

投稿類別：化學類

篇名：

對環境友好的新型催化劑
以利用芳基咪唑鎓離子液體催化合成酯類化合物為例

作者：

曾紹恩。建功高中。高三7班

指導老師：

羅順原教授
李美璇老師

壹、前言

一、研究動機

由於人類對能源的需求不斷地增長，尋找化石燃料的替代品變得日益重要。我們決定以此為出發點，查詢是否有兼具環保、高價值的燃料，在查詢文獻的過程中發現生質柴油可由植物油通過游離脂肪酸(Park, Lee, Kim, Lee, Lee, 2008)和動物脂肪通過甘油三酸的酯交換反應(Yan, DiMaggio, Mohan, Kim, Salley, Simon Ng, 2010)製備而得。與化石燃料相比，生質柴油容易生產且具有經濟競爭力，並且更容易合成。

另外，短碳鏈的酯類化合物通常具有獨特的香味（葉名倉，2011），使得這些酯類在食品和製藥行業中也具有更重要的用途(Berger, de Bont, Eggink, da Fonseca, Gehrke, Gros, et al, 1999)。由於由植物和動物中可形成香精酯的存量不大，因此要靠天然萃取來應付食品業及工業所需是不實際的。為了進行這類反應通常會使用溫和的反應條件，並要具有很高的專一性和減少反應的副反應，同時也要避免複雜的分離技術，從而生產出高純度的具香味的酯類化合物(Gatfield, 1995)。。

為此，我們想要開發一種對環境友善的離子液體催化劑來進行酯化反應，目前透過化學資料庫 Scifinder 找尋相關的文獻發現，以往當作催化劑的固體酸（例如磷鎢酸）和強腐蝕性的液體無機酸（例如硫酸、三甲基矽烷對苯甲磺酸等）已廣地應用於製備酯類化合物。但是，由於均相酸會在反應中分解，並且在反應後需要用大量的鹼進行平衡，這將對環境造成不利(Throat, Yadav, Yadav, 1992)。而固體酸催化劑具有容易失活和消耗產品等缺點，從而限制了其應用(Okuhara, 2002)，因此讓我們想進一步開發對環境友善的離子液體作為酯化反應的催化劑。

二、研究目的

- (一) 深入了解並學習酯化反應。
- (二) 探討在酯化反應中，芳基咪唑鎊離子液體是否可做為合適的催化劑。
- (三) 找出進行酯化反應時芳基咪唑鎊離子液體的最小當量數及該反應的最高產率。
- (四) 研究以月桂酸與甲醇作為起始物，來進行酯化反應並研究其過程與原理。

貳、正文

一、研究過程與方法

(一) 研究方法

離子液體由於無蒸氣壓，具有出色的溶解性，並且能夠藉由改變結構進而改變其密度，溶解度等物理性質。這些性質已引起科學家的興趣。在本研究中，藉由新型的布忍斯特酸性離子液體，我們可將其作為酯化反應的催化劑和溶劑(Cole, Jensen, Ntai, Tran, Weaver, Forbes, Davis, 2002)。在酯化反應中所形成的水，會充分溶解離子液體。此時，離子液體和水形成一相，而酯化化合物則由於比重較低而會在水層的上層。因此，可以容易地將酯類產物（上層）與催化劑及水（下層）區別開來。離子液體的使用同時也避免了使用揮發性有機溶劑，通常於一般酯化反應時，利用揮發性有機溶劑須於酯化反應後進行移除。在此，當作催化劑的離子液體同時也可以替代傳統揮發性溶劑，使得本酯化反應更加地環保。在這系列的研究中，我們利用實驗室以開發出來的離子液體應用於月桂酸與甲醇作為我們進行酯化反應的測試，並加以研究其結構與活性關係。

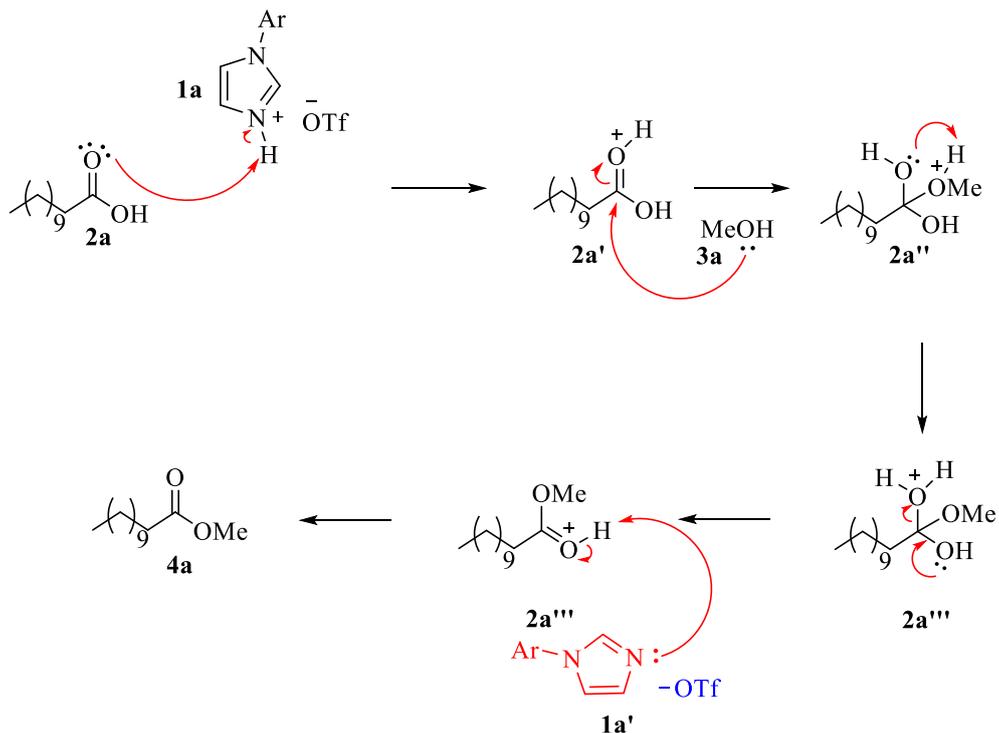
(二) 反應機構

化學反應往往可分解成數個單一步驟之和，每個單一步驟反應都稱為基本反應，而這一系列的基本反應之集合為反應機構。反應機構為說明化學變化中反應物逐步變成生成物的過程，其中標明了反應中每一步轉化的過程，包括其中之反應中間體、電子的轉移、鍵結的形成、斷裂等，儘管如此，仍然需要做實驗來驗證。

(三) 本研究之反應機構說明

首先，加入的離子液體 **1a** 與月桂酸 **2a** 會先進行反應，月桂酸 **2a** 上的氧具有孤對電子會先將離子液體 **1a** 上的質子進行拔掉，接著產生月桂酸中間體 **2a'**；緊接著高活性的中間體 **2a'** 再與甲醇 **3a** 作用形成第二中間體 **2a''**，再接著 **2a''** 上的 OH 上的孤對電子再進行氫轉移而可得到中間體 **2a'''**，此時 **2a'''** 上具有好的離去基團 (H_2O)，當離去基 H_2O 離去時會形成中間體 **2a''''**，最終中間體 **2a''''** 上多餘的質子被拔除而形成我們的預期產物 **4a**。

對環境友好的新型催化劑
以利用芳基咪唑鎊離子液體催化合成酯類化合物為例



圖一：酯化反應的反應機構（資料來源：自製）

二、實驗方法

（一）實驗藥品

氫氣、離子液體、月桂酸、甲醇、乙醚、硫酸鎂、去離子水、飽和食鹽水溶液。

（二）實驗器材

量筒、試管、針筒、封管反應瓶、抽氣過濾瓶、秤量紙、TLC 片、濾紙、筆、尺、鑷子、針頭、廣用夾、藥勺、磁石、氣球、毛細管、漏斗、布式漏斗、血清塞、打火機、電子秤、真空幫浦、抽氣櫃、核磁共振儀、磁石攪拌器（加熱型）。

（三）實驗步驟

於封管反應瓶中加入磁石、月桂酸、甲醇和離子液體，然後在特定溫度下持續攪拌下進行一定時間進行酯化反應。當反應完成後，首先將殘餘物冷卻並保持靜止，其中反應混合物會變為兩相。利用乙醚和去離子水萃取反應混合物，將未反應的醇在水中除去。通過液/液-傾析法可以簡單地分離出主要含有月桂酸甲酯的上層液，緊接著硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮，上真空，之後即可得純的月桂酸甲酯。下層相則是離子液體和水的混合物，除去水後可以重複使用。

對環境友好的新型催化劑
以利用芳基咪唑鎘離子液體催化合成酯類化合物為例

表二：不同離子液體對月桂酸 2a 與甲醇 3a 的酯化反應影響

編號	甲醇 當量數	催化劑 當量數	溫度	時間 (h)	產率 (%)
1	7	1a (0.20)	80 °C	4	98%
2	7	1b (0.20)	80 °C	4	92%
3	7	1c (0.20)	80 °C	4	90%
4	7	1d (0.20)	80 °C	4	88%
5	7	1e (0.20)	80 °C	4	94%
6	7	1f (0.20)	80 °C	4	90%

(資料來源：自製)

首先我們測試了一系列實驗室合成過的離子液體 (1a-1f)，用來比較不同的離子液體作為酸性催化劑在酯化反應中的催化活性表現。對 2a 和 3a 的初步研究確定了最佳條件，將結果表列於表二。表二中具有布忍斯特酸的離子液體 1a-1f 的研究表明了 1a 是酯化反應的最佳催化劑，在 80°C 下進行反應可得到 4a 產物為 98% 的高產率 (編號 1)。若是與 1a 相比，離子液體 1b-1f (編號 2 ~ 6) 所顯示的活性則略低，這很可能是因為它們的酸度較弱所呈現出來的成果。由此可推測離子液體 1a 是這些離子液體再進行酯化反應的最佳催化劑，因此我們將繼續使用離子液體 1a 來確認催化劑在酯化反應中的作用與所扮演的角色。

表三：不同當量催化劑對月桂酸 2a 與甲醇 3a 的酯化反應影響

編號	甲醇 當量數	催化劑 當量數	溫度	時間 (h)	產率 (%)
7	7	1a (0.10)	80 °C	4	85%
8	7	1a (0.35)	80 °C	4	98%

(資料來源：自製)

對環境友好的新型催化劑
以利用芳基咪唑鎓離子液體催化合成酯類化合物為例

緊接著我們繼續探討該反應在 80 °C，月桂酸、7 當量的甲醇與 0.10 至 0.35 當量的催化劑下進行 4 小時酯化反應（編號 1 及編號 7 ~ 8）。我們發現月桂酸甲酯的產率會隨著催化劑的增加而增加。在所測試的許多實驗中，我們發現若僅使用 0.20 當量的離子液體 1a 時，月桂酸甲酯的產率高達 98%（編號 1），這是我們目前找到最好產率與最少離子液體當量數的實驗。若使用較大量的催化劑（0.35 當量），其產率與 0.20 當量的離子液體催化劑的產率相同。我們認為離子液體 1a 在最小的催化劑量（0.10 當量）下，即可有系統地催化月桂酸與甲醇以進行酯化反應。

表四：不同當量催化劑對月桂酸 2a 與甲醇 3a 的酯化反應影響

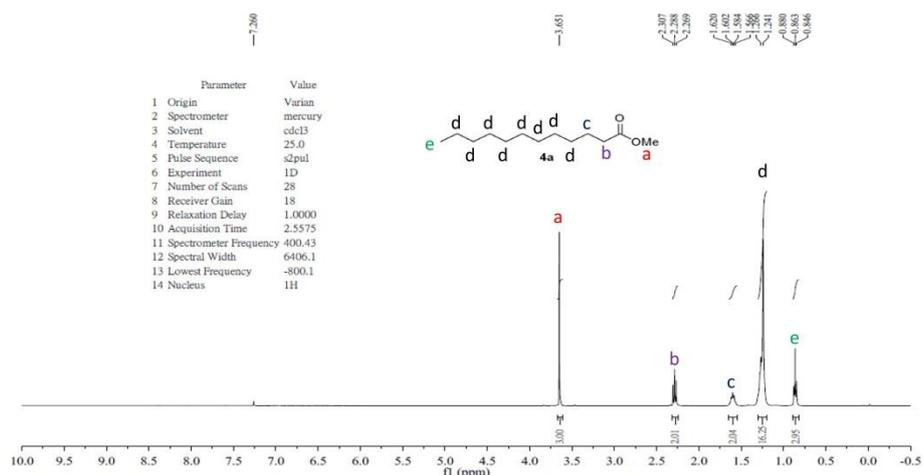
編號	甲醇當量數	催化劑當量數	溫度	時間 (h)	產率 (%)
9	7	1a (0.20)	70 °C	4	95%
10	7	1a (0.20)	90 °C	4	97%
11	7	1a (0.20)	80 °C	2	93%
12	7	1a (0.20)	80 °C	5	98%
13	10	1a (0.20)	80 °C	4	98%
14	5	1a (0.20)	80 °C	4	91%

（資料來源：自製）

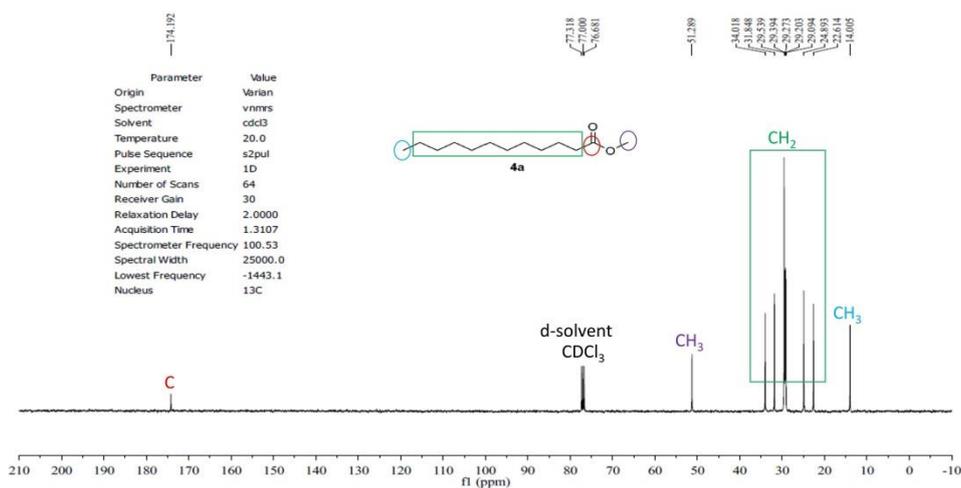
接著我們嘗試了提高、降低反應的溫度或延長、縮減反應的時間，我們發現該酯化反應的產率並沒有獲得明顯的改善（編號 9 ~ 12）。最後我們也增加或減少甲醇當量數，結果發現在提高甲醇當量數，產率與之前的相同，我們認為這是因為反應物（甲醇）的過量並不會使產率跟著增加（編號 13）；但減少甲醇的當量數則發現產率明顯的降低（編號 14）。

在確認過產率之後，我們為了檢驗產物是否如反應機構之理論結果相同，並確認產物是否具有摻入雜質及第二產物影響產率，我們接著用核磁共振儀檢驗產物（圖三、圖四），結果顯示產物並無雜質及第二產物。

對環境友好的新型催化劑
以利用芳基咪唑鎘離子液體催化合成酯類化合物為例



圖三：月桂酸甲酯 4a 的 ¹H-核磁共振光譜圖（資料來源：自製）



圖四：月桂酸甲酯 4a 的 ¹³C-核磁共振光譜圖（資料來源：自製）

參、結論

- 一、透過此次進行酯化反應的研究，我在過程中學習到了未曾接觸過的化學知識包含反應的繪製和能夠初步的理解其內容、利用核磁共振光譜圖判斷產物中是否有雜質以及其餘產物、對有機化學實驗室中的裝置及實驗步驟能夠具有初步的理解以及學習了相較於以往所學過的的酯化反應更為深入的反應過程及原理。
- 二、由實驗得知以離子液體作為月桂酸與甲醇之催化劑進行酯化反應是可行的，並且可以得到相當好的產率（98%），並且通過核磁共振儀檢驗產物，可以確認產物無包含雜質及第二產物。

三、表二、表三、表四的實驗數據可知，離子液體 1a 的反應產率較高，我們推測是由於該離子液體的酸性較其他離子液體的酸性要來的高，而離子液體 1a 較其他離子液體 1b-1f 更適用於酯化反應。且當反應條件控制在起始物甲醇 2a 的當量數為 7、催化劑 1a 當量數為 0.2、反應溫度 80 °C、反應時間四小時時，可得到最高產率（98%）。

四、離子液體為可回收再利用的酸性催化劑，未來將嘗試此催化劑的回收與再使用。我們期望未來可以將此次研究的條件衍生到其他的酸以及其他的醇類，以進行其他酯類化合物的合成。並透過這次經驗，期望能夠對於我們朝尋找環保替代能源的路上起到幫助。

肆、引註資料

葉名倉（主編）（2011）。高中基礎化學第二冊。台南市：南一

葉名倉（主編）（2011）。高中選修化學下冊。台南市：南一

Park, Y. M., & Lee, D. W., & Kim, D. K., & Lee, J. S., & Lee, K. Y. (2008). The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. *Catalysis Today*, 131, 238–243.

Yan, S., & DiMaggio, C., & Mohan, S., & Kim, M., & Salley, S. O., & Simon Ng, K. Y. (2010). Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. *Topics in Catalysis*, 53, 721-736.

Berger, R. G., & de Bont, J. A. M., & Eggink, G., & da Fonseca, M. M. R., & Gehrke, M., & Gros, J. B., & et al. (1999). Biotransformations in the flavour industry. Swift, K. A. (Ed.), *Current Topics in Flavours and Fragrances Chemistry*, (139–169). Kluwer Academic Publishers, London, UK.

Gatfield, I. L. (1995). Enzymatic and microbial generation of flavours, *Perfumer and Flavorist*, 20 (5), 5–14.

Throat, T.S., & Yadav, V. M., & Yadav, G. D. (1992). Esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol by solid superacidic catalysis. *Applied. Catalysis. A: General*, 90, 73-96.

Okuhara, T. (2002) Water-Tolerant Solid Acid Catalysts, *Chem. Rev.*, 102, 3641-3666.

對環境友好的新型催化劑

以利用芳基咪唑鎓離子液體催化合成酯類化合物為例

Cole, A. C., & Jensen, J. L., & Ntai, I., & Tran, K. L. T., & Weaver, K. J., & Forbes, D. C., & Davis Jr, J. H. (2002). Novel Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent-Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 5962-5963.

姜仁章 (譯) (2010)。化學 第十版 (原作者: C. Raymond) 台中市: 滄海圖書。(原著出版年: 2002)

巫耀朋 (2019)。芳基咪唑鎓離子液體催化 **Friedel-Crafts** 醯化、硫酸酯化、乙醯化和亞苄基縮醛的區域選擇性還原開環。中興大學化學系所: 碩士論文。