论文

离子液体与绿色工程专刊

硒离子液体的合成及其催化乙苯氧化研究

臧树良, 赵国升, 张芳, 赵慧敏, 王晗, 房大维*

辽宁大学化学学院, 稀散元素化学研究所, 沈阳 110036

*通讯作者, E-mail: davidfine@163.com

收稿日期: 2016-05-27; 接受日期: 2016-08-02; 网络版发表日期: 2016-11-16

国家自然科学基金(编号: 21373005, 21471073)、国家科技支撑计划(编号: 2015BAB02B03)、辽宁省重点实验室项目(编号: LZ2014001)和 2014 年辽宁省百千万人才项目资助

摘要 苯乙酮是用途极广的化工原料中间体, 不仅可以制备多种化工产品, 还被广泛应用于高分子合成材料工业、石油化工和精细化工等众多领域. 本文在前期研究经验基础上, 探索合成了功能型硒离子液体, 并利用红外光谱、核磁共振氢谱、液质联用对其结构进行了表征. 以硒离子液体兼做溶剂及催化剂, 通过单因素实验, 确定了乙苯氧化为苯乙酮的最佳反应条件, 为工业生产提供了理论支持.

关键词 硒, 离子液体, 合成, 催化, 乙苯氧化, 苯乙酮

1 引言

硒是稀散元素之一, 19 世纪初瑞典的贝采利乌斯在硫酸厂铅室底部的红色粉状物质中发现, 与此时还发现了硒的同素异形体. 在发现硒的 50 年内, 硒并无工业用途, 20 世纪初期, 二氧化硒被发现可用作氧化剂和羟基化试剂而应用在有机合成中^[1]. 1957 年, 在酵母、肾和肝中发现硒^[2], 并发现这种元素可预防大鼠的肝坏死. 人们由此开始认识到硒是动物和人体的必需微量元素, 硒及其化合物的理化性质和分析检测方法也因此被广泛研究. 在化学反应中, 硒表现出了良好的催化性能. 在硒催化还原芳烃硝化物反应中, 硒催化体系还具有反应控制相转移的特点. 在发生还原反应之前, 硒不溶于体系, 在反应过程中又溶于体系, 与反应物形成均相体系, 并且表现出优异的催化性能, 当反应结束后, 催化剂又会从

体系中析出, 因此催化剂硒可进行回收, 循环利用, 此反应兼有均相催化与多相催化的优点^[3], 具有极大的应用发展潜力. 此外, 硒还可用于催化 CO/H₂O 体系还原芳烃硝化物制苯胺及其衍生物. 刘晓智等^[4]采用硒作催化剂, 乙酸钠为助催化剂, 用 CO/H₂O 对间二硝基苯进行部分还原制备了间硝基苯胺, 主要考察了时间、CO 压力、温度、催化剂用量、溶剂和水量等因素对反应的影响. 另外, 在 Se/CO 体系作用下, 从芳烃硝化物出发, 在有胺、醇等共试剂存在情况下, 制得一系列脲^[5-7]、氨基甲酸酯^[8]、碳酸酯^[9]等化合物. 芳烃硝化物进行还原羰基化反应可实现分子内关环, 得到多种含氮的杂环化合物^[10,11]. Fang 等^[12]报道了在硒催化作用下, 由芳胺和一氧化碳反应合成环脲的方法, 并研究了硒在反应体系中的作用: 在没有氧参与反应时, 需要加入化学计量或过量的硒; 而在有氧化剂(氧气, 二甲基亚砜(DMSO))加入时, 只需要催化

引用格式: 臧树良, 赵国升, 张芳, 赵慧敏, 王晗, 房大维. 硒离子液体的合成及其催化乙苯氧化研究. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1350-1355
Zang S, Zhao G, Zhang F, Zhao H, Wang H, Fang D. Synthesis of selenium ionic liquids and its application in ethyl benzene oxidation. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1350-1355, doi: 10.1360/N032016-00108

量硒参与反应, 就能得到产率非常高的苯并咪唑酮, 从而证实了硒高效的催化性能.

离子液体种类繁多, 改变阴、阳离子就可以合成不同种类的离子液体. 而离子液体目前被用作化学反应的溶剂已有众多报道, 极大地提升了原反应体系的活性. 在前期工作中, 我们曾以离子液体作为反应溶剂, 应用于硒的催化体系, 取得了一定的效果. 本文合成了含硒的离子液体, 并将其应用于催化乙苯的氧化反应, 为离子液体的深入应用奠定了基础.

2 实验部分

2.1 试剂

N-甲基咪唑, 95%, 苏州美花日用化学品有限公司(中国), 198℃蒸馏后备用; 1-溴代己烷, 99%, 国药集团化学试剂有限公司(中国); 二氯甲烷, 99%, 天津凯信化学工业有限公司(中国); 乙酸乙酯, 99%, 天津市博迪化工股份有限公司(中国); 乙腈, 99%, 国药集团化学试剂有限公司(中国); 二氧化硒, 99.5%, 玛雅试剂; 无水碳酸钾, 99.5%, 天津市永大化学试剂有限公司(中国); 四氢呋喃, 99%, 天津市永大化学试剂有限公司(中国); 乙苯, 99%, Maya Regent (中国); 苯乙酮, 99%, 国药集团化学试剂有限公司(中国); 环己烷, 99%, 天津博迪化工股份有限公司(中国); 过氧化脲, 97%, Alfa Aesar(天津)化学有限公司(中国).

2.2 实验方法

2.2.1 硒中间体的制备

取 30 mmol 的 SeO_2 、15 mmol 无水 K_2CO_3 、30 mL CH_3OH 于 100 mL 两口烧瓶中, 置于恒温加热磁力搅拌器中, 室温下搅拌 1 h. 之后向两口烧瓶中滴加一定量的 THF 至不再产生白色固体, 通过旋转蒸发除去过量甲醇及 THF, 得到白色硒中间体(图 1).

2.2.2 1-己基-3-甲基咪唑甲氧基代亚硒酸盐离子液体制备

溴化 1-己基-3-甲基咪唑根据文献方法制备(图 2)^[13]. 分别将 18 mmol 的溴化 1-己基-3-甲基咪唑(Hmim)Br 溶于 30 mL CH_3OH , 19.8 mmol 的 $\text{KSeO}_2(\text{OCH}_3)$ 溶于 30 mL CH_3OH , 两者混合液在室温下搅拌 6 h. 过滤除去 KBr, 旋转蒸发除去溶剂, 之后向滤液中添加

图 1 硒中间体 $\text{KSeO}_2(\text{OCH}_3)$ 的制备

图 2 1-己基-3-甲基咪唑硒离子液体的制备^[13]

一定量 CH_2Cl_2 , 以除去过量 $\text{KSeO}_2(\text{OCH}_3)$ 和 KBr. 真空干燥 24 h, 得到目标物 1-己基-3-甲基咪唑硒离子液体 $[\text{Hmim}][\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]$.

2.2.3 催化乙苯氧化反应

乙苯氧化制备苯乙酮的催化反应是在特定玻璃催化反应装置中进行(图 3), 选用 $[\text{Hmim}][\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]$ 离子液体既作反应的溶剂又作催化剂, 将适量氧化剂过氧化脲(UHP)及底物按照先后顺序加入到催化反应效果评价装置中, 在水浴循环控制下保持恒定温度磁力搅拌, 回流冷凝反应. 反应 1~10 h 后, 从反应体系中, 取出 0.5 mL, 加入 1 mL 正己烷充分振荡萃取, 用 1 μL 微量进样器取上层溶液 0.6 μL , 采用气相色谱仪进行分析, 归一法测得反应中得到苯乙酮的产率. 同时, 下层(离子液体相)以液相质谱测试其组分, 结果表明, 下层中无苯环及芳香族化合物, 证实了该体系的底物和产物完全被萃取至上层有机溶剂相.

3 结果与讨论

3.1 1-己基-3-甲基咪唑甲氧基代亚硒酸盐离子液体的表征

在测定波谱范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 内, 对合成的体 $[\text{Hmim}][\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]$ 离子液体进行红外测定, 从红外谱图(见网络版补充材料)上可看出, 3086 cm^{-1} 处的吸收峰为咪唑环 C-H 伸缩振动吸收峰, 1571 cm^{-1} 、

图 3 乙苯氧化制备苯乙酮

1465 cm^{-1} 处则是咪唑环骨架振动的强吸收峰, 835 cm^{-1} 的吸收峰则可看作是咪唑环上 C-H 的面外振动吸收峰, 2931 cm^{-1} 处的吸收峰对应咪唑取代基饱和碳氢键的伸缩振动, 说明离子液体的基本骨架为烷基取代的咪唑环, C-Se 的特征吸收峰一般在 950~1220 cm^{-1} 处, 此处 1168 cm^{-1} 为 C-Se 特征吸收峰, 而 3419 cm^{-1} 处有强度较大的羟基特征峰, 是由于硒离子液体仍含有少量水分。

以 CDCl_3 作溶剂, 采用核磁共振氢谱(见网络版补充材料)对 $[\text{Hmim}][\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]$ 进行表征, ^1H NMR 谱图数据如下: ^1H NMR(CDCl_3) $\delta=10.50$ 对应环上与 2 个 N 相连的 $-\text{CH}=\text{}$ 处的 H 原子, $\delta=7.57$ 对应咪唑环上 $\text{CH}=\text{CH}$ 的 H 原子, $\delta=7.40$ 处为与咪唑环上氮原子相连的乙烯基 $-\text{CH}_2$ 处的 H 原子, $\delta=4.36$ 处对应咪唑环上与氮原子相连的 $-\text{CH}_2$ 处的 H 信号峰, $\delta=4.12$ 处对应咪唑环上与氮原子相连的 CH_3 处的 H 信号峰, $\delta=3.51$ 处对应 $\text{O}-\text{CH}_3$ 的 H 信号峰, $\delta=1.87$ 处对应侧链己基上与甲基相连的 $-\text{CH}_2$ 的 H 信号峰, $\delta=1.40$ 处为侧链己基上与氮原子相连的 3 个 $-\text{CH}_2$ 的 H 信号峰, $\delta=0.97$ 处为侧链己基上 $-\text{CH}_3$ 的 H 原子。

对 $[\text{Hmim}][\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]$ 进行 DSC (差示扫描量热法)测试, 从 DSC 曲线图(见网络版补充材料)上可以看出, $[\text{Hmim}][\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]$ 在 5 $^\circ\text{C}$ 处有明显的峰出现, 说明此物质在 5 $^\circ\text{C}$ 开始由固体向液体转变, 且图中无其他吸、放热峰出现, 说明 $[\text{Hmim}][\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]$ 为纯净物, 没有不稳定杂质存在。对 $[\text{Hmim}][\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]$ 进行热重分析(TG)表明, 该离子液体在 160 $^\circ\text{C}$ 稳定存在, 300 $^\circ\text{C}$ 以上分解至 10% 左右。

对 $[\text{Hmim}][\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]$ 进行液质联用(LC-MS) (CH_3OH) (见网络版补充材料)表征, 阳离子: $[\text{Hmim}]^+167$, 阴离子 $(\text{SeO}_2)^-112$ 。

离子液体 $[\text{Hmim}][\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]$ 用真空干燥法除水后, 以 Karl Fisher 滴定法进行水含量的测定, 其值小于 1000 ppm。

3.2 温度对反应速率的影响

在底物乙苯用量为 1 mmol, 氧化剂过氧化脲(UHP)用量为 6 mmol, 硒离子液体 $[\text{Hmim}][\text{SeO}_2(\text{OCH}_3)]$ 0.6 mL, 搅拌回流反应 9 h 的条件下, 考察不同温度(50、60、70、80、90 $^\circ\text{C}$)对乙苯氧化苯乙酮的影响, 实验结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 随着反应温度的增加, 苯乙酮

产率逐渐上升, 温度为 50 $^\circ\text{C}$ 时产率为 67.23%, 升至 60 $^\circ\text{C}$ 时产率为 68.04%, 继续升温至 70 $^\circ\text{C}$ 时产率迅速增加至 76.05%, 80 $^\circ\text{C}$ 时产率达到最大值 80.51%, 而 90 $^\circ\text{C}$ 时产率为 81.39%。考虑到 90 $^\circ\text{C}$ 产率增幅不大, 但对设备有所损害, 出于设备及节能方面的考虑, 确定用 80 $^\circ\text{C}$ 作为该反应体系的反应温度。

出现上图现象是由于当催化体系反应温度为 50 $^\circ\text{C}$ 时, 整个反应体系的活性都比较低, 随着反应温度不断增加, 反应体系活性增加, 因此产率不断升高, 当温度达到 80 $^\circ\text{C}$ 时, 整个反应体系的活性达到较好的状态, 催化效果最好, 温度继续升高, 对活性变化影响有所放缓, 所以反应产率非常缓慢的增加, 基本不再变化。

3.3 反应时间对反应速率的影响

在反应体系中采用底物乙苯用量为 1 mmol, 氧化剂过氧化脲(UHP)用量为 6 mmol, 离子液体 0.6 mL, 反应温度 80 $^\circ\text{C}$ 的反应条件, 考察不同反应时间(6、7、8、9、10 h)对苯乙酮产率的影响, 实验结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 随着反应时间延长, 产率逐渐增大, 增加速率较快, 之后有所下降。在 3 h 时产率为 45.12%, 9 h 时产率增大到 91.76%, 反应继续进行至 11 h, 产率则降至 72.58%。在整个反应过程中, 考虑到节能环保因素, 以及随着反应时间延长, 副反应也会发生, 进而生成副产物, 因此选择 9 h 作为最佳反

图 4 温度对产率的影响(乙苯 1 mmol, UHP 6 mmol, IL 0.6 mL, 9 h)

图 5 反应时间对产率的影响(乙苯 1 mmol, UHP 6 mmol, IL 0.6 mL, 80°C)

应时间.

出现图 5 趋势的原因是反应开始前 3 h, 反应体系中催化剂、氧化剂、底物、溶剂等混合的均匀程度不高, 随着反应的进行, 催化剂等整个反应体系混合均匀, 反应向着有利于生成苯乙酮的方向进行. 当反应进行到 9 h 时, 体系已达到完全均一化, 催化剂活性达到最大, 产率也最高. 之后随反应继续进行, 苯乙酮易被继续氧化生成副产物, 导致产物选择性降低, 所以选择 9 h 作为最优反应时间.

3.4 氧化剂用量对反应速率的影响

反应体系在底物乙苯用量为 1 mmol, 硒离子液体 0.6 mL, 搅拌回流反应 9 h 的反应条件下, 考察氧化剂不同用量(3、4、5、6、7 mmol)对乙苯氧化苯乙酮的影响, 实验结果如图 6 所示.

从图 6 可以看出, 随着氧化剂的用量从 3 mmol 增加到 4 mmol 时, 反应速率缓慢增大, 产率由 29.64% 增加到 40.97%, 氧化剂用量从 5 mmol 增加到 6 mmol 时, 产率从 63.82% 增加到 79.16%, 当氧化剂用量继续增加到 7 mmol 时, 反应产率却下降为 65.28%. 考虑到氧化剂 UHP 过多, 生成的产物尿素相应增多, 影响反应产率, 因此确定反应氧化剂的最佳用量为 6 mmol.

出现上图现象的原因是开始时氧化剂含量较低, 反应速率较慢, 苯乙酮产率较低, 随着氧化剂量逐渐增多, 促进反应向生成苯乙酮方向进行, 产率逐渐增

图 6 氧化剂用量对产率的影响(乙苯 1 mmol, IL 0.6 mL, 9 h, 80°C)

大, 但当氧化剂的量增加到一定范围时, 副产物尿素会在反应体系中积累而影响反应的进行, 反应产率会有所降低.

3.5 离子液体用量对反应速率的影响

反应体系在底物乙苯用量为 1 mmol, 氧化剂过氧化脲(UHP)用量为 6 mmol, 搅拌回流反应 9 h, 考察离子液体不同用量(0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL)对乙苯氧化苯乙酮产率的影响, 实验结果如图 7 所示.

由图 7 可以看出, 随着离子液体[Hmim][SeO₂(OCH₃)]用量的增加, 产率呈现先增后降的趋势. 当离子液体[Hmim][SeO₂(OCH₃)]用量为 0.2 mL 时, 苯乙酮的产率为 33.26%, 当离子液体用量由 0.4 mL 增加至 0.6 mL 时, 产率由 59.13% 增长至 74.87%, 且 0.6 mL 时产率达到最大值, 之后产率随离子液体用量增大而减小, 离子液体用量由 0.8 mL 加至 1.0 mL, 产率由 68.27% 降至 65.42%, 因此选用 0.6 mL 的[Hmim][SeO₂(OCH₃)]作为反应体系最佳用量.

出现图 7 现象的原因是由于加入较少的[Hmim][SeO₂(OCH₃)]时, 体系中各物质未能完全溶解达到均相, 故苯乙酮产率较低, 随着离子液体用量增大, 各物质溶解程度增大, 在 0.6 mL 时溶解程度达到最佳, 之后继续增加离子液体用量, 由于[Hmim][SeO₂(OCH₃)]过多导致催化剂中毒, 故产率下降, 得出该体系离子液体的最佳用量为 0.6 mL.

最后, 在本文确定的最佳实验条件下, 反应温度

图7 [Hmim][SeO₂(OCH₃)]用量对产率的影响(乙苯 1 mmol, UHP 6 mmol, 9 h, 80℃)

80℃, 底物乙苯用量 1 mmol, 氧化剂UHP用量 6 mmol,

反应时间 9 h 的条件下, 不加入离子液体, 反应产率为零. 说明硒离子液体对于该体系具有较好的催化活性.

4 结论

离子液体具有诸多优良的化学性能, 与具有特殊催化活性的硒结合, 作为一种新型的反应介质和催化材料, 可以发挥其独特的优势. 本文合成一系列硒离子液体, 对它们进行了表征, 验证其结构. 并将其应用于催化乙苯氧化苯乙酮的反应中, 以合成的硒离子液体作催化剂及溶剂, 过氧化脲(UHP)为氧化剂, 对乙苯进行催化氧化反应. 通过单因素实验方法考察了硒离子液体催化剂催化乙苯氧化反应中的反应温度、反应时间、催化剂用量、氧化剂用量对反应产率的影响, 得到硒离子液体催化乙苯氧化苯乙酮反应的最优的条件, 为其日后的工业化应用提供了支持.

补充材料

本文的补充材料见网络版 chem.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Helmchen G, Hoffmann RW, Mulzer J. *Houben-Weyl*. Stuttgart: Thieme, 1996. 4947
- 朱爱民. 中国饲料, 1997, 18: 20-23
- 刘晓智, 陆世维. 化学进展, 2006, 5: 550-555
- 刘晓智, 陆世维. 催化学报, 2005, 1: 74-78
- Chen JZ, Ling G, Lu SW. *Tetrahedron*, 2003, 59: 8251-8256
- Chen JZ, Ling G, Lu SW. *Eur J Org Chem*, 2003: 3446-3452
- Ling G, Chen JZ, Lu SW. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, 202: 23-29
- Yang Y, Lu SW. *Chin J Catal*, 1999, 20: 224-228
- Sonoda N, Murai S. *Jpn Kokai Tokyo Koho*, 1979, 79: 217-220
- Nishiyama Y, Maema R, Ohno K, Hirose M, Sonoda N. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40: 5717-5720
- Nishiyama Y, Hirose M, Kiagaito W, Sonoda N. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43: 1855-1858
- Yoshida T, Kajrabe N, Murai S. *Tetrahedron Lett*, 1986, 27: 3037-3040
- Fang DW, Wang H, Yue S, Xiong Y, Yang JZ, Zang SL. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 2513-2519

Synthesis of selenium ionic liquids and its application in ethyl benzene oxidation

Shuliang Zang, Guosheng Zhao, Fang Zhang, Huimin Zhao, Han Wang, Dawei Fang*

Institute of Rare and Scattered Elements, College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China

**Corresponding authors (email: davidfine@163.com)*

Abstract: Acetophenone is extremely versatile chemical intermediates, which can not only prepare a variety of chemical products, but also widely applied in polymer synthetic material industry, petrochemical and fine chemical industry. The oxidation of ethyl benzene has been investigated widely in these years, which has broad market prospects. Based on our previous research, selenium ionic liquid was synthesized, and characterized by infrared (IR), nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$), and LC-MS. Then the selenium ionic liquid was used both as solvent and catalyst, in oxidation reaction of ethyl benzene to acetophenone. Determined by single factor experiment, the optimum reaction condition was confirmed, which provide the fundamental theory for its industry application.

Keywords: selenium, ionic liquid, synthesis, catalysis, ethyl benzene oxidation, acetophenone

doi: 10.1360/N032016-00108