

文章编号: 1001-3555(2008)02-0101-04

# 离子液体作相转移剂催化合成 N, N-二乙基苯胺的研究

邵丽丽, 王雯娟, 王有菲, 龚国珍, 杨建国<sup>1)</sup>

(华东师范大学 化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

**摘要:** 用离子液体作相转移催化剂, 在常压下以苯胺和溴乙烷为原料合成 N, N-二乙基苯胺, 考察了多种反应因素对目的产物产率的影响, 得到了适宜的反应条件是: 苯胺和溴乙烷的摩尔比为 1: 2.5 (苯胺, 11 mL, 溴乙烷, 22.5 mL), 催化剂用量 1.20 g (0.004 mol), 在 50 mL 50% (质量分数) 的氢氧化钠溶液中, 反应温度 60 °C, 常压反应 6 h, 产品收率高于 97%。

**关键词:** 苯胺; 离子液体; 相转移催化剂; N, N-二乙基苯胺; 溴乙烷

**中图分类号:** TQ426.91 O643.3 **文献标识码:** A

N, N-二乙基苯胺是制备优质染料、药物和彩色显影剂的重要中间体, 用途广泛. 传统合成方法是将氯乙烷压进装有定量的苯胺和液碱的高压釜中<sup>[1]</sup>, 夹套蒸气升温至 120 °C, 压力为 1.2 MPa 时, 停加氯乙烷. 其后因反应热产生, 温度升到 215 ~ 230 °C, 压力达 4.5 ~ 5.5 MPa, 反应 3 h, 出料用水汽蒸馏, 得粗品, 加苯二甲酸酐酯化, 再进行一次蒸馏得成品, 产品收率在 85% 以上. 近年来, 常压用相转移催化的方法, 由苯胺和溴乙烷反应制备 N, N-二乙基苯胺的方法受到人们关注, 并取得成功<sup>[2-5]</sup>. 离子液体作为一类新型的环境友好试剂, 逐渐成为化学各领域特别是有机合成领域的研究热点. 与传统溶剂相比, 离子液体具有很多优点: 如不挥发(蒸汽压近似为零); 不易氧化和较高的热稳定性; 不易燃, 高极性, 可溶解作为催化剂的金属有机化合物<sup>[6-7]</sup>; 对无机、有机材料和一些气体也能表现出一定的溶解性能<sup>[8]</sup>; 操作处理方便、易于回收<sup>[9-12]</sup>; 同时离子液体具有可设计性、酸碱催化和相转移催化等特性<sup>[13-15]</sup>. 以离子液体作相转移催化剂<sup>[19-21]</sup>催化合成 N, N-二乙基苯胺还未见报道, 本文以咪唑类离子液体作为相转移催化剂合成 N, N-二乙基苯胺, 考察各种反应因素对本反应的影响, 找到了适宜的反应条件, 目的产品产率可高达 97% 以上.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

苯胺(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); 溴乙烷(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 乙醚(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司厂); 无水硫酸镁(分析纯, 上海试剂四厂); NaOH(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 溴代十六烷、溴代十四烷(分析纯, 上海试剂厂昆山分公司).

6890/5973N 型气相色谱—质谱联用仪(GC-MS), 美国 Agilent 公司; GC-14B 型气相色谱, 日本岛津公司; 85-1 磁力搅拌器, 上海西辰科技有限公司; JA 2003 型电子天平; 上海良平仪器仪表有限公司.

### 1.2 实验方法

向装有电动搅拌、温度计、回流冷凝器的 250 mL 三颈烧瓶中, 加入 11 mL (0.12 mol) 苯胺, 一定量的溴乙烷、离子液体和质量分数为 50% 的氢氧化钠溶液, 在一定温度下反应一定时间. 冷却至室温后, 将反应液倒入分液漏斗中, 静置分层. 油水两层分离后, 用 30 mL 乙醚分 3 次萃取水层, 萃取液与油层混合, 用无水硫酸镁干燥, 过滤后, 蒸出乙醚, 用气相色谱分析仪及质谱仪检测样品的组成, 通过减压蒸馏得到 N, N-二乙基苯胺纯品, 纯度在

收稿日期: 2007-05-25; 修回日期: 2007-09-15.

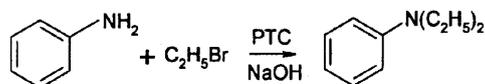
基金项目: 国家自然科学基金项目(20590366) 国家科技支撑计划项目(2006BAE03B06).

作者简介: 邵丽丽, 女, 生于 1981 年, 硕士生. E-mail: shaoll123@163.com.

1) 通讯联系人, Tel: 021-62233512; E-mail: jgyang@chem.ecnu.edu.cn.

99% 以上.

化学反应式:



### 1.3 分析方法

由 GC-MS (6890 /5973N, Agilent) 进行产物的定性分析, 分析条件为: EI 电离源, 70eV; 扫描范围 12 ~ 450, 扫描时间 1 s; 进样量 0.2  $\mu$ L. 由 GC (岛津 14-B) 进行定量分析, 分析条件为: DB-WAX 毛细管柱 ( $\phi$  0.25 mm  $\times$  30 m), 填充料为极性材料聚乙二醇; FID 检测器, 检测器的温度 220  $^{\circ}$ C; 进样口温度 250  $^{\circ}$ C; 压力 7.05 psi, 分流; 程序升温: 起始温度 40  $^{\circ}$ C, 保留 2.0 min, 然后以 15  $^{\circ}$ C/min 速度升温至 220  $^{\circ}$ C, 保留 5 min; 进样量 0.4  $\mu$ L. 面积归一法求值.

## 2 结果与讨论

实验发现, 用咪唑类离子液体作相转移催化剂催化此反应时, 反应时间、反应温度、催化剂用量、反应物摩尔比、氢氧化钠溶液浓度和用量均对目的产物产率有影响. 为此, 本研究较系统地考察了不同反应条件对产物产率的影响, 并得出适宜的反应条件.

### 2.1 不同离子液体催化对反应的影响

氢氧化钠溶液 50 mL 50% (质量分数), 苯胺 11 mL (0.12 mol), 溴乙烷 22.5 mL (0.30 mol), 反应温度 65  $^{\circ}$ C, 反应时间为 7 h, 用不同长度碳链的咪唑环的离子液体来催化反应, 以考察它们的相转移催化性能对反应的影响, 其结果见表 1.

表 1 不同离子液体对 N, N-二乙基苯胺收率的影响

Table 1 Effects of different phase transfer catalysts on yield of N, N- Diethylaniline

ILs <sup>1</sup>	Yield (%)
[C <sub>16</sub> mim]Br	97.4
[C <sub>14</sub> mim]Br	94.5
[C <sub>6</sub> mim]Br	92.2
[C <sub>4</sub> mim]Br	91.3

<sup>1</sup> The ILs were synthesized according to referene<sup>[19]</sup>,

The mounts of ILs were 0.004 mol.

由表 1 可以看出, 无论长链咪唑环的离子液体还是短链咪唑环的离子液体, 都对此反应起到很好的相转移催化作用, 其原因在于离子液体的特殊的性质, 即它既能溶于大多数的有机物中, 又能溶于

水和溶液中, 从而使不溶于水的有机物和水溶液进行充分接触, 使反应充分并快速的完成. 由表中结果可以看出, 碳链越长, 对反应催化效果越好, 所以我们选 [C<sub>16</sub>mim]Br 作为探讨最佳实验条件的相转移催化剂.

### 2.2 [C<sub>16</sub>mim]Br 相转移催化剂实验条件探索

2.2.1 溴乙烷的用量对反应的影响 以 [C<sub>16</sub>mim]Br 作为相转移催化剂, 用量为 1.2 g, 氢氧化钠溶液 50 mL 50% (质量分数), 加入苯胺 11 mL (0.12 mol), 在反应温度为 55  $^{\circ}$ C, 反应时间为 7 h 的条件下, 考察溴乙烷用量 (体积) 对产率的影响, 结果见图 1.

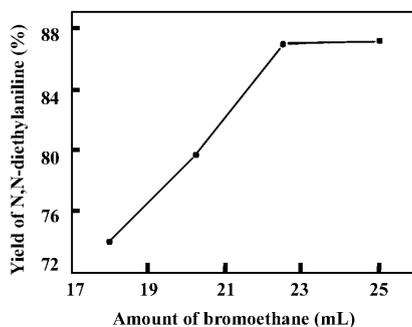


图 1 溴乙烷用量对 N, N-二乙基苯胺收率的影响

Fig. 1 Effect of amount of bromoethane on yield of N, N- Diethylaniline

由定性和定量分析结果可看出, 当溴乙烷的用量少于 20.25 mL (即苯胺与溴乙烷用量的摩尔比少于 1: 2) 时, 体系中只会产生大量的 N-乙基苯胺, 再增加溴乙烷的用量, 才提高了 N, N-二乙基苯胺的收率, 所以溴乙烷要稍微过量. 由图 1 可以看出, N, N-二乙基苯胺收率随着溴乙烷的用量的增加逐渐增加, 当溴乙烷的用量达到 22.5 mL (摩尔比为 1: 2.5), N, N-二乙基苯胺收率达到最大, 再增加溴乙烷的用量, 收率增幅不大, 因此选 22.5 mL 为最佳反应用量.

2.2.2 氢氧化钠溶液用量对反应的影响 苯胺 11 mL (0.12 mol), 溴乙烷 22.5 mL (0.30 mol), 离子液体用量 1.2 g, 反应温度 55  $^{\circ}$ C, 反应时间为 7 h, 考察氢氧化钠溶液用量对产率的影响, 结果见图 2.

由图 2 可以看出, N, N-二乙基苯胺收率随着氢氧化钠溶液用量的增加逐渐增加, 当氢氧化钠溶液用量达到 50 mL 时, N, N-二乙基苯胺已达 90% 以上的收率, 再增加氢氧化钠溶液的用量, 收率增

幅不大, 对本实验的意义不大, 并且造成氢氧化钠

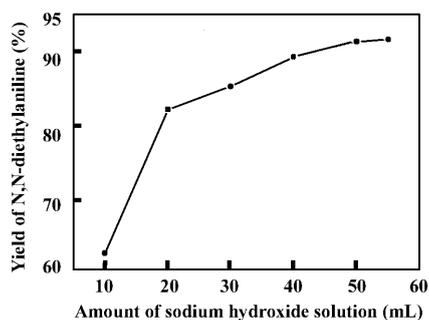


图2 氢氧化钠溶液用量对 N, N-二乙基苯胺收率的影响

Fig. 2 Effect of amount of Sodium Hydroxide Solution on yield of N, N- Diethylaniline

溶液用量的浪费, 因此选 50 mL 为最佳反应条件.

2.2.3 离子液体用量对反应的影响 氢氧化钠溶液 50 mL 50% (质量分数), 苯胺 11 mL (0.12 mol), 溴乙烷 22.5 mL (0.30 mol), 反应温度 55 °C, 反应时间为 7 h, 考察离子液体用量对产率的影响, 结果见图 3.

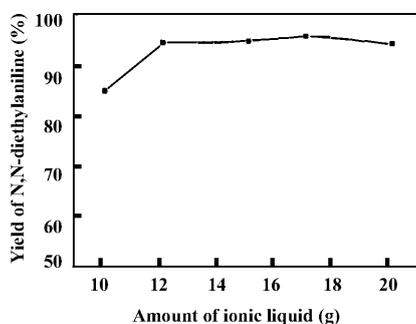


图3 离子液体用量对 N, N-二乙基苯胺收率的影响

Fig. 3 Effect of amount of ionic liquid on yield of N, N- Diethylaniline

由图 3 可以看出, N, N-二乙基苯胺收率随着离子液体的用量的增加产率逐渐增加, 当离子液体用量达到 1.2g, 即 0.004 mol 时, 产率已经达到 95%, 再增加离子液体用量已经没有很大的意义, 因此, 选定离子液体用量为 1.2g 为本实验最佳用量.

2.2.4 温度对反应的影响 氢氧化钠溶液 50 mL 50% (质量分数), 苯胺 11 mL (0.12 mol), 溴乙烷 22.5 mL (0.30 mol), 离子液体用量 1.2 g, 反应时间为 7 h, 考察反应温度对产率的影响, 结果见图 4.

由图 4 可以看出, N, N-二乙基苯胺收率随着

温度的升高逐渐增加, 当温度达到 60 °C 时, N, N-二乙基苯胺已有 95% 以上的收率, 再提高反应温

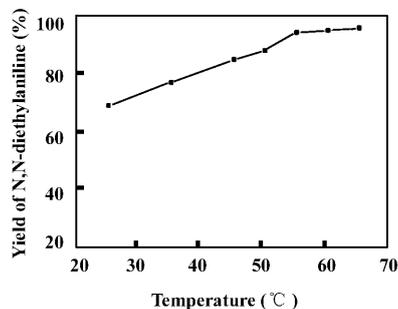


图4 反应温度对 N, N-二乙基苯胺收率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on yield of N, N- Diethylaniline

度, 收率增幅不大, 因此选 60 °C 为最佳反应温度.

2.2.5 时间对反应的影响 氢氧化钠溶液 50 mL 50% (质量分数), 苯胺 11 mL (0.12 mol), 溴乙烷 22.5 mL (0.30 mol), 离子液体用量 1.2 g, 反应温度 60 °C, 考察反应时间对产率的影响, 结果见图 5.

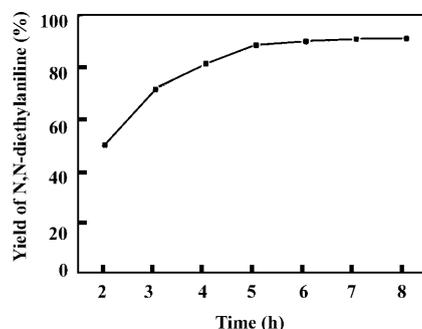


图5 反应时间对 N, N-二乙基苯胺收率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on yield of N, N- Diethylaniline

从图 5 可以看出, 随着反应时间的增加, 产品产率逐渐提高, 当反应时间达到了 6 h 后, 再延长反应时间, 收率增幅不大, 因此选 6 h 为最佳反应时间.

### 3 结 论

用苯胺和溴乙烷作反应原料, 咪唑类离子液体作相转移催化剂, 在碱性条件下可以实现常压 N, N-二乙基苯胺的合成, 得出的最佳反应条件是: 50 mL 50% (质量分数) 氢氧化钠溶液, 11 mL 苯胺, 22.5 mL 溴乙烷 (苯胺和溴乙烷摩尔比为 1: 2.5), 1.2 g (0.004 mol) 离子液体, 在温度 60 °C 常压反应

6 h, 产品收率达到 97% 以上。

### 参考文献:

- [1] Xu Ke-xun(徐克勋). industrial organic chemicals(有机化工原料及中间本便览)[R]. Shen Yang(沈阳): Technical Information Base Station of Petrochemical in Liaoning(辽宁省石油化工技术情报总站), 1989
- [2] Dehmlow E V, Thieser R. *Tetrahedron Lett.* [J], 1985, **26**(3): 297 ~ 300
- [3] Tian Qingwei(田庆伟), Li Ming(黎明). *Fine Chem.* (精细化工)[J], 1992, (3), 37 ~ 39
- [4] Tian Qingwei(田庆伟). *Dyestuff Industry*(染料工业)[J], 1997, **34**(2): 26 ~ 28
- [5] Tian Qingwei(田庆伟). *Dyestuff Industry*(染料工业)[J], 2000, **37**(3): 14 ~ 15
- [6] Wang Peng(王鹏), Gao Jinsen(高金森). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2006, **20**(3): 278 ~ 283
- [7] Qiao Kun(乔焜), Deng Youquan(邓友全). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2002, **16**(3): 187 ~ 190
- [8] Wei Li(魏莉), Jian Jing-yang(蒋景阳), Jin Zi-lin(金子林). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2005, **19**(3): 222 ~ 229
- [9] Welton T. *Chem. Rev.* [J], 1999, **99**(8): K 2 071 ~ 2 083
- [10] Sheldon R. *Chem. Comm.* [J], 2001, 2 399 ~ 2 407
- [11] Xiao J C, Shreeve J M. *J. Org. Chem.* [J], 2005, **70**(8): 3 072 ~ 3 078
- [12] Zhang Sumei(张素梅), Huang Weiguo(黄卫国), Wang Xuan(王炫), *et al. Chem. Res. Appl.* (化学研究与应用)[J], 2005, **17**(3): 357 ~ 358
- [13] Gui J Z, Deng Y Q, Hu Z, *et al. Tetrahedron Lett.* [J], 2004, **45**(12): 2 681 ~ 2 683
- [14] Kou Yuan(寇元), Yang Yali(杨雅立). *Petrochem. Technol.* (石油化工)[J], 2004, **33**(4): 297 ~ 302
- [15] Dere R D, Pal R P Patil P S, *et al. Tetrahedron Lett.* [J], 2003, **44**(28): 5 351 ~ 5 333
- [16] Zhu Lai-ying(朱来英), Zhang Qing-huq(张庆华), Zhang Shi-guo(张世国), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2008, **22**(1): 1 ~ 4
- [17] Shao Li-li(邵丽丽), Wang Wen-juan(王雯娟), Peng Hui-qi(彭惠琦), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(6): 520 ~ 524
- [18] Lu Rui-ling(路瑞玲), Li Zhen(李臻), Chen Jing(陈静), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(3): 268 ~ 271
- [19] Bradley A E, Hardacre C, Holbrey J D, *et al. Chem. Mater.* [J], 2002, **14**: 629 ~ 635
- [20] Kong Fan-zhi(孔凡志), Tian Jian-hua(田建华), Jin Zi-lin(金子林). *Petrochem. Technol.* (石油化工)[J], 2002; **31**(5): 387 ~ 392
- [21] Feng Cui-lan(冯翠兰), Wang Yan-hua(王艳华), Jin Zi-lin(金子林). *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2005; **17**(2): 31 ~ 38

## Study on Synthesis of N , N -Diethylaniline Using Ionic Liquids as Phase Transfer Catalysts

SHAO Li-li, WANG Wen-juan, WANG You-fei, GONG Guo-zhen, YANG Jian-guo

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process, Department of Chemistry East China Normal University, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** N , N - Diethylaniline was synthesized from aniline and bromoethane with ionic liquids as phase transfer catalysts under atmospheric pressure. The effects of the various reaction parameters on the yield of N , N - diethylaniline have been studied. The optimum reaction conditions were mole ratio of aniling to bromoethane 1: 2.5, the phase transfer catalyst 1.2 g ( 0.004 mol ), the reaction temperature 60 °C and the reaction time 6 h under atmospheric pressure. The yield of N , N- diethylaniline reached to above 97% .

**Key words:** Aniline; Ionic liquid; Phase transfer catalyst; N , N-diethylaniline; Bromoethane