

新型酸性离子液体 [Hmim]HSO₄ 中合成乙酸酯

岳彩波 魏运洋* 吕敏杰
(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘 要 制备了一种新型 Brønsted 酸性离子液体 [Hmim]HSO₄, 用于乙酸与醇的酯化反应, 通过简单的相分离就可以实现产物乙酸酯与离子液体的分离。考察了温度、时间、物料配比、离子液体用量等因素对乙酸与正丁醇的反应的影响, 得出反应的最佳条件为: 反应温度 110℃, 反应时间 2 h, 酸醇摩尔比为 2, 酸性离子液体 [Hmim]HSO₄ 与醇的体积比为 1, 乙酸正丁酯的产率为 97%。离子液体重复使用 5 次, 乙酸正丁酯的产率均大于 94%。利用核磁共振、红外和元素分析测试技术对酸性离子液体 [Hmim]HSO₄ 的结构进行了表征, 是以一水合物的形式存在。测定了不同浓度 [Hmim]HSO₄ 水溶液的酸强度数据, 结果表明, 其酸性明显高于酸性离子液体 [Hmim]CF₃COO 的酸性。

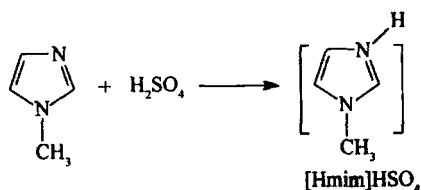
关键词 酸性离子液体, 酯化反应, 乙酸正丁酯

中图分类号: O621.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)11-1282-04

由羧酸与醇合成羧酸酯的传统方法是采用浓硫酸催化酯化法。由于浓硫酸存在一定的环境污染和对设备的腐蚀^[1~3], 近年来, 出现了固体超强酸、杂多酸、强酸性阳离子交换树脂等多种酯化催化剂^[4~8]。但是这些催化剂的制备过程比较复杂, 也有一定的局限性。离子液体在绿色化学研究中引起了人们的广泛重视, 开始用于氧化、还原、Friedel-Crafts 反应、聚合等反应中, 取得了很好的结果^[9~12]。特别是离子液体中的酸性离子液体, 不仅可以作为反应的溶剂, 使反应能够在均相条件下进行, 还可以利用其所具有的 Brønsted 酸性或 Lewis 酸性催化需要酸作为催化剂的反应。朱华萍等^[13]用酸性离子液体 [Hmim]BF₄ 作为酯化反应的溶剂和催化剂, 由乙酸和醇酯化合成了乙酸正丁酯, 醇的转化率达到 97%。本文由 *N*-甲基咪唑和浓硫酸制备出了一种 Brønsted 酸性离子液体 [Hmim]HSO₄。



该离子液体不含氟原子等可能引起环境污染的元素^[14], 原材料价格低廉。将该离子液体作为溶剂和催化剂用于乙酸和醇的酯化反应, 合成了几种乙酸酯, 未经优化的产物收率均在 80% 以上, 通过简单的相分离就可以实现产物与离子液体的分离。分离后的离子液体经过简单脱水处理可以重复使用。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

DRX-300MHz 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司), 用于酸性离子液体 [Hmim]HSO₄ 的表征; DR-500MH 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司), 用于乙酸苯甲酯和乙酸环己酯的表征, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标; Bruker T47 型红外光谱仪 (德国 Bruker 公司), KBr 压片; Agilent 6820 型气相色谱仪 (美国安捷伦科学仪器厂), DB-1 毛细管柱, 氢火焰检测器, 初始温度为 80℃, 程序升温到柱温 200℃ (20℃/min), 然后在 200℃ 保持 2 min; GC (Trace Ultra) MS (Trace DSQ) (美国 Finnigan 公司) 气质联用仪; PHS-25 型酸度计 (上海精密科学仪器有限公司), E-201-C 复合电极。

1.2 Brønsted 酸性离子液体 [Hm im] HSO₄ 的制备

向带有机械搅拌的 250 mL 三口瓶中加入 8.2 g *N*-甲基咪唑 (7.9 mL, 0.1 mmol), 置于冰水浴中冷却至 0~5 °C, 剧烈搅拌下 30 min 内滴加 10.2 g 98% 的浓硫酸和 10 mL 水的混合溶液, 室温继续搅拌 2 h。反应物在 75 °C 下减压蒸除水, 得无色透明离子液体 [Hm im] HSO₄ 18.0 g 产率 100%。¹H NMR δ: 3.72 (s, 3H, CH₃), 7.26 (bs, 1H, CH), 8.21 (bs, 2H, CHCH), 8.55 (bs, 1H, NH), 12.90 (bs, 1H, HSO₄); R (KBr 压片), σ /cm⁻¹: 3 345 (m), 3 150 (m), 2 870 (m), 1 659 (w), 1 587 (w), 1 447 (w), 1 337 (m), 1 221 (s), 1 082 (s), 1 048 (s), 887 (s), 590 (s); 元素分析 [Hm im] HSO₄·H₂O 实测值 (计算值) %: C 24.26 (24.24), H 4.89 (5.09), N 14.09 (14.13)。

1.3 乙酸和正丁醇、苯甲醇、环己醇的酯化反应

在带有回流装置的 50 mL 三口瓶中依次加入 2 mL 酸性离子液体 [Hm im] HSO₄, 2 mL (0.02 mol) 正丁醇和 3.2 mL (0.04 mol) 乙酸, 磁力搅拌, 油浴加热到 110 °C, 恒温 2 h。将反应液转移到试管中, 静置后分出上层液体, 用质量分数为 10% 的 NaHCO₃ 溶液洗去乙酸后得产物 2.37 g。气相色谱检测主峰含量为 95%, 保留时间为 1.4 min 与乙酸正丁酯标准样品的保留时间一致, 由此计算出产物乙酸正丁酯的收率为 97%。GC-MS *m/z* (%): 117 (M⁺, 1), 73 (OC₄H₉⁺, 54), 56 (C₄H₈⁺, 100)。下层离子液体减压蒸除水后直接用于下一次反应, 重复利用 5 次, 乙酸正丁酯收率保持在 94% 以上。

乙酸和苯甲醇的酯化反应操作同上。气相色谱检测含量为 84%, 乙酸苯甲醇酯收率为 87%。经硅胶柱层析 (流动相: *V*(乙酸乙酯) : *V*(石油醚) = 1 : 6), 所得产物的 ¹H NMR δ: 2.14 (s, 3H, CH₃), 5.14 (s, 2H, CH₂), 7.36~7.39 (m, 5H, Ar-H)。

乙酸和环己醇的酯化反应操作同上。气相色谱检测含量为 80%, 乙酸环己醇酯收率为 82%。经硅胶柱层析 (流动相: *V*(乙酸乙酯) : *V*(石油醚) = 1 : 6), 所得产物的 ¹H NMR δ: 1.23~1.25 (m, 1H), 1.31~1.43 (m, 4H), 1.54~1.55 (m, 1H), 1.71~1.74 (m, 2H), 1.84~1.85 (m, 2H), 2.03 (s, 3H, CH₃), 4.70~4.75 (m, 1H)。

2 结果与讨论

2.1 酸性离子液体 [Hm im] HSO₄ 的结构表征和酸强度测定

本文由核磁、红外光谱和元素分析数据对 [Hm im] HSO₄ 的结构作出了明确的表征。分子中的所有氢在核磁氢谱图上都有明确归属, 由于环上氮原子的存在, 环上氢的吸收峰变宽因而未观察到相应的裂分。红外光谱中 3 345 cm⁻¹ 处为咪唑环上 N—H 键的伸缩振动峰; 3 150 和 2 870 cm⁻¹ 处分别为咪唑环和咪唑环上甲基 C—H 键的伸缩振动峰; 1 659 和 1 587 cm⁻¹ 处为咪唑环骨架振动峰; 1 447 和 1 337 cm⁻¹ 处为甲基的弯曲振动峰; 887 和 590 cm⁻¹ 处为咪唑环的 C—H 键的面外弯曲振动峰; 1 082 和 1 048 cm⁻¹ 处为无机阴离子 HSO₄⁻ 的红外吸收峰。元素分析数据表明, 酸性离子液体 [Hm im] HSO₄ 是以一水合物的形式存在。

酯化反应是酸催化反应, 催化剂的酸强度对反应有很大的影响。测定了不同浓度的 [Hm im] HSO₄ 的酸度 (以 pH 值表示), 结果 (见图 1) 表明, 在浓度为 0.1~0.5 mol/L 的范围内, [Hm im] HSO₄ 均显示出强酸性, 且 pH 值随浓度增加而降低。而在此浓度范围内由 *N*-甲基咪唑和三氟乙酸合成的离子液体 [Hm im] CF₃COO 只显示弱酸性, pH 值变化范围为 5.78~5.86。由此可以解释 [Hm im] HSO₄ 对酯化反应的强催化作用。

2.2 反应条件对酯化过程的影响

以乙酸与正丁醇的酯化反应为例, 考察了反应

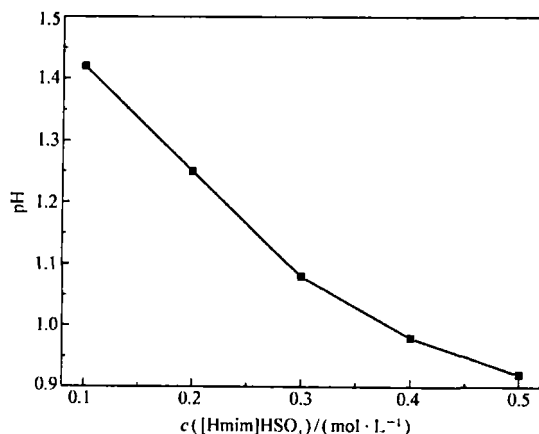


图 1 不同浓度 [Hm im] HSO₄ 的酸度

Fig 1 Acidities of aqueous solutions of [Hm im] HSO₄

温度、时间、酸醇摩尔比、离子液体用量对产物乙酸正丁酯产率的影响,结果列入表 1 中。由表 1 实验 1~6 可以看出,当温度为 110℃时的产率最高,可达到 91% (表 1 实验 4),温度上升到 120~130℃,产率有所下降 (表 1 实验 5~6)。由表 1 实验 7~12 则可以看出,产率随反应时间的增长开始有所增加,但是当时间超过 2.5 h 后,产率几乎保持不变。

表 1 反应条件对乙酸与正丁醇的酯化反应产率的影响*
Table 1 Effect of reaction conditions on the yield of butyl acetate

No	<i>t</i> /℃	Time /h	<i>n</i> (AcOH) / <i>n</i> (BuOH)	<i>V</i> [<i>Hmim</i>]HSO ₄ /mL	Yield /%
1	60	2	1	2	83
2	80	2	1	2	87
3	100	2	1	2	85
4	110	2	1	2	91
5	120	2	1	2	89
6	130	2	1	2	85
7	110	1	1	2	80
8	110	1.5	1	2	89
9	110	2.5	1	2	91
10	110	3	1	2	90
11	110	3.5	1	2	91
12	110	4	1	2	89
13	110	2	1.5	2	95
14	110	2	2	2	97
15	110	2	2.5	2	93
16	110	2	3	2	90
17	110	2	4	2	92
18	110	2	2	0	45
19	110	2	2	1	83
20	110	2	2	3	95
21	110	2	2	4	93
22	110	2	2	5	96

* *n*-butanol 12 mL (0.02 mol).

酸醇比对反应也有一定的影响,增加酸醇比实际上增加了反应物的浓度,有利于平衡向生成产物的方向移动。表 1 实验 13 和实验 14 验证了这一结论。但是当酸醇摩尔比超过 2 后,随着乙酸量的增加,产率几乎保持不变甚至有所下降。

表 1 实验 14 和实验 18~22 反映了离子液体的用量对反应的影响。表中可见,当离子液体的用量由零增加到 2 mL 时,产物收率由 45% 增加到 97%。当离子液体的量增加到 3 mL 以上时,酯化产率开始有所下降。这可能是过多的离子液体稀释了溶解于其中的乙酸,引起反应速率的降低。

由此可见,在酸性离子液体 [*Hmim*]HSO₄ 中由乙酸与正丁醇酯化反应合成乙酸正丁酯,当正丁醇的用量为 2 mL (0.02 mol) 时,最佳条件为:酸性离子液体 [*Hmim*]HSO₄ 的用量为 2 mL,反应温度 110℃,反应时间 2 h,酸醇摩尔比为 2。最佳条件下乙酸正丁酯的收率为 97%。

2.3 酸性离子液体循环利用的次数对产率的影响

与传统的可挥发有机溶剂比较,离子液体具有 2 个重要优点:一是离子液体不具有挥发性,对环境不产生污染,这也是离子液体在绿色化学的研究中受到重视的关键所在;二是离子液体可以循环利用。酸性离子液体 [*Hmim*]HSO₄ 用于乙酸与醇的酯化反应时,由于反应物乙酸和醇易溶于该离子液体,产物乙酸酯则不溶于该离子液体,反应结束后体系自动分成两相,通过简单的相分离就可以将产物分出。离子液体层只需经过简单的真空脱水就可用于下一次反应。本文用离子液体对乙酸正丁酯产率的影响进行了 5 次的循环使用实验,产率分别为 97%、97%、95%、94%、94%。结果表明,离子液体的循环使用,对乙酸正丁酯的产率影响不大,产率略有下降可能是由于离子液体的脱水不够彻底所致。

由此可见,酸性离子液体 [*Hmim*]HSO₄ 作为乙酸和醇酯化反应的溶剂和催化剂,具有操作简便,可循环使用,对环境友好,产物收率和转化率高等优点。相对于 [*Hmim*]BF₄ 等其他 Brønsted 酸性离子液

体, [Hm in] HSO₄ 不含 F⁻, 反应中不会产生 HF 对设备的腐蚀相对较小; 相对于 [Hm in] xA C l₃ 等 Lewis 酸性离子液体, [Hm in] HSO₄ 的制备要简单得多, 反应可以在有空气存在的条件下进行, 酯化反应产生的水对 [Hm in] HSO₄ 的催化效果也没有明显的影响。

参 考 文 献

- 1 XU Mei Xian(许美羨), XU Li Min(许利闽), HUANG Qiu Feng(黄秋锋), *et al*. *J Fujian Normal Univ(Nat Sci)* (福建师范大学学报(自然科学版)) [J], 2003 **19** (1): 51
- 2 BAIXiu Li(白秀丽), SU Li Hong(苏丽红), CHENG De Sheng(成德胜). *J Changchun Teachers College* (长春师范学院学报) [J], 2004 **23** (1): 21
- 3 MENG Xian Chang(孟宪昌), KANG Yong Sheng(康永胜), WANG Meng Ge(王孟歌). *J Baoding Teachers College* (保定师专学报) [J], 2000 **13** (4): 42
- 4 CUI Xiu Lan(崔秀兰), GUO Hai Fu(郭海福), LIN Ming Li(林明丽). *J Inner Mongolia Polytechnic Univ* (内蒙古工业大学学报) [J], 1996 **15** (2): 61
- 5 ZHANG Xin You(张新友), WANG Qing Yong(王庆勇). *J Jilin Normal Univ* (吉林师范大学学报) [J], 2003 **4** 39
- 6 MA De Fu(马德孚), LI Jun(李骏), GU Shu Zhen(顾树珍). *Petrochem Tech* (石油化工) [J], 1996 **25** 80
- 7 REN Yu Rong(任玉荣), JIA Shu Yong(贾树勇), YU Qing Yong(于庆勇). *J Jilin Normal Univ(Nat Sci)* (吉林师范大学学报(自然科学)) [J], 2004 **2** 87
- 8 ZENG Qing Le(曾庆乐). *Chinese Bull Chem* (化学通报) [J], 2000 **1**: 45
- 9 Joshua Howarth. *Tetrahedron Lett* [J], 2000 **44** 6 627
- 10 Howarth J James B, Ryan R. *Synth Commun* [J], 2001 **31** (19): 2 935
- 11 Khadikar B M, Ribeiro G L. *Synth Commun* [J], 2000 **30** 1 605
- 12 Potlur M K Mohile S S Sakinche M M. *Tetrahedron Lett* [J], 2001 **42** 9 285
- 13 Zhu H P Yang F, Tang J. *et al*. *Green Chem* [J], 2003 **5** 38
- 14 Richard P S John D H, Robin D R. *Green Chem* [J], 2003 **5** 361

Synthesis of Alkyl Acetate in Acidic Ionic Liquid [Hm in] HSO₄

YUE Cai Bo, WEI Yun yang^{*}, LU Min Jie

(*Institute of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094*)

Abstract A novel acidic ionic liquid [Hm in] HSO₄ was prepared and used as solvent and catalyst in the esterification of acetic acid and alcohols. The esterification products could be easily separated in high yield from the reaction system via simple phase separation. The acidic ionic liquid phase after removal of water could be reused. The effect of reaction conditions on product yield for the esterification between acetic acid and *n*-Butanol was studied. Butyl acetate with a yield of 97% was obtained under optimal conditions. The acidic ionic liquid [Hm in] HSO₄ was recycled 5 times and the yield of butyl acetate did not decrease remarkably. The structure of the acidic ionic liquid [Hm in] HSO₄ was characterized by ¹H NMR, IR, and elemental analysis, and it was found that [Hm in] HSO₄ existed as monohydrate. Acidity determination of aqueous solutions of [Hm in] HSO₄ showed that [Hm in] HSO₄ possessed stronger acidity than [Hm in] CF₃COO.

Keywords acidic ionic liquid; esterification; *n*-butyl acetate