

文章编号:0253-9950(2010)02-0093-06

氯铝酸离子液体催化合成 *t*-BAMBP

肖 艳,王武尚,李 华

西北核技术研究所,陕西 西安 710024

摘要:4-叔丁基-2-(α -甲基苄基)苯酚(*t*-BAMBP)是分离纯化 Rb 和 Cs 的萃取剂,应用 *t*-BAMBP 的萃取色谱法分离流程简便、高效,对 Cs 的去污系数大于 10^6 ,Rb 的化学回收率大于 80%。以前 *t*-BAMBP 的合成方法是以对叔丁基苯酚和苯乙烯为起始原料,Lewis 酸催化。为了改进反应条件,提高产率,以对叔丁基苯酚和苯乙烯为起始原料,以氯铝酸离子液体作催化剂,合成了 *t*-BAMBP。通过对此烷基化反应的研究,考察了离子液体的组成和用量、反应时间、反应温度以及反应物配比等主要参数对 *t*-BAMBP 生成的影响,结果表明,氯铝酸离子液体([BuMeIm]Br-AlCl₃)对合成 *t*-BAMBP 的烷基化反应具有良好的催化作用;最佳反应条件为:反应物 4-特丁基苯酚和苯乙烯摩尔比为 1 : 1.2,离子液体催化剂的组成 $x(\text{AlCl}_3) = 0.67$,离子液体用量为 1 : 0.10(4-特丁基苯酚/离子液体摩尔比),加热 60 °C 以上反应 5 min;在最佳反应条件下,*t*-BAMBP 的产率可达 40.6%。

关键词:*t*-BAMBP;烷基化反应;氯铝酸离子液体;催化剂

中图分类号:O643.32 **文献标志码:**A

Synthesis of *t*-BAMBP in Chloride-Aluminium (III) Chloride Ionic Liquids

XIAO Yan, WANG Wu-shang, LI Hua

Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

Abstract: The 4-tert-butyl-2-(α -methylbenzyl) phenol (*t*-BAMBP) is used for the separation of Rb and Cs by means of extraction-chromatography. The radiochemical separation procedure of Rb is simple and efficient. Decontamination factor for Cs is more than 10^6 , and recovery ratio for Rb is more than 80%. Traditionally, the *t*-BAMBP was synthesized based on p-tert-butylphenol and styrene as raw material, Lewis acid as catalyst. In order to improve the reactive condition and increase the yield of *t*-BAMBP, the ionic liquid, chloride-aluminium (III) chloride, was used as catalyst. The alkylation had been investigated, and higher conversion was obtained. The effects of catalyst composition and quantity, reaction temperature and time, ration of reactant were studied. The results show that the ionic liquids have better catalytic performance for the title reaction. The optimal synthetical conditions are as follows: in the reaction, the mole fraction of $x(\text{AlCl}_3)$ in ionic liquid is 0.67, the mole ratio of ionic liquid is 1 : 0.10 (4-tert-butylphenol/catalyzer), the reaction time is 5 min, the reaction temperature is above 60 °C and the mole ratio of reactants is 1 : 1.2(4-tert-butylphenol/styrene). At the

optimum conditions, yield of *t*-BAMBP is 40.6%.

Key words: *t*-BAMBP; alkylation; chloride-aluminium (III) chloride ionic liquid; catalyst

4-叔丁基-2-(α -甲基苄基)苯酚(*t*-BAMBP)是分离纯化 Ru 和 Cs 的萃取剂,应用 *t*-BAMBP 的萃取色谱法分离流程简便、高效,对 Cs 的去污系数大于 10^6 ,Ru 的化学回收率大于 80%,已应用于熔岩样品中 Ru、Cs 的分离^[1]。*t*-BAMBP 传统的合成方法^[2]以对叔丁基苯酚和苯乙烯为起始原料,Lewis 酸催化,通过 Friedel-Crafts 烷基化反应完成。但是这种合成方法存在一些缺点,最主要的是产率较低、反应条件较难控制等。因此,有必要寻找一种新的方法合成 *t*-BAMBP。

离子液体又称室温离子液体,是指在室温条件下只有离子存在、没有分子的液态化合物,其蒸汽压近似等于零,具有不挥发、不易燃、液相存在温度范围宽、自身无配位能力等特点。氯铝酸室温离子液体是由 1-烷基吡啶或 1-甲基-3-烷基咪唑季铵盐和 AlCl_3 形成的室温下为液态的盐类,作为一种新的、对环境友好的溶剂和催化剂体系,已开始得到认可并广泛使用^[3-7]。这种离子液体的一大优点是 AlCl_3 与有机季铵盐的比例可以在很大范围内调节,使离子液体可以具有 Lewis 碱性、Lewis 酸性、甚至超强酸性^[8]。所以,氯铝酸离子液体可用作 Friedel-Crafts 反应的催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

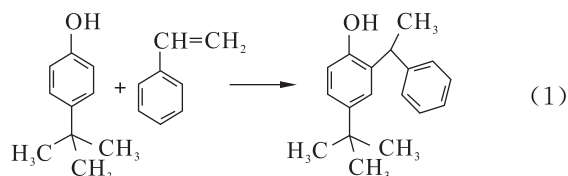
1-甲基咪唑(1-methylimidazole),纯度 99%,比利时 ACROS 公司;溴代正丁烷,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;无水氯化铝,纯度 99%,天津市纵横兴工贸有限公司化工试剂分公司;4-叔丁基苯酚(4-tert-butylphenol)、纯度 97%,苯乙烯、纯度 99%,比利时 ACROS 公司;正庚烷,分析纯,西安富力化学厂;乙酸乙酯,分析纯,西安化学试剂厂。

Necolet-170SX 傅立叶红外仪,美国 Necolet 公司;Avance 500 MHz 核磁共振仪,美国 Bruker 公司;TrisGC2000 质谱仪,美国 Finnigan 公司;Perkin-Elmer 240-C 型元素分析仪,美国 PE 公司;HP-6890 气相色谱仪,HP-5 毛细管柱,美国 Agilent 公司。

1.2 *t*-BAMBP 的合成

1.2.1 合成原理 *t*-BAMBP 的合成路线是以 4-

叔丁基苯酚和苯乙烯为原料,通过 Friedel-Crafts 反应(式(1))来完成。



在这个反应中, α -甲基苄基进入羟基的邻位,生成 *t*-BAMBP。 α -甲基苄基也可以进入叔丁基的邻位生成副产物。由于产物比较复杂,因此需要对反应条件进行优化,以提高产率。

1.2.2 Lewis 酸催化合成 *t*-BAMBP 在一个 50 mL 烧瓶中加入 4-叔丁基苯酚 6.0 g(0.04 mol)、苯乙烯 5.0 mL(0.043 mol)以及 0.6 mL 磷酸,加热 120 °C 连续搅拌反应 8 h,停止反应,冷却后反应液为浅黄色粘稠液体。反应液中加入 25 mL 正己烷,转入分液漏斗,用水将有机相洗至中性。旋转蒸发除去正己烷,用硅胶柱层析分离(V (正己烷): V (二氯甲烷)=50:50),旋转蒸发除去溶剂,得无色产物 1.86 g,经鉴定为 *t*-BAMBP。

1.2.3 [BuMeIm]Br- AlCl_3 离子液体催化合成 *t*-BAMBP

1) 氯铝酸离子液体的合成

(1) 1-丁基-3-甲基咪唑溴化物([BuMeIm]Br)的合成

反应瓶中加入 1-甲基咪唑 4.1 g、溴代正丁烷 7.2 g,于 80 °C 下搅拌反应 7 h。停止反应后,冷却至室温,然后加入少量乙酸乙酯,放入冰箱过夜(4 °C),有白色晶体析出。抽滤,乙酸乙酯洗涤,40 °C 下真空干燥,得白色固体产物 [BuMeIm]Br 10.1 g,产率 92.2%。

(2) [BuMeIm]Br- AlCl_3 离子液体的合成

反应瓶中加入一定量的正庚烷,在氮气保护下,将准确称量的不同摩尔比的 [BuMeIm]Br 和无水 AlCl_3 在正庚烷中搅拌混合,加热至 80 °C,反应 2 h,得棕色 [BuMeIm]Br- AlCl_3 离子液体,密封待用。通过调节加入的无水 AlCl_3 的摩尔数,制备不同配比的离子液体, AlCl_3 的摩尔分数 $x(\text{AlCl}_3)$ 为 AlCl_3 摩尔数占 AlCl_3 和 [BuMeIm]Br 的总摩尔数之比。

2) [BuMeIm]Br-AlCl₃ 离子液体催化合成 *t*-BAMBP

反应瓶中加入一定量的 4-特丁基苯酚、正庚烷和离子液体,恒定反应温度,搅拌下缓慢滴加苯乙烯,搅拌反应一段时间。停止反应,静置,反应液分层,分出有机相,经洗涤、干燥后,旋蒸除去溶剂,得浅黄色粘稠状液体,即为 *t*-BAMBP 的粗产物。用硅胶柱层析分离(*V*(正己烷):*V*(二氯甲烷)=50:50),旋转蒸发除去溶剂,得无色产物即为 *t*-BAMBP。

1.3 产物的表征

t-BAMBP 的表征包括元素分析、红外(IR)、核磁共振(¹H NMR 和¹³C NMR)以及质谱(GC-MS)分析。

1.4 条件实验的产物分析

条件实验粗产物的分析采用 HP-6890 气相色谱仪进行。色谱分析条件为:30 m 长 HP-5 毛细管柱;FID 检测器;分流进样,分流比 40:1;进样口温度 280 °C,检测器温度 300 °C;升温程序为:40 °C 开始以 30 °C/min 的升温速率升至 280 °C,保持 4 min。用修正面积归一化法确定反应后系统内各组分的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 *t*-BAMBP 的表征

元素分析结果,以 C₁₈H₂₂O 计(括号内为理论值):C,84.35%(84.99%);H,8.72%(8.66%)。

红外光谱(KBr)分析结果: $\sigma(-C(CH_3))=1\ 260\text{ cm}^{-1}$; $\sigma(-O-H)=3\ 500\text{ cm}^{-1}$ (与文献[2]吻合)。同时,818 cm⁻¹为苯环 1,2,4 三取代的特征峰,说明反应物 4-特丁基苯酚(1,4 取代)转化为目标产物 *t*-BAMBP(1,2,4 取代)。

¹H NMR 分析结果(δ , CDCl₃, 400 MHz)如下:1.28(9H, s, -CH₃);1.60~1.62(3H, m, -CH₃);4.33~4.35(1H, m, -CH-);6.59~6.61(1H, m, Ar-H);7.07~7.28(7H, m, Ar-H)。

GC-MS 分析结果(*m/z*):以 C₁₈H₂₂O 计,254 (M⁺),255(M⁺+1)。在质谱图中可找到 254(M⁺),255(M⁺+1)。*t*-BAMBP 粗产物的两个主要副产物的质谱图上均有 358 碎片峰,推断副产物可能是 4-特丁基苯酚的苯环上反应上了 2 个苯乙烯,且互为异构体,以 C₂₆H₃₀O 计,358 为(M⁺+1)的峰。

2.2 *t*-BAMBP 的合成条件优化

2.2.1 Lewis 酸催化合成 *t*-BAMBP 根据文

献,最佳反应条件^[2,9]为:以浓磷酸为催化剂,反应物苯烯比(4-特丁基苯酚与苯乙烯摩尔比)为 1:1.2,催化剂用量(4-特丁基苯酚/浓磷酸催化剂摩尔比)为 1:0.26,加热 125~143 °C 反应 3 h,反应生成的 *t*-BAMBP 产率最高。在本实验中,按照文献最佳反应条件进行反应,*t*-BAMBP 产率为 18.3%。

2.2.2 [BuMeIm]Br-AlCl₃ 离子液体催化合成 *t*-BAMBP 的条件优化

根据实验情况,对影响合成反应的条件:离子液体催化剂的组成及用量、反应时间、反应温度以及反应物配比等条件进行优化。在进行合成条件的优化时,所使用的数据是未经硅胶柱层析分离的 *t*-BAMBP 粗产物经 Agilent HP 6890 型气相色谱仪分析得到。

1) 离子液体催化剂的组成对反应的影响

以不同摩尔分数的 AlCl₃、即不同 *x*(AlCl₃) 制备出离子液体催化剂,反应物苯烯比为 1:1.2,离子液体用量(4-特丁基苯酚/离子液体摩尔比)为 1:0.10,常温(20 °C)反应 30 min,考察不同 *x*(AlCl₃) 对反应的影响。反应结束后,反应体系中各主要反应物与产物质量分数(ω)列于表 1。表 1 中所列的副产物 1、2 是反应的主要副产物。根据产物的表征结果分析,副产物 1、2 可能是 4-特丁基苯酚的苯环上反应上了 2 个苯乙烯,互为异构体。从表 1 可见,当 *x*(AlCl₃) \leq 0.5 时,离子液体没有催化性能,基本不生成 *t*-BAMBP;当离子液体中 *x*(AlCl₃)=0.67 时,产物 *t*-BAMBP 的质量分数较高;之后随着 *x*(AlCl₃) 的增加,生成 *t*-BAMBP 的质量分数没有明显变化,因此选择 *x*(AlCl₃)=0.67 为最佳条件。在氯铝酸离子液体中,当参与合成的 AlCl₃ 的摩尔分数 *x*(AlCl₃) 由小于 0.5 到等于 0.5 再到大于 0.5 时,离子液体中的阴离子就相应的由以 Cl⁻ 为主逐步变至以 AlCl₄⁻ 为主,再转化为以 Al₂Cl₇⁻ 为主,离子液体也分别呈碱性、中性和酸性。Friedel-Crafts 烷基化反应中,催化剂的活性与其酸性有关,酸性越大则催化剂的活性越大。以 4-特丁基苯酚和苯乙烯为起始原料合成 *t*-BAMBP 的反应是 Friedel-Crafts 烷基化反应,因此反应的结果与催化剂的酸性密切相关,实验结果与反应原理一致。

2) 离子液体用量(*r*)对反应的影响

反应物苯烯比为 1:1.2,在一定量的反应物中加入不同量的 *x*(AlCl₃)=0.67 的离子液体,常温(20 °C)反应 30 min 条件下,考察离子液体用量

r 对反应的影响。反应结束后,反应体系中各主要反应物与产物质量分数列于表 2。由表 2 可以看到, r 对反应有较大的影响,随着 r 的增加,反应产率有所提高;当 r 增至一定值后,再增加则反应产率变化不大。因此选择合适的离子液体用量为 $r=1:0.10$ 左右。

3) 反应时间对反应结果的影响

以 $x(\text{AlCl}_3)=0.67$ 的离子液体为催化剂,反应物苯烯比为 $1:1.2$, $r=1:0.10$, 常温 ($20\text{ }^\circ\text{C}$)

反应,反应时间分别为 5、10、20、30、60 min,考察不同反应时间对反应结果的影响。反应结束后,反应体系中各主要反应物与产物质量分数列于表 3。从表 3 可以看出,反应时间对 t -BAMBP 的生成影响不明显,说明氯铝酸离子液体催化剂的活性比较高,催化合成 t -BAMBP 的 Friedel-Crafts 烷基化反应速度很快,反应 5 min 即可得到较高的产率,选用 5 min 为最佳反应时间。

表 1 离子液体中 $x(\text{AlCl}_3)$ 对反应的影响
Table 1 Effect of $x(\text{AlCl}_3)$ in ionic liquid on reaction

$x(\text{AlCl}_3)$	$w/\%$				
	4-特丁基苯酚 (4-tert-butylphenol)	苯乙烯 (Styrene)	t -BAMBP	副产物(Byproducts)	
				1	2
0.35	62.57	21.37	1.22	0.13	0.11
0.50	66.45	22.57	1.65	2.41	2.01
0.55	63.28	25.63	2.37	2.82	1.70
0.60	38.34	33.16	11.04	6.92	5.16
0.65	26.70	1.68	33.09	19.09	14.42
0.67	18.43	0	33.59	25.69	19.63
0.70	18.20	0	33.35	25.15	19.09
0.75	18.07	0	33.43	25.68	19.38

表 2 不同离子液体用量对反应的影响
Table 2 Effect of mole of ionic liquid on reaction

r	$w/\%$				
	4-特丁基苯酚 (4-tert-butylphenol)	苯乙烯 (Styrene)	t -BAMBP	副产物(Byproducts)	
				1	2
$1:0.04$	11.45	0	29.13	31.90	26.33
$1:0.07$	19.80	0	31.61	28.26	21.18
$1:0.10$	18.43	0	33.59	25.69	19.63
$1:0.13$	18.62	0	33.26	25.21	18.90
$1:0.18$	18.35	0	33.42	25.61	19.27

表 3 不同反应时间对反应的影响
Table 3 Effect of reaction time on the reaction

t/min	$w/\%$				
	4-特丁基苯酚 (4-tert-butylphenol)	苯乙烯 (Styrene)	t -BAMBP	副产物(Byproducts)	
				1	2
5	8.03	0	37.77	26.07	20.48
10	8.54	0	37.56	25.60	21.28
20	7.94	0	37.49	24.89	19.92
30	7.93	0	37.50	25.01	20.04
60	7.55	0	36.17	25.08	20.22

4) 反应温度对反应结果的影响

以 $x(\text{AlCl}_3)=0.67$ 的离子液体为催化剂,反应物苯烯比为 $1:1.2$, $r=1:0.10$, 在反应时间 5 min 的条件下,考察不同反应温度对反应结果的影响。反应结束后,反应体系中各主要反应物与产物质量分数列于表 4。从表 4 可以看出,反应温度对 *t*-BAMBP 的生成也有影响,在 $20\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内,*t*-BAMBP 的产率随反应温度的上升而增加。因为 4-特丁基苯酚是固体,在常温下

不能溶解于溶剂正庚烷中,温度上升至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以上才能完全溶解,因此在加热后反应产率增加。对本反应来说,最佳反应温度选择 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 左右即可。

5) 反应物配比对反应的影响

$x(\text{AlCl}_3)=0.67$, 在一定量的反应物中加入 $r=1:0.10$ 的离子液体,加热 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 5 min, 考察反应物苯烯比对反应的影响。反应结束后,反应体系中各主要反应物与产物质量分数列于表 5。

表 4 不同反应温度对反应的影响
Table 4 Effect of temperature on reaction

$\theta/^\circ\text{C}$	$w/\%$				
	4-特丁基苯酚 (4-tert-butylphenol)	苯乙烯 (Styrene)	<i>t</i> -BAMBP	副产物(Byproducts)	
				1	2
20	10.30	0	37.55	27.29	20.77
40	11.96	0	40.51	27.97	22.49
60	11.37	0	43.40	26.94	22.52
80	10.29	0	45.02	25.33	21.82
100	10.17	0	45.10	24.52	21.53

表 5 不同苯烯比对反应的影响
Table 5 Effect of mole ratio of reactants on reaction

r	$w/\%$				
	4-特丁基苯酚 (4-tert-butylphenol)	苯乙烯 (Styrene)	<i>t</i> -BAMBP	副产物(Byproducts)	
				1	2
$1:1.0$	17.79	0	41.92	18.21	14.93
$1:1.1$	15.19	0	43.92	21.23	17.41
$1:1.2$	10.05	0	45.14	24.54	21.50
$1:1.5$	8.56	0	31.68	30.84	25.70
$1:1.8$	6.46	0	29.50	29.23	24.50
$1:2.0$	1.36	0	9.74	18.04	15.77

从表 5 结果可以看出,反应物苯烯比对反应结果影响很大。随苯乙烯用量增加,*t*-BAMBP 的产率增加,当苯烯比为 $1:1.2$ 时,*t*-BAMBP 的产率最大,此结果与文献[9]一致。之后再增加苯乙烯的用量,*t*-BAMBP 的产率下降。而副产物 1、2 随苯乙烯用量增加产率变化的趋势与 *t*-BAMBP 不一致,首先副产物 1、2 随苯乙烯用量增加产率上升,在反应物配比为 $1:1.5$ 时,产率最大,之后再增加苯乙烯的用量,副产物 1、2 的产率也下降。

当反应物配比为 $1:2.0$ 时,*t*-BAMBP 和副产物 1、2 的产率都很小,产生其它很多副产物。

6) [BuMeIm]Br-AlCl₃ 离子液体催化合成 *t*-BAMBP 的产率确定

在一个 50 mL 烧瓶中加入 4-特丁基苯酚 3.0 g(0.02 mol)、离子液体 0.5 g(0.002 mol)以及 10 mL 正庚烷,搅拌下滴加入苯乙烯 2.8 mL(0.024 mol),加热 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 左右反应 5 min。停止反应,静置,反应液分层,分出有机相,经洗涤、干燥

后,旋蒸除去溶剂,得浅黄色粘稠状液体,即为 *t*-BAMBP 的粗产物。用硅胶柱层析分离($V(\text{正己烷}) : V(\text{二氯甲烷}) = 50 : 50$),旋转蒸发除去溶剂,得无色产物 *t*-BAMBP 2.06 g,产率 40.6%。

3 结 论

本工作对氯铝酸室温离子液体催化剂合成 *t*-BAMBP 的烷基化反应进行了研究,根据实验结果得出以下结论:

(1) 采用 Lewis 酸催化法,按照文献的最佳反应条件,*t*-BAMBP 产率为 18.3%;

(2) 以 1-甲基咪唑、溴代正丁烷和无水氯化铝合成的 [BuMeIm]Br-AlCl₃ 离子液体对 4-特丁基苯酚生成 *t*-BAMBP 的烷基化反应具有良好的催化作用;

(3) [BuMeIm]Br-AlCl₃ 离子液体催化剂合成 *t*-BAMBP 的最佳反应条件为:反应物 4-特丁基苯酚和苯乙烯摩尔比为 1 : 1.2 时,离子液体催化剂的组成 $x(\text{AlCl}_3) = 0.67$,离子液体用量为 $r = 1 : 0.10$,加热 70 °C 左右反应 5 min,反应生成的 *t*-BAMBP 产率最高,可达 40.6%;

(4) 随着各个影响 *t*-BAMBP 生产参数的改变,副产物的产率也发生变化,但是不能有效控制副产物的生成。

参考文献:

[1] 王武尚,侯瑞琴,陈莉云. *t*-BAMBP 萃取色谱法分离

铷、铯的研究[J].核化学与放射化学,1999,21(2): 110-114.

[2] Egan B Z, Arnold W D. The Purity, Properties, and Analytical Determination of 4-Sec-Butyl-2-(α -Methylbenzyl) Phenol[J]. Analytical Chemistry, 1966, 38(7): 950-952.

[3] Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids Solvents for Synthesis and Catalysis[J]. Chem Rev, 1999, 99(8): 2 071-2 083.

[4] Wilkes J S, Zaworotko M J. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids [J]. Chem Commun, 1992, 9: 965-966.

[5] Gordon C M, Mclean A J. Photoelectron Transfer From Excited-State Ruthenium (III) Tris (Bipyridyl) to Methylviologen in an Ionic Liquid[J]. Chem Commun, 2000, 15: 1 395-1 396.

[6] Karodia N, Guise S, Newlands C. Clean Catalysis With Ionic Solvents-Phosphonium Tosylates for Hydroformylation[J]. Chem Commun, 1998, 21: 2 341-2 342.

[7] Earle M J, McCormac P B, Seddon K R. Regioselective Alkylation in Ionic Liquids[J]. Chem Commun, 1998, 20: 2 245-2 246.

[8] Boon J A, Levisky J A, Pflug J L. Friedel-Crafts Reaction in Ambient Temperature Molten Salts[J]. J Org Chem, 1986, 51(4): 480-483.

[9] 李仲清. *t*-BAMBP 的合成研究[J].精细与专用化学品,2005,13(12):20-21.