

凹凸棒土固载 *N*-杂环卡宾催化安息香缩合反应

钱存卫¹, 杨刘君¹, 陈选荣^{1,2*}

(1. 盐城师范学院 化学与环境工程学院, 江苏 盐城 224007; 2. 盐城师范学院 分析测试中心, 江苏 盐城 224007)

摘要: 将 5 种不同的 *N*-杂环卡宾 (NHCs) 前体固载到凹凸棒土 (ATP) 表面, 制备了 5 种固载 NHCs 催化剂。通过 FTIR、元素分析、BET 和 TEM 对其进行了表征。以苯甲醛的安息香缩合反应为模板, 对反应条件进行了优化, 并考察了底物的普适性。最后对催化剂的重复使用性进行了评价。结果表明, NHCs 前体成功地固载到凹凸棒土表面, 制备的固载 NHCs 催化剂能有效催化安息香缩合反应, 其中, 1-正丁基-3-(3-三甲氧基硅丙基) 苯并咪唑氯化物 (BTBCl)@ATP 性能最优。当 BTBCl@ATP 中苯并咪唑盐用量为 1% (以苯甲醛物质的量计, 下同), NaOH 用量 40%, 2 mL 甲醇, 在氩气中 110 °C 下反应 4 h, 产物的收率可达 90%。在优化条件下, BTBCl@ATP 可催化多种芳香醛的安息香缩合反应, 收率在 61%~86% 之间。BTBCl@ATP 使用 5 次后, 其催化活性没有明显下降。

关键词: 凹凸棒土; 固载型催化剂; 氮杂环卡宾; 安息香缩合反应; 催化技术

中图分类号: TQ426.7; TQ244.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 05-0921-07

Attapulgite supported *N*-heterocyclic carbens for benzoin condensation reactions

QIAN Cunwei¹, YANG LiuJun¹, CHEN Xuanrong^{1,2*}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Yancheng Teachers University, Yancheng 224007, Jiangsu, China; 2. Instrumental Analysis Center, Yancheng Teachers University, Yancheng 224007, Jiangsu, China)

Abstract: Five *N*-heterocyclic carbens (NHCs) supported catalysts were prepared by grafting five different NHCs precursors onto the surface of attapulgite (ATP) and characterized by FTIR, elemental analysis, BET and TEM. Taking benzoin condensation reaction of benzaldehyde as template, the reaction conditions were optimized, and the universality of substrate was investigated. Finally, the reusability of the catalyst was evaluated. The results showed that the NHCs precursors were successfully supported on the surface of attapulgite, and the prepared NHCs catalysts could effectively catalyze benzoin condensation reaction, among which, 1-*n*-butyl-3-(3-trimethoxysilylpropyl)benzimidazolium chloride (BTBCl)@ATP had the best performance. Under the conditions of the dosage of benzimidazole salt in BTBCl@ATP of 1% (based on the amount of substance of benzaldehyde, the same below), NaOH dosage of 40%, 2 mL methanol as solvent, reaction temperature of 110 °C and reaction time of 4 h in Ar atmosphere, the yield of product could reach 90%. Under the above-mentioned optimized conditions, BTBCl@ATP could catalyze the benzoin condensation reaction of various aromatic aldehydes with yields ranging from 61% to 86%. The catalytic activity of BTBCl@ATP had no obvious decrease after 5 times of use.

Key words: attapulgite; supported catalysts; *N*-heterocyclic carbens; benzoin condensation reaction; catalysis technology

收稿日期: 2021-10-15; 定用日期: 2021-12-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211056

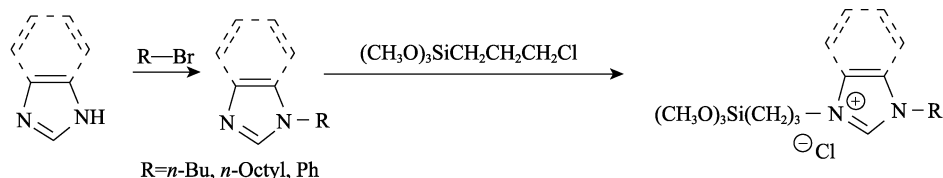
基金项目: 国家自然科学基金 (21801218)

作者简介: 钱存卫 (1975—), 男, 副教授, E-mail: qiancunwei@163.com。联系人: 陈选荣 (1987—), 男, 副教授, E-mail: 569591864@qq.com。

α -羟基酮是合成多种天然和非天然化合物的重要中间体^[1]。因此, 高效合成 α -羟基酮是近几十年来化学家们一直追求的目标^[2]。传统上是利用安息香缩合反应来制备 α -羟基酮, 所谓安息香缩合反应指的是两分子的醛在催化剂催化下缩合成一分子的 α -羟基酮的反应。

最初, 化学家们利用氰根负离子作为催化剂, 成功地催化安息香缩合反应, 氰根离子可以催化芳香醛或乙二醛进行偶联^[3-4]。然而, 氰化物阴离子的毒性和有限的适宜底物限制了该反应的大规模工业应用。1943 年, UGAI^[5]发现, V_{B1} 能在碱的辅助下促进安息香缩合反应, 该反应避免了剧毒氰化物的使用。 V_{B1} 中的噻唑盐能在碱的作用下转化为亲核的 *N*-杂环卡宾 (NHCs), NHCs 是真正的活性催化中心。因此, NHCs 作为有机催化剂的使用受到了极大的关注^[6-7]。许多咪唑盐、三唑盐或噻唑盐衍生的 NHCs 已被确定为安息香缩合反应的有效催化剂^[8-9]。虽然 NHCs 作为有机催化剂在安息香缩合反应中取得了很大的进展, 但这些均相催化剂存在回收和产品纯化难的问题。而且, 反应物与 NHCs 的前体往往不互溶、不能充分接触, 造成催化剂催化效率较差, 从而导致催化剂用量大。为了解决这些问题, 开发基于 NHCs 的多相催化剂被认为是最有效的替代方案。此外, 当 NHCs 的前体固载在具有大比表面积的合适载体上时, 分散性良好的 NHCs 不仅有助于提高催化活性, 还有助于催化剂与反应产物的分离^[10]。文献[11-15]报道了聚合物负载咪唑盐催化剂的制备和其催化安息香反应的催化性能, 并且这些催化剂可以很容易地被分离、可循环使用 5 次。虽然这些聚合物负载咪唑盐催化剂可以催化安息香反应并可回收利用, 但有机化合物固有的热稳定性差、比表面积小等缺点也限制了其广泛应用。基于上述原因, 本课题组开始寻找化学性质稳定、比表面积大的无机纳米材料作为载体来合成固载型 NHCs 催化剂。2020 年, QIAN 等^[16]报道了 SiO_2 膜固载 NHCs 作为催化剂可以催化安息香缩合反应, 该固载型 NHCs 催化剂重复使用 5 次后, 其催化效率未显著降低, 但其制备过程较复杂, 且固载的 NHCs 的结构类型较少, 没有研究 NHCs 结构对催化效率的影响。因此, 寻找新的更稳定的无机纳米材料载体来固载不同结构 NHCs 催化剂, 将有利于探讨固载 NHCs 催化剂的结构对催化性能的影响。

凹凸棒土 (ATP) 用浓盐酸处理后, 其结构中



的 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 被溶解, 而硅原子不受影响, 这样就形成了多孔 ATP。ATP 表面含有大量的 $Si-OH$, 有利于通过硅烷偶联剂 (γ -氯丙基三乙氧基硅烷) 将 NHCs 前体固载在 ATP 表面。当 NHCs 前体分散并固载到 ATP 表面时, NHCs 的比表面积将增大, 有利于 NHCs 与反应物充分接触, 进而提高催化效率。本研究拟采用硅烷偶联剂将 5 种具有不同 1-取代 (取代基为甲基、正丁基、苯基和正辛基) 或不同母体结构的 NHCs 前体固载到 ATP 表面来制备 5 种 ATP 固载 NHCs 催化剂, 将其应用于催化芳香醛的安息香缩合反应, 探讨催化剂结构对催化剂效率的影响规律。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ATP、1-甲基咪唑、溴代正辛烷、溴代正丁烷、溴苯、咪唑、苯并咪唑、二甲基亚砜、3-氯丙基三甲氧基硅烷、丙酮、无水乙醚、苯甲醛、甲醇 (CH_3OH)、 $NaOH$ 、二氯甲烷、石油醚 ($60\sim 90\text{ }^\circ C$)、乙酸乙酯、无水乙醇、四氢呋喃 (THF)、乙腈、正己烷、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、1,8-二氮杂环[5,4,0]十一碳-7-烯 (DBU)、邻氯苯甲醛、间氯苯甲醛、4-叔丁基苯甲醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、3,4-二甲基苯甲醛、2,4,6-三甲基苯甲醛、1-萘甲醛、2-萘甲醛, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

Vertex 80 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; JEM-2100F 透射电子显微镜 (TEM), 日本 JEOL; Varian Mercury Plus 400 MHz 型核磁共振波谱仪, 美国 Varian 公司; X-5 显微熔点仪, 北京泰克仪器有限公司; ASAP-2020 自动物理吸附仪, 美国 Micromeritics 公司; Vario EL cube 元素分析仪, 德国 Elementar 公司。

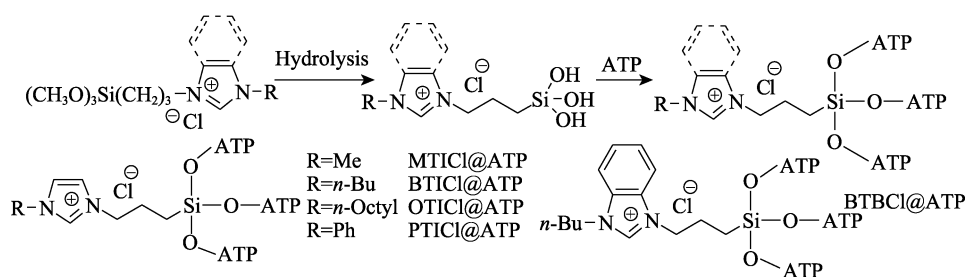
1.2 方法

1.2.1 酸化 ATP 的制备

取 2 g ATP, 加入 20 mL 水, 搅拌成悬浊液, 加入 20 mL 浓盐酸 (质量分数为 36%~38%), 继续搅拌 24 h, 离心后用去离子水洗涤, 然后在 $60\text{ }^\circ C$ 下真空干燥 12 h, 制得酸化 ATP, 粉碎并过 200 目筛, 备用。

1.2.2 催化剂的合成

催化剂的合成路线如下所示:



首先, 根据文献[17-18]的方法, 合成了 1-正丁基咪唑、1-苯基咪唑、1-正辛基咪唑和 1-正丁基苯并咪唑。

然后, 根据文献[16]合成 1-甲基-3-(3-三甲氧基硅丙基)咪唑氯化物 (MTICI)。在 120 °C 油浴中, 9.936 g (50 mmol) 3-氯丙基三甲氧基硅烷与 4.105 g (50 mmol) 1-甲基咪唑在氩气中剧烈搅拌反应 24 h。然后将反应混合物冷却至室温 (25 °C), 获得了黏稠液体。用无水乙醚洗涤该液体 3 次, 60 °C 下真空干燥 12 h, 得到了无色油状液体 MTICI, 收率 76%。¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 9.11 (s, 1H), 7.72 (d, $J=6.4$ Hz, 1H), 7.66 (d, $J=5.6$ Hz, 1H), 4.26 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.97 (s, 3H), 3.56 (s, 9H), 2.00~1.98 (m, 2H), 0.65 (t, $J=8.4$ Hz, 2H)。¹³CNMR (100 MHz, CDCl₃), δ : 136.7, 123.7, 122.3, 51.5, 49.8, 35.3, 23.7, 5.4。

其余 NHCs 前体的合成条件同上。只需将 1-甲基咪唑换成 1-正丁基苯并咪唑、1-正丁基咪唑、1-苯基咪唑、1-正辛基咪唑, 分别得到了 1-正丁基-3-(3-三甲氧基硅丙基)苯并咪唑氯化物 (BTBCl)、1-正丁基-3-(3-三甲氧基硅丙基)咪唑氯化物 (BTICI)、1-苯基-3-(3-三甲氧基硅丙基)咪唑氯化物 (PTICI) 和 1-正辛基-3-(3-三甲氧基硅丙基)咪唑氯化物 (OTICI)。

BTICI 为无色油状液体, 收率 68%。¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 9.06 (s, 1H), 7.69~7.67 (m, 2H), 4.26~4.20 (m, 4H), 3.57 (s, 9H), 1.87~1.85 (m, 2H), 1.42~1.40 (m, 2H), 1.38~1.35 (m, 2H), 1.01 (t, $J=7.2$ Hz, 3H), 0.63 (t, $J=7.2$ Hz, 2H)。¹³CNMR (CDCl₃, 100 MHz), δ : 137.3, 122.3, 122.0, 51.5, 50.5, 49.6, 32.0, 24.0, 19.3, 15.3, 5.8。

PTICI 为无色油状液体, 收率 70%。¹HNMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz), δ : 10.43 (s, 1H), 8.50 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 8.21 (d, $J=1.6$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.68~7.58 (m, 3H), 4.32 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 3.39 (s, 9H), 2.02~1.94 (m, 2H), 0.68 (t, $J=7.2$ Hz, 2H)。¹³CNMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz), δ : 136.2, 135.3, 130.5, 130.0, 123.8, 122.1, 121.4, 65.4, 50.6, 15.6, 6.0。

OTICI 为无色油状液体, 收率 65%。¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 10.69 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 4.40~4.35 (m, 4H), 3.56 (s, 9H), 2.05~1.92 (m, 4H), 1.33~1.25 (m, 10H), 0.87 (t, $J=6.8$ Hz, 3H), 0.64 (t, $J=6.4$ Hz, 2H)。¹³CNMR (CDCl₃, 100 MHz), δ :

137.5, 122.0, 121.6, 51.6, 50.6, 50.4, 50.0, 31.6, 30.3, 28.9, 26.2, 24.1, 22.5, 13.9, 5.9。

BTBCl 为无色油状液体, 收率 73%。¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 11.74 (s, 1H), 7.77~7.65 (m, 4H), 4.68~4.62 (m, 4H), 3.57 (s, 9H), 2.18~2.05 (m, 2H), 2.04~2.02 (m, 2H), 1.50~1.44 (m, 2H), 1.01 (t, $J=7.6$ Hz, 3H), 0.66 (t, $J=7.6$ Hz, 2H)。¹³CNMR (CDCl₃, 100 MHz), δ : 143.7, 131.4, 127.0, 122.4, 113.2, 113.0, 109.9, 50.7, 49.2, 47.4, 31.4, 23.3, 19.8, 13.5, 6.0。

向 100 mL 圆底烧瓶中依次加入 0.5 g (1.55 mmol) BTICI、5.0 g 酸化 ATP 和 20 mL 乙醇水溶液 [V (无水乙醇): V (水)=3:2]; 将烧瓶置于 80 °C 油浴中, 搅拌下回流 8 h; 冷却过滤得到灰白色粉末, 用无水乙醇洗涤并在 60 °C 下真空干燥 12 h; 将所得粉末研细, 并用 200 目筛子过筛, 得到 BTICI@ATP。根据相同方法, 制备了 BTBCl@ATP、PTICI@ATP、MTICI@ATP 和 OTICI@ATP。

1.2.3 安息香反应

向 Schlenk 反应瓶中加入 0.0757 g (含有 0.02 mmol NHCs) BTICI@ATP、2 mL 甲醇和 0.212 g (2.0 mmol) 苯甲醛。将反应瓶置于 110 °C 油浴中, 在氩气气氛中搅拌反应 4 h。反应结束后, 将反应混合物冷却至室温, 过滤去除催化剂, 用 5 mL 甲醇洗涤催化剂。合并有机层, 利用旋转蒸发仪除去溶剂, 以乙酸乙酯和石油醚 (60~90 °C) 混合溶剂 [V (乙酸乙酯): V (石油醚)=4:9] 为洗脱剂, 通过硅胶柱层析纯化, 得到目标产品。对于回收的催化剂, 在 40 °C 下真空干燥 4 h, 回收再用。

1.2.4 热过滤实验

热过滤实验通常是检测催化剂非均质性的实验方法^[18]。以苯甲醛的安息香反应为模板, 探讨 BTBCl@ATP 的异质性。首先, 利用 BTBCl@ATP 在相同条件下催化两份安息香缩合反应, 其中一个反应在进行 1 h 后, 滤除催化剂, 进行后处理, 获得产物, 计算收率; 另一个反应在进行 1 h 后, 滤除催化剂, 滤液在相同条件下继续反应 3 h, 再进行后处理, 获得产物, 计算收率。

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法对 BTICI@ATP、BTBCl@ATP、PTICI@ATP、MTICI@ATP 和 OTICI@ATP 进行 FTIR 测试。¹HNMR 和 ¹³CNMR 测试: 以

CDCl₃ 或 DMSO-*d*₆ 为溶剂, 四甲基硅烷为内标, 在核磁共振波谱仪上进行测试。熔点测试: 由显微熔点仪测定, 温度计未经校正。样品孔结构利用自动物理吸附仪测定, 以 N₂ 为吸附介质、在 77 K 下和相对压力 (p/p_0) 为 0~1 范围内进行 N₂ 吸附测定。利用元素分析仪, 估算了催化剂中 C、N 和 H 的质量分数, 并根据 N 元素含量计算了 NHCs 催化剂在凹凸棒土上的负载量。利用 TEM 研究了催化剂的表面形貌和结构。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为酸化 ATP、BTICI@ATP、BTBCI@ATP、PTICI@ATP、MTICI@ATP 和 OTICI@ATP 的 FTIR 谱图。

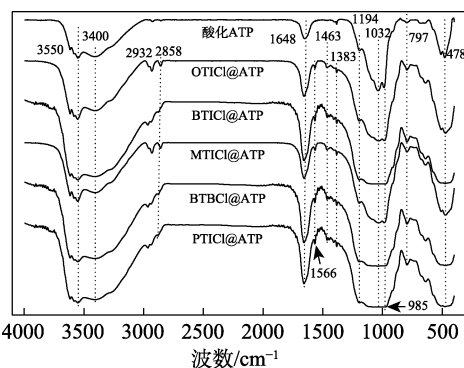


图 1 样品的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of samples

如图 1 所示, 478、797 和 1032 cm⁻¹ 处的吸收峰为酸化 ATP 的特征峰^[13], 而约 1648 和 3400 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—OH 和物理吸附水的伸缩振动^[13-14]。1566 和 1463 cm⁻¹ 附近的特征峰归属于咪唑环 C=N 键和 C=C 键的伸缩振动^[13,15]。此外, 在 2932、2858 和 1383 cm⁻¹ 处的吸收峰为甲基和亚甲基 C—H 键的伸缩振动和弯曲振动。以上结果表明, 这些 NHCs 前体已成功地固载到 ATP 上。

用 BET 方程计算样品的比表面积、平均孔径和总孔体积, 结果列于表 1。

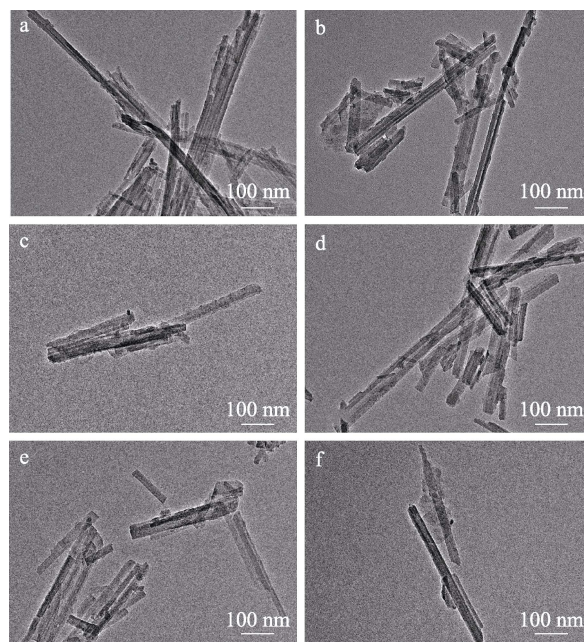
表 1 样品的 BET 参数

Table 1 BET parameters of samples

样品	比表面积/(m ² /g)	总孔体积/(m ³ /g)	平均孔径/nm
酸化 ATP	227.2	0.6398	8.13
BTICI@ATP	136.0	0.6073	17.86
BTBCI@ATP	110.1	0.5013	18.21
PTICI@ATP	114.0	0.5803	20.35
MTICI@ATP	140.8	0.5937	16.87
OTICI@ATP	109.8	0.5840	21.28

从表 1 可以看出, 酸化 ATP 具有较大的比表面积, 但当 NHCs 前体固载到酸化 ATP 上后, 这些合成的复合材料的比表面积降低了 40%~50%。与酸化 ATP 相比, 这些复合材料的平均孔径都有所增大, 孔体积减小, 表明在固载的过程中, 有些小孔被堵塞。

用 TEM 对酸化 ATP 和 5 种合成的固载 NHCs 催化剂的表面形貌进行了研究, 结果如图 2 所示。



a—BTICI@ATP; b—BTBCI@ATP; c—PTICI@ATP; d—MTICI@ATP; e—OTICI@ATP; f—酸化 ATP

图 2 样品的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of samples

由图 2 可知, 酸化 ATP、BTICI@ATP、BTBCI@ATP、PTICI@ATP、MTICI@ATP 以及 OTICI@ATP 的形状都是棒状。其中, 酸化 ATP 的平均直径约为 30 nm, BTICI@ATP、BTBCI@ATP、PTICI@ATP、MTICI@ATP 以及 OTICI@ATP 的平均直径在 25~40 nm 之间。这一结果表明, 固载后的 ATP 的平均粒径的变化不明显。

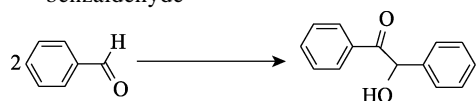
通过元素分析研究了 BTICI@ATP、BTBCI@ATP、PTICI@ATP、MTICI@ATP 和 OTICI@ATP 的 NHCs 前体的负载量, BTICI@ATP、BTBCI@ATP、PTICI@ATP、MTICI@ATP 和 OTICI@ATP 的负载量分别为 0.264、0.210、0.242、0.284 和 0.217 mmol/g。

2.2 反应条件的优化

考察了制备的固载型 NHCs 催化剂在安息香缩合反应中的催化活性, 结果见表 2。

首先, 以苯甲醛的安息香反应为模板反应, 简单地评估了 BTICI@ATP (A)、BTBCI@ATP (B)、PTICI@ATP (C)、MTICI@ATP (D)、OTICI@ATP (E)、酸化 ATP (F) 的催化效率, 由表 2 (编号 1~6) 可

知, 对于苯甲醛的安息香反应, 催化剂 B 显示出比催化剂 A、C、D 和 E 更好的催化效率, 反应收率为 85%。这可能与催化剂 B 中 NHCs 前体的结构有关。催化剂 B 中 NHCs 前体具有苯并咪唑的母体结构和合适的烷基链, 根据文献[19], 在极性较大的溶剂中基于苯并咪唑的 NHCs 催化剂的催化效率更高, 在本研究中 NHCs 前体固载在离子化合物矿物表面、反应溶剂为大极性的甲醇, 在这些条件下以苯并咪唑为母体结构的 NHCs 催化剂的催化活性更好。同样, 由于 ATP 的主要成分是硅酸盐, 属于离子化合物, 这不利于小极性的有机物在 ATP 的表面富集, 当 ATP 表面固载烷基时, 可以改善 ATP 表面性质, 有利于有机物在 ATP 表面烷基处富集, 所以合适的烷基链有利于反应物在催化中心的富集^[20]。烷基链短不利于反应物在无机载体表面的富集, 但烷基链过长也会阻碍反应物靠近催化剂中心^[21]。为了了解碱对反应的影响, 在安息香反应中采用了不同的碱。由表 2 (编号 2 和 7~9) 可知, NaOH 是最有效的碱。因此, 在随后的反应中使用 NaOH 作为碱。

表 2 苯甲醛的安息香反应的条件优化^①Table 2 Optimization of benzoin reaction conditions of benzaldehyde^①

编号	催化剂	溶剂	碱	收率 ^② /%
1	A	CH ₃ OH	NaOH	64
2	B	CH ₃ OH	NaOH	85
3	C	CH ₃ OH	NaOH	46
4	D	CH ₃ OH	NaOH	60
5	E	CH ₃ OH	NaOH	37
6 ^③	F	CH ₃ OH	NaOH	0
7	B	CH ₃ OH	DBU	10
8	B	CH ₃ OH	K ₂ CO ₃	62
9	B	CH ₃ OH	三乙胺	0
10 ^④	B	CH ₃ OH	NaOH	47
11 ^⑤	B	CH ₃ OH	NaOH	55
12 ^⑥	B	CH ₃ OH	NaOH	89
13 ^⑦	B	CH ₃ OH	NaOH	80
14 ^⑧	B	CH ₃ OH	NaOH	63
15	B	CH ₃ CN	NaOH	17
16	B	THF	NaOH	53
17	B	H ₂ O	NaOH	0
18 ^⑨	B	CH ₃ OH	NaOH	85
19 ^⑩	B	CH ₃ OH	NaOH	90

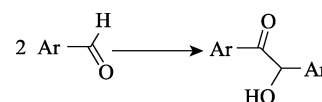
①除非另有说明, 一般反应条件为 2.0 mmol 苯甲醛、0.02 mmol 咪唑盐、2 mL 溶剂、0.8 mmol 碱, 130 °C 油浴在氩气下反应 8 h; ②柱分离收率; ③0.100 g 催化剂, 咪唑盐用量为 0; ④70 °C 油浴; ⑤90 °C 油浴; ⑥110 °C 油浴; ⑦110 °C 油浴, NaOH 1.0 mmol; ⑧110 °C 油浴, NaOH 0.6 mmol; ⑨110 °C 油浴, 反应时间 3 h; ⑩110 °C 油浴, 反应时间 4 h。

接着, 研究了反应温度对反应的影响。如表 2 所示, 当反应温度为 110 °C 时, 反应收率最高, 为 89%, 降低或升高温度都会导致收率下降 (编号 2 和 10~12)。接下来, 在 110 °C 油浴中, 探讨碱的用量、溶剂和反应时间对反应收率的影响。结果表明, NaOH 用量对反应收率有显著影响, NaOH 用量 (以苯甲醛的物质的量计, 下同) 为 40% 时, 反应收率最高 (89%), 碱用量过多或过少都会导致收率下降 (编号 12~14)。随后的溶剂筛选显示, 就安息香形成速率而言, 相较于其他溶剂, CH₃OH 被证明是一种合适的溶剂 (编号 12 和 15~17)。这可能与 NaOH 和底物 (苯甲醛) 在甲醇中具有良好的溶解性有关。

最后, 考察了反应时间对收率的影响。结果表明, 反应时间 4 h 时, 反应收率最高, 达 90% (编号 12 和 18~19)。所以该反应的优化条件为: 在氩气下, 以 BTBCl@ATP (B, 咪唑盐) 为催化剂, 用量 1%, NaOH 用量 40%, 反应温度 110 °C, 2 mL 甲醇为溶剂, 反应时间 4 h。在优化条件下, 苯甲醛 (2.0 mmol) 的安息香反应收率为 90% (编号 19)。

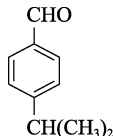
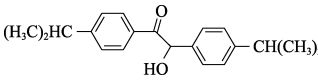
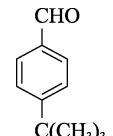
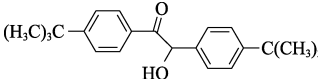
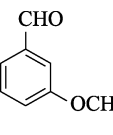
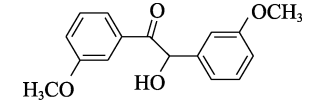
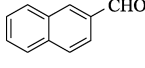
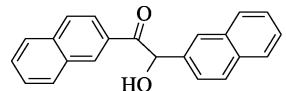
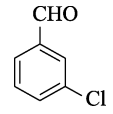
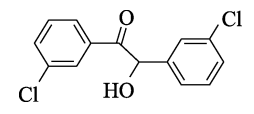
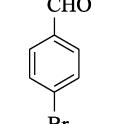
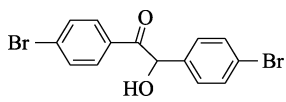
2.3 底物拓展

在得到优化反应条件后, 探索了优化反应条件的底物适应性, 结果列于表 3。从表 3 可以看出, 在优化反应条件下, 该催化体系能够催化多种芳香醛的安息香缩合反应。含有 Cl、CH₃、OCH₃、CH(CH₃)₂ 和 C(CH₃)₃ 等各种取代芳醛能顺利进行安息香缩合反应, 反应收率在 61%~86% 之间。并且芳香环上的取代基如 CH₃、OCH₃ 和 Cl 对收率有很大的影响。当以苯甲醛作为底物, 收率可达 90%。与本课题组先前报道^[16]相同, 以 4-硝基苯甲醛和正丁醛为底物时, 没有观察到期望的产物。

表 3 BTBCl@ATP 催化的安息香反应^①Table 3 BTBCl@ATP-catalyzed benzoin reaction^①

编号	反应物	产物	收率 ^② /%
1			76
2			86
3			85

续表 3

编号	反应物	产物	收率 ^② /%
4			73
5			85
6			63
7			75
8			78
9			61

①反应条件为 2.0 mmol 醛、0.02 mmol 咪唑盐、0.8 mmol NaOH、2 mL CH₃OH、温度 110 °C、氩气下反应 4 h；②柱分离收率。

2.4 催化剂的重复使用性

从环境和经济的角度来看，催化剂的稳定性和持续活性是非常重要的。以苯甲醛的安息香反应为模板反应，探索 BTBCl@ATP 可重复利用性，结果如图 3 所示。

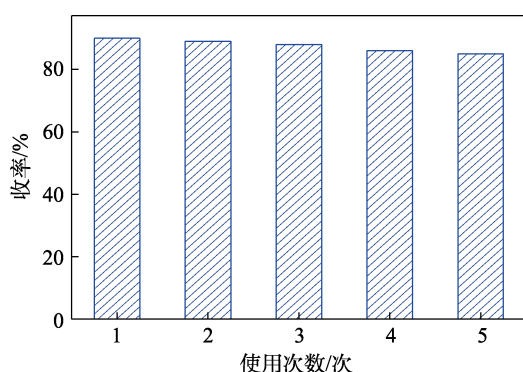


图 3 BTBCl@ATP 在苯甲醛的安息香反应中的重复使用性
Fig. 3 Reusability of BTBCl@ATP in the benzoin reaction of benzaldehyde

由图 3 可知，BTBCl@ATP 重复使用 5 次，收率无明显下降。催化作用的轻微下降可能是由于催化剂在分离过程中有微量损失或催化剂活性中心被覆盖造成的。在每次催化实验结束之后，通过过滤将催化剂从反应混合物中分离出来，用甲醇（3~5 mL）洗涤，然后 40 °C 真空干燥 4 h，在相同条件下再次

使用，无需进一步处理。在上述工作的基础上，探究了催化剂的催化效率微量损失的原因。首先，从抽滤用过的滤纸上收集催化剂，以洗涤漏斗的甲醇为溶剂，在优化条件下，催化苯甲醛的安息香缩合反应，反应 36 h，分离得目标产物，分离收率为 18%，表明抽滤滤纸上和抽滤漏斗中残留有 BTBCl@ATP。其次，测定使用 3 次后的 BTBCl@ATP 的表面孔结构，其比表面积、平均孔径和总孔体积分别为 104.3 m²/g、18.9 nm 和 0.4854 m³/g。与新制备的 BTBCl@ATP 相比，比表面积和总孔体积有所下降，平均孔径微微增加，表明反应过程中，催化剂上有少部分孔被堵塞，有可能会影响催化剂的催化性能。

2.5 催化剂的异质性

热过滤实验显示，BTBCl@ATP 催化的苯甲醛的安息香缩合反应进行 1 h 后，停止反应，经过柱层析分离，得目标产物，分离收率为 46%；若上述反应在进行 1 h 后，在氩气气氛中，滤除催化剂，在相同条件继续反应 3 h，停止反应，分离收率为 47%，表明过滤后没有有效催化剂残留在反应液中，说明了 NHCs 催化剂前体是被共价键固载到 ATP 的表面上，而不是吸附在催化剂的表面上。

3 结论

设计合成了 5 种凹凸棒上固载 NHCs 催化剂 BTCl@ATP、BTBCl@ATP、PTCl@ATP、MTCl@ATP 和 OTCl@ATP，其都可以催化苯甲醛的安息香反应，其中，1-取代基为正丁基、NHCs 母体结构为苯并咪唑的 BTBCl@ATP 的催化效率最高，优化的反应条件如下：2.0 mmol 苯甲醛，咪唑盐用量 1%，2 mL CH₃OH，0.8 mmol NaOH，在 110 °C 油浴中氩气下反应 4 h。且 BTBCl@ATP 使用 5 次后，催化效率未见显著衰减。以 BTBCl@ATP 为催化剂，在优化的条件下，可以催化多种取代苯甲醛的安息香反应，收率在 61%~86% 之间。

参考文献：

- [1] TANAKA T, KAWASE M, TANI S. α -Hydroxyketones as inhibitors of urease[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2004, 12(2): 501-505.
- [2] VEDEJS E. Method for direct hydroxylation of enolates. Transition metal peroxide reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1974, 96(18): 5944-5946.
- [3] STUDINGER H. Über die autoxydation organischer verbindungen. II. Beziehungen zwischen autoxydation and benzoin bildung[J]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1913, 46: 3535-3538.
- [4] IDE W S, BUCK J S. The synthesis of benzoin[J]. *Organic Reactions*, 1948, 4: 269.
- [5] UGAI F. Studies on crystal form and water of crystallization of codeine phosphate[J]. *Journal of Pharmaceutical Society of Japan*, 1961, 81(10): 1505-1508.