

酸性功能化離子液體觸媒的製備與鑑定研究

邱淑哲*、呂秩豪

明志科技大學化學工程系

摘要

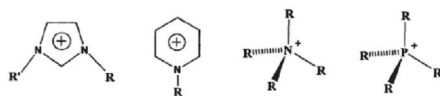
離子液體由於具有低蒸氣壓、熱穩定性高、可調整對有機物、無機物和聚合物的相容性等特點，是一種符合環保概念的綠色溶劑及觸媒，已經被應用至許多化學反應的研究，尤其是有關聚合物降解反應上。此外，離子液體也可以經由功能化，使其具備酸鹼性，將可有效改善傳統液態酸及固態酸的缺點，是未來一種重要的綠色溶劑和/或觸媒。

由於市售離子液體的價格極為昂貴，且不易加以改質，因而本實驗先透過中性離子液體的製備再對其酸性功能化，所製得之離子液體並使用儀器分析，如： $^1\text{H-NMR}$ 、FTIR及紫外光可見光儀等，進行其結構鑑定分析與酸度的量測。實驗結果顯示，除可合成最常用的中性離子液體常用的[Bmim][Cl]外，也可以將其功能化為[Hmim]CF₃COO、[Emim]HSO₄、[Bmim]HSO₄、[Hmim]HSO₄、[PSPy]HSO₄等酸性離子液體，而酸度大小有[Hmim]CF₃COO>[Hmim]HSO₄>[PSPy]HSO₄>[Emim]HSO₄>[Bmim]HSO₄的順序，且酸度與聚丙烯的降解轉化率有關。

關鍵詞：離子液體、聚丙烯、降解反應

1. 前言

離子液體(Ionic liquids)又稱為離子熔液，一般是由有機陽離子與無機或有機陰離子所組成的熔鹽類(Molten salts)，依不同組合方式可高達千種以上。由於該鹽類以液態存在的溫度非常的廣(可高達 801°C 或低至-96°C)，故通常把熔點低於 100°C 的熔鹽稱為室溫熔鹽(Room temperature molten salts)或室溫離子液體(Room temperature ion liquids，簡寫為 RTILs)[1]。其組成常見的陽離子部份如圖一所示，這些離子體積較大的有機陽離子可使其晶格的排列變的不規則，致使離子液體的熔點可以大幅降低。



圖一、常見的離子液體陽離子

而常見的陰離子則可分為鹵化鹽類及非鹵化鹽類兩種，前者以鋁的氯化鹽(AlCl₃)或溴化鹽(AlBr₃)為主；後者則以 ClO₄⁻、PF₆⁻、BF₄⁻、NO₃⁻、SbF₆⁻、CF₃SO₃⁻、C₃F₇COO⁻、C₄F₉SO₃⁻等[2]，其組成固定且多數對水和空氣相對穩定，故此類離子液體近期有較多的應用探討及相關報導。由於離子液體的酸性強度，可藉由酸功能化達成，使得許多化學工業中以傳統液態無機酸做為觸媒的重要化學反應，多了一項新的選擇。傳統的液體酸觸媒，雖然其有催化活性高的優點，但也具有強腐蝕性，後處理複雜及容易造成環境嚴重污染等的問題。固體酸觸媒則具有環境友好、選擇性高及觸媒與產物容易分離等優點，但卻存在著催化活性較低及容易失活等缺點。有鑑於常用酸性觸媒存在有上述問題，為替代傳統強腐蝕性及強污染性的濃硫酸等無機酸，開發綠色的酸催化清潔生產

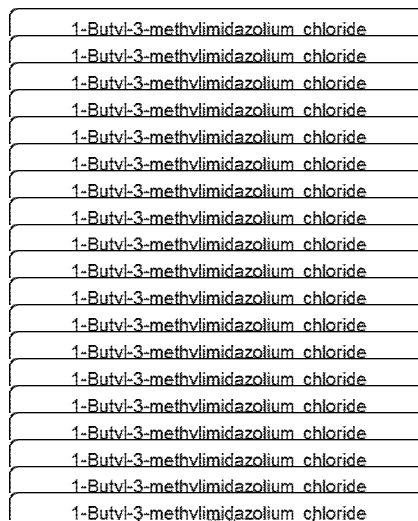
製程，科學家們展開了對酸性離子液體或酸功能化離子液體的廣泛研究[3-5]。

有關於 Bronsted 酸性離子液體的報導於 1989 年，Smith 等人[6]在[Emim]Cl/AlCl₃([Emim] 為 1-甲基-3-乙基咪唑陽離子)體系中添加 HCl 氣體，得到超強酸液體。1999 年，Christopher 等人[7]曾利用路易斯酸降解聚乙烯，作者們使用 [Emim]Cl-AlCl₃、[Bpy]Cl-AlCl₃、[Bmim]Cl-AlCl₃ 等離子液體，並添加[Emim]HCl₂ 和硫酸為助觸媒，在反應溫度 120℃ 下，反應 72 小時，產率可達 95%，若聚乙烯顆粒為粉末狀時，其降解轉化率可獲得提昇，且產品與未反應物可簡單加以分離。2002 年，Wasserscheid 等人[8]合成含 B(HSO₄)₄⁻ 陰離子的離子液體，這種離子液體在苯/十二烯烷基化反應中作為 H₂SO₄ 的添加劑，同時也增強質子的酸性與反應物的溶解性。2004 年桂建舟等人[9]和 2005 年 Halligudi 等人[10]分別研究了 [Bmim]BF₄、[Bmim]PTSA ([Bmim]：1-甲基-3-丁基咪唑)酸性離子液體和-SO₃H 酸性功能化離子液體用於酯化反應，均得到高轉化率和高選擇性，離子液體純化後可重複使用 5 次，雖然轉化率稍微下降，但選擇性依舊 100%。近年來，由於酸性功能化離子液體在化學上的應用非常廣泛，且是一種對環境友善的綠色溶劑。由上述的文獻結果得知，以離子液體為溶劑或觸媒進行反應，於適當反應條件，並在常壓及較低溫下，即可獲得極佳的轉化率、回收率及離子液體可重複使用。唯一有效且符合綠色概念的方法與程序，對地球的永續經營更有幫助。

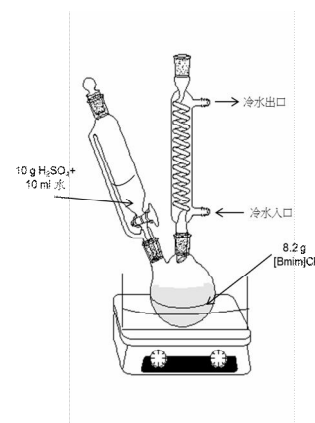
2.實驗

本實驗使用的酸性離子液體製備，須經由兩性離子液體和 Bronsted 酸或 Lewis 酸反應後而得，也有部分購自市面上市售的離子液體。以常用的[BMIM][Cl](即:1-正丁基 3-甲基咪唑氯化物，1-Butyl-3-Methylimidazolium chloride)

離子液體為例，圖二及圖三即為其合成流程圖及裝置圖。將所合成的兩性離子液體繼續與等莫耳數的 Bronsted 酸(如:H₂SO₄)或 Lewis 酸(如:AlCl₃)反應後，即可獲得酸性離子液體 [R⁺(CH₂)_n-SO₃H] HSO₄⁻ 或 [R⁺(CH₂)_n]AlCl₄⁻ 或 [R⁺(CH₂)_n] Al₂Cl₇⁻，上述 Bronsted 酸性離子液體若選用咪唑且 n=3 時，即為 [Pmim-SO₃H] HSO₄⁻，若選用咪唑且 n=4 時，即為 [Bmim-SO₃H] HSO₄⁻。



圖二、離子液體合成流程圖



圖三、離子液體合成裝置圖

依上述步驟所合成而得的兩性離子液體與酸性離子液體，利用下列儀器設備鑑定其結構與性質，如:¹H 核磁共振光譜儀(NMR)、傅立葉

紅外光譜儀(FTIR)、紫外光/可見光光譜儀法等。本實驗以 BRUKER 公司所製造的 AVIII 500MHz FT-NMR 分析離子液體結構。實驗步驟為：取微量的待測物加入 NMR tube 內，再加入 D-溶劑(D-chloroform, CDCl_3)。置於超導磁鐵內，收集訊號後所得到的 ^1H 譜圖，經積分後的峰面積與對應之質子數成正比，可判斷離子液體各環境氫原子的個數。另以 Perkin Elmer 公司所製造的 Spectrum 2000 儀器，進行 FTIR 分析。實驗步驟為：首先秤取樣品及約 0.08 g 之光學用 KBr 粉末，依 1：100 之比例於瑪瑙研鉢中磨成均勻粉末，放入試片模具中油壓成半透明之圓形薄片。先以純 KBr 薄片為參考背景值，再置入試樣薄片，以波數 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 量測試樣之穿透光譜。本實驗所使用的離子液體的酸度是以 Hammett (H_0)法表示，其布忍斯特酸度(Bronsted acidity)範圍以紫外可見分光光度計(Jasco V-570)量測，主要是透過鹼性指示劑的吸光度而測得的，用來計算 Hammett 酸度的公式如下： $H_0 = \text{pKa}(\text{I})_{\text{aq}} + \log[\text{x}(\text{I})/\text{x}(\text{IH}^+)]$ 量測中是以 4-硝基苯胺為指示劑，配製 10 mg/L, $\text{pK}_a = 0.99$ 的標準溶液，然後將要測量酸度的離子液體加至此標準溶液中，使其成為 5 mmol/L 的離子液體溶液，以標準液為空白，利用光度計量測其吸收度。

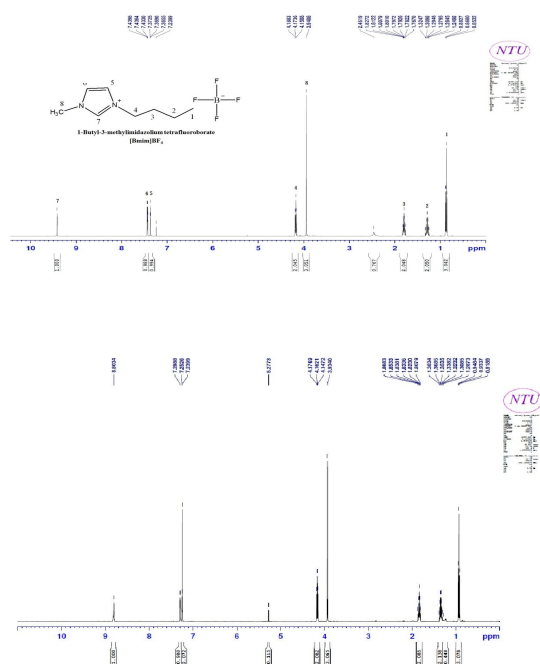
3.結果與討論

本實驗自行合成之離子液體總計有下列數種： $[\text{Hmim}]\text{CF}_3\text{COO}$ 、 $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{PSPy}]\text{HSO}_4$ ，製備後均已 ^1H -NMR 及 FTIR 鑑定其結構。此外，也針對所製備的上述五種離子液體進行酸度的測定。

3.1 離子液體的 ^1H -NMR 鑑定

圖四(a)即為自製 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 的 ^1H -NMR 圖譜，由圖譜中各波峰的分裂數及其化學位移($\delta 0.87(\text{t}, 3\text{H})$ 、 $1.31(\text{m}, 2\text{H})$ 、 $1.79(\text{t}, 2\text{H})$ 、 $3.94(\text{s},$

$3\text{H})$ 、 $4.17(\text{t}, 2\text{H})$ 、 $7.37(\text{s}, 1\text{H})$ 、 $7.44(\text{s}, 1\text{H})$ 、 $9.42(\text{s}, 1\text{H})$)，並與該離子液體標準品($\delta 0.93(\text{t}, 3\text{H})$ 、 $1.34(\text{m}, 2\text{H})$ 、 $1.84(\text{t}, 2\text{H})$ 、 $3.93(\text{s}, 3\text{H})$ 、 $4.16(\text{t}, 2\text{H})$ 、 $7.25(\text{s}, 1\text{H})$ 、 $7.30(\text{s}, 1\text{H})$ 、 $8.80(\text{s}, 1\text{H})$)的結果圖四(b)相比較，發現極為吻合，顯示可合成出所需之離子液體。其餘各自製離子液體的 ^1H -NMR 圖譜相對應數據，和參考資料結果比較(詳見表一)，也都顯示可合成所需之離子液體。



圖四、 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 的 ^1H -NMR 圖譜: (a)自製; (b)標準品

表一、離子液體的 ^1H -NMR 圖譜數據資料

離子液體	自製	參考文獻
$[\text{PSPy}]\text{HSO}_4$	δ 2.291(m, 2H)、2.81(t, 2H)、4.60(t, 2H)、7.91(t, 2H)、8.39(t, 1H)、8.70(s, 1H)	δ 2.28 (m, 2H), 2.80 (t, 2H), 4.59 (t, 2H), 7.90 (t, 2H), 8.38 (t, 1H), 8.70 (s, 1H) [11]
$[\text{Hmim}]\text{HSO}_4$	δ 3.67(s, 3H)、7.17(m, 2H)、10.37(s, 1H)、12.31 (bs, 1H)	δ 3.92(s, 3H)、7.43(s, 2H)、8.64(s, 1H) [12]
	δ 0.72 (t, 3H)、1.14 (m, 2H)	δ 0.90(t, 3H)、1.33 (m, 2H)

[Bmim] HSO ₄	1.69(m, 2H)、2.52 (s, H)、3.85 (s, 3H)、4.07 (t, 3H)、3.75 (s, 1H)、7.82 (s, 1H)、8.76 (s, 1H)	1.85 (m, 2H)、3.90 (s, 3H)、4.20 (t, 2H)、7.44 (m, 1H)、7.49 (m, H)、8.72 (s, 1H)
[Emim] HSO ₄	δ 1.317 (s, 3H)、4.03 (s, 2H)、4.13(m, 2H)、4.31 (m, 1H)、7.45(s, 3H)、9.85 (s, 1H)	δ 1.31 (s, 3 H)、3.89 (s, 2H)、4.13 (m, 2H)、4.21 (m, 1H)、7.59 (s, 3H)、9.28 (s, 1H) [13]
[Hmim] CF ₃ COO	δ 3.91(s, 5H)、7.33(s, 2H)、8.90(s, H)	δ 3.98(s, 5 H)、7.49(s, 2H)、8.71(s, H) [12]

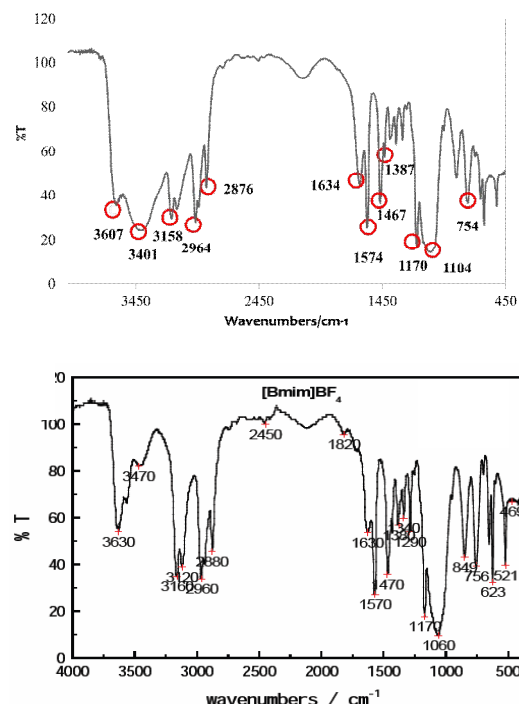
3.2 離子液體的 FTIR 鑑定

圖五(a)則為自製[Bmim]BF₄的 FTIR 圖譜,由圖譜中各官能基的相對應波數(wavenumber),並與該離子液體標準品的結果圖五(b)相比較,發現也極為吻合,顯示所合成的離子液體結構應與標準品相同。圖中顯示:在 4000-2000 cm⁻¹可觀察到 C-H 伸縮振動吸收帶,大於 3100 cm⁻¹是咪唑 C-H 的伸縮振動引起的,而 3000-2700 cm⁻¹為飽和 C-H 伸縮振動頻率區;2500-2850 cm⁻¹範圍內的吸收可能是由 C-H 鍵的伸縮振動所引起;3200-4000 cm⁻¹的 3400 cm⁻¹與 3390cm⁻¹處均存在-OH 的特徵吸收峰,說明了 [Bmim]BF₄ 中存在-OH 根,即存在有水分。這主要是由於 [Bmim]BF₄ 本身俱有很強的吸水性,而且在製備和存放過程不可避免會與空氣接觸而吸水而造成的。離子液體在應用前進行多次減壓乾燥,在 1101 cm⁻¹也呈現了 BF₄ 特有的吸收峰,此為離子液體[Bmim]BF₄ 的結構特性,也證明所合成出的離子液體 [Bmim]BF₄ 即為所求。其餘各自製離子液體的 FTIR 圖譜,和參考資料結果比較(詳見表一),也都顯示所合成之離子液體即為所求。

3.3 離子液體的酸度鑑定

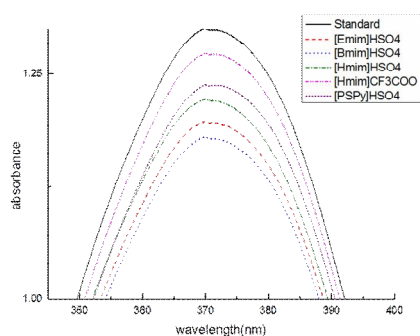
離子液體的酸度大小是否對聚丙烯的降解

活性具有影響,是本實驗的一個重要應用探討。以所製備的五種酸性功能化離子液體:



圖五、[Bmim]BF₄ 的 FTIR 圖譜: (a)自製; (b)標準品

[Hmim]CF₃COO、[Hmim]HSO₄、[PSPy] HSO₄、[Emim] HSO₄、[Bmim]HSO₄為例,圖六即為其紫外可見光之吸收度量測結果。



圖六、酸性功能化離子液體的紫外可見光吸收度結果

利用公式(1)所計算出來的 H₀,如表二所示。表二的數據顯示,所製備的五種酸性離子液體,於以 4-硝基苯胺為指示劑中的吸收度(A_{max})降低情形。結果顯示,五者的吸收度呈現

[Hmim]CF₃COO>[Hmim]HSO₄≈[PSPy]HSO₄>[Emim]HSO₄>[Bmim]HSO₄ 的趨勢;另根據公式 (1)所計算出的離子液體酸度則有:[Hmim]CF₃COO>[Hmim]HSO₄>[PSPy]HSO₄>[Emim]HSO₄>[Bmim]HSO₄的順序,透過圖六也可以發現,當離子液體的吸收度變小時,該離子液體的酸度則會增加。

表二、酸性離子液體在乙醇溶液中的 H₀

IL	A _{max}	x(I)	x(IH ⁺)	H ₀
空白	1.255	100	0	-
[Emim]HSO ₄	1.197	95.4	4.57	2.3
[Bmim]HSO ₄	1.180	94.0	5.94	2.1
[Hmim]HSO ₄	1.222	97.3	2.63	2.5
[Hmim]CF ₃ CO	1.257	98.7	1.22	2.8
[PSPy]HSO ₄	1.223	96.0	3.91	2.3

4. 誌謝

作者感謝中華民國國家科學委員會提供本實驗所需之研究經費(NSC100-2221-E-131-012-),讓本實驗可以順利進行。

5. 參考文獻

- [1]Wasserscheid P., and Welton T., Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition, Vol. 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2008.
- [2]Sheldon R., (2001), "Catalytic reactions in ionic liquids", Chem Commun, pp.2399-2407.
- [3]Welton T., (2004), "Ionic liquids in catalysis", Coordination Chemistry Reviews, 248, pp. 2459-2477.
- [4]Cole, A. C., Jenson J. L., Ntai I., Tran K. L. T., Weaver K. J., Fodbes D. C., Davis, J. H., (2002), "Novel Bronsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent-Catalysts", J

Am Chem So. 124, pp. 5962-5963..

- [5]王敬嫻、吳芹、黎漢生, 甄彬 (2008), 酸性離子液體及其在催化反應中的應用研究進展, 化工進展, 第 27 卷第 10 期, 頁 1574-1580。
- [6]Smith G. P., Dworkin A. S., Pagni R. M., (1989), "Broensted superacidity of hydrochloric acid in a liquid chloroaluminate. Aluminum chloride 1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride", J Am Chem. Soc. 111, pp.525-530.
- [7]Christopher J. A., Martyn J. E. and Kenneth R. S., (2000) "Catalytic cracking reactions of polyethylene to light alkanes in ionic liquids" Green Chem., 2, pp.21-24.
- [8]Wasserachid P. S., Korth W., (2002) "Hydrogensulfate and Tetrakis(hydrogensulfato) borate Ionic Liquids; Synthesis and Catalytic Application in Highly Bronsted - Acidic Systems for Friedel-Crafts Alkylation" Green Chem, 4, pp.134-138.
- [9]Gui J. Z., Cong X. H., Liu D., (2004) Cata Commun, 5, pp.473-477.
- [10]Tfissa J., Suman S., Halligudi S. B., (2005) J Mol Catal A: Chem, 234, pp:107-110.
- [11] H. Shi, W. Zhu, H. Li, H. Liu, M. Zhang, Y. Yan, Z. Wang., (2010), "Microwave accelerated esterification of salicylic acid using Bronsted acidic ionic liquids as catalysts", Cata Comm, 11, pp:588-591.
- [12]龔達 (2010), 咪唑型離子液體中-硝基氯苯合成的區域選擇性研究, 化學工藝。
- [13]馬江華, 李玉平, 李會泉 張懿 (2007), [E-mim]HSO₄ 離子液體的合成及其在氧化鋁電解中的應用, 過程工程, 第 7 卷, 第 6 期, 頁1083-1088。