

磁性微球负载双酸性离子液体催化剂的技术探讨

徐伟伟¹ 张楠²

1. 浙江吉泰新材料股份有限公司; 2. 浙江蓝波新材料科技有限公司

DOI: 10.12238/ems.v5i3.6250

[摘要] 离子液体是一种绿色高效的反应催化剂和溶剂, 已被广泛应用于化学化工的各个领域, 离子液体作为催化剂可以有效解决传统质子酸催化剂反应效率低、能耗大、二次污染严重等问题。傅克酰基化反应是合成芳酮的重要途径, 广泛应用于精细化学品和医药中间体的合成。氟苯是一种高度钝化的苯系衍生物, 要使其发生傅克酰基化反应, 需采用酸性很强的催化剂。因此, 针对傅克酰基化反应, 本文设计了诸如负载型三氯化铝、沸石分子筛、金属氧化物、超强酸、三氟甲酸盐等固体催化剂, 以方便催化剂的回收再用。

[关键词] 磁性微球; 酸性催化; 离子液体; 傅克酰基化反应

Technical Discussion on Magnetic Microspheres Supported Dual Acid Ionic Liquid Catalysts

Xu Weiwei, Zhang Nan

1. Zhejiang Jitai New Materials Co., Ltd

2. Zhejiang Lanbo New Material Technology Co., Ltd

[Abstract] Ionic liquids are a green and efficient reaction catalyst and solvent, which have been widely used in various fields of chemical engineering. Ionic liquids as catalysts can effectively solve the problems of low reaction efficiency, high energy consumption, and serious secondary pollution in traditional proton acid catalysts. The Friedel Crafts acylation reaction is an important way to synthesize aromatic ketones, which is widely used in the synthesis of Fine chemical and pharmaceutical intermediates. Fluorobenzene is a highly passivated benzene derivative that requires the use of a highly acidic catalyst to undergo the Foucault acylation reaction. Therefore, solid catalysts such as supported aluminum trichloride, zeolite molecular sieves, metal oxides, Superacid, trifluoroformate, etc. are designed for the Friedel Crafts acylation reaction to facilitate the recovery and reuse of catalysts.

[Keywords] magnetic microspheres, acidic catalysis, ionic liquid Foucault acylation reaction

引言

双酸性离子液体既有 Lewis 酸性, 又有 Bronsted 酸性, 具有许多独特的性能, 在一些反应中表现了优异的催化活性。[HPhIm][FeCl₄] 及其衍生物就是一类双酸性离子液体, 能有

效催化傅克酰基化反应, 但其回收使用时易流失。Fe₃O₄ 磁性粒子具有稳定性好、易于合成与功能化、低毒性以及对外界磁场的快速响应等性能, 已引起了人们的广泛关注。通过在 Fe₃O₄ 磁性粒子表面包覆聚合物可作为进一步修饰和改性

的载体, 这些载体已经应用在非常多的反应中。这类载体可以在表面固载具有催化活性的有机小分子, 待催化反应结束后, 固载催化剂可以通过外加磁场非常方便地进行回收。

1. 傅克酰基化反应

有机化合物分子的氢原子被烷基取代的反应称为烷基化反应, 被酰基取代的反应称为酰基化反应。1877年, C-Friedel 和 J-M-Crafts 将戊基氯和铝条在苯中反应, 发现了戊苯。后续的研究发现, 这种苯环的烷基化反应是很普遍的, 它的催化剂为三氯化铝。苯环上的烷基化和酰基化反应统称 Friedel-Crafts 反应, 简称傅-克反应。20世纪40年代, 芳香化合物的烷基化反应在碳碳键的形成反应中占主导地位。在此基础上, 科学家才逐渐发现烷基化合物的烷基化反应, 如烷烃的异构化、烯烃的聚合及汽油的重构化。

傅克酰基化反应是指芳香族化合物和酰基化试剂在芳环上发生的酰基化反应, 通过傅克酰基化反应能有效构建芳香酮类化合物结构。而芳香酮类化合物是一种非常重要的精细化工产品, 在医药、农药、染料、日用品、石油化工等领域具有广泛的用途。通过傅克反应制备芳香酮类化合物具有原料易得、反应条件温和、产品收率等优点。传统的傅克酰基化反应是由 Lewis 酸催化, 如氯化铝、氯化锌、氯化铁、四氯化锡等, 也可以由强质子酸催化, 如氢氟酸和硫酸等。但是, 使用这些催化剂往往存在许多缺点, 如催化剂用量大、难以回收利用、设备腐蚀严重、产生大量废水严重污染环境等。因此需要制备强酸性的催化剂来方便使用。

2. 磁性微球负载双酸性离子液体催化剂的制备

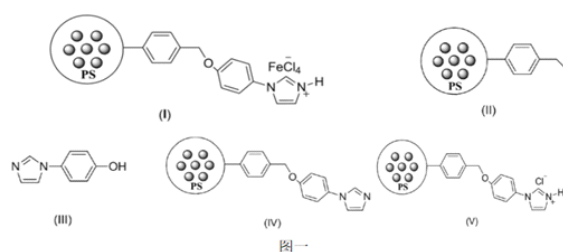
针对催化剂的缺点, 本文提供了一种双酸性的离子液体催化剂。

(1) 以结构如式 (II) 所示的磁性微球 (II) 和结构如式 (III) 所示的 4-(1H-咪唑-1-基) 苯酚为原料, 碱性环境下, 例如以氢氧化钠为碱, 在相转移催化剂存在下, 氮气保护, 在四氢呋喃中回流进行醚化反应, 过滤, 用四氢呋喃洗涤得到的结构如式 (IV) 的改性磁性微球 (IV)。

(2) 在乙醇溶液中, 第一步获得的改性磁性微球 (IV) 和浓盐酸反应, 过滤, 用乙醇洗涤得到的结构如式 (V) 的改性磁性微球 (V)。

(3) 在乙醇溶液中, 第二步获得的改性磁性微球 (V)

与六水合三氯化铁室温反应, 过滤, 用乙醇洗涤, 真空干燥至恒重, 即得磁性微球负载双酸性离子液体催化剂 (I)。在四氢呋喃中, 加入磁性微球 (II)、4-(1H-咪唑-1-基) 苯酚、氢氧化钠和四丁基碘化铵, 氮气保护下回流进行醚化反应 16~32h, 过滤, 用四氢呋喃洗涤, 得到改性磁性微球 (IV), 在乙醇中, 加入改性磁性微球 (IV) 和浓盐酸, 0~25℃反应 2~5h, 过滤, 用乙醇洗涤, 得到改性磁性微球 (V); 在乙醇中, 加入改性磁性微球 (V) 和六水合三氯化铁, 室温反应 3~8h, 过滤, 用乙醇洗涤, 真空干燥至恒重, 得到磁性微球负载双酸性离子液体催化剂。



图一

3. 催化剂的具体实施方案

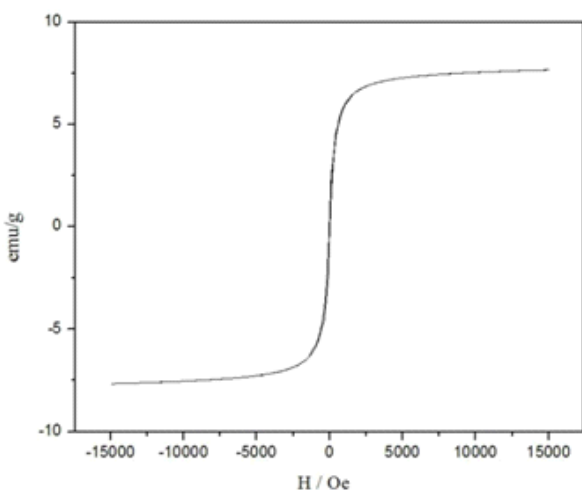
在 5L 四口烧瓶中加入 111g 七水硫酸亚铁 (0.4mol)、216g 六水氯化铁 (0.8mol) 和 1.4L 去离子水, 搅拌溶解, 通氮气半个小时后, 搅拌下滴加 1L 氨水 (由 300mL 浓氨水稀释得到)、油酸 (OA)/10-十一烯酸 (UA) (3:1, 28mL), 完毕后, 溶液升温到 90℃, 保温 3h。降至室温, 磁分离出磁粒子, 用去离子水洗至中性, 用正辛烷萃取得到磁流体。将称好的 50.0g 磁流体、4.5g 二乙烯苯、45.5g 苯乙烯、22.2g 对氯甲基苯乙烯和 2.0g 正十六烷混合成油相, 超声分散 20min。在 2.5L 烧瓶中, 加入 9.0g 十二烷基硫酸钠和 1L 去离子水, 搅拌溶解, 然后滴入上述油相, 搅拌 3h 得到黑色悬浮液, 将上层悬浮液在细胞粉碎机内细乳化 20min, 得到均一的细乳液。将得到的细乳液转移至 500mL 烧瓶中, 搅拌, 通氮气 30min, 加入 0.38g 过硫酸钾, 70℃恒温聚合 20h。用甲醇破乳, 水洗, 真空干燥, 得到磁性微球 (II)。

向配有磁力搅拌器的 500mL 的单口瓶中加入 10g 磁性微球 (II)、2.4g 的 4-(1H-咪唑-1-基) 苯酚 (15mmol)、氢氧化钠 (15mmol)、四丁基碘化铵 (0.15mmol) 和 300mL 四氢呋喃, 用氮气置换反应瓶内空气后, 加热回流进行醚化反应 24h, 过滤, 用四氢呋喃洗涤, 得到改性磁性微球 (IV)。在

乙醇中,加入改性磁性微球(IV)和浓盐酸(30mmol),5℃下反应3h,过滤,用乙醇洗涤,得到改性磁性微球(V);在乙醇中,加入改性磁性微球(V)和六水合三氯化铁(15mmol),室温反应6h,过滤,用乙醇洗涤,真空干燥至恒重,得到磁性微球负载双酸性离子液体催化剂。

	第一 次回收	第二 次回收	第三 次回收	第四 次回收	第五 次回收
苯甲醚 转化率(%)	95.2	94.9	94.7	94.3	93.3
(4-甲氧 基苯基)(苯 基)甲酮选择 性(%)	97.0	97.0	96.8	96.5	96.6

在50mL烧瓶中加入苯甲醚(20mmol),苯甲酰氯(50mmol),磁性微球负载双酸性离子液体催化剂2g,无水二氯乙烷20mL,氮气保护,100℃下搅拌反应2h,取样,用GC监测,苯甲醚的转化率为95.5%,产物(4-甲氧基苯基)(苯基)甲酮的选择性为97.2%。过柱分离,的产物分离收率为88%,核磁表征数据为¹HNMR(500MHz, CDC13) 7.82-7.83(m, 2H), 7.74-7.76(m, 2H), 7.54-7.57(m, 1H), 7.45-7.48(m, 2H), 6.95-6.96(m, 2H), 3.88(s, 3H)。用外加磁场吸附实施例3中的磁性催化剂,倾出反应液,用二氯甲烷洗涤催化剂,将回收得到的磁性微球负载双酸性离子液体催化剂重复用于苯甲醚与苯甲酰氯的傅克反应中。



4. 合成方法的有益效果

将双酸性离子液体化学键合在磁性微球上,实现了双酸性离子液体的固载化,变均相催化氧化为多相催化氧化。通过外加磁场,能很方便地将催化剂从反应体系中分离,催化剂可以重复使用。将上述的磁性微球负载双酸性离子液体催化剂用于傅克酰基化反应。具体可用于苯甲醚与苯甲酰氯的傅克酰基化反应中,结果表明,该催化剂催化性能良好,且能回收再用。

结语

离子液体是室温或者较低温度下呈液态的盐类物质。离子液体具有“可设计性”,无论作溶剂或催化剂都表现出突出的优点,已受到化学工作者的广泛关注。传统酸性催化剂一直面临着经济、技术与环境方面的压力,虽然活性高,但是反应后期处理复杂、环境污染严重;而固体酸又存在催化活性低、易失活等问题。酸性离子液体兼具液体酸和固体酸的优点,因环境友好而得到关注和发展。因此开发磁性微球负载双酸性离子液体催化剂,能够方便对催化剂的回收利用,便于对催化剂进行更换放置,操作简单,同时引进高效科学的催化剂革新术,配置运作良好的设备,以此来实现持续发展。

[参考文献]

- [1] 高热稳定强碱性离子液体用于碳酸二甲酯合成、刘菊;石磊;陈飞;邓文杰;范家麒;许光文. 精细化工, 2020
- [2] 离子液体在催化领域的研究进展与工业化应用. 申桂英. 精细与专用化学品, 2018
- [3] 新型离子液体的合成及其应用研究[D]. 安国栋. 天津工业大学, 2019
- [4] 酸性离子液体基 Zr-MOF 的合成及其催化性能研究[D]. 徐子晨. 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018
- [5] 离子液体改性的 SBA-15 负载金属化合物材料的制备及其催化性能张胜男. 哈尔滨师范大学, 2020
- [6] Bronsted 酸性离子液体催化酯化 2,6 萘二甲酸二甲酯的合成[J]. 秦春曦; 陈亮; 赵玲. 现代化工, 2020 (06)