

双核酸性功能化离子液体催化酯化反应研究

徐智策^{1,2}, 张晓飞², 王建英², 姜海超², 胡永琪^{1,2*}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要:合成了系列阳离子为双咪唑的双核功能化酸性离子液体双-(3-甲基-1-咪唑)亚乙基双硫酸氢盐([C₂(Mim)₂]HSO₄)、双-(3-甲基-1-咪唑)亚丙基双硫酸氢盐([C₃(Mim)₂]HSO₄)、双-(3-甲基-1-咪唑)亚丁基双硫酸氢盐([C₄(Mim)₂]HSO₄),并分别对其进行了IR、¹HNMR结构表征。将合成的离子液体用于系列酯化反应中,探讨了双核离子液体对其催化活性的影响。结果表明,当n(酸):n(醇):n(IL)为1.25:1:0.026,反应时间为2.5 h,反应温度为60℃时,醋酸系列酯收率高达94%以上;在相同反应条件下,丁酸系列酯反应需要较长的时间(3~3.5 h),收率可达92%以上,而苯甲酸系列酯收率可达87%以上。机理研究表明,双核功能化酸性离子液体的催化酯化反应能够在反应过程中实现原位的反应分离耦合。

关键词:离子液体;催化;酯化反应;机理

中图分类号:O623.624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)12-0056-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.12.014

Acidic functional ionic liquids with binuclear structure in esterification reaction

XU Zhi-ce^{1,2}, ZHANG Xiao-fei², WANG Jian-ying², JIANG Hai-chao², HU Yong-qi^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

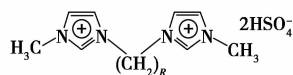
Abstract: A series of acidic functional ionic liquid with biimidazole as cationic moiety, including [C₂(Mim)₂]HSO₄, [C₃(Mim)₂]HSO₄ and [C₄(Mim)₂]HSO₄, are synthesized. IR and ¹HNMR are used to characterize their chemical structures. These binuclear ionic liquid are then employed to catalyze a variety of esterification reactions. The results show that, the acetate yield can reach above 94% under the following conditions: 1.25:1:0.026 of n(acetic acid):n(alcohol):n(IL), 2.5 hours of reaction time and 60℃ of reaction temperature. Under the same conditions, the yield of butyrates can achieve 92% with a little longer reaction time (3~3.5 hours). Even the yield of benzoic acid esters can also be above 87%. The mechanism study reveals that the *in situ* reaction separation coupling can be realized during the esterification reaction catalyzed by the obtained acidic functional ionic liquid with biimidazole as binuclear structure.

Key words: ionic liquid; catalysis; esterification reaction; mechanism

传统酯化反应主要采用浓硫酸催化法,该工艺比较成熟,但存在设备腐蚀、环境污染等缺点。酸性离子液体作为一种新型的绿色催化剂,在很多酸催化反应中表现出优异的催化性能^[1-6]。但目前离子液体作为催化剂用于酯化反应中,体系多为均相催化体系,故反应过程中存在着离子液体催化剂与反应物有效分离及其循环使用问题,这一缺点阻碍了其工业化应用进程。因此,构建离子液体催化酯化反应非均相体系既能利用酸性功能化离子液体的高效催化性能,又解决离子液体的有效分离和循环使用问题。

目前双核离子液体的开发及相关的研究应用还很少。本课题组前期研究发现^[7],阳离子为双咪唑

(双核)的离子液体与酯化反应体系反应混合物不互溶,能构成非均相体系,而双核离子液体本身又具有亲水性。笔者在前期研究工作基础上合成了具有亲水性又能与反应混合物易分离的系列双核酸性离子液体(结构式如图1所示),并将其用于催化合成系列羧酸酯的反应,在构建酸性功能化离子液体非均相催化酯化反应体系的基础上,实现了原位的反应分离耦合过程,大大提高了酯化反应的转化率。



R代表2,3或4

图1 咪唑类双核离子液体结构

收稿日期:2015-07-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21206030)

作者简介:徐智策(1975-),男,硕士,副教授,硕士生导师,主要从事催化反应过程与工艺方面的研究,xujinghan2004@126.com;胡永琪(1963-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事催化反应过程与工艺方面的研究,通讯联系人,huyq@hebest.edu.cn。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂如表 1 所示。

表 1 实验试剂

药品	级别	生产厂家
冰醋酸	分析纯	天津市永大化学试剂有限公司
正丁醇	分析纯	天津市永大化学试剂有限公司
<i>N</i> -甲基咪唑	分析纯	盐城市药物化工厂
溴乙烷	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
二溴丙烷	分析纯	天津市永大化学试剂开发公司
二溴丁烷	分析纯	天津市永大化学试剂开发公司
溴代正丁烷	分析纯	天津市精细化工研究所
乙腈	分析纯	天津市永大化学试剂开发公司
丙酮	分析纯	天津市永大化学试剂开发公司

实验仪器与设备如表 2 所示。

表 2 实验仪器与设备

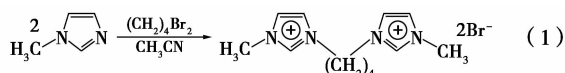
仪器名称	型号	生产厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101s	郑州长城科工贸有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	FTS135	美国伯乐公司
真空干燥箱	YZG-1000	南京同皓干燥设备有限公司
气相色谱	GC7900	上海天美科学仪器有限公司
数显 pH 计	PHS-25	上海精密科学仪器有限公司
核磁共振波谱仪	Bruker Avance 500 MHz	瑞士布鲁克(Bruker)公司

1.2 实验步骤

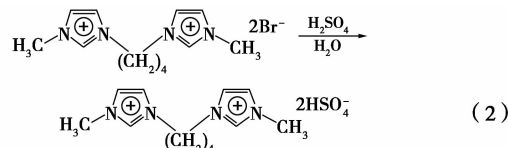
1.2.1 双核功能化离子液体的合成及表征

采用两步法合成双核功能化离子液体:

第 1 步,合成双-(3-甲基-1-咪唑)亚丁基二溴化盐中间体。准确称量 *N*-甲基咪唑 8.21 g 和 1,4-二溴丁烷 10.80 g 分别加入 250 mL 三口烧瓶中,量取 80 mL 乙腈加入上述装有 *N*-甲基咪唑和 1,4-二溴丁烷的三口瓶中, N_2 保护下,于 60℃ 恒温油浴中冷凝回流 24 h。反应结束后,倾析出上层有机相乙腈,下层白色固体中间体产物用 50 mL 丙酮洗涤 3 次,80℃ 下旋蒸 1.0 h,得到中间体白色固体双-(3-甲基-1-咪唑)亚丁基二溴盐离子液体 17.4 g,收率为 91.4%,放入干燥器中备用。反应方程式为:



第 2 步,合成目标离子液体双-(3-甲基-1-咪唑)亚丁基双硫酸氢盐($[\text{C}_4(\text{Mim})_2]\text{HSO}_4$)。准确称量一定量的上述白色中间体溶于 30 mL 水中,加入一定量的浓硫酸(摩尔比为 1:2),室温磁力搅拌反应 8 h,真空旋蒸除去溶剂水,得到浅黄色黏稠状离子液体双-(3-甲基-1-咪唑)亚丁基双硫酸氢盐,收率为 89.8%,反应方程式为:



同样,合成了双-(3-甲基-1-咪唑)亚丙基双硫酸氢盐($[\text{C}_3(\text{Mim})_2]\text{HSO}_4$)和双-(3-甲基-1-咪唑)亚乙基双硫酸氢盐($[\text{C}_2(\text{Mim})_2]\text{HSO}_4$)。

将合成的双核功能化离子液体通过红外光谱 FT-IR(液膜法涂片)和 ^1H NMR(溶剂为 DMSO)对其结构进行表征。

1.2.2 双核离子液体催化酯化反应

准确称量一定量酸(醋酸、丁酸、苯甲酸)、醇(甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇)及离子液体,依次加入 100 mL 三口烧瓶中,磁力搅拌下于 60℃ 冷凝回流反应 2.5 h 后,停止加热,将三口烧瓶移出,室温下静置一定时间,溶液自动分层,上层为产品酯相,下层为离子液体水溶液。用分液漏斗分液后,倾倒入上层酯相,旋蒸除去其中过量醇。用 10% 氢氧化钠水溶液、蒸馏水依次洗涤酯层至洗涤液 pH ≈ 7 后,静置分层,分离出上层酯粗品,130℃ 下旋蒸,除去前馏分,制得纯净酯,计算产品收率和酯化率。下层水相经 80℃ 旋蒸后,除去其中的水分和未反应的醇后回收离子液体,测试其重复使用性能。

1.2.3 双核离子液体催化酯化反应机理研究

为研究离子液体催化酯化反应过程,笔者设计了系列冷态实验,即模拟在酯化反应转化率分别为 20%、50% 和 80% 的条件下,配制相应组成的反应体系,观察发生的现象,推测双核离子液体催化酯化反应机理。

2 结果与讨论

2.1 双核功能化离子液体的表征

双核功能化离子液体的 FT-IR 特征峰如下:
 $[\text{C}_4(\text{Mim})_2]\text{HSO}_4$: 3 150 cm^{-1} (环 C—H), 3 101 cm^{-1} (环=C—H), 2970、2 882 cm^{-1} (—CH₃, 脂肪链 C—H), 1 650 cm^{-1} (环 C=C), 1 573.71 cm^{-1}

(环 C=N), 1 487 cm^{-1} (—CH₂—), 1 463 cm^{-1} (环 C—N), 1 051 cm^{-1} (S=O), 1 170、850 cm^{-1} (环 C—H), 756.06 cm^{-1} (咪唑环弯曲振动); [C₃(Mim)₂]HSO₄: 3 149 cm^{-1} (环 C—H), 3 090 cm^{-1} (环=C—H), 2 965、2 877 cm^{-1} (—CH₃, 脂肪链 C—H), 1 635 cm^{-1} (环 C=C), 1 570 cm^{-1} (环 C=N), 1 463.6 cm^{-1} (环 C—N), 1 050 cm^{-1} (S=O), 1 170、839 cm^{-1} (环 C—H), 757 cm^{-1} (咪唑环弯曲振动); [C₂(Mim)₂]HSO₄: 3 144 cm^{-1} (环 C—H), 3 105 cm^{-1} (环=C—H), 2 982 cm^{-1} (脂肪链 C—H), 1 719 cm^{-1} (环 C=C), 1 569 cm^{-1} (环 C=N), 1 460 cm^{-1} (环 C—N), 1 053 cm^{-1} (S=O), 1 171、846 cm^{-1} (环 C—H), 754 cm^{-1} (咪唑环弯曲振动)。

¹HNMR(DMSO, 500 MHz): [C₄(Mim)₂]HSO₄: δ 1.78 (m, 4H, CH₂), 3.75 (s, 6H, CH₃), 4.11 (t, 4H, CH₂), 6.59 (brs, HSO₄⁻), 7.69 ~ 7.77 (m, 4H), 9.14 (s, 2H); [C₃(Mim)₂]HSO₄: δ 1.62 (m, 4H, CH₂), 3.82 (s, 6H, CH₃), 4.13 (m, 4H, CH₂), 6.53 (brs, HSO₄⁻), 7.69 ~ 7.77 (m, 4H), 9.14 (s, 2H); [C₂(Mim)₂]HSO₄: δ 1.41 (t, 6H, CH₂), 3.84 (s, 6H, CH₃), 4.16 (m, 4H, CH₂), 6.44 (brs, HSO₄⁻), 7.68 ~ 7.78 (m, 4H), 9.15 (s, 2H)。

通过 FT-IR 和 ¹HNMR 谱图数据分析可知, 合成的离子液体为目标产物。

2.2 双核功能化离子液体催化合成系列酯

为进一步探讨离子液体阳离子结构对酯化反应的影响, 分别合成了 3 种不同烷基碳链双核功能化咪唑类离子液体, 即双-(3-甲基-1-咪唑)亚乙基双硫酸氢盐([C₂(Mim)₂]HSO₄)、双-(3-甲基-1-咪唑)亚丙基双硫酸氢盐([C₃(Mim)₂]HSO₄)和双-(3-甲基-1-咪唑)亚丁基双硫酸氢盐([C₄(Mim)₂]HSO₄), 将上述双核酸性离子液体用于系列酯化反应, 考察其催化反应性能, 结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出, 当 $n(\text{酸}):n(\text{醇}):n(\text{IL})$ 为 1.25:1:0.026, 反应时间为 2.5 h, 反应温度为 60℃ 时, 醋酸系列酯收率高达 94% 以上; 当 $n(\text{酸}):n(\text{醇}):n(\text{IL})$ 为 1:1.25:0.026, 相同反应条件下, 丁酸系列酯反应需要较长的时间(3~3.5 h), 收率可达 92% 以上; 当 $n(\text{酸}):n(\text{醇}):n(\text{IL})$ 为 1:1.2:0.052, 相同反应条件下, 苯甲酸系列酯反应需要 2.5~3.5 h, 收率可达 87% 以上。说明在较温和的

反应条件下, 以双核酸性咪唑类离子液体为催化剂, 不需要溶剂和带水剂的条件下, 即可得到高收率的酯。相同反应中, 使用不同烷基链(—(CH₂)₂—、—(CH₂)₃—、—(CH₂)₄—)的双核咪唑离子液体做催化剂, 发现酯化反应的酯收率差别较小, 这说明阳离子双咪唑间烷基链长度对离子液体的催化酯化活性影响不大。

表 3 双核咪唑离子液体催化合成系列酯收率表

列数	羧酸	醇	ILs	$n(\text{酸}):$ $n(\text{醇}):$ $n(\text{IL})$	温度/ ℃	时间/ h	收率/ %
1	醋酸	乙醇	C ₂ (Mim) ₂ HSO ₄	1.25:1:0.026	60	2.5	97.0
2	醋酸	丙醇	C ₂ (Mim) ₂ HSO ₄	1.25:1:0.026	60	2.5	98.0
3	醋酸	丁醇	C ₂ (Mim) ₂ HSO ₄	1.25:1:0.026	60	2.5	97.5
4	醋酸	丙醇	C ₃ (Mim) ₂ HSO ₄	1.25:1:0.025	60	2.5	96.0
5	醋酸	丁醇	C ₄ (Mim) ₂ HSO ₄	1.25:1:0.024	60	2.5	94.0
6	丁酸	乙醇	C ₂ (Mim) ₂ HSO ₄	1:1.25:0.026	60	3.0	93.0
7	丁酸	丙醇	C ₃ (Mim) ₂ HSO ₄	1:1.25:0.025	60	3.5	94.0
8	丁酸	丁醇	C ₄ (Mim) ₂ HSO ₄	1:1.25:0.024	60	3.0	92.0
9	苯甲酸	乙醇	C ₂ (Mim) ₂ HSO ₄	1:1.2:0.052	60	2.5	90.0
10	苯甲酸	丙醇	C ₃ (Mim) ₂ HSO ₄	1:1.2:0.050	60	3.0	89.0
11	苯甲酸	丁醇	C ₄ (Mim) ₂ HSO ₄	1:1.2:0.048	60	3.5	87.0

注: 反应条件: $n(\text{醋酸})=0.25 \text{ mol}$; $n(\text{丁酸})=0.2 \text{ mol}$; $n(\text{苯甲酸})=0.1 \text{ mol}$; $m(\text{IL})=2.0 \text{ g}$ 。

程丹丹等^[8]合成了离子液体[Emim]HSO₄, 并将其用于乙酸和乙醇的酯化反应, 结果表明: 在 $n(\text{离子液体}):n(\text{反应物})=1:5$, 40℃ 条件下反应 1 h, 乙酸乙酯的生成率仅为 76.8%。唐晓丽等^[9]合成了离子液体[OMim]HSO₄, 将其用于乙酸乙酯反应, 在 $n(\text{乙酸}):n(\text{乙醇}):n([\text{OMim}]\text{HSO}_4)=1:1.5:0.2$, 60℃ 的条件下反应 4 h, 乙酸的转化率为 84.3%, 乙酸乙酯的收率为 84.2%。李斐瑾等^[10]合成了离子液体[Mim(CH₂)₄SO₃H][HSO₄], 并将其用于催化合成乙酸乙酯, 结果表明, 在 $n(\text{乙酸}):n(\text{乙醇}):n(\text{催化剂})=2:4:1$, 85℃ 条件下反应 6 h, 乙酸乙酯的产率达 91.4%。以上几种离子液体均为单核咪唑类硫酸氢盐离子液体, 将其用于乙酸乙酯的催化反应中, 酯收率虽然可达 75% 以上, 但其催化活性仍然远远低于笔者合成的双核咪唑类离子液体。

2.3 双核功能化离子液体催化酯化反应机理探讨

双核酸性离子液体为催化剂催化酯化反应的原位反应分离耦合机理如图 2 所示。上层为有机相,下层为离子液体相,随着反应的进行,生成的水不断从有机相进入离子液体相,反应产物水及时移走,促使酯化这一可逆反应向右移动,最终能够使原料最大限度地转化。反应结束后,产品酯和离子液体快速分相,通过简单的倾析就能够实现离子液体和产品的有效分离。

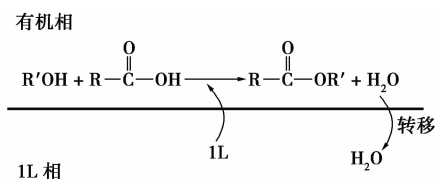


图 2 双核离子液体催化酯化反应的原位反应分离耦合机理

为了进一步证实上述反应分离耦合过程,笔者设计了系列冷态实验。在转化率为 20% 时,配制的溶液组成为:醋酸 0.8 mol,乙醇 0.64 mol,乙酸乙酯 0.2 mol,双核吡啶硫酸氢盐离子液体 $C_2(\text{Mim})_2\text{HSO}_4$ 0.016 6 mol,水 0.4 mol。将上述组分加入试管中剧烈摇晃一定时间后,放置 5 min 后,溶液明显分为 2 层,上层为醋酸、乙醇和乙酸乙酯组成的有机相,下层为离子液体和水组成的水相且上层油相体积远远大于下层水相体积。这说明大部分的原料醋酸、乙醇和产品乙酸乙酯在上层油相中;在转化率为 50% 时,配制相应组成的反应体系剧烈摇晃静止后,3 min 就出现明显的分层,下层水相的体积略有增大,上层油相体积略有减小,这说明随着反应转化率的增大,生成的水量增大,进而导致下层体积增大。当配制转化率为 80% 的混合溶液剧烈摇晃后,静止 1 min 就出现分层。下层水相的体积进一步增大。

冷态实验进一步说明了在实际的酯化反应过程中,反应一边进行,生成的产物水一边进入离子液体相中,使得可逆的酯化反应向右进行,促进原料的最大限度转化,从而增大反应收率。并且随着反应转化率的增大,水相体积逐渐增大,反应更易分层。冷态实验也证实了双核离子液体作为催化剂催化酯化反应过程中,实现了原位的反应和分离的耦合。与传统的离子液体相比,双核咪唑类离子液体与产品酯的自动分离,可避免酯化反应中带水剂和分水装

置的使用,不仅环境友好,而且可大大简化分离工艺,节省了能耗。

3 结论

(1) 在较温和的反应条件下,以双核酸性咪唑类离子液体为催化剂,不需要溶剂和带水剂条件下,即可得到高收率的酯。反应时间为 2.5 h,反应温度为 60℃ 时,醋酸系列酯收率高达 94% 以上;相同反应条件下,丁酸系列酯反应需要较长的时间(3~3.5 h),收率可达 92% 以上;苯甲酸系列酯收率可达 87% 以上。

(2) 双咪唑间烷基链长对离子液体的催化酯化活性影响不大。

(3) 双核功能化酸性离子液体的催化酯化反应能够在反应过程中实现原位的反应分离耦合,可促使酯化反应向右移动,从而大大提高酯的收率,反应过程中避免了带水剂与分水装置的使用。

参考文献

- [1] 黄淑娟,蒋平平,潘真真,等. 离子液体催化合成环己烷 1,2-二甲酸二丁酯[J]. 应用化工,2011,40(1):30-33.
- [2] Zhu Hua-ping, Yang Fan, Tang Jie, et al. Bmnsted acidic ionic liquid 1-methylimidazolium tetrafluoroborate: A green catalyst and a recyclable medium for esterification [J]. Green Chemistry, 2003, (5):38-39.
- [3] Fraga-Dubreuil J, Banrahla Khadidja, Rahmoani Mustapha, et al. Catalyzed esterifications in room temperature ionic liquids with acidiceounteranion as recyclable reaction media [J]. Catalysis Communications, 2002, (3):185-190.
- [4] Affan Atef, Bazureau Jean Pierre. Efficient combination of recyclable task specific ionic liquid and microwave dielectric heating for the synthesis of lipophilic esters [J]. Orgallie Process Research & Development, 2005, (9):743-748.
- [5] Pralhad A, Ganeshpure, Gigi George, et al. Application of triethylammonium salts as ionic liquid catalyst and medium for Fischer esterification [J]. ARKIVOC, 2007, (8):273-278.
- [6] 黎子进,黄宝华,张维刚,等. 离子液体 $[H_n\text{mp}] \text{HSO}_4$ 催化合成乙酸正丁酯[J]. 工业催化,2008,16(3):45-48.
- [7] 刘猛帅. 功能化离子液体的合成及在酯化反应中的应用[D]. 河北:河北科技大学,2013.
- [8] 程丹丹. Brønsted 酸性离子液体催化酯化反应的研究[D]. 河南:郑州大学,2009.
- [9] 唐晓丽,王少君,魏莉,等. 咪唑类离子液体催化合成乙酸乙酯的研究[J]. 大连轻工业学院学报,2007,2:140-142.
- [10] 李斐瑾. Brønsted 酸性离子液体催化酯化反应的研究[D]. 浙江:浙江大学,2008. ■