

咪唑鎓离子液体协同催化苯酚与碳酸丙烯酯的反应

周 静^{1,2}, 王滨桑¹, 杨四娟¹, 张利锋¹, 高国华^{1*}

(1. 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;

2. 黔南民族师范学院 化学与化工系, 贵州 都匀 558000)

摘要: 在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐([bmim]OAc)催化下, 苯酚和碳酸丙烯酯一步合成了丙二醇苯醚. 系统考察了反应温度、反应时间及催化剂用量对反应性能的影响, 在优化的反应条件下, 丙二醇苯醚的收率达 79%. 同时研究了不同咪唑鎓离子液体的阴阳离子的种类对催化反应的影响, 发现咪唑鎓中的 C₂-H 对反应有极大的促进作用, 咪唑鎓通过提供氢键能力活化反应底物碳酸丙烯酯; 同时, 离子液体的阴离子也对反应有很大的影响, 阴离子通过接受氢键能力活化另一反应底物苯酚. 离子液体阴阳离子通过提供和接受氢键协同催化苯酚与碳酸丙烯酯的反应. 离子液体循环使用 5 次, 其活性未见明显降低.

关键词: 离子液体; 协同催化; 氢键; 苯酚; 碳酸丙烯酯

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

协同催化普遍存在于自然界的酶催化和抗体催化中, 这主要得益于生物催化中适宜的酸碱强度以及独特的空间构象. 受生物催化的启发, 近年来有机催化剂酸碱协同催化的研究越来越引起人们的重视, 人们发现酸碱协同催化剂比单一的酸或碱催化剂在活性、选择性以及对映选择性等方面都具有更大的优势^[1-3]. 这种有机酸碱协同催化剂主要通过氢键(氢键催化)等非共价键作用活化反应底物^[4-5].

离子液体引起学术界和工业界的关注大约始于上世纪 90 年代中期, 经过不到 20 年的发展, 离子液体已从简单的绿色替代溶剂发展成为任务适应型的功能化离子液体, 其应用领域已从有机合成、无机合成等扩展到材料科学、环境科学和催化科学等领域^[6-7]. 离子液体在催化科学中的广泛应用主要得益于其广泛的溶解度和可调控的结构, 离子液体的结构具有如下特点: 单个离子结构的确定性和阴阳离子相互作用的复杂性, 即离子液体的阴离子和阳离子具有确定的、易于表征的结构; 而阴、阳离子通过静电作用、范德华力和氢键等作用结合, 这使得离子液体本身的结构变得非常复杂. 另外, 离子液体的分子内及其分子间存在着丰富的氢键^[8-9], 离子液体的阳离子是氢键供体, 可以活化亲电试剂; 阴离子是氢键受体, 可以活化亲核试

剂. 因此, 从理论上讲, 离子液体可以协同催化亲核试剂与亲电试剂的反应. Chakraborti 在研究萘酚与 Boc₂O 的反应中发现离子液体的阴阳离子具有协同催化作用^[10]; 我们在研究离子液体催化碳酸酯参与的反应中也发现离子液体可协同催化碳酸二甲酯与吡啶和苯乙腈的反应, 以及芳香胺与环碳酸酯的反应^[11-15]. 我们进一步研究了离子液体催化苯酚与碳酸丙烯酯生成丙二醇苯醚反应, 探讨了其阴阳离子协同催化反应机理.

1 实验部分

离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐([bmim]OAc)的合成见参考文献[12].

在氮气保护下, 将 [bmim]OAc (0.0297 g, 0.15 mmol)、碳酸丙烯酯 (1.020 g, 10 mmol) 和苯酚 (0.188 g, 2 mmol) 依次加入 5 mL 的圆底烧瓶中, 搅拌下加热到所需温度, 反应结束后, 反应液冷却至室温, 加入 4 mL 的氯仿和 1 mL 的水, 离子液体溶于水相, 氯仿相通过气相色谱 (Shimadzu GC-14B) 分析, 正十二烷作内标, 测定反应产物的收率. 纯净的产品经硅胶柱色谱分离 (石油醚: 乙酸乙酯 = 3 : 1) 得到, 结构经核磁共振确定. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.24–7.30 (m, 2H), 6.93–6.97 (m, 2H), 6.91 (d, J = 7.5 Hz,

收稿日期: 2013-03-08; 修回日期: 2013-04-30.

基金项目: 国家自然科学基金 (20873041, 21273078); 上海市重点学科建设项目 (B409).

作者简介: 周静 (1974-), 女, 本科, 副教授, 研究方向: 离子液体催化.

* 通讯联系人, E-mail: ghgao@chem.ecnu.edu.cn.

1H), 4.17–4.20 (m, 1H), 3.91–3.94 (m, 1H), 3.71–3.80 (m, 1H), 2.32 (s, br, 1H), 1.27 (d, J=7.0 Hz, 3H).

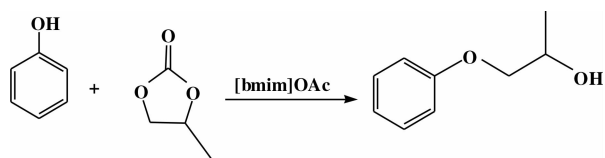
离子液体[bmim]OAc 的循环使用实验反应条件为苯酚(0.940 g, 10 mmol), 碳酸丙烯酯(5.100 g, 50 mmol)和[bmim]OAc(0.149 g, 0.75 mmol), 其它同上, 反应结束后, 加入 6 mL 氯仿, 利用去离子水萃取三次(3×5 mL), 合并水相, 真空干燥 8 h, 得到的离子液体用于下一次反应.

离子液体[bmim]OAc、碳酸丙烯酯和苯酚相互作用的¹H NMR 表征, [bmim]OAc(0.020 g, 0.1 mmol)、碳酸丙烯酯(0.010 g, 0.1 mmol)和苯酚(0.009 g, 0.1 mmol)溶于氘代乙腈中(0.6 mL). 采用 Bruker 400 MHz 核磁氢谱检测.

2 结果与讨论

2.1 离子液体[bmim]OAc 催化苯酚与碳酸丙烯酯

[bmim]OAc 是一种常用的碱性离子液体, 可以催化苯酚与二碳酸二叔丁酯羰基化反应、Michael 加成反应以及苯胺与碳酸丙烯酯的反应^[10, 14–15]. 我们利用[bmim]OAc 催化苯酚与碳酸丙烯酯的反应(Scheme 1), 考察了反应时间、温度和催化剂用量对反应性能的影响.



图式 1 苯酚与碳酸丙烯酯的反应

Scheme 1 Reaction of phenol and propylene carbonate

2.1.1 温度的影响 图 1 为反应温度对离子液体[bmim]OAc 催化苯酚与碳酸丙烯酯反应性能的影响. 从图 1 可以看出, 在 100 ~ 120 °C 之间, 丙二醇苯醚的收率随着温度的升高在增加, 在 120 °C 时达到最大值 79%, 继续升高温度, 丙二醇苯醚的收率反而下降, 收率的下降可能是由于在高温下丙二醇苯醚通过羟基进一步与碳酸丙烯酯反应生成齐聚物, Kinage 在研究分子筛催化苯酚与环碳酸酯的反应时, 也发现有相应的齐聚物生成^[16].

2.1.2 时间的影响 图 2 为反应时间对离子液体[bmim]OAc 催化苯酚与碳酸丙烯酯反应性能的影响. 从图 2 中可以看出, 随着反应时间的延长, 丙

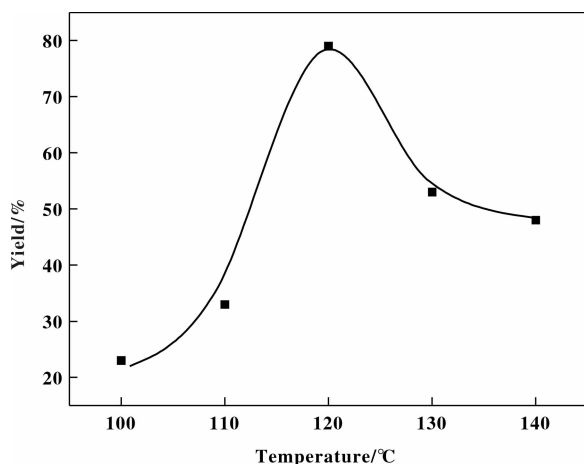


图 1 温度对苯酚与碳酸丙烯酯反应性能的影响

Fig. 1 Effect of temperature on the reaction of phenol and propylene carbonate

Reaction conditions: phenol 2 mmol, propylene carbonate 10 mmol, [bmim]OAc 0.2 mmol, 9 h

二醇苯醚的收率逐渐增加, 至 9 h 达最大值 79%. 进一步延长反应时间, 收率反而下降, 收率的下降可能与丙二醇苯醚进一步与碳酸丙烯酯反应生成齐聚物有关.

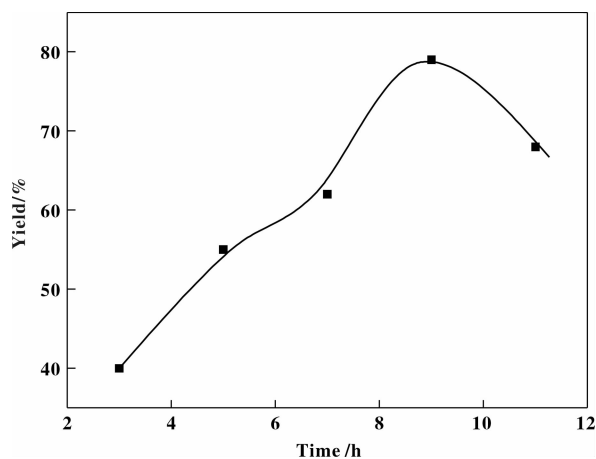


图 2 时间对苯酚与碳酸丙烯酯反应性能的影响

Fig. 2 Effect of time on the reaction of phenol and propylene carbonate

Reaction conditions: phenol 2 mmol, propylene carbonate 10 mmol, [bmim]OAc 0.2 mmol, 120 °C

2.1.3 催化剂用量的影响 图 3 为催化剂用量对反应性能的影响. 可以看出, 不加催化剂时, 苯酚与碳酸丙烯酯不反应, 随着催化剂用量的增加, 丙二醇苯醚的收率逐渐增加, 当超过 7.5% 时, 产物的收率基本不再变化.

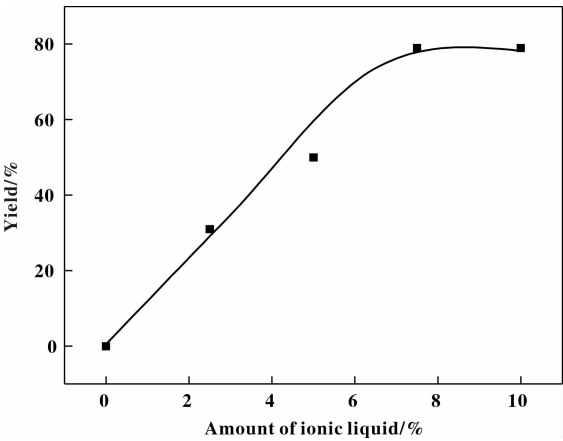


图 3 催化剂用量对苯酚与碳酸丙烯酯反应性能的影响
Fig.3 Effect of amount of catalyst on the reaction
of phenol and propylene carbonate
Reaction conditions: phenol 2 mmol, propylene
carbonate 10 mmol, 9 h, 120 °C

2.1.4 催化剂的循环使用 图 4 为离子液体 [bmim]OAc 在苯酚与碳酸丙烯酯反应中循环使用性能,可以看出,在 120 °C 反应 9 h 的条件下,离子液体循环使用 5 次,丙二醇苯醚的收率分别为 79% , 77% , 77% , 78% 和 79% ,总体来说,离子液体 [bmim]OAc 在苯酚与碳酸丙烯酯反应中较稳定,可以循环使用.

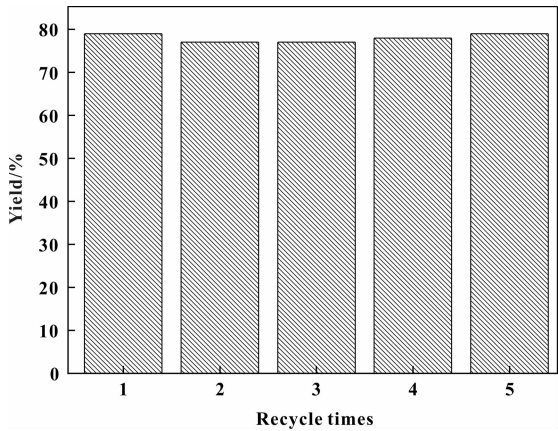


图 4 催化剂的循环使用性能
Fig.4 Reusability of catalyst

Reaction conditions: phenol 10 mmol, propylene
carbonate 50 mmol, [bmim]OAc 0.75 mmol, 9 h, 120 °C

2.2 不同离子液体催化苯酚与碳酸丙烯酯的反应

为了研究离子液体阴阳离子对催化反应的影响,我们利用不同的咪唑鎓离子液体催化苯酚与碳酸丙烯酯的反应,结果见表 1.

表 1 不同离子液体催化苯酚与碳酸丙烯酯的反应
Table 1 Reactions of phenol and propylene carbonate
catalyzed by various ionic liquids

Entry	Catalyst	Yield ^a /%
1	[bmim]OAc	79
2	[bmim]Cl	52
3	[bmim]Br	38
4	[bmim]BF ₄	18
5	[bmmim]OAc	44
6	[bmmim]Cl	36
7	[bmmim]Br	15
8	[bmmim]BF ₄	4

Reaction conditions: phenol 2 mmol, propylene carbonate 10 mmol, ionic liquids 0.15 mmol, 120 °C, 9 h. ^aGC yield.

从表 1 可以看出,当使用 [bmim]OAc, [bmim]Cl, [bmim]Br 和 [bmim]BF₄ 为催化剂时,丙二醇苯醚的收率分别是 79% , 52% , 38% 和 18% (Entry 1-5),说明离子液体的阴离子对反应的影响很大,其中碱性较强的 OAc 的活性最高,阴离子催化活性顺序为 OAc > Cl > Br > BF₄,与阴离子接受氢键的能力(碱性)一致,我们在研究离子液体催化芳香胺与环碳酸酯反应时也得到类似结果^[11-12]. 当使用咪唑鎓的 C₂-H 被甲基取代后的离子液体如: [bmmim]OAc, [bmmim]Cl, [bmmim]Br 和 [bmmim]BF₄ 为催化剂时,丙二醇苯醚的收率分别为 44% , 36% , 15% 和 4% (Entry 6-10),与相同阴离子的 [bmim]类离子液体相比,其催化活性明显降低,说明咪唑鎓的 C₂-H 对催化苯酚与碳酸丙烯酯的反应也起着重要的作用. C₂-H 在催化过程中可以作为氢键供体与羰基氧形成氢键,从而增强了羰基化合物的亲电性^[17-18].

2.3 NMR 表征 [bmim]OAc 的探讨

利用核磁共振氢谱研究了 [bmim]OAc 与碳酸丙烯酯和苯酚的相互作用,通过咪唑鎓的 C₂-H 化学位移的变化表征其相互作用模式. 图 5 是 [bmim]OAc、碳酸丙烯酯和苯酚的部份¹H NMR 图. 从图中可以看出, [bmim]OAc 咪唑鎓的 C₂-H 在加入碳酸丙烯酯后向高场移动(从 δ 10.20 移到 δ 10.17),这表明 C₂-H 与醋酸根间的氢键作用在加入碳酸丙烯酯后,部分被与碳酸丙烯酯间的氢键作用替代,从而起到活化碳酸丙烯酯的作用. 继续加入苯酚后, C₂-H 向高场大幅度移动(至 δ 9.10),这可能是由于醋酸根与苯酚的羟基通过氢键相互作

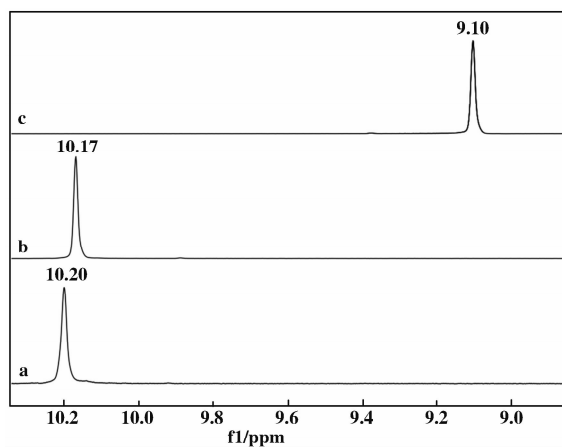


图5 [bmim]OAc 的部分 ^1H NMR

Fig. 5. Chemical shift in the ^1H NMR of [bmim]OAc.

Solvent: CD_3CN , a: [bmim]OAc;

b: [bmim]OAc: propylene carbonate=1:1(mol);

c: [bmim]OAc: propylene carbonate:phenol=1:1:1(mol)

用,使其不再与咪唑鎓的 $\text{C}_2\text{—H}$ 形成氢键,同时也起到活化苯酚的作用. 综上所述,离子液体在催化苯酚与碳酸丙烯酯反应时,咪唑鎓的 $\text{C}_2\text{—H}$ 与碳酸丙烯酯的羰基氧形成氢键,从而活化碳酸丙烯酯;与此同时,离子液体的阴离子(OAc^-)作为氢键接受体,与苯酚羟基上的氢原子形成氢键,活化苯酚,阴阳离子对不同反应底物的活化作用缺一不可. 离子液体阴阳离子协同催化苯酚与碳酸丙烯酯可能的反应机理见图6.

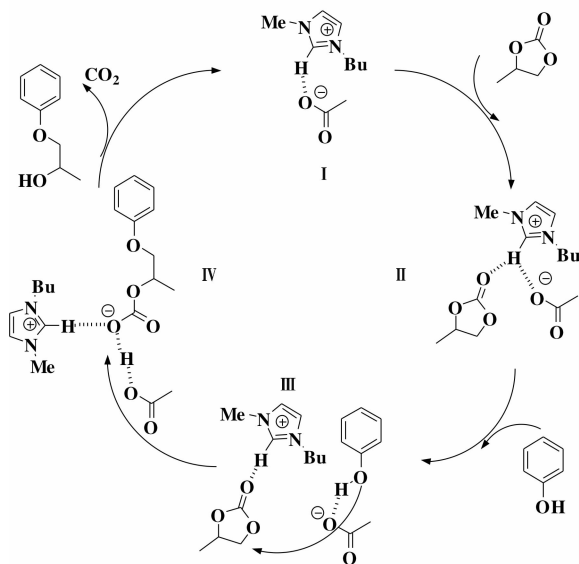


图6 离子液体催化苯酚与碳酸丙烯酯的反应机理

Fig. 6 Reaction mechanism of phenol and propylene carbonate catalyzed by ionic liquids

离子液 [bmim]OAc (I) 的咪唑鎓通过 $\text{C}_2\text{—H}$ 与碳酸丙烯酯相互作用形成中间体(II), 中间体(II)中阴离子(OAc^-)与苯酚相互作用进一步形成中间体(III), 活化的苯酚亲核进攻碳酸丙烯酯中位阻较小的碳原子形成中间体(IV), 中间体(IV)脱去 CO_2 , 形成产物丙二醇苯醚, 离子液体进入下一轮催化循环.

3 结 论

离子液体 [bmim]OAc 可催化苯酚与碳酸丙烯酯反应生成丙二醇苯醚, 在优化的反应条件下, 丙二醇苯醚的收率可达 79%. 离子液体的咪唑阳离子通过提供氢键活化碳酸丙烯酯, 阴离子通过接受氢键活化苯酚, 离子液体阴阳离子协同催化缺一不可. 离子液体重复使用 5 次, 其活性未见明显降低. 离子液体阴阳离子通过氢键作用活化不同的反应底物, 从而起到协同催化的作用.

参考文献:

- [1] France S, Shah M H, Weatherwax A, *et al.* Bifunctional Lewis acid-nucleophile-based asymmetric catalysis: Mechanistic evidence for imine activation working in tandem with chiral enolate formation in the synthesis of β -lactams [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 1206–1215.
- [2] Okino T, Hoashi Y, Furukawa T, *et al.* Enantio- and diastereoselective michael reaction of 1,3-dicarbonyl compounds to nitroolefins catalyzed by a bifunctional thiourea [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 119–125.
- [3] Saito S, Yamamoto H. Design of acid-base catalysis for the asymmetric direct aldol reaction [J]. *Acc Chem Res*, 2004, **37**: 570–579.
- [4] Yoshihiro S, Kazuo N. Dynamic asymmetric organocatalysis: cooperative effects of weak interactions and conformational flexibility in asymmetric organocatalysts [J]. *Chem Commun*, 2012, **48**: 7777–7789.
- [5] Tang W J, Steven J, Jonathan A I, *et al.* Cooperative catalysis through noncovalent interactions [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, **125**: 1712–1716.
- [6] Giernoth R. Task-specific ionic liquids [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**: 2834–2839.
- [7] Zhang Q, Zhang S, Deng Y. Recent advances in ionic liquid catalysis [J]. *Green Chem*, 2011, **13**: 2619–2637.
- [8] Leclercq L, Schmitzer A R. Supramolecular effects involving the incorporation of guest substrates in imidazolium

- ionic liquid networks: Recent advances and future developments [J]. *Supramol Chem*, 2009, **21**: 245–263.
- [9] Wu Li (吴丽), Li Zhen (李臻), Wang Fang (王芳), *et al.* 离子液体的量化计算及分子动力学模拟研究进展 [J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2012, **26**: 456–468.
- [10] Chakraborti A K, Roy S R. On catalysis by ionic liquids [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 6902–6903.
- [11] Fu X L, Zhang Z, Li C M, *et al.* N-heterocyclic carbomethoxylation catalyzed by ionic liquids in the presence of dimethyl carbonate [J]. *Catal Commun*, 2009, **10**: 665–668.
- [12] Zhang L F, Yang Y, Xue Y R, *et al.* Experimental and theoretical investigation of reaction of aniline with dimethyl carbonate catalyzed by acid-base bifunctional ionic liquids [J]. *Cata Today*, 2010, **158**: 279–285.
- [13] Zhang L F, Fu X L, Gao G H. Anion-cation cooperative catalysis by ionic liquids [J]. *Chem Cat Chem*, 2011, **3**: 1359–1363.
- [14] Zhang Li-feng(张利锋), Yang Si-juan (杨四娟), Gao Guo-hua(高国华). 离子液体阴阳离子协同催化芳香胺与碳酸丙烯酯反应 [J], *Chin J Catal (催化学报)*, 2011, **32**: 1875–1879.
- [15] Yang Y, Wang L B, Zhang Z, *et al.* [Bmim]OAc catalyzed Michael addition of active methylene to α , β -unsaturated carboxylic esters and nitriles [J]. *Chem Res Chin Univ*, 2010, **26**: 554–557.
- [16] Kinage A K, Gupte S P, Chaturvedi R K, *et al.* Highly selective synthesis of mono-ethylene glycol phenyl ethers via hydroxyalkoxylation of phenols by cyclic carbonates using large pore zeolites [J]. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1649–1655.
- [17] Gholap A R, Venkatesan K, Daniel T, *et al.* Ultrasound promoted acetylation of alcohols in room temperature ionic liquid under ambient conditions [J]. *Green Chem*, 2003, **5**: 693–696.
- [18] Aggarwal A, Lancaster N L, Sethi A R, *et al.* The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids [J]. *Green Chem*, 2002, **4**: 517–520.

Imidazolium Ionic Liquids Cooperatively Catalyzed the Reaction of Phenol and Propylene Carbonate

ZHOU Jing^{1,2}, WANG Bi-shen¹, YANG Si-juan¹, ZHANG Li-feng¹, GAO Guo-hua^{1*}

(1. *Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China*;

2. *Department of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal College for Nationalities, Duyun 558000, China*)

Abstract: Ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolium acetate ([bmim]OAc) can effectively catalyze the reaction of phenol and propylene carbonate to form 1-phenoxy-propan-2-ol. The effects of reaction temperature, time, and catalyst amount were investigated in detail. Under the optimized reaction conditions, the yield of 1-phenoxy-propan-2-ol was 79%. The effect of cations and anions of ionic liquids on the reactivity was also studied. The cations play an important role in the reaction and the catalytic activity follows the order of 1-butyl-3-methyl-imidazolium ([bmim]) > 1, 2-dimethyl-3-butyl imidazolium ([bmmim]), which is consistent with the order of hydrogen bond donor ability. Meanwhile, the anions are also crucial to the reaction and the catalytic activity of imidazolium based ionic liquids follows the order of OAc > Cl > Br > BF₄, which is consistent with the order of the hydrogen bond acceptor ability. The dual roles of hydrogen bond donor and hydrogen bond acceptor of ionic liquids catalyze the reaction of phenol with propylene carbonate cooperatively. The ionic liquid can be reused at last 5 times without significant loss of catalytic activity.

Key words: ionic liquid; cooperatively catalysis; hydrogen bond; phenol propylene carbonate