

离子液体催化合成巯基丙酸甲酯的性能分析及表征

张莹莹, 官小惠, 明宏如, 刘 说*
(营口理工学院, 辽宁 营口 115014)

摘要:采用一步法合成吡咯烷酮-硫酸离子液体催化剂,利用红外光谱仪、液相色谱仪、热重分析仪、核磁共振氢谱等对其进行表征。研究了该离子液体对甲醇与巯基丙酸酯化反应的催化性能,并与传统浓硫酸催化剂的催化性能进行比较。结果表明,合成物质为[Hnhp]HSO₄离子液体且纯度为96%;与传统浓硫酸催化剂相比,以[Hnhp]HSO₄离子液体为催化剂时反应时间短,产品的收率高于浓硫酸催化剂产品收率约5%;[Hnhp]HSO₄离子液体重复10次试验后,催化剂性能没有降低,且产品收率在85%左右。

关键词:离子液体;酯化反应;催化作用;巯基丙酸甲酯;吡咯烷酮

中图分类号:TQ245.24

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)05-0118-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.022

Performance analysis and characterization of ionic liquid for catalytic synthesis of mercapto methyl propionate

ZHANG Ying-ying, GONG Xiao-hui, MING Hong-ru, LIU Shuo*

(Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China)

Abstract: A pyrrolidone-sulfuric acid ionic liquid catalyst is synthesized through one-step method, and characterized by means of infrared spectrum, liquid chromatography, thermogravimetric analysis, proton nuclear magnetic resonance and other measurements. The catalytic performance of the ionic liquid for the esterification reaction between methanol and mercaptopropionic acid is studied, and compared with that of traditional concentrated sulfuric acid catalyst. The results show that the obtained substance is [Hnhp]HSO₄ ionic liquid with a purity of 96%. The reaction using [Hnhp]HSO₄ ionic liquid as the catalyst spends shorter time than that using the concentrated sulfuric acid catalyst while delivers 5% higher product yield. The performance of [Hnhp]HSO₄ ionic liquid does not decline after it has been tested for 10 times repeatedly, and the product yield remains around 85%.

Key words: ionic liquid; esterification reaction; catalysis; mercapto methyl propionate; pyrrolidone

巯基丙酸甲酯(C₄H₈O₂S)是一种广泛使用的化学品,主要用于生产降血脂药品^[1],同时也是合成甲基(氯)异噻唑啉酮的中间体。合成巯基丙酸甲酯常用强酸作催化剂,包括浓硫酸、对甲苯磺酸和硝酸等,该催化剂工艺具备原料易得、成本低、酯化反应催化效率高的优点,但也存在腐蚀性强、副产物多、废液量大、催化剂处理困难等缺点^[2-4]。因此,研究环境友好、高效、稳定的酯化反应催化剂成为该领域的热点。

离子液体具有独特的理化性质,如熔点低、不挥发、热稳定性好、溶解能力强、可重复使用等,因此作为催化剂和溶剂在酯化合成、酸性气体回收、环境修

复等领域广泛应用^[5-12]。

笔者采用一步法合成吡咯烷酮-硫酸离子液体催化剂([Hnhp]HSO₄),并考察合成巯基丙酸甲酯的反应时间及收率,同时考察了[Hnhp]HSO₄的重复使用性能。

1 主要药品与仪器

2-吡咯烷酮、浓硫酸、乙酸乙酯、无水乙醇、3-巯基丙酸(98%)、甲醇,均为分析纯,麦克林生产。

电热炉、磁力搅拌器、鼓风干燥箱、电子天平、酸度计、红外光谱仪、核磁共振仪、超声波清洗器、高效液相色谱仪、热重分析仪等。

收稿日期:2023-08-28;修回日期:2024-03-06

基金项目:营口理工学院引进人才项目(YJRC202003);辽宁省自然科学基金区域创新发展联合基金项目(2020-YKLH-30);辽宁省2022年大学生创新创业训练计划项目(S202214435002)

作者简介:张莹莹(1972-),女,博士,副教授,研究方向为催化剂及过程优化、精细化工,464177372@qq.com;刘说(1977-),女,博士,副教授,研究方向为催化剂与热力学,通讯联系人,397140626@qq.com。

2 催化剂合成及酯化反应原理

催化剂合成及酯化反应原理分别如图1、图2所示。

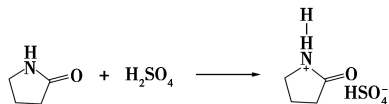


图1 离子液体合成路线

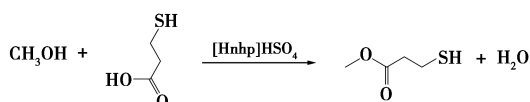


图2 巯基丙酸甲酯合成路线

3 离子液体的制备、分析与表征

3.1 离子液体的制备

向500 mL烧杯中加入85 g 2-吡咯烷酮后,将烧杯置于冰水混合物中;向烧杯中缓慢加入98 g 浓硫酸,反应放热,待静置到室温后,开启磁力搅拌仪,反应15~20 h;取10 mL 乙酸乙酯对反应产品进行洗涤,过滤洗涤3次,实现固液分离,除去滤纸上残留的未反应的固体原料。将滤液先蒸馏后干燥,去除离子液体中的乙酸乙酯和水分,可得到略黏稠的淡黄色离子液体 $[\text{Hnhp}]\text{HSO}_4$ ^[5]。

3.2 物性分析与表征

3.2.1 稳定性分析

测得离子液体的密度为 1.67 g/cm^3 ,稀释后的离子液体(体积分数为10%)的pH为1.2,离子液体易溶于水、乙二醇、丙酮等试剂,缓慢溶于乙酸乙酯,不溶于环己烷和石油醚。利用热重法分析了合成的离子液体的热稳定性,如图3所示。由图3可知,该离子液体在 100°C 时出现质量下降,这是由于残余在催化剂内的少量杂质水及乙酸乙酯;离子液体在 200°C 时发生分解,表明其在常温保存的条件下具有良好的稳定性。

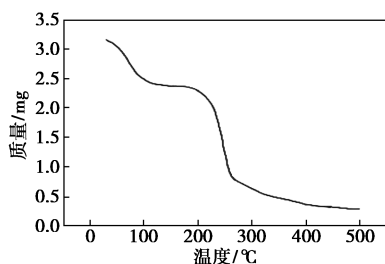


图3 离子液体的热稳定性曲线

3.2.2 FT-IR 分析

离子液体 $[\text{Hnhp}]\text{HSO}_4$ 的红外光谱图如图4所示。从图4中可以看出, $3\ 300\sim 3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处的宽带吸收说明离子液体中的水未完全除去或以水合物形式存在, $3\ 000\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$ 为N—H伸缩振动;吡咯烷酮环骨架— CH_2 —由于 $\text{C}=\text{O}$ 键、N—H键以及水中氢键的影响,伸缩振动发生位移分别从 $1\ 485\text{ cm}^{-1}$ 附近移动到 $1\ 502.1\text{ cm}^{-1}$;吡咯烷酮环上 $\text{C}=\text{O}$ 由于 HSO_4^- 影响伸缩振动发生位移,从 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 移动到 $1\ 693.0\text{ cm}^{-1}$; HSO_4^- 的特征吸收峰是2个强吸收峰($1\ 170.7$ 、 $1\ 055.4\text{ cm}^{-1}$)和2个中等吸收峰(882.5 、 579.9 cm^{-1}),由此可判断该制备物质为 $[\text{Hnhp}]\text{HSO}_4$ 离子液体。

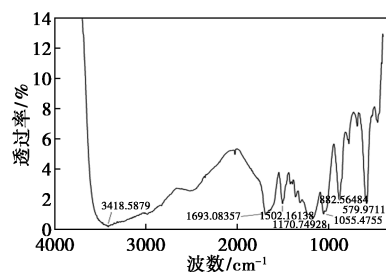


图4 离子液体的红外光谱图

3.2.3 核磁共振氢谱分析

利用核磁共振氢谱对吡咯烷酮酸性离子液体进行结构表征,结果如图5所示。从图5中可以看出,根据离子液体的结构式可知,9个明显的特征峰是结构中的9种氢原子的化学位移,无较高的杂质峰,由此确定该离子液体结构与目标物吻合。

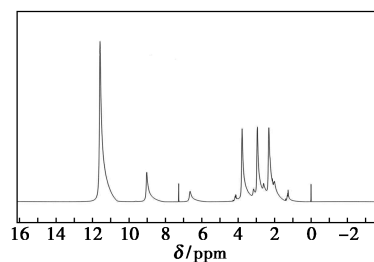


图5 核磁共振氢谱图

3.2.4 高效液相色谱分析

利用S3000型高效液相色谱仪对离子液体进行分析^[7],色谱柱为C18型($4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}$, $5\ \mu\text{m}$),流动相设为 $V(\text{CH}_3\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O})=60:40$,微孔滤膜为 $0.22\ \mu\text{m}$,检测波长为 275 nm ,流速为 1 mL/min ,进样量为 $10\ \mu\text{L}$ 。离子液体的高效液相色谱的分析结果如图6所示。从图6可知,该产品的合成纯度达96%以上,纯度较高。

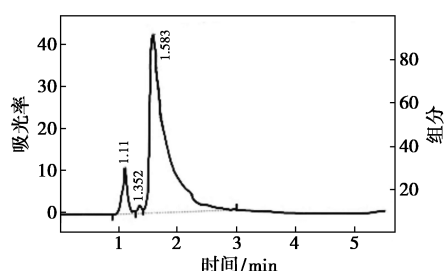


图 6 离子液体的液相色谱图

4 离子液体催化酯化反应性能研究

搭建反应装置,向三颈烧瓶中分别加入 0.1 mol 3-巯基丙酸、甲醇,加入 1 mL 催化剂。反应初始温度维持在 80℃ 左右。烧瓶内弥漫烟雾,有刺激性的臭味散发,在瓶内温度为 78℃ 时,开始有馏出物。加热温度控制在 120℃ 以内,使反应充分发生,约 3~6 h 完全反应,在无馏出物滴出时反应终止。2-巯基丙酸甲酯为淡黄色液体,静置降温到室温后,液体变成白色沉淀。按照沸点的不同,馏出物先后出现次序为甲醇、乙酸乙酯、水、3-巯基丙酸。

4.1 不同催化剂酯化反应对比实验

采用相同的催化剂用量,分别用硫酸与离子液体 [Hnhp]HSO₄ 重复 3 次酯化反应对比实验,结果如表 1 所示。

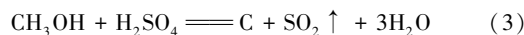
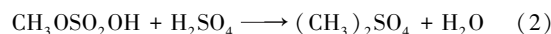
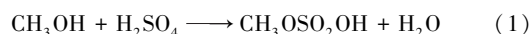
表 1 最终产物收率

次数	1	2	3
<i>m</i> (甲醇)/g	3.2	3.2	3.2
<i>m</i> (3-巯基丙酸)/g	10.6	10.6	10.6
催化剂用量/mL	1	1	1
<i>m</i> (馏出液)/g	3.29	3.40	3.40
<i>m</i> (生成物)/g	10.34	10.3	10.3
收率([Hnhp]HSO ₄)/%	86.2	85.7	86.0
收率(H ₂ SO ₄)/%	81.8	80.7	79.3

(1) 实验研究发现,离子液体催化剂相较于传统的浓硫酸催化剂更能加快酯化反应的反应速率,反应终止时间一般提前 15~30 min。

(2) 在相同反应时间内,以浓硫酸为催化剂催化生成的 3-巯基丙酸甲酯的收率要低于以离子液体为催化剂生成的产物收率约 5%,且以离子液体催化剂合成的最终产物中水相比较少。这是因为硫酸不仅为强酸催化剂,同时与甲醇发生系列副反应,反应式如式(1)~式(3),而离子液体催化剂具有酸性

吡咯烷酮酸氢盐,没有浓硫酸的氧化性,理论上是不和甲醇反应,因此目标产品收率较高。



4.2 离子液体催化的重复性实验

离子液体催化剂重复使用性能如表 2 所示。

表 2 离子液体的催化活性

次数	1	2	3	4	5
收率/%	85.1	85.0	84.6	84.8	85.2
次数	6	7	8	9	10
收率/%	84.3	83.7	83.8	84.3	83.8

由表 2 可知,以离子液体为催化剂的目标产品收率都基本稳定在 85% 左右,且催化剂重复使用 10 次活性无明显降低。可见吡咯烷酮酸性离子液体催化剂对于酯化反应来说是一种催化活性较高且重复使用性能良好的催化剂,符合绿色化学理念。

4.3 产品分析与表征

3-巯基丙酸甲酯的红外光谱图如图 7 所示。从图 7 中可以看出,1 619.7、431.9 cm⁻¹ 处分别为 C=O 和 C—O 的伸缩振动吸收峰;3 420.1 cm⁻¹ 处为 3-巯基丙酸甲酯的—SH 的特征吸收峰。由此可确定该产物是 3-巯基丙酸甲酯。

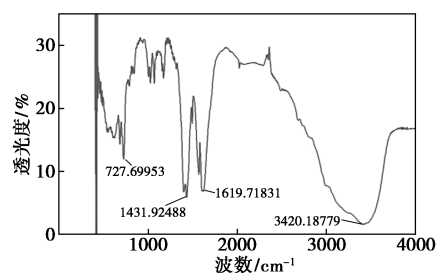


图 7 3-巯基丙酸甲酯的红外光谱图

3-巯基丙酸甲酯的核磁共振氢谱图如图 8 所示。由图 8 可知,3-巯基丙酸甲酯结构中的 4 种氢原子的化学位移分别为 3.72、2.93、2.67、1.68 ppm,

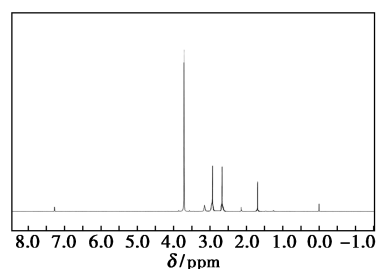


图 8 3-巯基丙酸甲酯的核磁共振氢谱图

所得产物纯度较高无杂质峰,成功合成了3-巯基丙酸甲酯。

3-巯基丙酸甲酯的液相色谱图如图9所示。

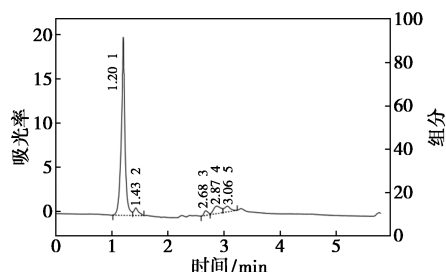


图9 3-巯基丙酸甲酯的液相色谱图

由图9可知,该产物纯度达94.6%,纯度较高。

5 结论

(1)采用一步法合成了离子液体 $[\text{Hnhp}]\text{HSO}_4$,红外光谱、核磁分析结果表明合成产物特征与目标物相吻合;液相色谱分析结果表明,该方法合成的 $[\text{Hnhp}]\text{HSO}_4$ 催化收率高、杂质少;热重分析结果表明, $[\text{Hnhp}]\text{HSO}_4$ 具有良好的耐高温性质;pH计测得酸性强,在乙酸乙酯中缓慢溶解。

(2)相较于硫酸为催化剂,采用离子液体 $[\text{Hnhp}]\text{HSO}_4$ 作催化剂合成巯基丙酸甲酯的时间短、收率高,收率相较于浓硫酸高5%左右。10次重复性试验结果表明,离子液体催化剂产品收率在85%左右,表现出较好的催化性能,具有替代浓硫酸酯化催化剂的能力。

(上接第117页)

- [9] Boffa L S, Novak B M. Copolymerization of polar monomers with olefins using transition-metal complexes[J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(4): 1479-1494.
- [10] Chen J Z, Gao Y S, Marks T J. Early transition metal catalysis for olefin-polar monomer copolymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(35): 14726-14735.
- [11] Chen J Z, Motta A, Wang B H, et al. Significant polar comonomer enchainment in zirconium-catalyzed, masking reagent-free, ethylene copolymerizations[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(21): 7030-7034.
- [12] Younkin T R, Connor E F, Henderson J I, et al. Neutral, single-component nickel(II) polyolefin catalysts that tolerate heteroatoms[J]. *Science*, 2000, 287(5452): 460-462.
- [13] Bryliakov K P. Post-metallocene catalysts for olefin polymerisation[J]. *Russian Chemical Reviews*, 2007, 76(3): 253-277.
- [14] Britovsek G J P, Gibson V C, Wass D F. The search for New-Generation olefin polymerization catalysts: Life beyond metallocenes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(4): 428-447.
- [15] Patel K, Chikkali S H, Sivaram S. Ultrahigh molecular weight polyethylene: Catalysis, structure, properties, processing and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 109: 101290-101319.

参考文献

- [1] 丁朝旺,刘培鸿,王心久,等.一种辛伐他汀中间体二甲基丁酰基-S-丙酸甲酯工业化生产方法[J]. *化学工程与装备*, 2019, 18(8): 33, 7.
- [2] 尤志翔,李聪豪,郭红云.功能化离子液体在酯化反应中的应用进展[J]. *合成化学*, 2019, 27(2): 154-160.
- [3] 王丹君,郑化安,张生军,等.固体酸催化剂在酯化反应中的研究进展[J]. *山东化工*, 2016, 45(3): 41-42, 46.
- [4] 武宇. Brnsted-Lewis 酸性离子液体催化合成羧酸酐酯研究[D]. 石家庄:河北科技大学, 2019.
- [5] 冉海滢. 聚合离子液体的制备及其在 CO₂ 吸附中的应用研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
- [6] Behzad A, Nasim D, Mehran G. Esterification of a fatty acids by new ionic liquids as acid catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2014, 45(2): 431-435.
- [7] 尹德峰,田运,郑艳霞,等.化酯化反应催化剂的研究进展[J]. *过程工程学报*, 2019, (5): 932-939.
- [8] 黄宝华,汪艳飞,张焜,等.吡咯烷酮酸性离子液体的合成及其对酯化反应的催化活性[J]. *催化学报*, 2007, (8): 743-748.
- [9] 杜松松. 吡咯烷酮类离子液体在酯化反应的应用[D]. 北京:北京化工大学, 2018.
- [10] McDonald C, Holcomb H, Kennedy K, et al. The N-iodosuccinimide-mediated conversion of aldehydes to methyl esters[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1989, 54(5): 1213-1215.
- [11] Nielsen I S, Taarning E, Egeblad K, et al. Direct aerobic oxidation of primary alcohols to methyl esters catalyzed by a heterogeneous gold catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 2007, 116(1/2): 35-40.
- [12] Diao Y Y, He R Y, Zhang S J, et al. Optimizing the structure of supported Pd catalyst for direct oxidative esterification of methacrolein with methanol[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 135(2): 128-136. ■
- [16] Huang M L, Chen J Z, Wang B H. Polar isotactic and syndiotactic polypropylenes by organozirconium-catalyzed Masking-Reagent-Free propylene and Amino-Olefin copolymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(46): 20522-20528.
- [17] Chen Z, Li J F, Tao W J, et al. Copolymerization of ethylene with functionalized olefins by [ONX] titanium complexes[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(7): 2870-2875.
- [18] Mu J S, Liu J Y, Liu S R, et al. Copolymerizations of ethylene with α -olefin- ω -ols by highly active vanadium(III) catalysts bearing [N,O] bidentate chelated ligands[J]. *Polymer*, 2009, 50: 5059-5064.
- [19] Wu J Q, Li Y S. Well-defined vanadium complexes as the catalysts for olefin polymerization[J]. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 2303-2314.
- [20] Belov D S, Fenoll D A, Chakraborty I, et al. Synthesis of vanadium Oxo alkylidene complex and its reactivity in ring-closing olefin metathesis reactions[J]. *Organometallics*, 2021, 40(17): 2939-2944.
- [21] Xu B C, Hu T, Wu J Q, et al. Novel Vanadium(III) complexes with bidentate N,N-chelating iminopyrrolide ligands: Synthesis, characterization and catalytic behaviour of ethylene polymerization and copolymerization with 10-undecen-1-ol[J]. *Dalton Transactions*, 2009, (41): 8854-8863. ■