乙酸酐(1.0 mmol),在 80 °C 条件下反应,6 h 后基本反应完全,然后将反应液冷却至室温后进行过滤。滤液使用 NaOH(50 wt%)溶液淬灭反应后再用乙酸乙酯进行提取,合并有机层,以饱和食盐水洗涤,无水硫酸钠干燥后减压浓缩,获得最终产品对甲氧基苯乙酮,收率为 83%。收率的计算公式为: $S = X_{\text{对}} / (A + X_{\text{邻}} + X_{\text{对}})$ ;区域选择性的计算公式为: $Y = X_{\text{邻}} / (X_{\text{邻}} + X_{\text{对}})$ 。其中: $S$  表示对甲氧基苯乙酮的收率; $X_{\text{邻}}$  表示反应完成时邻甲氧基苯乙酮 GC 上的峰面积; $X_{\text{对}}$  表示反应完成时对甲氧基苯乙酮 GC 上的峰面积; $A$  表示反应完成时剩余原料 GC 上的峰面积, $Y$  表示对甲氧基苯乙酮的区域选择性。

苯甲醚和乙酸酐发生傅克酰基化反应得到的主产物对甲氧基苯乙酮用  $^1\text{H}$  NMR 和 IR 进行结构确认: $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.86 (dd, 2H,  $J=8.2, 1.6$  Hz, ArH), 7.26 (d, 2H,  $J=7.7$  Hz, ArH), 2.59 (m, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.42 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ); IR(KBr)  $\nu$ : 1682.19, 1606.44, 1357.52, 1268.11, 1181.87, 815.32, 591.54, 567.87  $\text{cm}^{-1}$ 。

以 1.2.2 相同的实验方法合成下列化合物。

化合物 2: 2,4-二甲基苯乙酮,无色液体; $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.64 (d, 1H,  $J=7.8$  Hz, ArH), 7.07 (d, 2H,  $J=7.9$  Hz, ArH), 2.56 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.52 (s, 3H,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.36 (s, 3H,  $\text{ArCH}_3$ ); IR(KBr)  $\nu$ : 1694.56, 1610.70, 1561.62, 1241.80, 1118.62, 874.81, 713.42, 621.94  $\text{cm}^{-1}$ 。

化合物 3: 2,4,6-三甲基苯乙酮,黄色液体; $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.82 (s, 2H, ArH), 2.46 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.28 (s, 3H,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.22 (s, 6H,  $\text{ArCH}_3$ ,  $\text{ArCH}_3$ ); IR(KBr)  $\nu$ : 1699.21, 1611.29, 1352.55, 1250.62, 1163.56, 1059.09, 851.78, 594.83  $\text{cm}^{-1}$ 。

化合物 4: P-甲氧基苯乙酮,白色晶体; $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.95 (d, 2H,  $J=8.9$  Hz, ArH), 6.94 (d, 2H,  $J=8.9$  Hz, ArH), 3.88 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 2.56 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); IR(KBr)  $\nu$ : 1667.95, 1604.23, 1508.34, 1417.85, 1358.82, 1259.68, 1177.35, 1021.44, 835.36, 577.45  $\text{cm}^{-1}$ 。

化合物 5: 3,4-二甲氧基苯乙酮,白色固

体;  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.57 (m, 2H, ArH), 6.90 (d, 1H,  $J=8.3$  Hz, ArH), 3.95 (d, 6H,  $J=4.7$  Hz,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 2.58 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ); IR (KBr)  $\nu$ : 1672.08, 1594.26, 1510.73, 1269.91, 1223.67, 1022.07, 877.31, 766.93  $\text{cm}^{-1}$ 。

化合物 6: 2,4-二甲氧基苯乙酮, 白色固体;  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.83 (dt, 1H,  $J=8.8$ , 1.3 Hz, ArH), 6.51 (m, 2H, ArH), 3.89 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ), 3.99 (m, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.86 (t, 3H,  $J=1.3$  Hz,  $\text{OCH}_3$ ); IR (KBr)  $\nu$ : 1663.91, 1597.92, 1266.86, 1210.81, 1114.18, 1028.04, 967.15, 834.31  $\text{cm}^{-1}$ 。

化合物 7: 2-甲氧基苯乙酮, 白色固体;  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.87 (d, 1H,  $J=9.1$  Hz, ArH), 7.77 (m, 2H, ArH), 7.47 (ddd, 1H,  $J=8.4$ , 6.8, 1.5 Hz, ArH), 7.36 (m, 1H, ArH), 7.27 (d, 1H,  $J=9.1$  Hz, ArH), 3.96 (d, 3H,  $J=2.1$  Hz,  $\text{OCH}_3$ ), 2.64 (d, 3H,  $J=2.1$  Hz,  $\text{COCH}_3$ ); IR (KBr)  $\nu$ : 2360.32, 1696.92, 1631.83, 1508.29, 1252.55, 808.91, 747.89, 669.81  $\text{cm}^{-1}$ 。

化合物 8: 2-乙酰呋喃, 无色透明液体;  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.59 (dt,  $J=2.6$ , 1.3 Hz, 1H), 7.19 (dt,  $J=2.5$ , 1.3 Hz, 1H), 6.54 (dd,  $J=3.5$ , 1.7 Hz, 1H), 2.49 (d,  $J=1.6$  Hz, 3H); IR (KBr)  $\nu$ : 2360.49, 1672.48, 1469.94, 1395.91, 1167.23, 1024.55, 765.63, 625.95  $\text{cm}^{-1}$ 。

化合物 9: 2-乙酰噻吩, 无色透明液体;  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.70 (dt,  $J=3.9$ , 1.3 Hz, 1H), 7.64 (dt,  $J=5.0$ , 1.3 Hz, 1H), 7.13 (ddd,  $J=5.1$ , 3.8, 1.3 Hz, 1H), 2.57 (d,  $J=1.2$  Hz, 3H); IR (KBr)  $\nu$ : 2360.55, 2341.30, 1661.68, 1414.98, 1273.59, 721.63, 591.44  $\text{cm}^{-1}$ 。

化合物 10: 4-甲氧基苯丁酮, 白色晶体;  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.96 (m, 2H, ArH), 6.94 (m, 2H, ArH), 3.87 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.90 (t, 2H,  $J=7.3$  Hz,  $\text{COCH}_2$ ), 1.68 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.96 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); IR (KBr)  $\nu$ : 2966.00, 2877.57, 2361.74, 1710.40, 1600.14, 1259.70, 1172.90, 834.02  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.3 测试与表征

采用 AV400 MHz/FTNMR Digital 型核磁共振波谱仪 (Bruker Avance 公司) 以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂,

TMS 为内标对产物进行核磁共振  $^1\text{H}$ NMR 测试; 采用 Nicolet 5700 型红外光谱仪 (Thermo Electron Scientific 公司) 以 KBr 压片对固体酸催化剂进行 IR 测定; 采用 DX-2700 型 X-射线衍射仪 (XRD), 以  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0.15416$  nm) 作为 X 光源对固体酸催化剂进行 XRD 测试; 采用 Ultra55 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测固体酸催化剂的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Diatomite- $\text{OSO}_3\text{H}$ 的表征

#### 2.1.1 XRD 分析

将干燥后的硅藻土及经氯磺酸处理后的 Diatomite- $\text{OSO}_3\text{H}$  进行 XRD 扫描。结果如图 1。由图 1 可知, 硅藻土和氯磺酸负载后的 Diatomite- $\text{OSO}_3\text{H}$  固体酸催化剂分别在  $2\theta$  为  $21.77^\circ$  和  $21.73^\circ$  时出现了尖锐的衍射峰, 且峰位重合, 这说明硅藻土和氯磺酸负载后的 Diatomite- $\text{OSO}_3\text{H}$  催化剂都是高度结晶的材料, 且磺酸基的负载并没有改变硅藻土的晶体结构, 只是使硅藻土的结晶度略微下降。

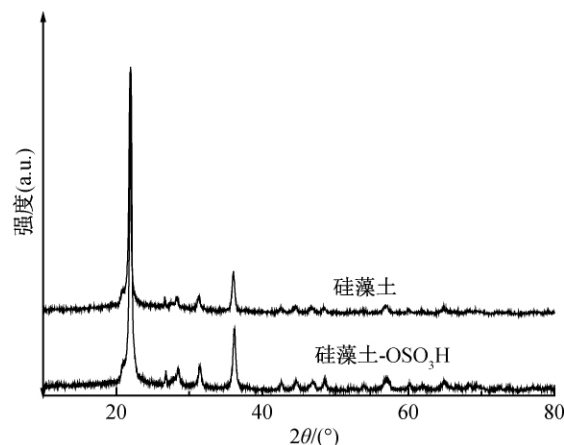


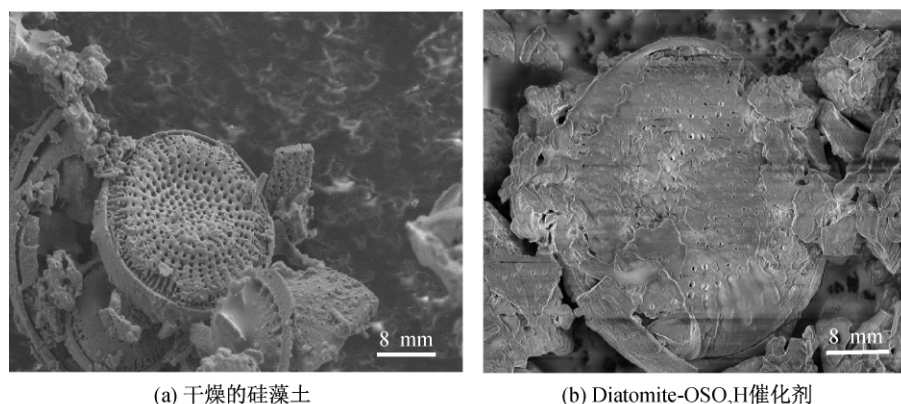
图1 硅藻土和硅藻土- $\text{OSO}_3\text{H}$  的 XRD 谱图

#### 2.1.2 SEM 分析

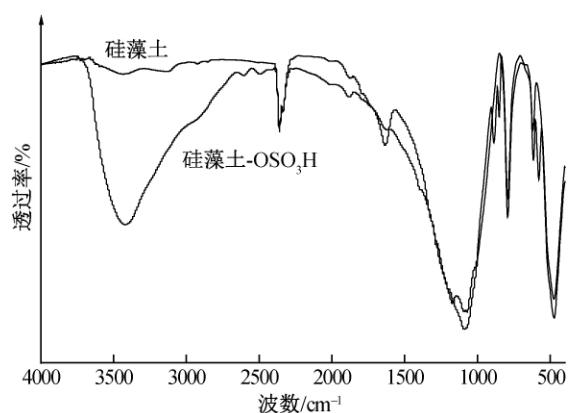
用 SEM 对干燥后的硅藻土及氯磺酸处理后的 Diatomite- $\text{OSO}_3\text{H}$  进行观察, 结果如图 2。图 2(a) 是硅藻土放大 2000 倍的 SEM 谱图, 图 2(b) 是硅藻土和氯磺酸结合所制备的 Diatomite- $\text{OSO}_3\text{H}$  催化剂放大 2000 倍的图。对比图 2 可知, 图 2(b) 的孔径小很多, 该现象出现的原因是磺酸基负载在硅藻土表面及内部后与羟基大量结合所致。

#### 2.1.3 IR 分析

将  $120^\circ\text{C}$  下干燥后的硅藻土及经氯磺酸处理后得到的 Diatomite- $\text{OSO}_3\text{H}$  进行 IR 测定, 结果如图 3 所示。对比干燥的硅藻土和负载氯磺酸之后的

图2 硅藻土和 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂的 SEM 图像

Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂的红外谱图,可以看出 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂的谱图在波长为 2606~3690 cm<sup>-1</sup> 的区间范围内有一个强而宽的吸收峰,是—SO<sub>3</sub>H 上的羟基吸收峰;1090 cm<sup>-1</sup> 出现的吸收峰是 Si=O 和 S=O 的叠加吸收峰;851、576 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰则为 S—O 的伸缩振动;硅藻土中792 cm<sup>-1</sup> 的峰为 SiO<sub>2</sub> 的特征吸收峰。这些都显示了在 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂上—SO<sub>3</sub>H 基团的存在。

图3 硅藻土和 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂的 IR 对比谱图

## 2.2 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化傅克酰基化反应

本文先选择苯甲醚作为底物,乙酸酐为酰化试剂,在不同条件下对 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化傅克酰基化反应进行考察,结果如下。

### 2.2.1 反应温度的影响

不同温度下 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化反应的收率及区域选择性结果见表1。由表1可知,在50℃时收率为38.2%,对应区域选择性为100%。随着反应温度的提高,收率逐渐增大,区域选择性在逐渐降低;当温度达到80℃时收率达到最高,为86.2%,区域选择性为94.3%;继续升高反应温度,收率及区域选择性变化不太明显。因此,后续的研究过程中反应温度选择在80℃下进行。

表1 不同温度下 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化反应的收率及区域选择性

试样	反应温度/℃	收率/%	区域选择性/%
1	50	38.2	100.0
2	60	47.5	98.6
3	70	73.6	95.7
4	80	86.2	94.3
5	90	82.8	91.6

注:苯甲醚(0.5 mmol),乙酸酐(1.0 mmol),Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂(0.1 mol%),对应温度各反应8 h,常压下反应。

### 2.2.2 反应时间的影响

固定反应温度为80℃,不同反应时间下所得催化反应的收率情况如表2。由表2可知,反应在3 h 时对甲氧基苯乙酮的收率为35.1%;随着时间的延长固体酸催化剂的催化活性逐渐提高,对甲氧基苯乙酮的收率逐渐增大;当反应时间达到6 h 时,目标产物的收率为86.2%;再提高反应时间收率并没有提高。因此催化剂催化的最佳反应时间为6 h。

表2 不同时间下 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化反应的收率

试样	反应时间/h	收率/%
1	3	35.1
2	4	48.6
3	5	68.1
4	6	86.2
5	7	85.8

注:苯甲醚(0.5 mmol),乙酸酐(1.0 mmol),Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂(0.1 mol%),反应温度80℃,常压下反应。

### 2.2.3 溶剂的影响

不同溶剂对 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂催化效果的影响结果见表3。由表3可知,在不加溶剂的情况下对甲氧基苯乙酮的产率为86.2%,但用了一系列溶剂参与反应目标产物的收率都没有得到明显的提升,反而有所下降。所以实验过程中选择无溶剂进行傅克酰基化反应。

表 3 不同溶剂下 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化反应的收率

试样	溶剂	收率/%
1	None	86.2
2	CHCl <sub>3</sub>	82.5
3	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	52.3
4	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	50.6
5	CH <sub>3</sub> CN	62.7

注：苯甲醚(0.5 mmol)，乙酸酐(1.0 mmol)，Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂(0.1 mol%)，反应温度 80 °C 或回流温度，反应时间 6 h，常压下反应。

#### 2.2.4 催化剂的使用寿命

以苯甲醚为例，在反应结束后进行过滤，然后将得到的 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂在氮气保护下直接用于傅克酰基化反应，重复 4 次，催化效果见表 4。由表 4 可知，随着催化剂的重复使用次数增加，催化剂的催化效率有所降低；当循环使用 4 次后，对甲氧基苯乙酮的收率为 62.8%，其原因可能是随着循环使用次数的增加，负载的磺酸基在反应过程中有所流失，但催化剂仍有一定的循环催化性能。

表 4 催化剂重复使用的次数对收率的影响

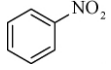
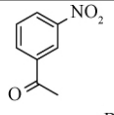
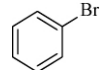
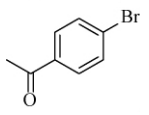
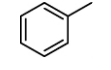
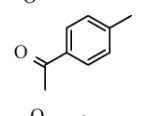
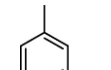
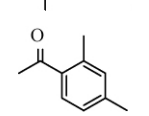
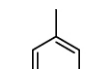
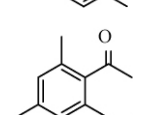
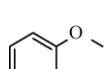
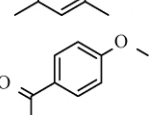
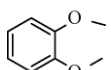
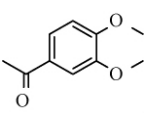
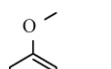
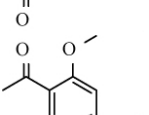
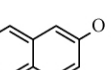
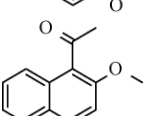
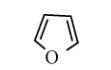
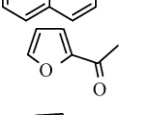
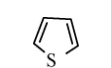
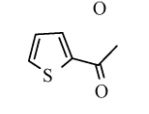
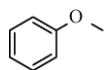
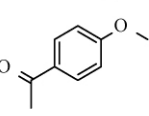
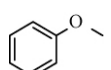
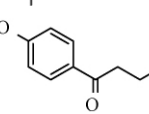
试样	催化剂重复使用次数	收率/%
1	0	86.2
2	1	84.3
3	2	79.2
4	3	71.6
5	4	62.8

注：苯甲醚(0.5 mmol)，乙酸酐(1.0 mmol)，Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂(0.1 mol%)，反应温度 80 °C 或回流温度，反应时间 6 h，常压下反应。

#### 2.3 不同底物的傅克酰基化反应

本文为了测定固体酸催化剂的广泛适用性，采用了不同底物进行傅克酰基化反应，结果见表 5。由表 5 可知，在本文所选定的优化条件下，比甲氧基弱的活化基团取代后的苯环可发生傅克酰基化反应(entry3, 4, 5)，且苯环上的反应位点电子云密度越大，其收率越高；但对位的选择性略微有下降的趋势；而强的钝化基团如硝基(entry1)所在的苯环不发生酰基化反应。另外多个甲氧基取代的苯环上酰基化反应的收率高于苯甲醚(entry7, 8)；稠环 2-甲氧基萘(entry9)具有较高的反应活性，其收率为 84.6%，区域选择性为 93.1%。作者将该反应系统应用于电子云密度较高的杂环上(entry10<sup>c</sup>, 11<sup>c</sup>)，同样表现出较高的收率和对位选择性；由丁酸酐代替乙酸酐进行酰基化反应(entry13<sup>e</sup>)，也有中等的收率和较好的对位选择性；磺酸基负载在硅藻土和硅胶上都能发生酰基化反应(entry6, 12<sup>d</sup>)，但硅藻土的催化效率高于硅胶，其原因在前面已经有所叙述。

表 5 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 下催化不同底物进行傅克酰基化反应的收率及区域选择性

试样	原料	主要产物	收率 <sup>b</sup> / %	区域选 择性/%
1			0	0
2			0.7	99.7
3			7.1	99.6
4			27.2	97.3
5			85.7	99.8
6			86.2	94.3
7			95.6	96.2
8			98.1	96.4
9			84.6	93.1
10 <sup>c</sup>			65.4	87.1 <sup>c</sup>
11 <sup>c</sup>			85.5	84.3 <sup>c</sup>
12 <sup>d</sup>			63.1	90.5
13 <sup>e</sup>			52.4	89.6

注：<sup>a</sup> 表示芳香族化合物(0.5 mmol)，乙酸酐(1.0 mmol)，Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂(0.1 mol%)，反应温度 80 °C，反应时间 6 h，常压下反应。<sup>b</sup> 表示对位产率；<sup>c</sup> 表示反应体系中 2-乙酰产物/3-乙酰产物；<sup>d</sup> 表示同等的硅胶代替硅藻土经氯磺酸修饰后进行反应；<sup>e</sup> 表示同等摩尔量的丁酸酐代替乙酸酐进行反应。

### 3 结 论

本文采用 120 °C 煅烧后的硅藻土与少量氯磺酸

在常温条件下反应,成功合成固体酸催化剂,对其进行了系统表征,并将其应用于傅克酰基化反应,所得主要研究结论如下:

a) XRD 谱图分析表明硅藻土和氯磺酸负载后的 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂分别在  $2\theta$  为 21.77° 和 21.73° 时出现尖锐的衍射峰,且峰位重合,这说明磺酸基的负载并没有改变硅藻土的晶体结构;IR 谱图分析表明硅藻土上有磺酸基的存在,SEM 图像能够确认磺酸基大量负载在硅藻土的孔道中。

b) Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂催化富电子基团的各种芳香烃和非苯芳烃化合物进行傅克酰化反应收率和区域选择性均较高;同时 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂循环使用到第 4 次时对甲氧基苯乙酮的收率仍可达到 62.8%,并可以通过简单的过滤将 Diatomite-OSO<sub>3</sub>H 催化剂从反应混合物中分离出来,不会产生大量的废液。

#### 参考文献:

- [1] Winé G, Pham-Huu C, Ledoux M J. Acylation of anisole by acetic anhydride catalysed by BETA zeolite supported on pre-shaped silicon carbide[J]. Catalysis Communications, 2006, 7(10): 768-772.
- [2] Sartori G, Maggi R. Use of solid catalysts in Friedel-Crafts acylation reactions[J]. Chemical Reviews, 2006, 106(3): 1077-1104.
- [3] Liu G C, Xu B. Hydrogen bond donor solvents enabled metal and halogen-free Friedel-Crafts acylations with virtually no waste stream[J]. Tetrahedron Letters, 2018, 59(10): 869-872.
- [4] Corma A, García H. Lewis acids: from conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis[J]. Chemical Reviews, 2003, 103(11): 4307-4366.
- [5] Noller C R, Adams R. The use of aliphatic acid anhydrides in the preparation of ketones by the Friedel and Crafts reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 1924, 46(8): 1889-1896.
- [6] Cullinane N M, Leyshon D M. Titanium tetrachloride as a catalyst in the Friedel-Crafts reaction. Part III. Alkylation[J]. Journal of the Chemical Society, 1954, 104(15): 2942-2947.
- [7] Nguyen L T L, Le K K A, Phan N T S. A zeolite imidazolate framework ZIF-8 catalyst for Friedel-Crafts acylation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(4/5/6): 688-696.
- [8] Tran P H, Nguyen H T, Hansen P E, et al. An efficient and green method for regio- and chemo-selective Friedel - Crafts acylations using a deep eutectic solvent ([CholineCl][ZnCl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>) [J]. RSC Advances, 2016, 6(43): 37031-37038.
- [9] Selvin R, Hsu H, Her T. Acylation of anisole with acetic anhydride using ZSM-5 catalysts: Effect of ZSM-5 particle size in the nanoscale range [J]. Catalysis Communications, 2008, 10(2): 169-172.
- [10] Rao X F, Ishitani H, Yoo W J, et al. Zirconium- $\beta$  zeolite-catalyzed continuous-flow Friedel-Crafts acylation reaction [J]. Asian Journal of Organic Chemistry, 2019, 8(3): 316-319.
- [11] Fang Z, He W, Tu T, et al. An efficient and green pathway for continuous Friedel-Crafts acylation over  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub> nanoparticles prepared in the microreactors [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 331: 443-449.[LinkOut]
- [12] 郑水林, 孙志明. 非金属矿物材料[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2016: 260-261.
- [13] 黄伯云. 材料大词典[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2016: 281-282.
- [14] Alizadeh A, Khodaei M M, Nazari E, et al. Silica sulfuric acid as an efficient solid acid catalyst for friedel-crafts acylation using anhydrides[J]. Bulletin of The Korean Chemical Society, 2007, 28(10): 1854-1856.

(责任编辑:刘国金)