

酸性沸石 HBeta 催化芳基炔烃水合构建芳基酮

黄瑛婕¹, 朱超杰^{2*}, 唐天地^{1*}

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 东南大学 化学化工学院, 江苏 南京 211189)

摘要: 将 NaOH 溶液、NaAlO₂、四乙基氢氧化铵按顺序加料后, 再加入硅溶胶、季铵盐阳离子聚合物反应得到淡黄色凝胶, 将凝胶进行动态晶化和高温煅烧制得 Beta 沸石。随后, 通过水浴进行铵交换得到酸性沸石 HBeta。采用 XRD、氨气程序升温脱附及 N₂ 吸附-脱附对制备的沸石 Beta 和 HBeta 进行了表征, 考察了酸性沸石 HBeta 在苯乙炔水合反应中的最优反应条件和底物适用范围, 推测了反应机理。结果表明, 两种沸石的孔径分布基本一致, 均具有介孔结构。酸性沸石 HBeta 比 Beta 具有更多的弱酸和中强酸中心, 其在催化芳基炔烃水合体系中表现出优异的催化活性和可重复使用性能。HBeta 催化的苯乙炔水合反应在相对温和的条件下 (120 °C, 6 h) 得到了最优的苯乙酮产率 (100%), 循环使用 4 次没有明显的活性损失, 产物产率仍可达 99%。此外, 该催化体系对不同取代基的芳基炔烃展现出良好的兼容性。

关键词: 芳基炔; 非均相催化剂; 沸石 HBeta; 水合反应; 芳基酮; 精细化工中间体

中图分类号: TQ244.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 07-1495-07

Acidic zeolite HBeta catalysis for hydration of aryl alkynes to aryl ketones

HUANG Yingjie¹, ZHU Chaojie^{2*}, TANG Tiandi^{1*}

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, Jiangsu, China)

Abstract: Pale yellow gel was prepared by adding NaOH solution, NaAlO₂ and tetraethyl ammonium hydroxide in order, then adding silica sol and quaternary ammonium salt cationic polymer. Subsequently, Beta zeolite was obtained by dynamical crystallization and high temperature calcination. Then, Beta acidic zeolite (HBeta) was prepared by ammonium exchange. Synthesized zeolite Beta and HBeta, characterized by XRD, temperature programmed desorption of ammonia and N₂ adsorption desorption, were used to catalyze the hydration of aryl alkynes, in which the optimum reaction conditions, substrate range and possible reaction mechanism involved were investigated and discussed. The results showed that, while the two zeolites were both mesoporous with basically the same pore size distributions, zeolite HBeta possessed more weak acid and medium strong acid centers than Beta, which contributed to its excellent catalytic activity and repeatability in hydration of aryl alkynes. The yield of acetophenone reached up to 100% under mild conditions (120 °C, 6 h), and zeolite HBeta showed no significant activity loss with product yield still up to 99% after recycled four times. Moreover, the catalytic system exhibited good compatibility for alkynes with different aryl substituents.

Key words: aryl acetylenes; heterogeneous catalysis; zeolite HBeta; hydration; aryl ketones; fine chemical intermediates

芳基酮是一类非常重要的有机合成中间体, 在现代精细化学品合成生产中广泛应用^[1-2], 如: 芳基酮广泛用于合成树脂、增塑剂, 同时也是一类重要

的生物医药中间体, 市场需求量大, 具有很高的经济和工业价值^[3-5]。因此, 开发一种绿色、高效同时操作简便的芳基酮合成方法具有重要的意义。

收稿日期: 2022-01-14; 定用日期: 2022-03-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220053

基金项目: 国家自然科学基金 (21776022, 22178029)

作者简介: 黄瑛婕 (1995—), 女, 硕士生, E-mail: 19085216466@smail.cczu.edu.cn。联系人: 朱超杰 (1991—), 男, 博士, E-mail: 230198259@seu.edu.cn; 唐天地 (1966—), 男, 教授, E-mail: tangtiandi@cczu.edu.cn。

催化芳基炔烃通过水合反应制备芳基酮是一个简便、环保并且原子利用率高的方法，相关科研人员已经开发了多种有效的反应体系^[6-8]。研究早期，水合体系使用汞等高毒性的金属盐作为催化剂，导致严重的环境污染^[9]。为了代替高毒性的汞金属盐催化剂，已经开发了许多可选择的催化体系。比如：用 Pd、Pt、Ru 和 Au 等金属盐作为催化剂^[10-17]，在有机配体的存在下成功实现了芳基炔烃的水合反应，得到了理想的产物收率。在上述金属盐作为催化剂的体系中，依然存在明显的问题，如：产率低、能耗大、催化剂造价昂贵等，同时由于多种金属盐和添加剂的残留，不仅增加了提纯工艺的难度，而且导致产物纯度较低，不符合当前低能耗制备高纯度精细化学品的要求^[18]，限制了在工业上的大规模应用。最近，不需要金属催化剂和有机配体，以矿物质酸为催化剂的炔烃水合工艺得到研究人员的广泛关注。但是，由于炔烃具有较为稳定的结构刚性，往往需要使用大量的矿物质酸催化剂，不可避免地导致大量酸性废水生成。此外，矿物质酸对金属反应器的腐蚀也是该类催化剂的突出缺点之一。在现代精细化学品的合成中，非均相催化剂是传统均相有机金属催化剂和高毒性催化剂的理想替代品。使用非均相催化剂，不仅避免了贵金属催化剂的使用，而且易于分离，降低了提纯过程的工艺难度和能源消耗。此外，非均相催化剂通常具有优异的重复使用性和结构稳定性。因此，开发高效、清洁的非均相催化体系制备芳基酮类化学品，在目前碳减排、碳中和国策下极为重要。酸性沸石是一类具有良好热稳定性和化学稳定性的非均相催化剂；此外，可调控的酸碱性以及有机客体分子可接近的孔道结构也是沸石催化剂的显著特点。因此，沸石作为一类典型的非均相催化剂已经广泛使用在多种工业反应中^[19-23]。

Beta 沸石是一类具有三维交错的十二元环孔道结构的硅铝沸石。Beta 沸石独特的织构参数和表面性质，如：大的比表面积，可调控的酸性质以及客体分子可以进入的孔道结构，共同决定了 Beta 沸石具有良好的催化性能。因此，Beta 沸石作为一种典型的非均相催化剂，已经广泛应用于石油炼制工业和精细化学品合成领域^[24-26]。本文对沸石 Beta 进行改性，制备出酸性更强的 HBeta 沸石，并使用多级孔 HBeta 沸石作为芳基炔烃水合反应的催化剂，在不使用贵金属催化剂和配体的温和条件下，探索了该催化剂在炔烃水合反应中的最优反应条件和底物适用范围。最后，综合反应结果和催化剂性质提出了 HBeta 催化的炔烃水合反应机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙炔、对甲基苯乙炔、对丁基苯乙炔、对甲氧基苯乙炔、对氟苯乙炔、对氯苯乙炔、对溴苯乙炔、联苯乙炔、邻氟苯乙炔、间氟苯乙炔、间氯苯乙炔，分析纯，萨恩化学技术有限公司；NaOH、NaAlO₂，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；硅溶胶（SiO₂）、四乙基氢氧化铵（TPAOH，质量分数 25%）、硝酸铵，上海裕纳化工有限公司；季铵盐阳离子聚合物（RCC），参考文献^[27]自制。

C-MAGHS 10 恒温加热磁力搅拌器，德国 IKA 公司；气相色谱质谱联用仪，美国 Agilent 公司；D/max2200PC 型 X 射线粉末衍射仪（XRD），日本 Rigaku Corporation 公司；300MHz 核磁共振波谱仪，德国 Bruker 公司；TriStar II 3020 全自动物理吸附仪、Auto 2920 化学吸附仪，美国 Micromeritics 公司。

1.2 方法

1.2.1 Beta 沸石的合成

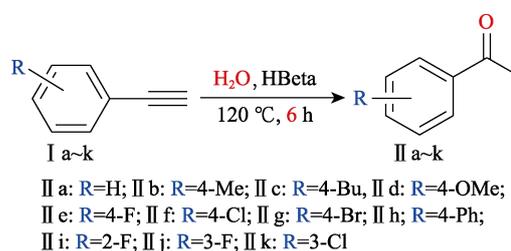
首先，将 0.34 g NaOH (0.47 mol) 溶于 19 g 水 (1.05 mol) 中，搅拌 30 min，待 NaOH 完全溶解后添加 0.73 g NaAlO₂ (9 mmol) 和 6 mL TPAOH (0.01 mmol)，继续搅拌 1 h。接着加入 8.5 g 硅溶胶 (0.14 mol)，搅拌 1 h。之后，加入季铵盐阳离子聚合物（RCC，4.5 mL），将混合物搅拌 2 h 得到淡黄色凝胶，所得凝胶的物质的量比 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{RCC}) : n(\text{TPAOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 32 : 63 : 2.6 : 0.02 : 296$ 。将凝胶转移到 50 mL 带有聚四氟乙烯内衬的晶化反应釜中，在 140 °C 动态晶化 72 h，然后冷却至室温，经过滤、干燥得到固体粉末，并在 550 °C 下煅烧 4 h 得到 Beta 沸石。

1.2.2 酸性沸石 HBeta 的制备

配制浓度 0.8 mol/L 的硝酸铵水溶液，按 $m(\text{Beta}) : m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 : 10$ 加入水浴瓶中，混合均匀后，在 80 °C 水浴处理 4 h；冷却至室温后，经抽滤、干燥，在 550 °C 煅烧 4 h；重复上述交换过程 2 次，得到的产物即为酸性沸石 HBeta。

1.2.3 苯乙酮及其衍生物的合成

苯乙酮及其衍生物的合成反应式如下所示：



以苯乙炔 (I a) 通过水合反应制备苯乙酮 (II a) 为例, 具体步骤为: 首先向反应管中加苯乙炔 (55 μL , 0.5 mmol), 10 mg HBeta 催化剂, 1 mL 水, 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 反应 6 h。反应结束后冷却至室温, 通过离心、过滤得到催化剂和反应液。得到的 HBeta 催化剂在 150 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后, 循环反应 4 次, 考察 HBeta 催化剂的循环性能。在分液漏斗 (25 mL) 中用乙酸乙酯 (EA) 萃取反应液; 此时, 有机相在上层, 水相在下层; 分出水层, 得到溶有 II a 的有机相。利用旋转蒸发器将有机相中的 EA 除去。随后, 用纯石油醚作为洗脱剂提纯产物 II a, 最终得到淡黄色液体, 即水合产物 II a, 产率为 100% (GC 产率, 下同)。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 2,6-Ph), 7.41 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, 4-Ph), 7.32 (dd, $J = 8.1$ 、6.8 Hz, 2H, 3,5-Ph), 2.46 (s, 3H, COCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ : 197.00, 136.00, 132.03, 127.50, 127.22, 76.39, 75.76, 25.51; ESI-MS, m/z : 理论值 121.2[M+H] $^+$, 实测值 121.0[M+H] $^+$ 。

对甲基苯乙酮 (II b): 淡黄色液体, 产率 100%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.71 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, 3,5-Ph), 7.10 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, 2,6-Ph), 2.41 (s, 3H, COCH_3), 2.25 (s, 3H, ArCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ : 197.65, 143.78, 134.64, 129.19, 128.38, 76.86, 26.42, 21.54; ESI-MS, m/z : 理论值 135.2[M+H] $^+$, 实测值 135.0[M+H] $^+$ 。

对丁基苯乙酮 (II c): 无色液体, 产率 95%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.76 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, 3,5-Ph), 7.16 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, 2,6-Ph), 2.54 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, 1-*t*Bu), 2.45 (s, 3H, COCH_3), 1.57~1.43 (m, 2H, 2-*t*Bu), 1.24 (dd, $J = 14.9$ 、7.4 Hz, 2H, 3-*t*Bu), 0.82 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3 , 4-*t*Bu); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ : 197.75, 148.74, 134.87, 128.52 (d, $J = 10.3$ Hz), 76.77, 35.66, 33.25, 26.48, 22.31, 13.90; ESI-MS, m/z : 理论值 177.3[M+H] $^+$, 实测值 177.0[M+H] $^+$ 。

对甲氧基苯乙酮 (II d): 淡黄色晶体, 产率 100%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.85 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, 2,6-Ph), 6.94 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, 3,5-Ph), 3.78 (s, 3H, ArOCH_3), 2.47 (s, 3H, COCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ : 196.79, 163.48, 130.59, 130.30, 113.67, 77.11, 76.69, 55.46, 26.35; ESI-MS, m/z : 理论值 151.2[M+H] $^+$, 实测值 151.0[M+H] $^+$ 。

对氟苯乙酮 (II e): 淡黄色液体, 产率 100%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 8.01~7.71 (m, 2H, 2,6-Ph), 6.99 (dd, $J = 12.0$ 、5.3 Hz, 2H, 3,5-Ph), 2.45 (s, 3H, COCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ : 196.30, 167.32, 163.95, 133.51 (d, $J = 3.0$ Hz), 130.86 (d, $J = 9.3$ Hz), 115.50 (d, $J = 21.9$ Hz), 76.78, 26.35; ESI-MS, m/z : 理论值 140.1[M+H] $^+$, 实测值 140.0[M+H] $^+$ 。

对氯苯乙酮 (II f): 淡黄色液体, 产率 100%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.73 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H,

2,6-Ph), 7.25 (d, $J = 9$ Hz, 2H, 3,5-Ph), 2.43 (s, 3H, COCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ : 196.57, 139.34, 135.3, 129.65, 128.74, 76.84, 26.42; ESI-MS, m/z : 理论值 155.6[M+H] $^+$, 实测值 155.0[M+H] $^+$ 。

对溴苯乙酮 (II g): 淡黄色晶体, 熔点 51 $^{\circ}\text{C}$, 产率 90%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.73 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, 2,6-Ph), 7.53 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, 3,5-Ph), 2.50 (s, 3H, COCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ : 195.97, 134.76, 130.84, 128.80, 127.26, 76.47, 76.04, 75.62, 25.52; ESI-MS, m/z : 理论值 200.0[M+H] $^+$, 实测值 200.0[M+H] $^+$ 。

联苯乙酮 (II h): 淡黄色晶体, 熔点 119~123 $^{\circ}\text{C}$, 产率 100%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.96~7.88 (m, 2H, 2,6-1Ph), 7.57 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, 3,5-1PhH), 7.52 (dd, $J = 8.2$ 、1.3 Hz, 2H, 2,6-2Ph), 7.41~7.25 (m, 3H, 3,5-2Ph), 2.52 (s, 3H, COCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ : 196.69, 196.25, 144.68, 138.77, 134.76, 127.88 (d, $J = 3.4$ Hz), 126.48, 126.17 (d, $J = 4.3$ Hz), 76.61~75.84 (m), 75.61, 25.61; ESI-MS, m/z : 理论值 197.2[M+H] $^+$, 实测值 197.0[M+H] $^+$ 。

邻氟苯乙酮 (II i): 淡黄色液体, 产率 100%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.80~7.72 (m, 1H, 4-Ph), 7.45~7.36 (m, 1H, 6-Ph), 7.14~6.96 (m, 2H, 3,5-Ph), 2.52 (d, $J = 4.9$ Hz, 3H, COCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ : 194.74 (d, $J = 3.3$ Hz), 162.88, 159.50, 133.66 (d, $J = 9.0$ Hz), 129.52 (d, $J = 2.4$ Hz), 124.61 (d, $J = 12.7$ Hz), 123.32 (d, $J = 3.4$ Hz), 115.76, 30.35 (d, $J = 7.4$ Hz); ESI-MS, m/z : 理论值 140.1[M+H] $^+$, 实测值 140.0[M+H] $^+$ 。

间氟苯乙酮 (II j): 淡黄色液体, 产率 100%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.63 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, 6-Ph), 7.55~7.49 (m, 1H, 2-Ph), 7.3~7.4 (m, 1H, 4-Ph), 7.11~7.20 (m, 1H, 5-Ph), 2.50 (s, 3H, COCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ : 196.72 (d, $J = 2.1$ Hz), 164.44, 161.16, 139.13 (d, $J = 6.1$ Hz), 124.13 (d, $J = 3.0$ Hz), 119.94, 115.01, 114.71, 26.63; ESI-MS, m/z : 理论值 140.1[M+H] $^+$, 实测值 140.0[M+H] $^+$ 。

间氯苯乙酮 (II k): 淡黄色液体, 产率 100%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.80 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H, 2-Ph), 7.75~7.68 (m, 1H, 6-Ph), 7.40 (dd, $J = 2.0$ 、1.1 Hz, 1H, 4-Ph), 7.30 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, 5-Ph), 2.49 (s, 3H, COCH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ : 196.65, 138.54, 134.85, 132.99, 129.94, 128.33, 126.42, 26.62; ESI-MS, m/z : 理论值 155.6[M+H] $^+$, 实测值 155.0[M+H] $^+$ 。

1.3 结构表征与性能测试

用 X 射线粉末衍射仪对样品进行分析, 射线源是 Cu $\text{K}\alpha$, 管电压为 40 kV, 管电流是 40 mA, 扫描角度范围是 5 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$, 扫描步长为 0.02 $^{\circ}$ 。

用全自动物理吸附仪对样品进行 N_2 吸附-脱附表征。测试前样品在 200 $^{\circ}\text{C}$ 脱气处理 10 h, 用 BJH 模型获得样品的比表面积、外表面积、孔容和孔径

分布等织构参数。

在化学吸附仪上对样品进行氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 分析。将 200 mg 样品放入石英样品管中, 并在 550 °C 的氦气 (He) 流中预处理 2 h。冷却至 120 °C 后, 样品在 NH₃-He 混合气体中 (NH₃ 的体积分数为 10%) 吸附 30 min。吸附饱和后, 用氦气吹扫 2 h, 除去物理吸附的 NH₃。最后在氦气氛围以 10 °C/min 的升温速率从 120 °C 升温至 500 °C, 同时热导检测器 (TCD) 检测脱附的 NH₃ 信号。

在核磁共振波谱仪上进行核磁测试, 样品测试前经过溶剂 CHCl₃ 旋蒸带走其中少量油脂, 并用氘代氯仿配制样品, 获得 ¹HNMR 和 ¹³CNMR 谱图。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

对两种样品进行了 XRD、氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 分析, 表征了其晶体状态、酸碱性质和织构参数, 结果见图 1~4。两种样品织构参数列于表 1。如图 1 所示, 合成的 Beta 沸石结晶度较高, 在 2θ=5°~50°内出现了 Beta 沸石典型的拓扑结构特征衍射峰。经过两次铵交换后, 拓扑结构保持完好。

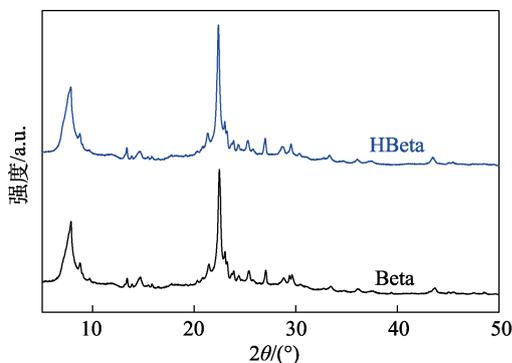


图 1 HBeta 和 Beta 样品的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD spectra of HBeta and Beta samples

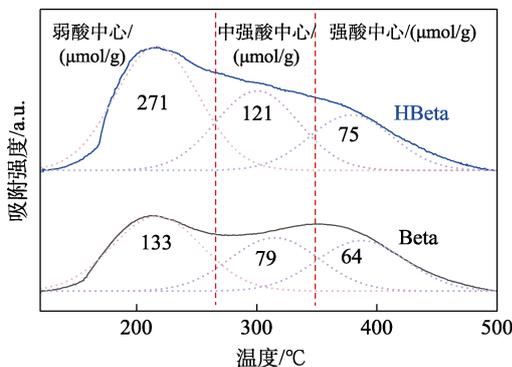


图 2 HBeta 和 Beta 样品的 NH₃-TPD 曲线
Fig. 2 NH₃-TPD curves of HBeta and Beta samples

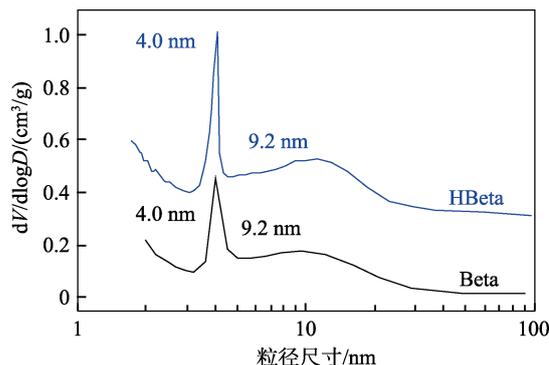


图 3 HBeta 和 Beta 样品的孔径分布曲线
Fig. 3 Pore size distributions of HBeta and Beta samples

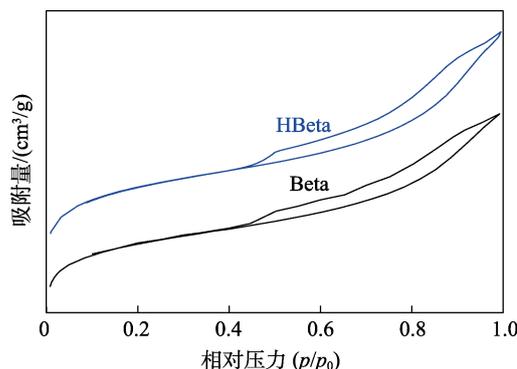


图 4 HBeta 和 Beta 样品的 N₂ 吸附-脱附曲线
Fig. 4 N₂ adsorption-desorption curves of HBeta and Beta samples

表 1 催化剂织构参数
Table 1 Catalyst texture parameters

	比表面积/ (m ² /g)	外表面积/ (m ² /g)	孔容 ^① / (cm ³ /g)	孔径 ^① / nm
Beta	493.9053	128.0408	0.1972	5.3899
HBeta	482.4458	130.2595	0.2069	5.5474

①孔容和孔径均为吸附数据。

由图 2 可知, 和 Beta 沸石相比, 经过铵交换后的 HBeta 样品具有更多的弱酸中心 (271 μmol/g, NH₃ 脱附温度 < 250 °C) 和中强酸中心 (121 μmol/g, 250 °C < NH₃ 脱附温度 < 350 °C)。两种沸石的强酸中心 (脱附温度 > 350 °C) 的量没有明显差别。如图 3、4 和表 1 所示, 两种沸石的比表面积、外表面积、孔容和孔径分布基本一致, 说明经过铵交换的沸石孔道结构未发生改变, 且在相对压力为 0.43~1.00 出现了明显的回滞环, 说明晶体具有介孔结构。

2.2 反应条件的考察

按照 1.2.3 节方法, 以两种沸石催化 I a 水合生成 II a 为模型反应, 考察了反应温度、催化剂酸性物质以及反应时间对芳香炔水合反应的影响, 结果如表 2 所示。

表 2 反应条件优化^①Table 2 Optimization of reaction conditions^①

序号	催化剂	反应温度/°C	反应时间/h	选择性 ^② /%	转化率 ^② /%	产率/%
1	—	80	4	—	—	—
2	Beta	80	4	痕量	痕量	痕量
3	HBeta	80	4	100	16	16
4	Beta	100	4	100	15	15
5	HBeta	100	4	100	56	56
6	Beta	120	4	100	24	24
7	HBeta	120	4	100	87	87
8	Beta	140	4	100	36	36
9	HBeta	140	4	100	97	97
10	HBeta	140	5	100	100	100
11	Beta	120	6	100	71	71
12	HBeta	120	6	100	100	100

①反应条件为 I a (0.5 mmol), 水 (1 mL, 作为溶剂), 沸石催化剂 (10 mg); ②GC 法测定。

由表 2 可知, 在 80 °C 不加催化剂条件下, 反应 4 h 后, 没有检测到水合产物苯乙酮 (序号 1)。在相同反应条件下, 催化剂 HBeta 比 Beta (痕量, 产率<1%) 得到更高的产率 (序号 2、3), 可能是由于 HBeta 催化剂上较多的酸性位点造成的, 大量的酸性位点促进了苯乙炔的吸附, 从而有利于水合反应的进行。为探索温度对反应的影响, 分别考察了两种催化剂在 100 °C (序号 4、5) 和 120 °C (序号 6、7) 和 140 °C (序号 8~10) 时的催化活性, 可以看出, 随着温度的升高, 两种催化剂的催化活性得到了不同程度的提升。在反应温度为 140 °C, 反应时间为 4 h 时, 在 HBeta 催化剂上 II a 产率为 97% (序号 9), 而 Beta 在相同反应条件下产率仅为 36% (序号 8)。为了获得最优的反应温度和时间的关系, 在 120 °C 延长反应时间到 6 h, HBeta 催化剂上获得了 100% 的 II a 产率 (序号 12)。和已报道的非均相催化剂活性相比, 将反应时间从 120 h 缩短至 6 h, 同时获得了 >90% 的产率 (GC 产率), 很大程度上提高了反应效率^[28]。因此, 催化剂酸量、反应温度以及反应时长均影响着芳基炔烃的水合反应。

催化剂的稳定性和可重复性是沸石类非均相催化剂的突出优点。在优化后反应条件 (即 HBeta 为催化剂, 反应温度 120 °C, 反应时间 6 h) 下, 考察了 HBeta 催化剂的稳定性和可重复性, 结果见图 5。可以看出, HBeta 在催化苯乙炔水合反应制备苯乙酮的体系中, 具有良好的可重复性, 催化活性随着循环次数的增加, 几乎保持不变。在催化剂循环使用 4 次后, 仍然得到了较高的 I a 转化率 (99%) 和 II a 选择性 (100%), 即产率为 99%, 说明在该水合体系中, HBeta 催化剂具有良好的稳定性。

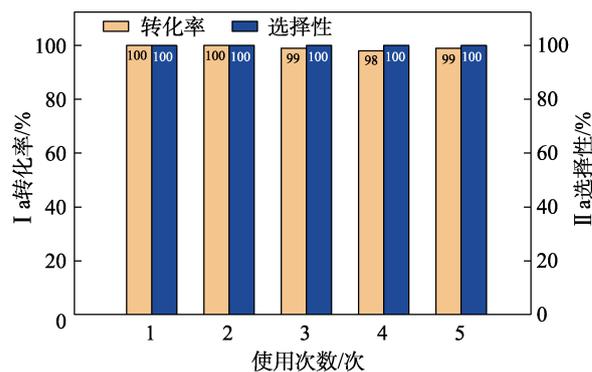


图 5 I a 转化率、II a 选择性和催化剂使用次数的关系
Fig. 5 Relationship of conversion of I a and selectivity of II a against times of catalyst use

2.3 底物拓展实验

在最佳的反应条件下, 考察了带有不同取代基芳香酮的反应活性, 结果见表 3。由表 3 可知, HBeta 催化的芳基炔水合反应表现出了普适性, 对芳基炔烃的电子性质不敏感。无论是芳基炔烃带有中性取代基 (II a), 供电子基 (II b、II c、II h) 或吸电子基 (II d~g、II I~k) 都得到了理想的水合产率。

表 3 芳香酮拓展范围^①
Table 3 Scope of aryl ketones

序号	底物	产物	转化率 ^② /%	选择性 ^② /%	产率/%
1	I a	II a	100	100	100
2	I b	II b	100	100	100
3	I c	II c	95	100	95
4	I d	II d	96	100	96
5	I e	II e	100	100	100
6	I f	II f	100	100	100
7	I g	II g	90	100	90
8	I h	II h	100	100	100
9	I i	II i	100	100	100
10	I j	II j	100	100	100
11	I k	II k	96	100	96

①反应条件为 I a (0.5 mmol), 水 (1 mL, 作为溶剂), 沸石催化剂 (10 mg); ②GC 法测定。

2.4 催化机理

由两种催化剂的酸量表征结果可知 (图 2), 经过铵交换处理的 HBeta 比 Beta 催化剂具有更多的酸中心, 特别是弱酸和中强酸酸量远多于 Beta 样品, 两种催化剂上的强酸中心几乎保持一致。综合催化剂表征结果和催化活性数据可知, HBeta 催化的芳基炔烃水合反应的活性位点应该是弱酸中心和中强酸中心。因此, 结合文献报道^[28], 初步提出了该反应的催化过程如图 6 所示。

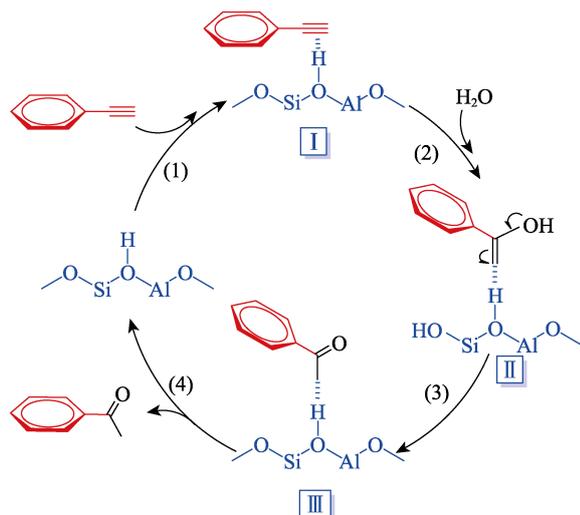


图 6 反应机理

Fig. 6 Reaction mechanism

由图 6 可见, 炔烃首先扩散到 HBeta 的外表面, 随后吸附到布朗斯特酸性位点 (BAS, 弱酸和中强酸位点) 上, 形成 $\text{ArC}\equiv\text{C-BAS}$ 加合物 I (1)。水分子和被 BAS 活化后的三键通过加成反应生成不稳定的烯醇中间体 II (2)。随后, 烯醇在 BAS 上经过两个平行的单电子转移过程, 形成稳定的水合产物芳香酮 III (3)。最后, 芳香酮从催化剂的 BAS 脱附, 形成最终产物芳香酮, 同时催化剂得到循环使用 (4)。

3 结论

本文以廉价易得的酸性沸石 HBeta 为催化剂, 在温和的条件下, 实现了多种芳基酮的绿色合成。该体系避免了有机配体、高毒性催化剂和贵金属盐催化剂的使用, 因此, 该催化体系更加清洁, 产物提纯更加简便, 大大降低了该工艺的能源消耗。同时 HBeta 催化剂在催化芳基炔烃水合体系中循环使用 4 次依然有较好的活性 (第 5 次使用后产率仍可达 99%), 表现出了优异的可重复使用性能。经过对反应条件的优化和底物适用范围的考察发现: 该催化体系在相对温和的条件下 (120 °C, 6 h) 对大量的芳基炔烃表现出了良好的兼容性, 产物的产率均高于 90%。

参考文献:

[1] YANG X (杨晰), LONG H T (龙海涛). Research progress on catalytic oxidation of ethylbenzene to acetophenone by oxygen[J]. *Industrial Catalysts (工业催化)*, 2021, 29(8): 19-25.
 [2] SUN Y (孙宇), SHI W W (石薇薇), SHEN J (沈健). Synthesis of acetophenone by catalytic oxidation of ethylbenzene over V-SBA-15[J]. *Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2016, 41(6): 44-48.
 [3] MA J J (马建军), LI L (李莉), MAO Z H (毛志红), *et al.* Progress in

green oxidation system of catalytic oxidation synthesis of phenylacetone by ethylene benzene[J]. *Gansu Science and Technology (甘肃科技)*, 2011, 27(22): 51-54.
 [4] LI J Q (李家其), GUO J (郭军), YIN D L (尹笃林). Progress on ethylbenzene catalytic oxidation to synthesize acetophenone[J]. *Fine Chemical Intermediates (精细化工中间体)*, 2005, 35(4): 1-3.
 [5] LI G X (李贵贤), LI Y Z (李亚珍), XU Y D (徐彦珍), *et al.* Advances in development of catalysts for liquid-phase oxidation of ethylbenzene to acetophenone[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2012, 41(8): 1412-1416.
 [6] XU Y, HU X B, SHAO J, *et al.* Hydration of alkynes at room temperature catalyzed by gold (I) isocyanide compounds[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(1): 532-537.
 [7] LIU W L (刘文杰), LI J H (李金恒). Cerium(IV) sulfate-catalyzed hydration[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学)*, 2006, 26(8): 1073-1078.
 [8] HINTERMANN L, LABONNE A. Catalytic hydration of alkynes and its application in synthesis[J]. *Synthesis*, 2007, (8): 1121-1150.
 [9] BUDDE W L, DESSY R E. The homogeneously catalyzed hydration of acetylenes by mercuric perchlorate-perchloric acid: Evidence for a bis-(acetylene)-mercuric ion complex as an intermediate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1963, 85(24): 3964-3970.
 [10] GOODWIN J A, APONICK A. Regioselectivity in the Au-catalyzed hydration and hydroalkoxylation of alkynes[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(42): 8730-8741.
 [11] XU C X, DU W Y, ZENG Y, *et al.* Reactivity switch enabled by counterion: Highly chemoselective dimerization and hydration of terminal alkynes [J]. *Organic Letters*, 2014, 16(3): 948-951.
 [12] HIRONOBU K, KEIJI U, SHUNICHI F, *et al.* Isolation and crystal structures of both enol and keto tautomer intermediates in a hydration of an alkyne-carboxylic acid ester catalyzed by iridium complexes in water[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2008, 130(50): 17141-17147.
 [13] FRANCESCO T, ANDREW M C, ALESSANDRO S, *et al.* Platinum (II) diphosphinamine complexes for the efficient hydration of alkynes in micellar media[J]. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2012, 354(16): 1095-1104.
 [14] JIN X J, OISHI T, YAMAGUCHI K, *et al.* Heterogeneously catalyzed efficient hydration of alkynes to ketones by tin-tungsten mixed oxides[J]. *Chemistry A European Journal*, 2011, 17(4): 1261-1267.
 [15] ÖTVÖS S B, SZÉCSÉNYI Z, FÜLÖP F, *et al.* Bismuth(III)-catalyzed hydration of terminal alkynes: Sustainable synthesis of methyl ketones in batch and flow[J]. *American Chemical Society Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, 7(15): 13286-13293.
 [16] PARK J, YEON J, LEE P H, *et al.* Iron-catalyzed indirect hydration of alkynes in presence of methanesulfonic acid[J]. *Tetrahedron Letters*, 2013, 54(33): 4414-4417.
 [17] HASSAM M, LI W S. Copper-catalyzed markovnikov hydration of alkynes[J]. *Tetrahedron*, 2015, 71(18): 2719-2723.
 [18] GAO L F, ZHUGE W Y, FENG X, *et al.* Co/rGO synthesized via the Alcohol-thermal method as a heterogeneous catalyst for the highly efficient oxidation of ethylbenzene with oxygen[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(21): 8189-8194.
 [19] YU X Y (于心玉), GAO S (高珊), LIU C H (刘彩华), *et al.* Preparation of 2-*t*-butyl-*p*-cresol catalyzed by H β zeolite[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2006, 23(6): 598-600.
 [20] TAO T Y (陶庭雨), FU W Q (傅雯倩). Preparation of a Ni₂P/HZSM-5 catalyst and its catalytic performance for phenylacetylene selective hydrogenation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 34(5): 929-934.
 [21] MU M M (穆曼曼), CHEN L G (陈立功). Progress of Friedel-Crafts acylation of arenes over solid acid catalysts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(4): 361-367.

(下转第 1512 页)