

离子液体催化邻二甲苯氯甲基化反应

邓运泉 方岩雄* 任清刚 张金玲 徐学涛

(广东工业大学轻工化工学院 广州 510006)

摘 要 制备了8种不同链长的溴化烷基咪唑盐和4种丁基类甲基咪唑六氟磷酸盐、四氟硼酸盐、全氟丁基磺酸盐及氯化盐离子液体,研究了咪唑盐类离子液体催化邻二甲苯、氯化氢、多聚甲醛为起始原料的氯甲基化反应。考察了离子液体类型、催化剂用量、反应温度及反应时间对反应的影响。反应产物采用气相色谱法进行定量分析;采用GC-MS测试技术进行了定性分析。结果表明, $[C_{12}mim]Br$ (溴化1-十二烷基-3-甲基咪唑盐)是最适合的催化剂。其最佳反应条件是:离子液体摩尔分数为4% (与邻二甲苯的摩尔比),温度70℃,反应时间10 h,产物收率可达89.8%,TON数达到22.4。

关键词 离子液体,邻二甲苯,氯甲基化

中图分类号:O625

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2008)10-1138-04

芳香烃的Blanc氯甲基化反应是一类应用非常广泛的反应。由于氯甲基很容易转变为其它基团,如 $-CH_3$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CHO$ 、 $-CH_2CN$ 、 $-CH_2NH_2$ 等,使这一类反应提供了一系列广泛而有用的化工产物和中间体^[1]。作为基本化工原料之一的苄氯,国际上利用其合成香料从20世纪70年代开始已有报道^[2],主要利用其合成苄基醇、醛、酮、酯类的香料,且不少已实现商品化。一直以来Blanc氯甲基化工业均采用氯甲醚作为Blanc氯甲基化反应试剂^[3,4],但是氯甲醚为强致癌物,它对自然环境和人类健康均带来极大的破坏和损害。离子液体作为一种相对环境友好的溶剂和催化剂,近年来对其应用研究也更加深入。最近,已有将离子液体用于Blanc氯甲基化反应的报道,邓友全等^[5]在卤化1-烷基吡啶、1-甲基-3-烷基咪唑季胺盐和盐酸三甲胺与无水 $AlCl_3$ 构成的氯铝酸室温离子液体反应介质中,尝试了苯及其衍生物和氯甲醚的Blanc氯甲基化反应;王雨等^[6]探讨了以对水稳定的 $N(C_2H_5)_3HCl \cdot 2ZnCl_2$ 离子液体为主催化剂,首次将阳离子双表面活性剂 G_{m-s-m} 用作相转移催化剂,通过氯甲基化反应制备了纯度很高的十二烷基苄基氯,商志才等^[7]用 $[emim]BF_4$ 作为催化剂催化甲苯等芳烃的氯甲基化反应。氯铝酸类离子液体对水和空气不稳定,用 $[emim]BF_4$ 作为催化剂其催化效率较低。迄今为止,在稳定的溴化烷基咪唑盐离子液体中进行Blanc氯甲基化尚未见报道。本文用溴化烷基咪唑盐类离子液体催化邻二甲苯氯甲基化反应,并采用通氯化氢气体代替氯甲醚来避免对操作人员以及环境所带来的极大损害,反应结束后产物可以和离子液体体系分层,便于产物分离,收率可达89.8%,转化数达到22.4。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

9800型GC气相色谱仪(上海科创色谱仪器有限公司);毛细管色谱柱(PEG-20M 30 m×0.25 mm,中国科学院兰州化学物理研究所色谱技术研究开发中心);FFAP型气相色谱-质谱联用仪(美国Thermo公司)(30 m×0.32 mm, Finnigan)。

N-甲基咪唑,溴(氯)化烷烃为工业级试剂,经蒸馏后使用;联苯:纯度98%(ABCR化学公司);3,4-Dimethylbenzyl chloride:纯度70%(Sigma Aldrich化学公司);邻二甲苯,多聚甲醛,盐酸,乙酸乙酯,甲苯,以上试剂均为分析纯。

2007-09-10收稿,2007-12-30修回

国家自然科学基金(20376015),广东省基金(32491),广州市科技计划(2004J1-C0151)资助项目

通讯联系人:方岩雄,男,教授;E-mail:fangyx@gdut.edu.cn;研究方向:精细有机合成

1.2 实验方法

1.2.1 咪唑盐离子液体制备 在文献^[8-11]的基础上,制备了溴(氯)化烷基咪唑盐。按 1.0:1.5 摩尔比称取 0.5 mol *N*-甲基咪唑和 0.75 mol 溴(氯)代烷烃,量取 10 mL 甲苯和 *N*-甲基咪唑先移入三口烧瓶中,搅拌下将溴(氯)代烷烃经恒压滴液漏斗进行缓慢加料(加料时间约为 0.5 h),滴加完毕后,升高温度至 65 ℃,恒定温度反应 4 h 后停止加热,室温下静置一段时间,反应底层产物用四氢呋喃洗涤 3 ~ 4 次,直至洗脱液颜色不黄为止,进行减压蒸馏,得到提纯后的溴(氯)化烷基咪唑盐离子液体。[Bmim]BF₄和[Bmim]PF₆离子液体参考文献[12]方法合成。

1.2.2 邻二甲苯氯甲基的合成 在 25 mL 的三口烧瓶中,按 1:2 摩尔比称取 0.03 mol 邻二甲苯和 0.06 mol 多聚甲醛(按甲醛分子量计算),加入一定量的烷基咪唑盐离子液体催化剂,持续通 HCl,反应 10 h,反应结束后,向烧瓶中加入 10.0 mL 预先精确配制的 0.1 g/mL 联苯甲苯溶液作为内标液,冰水冷却 30 min,取上层液 1 g,用 1 mL 乙酸乙酯稀释,进行色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 邻二甲苯氯甲基化反应条件考察

2.1.1 离子液体的选择 按本文 1.2.2 节中的反应物配比,分别加入制备好的 12 种烷基咪唑盐离子液体催化剂,用量为邻二甲苯量的 4%,反应 10 h,原料转化率、产物收率和选择性见表 1。从表 1 可以看出,咪唑盐离子液体对邻二甲苯氯甲基化反应都有催化作用,[C₁₂mim]Br 具有相对较好的催化效果,与空白实验的对比也说明,[C₁₂mim]Br 对邻二甲苯的氯甲基化具有明显的催化效果,可以提高近 2 倍的收率,最高转化率可达 91.5%,产物选择性为 95.2%,收率为 87.1%,转化数为 21.7。

表 1 不同离子液体催化邻二甲苯氯甲基化反应

Table 1 *o*-Xylene chloromethylation catalyzed by different ionic liquids

Number	Ionic liquid	Conversion/%	Product selectivity/%	Yield of P/%	Yield of B/%	Yield of C/%	TON ^a
1	blank	56.9	91.4	52.0	38.6	13.4	13
2	[C ₂ mim]Br	76.3	87.9	67.1	49.8	17.3	16.7
3	[C ₃ mim]Br	53.4	80.1	42.8	31.5	11.3	10.7
4	[C ₄ mim]Br	66.2	81.9	54.2	39.9	14.3	13.5
5	[C ₅ mim]Br	74.0	94.8	70.2	50.1	20.1	17.5
6	[C ₆ mim]Br	66.8	53.1	35.5	25.5	10.0	8.8
7	[C ₇ mim]Br	82.7	96.7	80.0	56.4	23.6	20
8	[C ₈ mim]Br	57.8	100.4	58.0	41.8	16.2	14.5
9	[C ₁₂ mim]Br	91.5	95.2	87.1	61.2	25.9	21.7
10	[Bmim]PF ₆	46.8	60.4	28.3	21.5	6.80	15.1
11	[Bmim]BF ₄	82.2	85.7	70.5	51.2	19.3	17.6
12	[Bmim]C ₄ F ₉ SO ₃	72.59	92.5	67.1	49.5	17.6	16.7
13	[Bmim]Cl	77.47	88.4	68.5	49.9	18.6	17.1

Reaction conditions: *o*-xylene 0.03 mol, Paraformaldehyde 0.06 mol, IL 0.001 2 mol, 65 ℃; a. moles of converted *o*-xylene per mol of IL; B:1-chloromethyl-3,4-dimethyl benzene; C:1-chloromethyl-2,3-dimethyl benzene; P:1-chloromethyl-3,4-dimethyl benzene and 1-chloromethyl-2,3-dimethyl benzene.

2.1.2 离子液体用量的考察 按本文 1.2.2 节中的反应物配比,反应温度 65 ℃,反应时间 10 h,用邻二甲苯摩尔分数为 2%、4%、6%、8%、10%、12% 和 15% 的 [C₁₂mim]Br 离子液体催化邻二甲苯氯甲基化反应,原料转化率、产物收率和选择性如图 1 所示。从图 1 可以看出,在离子液体摩尔分数为 4% 以上,邻二甲苯的转化率、产物的选择性和收率都变化甚微,在离子液体摩尔分数为 6% 时,转化率达到最高 98.4%,之后转化率趋于稳定。随着离子液体用量增大到摩尔分数为 15% 时,所有的指标均急剧下降。这可能是因为离子液体与反应物不互溶,密度大于甲苯和盐酸,且具有较大的粘度,随着用量的增大,离子液体在酸性溶剂中的团聚就越明显,导致催化效果反而下降。综合考虑,以摩尔分数为 4% 的离子液体用量为最佳选择。

2.1.3 反应温度的考察 按本文1.2.2节中的反应物配比, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 离子液体用量为邻二甲苯摩尔分数的4%, 反应时间10 h, 反应温度为65、70、80和90℃及回流温度93℃的反应条件下, 催化邻二甲苯氯甲基化反应, 原料转化率、产物收率和选择性如图2所示。由图2可以看出, 70℃以后, 原料的转化率和产物的收率变化不大。随着反应温度的增加, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 对产物1-氯甲基-3,4-二甲苯与1-氯甲基-2,3-二甲苯的选择性几乎不变, 说明反应温度不同, 离子液体不会对产物的某一异构体产生异常的选择性。因此, 70℃的反应温度为最佳选择。

2.1.4 反应时间的考察 按本文1.2.2节中的反应物配比, $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 离子液体用量为邻二甲苯摩尔分数的4%, 反应温度70℃, 反应时间为2、4、6、8、10和12 h的反应条件下, 催化邻二甲苯氯甲基化反应, 原料转化率、产物收率和选择性如图3所示。图中可见, 随着反应时间的逐渐延长, 邻二甲苯的氯

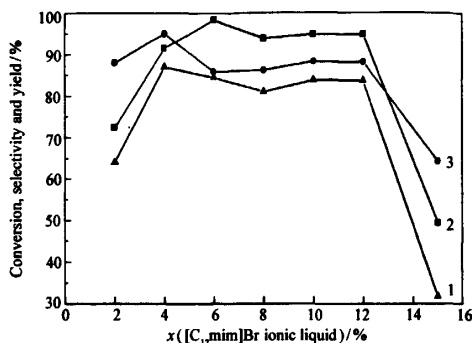


图1 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 离子液体用量对邻二甲苯氯甲基化的影响

Fig. 1 Effects of the content of $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ ionic liquid on *o*-xylene chloromethylation
1. yield of 1-chloromethyl dimethylbenzene;
2. conversion of *o*-xylene;
3. selectivity of 1-chloromethyl dimethylbenzene

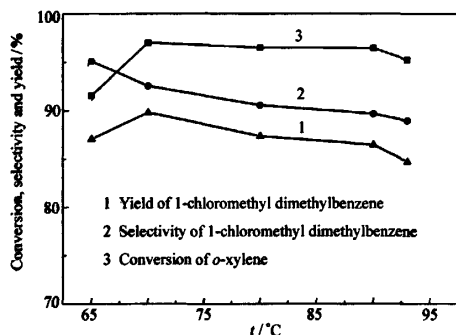


图2 反应温度对邻二甲苯氯甲基化的影响

Fig. 2 Effects of temperature on *o*-xylene chloromethylation

甲基化产物收率会迅速提高。当反应时间增加到6 h以后, 收率提高的速度会趋于稳定, 10 h时的原料转化率达到97%, 产物选择性92.6%, 收率89.8%, 转化数22.4。产物收率在10 h后由于选择性降低

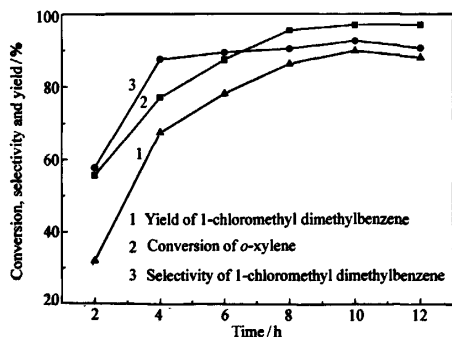


图3 反应时间对邻二甲苯氯甲基化的影响

Fig. 3 Effects of time on *o*-xylene chloromethylation

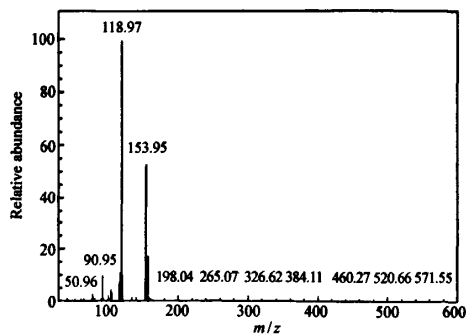


图4 邻二甲苯氯甲基化主物质质谱图

Fig. 4 Mass chromatogram of the primary product from *o*-xylene chloromethylation

反而有所下降。因此,选择 10 h 的反应时间为最佳。

2.2 GC-MS 分析

对邻二甲苯的氯甲基化产物进行 GC-MS 分析,RT 值为 12.35 min 的为目标产物,其质谱图如图 4 所示。图中基准峰 m/z 118.97 为 m/z 153.95 失去 1 个 Cl 原子产生的 1 个碎片离子峰。分子离子质荷比为 153.95,即这化合物的相对分子质量为 154,与合成目标产物相对分子质量吻合,且有 3:1 的氯元素同位素的丰度比,说明存在 1 个 Cl 原子。此碎片离子峰为非常稳定的二甲基苄基碳正离子,苯环上的亚甲基正碳离子(sp^2 杂化)能与苯环 π 键形成 $p-\pi$ 共轭体系,可以分散正电荷。另外,2 个甲基是一个供电子基团,这样使整个体系较为稳定。

参 考 文 献

- 1 Fuson R C, McKeever C H. Organic Reactions[M], vol. 1. John Wiley, New York, 1943:63
- 2 CHEN Xue-Heng(陈学恒). Jiangxi Chem Ind(江西化工)[J], 2001, 2:29
- 3 Yukihiro Okada, Masatoshi Kaneko, Jun Nishimura. Tetrahedron Lett[J], 2001, 42:25
- 4 Saad Moulay, William H Daly. Eur Polym J[J], 1997, 33(6):929
- 5 QIAO Kun(乔焜), DENG You-Quan(邓友全). Acta Chim Sin(化学学报)[J], 2003, 61(1):133
- 6 WANG Yu(王雨), ZHENG Xiao-Yu(郑晓宇), WU Zhao-Liang(吴肇亮). Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)(石油学报(石油加工))[J], 2007, 2:12
- 7 Wand Y, Shang Z C, Wu T X. Synthetic Communications[J], 2006, 36:3 053
- 8 Wilkes J S, Levisky J A, Wilson R A, Hussey C L. Inorg Chem[J], 1982, 21:1 263
- 9 Wasserscheid P, Keim W. Chem Int Ed[J], 2000, 39:3 772
- 10 Dzyuba S V, Bartsch R A. J Heterocycl Chem[J], 2001, 38:265
- 11 CAI Yue-Qin(蔡月琴), PENG Yan-Qing(彭延庆), SONG Gong-Hua(宋恭华), HUANG Fei-Fei(黄菲菲), LU Feng(陆凤). Chem Reag(化学试剂)[J], 2005, 27(1):1
- 12 LU Ze-Xiang(卢泽湘), YUAN Xia(袁霞), WU Jian(吴剑), WANG Liang-Jie(王良芥), LUO He-An(罗和安). Chem World(化学世界)[J], 2005, 3:148

Chloromethylation Reaction of *o*-Xylene Catalyzed by Ionic Liquids

DENG Yun-Quan, FANG Yan-Xiong*, REN Qing-Gang, ZHANG Jin-Ling, XU Xue-Tao

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong

University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract 1-Butyl-3-methyl imidazolium salts with hexafluorophosphate, tetrafluoroborate, perfluorobutyl sulphate, and chloride anions and eight kinds of alkylimidazolium bromide salts with different alkyl chain length were prepared. The Blanc chloromethylation of *o*-xylene with hydrogen chloride and paraformaldehyde was investigated in the presence of the above ionic liquids as catalysts. The influence of the type and the amount of the ionic liquid, reaction temperature, and reaction time on the chloromethylation was investigated. The products were analyzed by GC-MS. The results showed that 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide ($[C_{12}mim]Br$) was the best one among the catalysts for the reaction. The optimum reaction conditions were 4% (the molar ratio of ionic liquid to *o*-xylene) ionic liquid, 70 °C reaction temperature and 10 h reaction time. Under the above reaction conditions, the yield was 89.8%, and the turnover number was 22.4.

Keywords Ionic liquid, *o*-xylene, chloromethylation