

功能化离子液体在缩醛(酮)反应中催化性能的研究

龙金星^{1,2}, 赵应伟^{1,2}, 刘建华^{1,2}, 李臻¹, 陈静^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100080)

摘要: 研究了磺酸功能化离子液体在缩醛(酮)反应中的催化性能. 系统考察了离子液体催化剂、反应时间、反应温度、底物用量比和催化剂用量等因素的影响以及底物的适用性. 研究表明: 磺酸功能化离子液体[$C_4H_8SO_3Hmim$]*p*-TSA 是缩醛(酮)反应有效的催化剂, 其催化活性主要由阳离子决定; 该催化体系具有很好的重复使用性, 经十次循环后催化活性未见明显降低.

关键词: 功能化离子液体; 缩醛(酮)反应; 催化活性; 重复使用

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

缩醛(酮)类化合物由于其对碱, 氧化剂和还原剂都十分稳定, 故通常用于有机合成中保护羰基^[1]. 同时, 作为一种新型香料, 缩醛(酮)类化合物具有优于母体醛(酮)的香气, 且其香气类型较多, 香气透发, 留香持久, 因而深受广大调香人员的重视, 在调香中应用日益扩大. 此外, 由于缩醛(酮)反应有利于分子中碳链的增长, 缩醛(酮)也常用于甾族和糖类物质的合成、表面活性剂的合成、油漆和制药工业等的中间体和目标产物以及特殊的反应溶剂^[2,3]. 环状缩醛还能在光或自由基的引发下与一些含特殊官能团的烯烃发生自由基加成反应, 以制备常规方法难以得到的酯类化合物^[4]. 因此, 研究和优化合成缩醛(酮)具有一定的积极意义. 质子酸、Lewis 酸等酸性物质是缩醛(酮)反应常用的催化剂^[5-7], 某些中性或碱性物质如单质碘、NBS、DDQ 等也曾用于催化这类反应, 并取得了良好的效果^[9-10]. 但这些催化体系大多存在催化剂用量大、后处理复杂、需要使用大量有机溶剂等不足.

“绿色溶剂”室温离子液体以其独特的物理化学性质越来越引起了人们的关注. 尤其是酸性功能化离子液体, 其同时具有酸和离子液体的性质, 目前已经在 F-C 酰化、酯化、烷基化、Michael 加成及二氧化碳固定等反应中得到了成功的应用^[11-18]. 最

近, Tang、Li 等也分别报道了其在缩醛(酮)反应中的应用^[19, 20]. 在这类催化体系中, 离子液体同时充当溶剂和催化剂, 反应中形成两相体系, 离子液体和产物分处不同相, 因此便于分离. 与传统的有机溶剂和酸性催化剂相比, 它具有后处理简单、环境友好、产物选择性高、催化剂能循环使用等显著的优点. 但其目前也存在反应体系中价格昂贵的离子液体用量大等不足, 从而限制了其在工业上的应用^[21].

研究了催化剂量的功能化离子液体在温和的、无需分水的条件下催化缩醛(酮)反应的活性. 研究表明功能化离子液体在催化缩醛反应中表现出了很高的催化活性, 其催化活性主要由阳离子决定; 该催化体系底物的适用性和催化剂的重复使用性好, 离子液体催化剂重复使用 10 次活性未见明显降低.

1 实验部分

1.1 试剂

实验中所用到的离子液体均根据文献报道的方法合成^[22-25], 其他试剂均为分析纯. 实验中用到的醛酮类化合物经过重蒸处理, 其他试剂未做进一步纯化.

1.2 缩醛(酮)反应

在备有磁力搅拌和回流冷凝装置的 50 mL 圆底

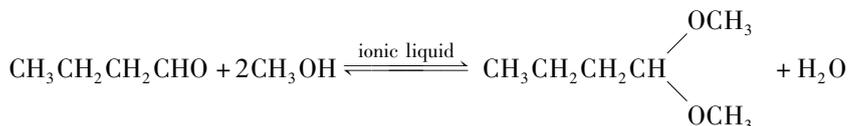
收稿日期: 2007-12-14; 修回日期: 2008-01-31.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20533080).

作者简介: 龙金星, 男, 生于 1978 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, Tel: 0931-4968068, E-mail: Chenj@lzb.ac.cn.

烧瓶中,依次加入醛(酮)、醇和离子液体,于适当温度下反应一定时间.反应结束后,混合液冷却至室温,首先用3mL水稀释,然后再用无水乙醚萃取4次(4×5 mL),有机相经无水Na₂SO₄干燥后,加入内标十二烷,由GC-MS定性分析,GC定量分析.



2.1 催化剂的影响

在正丁醛0.02 mol,甲醇0.06 mol,催化剂用量1 mol% (相对于醛),反应温度50 °C,反应时间

2 结果与讨论

我们首先选用了正丁醛和甲醇的缩合反应为探针反应,分别考察了催化剂、反应底物用量比、反应时间、催化剂用量和反应温度的影响.

2 h的条件下不同离子液催化剂对反应的影响,结果见表1.

从表中可见:磺酸功能化离子液体均表现出了

表1 不同离子液催化剂对反应的影响

Table 1 The effect of different ionic liquids

Entry	Ionic liquids	Yield (%)	Selectivity (%)
1	[C ₄ H ₈ SO ₃ Hmim]CF ₃ CO ₂	87.8	100
2	[C ₄ H ₈ SO ₃ Hmim] <i>p</i> -TSA	91.2	100
3	[C ₄ H ₈ SO ₃ Hmim]CF ₃ SO ₃	90.5	100
4	[C ₄ H ₈ SO ₃ Hmim]BF ₄	80.1	100
5	[C ₄ H ₈ SO ₃ Hmim]HSO ₄	87.5	100
6	[C ₄ H ₈ SO ₃ Hbim]HSO ₄	86.3	100
7	[C ₄ H ₈ SO ₃ HPy]HSO ₄	87.5	100
8	[Hmim]HSO ₄	58.5	100
9	[bmim]HSO ₄	51.9	100

较高的催化活性,产物收率在80%以上;阳离子未经功能化的离子液体的催化活性则相对较差.这主要是因为阳离子经磺酸酸化后,离子液体的酸性明显增强,因此,催化活性明显增强.相对于阳离子而言,阴离子的影响并不显著.随着阴离子所对应的酸的酸性增强,离子液体的酸密度略有增加,因此其催化活性略有增强.故我们认为在该催化体系中,阳离子起决定作用.上述离子液中[C₄H₈SO₃

Hmim] *p*-TSA的催化活性最高,因此我们将其选为考察其它条件合适的催化剂.

2.2 反应底物用量比的影响

我们在正丁醛(重蒸)用量0.02 mol,离子液体[C₄H₈SO₃Hmim]*p*-TSA用量1 mol% (以正丁醛计),反应温度50 °C,反应时间2 h的实验条件下,考察了无水甲醇用量对反应的影响,结果见表2.

从表中可见:随着无水甲醇用量的增大,产物

表2 反应底物用量比对正丁醛缩甲醇反应的影响

Table 2 The effect of molar ratio of substrates

Entry	<i>n</i> (CH ₃ OH) : <i>n</i> (CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO)	Yield (%)	Selectivity (%)
1	2: 1	79.4	100
2	3: 1	91.2	100
3	4: 1	94.6	100
4	5: 1	89.7	100

的收率呈先增大后减小趋势,这主要是因为该反应为可逆反应,增大甲醇用量促进了平衡向生成产物

的方向移动,故而产物的收率增加.但其量的增大也稀释了催化剂,因此当无水甲醇和正丁醛的用量

比超过4: 1时, 甲醇用量的增加导致催化剂浓度过低, 因而产率降低. 故我们认为无水甲醇和正丁醛的用量比为4: 1时的反应条件为最佳.

2.3 反应时间的影响

在正丁醛(重蒸)用量0.02 mol, 无水甲醇用量0.08 mol, 离子液体 $[C_4H_8SO_3Hmim]p-TSA$ 用量1 mol% (以正丁醛计), 反应温度50 °C的条件下, 反应时间对产率的影响见表3.

表3 反应时间的影响

Table 3 The effect of reaction time

Entry	Time (h)	Yield (%)	Selectivity (%)
1	1.0	74.5	100
2	2.0	94.6	100
3	3.0	95.1	100
4	4.0	95.5	100

由表3可见: 随着反应时间的增加, 产物收率

表4 催化剂用量的影响

Table 4 The effect of dosage of catalyst

Entry	The amount of catalyst (mol %)	Yield (%)	Selectivity (%)
1	0.5	90.3	100
2	1.0	94.6	100
3	1.5	94.8	100
4	2.0	95.7	100

2.5 反应温度的影响

在正丁醛(重蒸)用量0.02 mol, 无水甲醇用量0.08 mol, 离子液体 $[C_4H_8SO_3Hmim]p-TSA$ 1% (以正丁醛计), 反应时间2 h的条件下, 反应温度对产率的影响见表5.

表5 反应温度的影响

Table 5 The effect of reaction temperature

Entry	Temp (°C)	Yield (%)	Selectivity (%)
1	rt	71.3	100
2	40	90.1	100
3	50	94.6	100
4	60	95.8	100
5	70	97.5	100

反应温度升高有利于提高产物的收率. 当温度低于50 °C时, 产率随温度呈线性增大. 这是因为温度升高, 反应速率增大. 但继续升温, 产率无显著变化. 故我们认为最佳反应温度应在50 °C左右.

2.6 功能化离子液体在其它缩醛(酮)反应中的应用

功能化离子液体 $[C_4H_8SO_3Hmim]p-TSA$ 催化其它缩醛(酮)反应中的结果见表6.

由于缩醛(酮)反应为亲核加成反应, 与羰基相

增加. 当反应2 h后, 收率超过了94%, 继续延长反应时间, 产物收率增加并不明显. 因而, 最佳反应时间应在2 h左右.

2.4 催化剂用量的影响

在正丁醛(重蒸)用量0.02 mol, 无水甲醇用量0.08 mol, 离子液体 $[C_4H_8SO_3Hmim]p-TSA$ 为催化剂, 反应温度50 °C, 反应时间2 h的条件下, 催化剂用量(相对于正丁醛)对产率的影响见表4.

研究表明: 催化剂用量的增加对反应有利. 随着催化剂用量的增加, 产物收率呈增大趋势. 这是因为催化剂量越大, 催化活性中心越多, 越有利于反应物分子的接触. 但其量超过1%后, 产物收率变化并不明显, 故我们选择1%为最佳催化剂用量.

连的基团分散羰基碳正电荷的能力以及亲核试剂的亲核能力都对反应结果有较大的影响. 从表6中可见: 脂肪醇和醛的缩合都能得到82%以上的收率. 但随着醇的碳链增长产物的收率依次下降, 这主要是因为碳链增长导致羟基的亲核能力降低. 苯甲醇由于其空间位阻较大反应活性较低, 在温和的条件下几乎没有产物生成, 即使在以甲苯为带水剂分水的条件下也只能得到43.9%的收率. 乙二醇的分子结构决定了其形成的缩醛(酮)产物具有五元环的稳定结构, 且分子中含有两个活泼羟基, 因此产率很高. 在与乙二醇以及甲醇的缩合反应中, 脂肪醛均能得到较高的收率; 但芳香醛如苯甲醛与乙二醇反应后产物的收率不尽如人意. 尤其是当苯环上连有给电子基团后产率下降非常明显, 如水杨醛和乙二醇的缩合反应即使在使用带水剂分水的条件下其产物收率也不到20%. 但在苯环上引入吸电子基团如硝基后, 产物收率有所提高. 我们认为: 苯甲醛分子中苯环直接和醛基相连接成了一共轭体系从而分散了羰基碳正电荷, 苯环上连有给电子基团后羰基碳上正电荷减少, 所以其反应活性降低; 苯环上

吸电子基团的引入则增加了羰基碳上的正电荷,故 反应活性有所增强. 相对于醛, 酮的立体结构决定

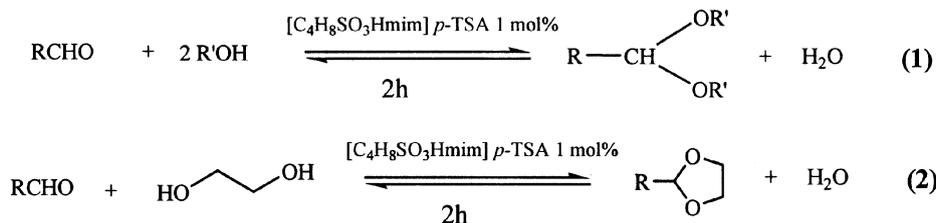
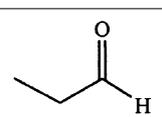
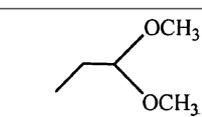
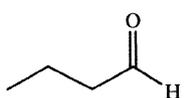
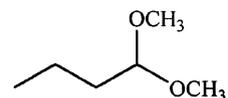
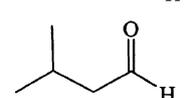
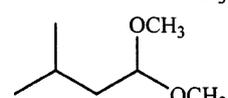
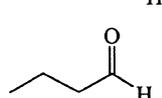
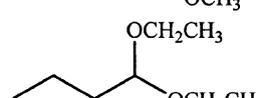
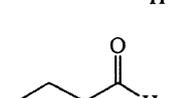
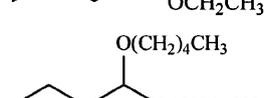
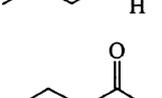
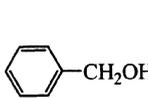
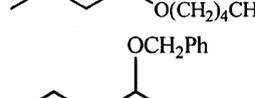
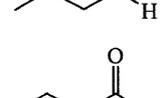
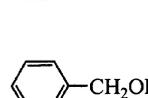
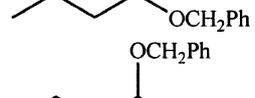
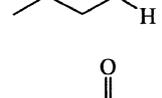
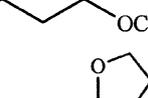
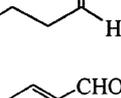
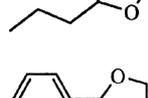
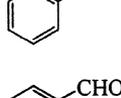
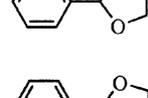
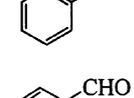
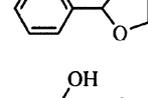
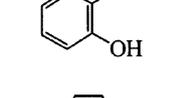
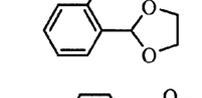
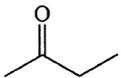
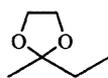
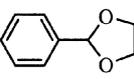
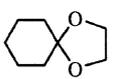
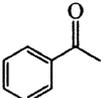
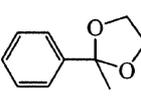


表 6 功能化离子液体在其它缩醛(酮)反应中的应用

Table 6 The Application of functionalized ionic liquids in other acetalization reaction

Entry	Aldehyde (Ketone)	Alcohol	Product	Yield (%)
1		CH ₃ OH		> 99
2		CH ₃ OH		94.6
3		CH ₃ OH		88.1
4		CH ₃ CH ₂ OH		92.5
5		CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH		82.3
6				0
7 ^a				43.9
8		HOCH ₂ CH ₂ OH		> 99
9		HOCH ₂ CH ₂ OH		58.5
10 ^a		HOCH ₂ CH ₂ OH		78.5
11 ^a		HOCH ₂ CH ₂ OH		18.7
12 ^a		HOCH ₂ CH ₂ OH		90.2

(续表6)

13		HOCH ₂ CH ₂ OH		61.6
14		HOCH ₂ CH ₂ OH		92.5
15		HOCH ₂ CH ₂ OH		30.4

Reaction conditions: aldehyde(ketone): 0.02 mol, alcohol: 0.08 mol (glycol 0.04 mol), ionic liquid [C₄H₈SO₃Hmim] *p*-TSA: 1 mol% (relative to aldehyde), reaction temperature: 50 °C, reaction time: 2 h

^a Reaction conditions: aldehyde(ketone): 0.02 mol, alcohol: 0.08 mol (glycol 0.04 mol), ionic liquid [C₄H₈SO₃Hmim] *p*-TSA: 1 mol% (relative to aldehyde), toluene: 10 mL, reaction temperature: 120 °C, reaction time: 2 h

其分子空间位阻较大, 因此反应活性较低. 苯乙酮由于苯环的共轭效应, 其羰基碳正电性明显降低, 同时又具有较大的空间位阻, 因此其反应活性很差. 但环己酮由于其羰基凸出环外, 空间位阻小, 所以表现出了较高的活性.

2.7 催化剂的重复使用

相对于其它均相催化剂, 环境友好试剂离子液体最大的优点在于其不挥发, 不腐蚀设备, 易于与产物分离, 能重复使用. 为了考察离子液体催化体系的重复使用性, 我们将反应后经水稀释, 乙醚萃取后的萃余液(水相, 其中含有离子液)用旋转蒸发器除去水后所得离子液体用乙醚洗涤5次(5 × 10 mL), 并在真空干燥箱中干燥3 h. 干燥后的离子液体用作下次反应的催化剂. 研究结果见图1.

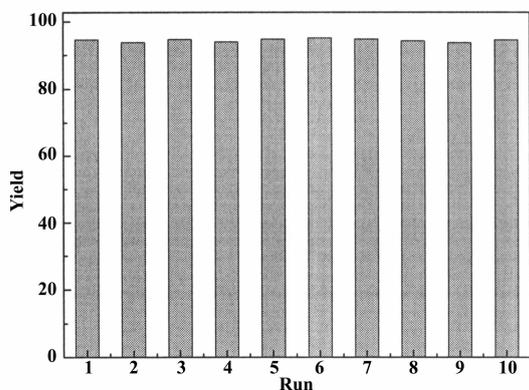


图1 催化剂的循环使用

Fig. 1 Reuse of catalyst

实验结果表明, 功能化离子液催化体系具有很好的重复使用性, 经过十次催化循环后活性未见明显降低.

3 结 论

3.1 实验证明: 磺酸功能化离子液体在反应条件温和、不加其它任何溶剂、且无需分水的条件下对缩醛反应表现了很高的催化活性. 在最佳条件下, 用1 mol%的离子液体[C₄H₈SO₃Hmim] *p*-TSA做催化剂, 正丁醛和甲醇缩合反应产物产率可达94.6%.

3.2 该反应的最佳条件为: 醇醛(酮)用量比4: 1; 离子液体[C₄H₈SO₃Hmim] *p*-TSA用量1 mol%; 反应温度: 50 °C; 反应时间: 2 h.

3.3 该催化体系具有很好的重复使用性, 催化剂重复使用十次后催化活性未见明显降低.

3.4 该催化体系有较强的底物适用性, 对大多数醛(酮)和醇的缩合反应均有较好的催化效果. 电子效应和空间效应对反应物的活性有较大的影响.

参考文献:

- [1] Greene T W, Wuts P G M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2nd Ed.; John Wiley: New York, U. S. A. [M]. 1999
- [2] Wang Jia-ming (汪家铭). *Jiangsu Chem. Industry* (江苏化工)[J], 2000, **28**: 31 ~ 32
- [3] Zhao Yue-chang (赵月昌), Liang Xue-zheng (梁学正), Gao Shan (高珊), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(4): 315 ~ 318
- [4] Huang Nai-ju (黄乃聚), Xu Liang-heng (徐良衡), Ye Ming-xin (叶明新). *Org. Chem.* (有机化学). [J]. 1991, **11**: 174 ~ 178
- [5] Zhou W, Xu L W, Xia C G, et al. *J. Mol. Catal. Chem.* [J], 2006, **249**: 129 ~ 134

- [6] Smith B M, Graham A E. *Tetrahedron Lett.* [J], 2006, **47**: 9 317 ~ 9 319
- [7] Muschalek B, Weidner I, Butenschon H. *J. Organometallic Chem.* [J], 2007, **692**: 2 415 ~ 2 424
- [8] Gao Fei (高 飞), Yang Shui-jin (杨水金). *Appl. Chem. Indus.* [J], 2005, **34**: 28 ~ 29
- [9] Karimi B, Seradj H, Ebrahimian G R. *Synlett.* [J], 1999, **9**: 1 456 ~ 1 458
- [10] Karimi B, Golshani B. *Synthesis.* [J], 2002, **6**: 784 ~ 788
- [11] Xiao L F, Li F W, Xia C G. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2005, **279**: 125 ~ 129
- [12] Gui J Z, Cong X H, Liu D, et al. *Catal. Comm.* [J], 2004, **5**: 473 ~ 477
- [13] McNulty J, Cheekoori S, Nair J J, et al. *Tetrahedron Lett.* [J], 2005, **46**: 3 641 ~ 3 644
- [14] Yadav J S, Reddy B V S, Baishya G J. *J. Org. Chem.* [J], 2003, **68**: 7 098 ~ 7 100
- [15] Xin Jia-ying (辛嘉英), Zhao Yong-jie (赵永杰), Xia Chun-gu (夏春谷), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(1): 76 ~ 83
- [16] Wang Peng (王 鹏), Gao Jin-sen (高金森), Wang Da-xi (王大喜), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(3): 278 ~ 283
- [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] Deng Chang-xi (邓昌晞), Yang Yong (杨 勇), Yuan You-zhu (袁友珠). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(1): 13 ~ 18
- [19] Wu H H, Yang F, Tang P, et al. *Tetrahedron Lett.* [J], 2004, **45**: 4 963 ~ 4 965
- [20] Li D M, Shi F, Peng J J, et al. *J. Org. Chem.* [J], 2004, **69**: 3 582 ~ 3 585
- [21] Mehnert C P. *Chem. Eur. J.* [J], 2005, **11**: 50 ~ 56
- [22] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, et al. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**: 5 962 ~ 5 963
- [23] Gui J Z, Cong X H, Sun Z L, et al. *Catal. Comm.* [J], 2004, **5**: 473 ~ 476
- [24] Zhu H P, Yang F, He M Y, et al. *Green Chem.* [J], 2003, **5**: 38 ~ 39
- [25] Bonhöte P, Dias A P, Papageorgiou N, et al. *Inorg. Chem.* [J], 1996, **35**: 1 168 ~ 1 178

The Study of the Catalytic Activity of Functional Ionic Liquids for Acetalization

LONG Jin-xing^{1,2}, ZHAO Ying-wei^{1,2}, LIU Jian-hua^{1,2}, LI Zhen¹, CHEN Jing^{1*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The application of functionalized ionic liquids in acetalization reaction is investigated. The effects of ionic liquids, reaction time, temperature, mole ratio of reagents and the amounts of catalyst are examined. The acetalization and ketalization of various aldehydes and ketones with alcohols are also studied. The functional ionic liquid [C₄H₈SO₃Hmim]*p*-TSA is proved to be efficient catalyst in protection of aldehydes whose catalytic activity is mainly determined by the cation. Moreover, the catalyst can be reused for 10 times without obvious loss of its activity.

Key words: Functionalized ionic liquid; Acetalization; Catalytic activity; Recycle