

新型离子液体催化 H₂S 制备 β-巯基丙酸

孙 健¹, 王欣月¹, 金朝辉^{2*}, 高华晶¹, 张建林³, 易先君³

(1. 吉林化工学院 石油化工学院, 吉林 吉林 132022; 2. 吉林化工学院 研究生学院, 吉林 吉林 132022; 3. 山东益丰新材料股份有限公司, 山东 滨州 256600)

摘要: 以羧乙基硫代丁二酸 (CETSA) 为阴离子, 1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯 (DBN)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、3-二乙胺基丙胺 (DEAPA)、1,1,3,3-四甲基胍 (TMG) 为阳离子, 一步法合成 4 种亲水性的新型离子液体 (ILs)。采用 ¹HNMR、¹³CNMR、TG、MS 和 FTIR 对 ILs 结构进行了表征。以丙烯酸和原位生成的 H₂S 为原料, 考察了 ILs 对催化合成 β-巯基丙酸的影响。得到的最佳工艺条件为: 四氢呋喃 35.00 g, 丙烯酸 2.16 g (0.03 mol), 通过原位生成足量 H₂S 代替传统气瓶, 催化剂 3.0 mmol, 在水热合成反应釜中反应温度 90 °C, 反应时间 4.5 h。此时, 1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯羧乙基硫代丁二酸盐 ([DBNH]CETSA) 的催化效果最佳, 丙烯酸转化率 100%, 产物选择性为 90.57%。[DBNH]CETSA 在反应中具有较好的稳定性, 其重复使用 7 次仍具有较高的活性, 丙烯酸的转化率仍达 98.97%。

关键词: ILs; H₂S; 加成反应; β-巯基丙酸; 催化

中图分类号: TQ225.27; O645.1; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 10-2249-08

Preparation of β-mercaptopropionic acid from H₂S catalyzed by novel ionic liquids

SUN Jian¹, WANG Xinyue¹, JIN Zhaohui^{2*}, GAO Huajing¹, ZHANG Jianlin³, YI Xianjun³

(1. School of Petrochemical Technology, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, Jilin, China; 2. Graduate School, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, Jilin, China; 3. Shandong Efirm New Material Co., Ltd., Binzhou 256600, Shandong, China)

Abstract: Four types of novel hydrophilic ionic liquids (ILs) were synthesized by one step method using carboxyethiosuccinic acid (CETSA) as anion and 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-nonene (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), 3-diethylamylpropylamine (DEAPA) and 1,1,3,3-tetramethylguanidine (TMG) as cation, respectively, and characterized by ¹HNMR, ¹³CNMR, TG, MS and FTIR. The catalytic performance of ILs on the synthesis of β-mercaptopropionic acid from acrylic acid and *in-situ* synthesized H₂S was investigated. Under the optimized hydrothermal reaction conditions of tetrahydrofuran 35.00 g, acrylic acid 2.16 g (0.03 mol), *in-situ* synthesized sufficient H₂S to replace the traditional gas cylinder, catalyst 3.0 mmol, reaction temperature 90 °C, and reaction time 4.5 h, ionic liquid 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-5-nonene carboxyethyl thioglycoate ([DBNH]CETSA) showed the best catalytic effect, with an acrylic acid conversion rate of 100% and a product selectivity of 90.57%. The conversion rate of acrylic acid still maintained at 98.97% after [DBNH]CETSA was recycled 7 times, indicating good stability and high activity of the ionic liquid.

Key words: ionic liquids; hydrogen sulfide; addition reaction; β-mercaptopropionic acid; catalysis

巯基化合物作为一类重要的工业原料, 其绿色高效的制备工艺近年来受到了广泛的关注^[1-2]。如 β-

巯基丙酸常用作医药芬那露 (氯美扎酮) ——一种抗抑郁药品的中间体, 还可以作为环氧树脂固化剂、

收稿日期: 2022-12-08; 定用日期: 2023-02-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221129

基金项目: 吉林省科技厅重点科技研发项目 (20180201019SF); 吉林省高教学会高教科研课题 (JGJX2022D280); 吉林省自然科学基金 (YDZJ202201ZYTS386)

作者简介: 孙 健 (1984—), 男, 副教授, E-mail: sunjian6225@126.com。联系人: 金朝辉 (1970—), 男, 教授, E-mail: jinzhaohui@jlicet.edu.cn。

聚氯乙烯热稳定剂、合成有机锡的原料、涂料及油漆改性剂等^[3-4]。目前, β -巯基丙酸的合成方法主要有 4 种: 硫脲法^[5]、丙烯腈-硫化钠法^[6-7]、丙烯酸- H_2S 高压合成法^[8-10]和 β -氯丙酸-硫代硫酸钠法^[11], 但以上方法存在着产品收率较低、工艺过程复杂、原料成本高的弊端。

丙烯酸- H_2S 高压合成法制备 β -巯基丙酸工艺流程较为简单, 但产物收率低, 主要是由于生成的 β -巯基丙酸与溶剂中未反应的丙烯酸生成副产物 3,3'-硫代二丙酸 (TDPA), 所以该反应过程的关键是抑制副产物的生成。对反应催化剂的筛选可以提高丙烯酸的转化率和目标产物的选择性和收率^[12-16]。YVES^[17]将一定量饱和 NH_3 溶液加入反应釜中作为催化剂, 通入 2.5 MPa 的 H_2S , 最终得到收率达 80% 以上的 β -巯基丙酸。HIDEMASA 等^[18]使用无机碱以及有机胺类作为 α,β -不饱和羧酸和 H_2S 反应的催化剂, 调节反应体系 pH, 使其向有利于生成目标产物的方向进行, 目标产物的选择性最高可达到 81%。黄军左等^[19]使用自制氧化镁进行非均相催化合成 β -巯基丙酸, 丙烯酸转化率为 98.8%, β -巯基丙酸选择性为 36.2%, 目标产物收率为 35.6%。可以发现, 目前在以 H_2S 和丙烯酸为原料合成 β -巯基丙酸的研究中, 由于反应过程中压力普遍较高, 体系内反应物分子接触几率增大, 所以丙烯酸转化效率较高, 但目标产物的选择性和收率却不尽如意。并且, 研究中普遍选择 H_2S 气瓶供应 H_2S , H_2S 本身毒性强, 气瓶内部压力较大, 所以在气瓶运输及使用过程中需格外谨慎, 一旦出现泄露或其他突发状况, 将直接对人们的生命安全造成威胁, 所以传统 H_2S 气瓶在实际应用中存在着一定的安全隐患。因此, 开发以 H_2S 和丙烯酸为原料实现 β -巯基丙酸的安全、绿色、高效化生产具有重要意义。

离子液体 (ILs) 是一种熔点接近或低于室温的盐, 极低的挥发性既减少了 ILs 的损失, 也降低了对环境的污染。同时, 其对酸性气体具有良好的亲和力, 所以, 近年来利用 ILs 物理吸收 H_2S 被广泛关注^[19-20]。而在丙烯酸和 H_2S 的加成反应体系中的 HS^- 数量将直接影响 β -巯基丙酸的生成, 使用 ILs 作为该合成反应的催化剂, 一方面, 可为反应体系提供活性质子氢, 通过形成氢键使 H_2S 释放出 HS^- , 促进反应平衡倾向于生成 β -巯基丙酸的方向, 抑制副产物的生成, 从而提高目标产物的选择性; 另一方面, ILs 可以抑制溶剂的挥发, 降低设备腐蚀程度和解吸能耗^[21-22]。同时, ILs 通过质子化防止催化剂失活, 将 pH 稳定在保持催化剂活性的水平, 保证其稳定性和循环使用^[23]。另外, 为了保证加成反应过程中 HS^- 的含量, 反应体系内需保证含有足量、

甚至过量的 H_2S 气体。采用以硫化钠和稀硫酸为原料的原位生成法, 通过调整稀硫酸的滴加控制气体的通入速率, 稳定、持续地生成 H_2S , 使低温下的溶剂可以溶解反应所需的足量至过量 H_2S 气体。原位生成的 H_2S 代替传统气瓶, 可以有效避免其运输和使用的安全问题, 大大降低了生产应用中的危险性和成本。

本文拟选择结构中含有 3 个羧基的羧乙基硫代丁二酸 (CETSA) 阴离子和多种含氮阳离子通过一步法合成 ILs, 以其作为丙烯酸和 H_2S 加成反应的催化剂。作为反应物的 H_2S 选择原位生成法, 在低温下溶解了 H_2S 的四氢呋喃 (THF) 经升温可以释放出气体分子, 确保密封的反应釜内含有足量的 H_2S 。ILs 中含有叔胺基团的阳离子与含有羧基的阴离子相互协同作用, 通过形成氢键捕获 H_2S 分子, 增加反应体系 HS^- 的含量, 抑制副反应的发生, 从而提高 β -巯基丙酸的选择性和收率, 且催化剂具有 ILs 本身高化学稳定性、高热稳定性和不易挥发的特点, 所以使用过程中可以对 ILs 催化剂进行回收和循环使用。本文提出的 ILs 催化剂, 可以优化 β -巯基丙酸的合成工艺, 促进其绿色和高效生产, 提高市场竞争力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

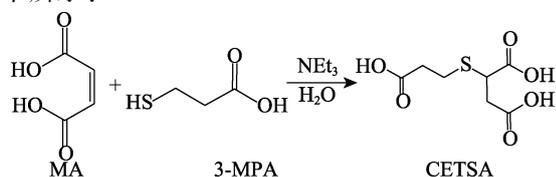
顺丁烯二酸 (MA, 质量分数 $\geq 99\%$)、 β -巯基丙酸 (3-MPA, 质量分数 98%)、三乙胺 (NEt_3 , 质量分数 99%)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯 (DBN, 质量分数 98%)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU, 质量分数 99%)、3-二乙胺基丙胺 (DEAPA, 质量分数 99%)、甲醇 (质量分数 $\geq 99.5\%$)、上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 1,1,3,3-四甲基胍 (TMG, 质量分数 99%), 上海麦克林生化科技股份有限公司; THF (质量分数 $\geq 99\%$), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 浓硫酸、硫化钠, 工业纯, 山东益丰新材料股份有限公司; 乙酸乙酯, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 丙烯酸 (AA, 质量分数 99%), 天津市福晨化学试剂厂。

AVANCE III HD 400 MHz 超导核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; STA 449F3 同步热分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司; Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国赛默飞世尔科技公司; Agilent 6520 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS 液相色谱质谱联用仪、Agilent 1260 高效液相色谱仪 (HPLC), 美国安捷伦科技公司; LC-KH-150 水热合成反应釜, 浙江力辰仪器科技有限公司。

1.2 ILs 的制备方法

1.2.1 ILs 阴离子 CETSA 的制备

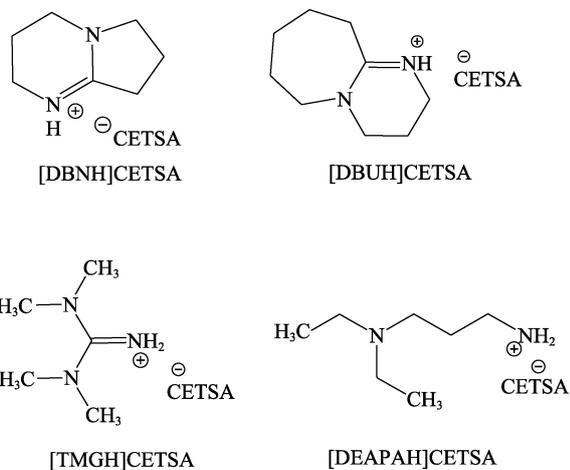
根据本课题组先前的研究^[24], CETSA 合成路线如下所示:



向 100 mL 三口烧瓶中加入 23.21 g (0.2 mol) MA 和 50 mL 去离子水, 搅拌至 MA 全部溶解后, 再加入 21.30 g (0.2 mol) 3-MPA, 1.01 g NEt₃ (作催化剂), 在 90 °C 下恒温反应 3 h。待反应结束后, 将反应液移至烧杯中, 低温冷却结晶 1.5~2.0 h, 将反应液减压抽滤、晒干, 得到白色粉末状 CETSA, 收率为 89%, 熔点为 150~152 °C。

1.2.2 ILs 催化剂的制备

以 CETSA 为阴离子, DBN、DBU、DEAPA 和 TMG 为阳离子, 采用一步法生成质子化 ILs。由于阴离子 CETSA 存在 3 个羧基可以与阳离子相连, 因此 ILs 的合成具有区域选择性, 参照课题组前期研究^[25], 4 种 ILs 催化剂结构如下:



以 1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯羧乙基硫代丁二酸盐 ([DBNH]CETSA) 的合成为例。在 100 mL 四口烧瓶中依次加入 6.67 g (0.03 mol) CETSA 和 20 g 甲醇 (作为溶剂), 放入 50 °C 水浴锅中, 回流, 并向烧瓶中通入 N₂, 充分搅拌至全部溶解。随后, 向四口烧瓶中滴加 DBN 7.45 g (0.06 mol), 滴加时间 1 h, 滴加完成后继续反应 5 h。反应结束后, 反应液用乙酸乙酯萃取 3 次, 除掉未反应的 DBN, 旋蒸去除多余溶剂后得到淡黄色液体 [DBNH]CETSA, 收率 93.3%。¹HNMR (400 MHz, D₂O), δ: 3.54 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 3.46 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 3.33~3.20 (m, 8H), 2.75~2.60 (m, 7H), 2.55~2.40 (m, 3H), 2.05~1.94 (m, 4H), 1.90~1.82 (m, 4H); ¹³CNMR (100 MHz, D₂O), δ: 178.93, 178.46, 176.93, 164.39, 53.36, 48.91, 45.71,

42.08, 37.91, 36.13, 29.88, 27.01, 18.17。ESI-MS, m/z: [M+H]⁺实测值 (计算值): 125.1078 (125.1073); 223.0281 (223.0271)。

1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯羧乙基硫代丁二酸盐 ([DBUH]CETSA): 淡黄色液体, 收率 79.6%。¹HNMR (400 MHz, D₂O), δ: 3.55~3.35 (m, 9H), 3.30~3.15 (m, 4H), 2.74~2.60 (m, 3H), 2.57~2.35 (m, 7H), 1.95~1.80 (m, 4H), 1.70~1.50 (m, 12H); ¹³CNMR (100 MHz, D₂O), δ: 179.06, 178.60, 177.37, 165.90, 61.68, 54.10, 48.82, 48.16, 45.72, 39.01, 37.92, 36.13, 32.75, 28.41, 26.96, 25.82, 23.27, 18.87。ESI-MS, m/z: [M+H]⁺实测值 (计算值): 153.1386 (153.1303); 223.0289 (223.0271)。

1,1,3,3-四甲基胍羧乙基硫代丁二酸盐 ([TMGH]CETSA): 淡黄色液体, 收率 89.3%。¹HNMR (400 MHz, D₂O), δ: 3.46 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 2.83 (s, 24H), 2.83~2.69 (m, 3H), 2.60~2.48 (m, 3H); ¹³CNMR (100 MHz, D₂O), δ: 179.11, 178.63, 177.42, 161.34, 48.82, 45.76, 39.05, 38.80, 36.15, 26.96。ESI-MS, m/z: [M+H]⁺实测值 (计算值): 116.1186 (116.1812); 223.0272 (223.0271)。

3-二乙氨基丙胺羧乙基硫代丁二酸盐 ([DEAPAH]CETSA): 淡黄色液体, 收率 71.8%。¹HNMR (400 MHz, D₂O), δ: 3.38 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 3.05~2.85 (m, 12H), 2.81 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 2.65~2.45 (m, 3H), 2.33~2.12 (m, 3H), 1.88~1.75 (m, 4H), 1.17~1.10 (m, 12H); ¹³CNMR (101 MHz, D₂O), δ: 180.71, 179.64, 179.28, 48.90, 47.41, 46.98, 40.78, 37.35, 37.14, 27.57, 23.10, 8.41, 8.19。ESI-MS, m/z: [M+H]⁺实测值 (计算值): 131.1544 (131.1543); 223.0276 (223.0271)。

1.3 表征方法及性能测试

NMR 测试: 取 20~80 mg 样品, 以 D₂O 为溶剂配成 0.4 mL 溶液进行测量。热重 (TG) 测试: 采用测试条件为 100 °C 除水 5 min, 在 N₂ 保护下以 10 °C/min 升温, 测试范围是 25~500 °C。FTIR 测试: 使用 KBr 晶片涂膜法, 室温条件下扫描, 扫描次数为 32 次, 扫描分辨率 4 cm⁻¹, 波数范围为 4000~400 cm⁻¹。

1.4 ILs 催化合成 β-巯基丙酸

首先, 称量 35 g THF 于水热合成反应釜的聚四氟乙烯衬套中, 并将其降温至 -20 °C。接着, 以 NaHS 和 H₂SO₄ 为原料在常温常压下采用原位生成法制备 H₂S。将 300 g NaHS 饱和水溶液置于 500 mL 四口烧瓶中, 用蒸馏水将浓硫酸稀释成质量分数为 30% 的稀硫酸溶液, 称量 50 g 上述稀硫酸溶液于滴液漏斗中, 缓慢滴加稀硫酸 (滴加时间为 1.5 h), 转速为 300 r/min, 将生成的 H₂S 通入聚四氟乙烯衬套的 THF 中, 使 H₂S 在低温的 THF 溶液中充分溶解。稀硫酸滴加完毕后, 向聚四氟乙烯衬套内加入提前称取

的 AA 2.16 g (0.03 mol), ILs 催化剂 3.0 mmol (AA 物质的量的 10%), 将聚四氟乙烯衬套密封并放入釜体中, 拧紧釜盖, 将其放入水浴锅中升温至 90 °C。4.5 h 后取出, 重新将其降温至 -20 °C 后在通风橱内开启反应釜取样, 产物经 HPLC 进行分析, 配有 VP-ODS 型 (150 mm×4.6 mm×5 μm) 色谱柱; 流动相为 V(甲醇): V(体积分数为 0.04% 的磷酸溶液)=15:85, 经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后超声 20 min; 柱温为(40±0.8) °C; 检测波长为 230 nm; 流速为 0.2 mL/min; 进样量为 2 μL。产物经去离子水稀释后, 使用乙酸乙酯萃取 3 次, 收集水相经旋蒸回收 ILs, 进行循环实验。

1.5 产物分析方法

根据 HPLC 数据, 采用面积归一化法计算各组分含量, 由式 (1)~(3) 分别计算 AA 转化率、β-巯基丙酸的选择性和收率:

$$X/\% = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \times 100 \quad (1)$$

$$S/\% = \frac{n_3}{n_1 - n_2} \times 100 \quad (2)$$

$$Y/\% = 100 \times X \times S \quad (3)$$

式中: X 为 AA 转化率, %; S 为 3-MPA 的选择性, %; Y 为 3-MPA 的收率, %; n₁ 为原料中 AA 的物质的量, mol; n₂ 为产物中 AA 的物质的量, mol; n₃ 为产物中 3-MPA 的物质的量, mol。

2 结果与讨论

2.1 ILs 结构表征

2.1.1 FTIR 分析

ILs 的 FTIR 谱图如图 1 所示。

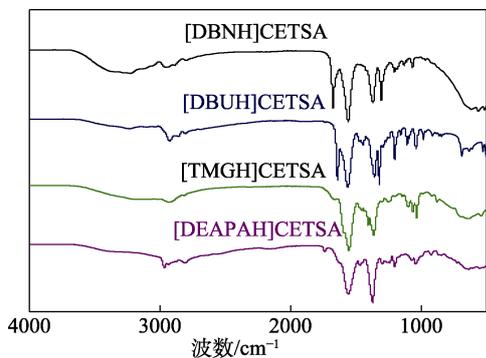


图 1 ILs 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of ILs

由图 1 可知, 1560.19、1560.76、1557.02 和 1559.25 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于阴离子上羧酸盐较强的不对称伸缩振动, 且 4 种 ILs 均在 3425~3180 cm⁻¹ 处出现了酰胺基 N—H 键的伸缩振动吸收峰。其中,

3226.59 和 3237.98 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 [DBNH]CETSA 和 [DBUH]CETSA 上仲酰胺 N—H 键的伸缩振动。3208.05 和 3187.44 cm⁻¹ 处的吸收峰为 [TMGH]CETSA 上伯酰胺 N—H 键的反对称和对称伸缩振动。3390.15 和 3066.11 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 [DEAPAH]CETSA 上伯酰胺 N—H 键的反对称和对称伸缩振动。

DBN、CETSA 和 [DBNH]CETSA 的 FTIR 谱图见图 2。从图 2 可以看出, DBN 位于 1280.45 cm⁻¹ 处的叔胺官能团在合成 [DBNH]CETSA 后消失, CETSA 的位于 3550.62 和 1418.59 cm⁻¹ 的 O—H 伸缩振动和 —COO⁻ 的对称伸缩振动吸收峰消失, 由此可知 [DBNH]CETSA 合成成功。其他 ILs 同上, 证明 4 种 ILs 均成功合成。

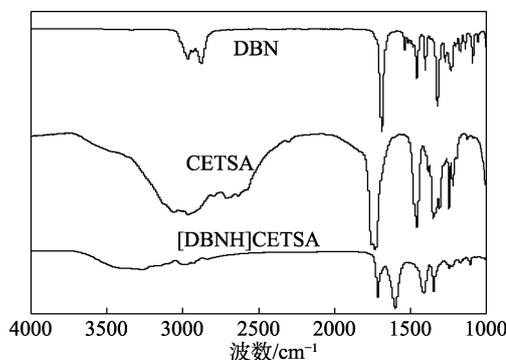


图 2 DBN、CETSA 和 [DBNH]CETSA 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of DBN, CETSA and [DBNH]CETSA

2.1.2 热稳定性分析

[DBNH]CETSA、[DBUH]CETSA、[TMGH]CETSA 和 [DEAPAH]CETSA 的 TG 曲线如图 3 所示。

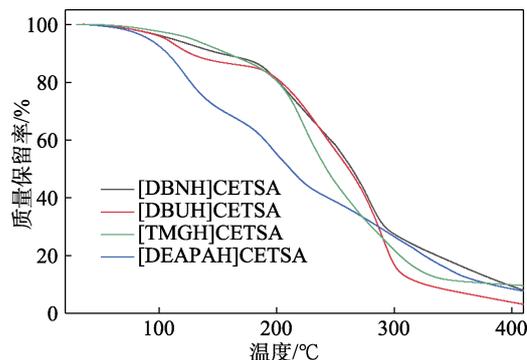


图 3 ILs 的 TG 曲线
Fig. 3 TG curves of ILs

由图 3 可知, 4 种 ILs 在 100 °C 前质量损失很少, 主要是水分和杂质的损失。当温度达到 200 °C 时, 除了 [DEAPAH]CETSA, 其他 ILs 的质量保留率仍 >80%。而 β-巯基丙酸加成反应的反应温度为 70~90 °C, 在该反应温度范围内 ILs 的结构非常稳

定, 可以有效发挥催化活性。

2.2 ILs 催化合成 β -巯基丙酸

2.2.1 ILs 种类对产物的影响

在 THF 用量 35.00 g, AA 用量 2.16 g (0.03 mol), ILs 催化剂 3.0 mmol (AA 物质的量的 10%), 通过原位生成足量 H₂S 代替传统气瓶, 反应温度 90 °C, 反应时间 4.5 h 的条件下, 分别使用 4 种 ILs 催化合成 β -巯基丙酸, 结果见表 1。

表 1 不同 ILs 的催化性能
Table 1 Catalytic properties of different ILs

催化剂	X/%	S/%	TDPA 选择性/%	Y/%
无	0	0	0	0
[DBNH]CETSA	100	90.57	5.91	90.57
[DBUH]CETSA	97.81	87.69	8.32	85.77
[TMGH]CETSA	86.31	91.10	6.34	78.63
[DEAPAH]CETSA	99.22	91.15	6.97	90.44

由表 1 可以看出, AA 和 H₂S 在无催化剂条件下是无法反应的。加入 ILs 催化剂后, H₂S 释放充足的 HS⁻与 AA 接触并发生反应, 且产物 β -巯基丙酸的转化率和收率较高。ILs 的催化活性是以阳离子作用为主, 结合阴离子的协同作用共同决定的。由于本文选择的阴离子结构相同, 所以 ILs 中阳离子的结构对其催化活性的调节起至关重要的作用, 与此同时, 阳离子的自身碱性也会对催化活性有一定的影响^[26-29]。催化合成 β -巯基丙酸收率由高到低依次为 [DBNH]CETSA > [DEAPAH]CETSA > [DBUH]CETSA > [TMGH]CETSA。这是由于 DBN 和 DBU 中含有未被夺取电子的氮原子, 具有富电子的共轭体系, 使其可发生非共价键相互作用^[27]。DBN 和 DBU 作为既具有能够形成 ILs 的季胺位点, 又具有不参与 ILs 合成的叔胺位点的亲核性二胺, 可以有效提高催化活性, 同时保证 ILs 循环使用的稳定性。查阅文献可知^[30], DBN ($pK_a=12.7$) 的碱性高于 DBU ($pK_a=12.5$), 且 DBN 的亲核性更高, 其作为 ILs 的阳离子更有助于迈克尔加成反应的进行, 结合实验结果证明, [DBNH]CETSA 的催化效率最好, AA 可以全部转化, 目标产物的收率最高, 可达 90.57%, 且副产物 TDPA 的选择性较低。[TMGH]CETSA 作为催化剂时, AA 转化率为 86.31%, 虽然目标产物的选择性较高, 但由于反应物转化率较低, 所以 β -巯基丙酸的收率仅为 78.63%, 这是由于 TMG 含有两个叔胺氮原子, 正电荷在 3 个氮原子之间离域分布, 因为形成的催化剂结构稳定, 较短时间内不易提供活性位点, 在此加成反应中的催化效率低^[31]。[DEAPAH]CETSA 作为催化剂时, 反应结束后 AA

转化率达到 99.22%, 反应物仍有少量剩余, 这是由于 DEAPA 含有 1 个叔胺氮原子和 1 个仲胺氮原子, 叔胺氮原子可以与阴离子结合形成 ILs, 剩下的仲胺位点与 H₂S 相互作用较强, 解吸效率降低, 所以催化活性受到影响。

2.2.2 反应温度对 IL 催化合成 β -巯基丙酸的影响

在 THF 用量 35.00 g, AA 用量 2.16 g (0.03 mol), ILs 催化剂 3.0 mmol (AA 物质的量的 10%), 通过原位生成足量 H₂S 代替传统气瓶, 反应时间 4.5 h 的条件下。分别设置反应温度为 50、70 及 90 °C, 本研究是通过调节水热合成反应釜的反应环境温度来改变反应釜内压力, 以达到所需的加压条件。当反应温度为 50 °C 时, 基本无目标产物生成, 这可能一方面由于反应温度较低, 釜内形成的压力较小, 无法达到加成反应要求; 另一方面, 反应釜内压力较低时需要更长的反应时间, 所以加成反应无法进行, 温度为 70 和 90 °C 时的反应结果如图 4 所示。

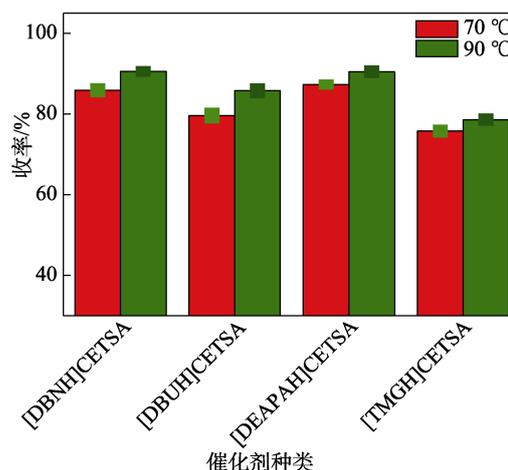


图 4 反应温度对 ILs 催化合成 β -巯基丙酸的影响

Fig. 4 Effects of reaction temperature on catalytic synthesis of β -mercaptopropionic acid by ILs

由图 4 可以看出, 在反应温度为 70 °C、[DBNH]CETSA、[DBUH]CETSA、[TMGH]CETSA 和 [DEAPAH]CETSA 作催化剂时, 对应的目标产物收率分别为 85.77%、79.65%、77.57% 和 87.34%。当温度升高至 90 °C 时, 目标产物的收率均明显提高, 分别为 90.57%、85.77%、78.63% 和 90.44%。一方面由于水热合成反应釜内气体体积不变, 温度越高, 反应体系的压力越大, 有利于反应的进行; 另一方面由于升高温度导致分子热运动加剧, 分子之间的碰撞更加剧烈, 增加了反应物 H₂S 分子与 ILs 催化剂间相互碰撞的几率, 致使反应体系中 HS⁻含量增加, 从而提高了反应效率^[32-33]。

然而若反应温度太高, 由于实验室条件下无法及时的移除反应体系中的产物 β -巯基丙酸, 使其发

生缩合反应生成 TDPA 的几率增大,从而导致 β -巯基丙酸的选择性及收率下降^[10]。所以,综合考量选择反应温度为 90 °C。

2.2.3 反应时间对 ILs 催化合成 β -巯基丙酸的影响

在 THF 用量 35.00 g, AA 用量 2.16 g (0.03 mol), ILs 催化剂 3.0 mmol (AA 物质的量的 10%), 通过原位生成足量 H₂S 代替传统气瓶, 反应温度 90 °C 的条件下进行实验。由于前期实验得到 [DBNH]CETSA 在反应时间为 4.5 h 时 AA 转化率达到 100%, 继续延长反应时间不易观察反应物的转化情况。所以分别采用 [DBNH]CETSA 和 [TMGH]CETSA 为催化剂, 考察反应时间对合成 β -巯基丙酸的影响, 结果如表 2、表 3 所示。

表 2 反应时间对 [DBNH]CETSA 催化合成 β -巯基丙酸的影响

Table 2 Effect of reaction time on catalyzed synthesis of β -mercaptopropionic acid by [DBNH]CETSA

时间/h	X/%	S/%	TDPA 选择性/%	Y/%
1.5	47.91	71.35	4.82	34.18
3.0	93.33	88.29	6.23	82.40
4.5	100	90.57	5.91	90.57
6.0	100	82.26	13.32	82.26

表 3 反应时间对 [TMGH]CETSA 催化合成 β -巯基丙酸的影响

Table 3 Effect of reaction time on catalyzed synthesis of β -mercaptopropionic acid by [TMGH]CETSA

时间/h	X/%	S/%	TDPA 选择性/%	Y/%
1.5	43.21	67.26	5.72	29.06
3.0	84.54	83.53	5.48	70.62
4.5	86.31	91.10	6.34	78.63
6.0	88.94	82.78	9.46	73.62

由表 2、3 可以看出, 当反应时间为 1.5 h 时, AA 转化率 $\leq 47.91\%$, 虽生成部分目标产物 β -巯基丙酸, 但由于反应物体系未完全平衡, 此时目标产物的收率极低。随着反应时间的增加, AA 转化率增大, 当反应时间为 3.0 h 时, 在两种 ILs 催化下, AA 的转化率及 β -巯基丙酸的收率明显大幅度提高, 说明反应釜内的反应体系逐渐趋近均衡状态。当反应时间为 4.5 h 时, [DBNH]CETSA 和 [TMGH]CETSA 催化的目标产物 β -巯基丙酸的收率最高, 分别为 90.57% 和 78.63%。继续延长反应时间至 6.0 h 时, 尽管 [TMGH]CETSA 催化剂反应体系中 AA 转化率继续提高, 但目标产物选择性和收率明显下降。同样地, [DBNH]CETSA 催化的目标产物收率也有所降低, 这是因为, 体系中生成的产物与未反应或反向生成的 AA 缩合反应生成的副产物含量增加, 主要副产

物 TDPA 选择性明显提升, 不利于合成正反应的进行, 所以选择反应时间为 4.5 h。

2.2.4 ILs 催化剂用量对催化合成 β -巯基丙酸的影响

采用 [DBNH]CETSA 为催化剂, 在 THF 用量 35.00 g, AA 用量 2.16 g (0.03 mol), 通过原位生成足量 H₂S 代替传统气瓶, 反应温度 90 °C 的条件下, 考察催化剂用量对催化合成 β -巯基丙酸的影响, 结果如图 5 所示。

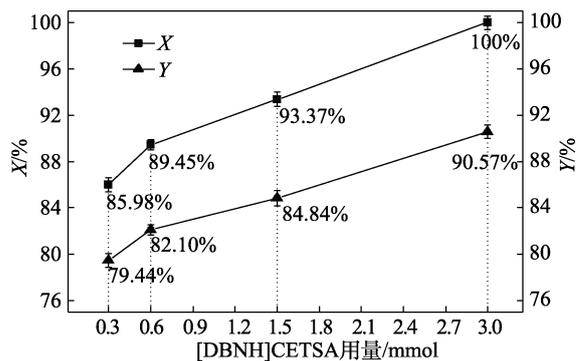


图 5 [DBNH]CETSA 用量对催化合成 β -巯基丙酸的影响
Fig. 5 Effects of [DBNH]CETSA dosage on catalytic synthesis of β -mercaptopropionic acid

由图 5 可以看出, 当催化剂用量为 0.3 mmol (AA 物质的量的 1%) 时, AA 转化率为 85.98%, 产物收率为 79.44%, ILs 的作用是提供 H⁺, 使 AA 质子化形成碳正离子, 便于 HS⁻对 β 碳原子的攻击, 从而促进反应的进行^[34]。随着催化剂用量的增加, 体系内 H⁺的含量增加, 催化活性明显提高, 催化剂用量为 1.5 mmol (AA 物质的量的 5%) 时, AA 转化率提高至 93.37%, 目标产物收率提高至 84.84%。当催化剂用量提升至 3.0 mmol (AA 物质的量的 10%), 此时 AA 转化率及目标产物收率最高。而催化剂的作用是降低反应的活化能, 使反应更容易发生, 所以催化剂的用量并不是越多越好, 且催化剂用量过多反而会导致成本的提高^[35]。综合考虑, 选择 ILs 催化剂最佳用量为 3.0 mmol (AA 物质的量的 10%)。

2.2.5 ILs 催化剂的回收利用

以 [DBNH]CETSA 为催化剂, 在 THF 用量 35.00 g, AA 用量 2.16 g (0.03 mol), ILs 催化剂 3.0 mmol (AA 物质的量的 10%), 通过原位生成足量 H₂S 代替传统气瓶, 反应温度 90 °C 的条件下, 对 [DBNH]CETSA 进行循环催化实验, 考察了其稳定性。对反应结束的混合物使用蒸馏水洗涤, 并在常温下使用磁力搅拌器, 加入乙酸乙酯进行剧烈搅拌, 经 3 次萃取后进行旋蒸, 得到 ILs 催化剂进行循环实验。AA 转化率与 [DBNH]CETSA 重复使用次数的关系如图 6 所示。

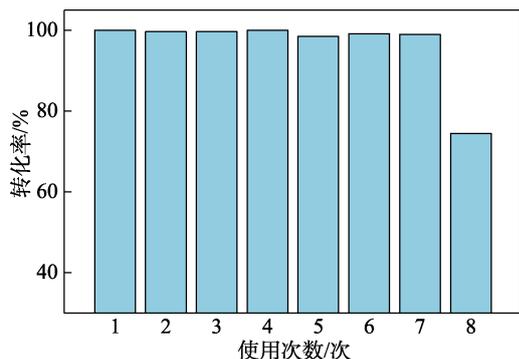


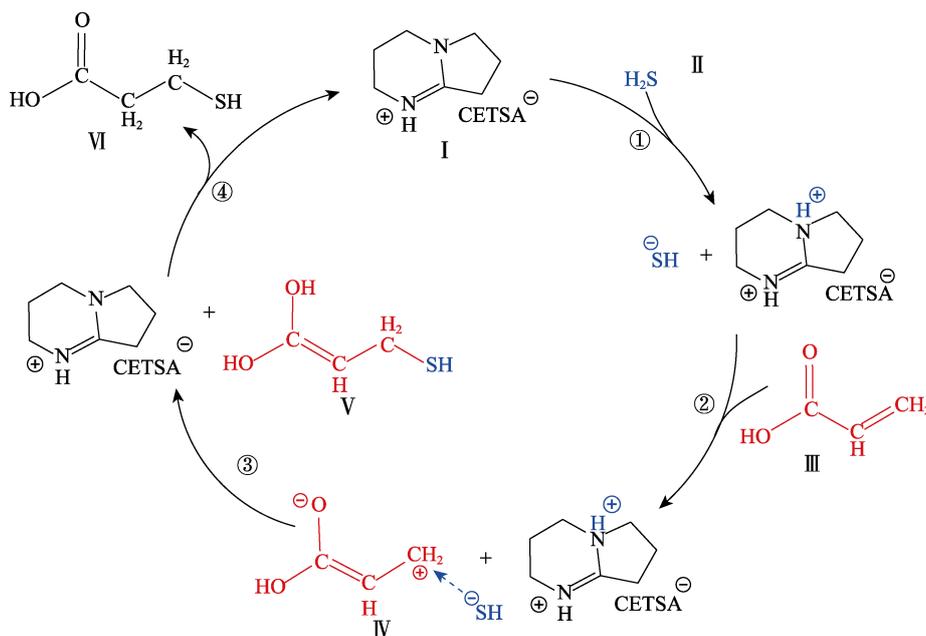
图 6 催化剂重复使用次数对催化剂活性的影响

Fig. 6 Effect of catalyst reuse times on catalyst activity

由图 6 可知, [DBNH]CETSA 使用 7 次, 其催化活性基本没有发生改变, AA 转化率保持在 98.97%, 微小的波动归因于催化剂回收处理的过程中 ILs 的损失。第 8 次使用时, AA 转化率降至 74.44%, 这是由于多次的回收过程中 ILs 积累的损失越来越多, 催化剂的活性受到影响。由此看出, ILs 催化剂 [DBNH]CETSA 展现出极佳的稳定性和极好的重复使用性能。

2.3 ILs 催化反应机理

推测的 ILs 催化机理如图 7 所示。以 [DBNH]CETSA 催化反应为例, 加成反应可分为 4 步: 首先, ILs 的阳离子与 H_2S 分子反应形成氢键, 生成 HS^- ; 然后, 由于 AA 分子中羧基含有的氧原子的电负性强于碳原子, 所以 β 碳原子的正电性更强, HS^- 亲核进攻 AA 分子中的 β 位碳原子; 随后, 生成的中间物 IV 与反应体系中的 H^+ 结合生成中间产物 3-巯基-1,1-丙二醇 (V) [31]; 最后, 由于中间产物 V 不稳定, 生成产物 β -巯基丙酸。而反应生成的部分 β -巯基丙酸会继续与 AA 反应形成 TDPA, 是此反应形成的主要副产物。为了促进反应的正向进行, 要保证体系中含有足量的 HS^- , ILs 催化剂的阴离子上含有未与阳离子相连的羧酸根, 其可以与 H_2S 分子形成路易斯酸碱络合物, 辅助阳离子的叔胺基团与 H_2S 结合释放 HS^- [36-37]。从而保证了体系中存在大量 H_2S (HS^-), 致使副产物 TDPA 难以形成, 从而提高产物的选择性和收率。

图 7 推测 ILs 催化合成 β -巯基丙酸的反应机理图Fig. 7 Reaction mechanism diagram of β -mercapto propionic acid catalytic synthesized by ILs

3 结论

(1) 通过一步法合成了 4 种阴离子相同, 不同阳离子结构的亲水性 ILs, 并用 FTIR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、TG 和 MS 对 ILs 进行了结构表征。通过催化验证实验对比了 4 种 ILs 的催化活性。结果证明, 以上 ILs 均可在合成 β -巯基丙酸的迈克尔加成反应中起到优异的催化效果, 其中 [DBNH]CETSA 的催化能力最佳;

(2) AA 和 H_2S 合成 β -巯基丙酸最佳反应条件为: THF 用量 35.00g, AA 用量 2.16 g, 过量 H_2S , ILs 催化剂 3.0 mmol (AA 物质的量的 10%), 在水热合成反应釜中进行合成, 反应温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 4.5 h。AA 可全部转化, 目标产物 β -巯基丙酸选择性达到 90.57%, 收率也达到 90% 以上;

(3) [DBNH]CETSA 重复使用 7 次, AA 转化率为 98.97%, 说明该 ILs 催化剂可以在使用中保持稳定的催化活性。

在反应中全程无需 H₂S 气瓶, 通过稀硫酸与硫化钠原位生成 H₂S, 结合低温的 THF 对 H₂S 的极大溶解性, 通过调节温度改变反应压力, 代替了传统 H₂S 气瓶, 密封条件保证反应体系内 H₂S 气体足量且不会泄露。同时, ILs 作为催化剂应用于 β -巯基丙酸的合成反应, 可以有效地减少副产物的生成, 提高目标产物的选择性和收率, 值得引起广泛关注并继续研究。

参考文献:

- [1] FURLAN B, CASAR Z, STERK D, *et al.* 3-Mercaptopropionic acid as a new reagent for the industrially applicable synthesis of highly pure *O*-desmethylvenlafaxine from venlafaxine[J]. *Journal of Sulfur Chemistry*, 2015, 36(1): 67-73.
- [2] LI G (李果), XU G W (许戈文). Preparation and properties of WPU modified with sulfur-containing chain extender[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(11): 2286-2291.
- [3] WANG Y H (王艳华), LI M (李猛). Development of 3-mercaptopropionic acid preparation[J]. *Chemistry and Adhesion (化学与粘合)*, 2021, 43(4): 297-299.
- [4] FURLAN B, CASAR Z, STERK D, *et al.* 3-Mercaptopropionic acid as a new reagent for the industrially applicable synthesis of highly pure *O*-desmethylvenlafaxine from venlafaxine[J]. *Sulfur Chem*, 2015, 36: 67-73.
- [5] BO X M (薄宪明), HE F X (贺芬霞), ZHANG J (张婧). Method for preparing 3-mercaptopropionic acid: CN102229550A[P]. 2011-11-02.
- [6] ZHANG S G (张圣光). Study on the synthesis of β -mercaptopropionic Acid[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University (郑州大学), 2016.
- [7] DONG G J, SOOG R. Method for producing 3-mercaptopropionic acid, and methods using same for producing carboxylic acid ester compound having mercapto group and thiourethane-based optical material: US2018179154A[P]. 2018-06-28.
- [8] AKIRA S, HIDEASA A. Method for producing β -mercaotocarboxylic acids: US0004017A1[P]. 2011-01-06.
- [9] ZHOU Y (周英). Synthesis of 3-mercaptopropionic with refining by-product hydrogen sulfide[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology (成都理工大学), 2013.
- [10] HUANG J Z (黄军左), ZHOU Y (周英), MA Y G (马玉刚). Heterogeneous catalytic synthesis of 3-mercaptopropionic acid by homemade magnesium oxide catalyst[J]. *Industrial Catalysis (工业催化)*, 2015, 23(12): 1017-1021.
- [11] GU J R (顾建荣). Preparation method of 3-mercaptopropionic acid: CN101941930B[P]. 2013-06-19.
- [12] HAJLME K, HIDEOTO T, TADASHI S, *et al.* Michael addition of nitromethane to α,β -unsaturated carbonyl compounds over solid base catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 155(1/2): 23-29.
- [13] XU J S (徐景士), WANG H M (王红明), CHEN H Z (陈慧宗). Study on catalytic Michael addition reaction with solid base[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2003, (6): 847-848.
- [14] GU W Z X (古屋政幸), XIAO C D S (小川达矢), XI C X (西村雄). Method for the manufacture of β -mercaptopropionic acid: CN103946210A[P]. 2014-07-23.
- [15] WU Y Q (吴玉强), YI X J (易先君), DING Z W (丁宗旺), *et al.* Synthesis of 3-mercaptopropionic acid: CN112608259B [P]. 2022-12-06.
- [16] WEILHARD A, QADIR M I, SANS V, *et al.* Selective CO₂ hydrogenation to formic acid with multifunctional ionic liquids[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(3): 1628-1634.
- [17] YVES L. Process for the manufacture of mercapto-carboxylic acids from unsaturated carboxylic acids: US6689907B1[P]. 2004-02-10.
- [18] HIDEASA A, AKIO K, AKIRA S. Method for producing β -mercaotocarboxylic acids: US8258340B2[P]. 2012-09-04.
- [19] ZHANG X M, XIONG W J, PENG L L, *et al.* Highly selective absorption separation of H₂S and CO₂ from CH₄ by novel azolebased protic ionic liquids[J]. *Aiche Journal*, 2020, 66: 1547-5905.
- [20] JALILI A H, SHOKOUHI M, MAURER G, *et al.* Measuring and modelling the absorption and volumetric properties of CO₂ and H₂S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 131: 544-556.
- [21] WANG X, ZENG S J, WANG J L, *et al.* Selective separation of hydrogen sulfide with pyridinium-based ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(4): 1284-1292.
- [22] XIONG W J, SHI M Z, PENG L, *et al.* Low viscosity superbase protic ionic liquids for the highly efficient simultaneous removal of H₂S and CO₂ from CH₄[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 263: 118417.
- [23] ZHANG X M, XIONG W J, SHI M Z, *et al.* Task-specific ionic liquids as absorbents and catalysts for efficient capture and conversion of H₂S into value-added mercaptan acids[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127866.
- [24] GAO H J, XIE N, ZHANG J X, *et al.* Synthesis and application of carboxyethylthiosuccinic acid by thiol-ene click reaction: As a novel rust remover with corrosion inhibition properties[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2020, 132: 56.
- [25] SUN J, WANG X Y, GAO H J, *et al.* The effect of regional selectivity on the corrosion inhibition properties of synthetic ionic liquid *via* the synergistic action of the cation and anion[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45: 20201-20213.
- [26] ZHAO Y S, GAO H S, ZHANG X P, *et al.* Hydrogen sulfide solubility in ionic liquids (ILs): An extensive database and a new ELM model mainly established by imidazolium based ILs[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2016, 61: 3970-3978.
- [27] HUANG K, CAI D N, CHEN Y L, *et al.* Dual lewis base functionalization of ionic liquids for highly efficient and selective capture of H₂S[J]. *Chem Plus Chem*, 2014, 79(2): 241-249.
- [28] WANG X, ZENG S J, WANG J L, *et al.* Selective separation of hydrogen sulfide with pyridinium-based ionic liquids[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(4): 1284-1292.
- [29] CHIAPPE C, POMELLI C S. Hydrogen sulfide and ionic liquids: Absorption, separation, and oxidation[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2017, 375(3): 52.
- [30] WU S L (伍松玲). Synthesis and structure confirmation of nitrogen-containing heterocycles derived from alkynyl-weinreb amide with DBN(DBU)[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology (浙江工业大学), 2017.
- [31] LEMUS J, SANTIAGO R, HOSPITAL-BENITO D, *et al.* Process analysis of ionic liquid-based blends as H₂S absorbents: Search for thermodynamic/kinetic synergies[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2021, 9(5): 2080-2088.
- [32] SHANG Y, LI H P, ZHANG S J, *et al.* Guanidinium-based ionic liquids for sulfur dioxide sorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 175: 324-329.
- [33] YANG Z Z, HE L N, MIAO C, *et al.* Lewis basic ionic liquids-catalyzed conversion of carbon dioxide to cyclic carbonates[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2010, 352(13): 2233-2240.
- [34] LIU J (刘菊), SHI L (石磊), CHEN F (陈飞), *et al.* Thermostable strong alkalinity ionic liquid using for synthesis of dimethyl carbonate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(7): 1438-1446.
- [35] HUANG J Y (黄金艳), YANG W J (杨文娟), JIANG L H (蒋丽红), *et al.* Catalytic synthesis of *n*-borneol by imidazole ionic liquid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 1002-1022.
- [36] WEI L, GENG Z Y, LIU Y T, *et al.* Highly efficient and reversible H₂S capture by mercapto carboxylic anion functionalized ionic liquids[J]. *Journal of Molecular Liquids, Journal of Molecular Liquids*, 2021, 343: 116975.
- [37] ZHANG X M (张效敏), SHI M Z (史名珍), XIONG W J (熊文杰), *et al.* Research progress in the ionic liquid-mediated capture and conversion of H₂S[J]. *Science China Chemistry (中国科学: 化学)*, 2020, 50(5): 594-602.