

酸功能化-温控型三元杂多酸离子液体的合成、表征及其酯催化性能

鄢景森* 艾丽梅 王 强 王泽清 鄂永胜 刘海彬

(辽宁科技学院药化学院, 本溪 117004)

摘要: 采用酸化-乙醚萃取法制备了不同钒取代数目的 Keggin 结构的磷钨钒杂多酸, 并进一步通过离子交换法合成了磺酸功能化的杂多酸离子液体催化剂, 采用核磁、元素分析、红外、紫外、X 射线衍射、热重-差示扫描、电位滴定等分析手段对所得样品进行了表征, 考察了所得样品对氯乙酸和正戊醇的酯化反应性能和重复使用性能。结果表明, 所制备的杂多酸离子液体是一种具有温度响应特性的无定型结构化合物, 仍保留 Keggin 结构和较高的酸强度, 该催化剂在反应温度下与反应物形成一相, 而反应结束温度降低后, 催化剂和产物又形成两相, 通过简单的倾倒数法就可以快速分离催化剂和反应产物。与杂多酸以及未磺酸化的杂多酸离子液体相比, 磺酸功能化的杂多酸离子液体具有更高的酯催化活性。在优化的反应条件下, $[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ (PyPS 为 1-(3-磺酸基)丙基吡啶) 对氯乙酸的转化率可达到 97.6%, 重复使用 4 次后转化率为 91.9%, 而催化剂的结构未有明显变化。

关键词: 催化; 酯化; 杂多酸; 温控型离子液体; 合成; 表征

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)12-2179-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.272

Synthesis, Characterization and Esterification Application of Acid-Functionalized Ternary Heteropolyanion-Based Ionic Liquids with Temperature-Responsive Behaviour

YAN Jing-Sen* AI Li-Mei WANG Qiang WANG Ze-Qing E Yong-Sheng LIU Hai-Bin

(School of Biomedical & Chemical Engineering, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi, Liaoning 117004, China)

Abstract: A series of vanadium-substituted ternary heteropoly acids with Keggin structure were synthesized by acidification-ether extraction method. Furthermore, the heteropolyanion-based ionic liquids with functional sulfonic acid group, $[\text{PyPs}]_{3+n}\text{PW}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$ ($n=1, 2, 3$), were synthesized by an ion exchange method. The products were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), element analysis, Fourier transform infrared spectrophotometry (FT-IR), UV-Vis spectrophotometry, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC) and potentiometric titration measurements. The catalytic ability and reusability of the ionic liquid catalysts were evaluated in esterification reaction of chloroacetic acid with n-pentyl alcohol. The results show that the ionic liquid catalyst was an amorphous structural compound with temperature responsive characteristics, in which Keggin structure and high acid strength of ionic liquid catalyst remain. The catalyst formed a homogeneous mixture with the reactants at the reaction temperature, but precipitated with biphasic separation when the reaction ends and reaction temperature was lowered, and so could be easily separated from the products by a simple filtration. Sulfonic acid functionalized heteropolyanion-based ionic liquids exhibited higher ester catalytic activity than heteropoly acids and unsulfonated heteropolyanion-based ionic liquids. Under the optimized reaction conditions, the conversion rate of $[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ (PyPS is 1-(3-sulfonate) propyl pyridine) to chloroacetic acid could reach 97.6%, and the conversion rate was 91.9% after repeated reaction four times, but the structure of the catalyst had no change significantly.

Keyword: catalysis; esterification; heteropoly acid; temperature-responsive ionic liquid; synthesis; characterization

收稿日期: 2018-08-13。收修改稿日期: 2018-09-28。

辽宁省科技厅自然科学基金(No.20170540475, 201602404 和 20180550114)和辽宁省博士科研资金(No.20170520417)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yanjs910@163.com

0 引言

有机酯是重要的有机合成中间体,广泛应用于农药、染料、增塑剂等工业方面^[1]。传统的有机酯生产方法常采用浓硫酸为催化剂的均相酯化法,但它存在着污染环境、腐蚀设备、副反应多、难于分离和循环使用等问题^[2]。针对上述问题,离子交换树脂^[3]、杂多酸及其盐类^[4-6]、固体酸^[7-9]等非均相催化剂的研究也有相继报道,然而它们往往存在着易流失,与反应底物接触面积小、传质阻力大等缺点,限制了它们在酯化反应中的实际应用。因此,从均相和非均相催化剂的优缺点以及改善催化剂的回收角度出发,基于多相系统的酯化反应体系研究引起了人们的广泛关注。离子液体(ILs)由于其极低的挥发性、优良的热稳定性、溶解性能、可设计性而被认为是一种绿色反应介质^[9-10]。离子液体的更独特之处在于,组成离子液体本身的阴、阳离子和侧链基团的可变性为根据催化反应需要设计功能化离子液体提供了广阔的空间^[11-14]。Cole 等^[15]首次报道了 HSO_3^- 功能化的 Brønsted 酸性离子液体,该物质既可以作为溶剂使用,又可作为酯化反应的催化剂使用,尤其是易与产物分离、可反复多次循环使用。Xie 等^[16]研究了 Brønsted 酸性离子液体作为催化剂的酯化反应体系,该体系在反应中是均相的,而在反应结束后则形成一个液-液双相系统,通过倾析法可以将离子液体从反应混合物的上层取出,实现重复使用,但该反应媒介中离子液体的消耗量较大,且必须从反应体系中去掉副产物水。Leng 等^[17]研究发现磺酸功能化的磷钨杂多酸离子液体是一种反应诱导-自分离催化剂,这种催化剂的突出特点是其在反应温度下的羧酸中或室温下的多元醇中能完全溶解,而难溶于反应产物非极性酯中,因此,在酯化反应时反应体系是均相的,随着羧酸或多元醇的消耗,非极性酯不断增加,诱导了催化剂的自我分离,体系变成非均相,催化剂最终又沉淀下来并得以回收。不同于传统意义上的离子液体,Leng 等^[17]所研究的催化剂是基于二元杂多酸的离子液体,熔点均高于 100 °C,但 Wu 等^[18-19]研究发现基于磷钨钒三元杂多酸的磺酸功能化离子液体在 100 °C 以下能发生可逆相变过程,电导率在高于相变温度后明显增大,是一种具有温控性质的凝胶电解质。Rafiee^[20-21]认为温控型离子液体兼具温控相分离催化和均相催化剂的高活性以及选择性,可实现反应体系“反

应温度时均相反应,低温两相分离”,这对化工产品生产过程的反应-分离一体化以及催化剂的分离和循环使用等问题开辟了一条新思路。考虑到磷系多元杂多酸及其可逆相变转变型离子液体的合成、结构、性质与二元的有较大差别,而且其酯化性能的考察也尚未见报道,为此,本文分别制备了一系列不同钒取代数目的 Keggin 结构的磷钨钒三元杂多酸及其磺酸功能化的杂多酸离子液体,系统研究了它们的结构特征、性质和酯催化性能,以进一步了解其构效关系,为杂多酸离子液体的功能化设计及应用研究奠定基础。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

钒酸钠,钨酸钠,磷酸氢二钠,吡啶,乙酸钠,磷酸(85%(w/w)),冰乙酸,氢氧化钠,盐酸,无水丙酮,无水乙醇,无水乙醚,1,3-丙磺酸内酯,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 催化剂制备

1.2.1 11-钨-1-钒磷酸($\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}]$)的合成

参照文献^[22]的改良方法合成。将 0.055 mol 钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),0.005 mol 磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)分别溶于热水中并混合,再与溶解于热水中的 0.005 mol 钒酸钠(NaVO_3)混合,加入 49%(w/w)硫酸调节 pH 至 2~2.5,在 90 °C 下搅拌反应 2 h。然后将热的反应液冷却至常温,转移至 250 mL 分液漏斗中,加入 30 mL 乙醚并振荡。然后缓慢滴加少量 49%(w/w)硫酸,振荡、静置至溶液分出 3 层,萃取出最下层黄色油状物,重复几次,合并萃取液。50 °C 下水浴加热挥去乙醚后将其放入 50 °C 真空干燥箱中加热烘干,得到淡黄色固体产物。产物中主要元素 P、W、V 质量百分含量的分析结果为:P,1.22%;W,70.60%;V,1.65%,与理论值基本吻合。

1.2.2 10-钨-2-钒磷酸和 9-钨-3-钒磷酸的合成

1.2.2.1 磷钨九($\text{Na}_9[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$)中间体的合成

参照文献^[23]方法合成。将 0.09 mol 钨酸钠加入 37.5 mL 水中,搅拌至溶解,然后逐滴加入 1 mL 85%(w/w)磷酸,调节 pH 值为 8.9~9。然后,在剧烈搅拌下逐滴加入冰醋酸,最终调节溶液 pH 为 7.2~7.8。搅拌反应 1 h,得白色沉淀,经抽滤、干燥得到白色粉末。

1.2.2.2 10-钨-2-钒磷酸($\text{H}_5[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$)的合成

参照文献^[19]方法合成。将 12.38 mmol 偏钒酸钠

和 6.15 mmol 钨酸钠溶于 100 mL 热水中,用少量 49%(w/w)硫酸调至中性,再加入 6.15 mmol 磷钨九($\text{Na}_9[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$)中间体,用 49%(w/w)硫酸调节溶液的 pH 为 2~2.5,在 90 °C 下搅拌反应 2 h。剩余操作步骤同 1.2.1。产物为橙红色粉末。产物中主要元素 P、W、V 质量百分含量的分析结果为:P,1.28%;W,68.40%;V,3.80%,与理论值基本吻合。

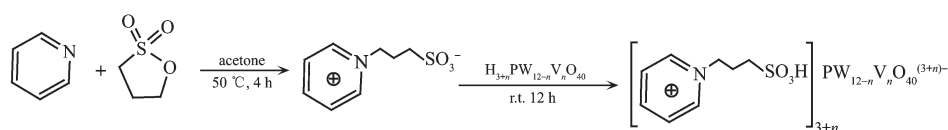
1.2.2.3 9-钨-3-钒磷酸($\text{H}_6[\text{PW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$)的合成

合成方法参照文献^[23]方法并进一步改进而得。将 100 mmol 醋酸钠加入 100 mL 水中,搅拌至溶解。加入乙酸,调节 pH=4.8。再向此溶液中,依次加

入 25 mmol 偏钒酸钠和 8.2 mmol 磷钨九中间体,在 90 °C 下搅拌反应 2 h。剩余操作步骤同 1.2.1。产物为深红色粉末。产物中主要元素 P、W、V 质量百分含量的分析结果为:P,1.36%;W,64.10%;V,5.61%,与理论值基本吻合。

1.2.3 杂多酸离子液体的合成

磷钨钒杂多酸离子液体的制备步骤如式 1 所示,首先合成 1-(3-磺酸基)丙基吡啶(PyPS),再将其分别与不同钒取代数目的磷钨钒杂多酸($\text{H}_{3+n}\text{PW}_{12-n}\text{V}_n\text{O}_{40}$)离子交换而得。



式 1 基于磷钨钒杂多酸的离子液体的合成步骤

Scheme 1 Synthesis procedure of ionic liquids based on tungstovanadophosphate

1.2.3.1 PyPS 的合成

参照文献^[17]方法合成。将 0.055 mol 吡啶(Py)与 0.05 mol 1,3-丙磺酸内酯(PS)分别溶于 13 mL 无水丙酮中得 A、B 溶液,将 B 缓慢滴加到 A 中,混合后的溶液在 50 °C 下搅拌 12 h,期间有白色沉淀生成。抽滤,再用少量无水丙酮洗涤 3 次,产物经 50 °C 真空干燥 12 h,得到白色粉末产物。

1.2.3.2 杂多酸离子液体的合成

将 0.5 g PyPS 溶于水中,按照 1:4、1:5 和 1:6 的物质的量之比,分别与 1.7 g $\text{H}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}]$ 、1.295 g $\text{H}_5[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ 、1.024 g $\text{H}_6[\text{PW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$ 的水溶液混合,室温下搅拌 12 h,然后将反应液于 50 °C 水浴,蒸发除去溶剂,再将所得固体放入 50 °C 真空干燥箱,所得产物分别为 $[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_4$ 、 $[\text{PyPS}]_5[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ 和 $[\text{PyPS}]_6\text{PW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$,分别为淡黄色粉末、黄色和棕色凝胶状固体。参照催化剂 $[\text{Py}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_4$ 、 $[\text{Py}]_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 的合成也参照此方法。杂多酸离子液体的主要元素 P、W、V 的测定值与理论值质量百分含量(括弧内值表示)、熔点(m.p.)如下:

$[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_4$: P, 1.08% (0.87%); W, 54.10% (56.95%); V, 1.31% (1.44%)。m.p.: 86.4~88.2 °C。

$[\text{PyPS}]_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$: P, 1.01% (0.86%); W, 49.60% (50.79%); V, 2.83% (2.82%)。m.p.: 67.7~69.5 °C。

$[\text{PyPS}]_6\text{PW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$: P, 0.96% (0.84%); W, 42.30% (44.85%); V, 3.89% (4.14%)。m.p.: 58.7~60.2 °C。

1.3 催化剂的表征测试

采用赛默飞 ICAP-7200 型电感耦合等离子体发射光谱仪进行元素分析。采用北京普析 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计测定紫外吸收光谱,扫描范围设置为 190~400 nm。采用北京瑞利 WQF-510A 傅立叶变换红外光谱仪测定红外光谱, KBr 压片,扫描范围设置为 400~4 000 cm^{-1} 。X 射线粉末衍射光谱采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪测定,扫描速度 0.02°·s⁻¹,扫描范围 4°~40°,射线源为 Cu K α ($\lambda=0.154$ nm),工作电压 40 kV,电流 40 mA。磷钨钒杂多酸离子液体的 ¹H 和 ¹³C 核磁谱采用德国 Bruker 核磁共振波谱仪(600 MHz)测定,四甲基硅烷(TMS)为外标,D₂O 为溶剂。热重-差示扫描量热分析采用德国耐驰(NETZSCH)热重-差热分析仪测定,Ar 为载气,测温范围 25~600 °C,升温速率 10 °C·min⁻¹。采用安捷伦 Agilent1200 高效液相色谱仪分析酯化反应产物含量。各催化剂化剂的酸度采用 ZD-2 型电位滴定仪测定,取 0.1 g 催化剂加入到 15 mL 甲醇中,搅拌至溶解,用 0.01 mol·L⁻¹ 正丁胺乙醇溶液进行滴定,监测其电位变化。采用 WYA-2W 双目型阿贝折光仪测定产物酯的折射率。

1.4 催化剂酯化反应性能评价

在装有温度计、回流冷凝器和分水器的(盛饱和食盐水)的三颈瓶中,酯化反应条件参照文献^[24]确定,即称取 15.4 g(0.16 mol)的氯乙酸和 0.2 g 待测催化

剂,量取 20.6 mL(0.192 mol,醇酸物质的量之比为 1.2:1)的正戊醇和 10 mL 的带水剂苯,用电热电磁搅拌器加热至 120 °C 回流反应 1.5 h,至分水器中分出的水不再增加时反应结束。然后将反应产物冷却,通过 Agilent1200 高效液相色谱法测定反应的酯化率,外标多点法定量,安捷伦 ZORBAX Eclipse XDB-C18 柱(4.6 mm×150 mm,5 μm),紫外检测波长 213 nm,甲醇与水体积之比为 65:35,流速 1.0 mL·min⁻¹,柱温 20 °C,酯化率(Y)以体系中氯乙酸的变化量确定:

$$Y = \frac{C_0 - C_R}{C_0} \times 100\%$$

式中, C_0 为反应初始氯乙酸含量, C_R 为反应后体系中氯乙酸含量。

2 结果与讨论

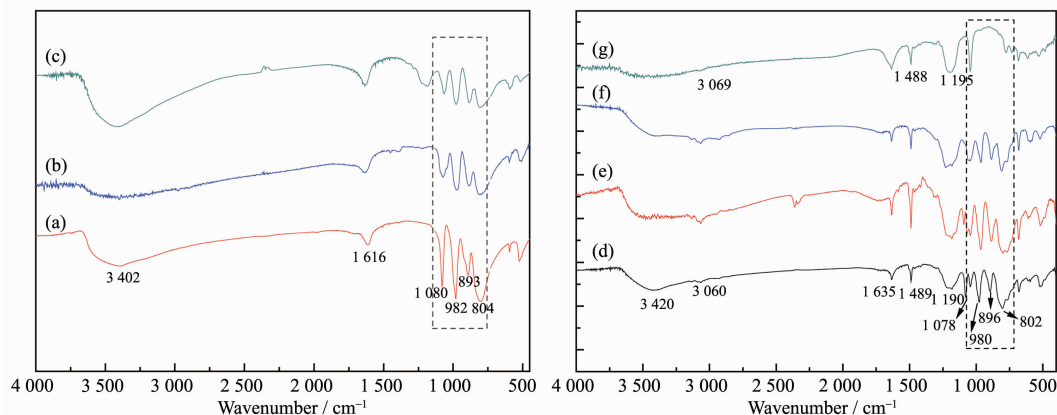
2.1 核磁共振波谱分析(NMR)

[PyPS]₄PW₁₁VO₄₀、[PyPS]₅PW₁₀V₂O₄₀、[PyPS]₆PW₉V₃O₄₀ 的 ¹H NMR 图谱分别见补充材料图 S1, 图 S2 和图 S3,[PyPS]₄PW₁₁VO₄₀ 的 ¹³C NMR 图谱见图 S4。现以 [PyPS]₄PW₁₁VO₄₀ 为例说明,其 ¹H NMR 的化学位移为:δ 2.488 (m,2H),3.002 (t,2H),4.813(t,2H),8.136(d,2H),8.609(t,1H),8.918(d,2H)。分析表明,δ 2.488、3.002、4.813 处的峰分别代表-(CH₂)₃SO₃ 中 3 个-CH₂ 的氢吸收峰,δ 8.136、8.609、8.918 处的峰分别为吡啶环上的氢吸收峰。其 ¹³C NMR 的化学位移为:δ 26.08,46.95,59.98,128.42,144.30, 145.89,其中前 3 个峰分别代表-(CH₂)₃SO₃ 中 3 个-CH₂ 的碳吸收峰;后 3 个峰为吡啶环上 3 种不同化学环境的碳

吸收峰。¹H NMR 和 ¹³C NMR 结果与目标分子预期结构相吻合,证明 PyPS 阳离子存在于 [PyPS]₄PW₁₁VO₄₀ 的结构中。

2.2 红外(FT-IR)表征

图 1 分别为磷钨钒杂多酸及吡啶类离子液体的红外吸收光谱图,从中可以看出杂多酸样品(a,b,c)在 804~810、885~893、976~982 及 1 065~1 080 cm⁻¹ 处出现了 Keggin 结构杂多酸的 4 个特征吸收峰,分别归属 M-O_c-M 键的伸缩振动、M-O_b-M 的伸缩振动、M-O_d 键的伸缩振动、P-O_a 键的伸缩振动,其中,O_a 是与中心原子 P 相连的氧,O_b 为不同三金属簇间连接的桥氧,O_c 为相同三金属簇内连接的桥氧,O_d 为与配位原子(W 或 V)相连的端基氧^[18,25]。1 616~1 635 和 3 401~3 444 cm⁻¹ 范围内的特征吸收峰,则分别归属于 O-H 键的变形振动和伸缩振动^[16]。杂多酸离子液体 (d,e,f) 也出现了杂多酸 Keggin 结构的特征衍射峰,表明其杂多阴离子仍保留有 Keggin 结构,但其 4 个特征吸收峰位置都略有变化,尤其是 M-O_d 和 P-O_a 键的伸缩振动波数比相应的纯杂多酸的波数低,且 V 取代个数越多,其波数越低,这也许是因为纯酸中的质子被吡啶类离子液体中的有机阳离子取代,有机阳离子比 H⁺ 半径大,阴阳离子之间静电作用力被阳离子的体积效应削弱,杂多阴离子中的 M-O_d 键和 P-O_a 键减弱的结果。PyPS(g) 的红外光谱中,1 195 cm⁻¹ 的吸收峰归属于 S=O 振动,3 069 和 1 488 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属为-CH₂ 的伸缩振动和变形振动峰^[18],PyPS 的特征吸收峰也出现在杂多酸离子液体(d,e,f)中,由此可以确定杂多酸离子液体中亚甲基和磺酸基团的



(a) H₄[PW₁₁VO₄₀], (b) H₅[PW₁₀V₂O₄₀], (c) H₆[PW₉V₃O₄₀], (d) [PyPS]₄PW₁₁VO₄₀, (e) [PyPS]₅PW₁₀V₂O₄₀, (f) [PyPS]₆PW₉V₃O₄₀ and (g) PyPS

图 1 样品的红外吸收光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of the samples

存在,说明 PyPS 和磷钨钒杂多酸成功完成了离子交换,并分别保留了原来各自的结构。

2.3 催化剂的紫外(UV)表征

在室温下,以去离子水为参比,测定了 3 种杂多酸及其离子液体水溶液的紫外吸收光谱,所得样品的紫外吸收光谱如图 2 所示,从中可以看出,杂多酸及其离子液体在 191~193 和 251~260 nm 范围分别都出现了 Keggin 结构含钨杂多酸的 2 个特征吸收谱带,分别对应端基氧原子 $O_d \rightarrow M$ 、桥氧 $O_b /$

$O_c \rightarrow M$ (其中 $M=W, V$) 的电荷转移跃迁^[25]。与杂多酸相比,相应的杂多酸离子液体的 $O_b / O_c \rightarrow M$ 电荷转移跃迁的紫外吸收峰红移,这也许归因于 PyPS 中的苯环和杂原子 S 的助色效应,使 $O_b / O_c \rightarrow M$ 荷移跃迁能量降低,进一步说明该系列离子液体杂多阴离子的 Keggin 型结构得到了保持,也说明 PyPS 的有机阳离子成功取代了杂多阴离子表面的质子,且二者发生了相互作用。

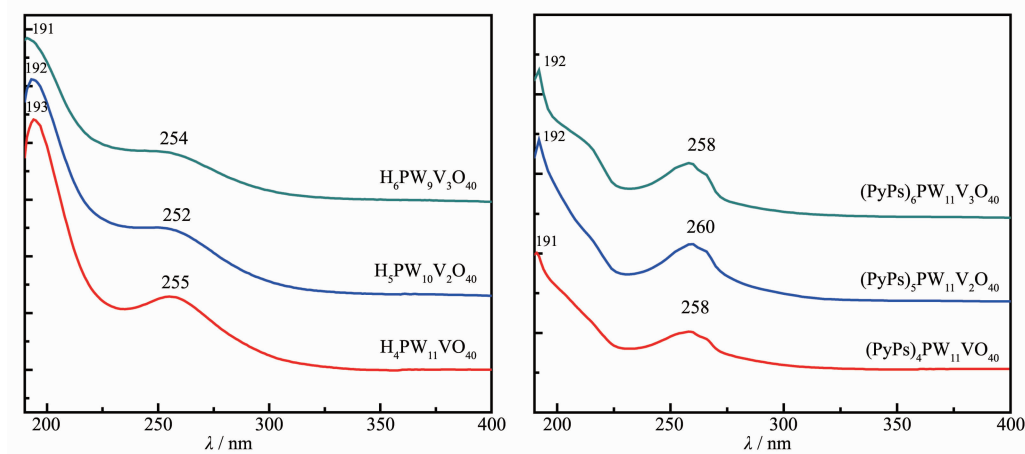


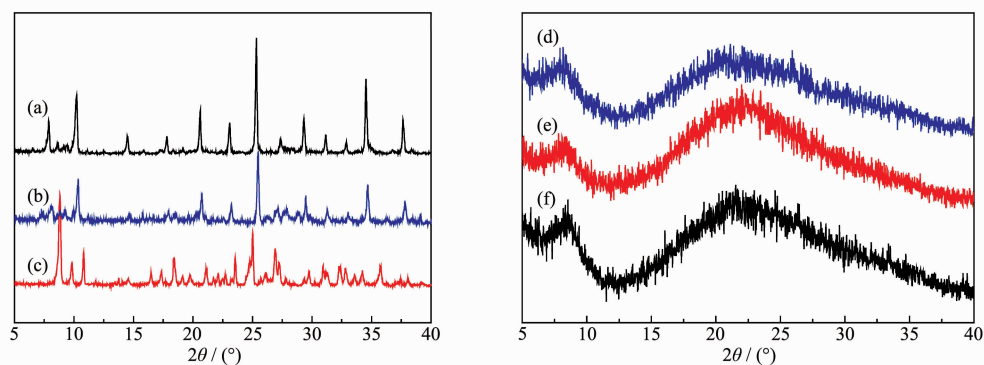
图 2 样品的紫外吸收光谱图

Fig.2 UV spectra of the samples

2.4 X 射线衍射(XRD)表征

图 3 是所得样品的 XRD 图,由图可以看出,杂多酸样品 (a,b,c) 在 $8^\circ \sim 11^\circ$, $18^\circ \sim 22^\circ$, $24^\circ \sim 30^\circ$, $32^\circ \sim 38^\circ$ 范围内出现了 Keggin 结构杂多酸晶体的特征衍射峰,但不同钒原子取代的磷钨酸,峰的个数、强度、位置有所变化,这很可能是 V 原子取代后使晶体的晶面间距产生了一定改变^[18,25]。但杂多酸离子液体的 XRD 图(d,e,f)与杂多酸的 XRD 图有着明显区别,在

低角衍射区 $8^\circ \sim 11^\circ$ 所出现的衍射峰可以认为是杂多酸阴离子结构得到了保持,这说明杂多酸阴离子的一级结构没有变化,但杂多酸离子液体在广角衍射区 22° 附近所出现的弥散峰表明其是一种无定型物质,说明磷钨钒酸表面的氢离子被有机阳离子 PyPS 取代后杂多化合物的二级结构有了明显变化。Wu^[18]通过低角 X 射线衍射分析认为,杂多酸离子液体是一种层状结构的无定形非晶态物质,这一结构



(a) $H_4PW_{11}VO_{40}$, (b) $H_5PW_{10}V_2O_{40}$, (c) $H_6PW_9V_3O_{40}$, (d) $[PyPs]_4PW_{11}VO_{40}$, (e) $[PyPs]_5PW_{10}V_2O_{40}$ and (f) $[PyPs]_6PW_9V_3O_{40}$

图 3 样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the samples

是在杂多阴离子和有机阳离子之间的静电相互作用、氢键作用及范德华力共同作用下形成的。

2.5 热重-差示扫描(TG-DSC)分析

TG-DSC 测定是通过样品的失重率和热量变化,来判定杂多酸及其离子液体的脱水过程、固液相转变、分解过程及其热稳定性。图 4 为代表性样品 $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ 和 $[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ 的热重-差示扫描量热曲线。由 $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ 样品(图 4a)的 TG 曲线可以看出,其在升温过程中主要有 3 步失重,250 °C 以下的失重对应样品表面吸附水分的脱去过程,250~375 °C 之间的失重主要对应质子化水的失去,375~600 °C 之间的失重则可归因结构水的失去和 Keggin

结构的热分解。 $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ 样品的 DSC 曲线中,147.0 °C 的吸热峰和 527.4 °C 处放热峰,分别表示 $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ 表面吸附水的脱水过程和杂多阴离子的分解,这与热重曲线的失重温度相一致。 $[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ (图 4b)的 TG 曲线中,80 °C 前的失重主要归因于样品干燥过程中残留的游离水的脱水,最大的失重主要集中在 300~400 °C,是由样品中有机阳离子分解以及杂多阴离子的分解所致。由 $[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ 的 DSC 曲线可以看出,该样品在 80~120 °C 范围内有较宽的吸热峰,而 80~120 °C 的 TG 曲线几乎没有失重,表明其在加热过程中发生了相转变过程。

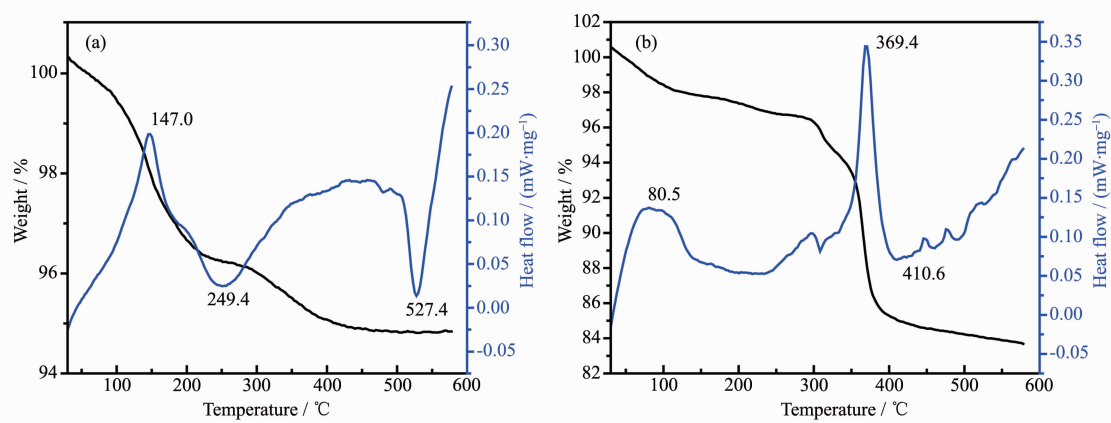


图 4 $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ (a)和 $[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ (b)的热重-差示扫描量热曲线

Fig.4 TG-DSC plots of $\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ (a) and $[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ (b)

2.6 催化剂的酸强度和酸量分析

以正丁胺的乙腈溶液为滴定剂,利用电位滴定方法分析了所制备样品的酸强度,表 1 为不同催化剂的电位滴定结果,记录了它们的起始滴定电位、起始 pH 值、滴定终点时所消耗的滴定体积及酸量。Cid 等^[20]研究认为通过起始滴定电位可以判断杂多

酸的酸强度大小,起始滴定电位 $E_i > 100 \text{ mV}$ 的为极强酸, $0 < E_i < 100 \text{ mV}$ 的为强酸, $-100 < E_i < 0 \text{ mV}$ 的为弱酸。实验中采用一阶微商法确定滴定终点,通过滴定终点时所消耗的正丁胺-乙腈溶液的体积可确定催化剂的总酸量。由表 1 可以看出,8 个所制备的样品的起始滴定电位 $E_i > 100 \text{ mV}$,均为极强酸,按照

表 1 不同催化剂的电位滴定结果

Table 1 Potentiometric titration results of different catalysts

Entry	Catalyst	Initial potential / mV	Initial pH	V_{eq}^a / mL	Acid content / (mmol _{acid} /g _{catalyst})
1	$\text{H}_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$	383	0.54	13.11	1.311
2	$\text{H}_3\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	323	1.42	10.80	1.080
3	$\text{H}_6\text{PW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$	378	0.56	18.09	1.809
4	$[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$	368	0.83	10.40	1.040
5	$[\text{PyPS}]_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	303	1.82	14.41	1.441
6	$[\text{PyPS}]_6\text{PW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$	290	2.04	14.91	1.491
7	$[\text{Py}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_4$	273	2.36	18.15	1.815
8	$[\text{Py}]_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$	199	3.67	13.98	1.398

V_{eq}^a represents the titrant volume consumed at the end point of titration.

酸强度大小排列顺序为杂多酸>磺酸功能化的杂多酸离子液体>未磺酸功能化的杂多酸离子液体,与其各自的起始 pH 值大小规律基本一致。所制备的 8 个催化剂都具有较多的酸量,但酸强度和酸量之间没有正相关关系,以每克催化剂相当于正丁胺的毫摩尔数计算($\text{mmol}_{\text{amin}}/\text{g}_{\text{catalyst}}$),各酸量在 1.040~1.815 之间,总体相差不大。

2.7 催化剂性能评价与分析

在 1.4 所述反应条件下,评价了所制备样品对氯乙酸正戊酯合成反应的催化性能,结果见表 2。由表可以看出,不加催化剂(编号 1)时,酯化率为 75.0%,这和氯乙酸酸性较强有关。三元磷钨钒杂多酸催化剂(编号 2,3,4)的酯化率相当,在 94.8% 左右。以杂多酸为反应催化剂时,由于杂多酸在反应体系中溶解度较大且稳定,加热回流时反应体系为均相,反应结束后反应体系也为均相,这使得产物和催化剂分离较难,不利于催化剂的回收。

三种杂多酸离子液体(编号 6,7,8)的酯化率在 95.0%~97.6% 之间,均高于相对应的杂多酸催化剂,其中 $[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ 的酯化率最高,这也许和离子液体的酸性、温控响应特性以及良好的溶解性有关。为了探究催化剂酸性对酯化率的影响,测定了 2 种未磺酸化的对照催化剂 $[\text{Py}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_4$ 和 $[\text{Py}]_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ (编号 9、10)催化剂的酯化率,结果表明,这 2 种催化剂的酯化率均比相应的磺酸化杂多酸离子液体催化剂(编号 6、7)的酯化率明显降低。这说明,杂多酸离子液体在酯化反应中所表现出更高的催化活性,和其阳离子中的 PyPS 酸性官能团提供了较强的酸性有直接关系。酯催化反应是酸催化机理(图 5),催化活性中心是质子,杂多酸及杂多酸离子

液体酸性较强,在氯乙酸中离解释放出质子 H^+ , H^+ 与氯乙酸中羰基上的氧结合质子化,增强了羰基碳的正电性,有利于醇与其发生亲核加成,而后所形成的中间体失去水,并释放出 H^+ ,得到相应的氯乙酸酯。杂多酸阴离子很容易和生成的正碳离子形成稳定的离子对,降低了反应活化能,使反应更易进行;同时,杂多阴离子存在空隙,反应物氯乙酸和正戊醇都是极性小分子,其反应不仅可以在催化剂表面进行反应,也可以进入催化剂体相内反应(假液相特性),从而使得杂多酸及其杂多酸离子液体的催化活性更强^[6,17,27]。一般而言,酸强度越大,给出质子的能力越强,催化剂酯化性能越高。由表 1 可知,各离子液体的酸强度大小依次为 $[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40} > [\text{PyPS}]_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40} > [\text{PyPS}]_6\text{PW}_9\text{V}_3\text{O}_{40} > [\text{Py}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_4 > [\text{Py}]_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$,这和它们各自的酯化率的大小排序是一致的。

离子液体的熔点受到阴阳离子结构的影响,包括阴阳离子的种类、体积、对称性及阳离子侧链取代基等多种因素影响^[12],杂多阴离子的存在使离子液体催化剂具有较高熔点,但钒取代数目不同,3 种杂多酸离子液体的熔点也不同,其大小依次为 $[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40} > [\text{PyPS}]_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40} > [\text{PyPS}]_6\text{PW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ 。实验表明,120 °C 以下 3 种杂多酸离子液体都能发生温度控制的可逆相变过程,以离子液体做反应催化剂时,在刚刚反应时催化剂为固态,沉在反应器底部,且不溶于反应物氯乙酸和正戊醇中;当温度升至约 60 °C 时,氯乙酸溶解,继续升高温度,杂多酸离子液体融化至液态并渐渐溶于反应体系中,至反应液相温度 120 °C 后,离子液体在氯乙酸和正戊醇体系中能完全溶解,反应体系变成单一的均相(图

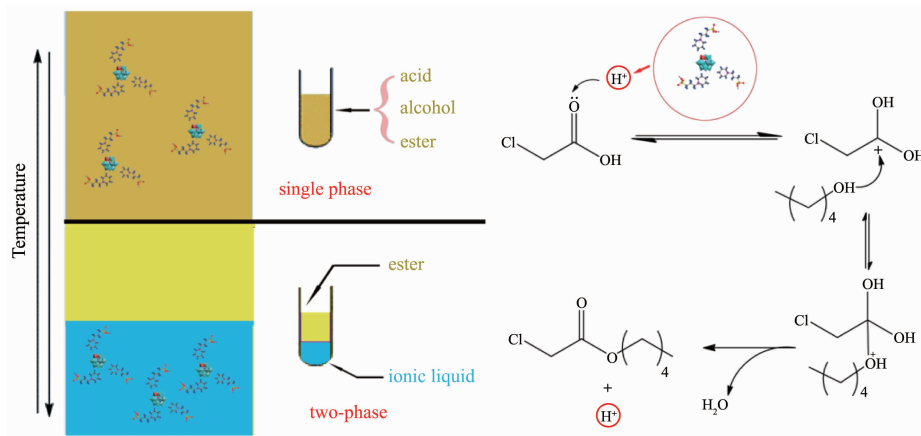


图 5 $[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ 催化氯乙酸的酯化反应过程及反应机理示意图

Fig.5 Esterification reaction processes and mechanism of chloroacetic acid using $[\text{PyPS}]_4\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}$ catalyst

表 2 不同催化剂对氯乙酸和正戊醇酯化反应对比

Table 2 Comparison of various catalysts for the esterification of chloroacetic acid with *n*-pentyl alcohol

Entry	Catalyst	Phenomenon	Esterification rate / %
1	without catalyst	homogenous, colourless	75.0
2	H ₄ PW ₁₁ VO ₄₀	homogenous, yellowish-brown	94.8
3	H ₃ PW ₁₀ V ₂ O ₄₀	homogenous, yellowish-brown	94.6
4	H ₆ PW ₉ V ₃ O ₄₀	homogenous, yellowish-brown	95.0
5	[PyPS] ₄ PW ₁₁ VO ₄₀	phase separation, pale yellow	97.6
6	[PyPS] ₅ PW ₁₀ V ₂ O ₄₀	phase separation, yellow	95.6
7	[PyPS] ₆ PW ₉ V ₃ O ₄₀	phase separation, yellow	95.0
8	[Py] ₄ PW ₁₁ VO ₄	heterogeneous, yellow green	89.0
9	[Py] ₅ PW ₁₀ V ₂ O ₄₀	heterogeneous, yellowish-brown	82.7

Reaction conditions: chloroacetic acid (0.16 mol), *n*-pentyl alcohol (0.192 mol), benzene (10 mL), catalyst (0.2 g), 120 °C, 1.5 h.

5);反应结束后,降低温度至约 50 °C 时,渐渐有杂多酸离子液体固相出现,当冷却至室温时,催化剂基本全部恢复至固态,反应体系变为两相,实现了反应前后可逆的相转变,通过倾倒法就可轻易使反应产物和催化剂得以分离,方便回收(图 5)。由此可以看出,磺酸化杂多酸离子液体兼具杂多酸和离子液体的性质,不仅具有较强 Brønsted 酸性,同时可实现温度控制相转变-酸催化反应,实现了“反应温度时均相反应,低温两相分离”的目的,既保证了均相反应的高催化效率,又便于反应后的催化剂的回收和循环使用。

2.8 酯化反应产物的分析鉴定

酯化反应结束后,冷却反应产物,然后用饱和 Na₂CO₃ 溶液洗涤至中性,再用无水 Na₂SO₄ 干燥过夜,过滤,蒸出苯和未反应的醇,然后继续蒸馏,收集常压下为 160~170 °C 馏分,得到无色透明且具有刺激性气味液体,测定其折光率 $n_D^{20}=1.436\ 2$ 。另通过液

膜法测定其红外光谱(图 S5),出现的 1 758(C=O 的伸缩振动)、1 310 (C-O-C 的反对称伸缩振动)、1 182 cm⁻¹ 峰(C-O-C 的对称伸缩振动)为酯基的特征峰,与文献值^[28]相符,表明所得产物为氯乙酸正戊酯。

2.9 催化剂的重复使用性能

反应结束后,将反应液小心倾出,将 [PyPS]₄ PW₁₁VO₄₀ 催化剂留在三颈瓶内,再加入同样的反应物,在 1.4 所述反应条件下进行催化剂重复使用性能测定。表 3 是催化剂重复使用 4 次的反应结果。可以看出,随着反应次数增加,酯化率有略微降低,这和催化剂反应中有微量溶解损失有关。将重复性实验完成后的催化剂过滤分离、干燥,分别测定其紫外可见光谱、红外光谱(图 S6 和图 S7),发现其特征峰几乎未有变化,表明催化剂具有较好的稳定性。上述结果说明磷钨钒杂多酸离子液体催化剂催化剂回收方便,具有良好的重复使用性能。

表 3 催化剂的重复使用性能

Table 3 Catalytic recycling ability of the [PyPS]₄PW₁₁VO₄₀ catalyst

Catalyst	Esterification rate / %			
	1st	2nd	3rd	4th
[PyPS] ₄ PW ₁₁ VO ₄₀	97.6	94.8	92.2	91.9

3 结 论

所合成的不同钒取代数目的钨钒磷三元杂多酸是具有 Keggin 结构的晶态物质,而磺酸功能化的杂多酸离子液体则是一种具有无定型结构的固态化合物,但其 keggin 结构得到了保持,且具有较强的酸强度及较多的酸量。该离子液体可实现反应

温度控制的相转变,即反应温度时均相反应,低温时两相分离,是一种新型的具有温度响应特性的可逆相变型离子液体催化剂,不仅具有方便回收、重复使用性好、无废酸排放的优点,而且比杂多酸具有更高的酯催化性能,在优化的反应条件下,[PyPS]₄ PW₁₁VO₄₀ 的酯化率可达到 97.6%。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Yadav G D, Thathagar M B. *React. Funct. Polym.*, **2002**, **52** (2):99-110
- [2] Mäki-Arvela P, Salmi T, Sundell M, et al. *Appl. Catal., A*, **1999**, **184**:25-32
- [3] Toukoniitty B, Mikkola J P, Eranen K, et al. *Catal. Today*, **2005**, **100**:431-435
- [4] Kozhevnikov I V. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**(1):171-198
- [5] Alsalmé A, Kozhevnikova E F, Kozhevnikov I V. *Appl. Catal., A*, **2010**, **390**(1/2):219-224
- [6] XU Yu(徐瑜). *Thesis for the Masterate of Hangzhou Normal University*(杭州师范大学硕士论文). **2012**.
- [7] Komintarachat C, Chuepeng S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, **48**:9350-9353
- [8] Hu X T, Zhou Z, Sun D F, et al. *Catal. Lett.*, **2009**, **133**:90-96
- [9] ZHANG Suo-Jiang(张锁江), XU Chun-Ming(徐春明), LÜ Xing-Mei(吕兴梅), et al. *Ionic Liquids and Green Chemistry*(离子液体与绿色化学). Beijing: Science Press, **2009**:1-9
- [10] Dai C, Zhang J, Huang C, et al. *Chem. Rev.*, **2017**, **117**(10): 6929-6983
- [11] Vekariya R L. *J. Mol. Liq.*, **2017**, **227**:44-101
- [12] WANG Jun(王军). *Properties and Applications of Ionic Liquids*(离子液体的性能及应用). Beijing: China Textile and Apparel Press, **2006**:13-15
- [13] HU Chang-Wen(胡长文), HUANG Ru-Dan(黄如丹). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2003**, **19**(4):337-344
- [14] Qiao Y, Ma W, Theyssen N, et al. *Chem. Rev.*, **2017**, **117** (10):6881-6928
- [15] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**:5962-5963
- [16] Xie C, Li H, Li L, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, **151**:847-850
- [17] Leng Y, Wang J, Zhu D R, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**:168-171
- [18] Wu X F, Huang T P, Tong X, et al. *RSC Adv.*, **2015**, **5**(28): 21973-21977
- [19] Wu X F, Wu W, Wu Q Y, et al. *Langmuir*, **2017**, **33**:4242-4249
- [20] Rafiee E, Eavani S. *J. Mol. Liq.*, **2014**, **199**(199):96-101
- [21] Rafiee E, Mirnezami F. *J. Mol. Struct.*, **2017**, **1130**:296-322
- [22] WU Qing-Yin(吴庆银). *Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry*(现代无机合成与制备化学). Beijing: Chemical Industry Press, **2010**:85-87
- [23] Domaille P J, Hervéa, G, Téazéa A. *Inorg. Synth.*, **2007**, **27**: 96-104
- [24] WANG Xin-Ping(王新平), WU Qing-Yin(吴庆银). *Speciality Petrochemicals*(精细石油化工), **1991**, **5**:31-34
- [25] Wu X F, Tong X, Wu Q Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**:5780-5784
- [26] Cid R, Pecchi G. *Appl. Catal.*, **1985**, **14**:15-21
- [27] XIE Wen-Hua(谢文华), YE Xing-Kai(叶兴凯), YANG Xiang-Guang(杨向光), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **1996**, **12**(3):299-302
- [28] YANG Shui-Jin(杨水金), YU Xie-Qing(余协卿), LIANG Yong-Guang(梁永光), et al. *Speciality Petrochemicals*(精细石油化工), **2003**, **1**:1-4