

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0514

高氨基含量有机-无机杂化 SiO_2 催化正戊醛自缩合反应

张玫芳, 潘志姣, 王振云, 陈晨*

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 通过反相微乳液法成功合成了系列高氨基含量的有机-无机杂化二氧化硅催化剂, 其氨基摩尔分数高达 70%~90%。该系列材料表面含有丰富的氨基作为碱性催化位点, 使其在碱催化的羟醛缩合反应中表现出优异的催化活性。其中 80AP- SiO_2 催化活性最高, 在 80 °C 反应温度下催化正戊醛自缩合反应, 可在 5 h 内实现正戊醛 99% 的高转化率以及主产物 2-丙基-2-庚烯醛 (2-PHEA) 90% 的高选择性。

关键词: 有机-无机杂化二氧化硅; 高氨基含量; 催化; 正戊醛自缩合

中图分类号: TQ426.7

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2025) 06-0060-07

羟醛缩合 (Aldol 缩合) 是指含 α -H 的醛或酮在酸/碱条件下, 生成 β -羟基醛/酮, 并可进一步脱水形成 α,β -不饱和羰基化合物的反应。该反应能形成新的 C—C 键, 延长碳链, 是合成复杂有机分子的重要方法, 在催化、制药和精细化工等领域具有广泛应用^[1-3]。例如, 在增塑剂醇 2-丙基庚醇 (2-PH) 的工业化合路径中, 正戊醛自缩合制备 2-丙基-2-庚烯醛 (2-propyl-2-heptenal, 2-PHEA) 是关键反应步骤。作为一种增塑剂, 2-PH 及其衍生物合成的邻苯二甲酸 2-丙基庚酯 (DHP) 不仅具有高分子量、强耐温性、低挥发性的特点, 还消除了传统增塑剂邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 的毒性风险^[4-10]。

目前工业上普遍采用液体碱催化剂催化正戊醛自缩合反应以合成 2-PH。液体碱催化剂存在不易与产物分离、污染环境等缺点。因此人们致力于开发新的固体碱催化剂来催化正戊醛自缩合反应合成 2-PH。An 等^[11]研究制备了一种新型二氧化硅固载化镍和酸离子液体催化剂 (Ni-IL/SiO_2), 用于通过连续正戊醛自缩合和氢化反应一步共聚法合成 2-PH, 在 200 °C 下反应 1 h, 正戊醛的转化率即可达到 100%。Zhao 等^[12]将 TiO_2 作为催化剂催化正戊醛自缩合反应, 在 190 °C 的反应温度下 10 h

可以达到 94.6% 的转化率、93.7% 的 2-丙基-2-庚烯醛收率, 但明显存在反应时间长、反应温度高的问题。Yu 等^[13]通过微波辅助水热法制备了 ZrO_2 催化剂, 在 190 °C 的反应温度下反应 10 h, 正戊醛转化率达 88.4%, 2-丙基-2-庚烯醛选择性达 97.1%。Jose 等^[14]使用丙氨基 (AP) 修饰壳聚糖催化包括正戊醛在内的线性醛自缩合反应, 发现氨基改性后的壳聚糖具有更好的催化性能。在众多固体碱催化剂中, 氨基二氧化硅作为一种有机-无机杂化材料, 不仅含有可以作为碱性催化活性位点的氨基, 还含有弱酸性的硅羟基, 可以通过酸碱协同作用, 共同促进正戊醛自缩合反应。

本研究采用反相微乳液法, 成功在 SiO_2 材料表面上引入高含量氨基, 制备了氨基功能化的多相催化剂 AP- SiO_2 。将该材料应用于正戊醛自缩合反应, 在 80 °C 的较低反应温度下, 系统研究了氨基引入量对催化性能的影响规律。

1 实验

1.1 材料与试剂

聚(氧乙烯)壬基酚醚(工业级)、正戊醛(99%)、环己烷(99%)、环己醇(99%)、3-氨丙基三乙氧

收稿日期: 2025-05-16

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(21872075); 宁波市自然科学基金(202003N4096)

第一作者: 张玫芳, 硕士研究生, 主要研究方向为有机-无机二氧化硅材料的羟醛缩合反应。E-mail: 2803331789@qq.com

*通信作者: 陈晨, 教授, 主要研究方向为多相催化研究。E-mail: chenchen@nbu.edu.cn

基硅烷(APTES, 98%)、硅酸四乙酯(TEOS, 98%)均购买自上海麦克林生化有限公司;2-丙基-2-庚烯醛(97%)购买自上海百韧生物科技有限公司;氨水(28%)、正丁胺(99.5%)、丙酮(99%)、乙腈(99%)购买自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 催化剂合成

合成中所需的所有化学试剂均可直接使用,无须进一步纯化。采用反相微乳液法(图1)合成系列不同氨基含量的催化剂 $x\text{AP-SiO}_2$, x 为70、80和90。80AP-SiO₂的具体合成步骤如下:将35.1 g 环己烷、8.1 g 正丁胺和15 g NP-7加入三口烧瓶(250 mL)中,并在室温下搅拌5 min。加入2 g 氨水和5.35 g 去离子水的混合物;再搅拌5 min后,将4.42 g APTES和1.04 g TEOS混合, APTES与TEOS的摩尔比为80:20,并在15 min内滴加到微乳剂中;25℃连续搅拌9 h后,加入10 mL 丙酮破乳并继续搅拌30 min;离心得到固体材料,并用热乙腈(80℃)洗涤15 min,最后在85℃烘箱中干燥12 h得到80AP-SiO₂。

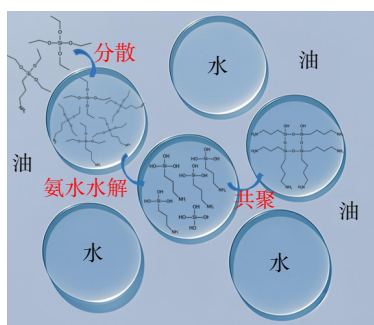


图1 催化剂合成示意图

70AP-SiO₂合成时更改 APTES 与 TEOS 的摩尔比为70:30, APTES 质量为3.87 g, TEOS 质量为1.56 g。90AP-SiO₂合成时更改 APTES 与 TEOS 的摩尔比为90:10, APTES 质量为4.98 g, TEOS 质量为0.52 g。其他步骤与上述合成方法相同。纯SiO₂合成时仅需加入5.21 g TEOS。

1.3 催化剂表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Sigma 300, 德国蔡司公司)及能谱仪(EDX, Genesis Apollo XL, 美国EDAX公司)分析材料形貌与元素分布。使用X射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance, 德国布鲁克公司)检测材料物相组成。利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Vertex 70, 德

国布鲁克公司)测定材料中的有机官能团。采用3Flex 物理吸附仪(麦克默瑞提克仪器公司)在120℃下抽真空12 h后对样品进行氮气吸附-脱附测试(77 K)以研究催化剂的孔性质。热重-差热分析(TG-DTA)在STA 2500 Regulus 热分析仪(耐驰科学仪器公司)上进行,测试条件为空气气氛,升温范围20~800℃,升温速率8℃/min。

1.4 催化剂性能测试

使用电子天平称量0.3 g 正戊醛和0.045 g 催化剂至10 mL 反应釜内衬中,并加入一定质量的环己醇作为内标物。密封反应釜后,用氩气置换釜内空气2~3次,将反应体系加热至80℃并保持一定的时间,反应温度由反应釜内置热电偶实时监控。反应结束后,使用Agilent 7890B 气相色谱仪(配备FID检测器)通过内标法进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

为了研究氨基的引入量对有机-无机杂化二氧化硅材料形貌结构的影响,对SiO₂、70AP-SiO₂、80AP-SiO₂和90AP-SiO₂进行扫描电子显微镜表征,结果如图2所示。

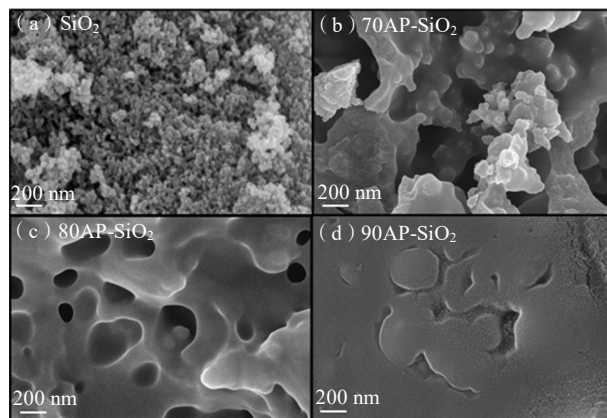


图2 4种材料的SEM图

纯二氧化硅材料(图2(a))由尺寸约10 nm的纳米颗粒堆积而成,表面较为粗糙,其孔隙呈堆积孔状,孔隙结构较小且数量较多。对比纯SiO₂的形貌结构,可以发现高含量氨基的引入使材料的表面形貌发生了巨大的变化。70AP-SiO₂(图2(b))表面具有小球状凸起和不规则的孔结构。80AP-SiO₂(图2(c))表面孔结构减少,几乎没有形成明显的单分散SiO₂纳米球。90AP-SiO₂(图2(d))

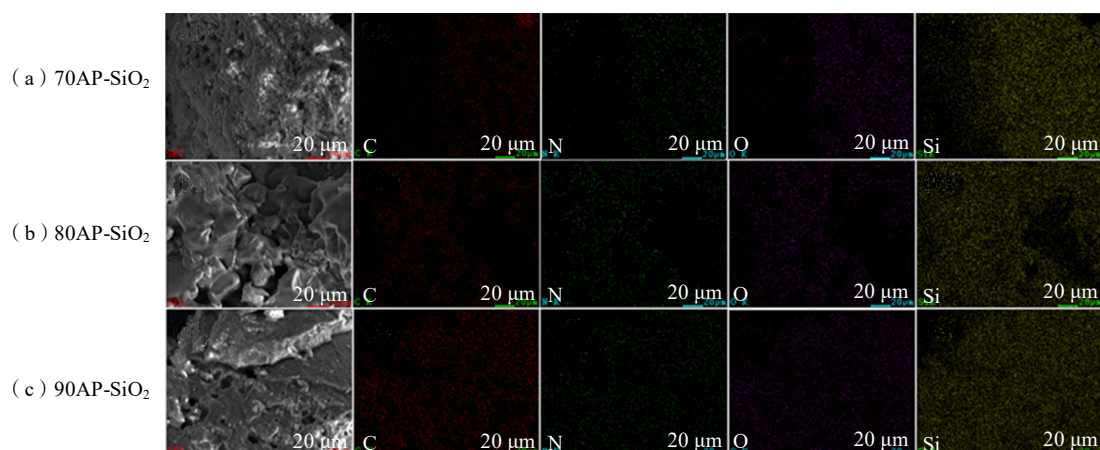


图3 3种材料的元素分布图

表面孔道结构完全消失,表现为一个相对光滑的平面。可见随着氨基引入含量的增加,材料孔结构逐渐消失。这是因为氨基的引入会使材料表面发生粘连,进而导致二氧化硅原本的球状纳米颗粒形貌消失。由此推测氨基引入量的增加会减少相应材料的孔结构。

对 70AP-SiO₂、80AP-SiO₂ 和 90AP-SiO₂ 进行 EDX 元素分析,结果如图 3 所示,C、N、O 和 Si 的均匀分布表明有机基团均匀分布在这些材料中。从 EDX 元素质量分数测定结果可知,70AP-SiO₂、80AP-SiO₂ 和 90AP-SiO₂ 的氮质量分数分别为 9.3%、10.0%和 11.2%,与理论引入量相近(表 1)。

表 1 不同材料氮的质量分数 %

序号	材料	理论值	测定值
1	70AP-SiO ₂	10.3	9.3
2	80AP-SiO ₂	11.2	10.0
3	90AP-SiO ₂	12.0	11.2

注:测定值由 EDX 得出。

为了研究所合成材料的晶型结构,对 4 种材料分别进行了 XRD 测试,结果如图 4 所示。

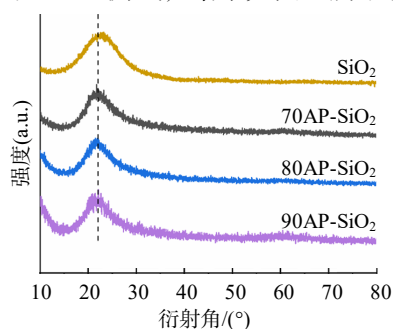
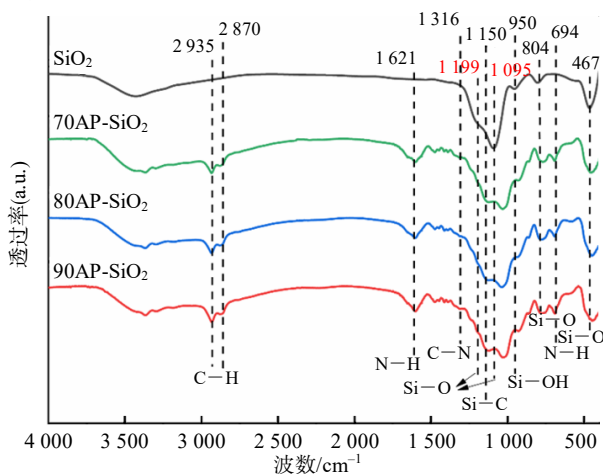


图4 4种材料的XRD谱图

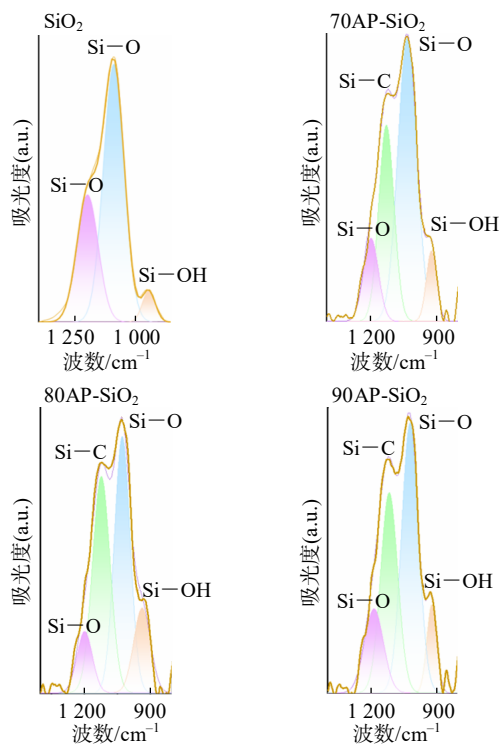
所有材料在 21°附近均出现较宽的衍射峰,该峰型与无定形 SiO₂ 的特征峰一致,表明合成的材料为基于无定形 SiO₂ 的复合材料。通过对比纯 SiO₂ 的特征峰位置(23°),发现改性后的样品衍射峰向低角度偏移,且偏移程度随氨基引入量的增加而增大,具体表现为 90AP-SiO₂ 的偏移程度大于 80AP-SiO₂ 与 70AP-SiO₂,表明有机官能团的引入可导致晶格间距增大,从而使衍射峰向低角度偏移^[15]。

所合成材料(包括 SiO₂、70AP-SiO₂、80AP-SiO₂ 和 90AP-SiO₂) 的傅里叶变换红外光谱如图 5(a) 所示。4 种材料均观察到 Si—O—Si 的特征吸收峰(1095、804 和 467 cm⁻¹),表明其硅氧网络结构形成,进一步证明 70AP-SiO₂、80AP-SiO₂ 和 90AP-SiO₂ 是以二氧化硅为基体的复合材料。较于纯 SiO₂,氨基引入后的材料中检测到以下特征峰:C—H 键的不对称伸缩振动(2935 cm⁻¹)与对称伸缩振动(2870 cm⁻¹)、N—H 键的弯曲振动(1621 cm⁻¹)和摇摆振动(694 cm⁻¹)、C—N 键(1316 cm⁻¹)以及 Si—C 键(1150 cm⁻¹)的振动吸收峰,这些结果表明氨基成功引入材料中。与纯 SiO₂ 中硅氧烷网络相对应的特征吸收带(1095、804 和 467 cm⁻¹)相比,高含量氨基的引入导致这些吸收带发生了明显的红移,进一步证明了有机基团的成功引入。此外,还观察到 O—Si—O 弯曲振动的吸收峰(467 cm⁻¹)强度降低和 Si—OH 吸收峰(947 cm⁻¹)强度增加。通过对红外谱图拟合,可以更清楚地认识到 Si—OH 吸收峰强度的变化(图 5(b))。与纯 SiO₂ 相比,AP 的引入导致 O—Si—O 吸收峰强度降低和 Si—OH 吸收峰强度增加,其中,80AP-SiO₂

表面的Si—OH数量最多。这些变化表明,高含量有机基团的引入在一定程度上影响了共聚硅氧烷网络的形成,导致O—Si—O含量减少和Si—OH含量增加。而Si—OH可以作为弱Brønsted酸,与氨基碱性位点协同作用,有利于提高催化剂的催化性能^[16]。



(a) 傅里叶红外变换光谱



(b) 吸收光谱数据的拟合结果

图5 合成材料的傅里叶红外变换光谱和吸收光谱数据的拟合结果

N₂ 吸附-脱附等温线测定可以对材料的孔结构进行分析,结果如图6所示。从图中可清楚地观察到SiO₂的N₂吸附-脱附等温线为具有明显回滞

环的IV型等温线,表明本研究中合成的SiO₂材料属于介孔材料^[17]。且该材料为H2型滞后环,对应于由纳米颗粒堆积形成的孔结构,该结果与SiO₂的SEM表征(图2(a))相吻合。与纯SiO₂相比,70AP-SiO₂、80AP-SiO₂和90AP-SiO₂的N₂吸附量明显减少,说明高含量有机基团的引入导致材料的孔隙结构减少。有机基团的体积效应也可能导致孔隙体积和比表面积的降低,4种材料的物理参数见表2。SiO₂材料的BET比表面积为297 m²/g,孔容为1.06 cm³/g,孔径为18.1 nm。70AP-SiO₂、80AP-SiO₂和90AP-SiO₂材料的比表面积分别仅有2、1和0.5 m²/g;孔容分别为0.0017、0.0011和0.00049 cm³/g;孔径分别为4.6、4.2和5.6 nm。相比于纯二氧化硅材料,这3种材料的比表面积大幅度减小。并且氨基引入量越高,催化剂的比表面积越小。90AP-SiO₂的比表面积仅为0.5 m²/g,结合材料的SEM图(图2(d)),90AP-SiO₂材料表面十分光滑,几乎没有孔隙结构。从上述结果可知,高含量氨基的引入会减少SiO₂材料的孔结构。

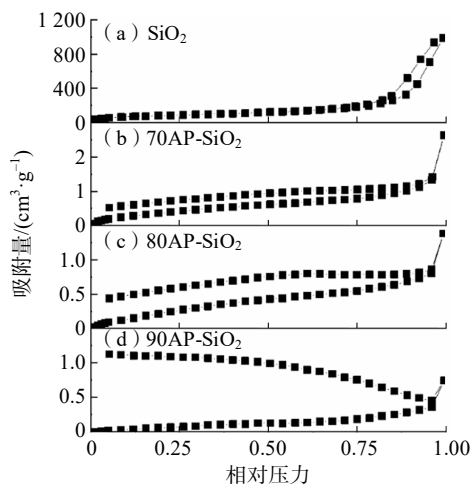
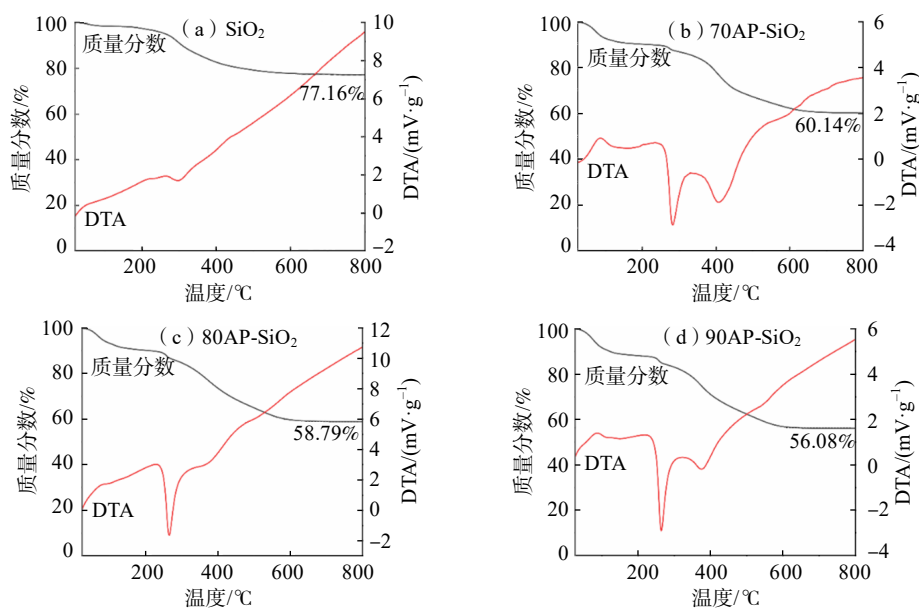
图6 4种材料的N₂吸附-脱附曲线

表2 不同材料的物理参数

序号	材料	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
1	SiO ₂	297	1.06	18.1
2	70AP-SiO ₂	2	0.0017	4.6
3	80AP-SiO ₂	1	0.0011	4.2
4	90AP-SiO ₂	0.5	0.00049	5.6

注:孔径根据解吸曲线上的数据计算得出。

为了研究材料的热稳定性,对4种样品进行TG-DTA测试,结果如图7所示。

图7 SiO_2 和 $x\text{AP-SiO}_2$ 的 TG、DTA 曲线

200 $^{\circ}\text{C}$ 以下失重峰为物理吸附水的解吸。除物理吸附水造成的失重峰外,不含有有机基团的纯 SiO_2 材料只有一个失重峰,归属于表面硅羟基的脱水缩合^[15,18]。而 70AP- SiO_2 、80AP- SiO_2 和 90AP- SiO_2 均含有 2 个失重峰,除了归属于表面硅羟基的脱水缩合,有机基团的热解也会导致失重峰的出现,这进一步证明了有机基团被成功引入。这 3 种材料具有相似的热稳定性,它们的热分解温度均在 260~280 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,此分解温度远高于本研究催化正戊醛自缩合的反应温度(80 $^{\circ}\text{C}$),因此这 3 种催化材料在催化正戊醛自缩合反应中将具有良好的热稳定性。

2.2 催化正戊醛自缩合

正戊醛在碱性条件下发生自缩合反应,属于羟醛缩合反应的一种,反应过程中的中间产物会迅速脱水生成 2-丙基-2-庚烯醛(2-PHEA),反应如图 8 所示。

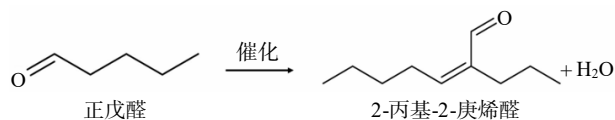
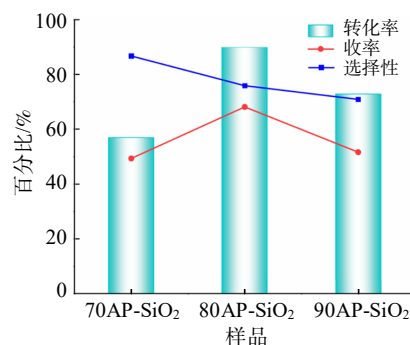


图8 正戊醛自缩合反应过程示意图

为了探究氨基引入量对催化剂性能的影响,采用不同氨基含量的催化剂(70AP- SiO_2 、80AP- SiO_2 和 90AP- SiO_2) 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下催化正戊醛自缩合反应,结果如图 9 所示。

图9 氨基含量对 $x\text{AP-SiO}_2$ 催化活性的影响

催化剂的性能变化呈火山型趋势,其中 80AP- SiO_2 的催化性能最佳,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 、3 h 的反应条件下,转化率可达 90%,相比 70AP- SiO_2 (57%) 提高了 33 个百分点。而 90AP- SiO_2 的转化率(72%)比 80AP- SiO_2 降低了 18 个百分点。结合 SEM 表征(图 2(c))发现,90AP- SiO_2 的表面几乎无孔结构, N_2 吸附-脱附实验也表明其比表面积极低(仅 0.5 m^2/g),材料表面的氨基含量和比表面积对其性能具有重要影响,二者之间存在“跷跷板”效应^[19-21]。此外,通过 FTIR 表征结果的拟合可知,80AP- SiO_2 表面的 Si-OH 数量最多。而 Si-OH 在羟醛缩合反应中可扮演重要的催化辅助功能,这对 80AP- SiO_2 表现最优的催化活性提供了保障^[16]。因此,尽管 EDX 结果表明 90AP- SiO_2 的氨基含量高于 80AP- SiO_2 (表 1),但由于其过低的比表面积、较少的 Si-OH,催化活性反而降低。综上,对于正

表 3 不同催化剂催化正戊醛自缩合反应的性能比较

序号	样品	温度/℃	时间/h	转化率/%	收率/%	选择性/%	文献
1	[DEAEmim]Cl-0.5(CH ₃ COO) ₂ Zn	120	4	88.8	67.9	78.5	[22]
2	MIL-100(Fe)	130	8	73.5	63.2	86.0	[23]
3	SiO ₂ -IL	120	6	77.4	69.4	89.6	[24]
4	CaTiO ₃	190	8	97.0	96.2	99.1	[25]
5	nano/microcomposite TiO ₂	180	8	78.9	75.3	95.4	[26]
6	80AP-SiO ₂	80	5	99.0	89.0	90.0	本文

戊醛自缩合反应, 本研究中最优的催化剂为 80AP-SiO₂。

将本研究工作中的催化剂 80AP-SiO₂ 与文献报道的用于正戊醛自缩合反应的催化剂进行性能对比, 结果汇总于表 3。文献中报道的液体碱催化剂(表 3 序号 1)、金属-有机框架催化剂(表 3 序号 2)、固体酸催化剂(表 3 序号 3 和 5)、中性催化剂(表 3 序号 4)等均可用于催化该反应, 但均存在反应时间长(通常>6 h)、反应温度高(>100 ℃)等问题。相比之下, 本研究开发的 80AP-SiO₂ 催化剂在更温和的条件下(80 ℃)、更短的反应时间内(5 h)即可实现 99%的转化率, 89%的收率和 90%的选择性, 展现出显著的性能优势。

3 结论

本研究通过反相微乳液法向二氧化硅表面引入高含量碱性氨基作为催化活性位点, 获得了系列高氨基含量的有机-无机杂化二氧化硅材料。高含量氨基的引入可伴随较多 Si-OH 的形成。在催化正戊醛自缩合反应中, 丰富的表面基团使得 80AP-SiO₂ 表现出显著优势, 催化活性优于 70AP-SiO₂ 与 90AP-SiO₂。本研究结果为开发高效固体碱催化剂提供了新策略。

参考文献:

[1] ALJAMMAL N, LAUWAERT J, BIESEMANS B, et al. UiO-66 metal-organic frameworks as aldol condensation catalyst: impact of defects, solvent, functionality on the catalytic activity and selectivity[J]. Journal of catalysis, 2024, 433:115471.

[2] WANG H M, BING W H, CHEN C Y, et al. Geometric effect promoted hydrotalcites catalysts towards aldol condensation reaction[J]. Chinese journal of catalysis, 2020, 41(8):1279-1287.

[3] WU L P, MOTEKI T, GOKHALE A A, et al. Production of fuels and chemicals from biomass: condensation reactions and beyond[J]. Chem, 2016, 1(1):32-58.

[4] YANG W L, LI R J, YAN X X, et al. Developmental and neurotoxic effects of dimethyl phthalate on zebrafish embryos and larvae[J]. Aquatic toxicology, 2025, 279: 107241.

[5] JEONG H J, MOHAN H, LIM J M, et al. Enhanced degradation of dibutyl phthalate using a synthetic mixed bacterial system and its impact on environmental toxicity [J]. Science of the total environment, 2025, 967:178796.

[6] DING J, YIN H S, LI X X, et al. Room-temperature induction of oxygen vacancies in Bi₂Fe₄O₉ for PMS activation and dimethyl phthalate degradation: mechanism and toxicity evaluation[J]. Chemical engineering journal, 2025, 507:160497.

[7] HUANG H, ZHANG X Y, CHEN T L, et al. Biodegradation of structurally diverse phthalate esters by a newly identified esterase with catalytic activity toward di(2-ethylhexyl) phthalate[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2019, 67(31):8548-8558.

[8] HARMON J P, OTTER R. Green chemistry and the search for new plasticizers[J]. ACS sustainable chemistry & engineering, 2018, 6(2):2078-2085.

[9] CALLEJAS-MARTOS S, FERNÁNDEZ-ARRIBAS J, ELJARRAT E. Comprehensive risk assessment of the inhalation of plasticizers from the use of face masks[J]. Environment international, 2024, 190:108903.

[10] EALES J, BETHEL A, GALLOWAY T, et al. Human health impacts of exposure to phthalate plasticizers: an overview of reviews[J]. Environment international, 2022, 158:106903.

[11] AN H L, WANG D, MIAO S, et al. Preparation of Ni-IL/SiO₂ and its catalytic performance for one-pot sequential synthesis of 2-propylheptanol from n-valeraldehyde[J]. RSC advances, 2020, 10(47):28100- 28105.

[12] ZHAO L L, AN H L, ZHAO X Q, et al. TiO₂-catalyzed

- n-valeraldehyde self-condensation reaction mechanism and kinetics[J]. ACS catalysis, 2017, 7(7):4451-4461.
- [13] YU H, WANG R, ZHAO X H, et al. Preparation of ZrO_2 via a microwave-assisted hydrothermal method and its catalytic performance for n-pentanal self-condensation[J]. New journal of chemistry, 2023, 47(6):2747-2757.
- [14] JOSE T, SUDHEESH N, SHUKLA R S. Amino functionalized chitosan as a catalyst for selective solvent-free self-condensation of linear aldehydes[J]. Journal of molecular catalysis A: chemical, 2010, 333(1/2):158-166.
- [15] YE Y C, ZHANG Q H, WENG G Y, et al. $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_7$ with abundant surface groups exposure as the efficient catalyst for the Aldol condensation reaction[J]. Applied surface science, 2023, 607:154942.
- [16] CHEN J Y, BRUNELLI N A. Investigating the impact of microporosity of aminosilica catalysts in aldol condensation reactions for biomass upgrading of 5-hydroxymethylfurfural and furfuraldehyde to fuels[J]. Energy & fuels, 2021, 35(18):14885-14893.
- [17] ZHANG Y, SHEN Q Q, LI X S, et al. Facile synthesis of ternary flexible silica aerogels with coarsened skeleton for oil-water separation[J]. RSC advances, 2020, 10(69):42297-42304.
- [18] QIU Z H, LU D J, YU K F, et al. Large-capacity adsorption of the organic dye with surface-silanol-rich hybrid nano silica[J]. Chemical physics letters, 2024, 847: 141356.
- [19] YANG Y Y, QIU Z H, WENG G Y, et al. Synthesis of amphiphilic silica with high exposure of surface groups and its utilization in efficient removal of organic dyes from aqueous solution[J]. Advanced functional materials, 2022, 32(2):2106828.
- [20] CUETO-DÍAZ E J, SUÁREZ-GARCÍA F, GÁLVEZ-MARTÍNEZ S, et al. CO_2 adsorption capacities of amine-functionalized microporous silica nanoparticles[J]. Reactive and functional polymers, 2022, 170:105100.
- [21] ANYANWU J T, WANG Y R, YANG R T. Tunable amine loading of amine grafted mesoporous silica grafted at room temperature: applications for CO_2 capture[J]. Chemical engineering science, 2022, 254:117626.
- [22] 孔云环. 新型酸-碱双功能离子液体的制备、表征及催化正戊醛自缩合反应性能[D]. 天津: 河北工业大学, 2018.
- [23] 王娣, 李步卫, 安华良, 等. MIL-100(Fe)催化正戊醛自缩合反应性能[J]. 精细化工, 2019, 36(1):94-100.
- [24] 王娣. 负载型金属-酸性离子液体催化正戊醛自缩合-加氢反应集成研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2019.
- [25] 张一哲, 孙建壮, 赵兴华, 等. CaTiO_3 催化正戊醛羟醛自缩合反应性能[J]. 精细化工, 2023, 40(9):2080-2088.
- [26] ZHAO L L, AN H L, ZHAO X Q, et al. TiO_2 -catalyzed n-valeraldehyde self-condensation to 2-propyl-2-heptenal: acid catalysis or base catalysis?[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2016, 55(48):12326-12333.

High-amine-content organic-inorganic hybrid SiO_2 materials catalyzing n-pentanal self-condensation

ZHANG Meifang, PAN Zhijiao, WANG Zhenyun, CHEN Chen

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: This study successfully synthesized a series of organic-inorganic hybrid silica catalysts with high amino group mole fraction (70%–90%) via the reversed-phase microemulsion method. These materials possess abundant surface amino groups acting as basic catalytic sites, enabling them to demonstrate excellent catalytic activity in base-catalyzed aldol condensation reactions. Among them, 80AP- SiO_2 exhibited the highest catalytic activity. Using 80AP- SiO_2 as the catalyst for the self-condensation of n-pentanal at 80 °C, a high n-pentanal conversion of 99% and a high selectivity of 90% for the main product, i.e. 2-propyl-2-heptenal (2-PHEA), were achieved within 5 hours.

Keywords: organic-inorganic hybrid silica; high amino content; catalysis; n-pentanal self-condensation

(责任编辑 韩 超)