

文章编号: 1001-3555(2008)05-0403-05

功能化酸性离子液体催化甲醛与烯烃的 Prins 缩合反应

宋河远, 唐中华, 陈 静*

(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)

摘 要: 研究了以功能化酸性离子液体为催化剂, 甲醛与烯烃 Prins 缩合反应生成 1, 3-二噁烷及其衍生物, 水解得到 1, 3-二元醇. 对不同结构的离子液体、催化剂用量和反应条件进行了考察. 结果表明, 该体系具有良好的催化性能, 反应可在较温和的条件下进行, 实现了高活性和高选择性的目标. 产物易分离, 催化剂重复使用 6 次, 其催化活性基本不变.

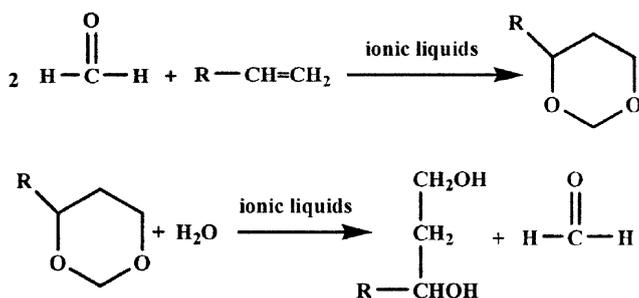
关 键 词: 离子液体; 甲醛; Prins 缩合反应

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

烯烃与醛的缩合反应称作 Prins 缩合反应, 通过该反应可获得各种饱和与不饱和的醇、二醇、醛缩醇、 β -羟基酸以及共轭二烯等重要的有机中间体. 该反应传统上使用质子酸和 Lewis 酸作催化剂^[1], 这些催化剂往往存在腐蚀性强、副反应多、后处理工艺复杂等缺陷.

离子液体作为一种新型绿色溶剂或催化剂成为绿色化学研究的热点, 它们具有极性可调、液态范围宽、热稳定性高和蒸气压几乎可以忽略等独特的优点. 而且, 离子液体提供了一种新颖的反应环境, 有可能改变传统的反应机理, 提高反应转化率和选择性. 目前, 一些重要的缩醛化反应如 Kno-

evenagel 缩合反应^[2]、Aldol 缩合反应^[3]、Wittig 缩合反应^[4]等, 都在离子液催化剂体系中取得了较大进展. 近年来, Yadav 等人^[5]报道了离子液体 [Bmin]Cl · AlCl_x 在 Prins 成环反应中的应用, 反应转化率最高可达到 95%. 迄今为止, 离子液体催化甲醛与烯烃 Prins 缩合反应的研究, 尚未见报道, 本文首次以功能化酸性离子液体为催化剂, 研究了甲醛与烯烃的 Prins 缩合反应, 考察了离子液体结构、催化剂用量、烯醛摩尔比、温度以及时间对反应的影响, 得到了较高的反应转化率和选择性. 反应方程式如图式 1 所示.



图式 1 离子液体催化甲醛与烯烃的 Prins 缩合反应

Scheme 1 Prins condensation of formaldehyde with alkenes

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醛水溶液 (37.0% ~ 40.0%)、1, 4-丁烷磺

酸内酯、三氟甲磺酸、甲基咪唑、甲苯、苯乙烯为分析纯; 乙烯、丙烯、丁烯-1、异丁烯为工业级. Lambda 35 紫外扫描仪; mariner 质谱仪 (解离方式 FAB); INOVA-400MHz 超导核磁共振仪; Agilent

收稿日期: 2008-05-16; 修回日期: 2008-07-23.

作者简介: 宋河远, 男, 生于 1979 年, 助理研究员. E-mail: shy@lzb.ac.cn.

1) 通讯联系人, 陈 静, 女, 研究员, 博士生导师, E-mail: chenjj@lzb.ac.cn.

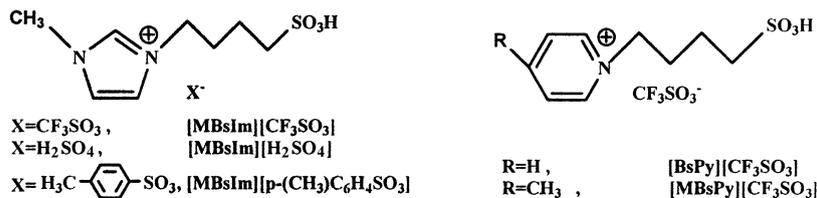
7890N/5975C GC/MS 色质联用仪, GC 分析条件: HP-5MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 柱温: 起始温度 40℃, 保持 3 min, 12℃/min 程序升温到 250℃, 恒温 5 min, 氮载气; Agilent 6820 气相色谱仪, SE-54 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.33 μm), 柱温: 起始温度 40℃, 保持 3 min, 12℃/min 程序升温到 250℃, 恒温 5 min, 氮载气.

1.2 离子液体的合成^[6]及结构分析

离子液体的结构式如图式 2 所示. 在带搅拌和冷凝器的三口瓶中依次加入一定量的溶剂甲苯、等物质量的 N-甲基咪唑(或烷基吡啶)和 1, 4-丁烷磺酸内酯, 40℃ 反应 12 h. 过滤并用甲苯洗涤滤饼 3 次, 真空干燥, 得到白色固体 1-甲基-3-(4-磺酸基丁基)咪唑盐或烷基-N-(4-磺酸基丁基)吡啶盐. 然后将 1-甲基-3-(4-磺酸基丁基)咪唑盐或烷基-N-(4-

磺酸基丁基)吡啶盐与甲苯混合, 磁力搅拌下加入等物质量不同类的酸(三氟甲磺酸、硫酸、对甲苯磺酸), 滴完后升温至 60℃ 反应 12 h. 静置分层, 上层为甲苯相, 下层为透明的粘稠液, 将下层用甲苯洗涤 3 次, 真空干燥, 即得到离子液体.

离子液体 [MBsIm][CF₃SO₃]⁻ 的表征: FAB-MS (m/z): 219、150 分别为 1-甲基-3-(4-磺酸基丁基)咪唑阳离子(分子量理论值 218)和 CF₃SO₃⁻ (分子量理论值 149)的 M + 1 峰. ¹³C-NMR, δ: 20.91, 28.08, 35.62, 48.85, 50.06, 119.62 (J_{C-F} 316Hz), 122.11, 123.61, 135.83; ¹H-NMR, δ: 1.29 (m, 2H), 1.56 (m, 2H), 2.48 (t, 2H), 3.43 (s, 3H), 3.78 (t, 2H), 6.98 (t, 1H), 7.04 (t, 1H), 8.26 (s, 1H).



图式 2 甲醛与烯炔的 Prins 缩合反应使用的离子液体

Scheme 2 The ionic liquids used in the Prins condensation

1.3 Prins 缩合反应

将一定量的离子液体和 16.0 g 甲醛水溶液 (37.0% ~ 40.0%) 加入 30 mL 的高压反应器中, 密闭反应器, 用 2.0 MPa 的氮气置换反应系统内的空气, 充入一定量的烯炔, 称重法定量. 然后, 充入一定压力的氮气, 搅拌, 30 min 内升温至设定的温度, 在 5.0 MPa 的条件下反应一定的时间. 反应

结束后, 卸压, 取反应液做 GC 分析, 选用四氢吡喃为内标物进行内标法定量分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂对反应的影响

以甲醛水溶液和丙烯为反应原料, 考察了不同离子液体的催化性能. 结果见表 1.

表 1 不同催化剂对甲醛与丙烯缩合反应的影响

Table 1 Effects of different ionic liquids on the reaction

Catalyst	Conversion of formaldehyde (%)	Selectivity (%)		
		4-methyl-1, 3-dioxane	1, 3-butanediol	others [*]
[MBsIm][CF ₃ SO ₃]	87.0	90.6	0.5	8.9
[MBsIm][HSO ₄]	53.8	83.8	1.4	14.8
[MBsIm][p-(CH ₃)C ₆ H ₄ SO ₃]	48.9	82.4	0.6	17.0
[BsPy][CF ₃ SO ₃]	56.4	89.1	0.3	10.6
[MBsPy][CF ₃ SO ₃]	50.7	91.6	0.2	8.2

^{*} others: mainly Tetrahydropyran-4-ol

Reaction conditions: molar ratio of propylene to formaldehyde 1:1, amount of ionic liquids 2.0%, reaction temperature 80℃, reaction pressure 5.0 MPa, reaction time 8 h

由表 1 可知, 离子液体结构对反应结果有较显著的影响. 离子液体 [MBsIm][CF₃SO₃]⁻ 为催化剂时, 得到了较好的实验结果, 甲醛的转化率为

87.0%, 产物 4-甲基-1, 3-二噁烷的选择性为 90.6%, 副产物主要为四氢吡喃-4-醇(4-甲基-1, 3-二噁烷的同分异构体). [MBsIm][HSO₄]⁻ 和 [BsPy]

[CF₃SO₃]对该反应也显示出了一定的催化能力.

这是因为烯醛缩合反应属于 Prins 反应, 是经典的酸催化反应. 故离子液体的 Brønsted 酸度决定了反应进程, 直接影响着催化效果. 离子液体酸度的测定是一个比较新的领域, 顾彦龙等^[7]采用 Hammett 方法对 Brønsted 酸类离子液体的酸度进行了研究. Hammett 酸度值定义为: $H_0 = \text{pK}(A)_{\text{aq}} + \log([A]_{\text{s}}/[AH^+]_{\text{s}})$, 其中, $\text{pK}(A)_{\text{aq}}$ 为所选择指示剂的 Hammett 常数. 我们借助于紫外光谱通过确定指示剂的质子化程度 ($[I]/[IH^+]$) 的方法来计算得到 Hammett 酸度值 (H_0), 由此确定所研究体系的 Brønsted 酸度. 以 4-硝基苯胺 (Hammett 常数为 0.99) 为指示剂在二氯甲烷中对比测定了几种离子液体的 Hammett 酸度值. 进而推算出 H_0 值分别为: [MBsIm][CF₃SO₃] 1.27、[MBsIm][HSO₄] 1.36、[MBsIm][p-(CH₃)C₆H₄SO₃] 1.76、[BsPy][CF₃SO₃] 1.29、[MBsPy][CF₃SO₃] 1.56. H_0 值越小, Brønsted 酸度越强. 可见几种酸性离子液体的酸性顺序是: [MBsIm][p-(CH₃)C₆H₄SO₃] < [MB-

sIm][HSO₄] < [MBsIm][CF₃SO₃]; [MBsPy][CF₃SO₃] < [BsPy][CF₃SO₃] < [MBsIm][CF₃SO₃]. 由此可见, [MBsIm][CF₃SO₃] 具有最强的 Brønsted 酸性, 在 Prins 反应中具有最高的催化活性是合理的. 而离子液体 [BsPy][CF₃SO₃] 的催化性能要强于 [MBsIm][HSO₄] 和 [MBsPy][CF₃SO₃] 也符合酸度测定的结果.

离子液体的阳离子不同时也会对反应结果带来影响. 以 [MBsPy][CF₃SO₃] 为催化剂时, 4-甲基-1, 3-二噁烷的选择性 91.6%, 好于以 [MBsIm][CF₃SO₃] 和 [BsPy][CF₃SO₃] 为催化剂时的结果. 可能是由于随季胺阳离子或所含取代基的增大增强了离子液体的亲脂性, 导致对产物 4-甲基-1, 3-二噁烷的溶解性增加, 而对 1, 3-丁二醇和四氢吡喃-4-醇的溶解性下降. 因此增大了 4-甲基-1, 3-二噁烷的选择性.

2.2 催化剂浓度对反应的影响

选用离子液体 [MBsIm][CF₃SO₃] 为催化剂, 考察了催化剂浓度对反应的影响, 结果见表 2.

表 2 催化剂浓度对甲醛与丙烯缩合反应的影响

Table 2 Effect of amount of ionic liquids on the reaction

Amount of ionic liquids (%)	Conversion of formaldehyde (%)	Selectivity (%)		
		4-methyl-1, 3-dioxane	1, 3-butanediol	others*
1.0	72.2	90.8	0.7	8.5
2.0	87.0	90.6	0.5	8.9
4.0	87.4	89.3	0.2	10.5

* others: mainly Tetrahydropyran-4-ol. Reaction conditions are the same as Table 1.

由表 2 可以看出, 随着催化剂浓度的增加, 甲醛转化率逐渐升高, 产物 4-甲基-1, 3-二噁烷的选择性逐渐降低. 当催化剂的浓度为 1.0% 时, 反应体系内酸度不够, 催化反应活性不高. 随着催化剂浓度的增大, 体系内酸度提高, 甲醛转化率增大; 同时也增大了 4-甲基-1, 3-二噁烷的异构化程度,

导致选择性下降. 2.0% 的催化剂浓度已经体现了 [MBsIm][CF₃SO₃] 在 Prins 缩合中的高活性, 因此, 选择催化剂浓度为总投料量的 2.0% 为宜.

2.3 丙烯与甲醛摩尔比对反应的影响

以 [MBsIm][CF₃SO₃] 为催化剂, 选择不同的烯醛摩尔比进行 Prins 缩合反应. 所得结果见表 3.

表 3 丙烯与甲醛摩尔比对反应的影响

Table 3 Effect of molar ratio of propylene to formaldehyde on the reaction

Molar ratio of propylene to formaldehyde	Conversion of formaldehyde (%)	Selectivity (%)		
		4-methyl-1, 3-dioxane	1, 3-butanediol	others*
0.5: 1	59.4	89.8	0.5	9.7
1: 1	87.0	90.6	0.6	8.8
2: 1	85.1	90.3	0.2	9.5

* others: mainly Tetrahydropyran-4-ol. Reaction conditions are the same as Table 1.

由表 3 可见, 理论上, 合成 4-甲基-1, 3-二噁烷所需要的丙烯和甲醛的摩尔比应该是 0.5: 1. 但是在离子液体 [MBsIm][CF₃SO₃] 中, 烯醛比为 0.5:

1 时, 甲醛转化率只有 59.4%. 当增加丙烯和甲醛的摩尔比到 1: 1 时, 甲醛转化率可以上升到 87.0%. 继续增大丙烯和甲醛的摩尔比, 甲醛转化

率开始下降. 丙烯和甲醛的摩尔比对产物选择性的影响不大.

在反应体系中, 增大反应原料丙烯的浓度, 有利于反应向右进行, 故甲醛的反应转化率逐渐增大; 若丙烯含量过高, 就会减少甲醛与催化剂的接

触机会, 引起甲醛转化率降低. 故选择丙烯与甲醛的摩尔比为 1: 1.

2.4 温度对反应的影响

[MBsIm][CF₃SO₃]为催化剂, 反应温度对 Prins 缩合反应的影响见表 4.

表 4 反应温度对甲醛与丙烯缩合反应的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on the reaction

Reaction temperature (°C)	Conversion of formaldehyde (%)	Selectivity (%)		
		4-methyl-1, 3-dioxane	1, 3-butanediol	others*
60	48.3	93.8	0.4	5.8
80	87.0	90.6	0.5	8.9
100	86.1	82.5	2.2	15.3
120	85.8	76.7	5.2	18.1

* others: mainly Tetrahydropyran-4-ol. Reaction conditions are the same as Table 1.

由表 4 可见, 当反应温度小于 80°C 时, 随着反应温度的升高, 甲醛的转化率逐渐增大; 当反应温度超过 80°C 时, 甲醛的转化率呈下降趋势. 随着反应温度的升高, 产物 4-甲基-1, 3-二噁烷的选择性逐渐降低, 1, 3-丁二醇的选择性逐渐升高.

可能是由于随着反应温度的升高, 加速了产物 4-甲基-1, 3-二噁烷进一步水解或异构. 根据反应式, 4-甲基-1, 3-二噁烷水解每生成一分子的 1, 3-丁二醇, 就有一分子的甲醛随之产生. 当反应温度大于 80°C 时, 4-甲基-1, 3-二噁烷的水解速度大于生成速度, 使体系中甲醛浓度增大, 导致甲醛的转化率下降. 随着反应温度的升高, 4-甲基-1, 3-二噁烷异构生成副产物四氢吡喃-4-醇的量逐渐增大, 造成产物的选择性逐渐降低. 所以, 80°C 为适宜的反应温度.

2.5 时间对反应的影响

反应时间对 Prins 缩合反应的影响如图 1 所示. 在离子液体[MBsIm][CF₃SO₃]催化下, 随着反应

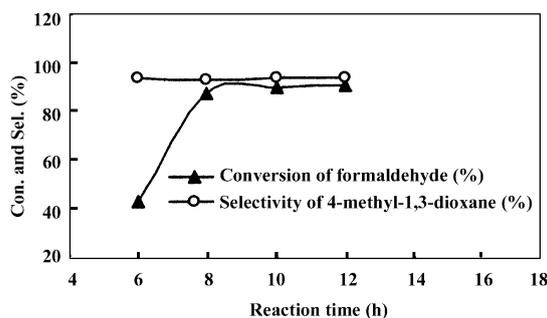


图 1 反应时间对甲醛与丙烯缩合反应的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on the reaction

Reaction conditions are the same as Table 1

时间的增加, 甲醛的转化率逐渐升高, 但反应超过 8 h 以后, 反应转化率趋于平衡. 产物 4-甲基-1, 3-二噁烷的选择性几乎不随反应时间的变化而变化. 综合考虑能耗和收率, 选择反应时间以 8 h 为宜.

2.6 不同烯烃与甲醛的反应结果

表 5 列出了不同烯烃与甲醛在离子液体[MBsIm][CF₃SO₃]催化下的反应结果. 随着链状烯烃

表 5 离子液体催化不同烯烃与甲醛的反应结果

Table 5 The results of Prins condensation of formaldehyde with different alkenes

Alkenes	Conversion of formaldehyde (%)	Selectivity (%)		
		4-R-1, 3-dioxane	1, 3-diol	others
CH ₂ = CH ₂	99.1	83.9	12.3	3.8
CH ₃ CH ₂ CH ₂ = CH ₂	53.5	44.5	29.5	26.0
CH ₃ (CH ₃)CH ₂ = CH ₂	51.8	45.9	32.2	21.9
C ₆ H ₅ CH ₂ = CH ₂	79.4	98.2	0.1	1.7

Reaction conditions are the same as Table 1.

碳链增长或支链增多, 反应活性逐渐降低. 例如, 以乙烯为反应原料时, 甲醛的转化率可以达到 99.1%, 而在同等条件下反应, 以丁烯-1 和异丁烯

为反应物时, 甲醛的转化率分别为 53.5% 和 51.8%. 甲醛和烯烃发生 Prins 缩合反应实质上是一种亲核加成反应, 其反应活性由亲核试剂的亲核

能力, 以及空间阻碍等因素共同决定的. 以链状烯烃为反应物时, 可能是由于空间位阻占主导因素, 烯烃的烷基链越长、支链越多, 空间位阻就越大, 导致反应活性下降. 以苯乙烯为反应物时, 可能是由于苯乙烯电子云密集的大 π 共轭系统增加了烯烃的亲核能力, 从而增强了反应活性.

2.7 离子液体的循环使用

反应结束后, 离子液体仅需简单减压蒸馏除去甲醛、烯烃、缩醛、二元醇和水后即可循环使用. 图 2 列出了甲醛和丙烯发生缩合反应时, 固定反应

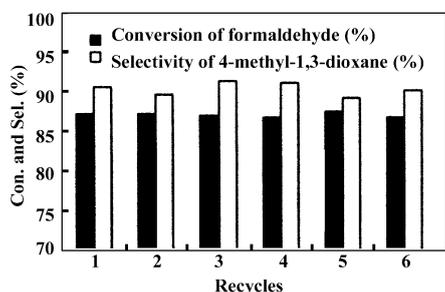


图 2 离子液体的重复使用

Fig. 2 Recycling of ionic liquid

Reaction conditions are the same as Table 1

时间、温度和烯醛比, 离子液体[MBsIm][CF₃SO₃]重复使用 6 次的结果, 反应的转化率和选择性几乎不变.

3 结 论

介绍了功能化酸性离子液体催化甲醛与烯烃的 Prins 缩合反应, 在温和的操作条件下得到了较好的反应转化率和选择性. 该方法后处理简单, 离子液体可重复使用, 而不会造成催化活性的明显下降.

Prins Condensation of Formaldehyde with Alkene using Functional Acid Ionic Liquid as Catalyst

SONG He-yuan, TANG Zhong-hua, CHEN Jing

(State Key Laboratory of Oxo-Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract: A Prins condensation of formaldehyde with alkene for synthesis of 1, 3-dioxane and its derivatives catalyzed by a series of functional acid ionic liquids has been investigated. The influences of different ionic liquids, reactants ratio (mole ratio of alken to formaldehyde), reaction temperature, reaction time were studied. High conversion and selectivity of the desired products were achieved under optimum reaction condition. The products can be easily separated, the catalyst can be reused for six times without any apparent loss of catalytic activity.

Key words: Ionic liquid; Formaldehyde; Prins condensation

反应在水溶液中进行, 避免了除反应物以外其它有机溶剂的使用, 所以, 该方法具有高效并且环境友好的特点, 具有良好的应用前景.

参考文献:

- [1] Gu Ke-quan(顾可权). The Important Organic Chemical Reactions(重要有机化学反应(第二版))[M], Shang Hai(上海): Shanghai Science and Technology Publishing House(上海科学技术出版社), 1984. 544 ~ 547
- [2] a Zhang Xin-ying, Fan Xue-sen, Niu Hong-ying, et al. *Green Chem.* [J], 2003, **5**(2): 267 ~ 269
b Su Ce, Chen Zhen-chu, Zheng Qing-guo. *Synthesis* [J], 2003, (4): 555 ~ 559
- [3] a Kryshtal G V, Zhdankina G M, Zlotin S G. *Eur. J. Org. Chem.* [J], 2005, (13): 2 822 ~ 2 827
b Li Dong-mei, Shi Feng, Peng Jia-jian, et al. *J. Org. Chem.* [J], 2004, **69**: 3 582 ~ 3 585
- [4] a Kitazume T, Tanaka G. *J. Fluor. Chem.* [J], 2000, **106**(2): 211 ~ 215
b 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
c 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] Yadav J S, Reddyb V S, Reddyb M S, et al. *Eur. J. Org. Chem.* [J], 2003. 1 779 ~ 1 783
- [6] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, et al. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**(21): 5 962 ~ 5 963
- [7] Gu Yan-long, Zhang Juan, Duan Zhi-ying, et al. *Advanced Synthesis & Catalysis*[J], 2005, **347**: 512 ~ 516