

[emim]BF₄ 离子液体催化酯化反应研究

武光, 吴伟

(黑龙江大学化学化工与材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要:研究了环境友好的[emim]BF₄离子液体催化亚油酸等高碳脂肪酸与无水乙醇酯化反应,考察了亚油酸与乙醇的摩尔比、反应温度、离子液体用量等条件对亚油酸酯化反应结果的影响,优化了反应的工艺条件。适宜的反应条件为: $n(\text{乙醇}):n(\text{亚油酸})=4:1$,回流反应温度,[emim]BF₄用量为反应物质量的42%。结果表明[emim]BF₄离子液体对亚油酸等脂肪酸的酯化反应显示了优异的催化活性,亚油酸酯化率最高可达94%。反应产物与离子液体易于分离,离子液体循环使用5次以上,酯化率没有明显降低。

关键词:离子液体;亚油酸;催化;酯化反应

中图分类号:TQ426

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)05-0031-04

Esterification catalyzed by [emim]BF₄ ionic liquid

WU Guang, WU Wei

(School of Chemistry and Material Sciences, Heilongjiang University, Harbin150080, China)

Abstract: The esterification of linoleic acid and high-carbon fatty acid with anhydrous ethanol in ionic liquid [emim]BF₄ as an environment-friendly catalyst have been investigated. The effects of molar ratio of linoleic acid and ethanol, temperature, and amount of ionic liquid on esterification reaction were studied and the optimal reaction conditions were obtained, that is, $n(\text{ethanol}):n(\text{linoleic acid})=4:1$, at reflux temperature, with the amount of ionic liquid equaling 42(wt.%) of reacting matters. The results showed that [emim]BF₄ has good activity for esterification of linoleic acid with ethanol, the conversion of linoleic acid reached 94%. The ionic liquid could be conveniently separated from the products and reused directly without any treatment for over 5 times, and the conversion rate didn't go down obviously.

Key words: ionic liquid; linoleic acid; catalysis; esterification

亚油酸乙酯(9,12-十八碳二烯酸乙酯)是防治脑血栓、动脉硬化等疾病的重要药物原料,在医药、食品、化妆品等领域具有广阔的应用前景。正辛酸乙酯、月桂酸乙酯等具有特有的香气,广泛用作食品、酒类的香料。这些脂肪酸酯的合成主要采用浓硫酸作酯化反应的催化剂,尽管浓硫酸催化活性较高,但是生产过程中产生大量的酸性废水,分离精制过程复杂,同时带来设备腐蚀及环境污染等问题,特别是亚油酸等分子中含有的不饱和键在反应过程中容易被浓硫酸氧化,严重影响产品质量。SO₄²⁻/M_xO_y类固体超强酸催化剂用于酯化反应,在一定程度上克服了浓硫酸催化带来的环境污染等问题,但是由于易失活、重复使用性能较差等原因限制了其工业应用。离子液体作为一种新型的绿色催化剂,在傅-克烷基化、酰基化反应、双烯合成、聚合反应、异构化等^[1-6]酸催化反应中表现出优异的特性,已成为绿色化学研究领域的热点和前沿,有望在化

学工业中替代浓硫酸等传统催化剂。[bmim][Cl]/AlCl₃氯铝酸型离子液体由于对水十分敏感,痕量的水就会改变其组成和质子浓度,难以准确控制其酸性,在酯化反应中的应用受到很大限制。非氯铝酸型离子液体在空气和水中稳定,目前对此类离子液体用于酯化反应的研究还鲜见报道^[7]。笔者以1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([emim]BF₄)离子液体作酯化反应催化剂,在适宜的反应条件下合成了亚油酸乙酯等一系列脂肪酸乙酯,脂肪酸的酯化率最高可达94%,反应结束后很容易倾倒入上层反应物,实现产物与离子液体的分离,离子液体循环使用多次后仍保持高反应活性,具有良好的产业化前景。

1 实验部分

1.1 试剂

1-甲基咪唑,纯度98.5%,苏州市美花日用香料有限公司;溴乙烷,AR,天津标准科技有限公司;

收稿日期:2005-12-21;修回日期:2006-01-24

基金项目:哈尔滨市科学研究计划项目(2004AFXXJ048)

作者简介:武光(1979-),女,硕士,助教,主要从事离子液体等催化剂的制备及应用研究;吴伟(1964-),女,副教授,主要从事环境友好催化剂的制备及应用研究,通讯联系人,0451-86609227, mary.wu@tom.com。

氟硼酸, AR, 天津双船化学试剂厂; 乙酸乙酯, AR, 天津化学试剂六厂; 乙腈, 天津科密欧科技有限公司; 亚油酸, 工业品 (含量 > 60%), 哈尔滨轻工化学总厂; 月桂酸, AR, 天津博迪化工有限公司; 柠檬酸, AR, 天津东丽区东大化工厂。

1.2 离子液体的制备

于 250 mL 圆底烧瓶中加入 35 mL (0.44 mol) 1-甲基咪唑和 66 mL (0.88 mol) 溴乙烷, 在 40℃ 下搅拌反应 4 h, 静置溶液分层, 取下层静置过夜, 析出白色固体, 用乙腈和乙酸乙酯的混合溶液进行重结晶, 70℃ 下旋转蒸发仪上真空干燥 2 h, 得白色固体产物 1-乙基-3-甲基咪唑溴化物 [emim]Br 76.2 g, 收率 90.2%。

搅拌下将 37.7 g (0.172 mol) 40% HBF₄ 缓慢加入到 30 g (0.172 mol) 上述方法制备的离子液体前体 ([emim]Br) 中, 40℃ 下电磁搅拌 2 h 以上, 所得液体用 30 mL CH₂Cl₂ 萃取 3 次。将上层有机相于 70℃ 真空下旋转蒸发 2 h, 得到亮黄色的澄清液体, 即 [emim]BF₄。

1.3 离子液体的表征

1-甲基-3-乙基咪唑样品的元素分析在 EA1112 型元素分析仪上进行。吡啶吸附红外光谱分析在德国 Bruker 公司 Vector 22 型 FT-IR 谱仪上进行。将吡啶与离子液体样品按一定的体积比充分混合均

匀, 涂在 KBr 窗片上制成液膜样品后测定红外吸收光谱, 测试温度 20℃。

1.4 酯化反应

将无水乙醇和脂肪酸按一定比例加入到 250 mL 三口瓶中, 加入一定量按 1.2 方法合成的 [emim]BF₄ 离子液体, 在氮气保护下于回流温度进行反应, 定时取样分析, 测定反应体系的酸值, 计算酯化率 = (起始酸值 - 某时刻酸值) / 起始酸值 × 100%。在循环实验中, 反应后分离出的离子液体不经任何处理直接用于下一次反应。

2 结果与讨论

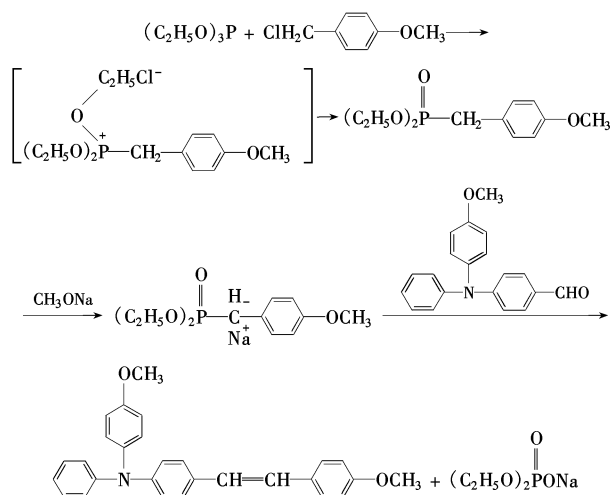
2.1 [emim]BF₄ 离子液体的制备及其酸性测定

合成高质量的离子液体前体是制备酸性离子液体的前提。对提纯后的 [emim]Br 作元素分析, 测量值 (括号内为计算值) 为: C 37.22% (37.74%), H 5.67% (5.76%), N 14.51% (14.66%), Br 42.60% (41.84%), 实际测量值与文献值相符。

用吡啶红外光谱探针法测定了 [emim]BF₄ 离子液体的酸性, 如图 1 所示。在 1 444、1 487、1 572 cm⁻¹ 处显示纯的吡啶吸收峰, 与文献的结果相符^[8]。但是与文献^[8-9] 中报道的中性液体离子 [bmim]BF₄ 性质不同的是, 在 1 543 cm⁻¹ 处出现 Brönsted 酸中心的特征吸收峰, 这是由于在合成离子

(上接第 30 页)

以亲核性较大, 很容易与羰基反应, 生成烯烃和水溶性的磷酸酯^[10]。其反应机理如下:



参考文献

[1] Horowitz G. Tunnel current in organic field-effect transistors[J]. Syn-

thetic Metals, 2003, 138(1/2): 101 - 105.

[2] 曹小丹, 周雪琴, 董庆敏, 等. *N,N*-二(4-甲基苯基)-4-[2-(4-甲基苯基)苯胺]的合成及光电导性能研究[J]. 精细化工, 2003, 20(8): 452 - 454.

[3] Takayoshi Mori, Strzelec K, Hisaya Sato. Synthesis of charge transporting polymer containing TPD units using Friedel-Crafts reaction[J]. Synthetic Metals, 2002, 126(2/3): 165 - 171.

[4] Malagoli M, Bredas J L. Density functional theory study of the geometric structure and energetics of triphenylamine-based hole-transporting molecules[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 327(1/2): 13 - 17.

[5] 薛金强, 王世荣, 李祥高. 二芳胺类化合物的合成及其在光电功能材料中的应用[J]. 化学工业与工程, 2005, 22(2): 122.

[6] 李薇, 苏媛, 叶英植, 等. 一种新型电致发光材料的合成研究[J]. 郑州大学学报: 自然科学版, 1999, 31(3): 79 - 83.

[7] 王金芳, 孙亚丽, 邵科峰, 等. 二苯胺和碘苯反应合成三苯胺[J]. 化学试剂, 2004, 26(1): 35 - 36.

[8] 王守凯, 赵得丰. 6-甲基-2,3,4-三甲氧基苯甲醛的制备[J]. 染料与染色, 2003, 40(3): 163 - 165.

[9] Rivero I A, Espinoza K A, Ochoa A. The use of solid-phase supported 1-*N*-piperazine-4-*N*-carboxaldehyde in vilsmeier reactions[J]. Journal of Combinatorial Chemistry, 2004, 6(2): 271 - 275.

[10] 徐家业. 高等有机合成[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 29. ■

液体过程中,通过控制合成条件,使离子液体含有适量的水,发生部分水解产生了新的 Brønsted 酸中心^[10],对亚油酸等脂肪酸的酯化反应将表现出良好的催化活性,这与 T.Cecile 等人^[11]报道的 [bmim][BF₄]在含水质量分数为 1.41×10^{-4} 条件下可形成浓度为 105 mmol/L 的 [H⁺]、 H_0 为 -7.00 的酸中心的结论相吻合。这一研究结果证实调节离子液体酸性的可能性。

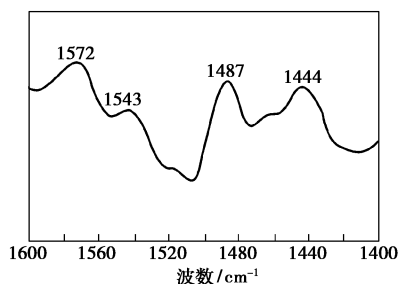
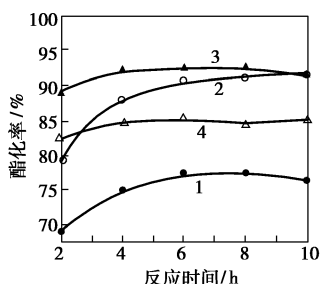


图1 以吡啶为探针吸附的 [emim]BF₄ 离子液体的 FT-IR 谱图

2.2 离子液体催化亚油酸酯化反应

2.2.1 反应物摩尔比对酯化反应的影响

在离子液体 [emim]BF₄ 用量为亚油酸质量的 42%, 回流反应温度下考察了乙醇与亚油酸摩尔比对酯化反应的影响, 实验结果如图 2 所示。当乙醇与亚油酸摩尔比为 4:1 时, 亚油酸的酯化率达到最大值, 再继续增大摩尔比, 酯化率反而降低, 这是由于乙醇用量的提高降低了回流反应温度所致。另一方面, 当醇酸比提高时, 反应速率也显著加快, 当醇酸比为 4:1 时, 反应在 2 h 后的酯化率已达到 88% 以上, 4 h 后基本达到平衡, 酯化率达到 94%。



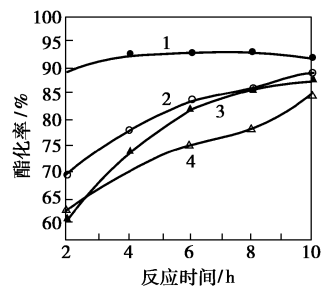
$n(\text{乙醇}):n(\text{亚油酸}):1-2:1;2-3:1;3-4:1;4-5:1$

图2 乙醇与亚油酸摩尔比对亚油酸酯化率的影响

2.2.2 温度对酯化反应的影响

在乙醇与亚油酸的摩尔比为 4:1、[emim]BF₄ 用量为亚油酸质量的 42% 的条件下, 不同反应温度下亚油酸的酯化反应结果如图 3 所示。亚油酸的酯化率随着反应温度的升高而增加, 在温度低于 70℃ 时

催化剂也有较高反应活性。但当反应在回流温度下进行, 反应速度最快, 2 h 后酯化率即达到 90%, 4 h 后达到最大值 94%, 而后转化率不再增大。由于回流温度下反应速率快、容易控制, 因此是比较适宜的反应温度。

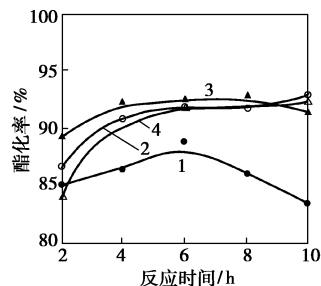


1—回流温度;2—70℃;3—60℃;4—50℃

图3 反应温度对亚油酸酯化率的影响

2.2.3 离子液体用量对反应转化率的影响

固定乙醇与亚油酸的摩尔比为 4:1, 在回流温度下反应, 考察了离子液体用量对亚油酸酯化率的影响, 结果如图 4。可见亚油酸的转化率随着离子液体的用量增加而提高, 当其用量达到亚油酸质量的 42% 以上时, 反应 4 h 后亚油酸的酯化率相近, 达到最大值, 再延长反应时间酯化率变化不大。故离子液体的适宜用量为亚油酸质量的 42%。



离子液体用量(相当于亚油酸质量的百分比):

1—21.0%;2—31.5%;3—42.0%;4—63.0%

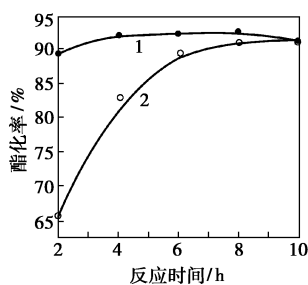
图4 离子液体用量对亚油酸酯化率的影响

由以上分析可见, 亚油酸适宜的酯化反应条件是: $n(\text{乙醇}):n(\text{亚油酸}) = 4:1$ 、回流温度、[emim]BF₄ 的用量为亚油酸质量的 42%, 在此条件下亚油酸转化率最高可达 94%。

2.2.4 离子液体与固体超强酸催化性能比较

分别以两相滴定沉淀法制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸^[12]和离子液体 [emim]BF₄ 为催化剂, 无水乙醇与亚油酸酯化反应结果比较如图 5 所示。由图 5 可见, $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 系列固体超强酸作为浓 H_2SO_4 的替代品, 虽然在一定程度上解决了设备腐蚀、环境污

染等问题,但是由于固体超强酸催化酯化反应属非均相反应,反应速率较慢,达到平衡所需的时间长,亚油酸酯化率达到 91.4% 时需要 8 h,而且催化剂重复使用性能差;以 $[\text{emim}]\text{BF}_4$ 为催化剂,亚油酸酯化率达 92.5% 时只需 4 h,而且离子液体在反应后很方便与产物分离,可以不经任何处理重复使用多次而不降低催化活性。

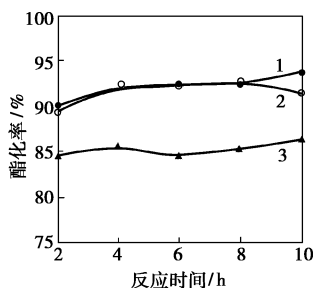


1— $[\text{emim}]\text{BF}_4$; 2— $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$

图 5 离子液体与固体超强酸催化剂反应结果比较

2.3 离子液体催化其他脂肪酸酯化反应

在按 2.2 方法优化的反应条件下分别考察了 $[\text{emim}]\text{BF}_4$ 催化剂作用下不同碳链长度的脂肪酸与乙醇的酯化反应,结果如图 6 所示。 $[\text{emim}]\text{BF}_4$ 对其他脂肪酸的酯化反应也具有良好的活性,其中催化月桂酸的酯化反应活性更佳。此研究表明,本文中合成的 $[\text{emim}]\text{BF}_4$ 离子液体为催化脂肪酸酯化反应提供了合理可行的途径。



1—月桂酸; 2—亚油酸; 3—正辛酸

图 6 离子液体催化不同脂肪酸酯化反应比较

2.4 循环实验

在优化条件下反应,结束后产物静置分层,下层离子液体催化剂不经任何处理直接用于下一次反应,考察了离子液体的循环使用性。结果表明离子液体未经任何处理,循环使用 5 次以后,虽然反应在初始阶段的转化率下降,但是当反应 6 h 以后酯化率均可接近最大值,达到 87%,可见离子液体有

循环使用的能力。

3 结语

优化了 $[\text{emim}]\text{BF}_4$ 离子液体催化亚油酸与乙醇酯化反应的工艺条件:乙醇与亚油酸的摩尔比为 4:1,离子液体用量为亚油酸质量的 42%,回流温度下反应 10 h,亚油酸的转化率可达 94%。而且 $[\text{emim}]\text{BF}_4$ 离子液体对月桂酸等其他脂肪酸的酯化反应也显示了高反应活性,具有广泛的适用性。

参考文献

- [1] Yoo K, Namboodiri V V, Varma R S, *et al.* Ionic liquid-catalyzed alkylation of isobutene with 2-butene[J]. *J Catalysis*, 2004, 222(2): 511 - 519.
- [2] Valkenberg M H, de Castro C, Hölderich W F. Friedel-Crafts acylation of aromatics catalysed by supported ionic liquids[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 215: 185 - 190.
- [3] Formentin P, García H. Ionic liquids as exceedingly convenient solvents for the Friedel-Crafts monoalkylation of electron-rich arenas with paraformaldehyde using HCl as catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 2002, 78 (1/2/3/4): 115 - 118.
- [4] Li Xiao, Johnson K E, Treble R G. Alkane cracking, alkene polymerization, and Friedel-Crafts alkylation in liquids containing the acidic anions HX_2^- , $\text{XH}(\text{AlX}_4)^-$, $\text{XH}(\text{Al}_2\text{X}_7)^-$, and Al_2X_7 (X = chlorine, bromine) [J]. *J Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 214: 121 - 127.
- [5] Vallée C, Valério C, Chauvin Y, *et al.* The catalytic isomerization reactions of 2-methyl-3-butenitrile into 3-pentenitrile in ionic liquids [J]. *J Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 214(1): 71 - 81.
- [6] Valkenberg M H, de Castro C, Holderich W F. Immobilised ionic liquids as Lewis acid catalysts for the alkylation of aromatic compounds with dodecene[J]. *J Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 215: 185 - 188.
- [7] Zim D, de Souza R F, Dupont J, *et al.* Regioselective synthesis of 2-arylpropionic esters by palladium-catalyzed hydroesterification of styrene derivatives in molten salt media[J]. *Tetrahedron Lett*, 1998, 39: 7071.
- [8] 王晓化,陶国宏,吴晓牧,等. 离子液体酸性的红外光谱探针法研究[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(5): 528 - 533.
- [9] 杨雅立,王晓化,寇元. 离子液体的酸性测定及其催化的异丁烷/丁烯烷基化反应[J]. *催化学报*, 2004, 25(1): 60 - 64.
- [10] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, *et al.* Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5962 - 5963.
- [11] Cécile T, Hélène O B, Lionel M, *et al.* Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 5264 - 5265.
- [12] 吴伟,刘一夫,何剑鏊. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化合成亚油酸乙酯[J]. *精细化工*, 2005, 22(1): 23 - 25. ■