

文章编号: 1001-3555(2008)06-0487-04

聚醚季铵离子液体合成及其催化 CO_2 与环氧烷加成反应

赵彬, 陈殿军, 李永路, 蒋景阳*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 大连 116012)

摘要: 设计合成了八个聚醚季铵盐型离子液体, 这类离子液体催化剂都可在无溶剂条件下催化 CO_2 与环氧氯丙烷环加成反应, 并对空气和水稳定. 离子液体的阳离子结构对催化活性影响较大, 阳离子越大, 催化剂活性越高. 以 IL_1 为催化剂, 在 $140\text{ }^\circ\text{C}$, 2.0 MPa , 6 h 条件下, 催化产物收率可以达到 99%. 催化剂可以循环使用.

关键词: 离子液体; 环加成反应; 季铵盐; CO_2 ; 环氧氯丙烷

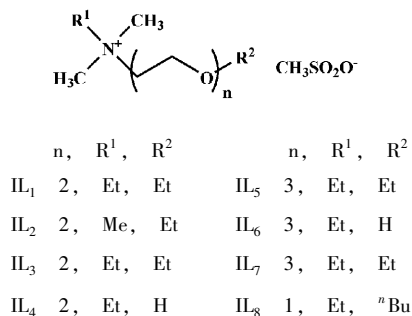
中图分类号: O643.32

文献标识码: A

CO_2 与环氧化合物的环加成反应是一种“原子经济性”绿色化学反应. CO_2 是一种廉价、安全、可循环再生的 C1 资源; 反应产物环状碳酸酯具有高溶解性、高沸点、高闪点、低挥发速度、低毒性和生物可降解等特点, 广泛用作非质子型极性溶剂和精细化学品的中间体^[1~4].

CO_2 与环氧化合物的环加成反应的催化剂主要有: 金属络合物、金属氧化物、季铵盐、离子液体等^[5~8]. 离子液体作为催化剂, 可以不用溶剂, 不需要金属催化剂, 而且离子液体热稳定性好, 对空气不敏感, 易于分离回收、循环^[3,9~13], 具有显著的应用意义.

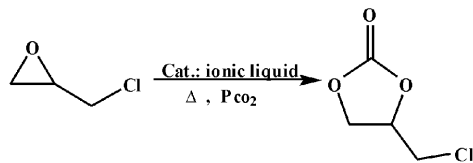
具有聚醚链的季铵盐离子液体是一类新型无氟室温离子液体^[14] (结构见 Scheme 1 所示),



Scheme 1

这类离子液体合成方便, 结构易于调整, 并可与许多有机溶剂互溶, 具有较好的热稳定性(分解温度大于 $290\text{ }^\circ\text{C}$), 以及较宽的液态温度范围. 基

于离子液体的季铵盐特性及季铵盐对 CO_2 与环氧烷烃的环加成反应的催化性能, 本文设计合成了一系列聚醚季铵盐离子液体, 并将其用于二氧化碳与环氧氯丙烷的环加成反应 (Scheme 2), 考察了在不同反应条件下此类催化剂的催化性能.



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N,N-二甲基乙醇胺, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 环氧乙烷, 辽阳石油化纤公司; 无水乙醚和二氯甲烷, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心, 使用前经过无水处理; NaH 经正己烷处理除去矿物油; 甲烷磺酸甲酯、甲烷磺酸乙酯自制. 环氧氯丙烷, 分析纯, 天津博迪化工有限公司, 氧化钙干燥, 分馏, 收集 $116\text{ }^\circ\text{C}$ 馏分.

核磁共振 (NMR): Varian INOVA 400MHz 核磁共振波谱仪. 差热分析仪 (DSC): NETZSCH DSC 204 差示扫描量热仪. 分析条件: 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气流量 $20\text{ mL}/\text{min}$. 热失重仪 (TGA): Mettler Toledo TGA/SDTA 851e 热失重分析仪. 分析条件: 氮气气氛, 升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 气相色谱 (GC): 天美 7890 II 型气相色谱, 毛细管柱 (OV -

收稿日期: 2008-04-21; 修回日期: 2008-06-25.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20476015).

作者简介: 赵彬, 男, 生于 1982 年, 硕士研究生.

* 通讯联系人, Tel: 0411-39893854, E-mail: jyjiang@chem.dlut.edu.cn.

101, $\phi 50\text{ mm} \times 0.25\text{ mm}$).

1.2 催化剂的合成

下面以 IL₁ 为例, 叙述聚醚季铵型离子液体合成方法如下^[14]:

a) 将 50 mL N,N-二甲基乙醇胺, 0.2 g 无水醋酸钠放入 100 mL 玻璃高压釜中, 氮气保护下, 油浴加热至 80 ℃, 搅拌下滴加环氧乙烷, 共滴加环氧乙烷 50 mL, 完毕后继续反应 30 min, 停止加热, 得到棕黑色液体. 减压蒸馏, 收集 95 ~ 100 ℃/15 mmHg, 得到无色透明产物 (CH₃)₂N(CH₂CH₂O)₂H.

b) 向盛有 4.7 g 除过矿物油的 NaH 及 100 mL 无水乙醚反应瓶中缓慢滴加 26.6 g (CH₃)₂N(CH₂CH₂O)₂H, 反应立即放出大量氢气, 待体系无气体放出后, 滴加 21.8 g CH₃CH₂Br, 滴加完毕, 加热回流 12 h. 反应停止后, 常压除去乙醚, 将残余悬浊液加入到冰水冷却的 10% 盐酸中, 水溶液用二氯甲烷洗涤两次后缓慢加入 10% 氢氧化钠, 至 pH = 10, 溶液变浑浊, 用等体积二氯甲烷萃取. 得有机层, 经过无水硫酸镁干燥后, 常压蒸馏除溶剂, 然后减压蒸馏收集 94 ~ 95 ℃/28 mmHg 馏分, 得无色液体产品 (CH₃)₂N(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₃: 12.1 g, 收率 38%.

核磁数据表征如下:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 3.40 – 3.46 (8H, m), 2.48 (2 H, t), 2.22 (6 H, s), 1.17 (3 H, t).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 70.5, 69.9, 69.3, 66.7, 58.9, 45.9, 15.2.

c) 室温下, 向 50ml 四氢呋喃, 8.05 g (CH₃)₂N(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₃ 中滴加 6.2 g 甲烷磺酸乙酯, 滴加完毕后, 加热回流 12 h, 反应体系分为两相, 下层离子液体相用无水乙醚洗涤, 然后减压蒸除溶剂, 得 IL₁ 12.8 g, 无色液体, 收率 90%.

核磁数据表征如下:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 3.95 (2 H, s), 3.78 (2 H, m), 3.64 – 3.70 (4 H, m), 3.47 – 3.56 (4 H, m), 3.30 (6 H, s), 2.73 (3 H, s), 1.41 (3 H, t), 1.19 (3 H, t).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 67.0, 64.4, 62.6, 61.1, 51.0, 39.7, 15.1, 8.5.

采用上述合成方法, 合成了 IL₂ ~₈. 并对合成的聚醚季铵盐进行差热分析, 八种化合物的熔点均低于 100 ℃, 符合离子液体的定义. 进行热重分析, 发现这八种化合物的起始分解温度分布在 300 ± 10 ℃ 范围内, 表明八种离子液体具有较好的热稳定性, 数据见表 1.

表 1 八种聚醚季铵型离子液体的性能考察

Table 1. Properties of eight kinds of polyether quaternary ammonium ionic liquids

	IL ₁	IL ₂	IL ₃	IL ₄	IL ₅	IL ₆	IL ₇	IL ₈
Yield / %	90	94	93	90	88	86	87	88
Melting point. / ℃	13	47	18	43	0	–	–10	20
Thermal decomposition temperature / ℃	290	306	299	314	293	304	299	292

1.3 环加成反应

依次向装有磁子的 75 mL 不锈钢反应釜中加入 0.5 mmol 离子液体, 0.03 mol (2.775 g) 环氧氯丙烷; 密封高压釜后, 用 0.5 MPa 的 CO₂ 置换三次, 后将 CO₂ 充到指定压力; 将反应釜放到预先设定好温度的油浴中, 反应到指定时间, 冷至室温, 放空未反应的二氧化碳, 将反应液吸出, 并用气相色谱进行分析.

2 结果与讨论

2.1 反应条件对反应的影响

由表 2 可看出, 在其它条件一样时, 反应温度变化对反应影响较大; 较高的反应温度有利于提高

产物收率 (Entries 1 ~ 5), 在 140 ℃, 2.0 MPa, 6 h 条件下产率可达 99.4%; 随着时间的延长, 反应收率增加 (Entries 3, 6 ~ 9); 在其它条件一样时, 二氧化碳压力增加, 产物收率略有降低, 可能是过量的 CO₂ 阻碍了环氧氯丙烷和离子液体催化剂之间的作用 (Entries 3, 10 ~ 12).

2.2 聚醚季铵盐离子液体的催化活性

由表 3 可看出, 所使用的聚醚季铵盐离子液体都能催化二氧化碳和环氧氯丙烷的环加成反应, 反应选择性均在 99% 左右. 聚醚季铵盐离子液体结构中 n, R², R¹ 的变化均能影响催化效果: 当 R¹ 与 R² 基团一样时, n 值越大, 收率越高 (Entries 7, 5, 1, 3; 4, 6); 当 n 与 R¹ 不变时, R² 基团越大, 收率越

表 2 反应条件对反应的影响效果

Table 2 Effect of reaction parameters on the cycloaddition of CO₂ to epichlorohydrin^a

Entry	Temperature/℃	Pco2/MPa	Time/h	Selectivity/%	Yield/%
1	100	2.0	6	>99	29
2	110	2.0	6	>99	54
3	120	2.0	6	>99	87
4	130	2.0	6	>99	92
5	140	2.0	6	>99	99
6	120	2.0	3	>99	63
7	120	2.0	4	>99	74
8	120	2.0	5	>99	80
9	120	2.0	7	>99	88
10	120	1.5	6	>99	89
11	120	2.5	6	>99	86
12	120	3.0	6	>99	85

^a Reaction conditions: epichlorohydrin(2.775 g, 0.03 mol), catalyst IL₁ (0.5 mmol, 0.143 g).
高(Entries 7, 6; 8, 3, 4); 当 n 与 R²不变时, R¹基团越大, 收率越高(Entries 1, 2). 即聚醚季铵盐离子液体的阳离子体积越大, 催化效果越好. Calo 等^[15]研究季铵盐催化 CO₂ 与环氧烷烃的环加成反应, 提出了: 阳离子空间位阻加大, 降低了对周围阴离子的静电束缚, 增加了阴离子对环氧烷烃的亲核活性, 提高反应收率. 我们的实验结果符合上述规律.

表 3 不同结构的离子液体对此反应的催化效果

Table 3 Activity of polyether modified ionic liquid on the cycloaddition of CO₂ to epichlorohydrin^a

Entry	Catalyst				Selectivity/%	Yield/%
		n	R ¹	R ²		
1	IL ₁	2	Et	Et	>99	87
2	IL ₂	2	Me	Et	>99	76
3	IL ₃	1	Et	Et	>99	85
4	IL ₄	1	Et	H	>99	83
5	IL ₅	3	Et	Et	>99	90
6	IL ₆	4	Et	H	>99	92
7	IL ₇	4	Et	Et	>99	93
8	IL ₈	1	Et	nBu	>99	86

^aReaction conditions: epichlorohydrin(0.03 mol), catalyst(0.5 mmol), 120℃, 2.0 MPa, 6 h

2.3 聚醚季铵盐离子液体催化剂的循环利用

选择催化活性居中的 IL₅ 为催化剂, 考察了催化剂循环使用效果. 先进一步优化了反应条件, 确定在 130 ℃, 1.3 MPa, 8 h, 环氧氯丙烷:0.03 mol, IL₅:0.3 mmol 的条件下进行反应, 反应结束后, 将未反应的原料与产品减压蒸出, 剩余的催化剂直接循环使用. 结果表明(见图 1): 催化剂循环十次, 其活性基本不变, 第十次循环反应时, 产物收率仍能达到 96% 以上, 选择性始终大于 99%.

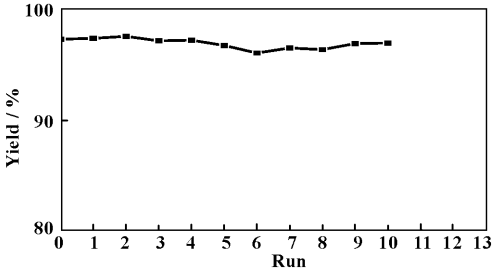


图 1 催化剂 IL₅ 循环效果图

Fig. 1 Recycling of IL₅ as catalyst

3 结 论

合成了八个含有聚醚链结构的季铵盐型离子液体并将其应用于催化二氧化碳和环氧氯丙烷的环加成反应. 催化反应选择性均大于 99%. 聚醚季铵盐离子液体的阳离子结构越大, 催化剂活性越高; 催化剂可以循环使用, 循环十次活性基本不变.

参考文献:

- [1] a. Behr A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* [J], 1988, **27**(5): 661 ~ 678
b. 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
- [2] a. Leitner W. *Coord. Chem. Rev.* [J], 1996, **153**: 257 ~ 284
b. Xin Jia-ying(辛嘉英), Zhao Yong-jie(赵咏杰), Xia Chun-gu(夏春谷), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2006, **20**(1): 76 ~ 83
- [3] a. Sun Jian-min, Fujita Shin-ichiro, Arai Masahiko. *J. organomet. chem.* [J], 2005, **690**: 3 490 ~ 3 497
b. 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
- [4] a. Clements J H. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2003, **42**: 663 ~ 674
b. Liu Xiao-fei(刘晓飞), Chen Jing(陈 静), Xia Chun-gu(夏春谷), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2008, **22**(5): 392 ~ 397

- c. 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
d. 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
- [5] Darensbourg D J, Holtcamp M W. *Coord. Chem. Rev.* [J], 1996, **153**: 155 ~ 174
- [6] Yoshida M, Ihara M. *Chem. Eur. J.* [J], 2004, **10**: 2 886 ~ 2 893
- [7] Kong De-lin(孔德林), Cai Fei(蔡 飞), He Liang-nian(何良年). *Fine Chemical Intermedates* (精细化工中间体)[J], 2005, **35**(6): 1 ~ 6
- [8] Lu Xiao-bing, He Ren, Bai Chen-xi. *J. Mol. Cat. A: Chem.* [J], 2002, **186**: 1 ~ 11
- [9] Peng Jia-jian, Deng You-quan. *New J. Chem.* [J], 2001, **25**: 639 ~ 641
- [10] Kawannami H, Sasaki A, Matsui K, et al. *Chem. Commun.* [J], 2003, 896 ~ 897
- [11] Xie Hai-bo, Duan Hai-feng, Li Sheng-hai, et al. *New J. Chem.* [J], 2005, **29**: 1 199 ~ 1 203
- [12] Duan Hai-feng, Li Sheng-hai, Lin Ying-jie, et al. *Chem. Res. Chinese U.* [J], 2004, **20**(5): 568 ~ 571
- [13] Zhu An-lian, Jiang Tao, Han Bu-xing, et al. *Green Chem.* [J], 2007, **9**: 169 ~ 172
- [14] Chen Dian-Jun(陈殿军). *Masteral Dissertation of DUT.* (大连理工大学硕士学位论文) [D]. 2006
- [15] Calo V, Nacci A, Monopoli A, et al. *Org. Lett.* [J], 2002, **15**(4): 2 561 ~ 2 563

Synthesis of Polyether Modified Quaternary Ammonium Ionic Liquids and their Catalysis on the Cycloaddition of CO₂ to Epichlorohydrin

ZHAO Bin, CHEN Dian-Jun, LI Yong-Lu, JIANG Jing-Yang

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Eight kinds of polyether quaternary ammonium ionic liquid were synthesized. All these ionic liquids efficiently catalyze the cycloaddition of CO₂ to epichlorohydrin without solvents and are stable to air and water. The structures of ionic liquids have an influence on the activities. The bigger the cation of the catalyst is, the higher the catalytic activity. Under the reaction conditions (140 °C, 2.0 MPa, 6 h), the product yield is 99% with IL₁ as catalyst. The catalyst can be recycled.

Keywords: ionic liquid; cycloaddition; quaternary ammonium; CO₂; epichlorohydrin