

Brönsted 酸性离子液体催化异丁醛和叔丁醇缩合反应

沈江汉^{1,2}, 王 华¹, 孙 颖^{1,2}, 刘红超^{1,2}, 刘中民¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 考察了 Brönsted 酸性离子液体同时作为溶剂和催化剂催化异丁醛和叔丁醇缩合制备 2,5-二甲基-2,4-己二烯的反应性能。结果表明, Brönsted 酸性离子液体具有良好的催化性能, 反应后反应产物与离子液体自动分层易分离, 离子液体经过真空干燥处理后可以作为溶剂和催化剂循环使用。调变离子液体中的阳离子或阴离子的结构对催化性能有较大的影响。

关键词: 离子液体; 布朗斯台德酸; 异丁醛; 叔丁醇; Prins 缩合; 2,5-二甲基-2,4-己二烯

中图分类号: O643 文献标识码: A

Condensation of *iso*-Butanal and *tert*-Butyl Alcohol Catalyzed by Brönsted Acidic Ionic Liquids

SHEN Jianghan^{1,2}, WANG Hua¹, SUN Ying^{1,2}, LIU Hongchao^{1,2}, LIU Zhongmin^{1*}

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Catalytic synthesis of 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene by Prins condensation of *iso*-butanal and *tert*-butyl alcohol was investigated using Brönsted acidic ionic liquids as both catalyst and solvent. It was found that all the ionic liquids were active for Prins condensation. After reaction, the upper organic phase could be easily separated from the ionic liquid by decantation. The ionic liquids could be reused in the next run by heat treatment under vacuum. Manipulating the structure of ionic liquids with respect to the organic cation or the organic/inorganic anion had great effects on the catalytic performance of the ionic liquids.

Key words: ionic liquid; Brönsted acid; *iso*-butanal; *tert*-butyl alcohol; Prins condensation; 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene

烯烃与醛的 Prins 缩合反应是一类重要的缩合反应,它是获得各种饱和或不饱和的醇、二醇、醛缩醇、 β -羟基酸以及其他重要化合物的有机化学反应^[1,2]。通常,这类 Prins 缩合反应是在强酸(如 H₂SO₄)催化下在均相条件中进行^[3]。2,5-二甲基-2,4-己二烯(即辛二烯, OCD)是用于制备农药拟除虫菊酯的中间体^[4],可用 Prins 缩合反应制备,文献[5]采用异丁烯或叔丁醇(TBOH)与异丁醛(IBA)在均相条件下由液体酸催化合成。但该工艺 OCD 的收率和选择性均较低,且存在着产物不易分离及设备腐蚀等问题。文献[6~8]采用钨酸催化异丁烯和异丁醛气固相反应合成 OCD;但是,钨酸经过焙烧

很容易改变其酸强度、酸中心数和酸类型(Lewis 或 Brönsted 酸),并且催化剂难以再生^[9,10]。我们曾以分子筛为催化剂在液相中催化叔丁醇和异丁醛反应, OCD 的收率和选择性得到较大提高,但反应需要使用大量的溶剂,不利于产物的分离^[11,12]。

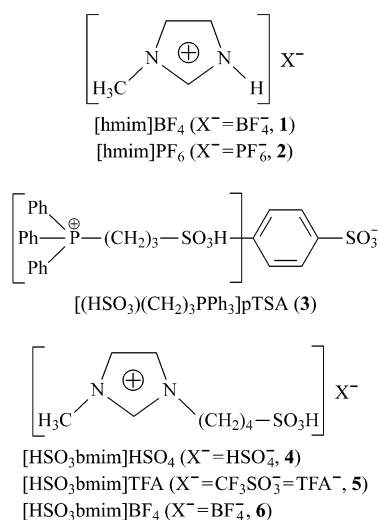
近年来,日益严重的环境压力要求化学反应过程中减少使用易挥发、有毒的有机溶剂。由于离子液体具有独特的性质(如对无机和有机材料良好的溶解能力,低熔点,宽液态范围,高热稳定性,可忽略的蒸气压等^[13~20]),正日益受到人们的关注。在空气和水中稳定的 Brönsted 酸性离子液体由于其强酸性成为一种潜在的溶剂和催化剂^[21~25]。本文考

察了一系列酸性离子液体同时作为溶剂和催化剂在液相中催化叔丁醇和异丁醛缩合制 OCD 的反应性能.

1 实验部分

1.1 离子液体的合成

图式 1 为 Brönsted 酸性离子液体的结构. 离子液体的合成方法参考文献 [21~24]. 离子液体 4 的典型合成过程如下. 在 50 ml 圆底烧瓶中加入 1-甲基咪唑 (4.106 0 g, 0.05 mol) 和 1,4-丁烷磺内酯 (6.808 5 g, 0.05 mol), 在 60 °C 下搅拌反应 24 h. 生成的白色固体两性离子用甲苯和无水乙醚反复洗涤以除去未反应的原料, 并在 110 °C 真空 (1.33 Pa) 干燥. 将化学计量的浓硫酸 (98%) 加入到两性离子中, 在 70 °C 下搅拌 12 h, 用甲苯和无水乙醚洗涤离子相以除去非离子物, 然后在 110 °C 真空 (1.33 Pa) 干燥, 即得到离子液体 4.



图式 1 Brönsted 酸性离子液体的结构

Scheme 1 Structure of Brönsted acidic ionic liquids

1.2 Prins 缩合反应

缩合反应在高压釜 (100 ml) 内进行, 典型过程如下. 向高压釜内加入离子液体 (5 ml)、异丁醛 (5 ml) 和叔丁醇 (20 ml), 并用高纯 N₂ 置换釜内空气 3 次, 充高纯 N₂ 到一定压力, 然后将反应混合物加热到一定温度, 搅拌反应 6 h. 反应后冷却到室温, 用 Varian CP-3800 型气相色谱仪 (FID 检测器, SE-30 色谱柱 (φ 0.25 mm × l 30 m)) 分析产物组成. 上层的产物以甲苯为内标进行定量, OCD 的收率以 IBA 为基础计算; 下层的离子液体经过 110 °C 真空 (1.33 Pa) 干燥 2 h 后循环使用.

2 结果与讨论

2.1 不同离子液体的催化性能

表 1 为不同离子液体对异丁醛和叔丁醇缩合反应的催化性能. 可以看出, 在所使用的酸性离子液体催化下, IBA 的转化率都很高. 根据 Prins 缩合的机理^[1], 极性强的溶剂有利于稳定 IBA 与 H⁺ 形成的反应中间物 (RC⁺(H)OH), 文献 [11] 也证明增强溶剂的极性可以提高 IBA 的转化率. 离子液体是强极性的化合物, 以它为溶剂时有利于 IBA 的转化. 采用离子液体 3 和 4 为催化剂和溶剂时, OCD 的收率和 TOF 值均高于离子液体 1 和 2. 这是由于 Prins 缩合反应需要催化剂具有较强的酸性^[11]; 而离子液体 3 和 4 的阳离子中由于 -SO₃H 的存在, 使其酸性强于离子液体 1 和 2. 因此, 离子液体 3 和 4 上的 TOF 值远大于离子液体 1 和 2 上的 TOF 值. 这说明强酸性有利于提高 OCD 的收率和 TOF 值. 对于酸强度和酸结构都类似的离子液体 1 和 2, 它们的 TOF 值相差不大; 但由于离子液体 1 的酸量高于 2, 采用 1 作催化剂时 OCD 的收率明显高于以 2 作催化剂时 OCD 的收率. 这说明离子液体的酸量对 OCD 的收率也有较大的影响. 还可以看出, 强酸性离子液体 3~6 上的 TOF 值有所不同. 这说明离子液体中阳离子的结构和阴离子的种类对离子液体的催化性能有较大影响. 以离子液体 4 为催化剂和溶剂时, OCD 收率和 TOF 值最高. 这可能是由于离子液体 4 中的阴离子也能够提供部分质子所致.

表 1 不同离子液体对异丁醛与叔丁醇缩合反应的催化性能

Table 1 Catalytic performance of various ionic liquids (IL) for condensation of IBA and TBOH

Ionic liquid	$n(\text{IL})$ mmol	$X(\text{IBA})$ %	$Y(\text{OCD})$ %	TOF* (h ⁻¹)
[hmim]BF ₄ (1)	35	99.8	9.1	2.400
[hmimM]PF ₆ (2)	26	99.9	5.7	2.020
[HSO ₃ (CH ₂) ₃ PPh ₃]pTSA (3)	14	97.2	14.2	9.388
[HSO ₃ bmim]HSO ₄ (4)	22	99.4	25.9	10.880
[HSO ₃ bmim]TFA (5)	19	98.0	10.6	6.310
[HSO ₃ bmim]BF ₄ (6)	23	99.3	15.7	5.160

Reaction conditions: V(IL) = 5 ml, V(IBA) = 5 ml, V(TBOH) = 20 ml, p(N₂) = 0 MPa, θ = 120 °C, t = 6 h.

IBA — iso-butanal, TBOH — tert-butyl alcohol, TOF = $n(\text{OCD}) / (n(\text{IL}) \cdot t)$.

2.2 反应温度对缩合反应的影响

图 1 为反应温度对异丁醛和叔丁醇缩合反应的影响. 反应产物的色-质谱分析结果表明, 产物中除 OCD 外, 还有异丁醛的自缩合产物, 异丁醛与异丁

烯加成反应生成的 2,2,5,5-四甲基四氢呋喃 (TMF)、C₈ 单烯烃、异丁醛或叔丁醇与 C₈ 烯烃反应生成的 C₁₂ 物种。随着温度的升高, OCD 和 TMF 的收率均呈先升高后降低的趋势, 这是由于 IBA 自缩聚为强放热反应, 低温时反应程度较高, 且叔丁醇较难被离子液体活化, 与 IBA 的缩合反应程度较低; 随着温度的升高, IBA 自缩聚程度降低, 叔丁醇与 IBA 的缩合程度增高, 导致 OCD 和 TMF 的收率逐渐升高。文献 [11] 报道了在一定条件下 IBA 可以分解成 CO, H₂ 和 C₃H₆; 当反应温度为 180 °C 时, OCD 和 TMF 的收率都有所下降, 同时气相产物中存在较多的 H₂, CO 和 C₃H₆。这表明在酸性离子液体作用下, 反应温度过高会造成 IBA 分解副反应加快。因此, 160 °C 是适宜的反应温度。

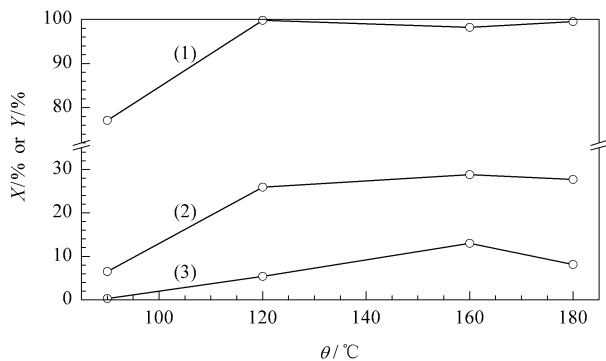


图 1 反应温度对异丁醛和叔丁醇缩合反应的影响

Fig 1 Effect of reaction temperature on condensation of IBA and TBOH

(1) X(IBA), (2) Y(OCD), (3) Y(TM F)

(Reaction conditions: V(IBA)=2.5 ml, V(TBOH)=10 ml, V(IL 4)=2.5 ml, p(N₂)=0 MPa, t=6 h.

TMF—tetramethyl tetrahydrofuran.)

2.3 反应压力对缩合反应的影响

图 2 为反应压力对异丁醛和叔丁醇缩合反应的影响。可以看出, 反应压力对 OCD 收率的影响较大。随着反应压力的升高, OCD 的收率先升高后降低, 当压力为 1.0 MPa 时, OCD 的收率(44.4%)最高。这可能是由于反应在液相中进行, 压力升高有利于叔丁醇脱水生成的异丁烯气体和异丁醛溶解在液相中, 使 OCD 的收率升高; 但是过高的压力会促进气相中的异丁烯溶解在液相中, 使异丁烯的自聚合反应几率增大, 导致 OCD 的收率下降。

2.4 反应时间对缩合反应的影响

图 3 为反应时间对异丁醛和叔丁醇缩合反应的影响。可以看出, 随着反应时间的延长, OCD 的收率先逐渐升高, 后有逐渐降低的趋势。这可能是由

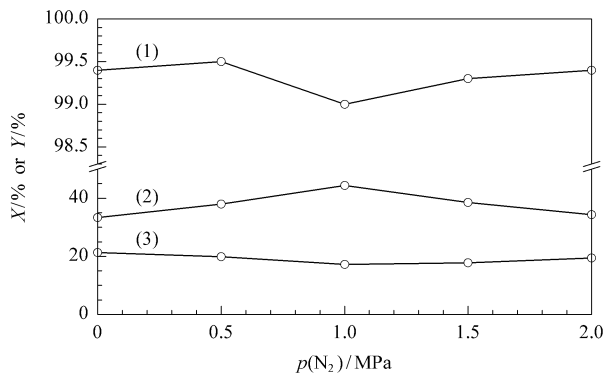


图 2 反应压力对异丁醛和叔丁醇缩合反应的影响

Fig 2 Effect of reaction pressure on condensation of IBA and TBOH

(1) X(IBA), (2) Y(OCD), (3) Y(TM F)

(Reaction conditions: V(IBA)=5 ml, V(TBOH)=40 ml, V(IL 4)=5 ml, θ=160 °C, t=6 h.)

于部分 IBA 自缩合的产物(如三聚异丁醛等)可以分解, 并能再继续转化提高 OCD 的收率。反应时间为 6 h 时 OCD 的收率最高。

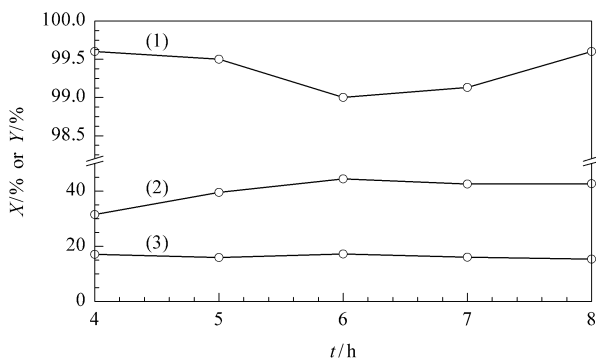


图 3 反应时间对异丁醛和叔丁醇缩合反应的影响

Fig 3 Effect of reaction time on condensation of IBA and TBOH

(1) X(IBA), (2) Y(OCD), (3) Y(TM F)

(Reaction conditions: V(IBA)=5 ml, V(TBOH)=40 ml, V(IL 4)=5 ml, p(N₂)=1.0 MPa, θ=160 °C.)

2.5 醇/醛比对缩合反应的影响

图 4 为醇/醛比对异丁醛和叔丁醇缩合反应的影响。可以看出, 随着 TBOH/IBA 比的增大, OCD 的收率先逐渐升高, 后逐渐降低。在 V(TBOH)/V(IBA)=8 时, OCD 的收率(46.4%)最高。由于异丁烯容易发生二聚, 随着醇醛比的增大, 产物中二聚异丁烯的量迅速增加。同时, 过量的异丁烯有利于 Prins 缩合反应^[26], 增大 TBOH/IBA 比有利于 IBA 与异丁烯反应, 提高 OCD 的收率。还可以看出, 随着 TBOH/IBA 比的增大, 四甲基四氢呋喃的收率也逐渐升高。这说明增大 TBOH/IBA 比可以降低 IBA 的自缩合反应, 有利于异丁醛与叔丁醇或异丁

烯反应. 但是 TBOH/IBA 比过大时, 可能使反应混合物中异丁烯过多, 易发生异丁烯的自聚合反应, 减少发生 Prins 缩合反应的几率, 导致 OCD 的收率降低.

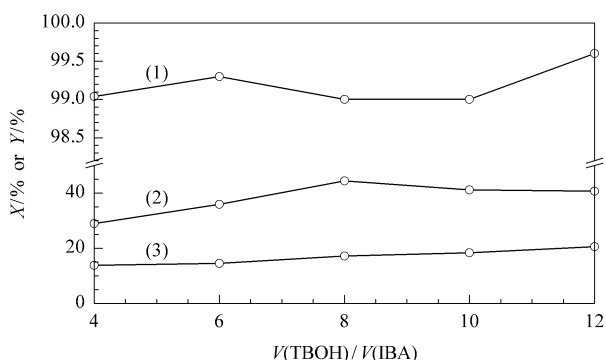


图 4 醇/醛比对异丁醛和叔丁醇缩合反应的影响

Fig 4 Effect of TBOH/IBA ratio on condensation of IBA and TBOH

(1) X(IBA), (2) Y(OCD), (3) Y(TMf)

(Reaction conditions : V(IBA) = 2 ml , V(IL 4) = 2 ml , $p(N_2)$ = 1.0 MPa , θ = 160 $^{\circ}C$, t = 6 h.)

2.6 离子液体的循环使用稳定性

缩合反应后, 产物与离子液体自动分层, 分离简单, 离子液体经过回收和真空热处理, 即可循环使用. 表 2 为离子液体 4 在异丁醛和叔丁醇缩合反应中的循环使用结果. 可以看出, 离子液体经过 6 次循环使用后, 其催化性能可保持不变. 这说明酸性离子液体同时作为溶剂和催化剂可以循环使用.

表 2 离子液体 4 在异丁醛和叔丁醇缩合反应中的循环使用

Table 2 Reuse of ionic liquid 4 in condensation of IBA and TBOH

Reuse No	X(IBA) / %	Y(OCD) / %
1	99.6	44.4
2	99.5	42.7
3	98.7	43.3
6	99.0	43.0

Reaction conditions : V(IBA) = 2.5 ml , V(TBOH) = 20 ml , V(IL 4) = 2.5 ml , $p(N_2)$ = 1.0 MPa , θ = 160 $^{\circ}C$, t = 6 h.

3 结论

Brönsted 酸性离子液体同时作为溶剂和催化剂催化异丁醛和叔丁醇缩合制备 OCD 反应时, 在优化的反应条件下, OCD 的收率可达 44.4%. 离子液体的酸性和酸量, 以及离子液体中阳离子的结构和阴离子的类型对 Prins 缩合反应均有较大的影响; 反应后离子液体很容易从反应体系中分离, 且可循环使用 6 次仍能够保持其催化性能不变.

参 考 文 献

- Dumitriu E, On D T, Kaliaguine S. *J Catal*, 1997, **170** (1): 150
- Dumitriu E, Hulea V, Fecete I, Catrinescu C, Auroux A, Lacaze J F, Cuimon C. *Appl Catal A*, 1999, **181**(1): 15
- Noller C K. *Chemistry of Organic Compounds*. 3rd Ed. London: Saunders, 1965
- Harper S H, Reed H W B, Thompson R A. *J Sci Food Agric*, 1951, **2**(2): 94
- Takagi K, Murakami M, Manabe K. DE 2 243 701. 1973
- Yamaguchi T, Nishimichi C. *Catal Today*, 1993, **16**(3/4): 555
- Higashio Y, Takahashi K. EP 0215567. 1987
- Yamaguchi T, Nishimichi C, Kubota A. *Prepr Am Chem Soc, Div Pet Chem*, 1991, **36**(4): 640
- Iizuka T, Ogasawara K, Tanabe K. *Bull Chem Soc Jpn*, 1983, **56**(10): 2927
- Ogasawara K, Iizuka T, Tanabe K. *Chem Lett*, 1984, (4): 645
- Wang H, Liu Zh M, Sun Ch L, Wang G W. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 425
- Wang H, Liu Zh M, Sun Ch L, Wang G W. *Catal Commun*, 2004, **5**(1): 41
- Welton T. *Chem Rev*, 1999, **99**(8): 2071
- Wasserscheid P, Keim W. *Angew Chem, Int Ed*, 2000, **39**(21): 3773
- Earle M J, Seddon K R. *Pure Appl Chem*, 2000, **72**(7): 1391
- Gordon C M. *Appl Catal A*, 2001, **222**(1/2): 101
- Sheldon R. *Chem Commun*, 2001, (23): 2399
- Olivier-Bourbigou H, Magan L. *J Mol Catal A*, 2002, **182-183**: 419
- Dupont J, de Souza R F, Suarez P A Z. *Chem Rev*, 2002, **102**(10): 3667
- Zhao D B, Wu M, Kou Y, Min En Z. *Catal Today*, 2002, **74**(1/2): 157
- Cole A C, Jensen J L, Ntai I, Tran K L T, Weaver K J, Forbes D C, Davis J H. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(21): 5962
- Zhu H P, Yang F, Tang J, He M Y. *Green Chem*, 2003, **5**(1): 38
- Gui J Zh, Cong X H, Liu D, Zhang X T, Hu Zh D, Sun Zh L. *Catal Commun*, 2004, **5**(9): 473
- Gu Y L, Shi F, Deng Y Q. *Catal Commun*, 2003, **4**(11): 597
- Gu Y L, Shi F, Deng Y Q. *J Mol Catal A*, 2004, **212**(1/2): 71