

Synthesis of Acidic Ionic Liquids and Catalysts Application of Benzaldehyde Acetal

Wanxing Luo, Jianbin Wang

Yantai Darbond Technology Co., Ltd., Yantai
Email: lwx0015@gmail.com

Received: May 26th, 2012; revised: Jun. 25th, 2012; accepted: Jul. 2nd, 2012

Abstract: Three novel ionic liquids were synthesized using benzyl chloride, N-ethyl imidazole and pyridine as raw materials, the structure of these products were characterized, and these materials were applied to catalytic synthesis of benzaldehyde acetal. Compared with the traditional catalyst, the N-ethyl imidazole-N(p-sulfo)benzalhydantoin-chloride imidazole salt ionic liquids have good catalytic activity. The synthesis reaction of benzaldehyde acetal catalyzed by the acidic ionic liquid was studied. The result shows that the yield of benzaldehyde acetal was 88.59% under the following conditions: molar percentage of catalyst relative to the reactants 2.8%, reaction temperature 125°C and reaction time 2 h. The catalytic activity maintains stable even the acidic ionic liquid was used 4 times.

Keywords: Ionic Liquids; Benzaldehyde Acetal; Catalytic

酸性离子液体的合成及催化缩醛反应的应用

骆万兴, 王建斌

烟台德邦科技有限公司, 烟台
Email: lwx0015@gmail.com

收稿日期: 2012年5月26日; 修回日期: 2012年6月25日; 录用日期: 2012年7月2日

摘要: 使用苄基氯, N-乙基咪唑, 吡啶等合成了3种新型的离子液体, 对其结构进行了表征, 并将其应用于催化合成苯甲醛缩醛反应, 通过与传统催化剂催化效果相对比, 最终确认N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-氯化咪唑盐离子液体有良好的催化性能, 其催化效率比传统的硫酸铜催化剂高, 并进一步对该离子液体的催化条件进行了优化, 结果表明, 离子液体用量为原料总物质的量的2.8%, 反应时间2h, 反应温度125°C时, 催化效果最好, 产率达到了88.59%, 离子液体重复使用4次, 催化效能未见明显下降。

关键词: 离子液体; 苯甲醛缩醛; 催化

1. 引言

缩醛反应是一类重要的有机合成反应, 人们对相关领域的研究非常丰富, 王倩^[1]、俞善信^[2]等研究了对甲苯磺酸催化合成缩醛(酮)类香料, 表明此催化剂具有较好的催化活性, 但容易发生副反应, 且腐蚀性强, 回收再利用困难; 为了克服硫酸、磷酸、对甲苯磺酸等催化剂在缩醛反应中的缺点, 王景芸等^[3]以纳

米氧化物为前驱体制备了固体超强酸催化剂 $\text{SO}_2\text{-4/ZrO}_2$, 用于催化缩醛反应, 重复使用10次后仍保持较好的催化活性, 但由于制备步骤复杂, 限制了它的开发利用; 冉瑞成等^[4]使聚苯乙烯和四氯化钛反应, 制得了高分子载体 Lweis 酸催化剂, 发现对缩醛(酮)反应具有良好的催化活性; 彭峰等^[5]采用氟磺酸树脂作催化剂, 合成了具有新鲜苹果香和薄荷香的两类环缩酮香料。总体来说, 催化缩醛的反应, 催化剂种类

繁多,综合性能各有优劣,为了满足操作方便,环保,高收率等方面的要求,需要寻找令人满意的催化剂来取代现有的缩醛反应催化剂。离子液体是一类无蒸汽压、热力学稳定、可再生的绿色溶剂,广泛应用于合成化学中的各个领域^[6,7]。特别是 Brönsted 酸性离子液体的应用更是广泛,其在缩醛反应中扮演了溶剂和催化剂双重角色: Brönsted 酸性离子液体与缩醛反应体系具有良好的相容性,可以起到稀释反应体系,降低反应剧烈程度的作用,从而降低副反应的发生;同时 Brönsted 酸性离子液体含有的磺酸基基团,起到了脱水的作用,能够起到催化的效果。Brönsted 酸性离子液体研究是当今化学化工研究的前沿领域之一^[8],与传统的有机试剂相比具有优异的特点^[9,10],尤其是离子液体中阴离子的选择可以控制离子液体的化学稳定性和功能性^[11],通过对阴阳离子的调整,可以选择性的设计出需要的功能离子液体,因此离子液体在有机合成、有机催化、无机合成、电化学等领域已经广泛应用,并且得到了很好的结果^[12]。本研究设计合成了3种新型的 Brönsted 酸性离子液体,对其结构进行了研究并将其应用于催化合成苯甲醛缩醛反应,以期开发出新型催化缩醛反应的催化剂,结果获得了良好的催化效果,同时解决了传统催化剂的高腐蚀,高污染的问题,产品后处理程序简单,催化剂可以重复使用,是一类优秀的缩醛类催化剂。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

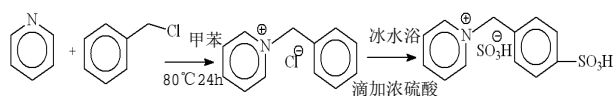
N-乙基咪唑(工业级,使用前干燥纯化,收集 104 °C/15 mmHg 馏分),吡啶,苄基氯,浓硫酸,氯磺酸,乙酸乙酯,乙醚,二氯甲烷,环己烷,乙醇,甲苯均为市售分析纯试剂。

傅立叶红外光谱仪, Magana550 型,美国 Nicolet 公司; MERCURY-VX300 核磁共振波谱仪;集热式恒温加热磁力搅拌器, Df-101 型,巩义市英峪杰创仪器制造有限公司;真空干燥箱, Dzf-6021 型,南京神威制药设备有限公司。

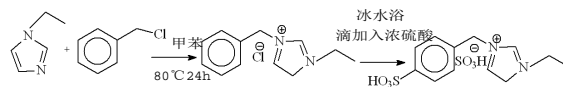
2.2. 实验内容

2.2.1. 离子液体的合成路线

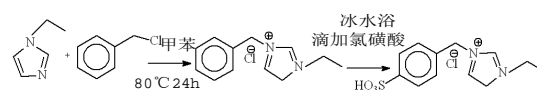
离子液体(1)合成路线



离子液体(2)的合成路线



离子液体(3)的合成路线



2.2.2. 离子液体(1)的合成

参照文献^[13]的方法,在烧瓶中加入吡啶 6.3 mL (0.078 mol),苄基氯 9 mL(0.078 mol),甲苯 15 mL, 80°C 回流搅拌 24 h,反应结束后倒去上层的甲苯,用 5 mL 乙酸乙酯 80°C 搅拌回流洗涤,反复 3 次,80°C 减压蒸馏。获得淡黄色粘稠状液体 N-苄基氯化吡啶盐。收率 97.5%。将氯化物加入烧瓶,使液面保持水平,凝结成固体,加入搅拌磁子,把烧瓶放在冰水浴上,开动搅拌,极缓慢的滴加浓硫酸(12 mL),滴加完毕并且氯化物完全溶解后,升温至 30°C,同时进行减压,继续反应 24 h,反应结束后用乙醚洗涤 3 次,用二氯甲烷洗涤 3 次,80°C 减压蒸馏。然后在 80°C 保温 24 h。获得了 N-(对磺酸基)苄基吡啶-磺化吡啶盐离子液体,产率 90.06%。

2.2.3. 离子液体(2)的合成

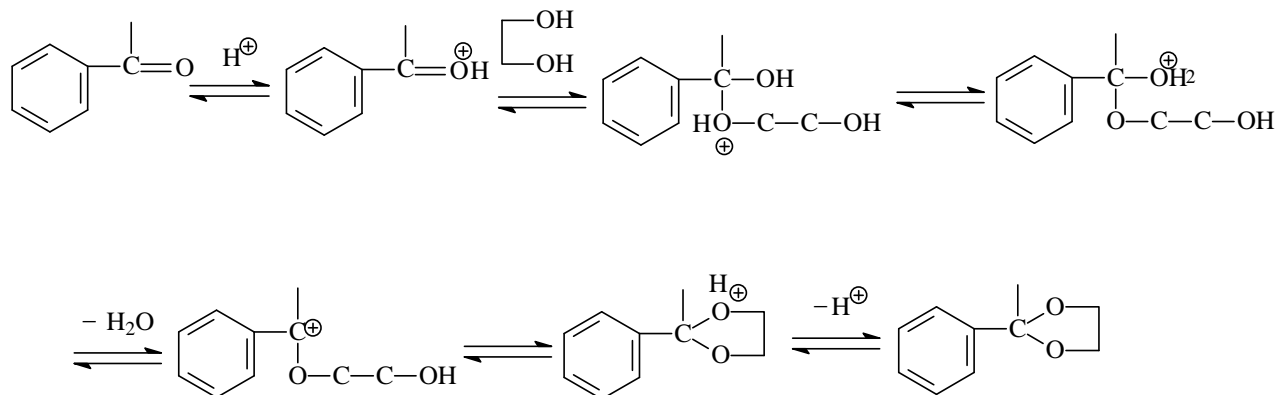
三口烧瓶中加入 N-乙基咪唑 7.7 mL(0.08 mol),苄基氯 9.0 mL(0.08 mol),甲苯 15 mL, 80°C 回流搅拌 24 h,反应结束后倒去上层的甲苯,用 5 mL 乙酸乙酯 80°C 搅拌回流洗涤,反复 3 次,80°C 减压蒸馏。获得白色粘稠状液体 N-乙基咪唑-N 苄基-氯化咪唑盐,产率为 89.3%。三口烧瓶置于冰水浴中,加入 12 mL 98% 的浓硫酸,搅拌,将氯化物缓慢滴入三口瓶中,保持反应温度为 0°C,24 h 反应结束,反应结束后用乙醚洗涤 3 次,用二氯甲烷洗涤 3 次,80°C 减压蒸馏。然后在 80°C 保温 24 h。获得了 N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-磺化咪唑盐离子液体,产率为 87.2%。

2.2.4. 离子液体(3)的合成

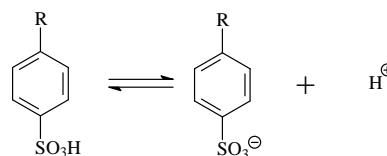
合成方法见 2.2.3, 其中磺化试剂是使用 7 mL 98%的氯磺酸, 获得的是 N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-氯化咪唑盐离子液体, 产率为 89.2%。

2.3. 离子液体催化缩醛反应

在催化合成缩醛反应中, 主要是利用了 Brønsted



酸性离子液体中磺酸基团的脱水性能, 具体机理如下:



按文献^[14]的方法, 在三口烧瓶中加入适当比例的苯甲醛和乙二醇及催化剂, 磁力搅拌, 使用分水器分水, 开始升温反应, 到不再有水生成时停止反应, 得到苯甲醛缩乙二醇。然后把获得的产品转移到减压蒸馏装置进行蒸馏, 收集 224℃~230℃馏分。剩余组分用乙醚与二氯甲烷分别洗涤 3 次, 80℃减压蒸馏, 获得的是回收后的离子液体。

2.4. 离子液体及缩醛的表征

离子液体红外光谱分析在 Nicolet 公司的 Magana 550FT-IR 红外光谱仪上进行。缩醛红外光谱分析在 Nicolet 公司的 Magana550FT-IR 红外光谱仪上进行, 共振分析由 Mercury-Vx300 核磁共振波谱仪进行, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标。

3. 结果与讨论

3.1. 离子液体的谱图分析

3.1.1. 红外谱图

离子液体(1)(2)(3)的红外谱图见图 1、2、3, 由图可以看出, 出现了磺酸基团的振动吸收: 1260 cm⁻¹, 1023 cm⁻¹(SO₂), 657 cm⁻¹(S-O)。由于化合物结构中正电荷部分, 电子密度小, 所以在磺化时磺酸基引入

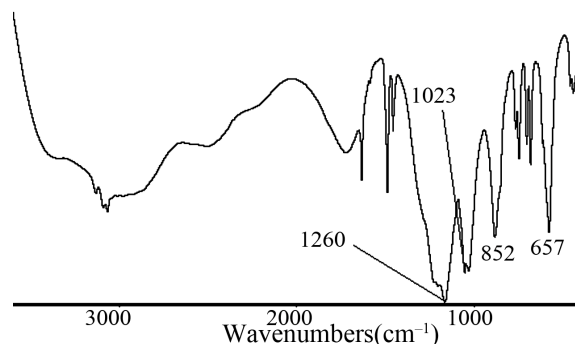


Figure 1. FTIR spectra of N-(p-sulfo)-benzalhydanoin pyridine-sulfo pyridine salt ionic liquid
图 1. N-(对磺酸基)苄基吡啶-磺化吡啶盐离子液体的红外谱图

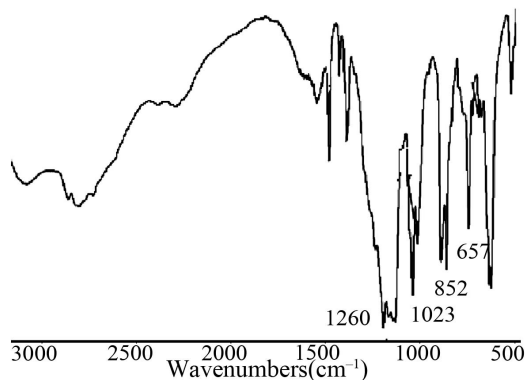


Figure 2. FTIR spectra of N-ethylimidazole-N(p-sulfo)benzalhydanoin-sulfo imidazole salt ionic liquid
图 2. N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-磺化咪唑盐离子液体的红外谱图

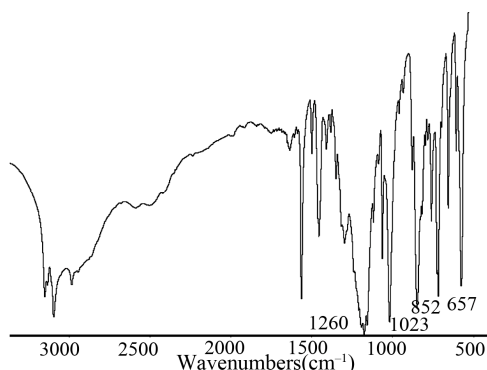


Figure 3. FTIR spectra of N-ethylimidazole-N(p-sulfo) benzalhydantoin-chloride imidazole salt ionic liquid
图 3. N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-氯化咪唑盐离子液体的红外谱图

到苯环上, 而且 852 cm^{-1} 处出现了苯环上对位取代后两个邻接氢的振动吸收, 综合以上结果, 可以确认得到了目标化合物。

3.1.2. 苯甲醛缩醛的表征

缩醛的红外谱图见图 4, 由图 4 可以看出, 缩醛中 $2720, 1700\text{ cm}^{-1}$ 处醛的特征吸收没有出现, 证明醛发生了反应, 而 1079 cm^{-1} 处出现了 C-O-C 的特征吸收峰, 说明获得了苯甲醛缩醛。核磁数据如下: $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{ MHz})\delta$: 4.10(m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 5.83(s, 1H, CH), 7.30~7.50(m, 5H, Ar-H)。由 IR 和 $^1\text{HNMR}$ 数据可确认产物为苯甲醛乙二醇缩醛的结构, 且产品杂峰极少, 为无色透明液体。

3.2. 离子液体催化苯甲醛缩醛反应的收率

本实验考察了 N-(对磺酸基)苄基吡啶-磺化吡啶盐离子液体, N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-磺化咪唑盐离子液体和 N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-氯化咪唑盐离子液体催化合成苯甲醛缩醛反应, 反应条件是: 苯甲醛 0.18 mol , 乙二醇 0.18 mol , 离子液体 0.8 mol , 带水剂 18 mL , 实验结果见表 1。结果表明使用 N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-氯化咪唑盐离子液体在环己烷带水剂条件下收率最高。

3.3. N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-氯化咪唑盐离子液体催化苯甲醛缩醛反应条件优化

3.3.1. 催化剂的用量对缩醛产率的影响

通过固定反应温度反应时间以及投料比, 使用 36 mL 环己烷为带水剂条件下, 改变催化剂的用量进

行催化合成, 实验表明, 在用量为原料总物质的量的 2.8% 时, 催化效果最好, 用量高于这一点后对催化产率的影响不明显。实验结果见表 2。

3.3.2. 反应时间对缩醛产率的影响

通过固定反应温度催化剂用量以及投料比, 使用 36 mL 环己烷为带水剂条件下, 改变反应时间进行催化合成, 实验表明, 在反应达到 2 h 后, 产率较高, 延长反应时间对产率的提高没有明显影响。实验结果见表 3。

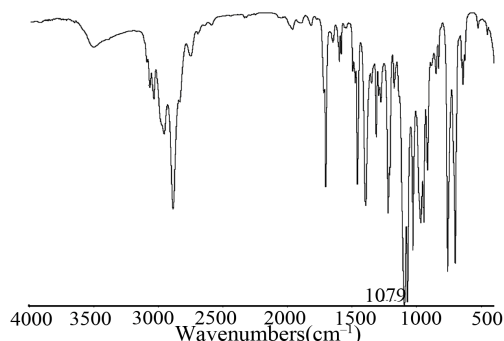


Figure 4. FTIR spectra of benzaldehyde glycol acetal
图 4. 苯甲醛缩醛的红外谱图

Table 1. Benzaldehyde glycol acetal yields under different ionic liquid and different solutions

表 1. 不同离子液体不同溶剂对反应收率的影响

离子液体(1)		离子液体(2)		离子液体(3)		CuSO_4	
甲苯	环己烷	甲苯	环己烷	甲苯	环己烷	甲苯	环己烷
62%	71%	48%	52%	82%	88%	45%	47.5%

Table 2. Benzaldehyde glycol acetal yields under different amount of ionic liquid

表 2. 催化剂用量对产率的影响

离子液体用量 /g	反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	反应时间 /h	苯甲醛:乙二醇 (摩尔比)	产率 /%
4	125	2	0.36 mol:0.36 mol	60.96
5	125	2	0.36 mol:0.36 mol	69.85
6	125	2	0.36 mol:0.36 mol	88.59
7	125	2	0.36 mol:0.36 mol	89.02

Table 3. Benzaldehyde glycol acetal yields under different reaction times

表 3. 反应时间对产率的影响

反应时间 /h	反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	离子液体用量 /g	苯甲醛:乙二醇 (摩尔比)	产率 /%
1	125	6	0.36 mol:0.36 mol	70.62
2	125	6	0.36 mol:0.36 mol	88.59
3	125	6	0.36 mol:0.36 mol	88.93
4	125	6	0.36 mol:0.36 mol	87.25

3.3.3. 反应温度对缩醛产率的影响

通过固定反应催化剂用量反应时间以及投料比, 使用 36 mL 环己烷为带水剂条件下, 改变反应温度进行催化合成, 实验表明, 在 125°C 时, 产率已经很高, 继续升高温度并不明显增加收率, 因此反应温度以 125°C 为宜。实验结果见表 4。

3.3.4. 反应物的摩尔比对缩醛产率的影响

通过固定反应温度反应时间以及催化剂用量, 使用 36 mL 环己烷为带水剂条件下, 改变反应投料比进行催化合成, 实验表明, 在投料物质的量比例为 1:1 时, 收率比较理想, 其他比例则不利于充分利用原料。实验结果见表 5。

3.4. 离子液体的重复使用性考察

本实验考察了 N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-氯化咪唑盐离子液体循环使用的催化性能, 结果表明, 离子液体的催化能力不受使用次数的影响, 收率的略微降低可能是由于在回收离子液体时的少量损失有关。实验结果见表 6。

4. 结论

使用苄基氯, N-乙基咪唑, 吡啶等合成了 3 种新型的离子液体, 其中 N-(对磺酸基)苄基吡啶-磺化吡啶

Table 4. Benzaldehyde glycol acetal yields under different reaction temperatures

表 4. 反应温度对产率的影响

反应温度 /°C	反应时间 /h	离子液体用量 /g	苯甲醛:乙二醇 (摩尔比)	产率 /%
115	2	6	0.36 mol:0.36 mol	77.66
125	2	6	0.36 mol:0.36 mol	88.59
135	2	6	0.36 mol:0.36 mol	88.83
145	2	6	0.36 mol:0.36 mol	89.01

Table 5. Benzaldehyde glycol acetal yields under different molar ratio

表 5. 反应物的摩尔比对产率的影响

苯甲醛:乙二醇 (摩尔比)	反应时间 /h	离子液体用量 /g	反应温度 /°C	产率 /%
0.36 mol:0.29 mol	2	6	125	86.34
0.36 mol:0.36 mol	2	6	125	88.59
0.36 mol:0.43 mol	2	6	125	90.21
0.36 mol:0.48 mol	2	6	125	91.33

Table 6. Benzaldehyde glycol acetal yields under reuse of ionic liquid

表 6. 离子液体的重复使用结果

次数	反应温度 /°C	反应时间 /h	离子液体用量 /g	苯甲醛:乙二醇 (摩尔比)	产率 /%
1	125	2	6	0.36 mol:0.36 mol	88.59
2	125	2	6	0.36 mol:0.36 mol	86.93
3	125	2	6	0.36 mol:0.36 mol	85.11
4	125	2	6	0.36 mol:0.36 mol	84.82

盐离子液体和 N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-磺化咪唑盐离子液体在苯环上含有磺酸基, 阴离子是硫酸氢根, N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-氯化咪唑盐离子液体苯环上含有磺酸基, 阴离子是氯阴离子。本实验把几种离子液体应用于催化合成苯甲醛缩醛反应, 同时通过对传统的催化剂催化效果的对比, 最终确认 N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-氯化咪唑盐离子液体有良好的催化性能, 因为在离子液体分子结构中, 苯环上的磺酸基起到了催化的作用, 当阴离子是 HSO_4^- 负离子的时候, HSO_4^- 负离子抑制了苯环上磺酸基酸性的发挥, 而当阴离子是氯负离子的时候, 苯环上磺酸基的酸性能够充分发挥, 所以本文合成的 N-乙基咪唑-N(对磺酸基)苄基-氯化咪唑盐离子液体催化效能最高。本文进一步对该离子液体的催化条件进行了优化, 结果表明, 该离子液体在环己烷带水剂条件下, 原料物质的量比例为 1:1, 离子液体用量为原料总物质的量的 2.8%, 反应时间 2 h, 反应温度 125°C 时, 催化效果最好, 产率达到了 88.59%, 离子液体重复使用 4 次, 催化效能未见明显下降。

参考文献 (References)

- [1] 王倩, 王芹珠等. 缩醛类香料的合成研究[J]. 精细化工, 1994, 11(4): 14-15.
- [2] 俞善信, 陈清泉. 对甲苯磺酸催化合成缩醛(酮)[J]. 益阳师专学报, 1996, 13(6): 50-53.
- [3] 王景芸, 张树江. 固体超强酸催化剂 SO_4/ZrO_2 在缩醛反应中的应用[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2006, 26(3): 34-37.
- [4] 冉瑞成, 毛国平. 高分子载体四氯化锡复合物催化剂[J]. 催化学报, 1989, 10(1): 92-97.
- [5] 彭峰, 冯景贤. 环缩酮类香料催化合成[D]. 中国科学院上海冶金研究所, 2001.
- [6] R. D. Rogers, K. R. Seddon. Chemistry: Ionic liquids solvents of the future. Science, 2003, 302(5646): 792-793.
- [7] J. Nidhi, K. Anil and S. M. S. Chauhan. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. Tetrahedron, 2005, 61(5): 1015-1060.
- [8] 王要令, 徐军, 宗旭. 酸性离子液体研究新进展[J]. 山东化

酸性离子液体的合成及催化缩醛反应的应用

- 工, 2007, 36(1): 9-12.
- [9] 王寿武, 冯莉, 陈双平. 离子液体及其在有机合成中的应用[J]. 日用化学工业, 2005, 2(35): 102-106.
- [10] 刁香, 李德刚. 离子液体的合成研究[J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(5): 29-33.
- [11] 张保芳, 蒲敏, 陈标华. 一类新型绿色环保的介质材料——咪唑类离子液体[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(1): 165-168.
- [12] 李汝雄, 王建基. 绿色溶剂——离子液体的制备及应用[J]. 化工进展, 2002, 21(1): 43-48.
- [13] 李涛, 李心琮, 吾满江·艾力, 黄成坤. 两种新型酸性离子液体的合成及其在酯化反应中的应用[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(8): 66-68.
- [14] 王清廉, 沈凤嘉. 有机化学实验[M]. 高等教育出版社, 2003: 160-162.